

**Estudo das Estruturas de Solvatação e
das Propriedades Dinâmicas de Soluções
Aquosas de $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ por Simulações de
Dinâmica Molecular.**

Mestranda: Lucimara R. Martins

Orientador: Prof. Dr. Munir S. Skaf

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro A. M. Vazquez

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas

Julho 2000

Agradecimentos

- Ao orientador deste trabalho Prof. Dr. Munir S. Skaf;
- Ao co-orientador deste trabalho Prof. Dr. Pedro A. M. Vazquez;
- Ao órgão financiador FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela bolsa de estudos concedida;
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas por proporcionar o pessoal e infra-estrutura necessários;
- A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo

Estudo das Estruturas de Solvatação e das Propriedades Dinâmicas de Soluções Aquosas de $Li_2C_4O_4$ por Simulações de Dinâmica Molecular

Mestranda: Lucimara Ramos Martins

Orientador: Prof. Dr. Munir S. Skaf

Co-Orientador: Prof. Dr. Pedro A. M. Vazquez

Palavras-chave: Líquidos, Movimentos Rotacionais, Movimentos Translacionais, Ligações de Hidrogênio

Simulações de dinâmica molecular foram realizadas pela primeira vez para soluções aquosas de $Li_2C_4O_4$ com o intuito de estudar a solvatação do ânion esquarato em nível microscópico e melhor compreender o comportamento desse ânion em solução. Através de uma análise das trajetórias obtidas das simulações, propomos uma possível estrutura para a cavidade de solvente cuja existência havia sido sugerida para explicar a “contraditória” ocorrência de uma reorientação lenta e um regime de modulação rápido. Devido a sua geometria planar e ao fato de exibirem quatro átomos de oxigênio expostos com altas cargas parciais, há a possibilidade desse ânion agir como forte acceptor de ligações de hidrogênio quando em soluções aquosas. Então, estimativas da quantidade de ligações de hidrogênios envolvendo cada um dos oxigênios do ânion, assim como, do tempo de residência das moléculas de água na primeira camada de solvatação foram feitas para avaliar a rigidez da cavidade de solvente. Também foram analisados os efeitos do ânion na estrutura da água e qual a extensão atingida. O efeito da estrutura de solvatação no comportamento dinâmico (reorientacional e translacional) do íon foi estudado através de funções de correlação temporal. Adicionalmente, as influências do tamanho da caixa de simulação, do modelo de cargas utilizado para o ânion e da presença do contra-íon também foram analisadas.

Abstract

A study of solvation structures and dynamic properties of $Li_2C_4O_4$ aqueous solution by molecular dynamic simulation

Keywords: liquids, rotacional motions, translational motions, hidrogen bonds

Molecular dynamic simulation was performed for the first time to $Li_2C_4O_4$ aqueous solution with the objective of studying solvation of squaric anion in the microscopic level and get a better understanding of the behavior of this anion in solution. Through an analysis of the simulation trajectories, we suggested a possible structure to the solvent cage whose existence had been proposed to explain “contradictory” findings of very slow reorientation and fast modulation regime. Due to its planar geometry and the existence of four exposed oxygen atoms with high partial charges, there is the possibility of this anion to behave as a strong hydrogen bond acceptor when in aqueous solution. Therefore, estimates for the hydrogen bonding distribution around the anion’s oxygen, as well as the residence time of water molecules in the first solvation shell were obtained to evaluate the stiffness of the solvent cage. The effects of the anion on the intermolecular structure of water were also evaluated. The dynamical behavior of the anion in solution, including its fast librational motions, and the rotational and translational diffusive behaviors, were investigated in detail seeking comparision with experimental spectroscopic measurements. In addition, the influences of simulation box length, of charges model used for the anion and of the presence of counterion were also analyzed.

Curriculum Vitae

Lucimara Ramos Martins

Natural de: Santos

Data de Nascimento: 15/03/1975

Formação Acadêmica

Graduação

Licenciatura em Química

Instituto de Química - Unicamp, Campinas, SP

Período: 1996 - 1999

Diploma do CRQ de Honra ao Mérito para melhor aluna neste período.

Bacharelado em Química

Instituto de Química - Unicamp, Campinas, SP

Período: 1994 - 1997

Diploma do CRQ de Honra ao Mérito para melhor aluna neste período.

Atividades de Pesquisa

Estudos Preliminares para a Síntese do Composto MY336-a

Iniciação Científica

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues

Departamento de Química Orgânica - IQ - Unicamp

Orgão Financiador: FAPESP

Período: Jan/1997 a Dez/1997

Caos Determinístico em Química Analítica

Iniciação Científica

Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Mareti Bueno

Departamento de Química Analítica - IQ - Unicamp

Orgão Financiador: CNPq

Período: Nov/1995 a Jul/1996

O Efeito de Vários Íons em Dois Cultivares de Milho - Análise da Especificidade da Toxidez do Alumínio

Iniciação Científica

Orientador: Prof. Dr. Renato Atílio Jorge

Departamento de Físico-Química - IQ - Unicamp

Orgão Financiador: SAE - Serviço de Apoio ao Estudante

Período: Mai/1995 a Out/1995

Publicações em Congressos e Simpósios

Quitel – XXVI Congresso Internacional dos Químicos Teóricos de Expressão Latina — Set/2000

Estudo Teórico do Efeito Raman Pré Ressonante do Íon Esquarato.

Lucimara R. Martins, Pedro A. M. Vazquez, Munir S. Skaf

Submetido

23^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química — Mai/2000

Estudo Ab initio da Primeira Camada de Solvatação do Íon Esquarato

Lucimara R. Martins, Pedro A. M. Vazquez, Munir S. Skaf

X Simpósio Brasileiro de Química Teórica — Nov/1999

Estudo das Estruturas de Solvatação e das Propriedades Dinâmicas de Soluções Aquosas de $Li_2C_4O_4$ por Simulações de Dinâmica Molecular

Lucimara R. Martins, Munir S. Skaf

21^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química — Mai/1998

Determinação de ferro(II) em Água pelo Distúrbio da Dinâmica da Reação de Belousov-Zhabotinskii ($NaBrO_3 - Ce(IV) - CH_2(COOH)_2 - H_2SO_4$)

Lucimara R. Martins, Maria Isabel M. Bueno

Outros

Os Postulados da Química Quântica

<http://minmei.iqm.unicamp.br/chemkeys/matdidat/quantica/postulados/framepost.htm>

Rogério Custódio, André S. Gomes, Lucimara R. Martins, João Carlos de Andrade

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia	11
2.1	Ensemble	11
2.2	Potencial de Interação	13
2.3	Condição Periódica de Contorno (PBC)	14
2.4	Imagem Mínima	15
2.5	Soma de Ewald	16
2.6	Algoritmo <i>Leap-frog</i>	17
2.7	<i>Leap-frog Quaternion</i>	18
2.8	Cálculo das Médias Termodinâmicas do Sistema	20
2.9	Configuração Inicial	21
2.10	Análise das Trajetórias	22
2.11	Modificações no Programa de Simulação	23
3	Estrutura de Solvatação	27
3.1	Funções de Distribuição de Pares	27
3.2	Ligações de Hidrogênio	32
3.3	Tempo de Residência	35
3.4	Cálculos Quânticos	39
4	Propriedades Dinâmicas	47
4.1	Movimento Translacional	47
4.2	Movimentos Reorientacionais	50
4.3	Relaxação Vibracional	59
5	Fatores de Influência na Simulação	67
5.1	Influência das Cargas sobre os Sítios do Ânion $C_4O_4^{2-}$	67

SUMÁRIO

ii

5.2	Influência do Tamanho da Caixa de Simulação	72
5.3	Influência da Inclusão do Contra-íon na Simulação	73
6	Conclusões	76
6.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	78
A	Constantes e Fatores de Conversão	82
B	Coordenadas de Simetria	83

Lista de Figuras

1.1	Estrutura dos íons oxocarbônicos dianiônicos	1
2.1	Representação da periodicidade do sistema	15
2.2	Esquema dos sucessivos passos na implementação do algoritmo <i>leap-frog</i>	18
3.1	Funções de distribuição de pares para o ânion $C_4O_4^{2-}$	28
3.2	Esquema da primeira camada de hidratação do íon oxocarbono; (a) Diagrama simplificado mostrando as interações entre águas ligadas a oxigênios vizinhos do ânion; (b) Diagrama mostrando a disposição das pirâmides de água ao redor do ânion.	30
3.3	Estimativa do número de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do ânion esquarato e a água	33
3.4	Estimativa do número de ligações de hidrogênio entre moléculas de água	34
3.5	Função de distribuição de pares entre oxigênios das moléculas de água localizadas em diferentes camadas de solvatação e na água pura	34
3.6	Distribuição do maior tempo de residência das moléculas de água na primeira camada de solvatação.	36
3.7	Funções de probabilidade $\frac{n_{t^*}(t)}{n_o}$	37
3.8	Função de probabilidade $\frac{n_{t^*}(t)}{n_o}$ para $t^*=0$ e seu respectivo ajuste.	37
3.9	Estrutura otimizada obtida por cálculo quântico	40
3.10	Estrutura otimizada para a primeira camada de solvatação do ânion $C_4O_4^{2-}$; a) geometria do anel congelada; b) após liberada a geometria do anel.	41
3.11	Variação de energia causada pela torção do anel do íon $C_4O_4^{2-}$; a) Hartree-Fock base 6-31G(d,p); b) Funcional de Densidade B3LYP/6-31++G**	42

4.1	Funções de correlação de velocidades do centro de massa do íon esquarato (linha sólida) e de suas projeções no plano do anel (linha tracejada) e perpendicular a esse plano (linha pontilhada).	48
4.2	Transformada de Fourier das funções de correlação de velocidades do centro de massa do íon esquarato (linha sólida) e de suas projeções no plano do anel (linha tracejada) e perpendicular a esse plano (linha pontilhada).	51
4.3	Funções de correlação das componentes da velocidade angular do ânion esquarato.	52
4.4	Funções de correlação das componentes da velocidade angular do C_4O_4 .	54
4.5	Transformada de Fourier da função de correlação da velocidade angular total e de suas componentes no plano xy e ao longo do eixo z.	56
4.6	(a) Funções de correlação C_1 e C_2 para vetores no plano do anel e para o vetor ao longo do eixo z; (b) Ampliação da região entre 0 e 1 ps.	57
4.7	Funções de correlação orientacionais para os modos normais do ânion $C_4O_4^{2-}$.	58
4.8	(a) Funções de correlação de flutuação das forças sobre o modo de respiro do anel do ânion $C_4O_4^{2-}$; (b) Ampliação da região entre 0 e 0,2 ps.	62
4.9	(a) Potencial de Lennard-Jones entre os sítios de oxigênios da água e do ânion; (b) Ampliação da região entre 2,75 e 6,5 Å.	63
5.1	Funções de distribuição de sítios de oxigênio da água ao redor de sítios de oxigênio do ânion para os dois modelos de cargas utilizados para o ânion.	69
5.2	Estimativa do número de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do ânion esquarato e a água para os dois modelos de cargas utilizados para o ânion.	70
5.3	Funções de correlação das velocidades do centro de massa do íon esquarato para os dois modelos de cargas utilizados para o ânion.	70
5.4	Funções de correlação das componentes da velocidade angular do ânion esquarato descrito pelo modelo SRT.	71

5.5	Transformada de Fourier das funções de correlação das componentes da velocidade angular do ânion esquarato descrito pelo modelo SRT	72
5.6	Estimativa do número de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do oxocarbono e a água para diferentes tamanhos de caixa de simulação.	73
5.7	Funções de distribuição de pares para o cátion Li^+	74

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros dos potenciais	13
3.1	Distâncias médias entre os sítios na primeira camada de solvatação, valor do primeiro mínimo e respectivo número de sítios	29
3.2	Tempos de residência para moléculas de água na primeira camada de solvatação do ânion esquarato utilizando diferentes tempos de intermissão.	39
3.3	Comparação entre as distâncias médias entre os sítios na primeira camada de solvatação obtidas por simulação e por cálculo quântico	40
3.4	Valores das frequências vibracionais experimentais e calculados neste trabalho.	43
4.1	Coefficientes de difusão experimental para alguns cátions e ânions.	50
4.2	Tempos de correlação, constante de difusão rotacional e tempos de decaimento característico.	53
4.3	Tempos de correlação, constante de difusão rotacional e tempos de decaimento característico para o C_4O_4	55
4.4	Funções de correlação orientacional para os diferentes modos normais do ânion esquarato.	58
4.5	Tempos de relaxação para as funções de correlação orientacionais.	59
5.1	Cargas sobre os sítios do ânion $C_4O_4^{2-}$ obtidas em cálculos HF com base 6-31G(d,p)	68
5.2	Cargas sobre os sítios do ânion $C_4O_4^{2-}$ obtidas a nível B3LYP/6-31++G** da teoria do funcional de densidade.	68

LISTA DE TABELAS

vii

B.1	Coordenadas de simetria do $C_4O_4^{-2.1}$	84
B.2	Tabela de caracteres do grupo $D_{4h}^{.1}$	85

Capítulo 1

Introdução

Oxocarbonos são compostos nos quais a maioria ou todos os átomos de carbono estão ligados a grupos carbonilas ou equivalentes. Os diânions de oxocarbonos monocíclicos, $(C_nO_n)^{2-}$, e os compostos cíclicos neutros, C_nO_n , compõem dois subgrupos dentro da família de oxocarbonos. Os primeiros membros dessa família a serem isolados foram os ácidos crocônico e rodizônico a mais de 170 anos atrás quando Gmelin [1] estava estudando a reação de dióxido de carbono com hidróxido de potássio a quente. Bem mais recentemente, os ácidos esquárico (1959) [2] e déltico foram sintetizados também na forma de seus sais. A síntese do ácido esquárico depende da solvólise de ciclobutenos ou ciclobutenonas completamente substituídos. Durante as últimas décadas, novos métodos de síntese têm sido desenvolvidos, cada qual com algum ponto de interesse [3].

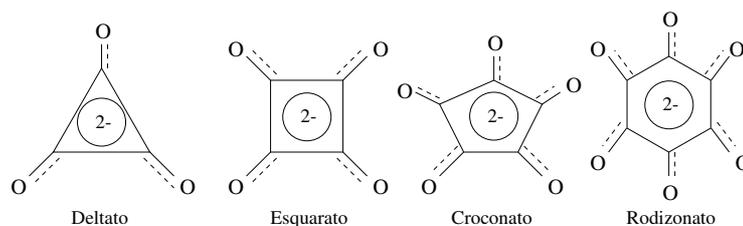


Figura 1.1: Estrutura dos íons oxocarbônicos dianiônicos

Existe uma grande variedade de aplicações para os derivados do ácido esquárico. Eles vêm sendo utilizados como reagente acoplador para biopolímeros conjugados, como constituintes de drogas anti-histamínicas H_2 e antibióticas além de outras aplicações envolvidas com sua fotocondutividade. [4]

A grande necessidade de desenvolver procedimentos mais brandos para imobilizar enzimas ou acoplar moléculas ativas farmacologicamente a polímeros é o que tem gerado inúmeras pesquisas envolvendo derivados do ácido esquárico como agente acoplador. A vantagem de utilizar conjugados vem da seletividade de liberação no local adequado e também da proteção das drogas contra uma rápida degradação/excreção enzimática proporcionando, por exemplo, uma concentração mais alta da droga no tumor. Como as condições de acoplamento desses derivados, em especial o dietil éster, não são tão críticas, há uma diminuição na perda de afinidade e especificidade [5].

O dietil éster do ácido esquárico também vem sendo utilizado na preparação de neoglicoproteínas que possuem aplicações histoquímicas. A estrutura do ligante entre proteína e carboidratos pode influenciar intensamente a eficiência da neoglicoproteína em detectar lectinas (proteínas específicas capazes de se ligar a ou aglutinar certas células) nos tecidos. Lectinas endógenas têm sido encontradas em tumores tornando de grande valor seu mapeamento histoquímico para a histopatologia [6]. Interações celulares similares às que ocorrem entre células cancerígenas vem sendo estudadas com o auxílio do dietil esquarato por Vliegentharte e colaboradores [7] em esponjas marinhas (*Microciana prolifera*).

A síntese de neoglicoconjugados com este derivado do ácido esquárico tem sido aplicada também na criação de uma nova geração de vacinas preparadas pela conjugação do antígeno a um carregador. Vacinas tradicionais são baseadas na presença da bactéria morta ou atenuada, o que causa efeitos indesejáveis os quais seriam eliminados nas vacinas desenvolvidas [8]. Além disso, compostos resultantes da reação do dietil esquarato com glicosilaminas formadas a partir de oligossacarídeos reduzidos também podem ser ligados a grupos amino ativos de lipídeos, sólidos ou proteínas [9].

Honek e colaboradores [10] têm comprovado que derivados do ácido esquárico também servem como componente de partes carboxílicas de moléculas de interesse neuroquímico para tratamento de várias doenças neurodegenerativas e lesões traumáticas no cérebro, além de ter uma utilidade terapêutica como anticonvulsivante e neuroprotetor.

Na área de recuperação de óleos e absorventes, o dietil esquarato vem sendo utilizado na reticulação de polímeros carregados positivamente com o intuito de obter hidrogéis carregados que possuem diversas aplicações comerciais [11].

Há também estudos do comportamento eletroquímico [12], das estruturas e propriedades magnéticas de seus complexos com metais de transi-

ção [13–16], das propriedades elásticas, ópticas e dielétricas do esquarato de betaine [17] e dos processos não-radiativos e luminescentes de esquarato de lantanídeos [18–20] que podem ser vistos como conversores de luz supramoleculares (LCSD).

Em estudos de difração de Raios-X [21] de cristais monohidratados do sal de potássio ($K_2C_4O_4$) foi determinada uma simetria D_{4h} para o ânion com ligações $C-O$ de comprimento médio de $1,259\text{Å}$ ($\sigma=0,007\text{Å}$) e ligações $C-C$ de $1,457\text{Å}$ ($\sigma=0,008\text{Å}$) de comprimento médio. Duas ligações $C-C$ e duas ligações $C-O$ não estão relacionadas por simetria. No entanto, a diferença nas ligações $C-O$ se encontra dentro do erro experimental. A diferença entre as duas ligações $C-C$ ($0,025\text{Å}$) foi atribuída a diferenças no meio cristalográfico e considerada como insignificante embora seja maior que o erro experimental. No cristal, os ânions se encontram empilhados sendo a distância entre os centros de ânions adjacentes de aproximadamente $3,30\text{Å}$. As moléculas de água formam ligações de hidrogênio entre ânions vizinhos alternando-se nas pilhas de ânions. Os ânions e as moléculas de água formam hastes carregadas negativamente e os cátions de potássio são distribuídos ao redor das hastes como se estivessem na superfície de um cilindro imaginário. Esta disposição é característica de estruturas iônicas em duas dimensões com regiões de cargas positivas e negativas alternadas. Semmingsen [22] encontrou uma coordenação tetrahédrica de dois átomos de oxigênio do ânion esquárico e duas moléculas de água ao redor dos Li^+ em cristais de $LiHC_4O_4 \cdot H_2O$ o que é comum para o íon Li^+ em uma grande variedade de sais.

A estrutura e as vibrações do íon $(C_4O_4)^{2-}$ foi objeto de uma análise de coordenadas normais a partir dos espectros Raman e infra-vermelho de soluções aquosas com o sal $K_2C_4O_4$ por Ito e West [23]. Eles concluíram que este íon têm uma estrutura planar com simetria D_{4h} baseados no número de linhas observadas no espectro Raman e no fato de não haver qualquer frequência vibracional coincidente nos espectros Raman e IV. A constante de força para o estiramento da ligação $C-C$ nos diânions de oxocarbonos são consideravelmente maiores do que em ligações $C-C$ simples indicando uma possível delocalização de elétrons π nos anéis dos oxocarbonos. Essas constantes de força das ligações $C-O$ e $C-C$ somados a grande estabilidade do ânion e a alta constante de dissociação de seu ácido foram o suporte para assumirem que esse ânion é aromático.

Com relação a este caráter aromático dos íons oxocarbonos, há uma controvérsia na literatura. Em 1982, Moyano e Serratosa [24] explicaram a aromaticidade dos diânions de oxocarbonos e a acidez dos ácidos conjugados

através da participação de formas ressonantes com um núcleo carboxílico com carga formal positiva igual a $n - 2$, onde n é o número de carbonos no anel. O modelo construído baseado nos índices de Kekulé das estruturas ressonantes e na localização de orbitais moleculares π indica que o caráter aromático desses íons é grande para o íon deltato e vai diminuindo conforme o anel aumenta. No ano seguinte, Herndon [25] aplicou a teoria de estrutura ressonante (SRT) e particionou a energia em vários tipos de interações ressonantes. Energias de ressonância, distribuição de cargas e ordens de ligação foram comparadas com o resultado de cálculos de orbital molecular e com dados experimentais o que o levou a concluir que todos os diânions de oxocarbonos são estabilizados por ressonância e aromáticos, mas as espécies neutras, embora estabilizadas por ressonância, não são aromáticas.

Do ponto de vista de Dewar e colaboradores [26] e Hess e Schaad [27], a energia de delocalização não pode ser usada como uma medida de estabilização aromática. Quase todos os sistemas conjugados têm uma energia de delocalização significativa e qualquer índice de aromaticidade de um sistema conjugado cíclico deve ser relacionado a alguma estabilidade termodinâmica estimada em relação a uma estrutura olefínica de referência apropriada. A planaridade de um sistema conjugado nem sempre é considerada de origem aromática, a presença de uma energia de ressonância negativa nem sempre implica que a quebra da conjugação cíclica possa levar a uma estabilização do sistema não-aromático. Portanto, a planaridade e a conjugação cíclica dos diânions de oxocarbonos não pode ser vista como uma evidência significativa para a existência de aromaticidade. Baseado nisso, Aihara [28] mostrou que não pode ser esperado um apreciável grau de aromaticidade nos oxocarbonos. A energia de estabilização extra destes compostos não se origina da conjugação cíclica no anel (a estabilidade é atribuída a uma estabilidade cinética e não termodinâmica) e a energia de ressonância topológica (TRE) destes íons é muito pequena, exceto para o íon deltato, que apresenta caráter aromático com um alto valor de TRE.

A redução do caráter aromático com o aumento do tamanho do anel também foi proposta por Puebla e Ha [29] através de cálculos *ab initio* (STO-3G e 4-31G) e semi-empírico (MNDO). As frequências vibracionais e as constantes de força foram calculadas com as geometrias otimizadas e as estruturas eletrônicas moleculares do estado fundamental foram estudadas em termos de análises LMO e PMO. A suscetibilidade diamagnética e a anisotropia indicam uma diminuição da corrente do anel conforme o tamanho deste aumenta.

Recentemente, Schleyer e colaboradores [30] empregaram três conjun-

tos de critérios para avaliar a aromaticidade dos diânions de oxocarbonos: geométrico (equalização do comprimento de ligação e índices de ordem de ligação), energético (energia de estabilização aromática) e magnético (deslocamento químico em 1H NMR, suscetibilidade magnética anisotrópica e deslocamento químico independente do núcleo - NICS). Esses critérios os levaram a concluir que a aromaticidade dos ânions de oxocarbonos diminui com o tamanho do anel, sendo o $C_3O_3^{2-}$ duplamente aromático (delocalização cíclica de elétrons σ e π), o $C_4O_4^{2-}$ moderadamente aromático enquanto o $C_5O_5^{2-}$ e o $C_6O_6^{2-}$ são menos aromáticos. As geometrias foram inicialmente otimizadas no nível B3LYP/6-31G* e B3LYP/6-311+G* da teoria do funcional de densidade. A simetria observada para os ânions $C_nO_n^{2-}$ ($n=3, 5$) é D_{nh} . No entanto, o mínimo de energia para $n=6$ tem simetria C_2 e outros isômeros simétricos como D_{6h} , D_{3d} , O_h e C_{2h} são estados de transição ou pontos de sela de ordem mais alta. A diferença de energia entre os vários isômeros é muito pequena (0,34 kcal/mol entre D_{6h} e C_2). Cálculos similares foram feitos por Zhou e colaboradores [31] para o ácido esquárico indicando que esse ácido é aromático. A sua acidez em fase gasosa também foi estudada.

Como o íon esquarato tem uma alta simetria (D_{4h}) e as frequências vibracionais de todos os seus modos ativos no Raman e no IV têm sido observadas, Tasumi e Torii [32] o utilizaram num estudo comparativo de resultados obtidos com cálculos em vários níveis teóricos (HF, MP2, MP3 e CASSCF). O sistema de elétrons π conjugados dessa espécie permitiu a análise do efeito de correlação eletrônica em seu campo de força vibracional.

Também devido à alta simetria dos oxocarbonos e sua capacidade coordenante frente a íons de metais, há um interesse pela sua utilização como sonda espectroscópica [13]. Ito e West [23] mostraram que, mesmo com excitação longe da ressonância, as intensidades de alguns modos não-totalmente simétricos no espectro Raman eram comparáveis com ou maiores do que a de modos totalmente simétricos. As intensidades relativas incomuns observadas no espectro Raman desses compostos foram associadas por Ito, Kaya e colaboradores [33, 34] ao efeito Jahn-Teller devido ao fato do estado eletrônico excitado de menor energia ser degenerado possibilitando uma distorção [33]. Por outro lado, a interação do íon oxocarbônico com o íon metálico deve conduzir a um abaixamento de simetria [13, 16] com a consequente modificação do padrão de intensidades no espectro Raman. Desta forma, oxocarbonos podem ser um ótimo sistema para monitorar, através de espectroscopia Raman, a microssimetria em torno do íon metálico em seus complexos de coordenação.

Recentes estudos espectroscópicos de íons esquarato em solução tem mostrado um comportamento dinâmico interessante [35]. As funções de correlação obtidas dos componentes isotrópicos e anisotrópicos de um modo totalmente simétrico (respiro do anel) e as obtidas de componentes anisotrópicos de modos não-totalmente simétricos (estiramento e deformação angular da ligação $C-C$ e deformação do anel) indicam que tanto a rotação ao redor do eixo de simetria C_4 (*spinning*) quanto ao redor dos eixos de simetria C_2 (*tumbling*) são muito impedidas. Pequenos valores para os tempos de relaxação da flutuação da frequência vibracional ($\approx 0,1$ ps) num regime de modulação rápida, junto com a lenta reorientação, indicam um movimento libracional do ânion dentro de uma cavidade de solvente. Nestas condições, a dinâmica reorientacional seria lenta e as forças experimentadas pelos osciladores flutuariam muito rapidamente. Esta rápida flutuação das forças também foi indicada pela obtenção de valores semelhantes para a frequência média calculada pelas funções de correlação vibracional e reorientacional e é a principal fonte do defasamento vibracional (*vibrational dephasing*). Através da análise dessas funções foi estimada uma frequência libracional de 80 cm^{-1} por Ribeiro e colaboradores [35]. Esta estruturação também seria a responsável pela ausência de alargamento não-homogêneo das bandas.

Como se sabe da literatura [36], análises de bandas espectroscópicas (I.R., F.I.R., Raman, N.M.R.) em meios líquidos podem fornecer informações a respeito da escala temporal dos processos de relaxação molecular, bem como a respeito de interações específicas entre moléculas do sistema. Contudo, detalhes a cerca dos movimentos moleculares no seio do líquido, dos mecanismos microscópicos que dão origem às estruturas de solvatação e de como estas estruturas afetam o comportamento dinâmico das moléculas e consequentemente, de como estas moléculas respondem frente à radiação incidente, são pouco acessíveis experimentalmente. Em contrapartida, tais propriedades podem ser estudadas com relativa facilidade através de simulações computacionais de dinâmica molecular (MD), as quais de fato, têm sido empregadas no estudo de líquidos e soluções com enorme sucesso [36–38].

Sendo assim, neste trabalho, simulações de dinâmica molecular foram realizadas pela primeira vez para soluções aquosas de $Li_2C_4O_4$ com o intuito de estudar a solvatação do ânion esquarato em nível microscópico e melhor compreender o comportamento desse ânion em solução. Com as trajetórias obtidas das simulações, analisamos a primeira camada de solvatação, propondo uma possível estrutura para a cavidade de solvente cuja existência havia sido sugerida por Ribeiro e colaboradores [35] para explicar a “contraditória”

ocorrência de uma reorientação lenta e um regime de modulação rápido. No entanto, não havia nenhuma sugestão para a estrutura de tal cavidade até o momento.

Devido a sua geometria planar e ao fato de exibirem quatro átomos de oxigênio expostos com altas cargas parciais, há a possibilidade desse ânion agir como forte acceptor de ligações de hidrogênio quando em soluções aquosas. Então, estimativas da quantidade de ligações de hidrogênios envolvendo cada um dos oxigênios do ânion, assim como, do tempo de residência das moléculas de água na primeira camada de solvatação foram feitas para avaliar a rigidez da cavidade de solvente. Também foi analisado como e quanto o íon afeta a estrutura da água, ou seja, quais os efeitos do ânion na estrutura da água e qual a extensão atingida.

O efeito da estrutura de solvatação no comportamento dinâmico (reorientacional e translacional) do íon foi estudado através de funções de correlação temporal. Visando compreender o movimento libracional, analisamos as funções de correlação das componentes da velocidade angular e determinamos a frequência libracional. A comparação desta frequência com a obtida experimentalmente nos indicou qual entre os diversos conjuntos de cargas para o ânion oriundo de diferentes abordagens quânticas era mais adequado. Adicionalmente, as influências do tamanho da caixa de simulação, do modelo de cargas utilizado para o ânion e da presença do contra-íon também foram analisadas.

No próximo capítulo apresentamos as técnicas computacionais empregadas no método de Dinâmica Molecular para gerar as configurações das moléculas ao longo do tempo e a metodologia utilizadas para calcular as propriedades estruturais e dinâmicas. No capítulo 3 discutimos os resultados obtidos para as propriedades estruturais e comparamos com os cálculos quânticos realizados para a estrutura proposta para a primeira camada de solvatação. A análise das propriedades dinâmicas, movimento translacional, rotacional e libracional assim como mecanismos de relaxação do ânion são estudados no capítulo 4. No quinto capítulo, discutimos a influência do tamanho da caixa de simulação, do modelo de cargas utilizado para o ânion e da presença do contra-íon e, finalmente, no capítulo 6 apresentamos nossas conclusões.

Referências Bibliográficas

- [1] Gmelin, L. *Ann. Physik. Chem.* **1825**, 4, 3.
- [2] Cohen, S.; Lacher, J. P.; Park, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3480.
- [3] West, R. *Isr. J. of Chem.* **1980**, 20, 300.
- [4] Seltz, G.; Imming, P. *Chem. Rev.* **1992**, 92,.
- [5] Tietze, L. F.; Arlt, M.; Beller, M.; Glusenkamp, K.-H.; Jahde, E.; Rajewsky, M. F. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1215.
- [6] Tietze, L. F.; Schroder, C.; Gabius, S.; Brinck, U.; Goerlach-Graw, A.; Gabius, H.-J. *Bioconjugate Chem.* **1991**, 2, 148.
- [7] Vermeer, H. J.; Kamerling, J. P.; Vliegthart, J. F. G. *Tetrahedron:Asymmetry* **2000**, 11, 539.
- [8] Zhang, J.; Yergey, A.; Kowalak, J.; Kovác, P. *Carbohydr. Res.* **1998**, 313, 15.
- [9] Blixt, O.; Norberg, T. *Carbohydr. Res.* **1999**, 319, 80.
- [10] Chan, P. C. M.; Roon, R. J.; Koerner, J. F.; Taylor, N. J.; Honek, J. F. *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 4433.
- [11] de Nooy, A. E. J.; Rori, V.; Masci, G.; Dentini, M.; Crescenzi, V. *Carbohydr. Res.* **2000**, 324, 116.
- [12] Rodes, A.; Orts, J. M.; Pérez, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 421, 195.
- [13] de Oliveira, L. F. C.; Mutarelli, S. R.; Gonçalves, N. S.; Santos, P. S. *Quim. Nova* **1992**, 15, 55.

- [14] Dhillon, R.; Elduque, A.; Oro, L. A.; Pinillos, M. T. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 351.
- [15] Sletten, J.; Daraghmeh, H.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *279*, 127.
- [16] Castro, I.; Calatayud, M. L.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *287*, 173.
- [17] H.Thedens.; Wabra, N.; Kretsch, K.; Unruh, H. G. *Solid State Commun.* **1996**, *99*, 975.
- [18] Piriou, B.; Petit, J. F.; Trombe, J. C.; Gleizes, A. *J. Chim. Phys.* **1989**, *86*, 1207.
- [19] Petit, J. F.; Gleizes, A.; Trombe, J. C. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 51.
- [20] de Mello Donegá, C.; Ribeiro, S. J. L.; Gonçalves, R. R.; Blasse, G. *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 1727.
- [21] Macintyre, W. M.; Werkema, M. S. *J. Chem. Phys.* **1964**, *42*, 3563.
- [22] Semmingsen, D. *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1976**, *30*, 808.
- [23] Ito, M.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2580.
- [24] Moyano, A.; Serratosa, F. *J. Mol. Struct.* **1982**, *90*, 131.
- [25] Herndon, W. C. *J. Mol. Struct.* **1983**, *103*, 219.
- [26] Dewar, M. J. S.; Gleicher, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 692.
- [27] Hess Jr., B. A.; Schaad, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2413.
- [28] Aihara, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1633.
- [29] Puebla, C.; Ha, T.-K. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1986**, *137*, 171.
- [30] von Ragu'e Schleyer, P.; Najafian, K.; Kiran, B.; Jiao, H. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 426.
- [31] Zhou, L.; Zhang, Y.; Wu, L.; Li, J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *497*, 137.
- [32] Torii, H.; Tasumi, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *334*, 15.
- [33] Iijima, M.; Udagawa, Y.; Ito, M. *Chem. Phys.* **1975**, *9*, 229.

- [34] Takahashi, M.; Kaya, K.; Ito, M. *Chem. Phys.* **1978**, *35*, 293.
- [35] Ribeiro, M. C. C.; de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. *Chem. Phys.* **1997**, *217*, 71.
- [36] Madden, P. A. Simulation of Properties of Spectroscopic Interest. In *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, Vol. Course XCVII; di Fisica, S. I., Ed.; Oxford: Bologna-Italia, 1986.
- [37] Dias, J. J. C. T. *Espectroscopia Molecular*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1986.
- [38] Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157.

Capítulo 2

Metodologia

Foram realizadas simulações com 500 moléculas sendo um ânion e 499 moléculas de água (cerca de 0,1 mol/L) num ensemble NVE com um potencial de interação tipo Lennard-Jones mais forças de Coulomb entre cargas parciais, condição periódica de contorno, convenção da imagem mínima com raio de corte igual à metade da largura da caixa de simulação e soma de Ewald para incluir os efeitos eletrostáticos à longa distância. A evolução temporal do sistema foi calculada através do algoritmo *leap-frog* para movimentos do centro de massa e do algoritmo *leap-frog quaternion* para os movimentos angulares. As posições, orientações, forças, torques, velocidades rotacional e translacional foram calculadas para cada passo. Valores médios de pressão, temperatura, energia cinética e potencial, bem como, suas flutuações também foram obtidos.

2.1 Ensemble

A simulação computacional gera informações em nível microscópico e a conversão dessas informações para o nível macroscópico (pressão, energia interna, etc.) é feita através da mecânica estatística. O estado termodinâmico de um sistema é geralmente definido por um pequeno conjunto de parâmetros tais como o número de partículas, a temperatura e a pressão. Outras propriedades termodinâmicas (densidade, potencial químico, capacidade calorífica, etc.) podem ser derivadas a partir das equações de estado e equações fundamentais da termodinâmica. As posições e o momento podem ser considerados como coordenadas em um espaço mutidimensional (espaço de fase)

sendo que para cada ponto nesse espaço (Γ) podemos calcular o valor de uma propriedade qualquer \mathcal{A} (por exemplo, energia potencial) como uma função $\mathcal{A}(\Gamma)$. Conforme o sistema evolui no tempo, $\mathcal{A}(\Gamma)$ varia. A propriedade macroscópica observada experimentalmente \mathcal{A}_{obs} é a média temporal de $\mathcal{A}(\Gamma)$ em um intervalo de tempo longo [1].

Devido a complexidade da evolução temporal de $\mathcal{A}(\Gamma)$ para um número grande de moléculas, Gibbs sugeriu a substituição da média temporal por uma média de ensembles. Ensemble é considerado uma coleção de pontos Γ do espaço de fase. Cada ponto passa a representar um sistema típico com variáveis de estado (NPT, NVE, NVT, etc.) fixas em um determinado instante. Cada sistema evolui no tempo de acordo com as equações de movimento da mecânica independentemente uns dos outros. Quando um sistema deixa um estado em particular $\Gamma(\tau)$ e move-se para o próximo $\Gamma(\tau + 1)$, outro sistema vem de $\Gamma(\tau - 1)$ para substituí-lo. Sendo assim, cada sistema passará por todos os pontos do espaço de fase e a média temporal pode ser substituída por uma média sobre todos os membros do ensemble congelado em um determinado tempo [2].

Há quatro ensembles principais: o microcanônico (NVE), o canônico (NVT), o isotérmico-isobárico (NPT) e o grand-canônico (μ VT). Em simulações computacionais, é melhor trabalhar com ensembles que possuem no mínimo um parâmetro extensivo fixo para agir como um limite para o tamanho do sistema [2]. Para utilizar ensembles nos quais a pressão e/ou a temperatura permanecem constantes, é necessário acoplar um reservatório através de modificações das equações de movimento das partículas no sistema de interesse. Para manter a pressão do sistema de interesse fixa pode-se acoplar um pistão no qual é aplicado uma pressão externa com a função de contrair ou expandir o sistema de maneira uniforme para qualquer variação da pressão dentro do sistema. De forma similar, para manter a temperatura do sistema fixa pode-se acoplar um banho térmico externo representado por uma variável que ajusta a velocidade para a temperatura desejada [3].

Por outro lado, as equações de movimento de Newton geram estados com energias constantes e, se o sistema em estudo estiver livre de qualquer campo externo, essas equações podem ser aplicadas de maneira muito simples para a obtenção de trajetórias. Como energia constante é uma característica de ensemble NVE, este ensemble é comumente utilizado em Dinâmica Molecular e será utilizado neste trabalho.

2.2 Potencial de Interação

Em nossas simulações, as moléculas de solvente e o ânion $(C_4O_4)^{2-}$ são representados por modelos de sítios de interação com forças intermoleculares derivadas de potenciais de interação tipo Lennard-Jones entre pares de sítios atômicos mais forças coulômbicas entre cargas parciais.

$$V_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.1)$$

onde q_i é a carga parcial no sítio i , ϵ_{ij} e σ_{ij} são os parâmetros de Lennard-Jones entre os sítios i e j de moléculas distintas e r é a separação entre estes sítios. Para as interações entre sítios distintos, empregamos as regras usuais de combinação de Lorentz-Berthelot [2],

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad e \quad \sigma_{ij} = \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2} \quad (2.2)$$

Para as moléculas de água, adotamos o modelo SPC/E desenvolvido por Berendsen e colaboradores [4]. Neste modelo, a molécula de água é constituída por três sítios fixos coincidentes com os átomos da molécula com distâncias $O-H$ de 1 Å e ângulo HOH igual ao tetraédrico. As cargas parciais e os parâmetros de Lennard-Jones utilizados para os átomos de hidrogênio e oxigênio se encontram na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetros dos potenciais

Sítio	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	Carga (e)
O _w	3,17	78,48	-0,8476
H	0,00	0,000	0,4238
O _{C₄O₄²⁻}	2,96	105,68	-0,851
C	3,75	52,84	0,351

O ânion $(C_4O_4)^{2-}$ foi descrito com oito sítios localizados em cada um de seus átomos. Sua geometria foi determinada utilizando os comprimentos de ligação $C-C$ e $C-O$ obtidas experimentalmente por cristalografia de Raios-X [5] (1,457 Å e 1,259 Å respectivamente). Assumindo uma geometria planar de simetria D_{4h} , utilizamos ângulos CCC de 90° e ângulos OCC de 135° .

Como parâmetros σ e ϵ , utilizamos valores do campo de forças OPLS [6]. Para as cargas, utilizamos valores de cargas de Mulliken obtidos por Puebla e Ha [7] em cálculos *ab initio* utilizando uma base 4-31G (Tabela 2.1).

No estudo da influência do modelo utilizado para o ânion, modificamos as cargas sobre os sítios de carbono para $0,103e$ e sobre os sítios de oxigênio para $-0,603e$, valores obtidos por teoria da estrutura ressonante (SRT) [8]. Os parâmetros de interação σ e ϵ/k_B utilizados para o cátion Li^+ no estudo da influência da presença do contra-íon foram, respectivamente, $0,139 \text{ \AA}$ e $67,08 \text{ K}$ [9].

2.3 Condição Periódica de Contorno (PBC)

Simulações computacionais são normalmente realizadas para um número reduzido de moléculas. O tamanho do sistema normalmente é limitado pela velocidade de execução do programa e pelo espaço disponível em disco para armazenagem da trajetória. O principal problema de tal simulação é a grande quantidade de moléculas próxima a superfície. Se considerarmos um sistema tri-dimensional com 10^{21} espécies na densidade do líquido, o número de átomos próximos a parede do recipiente é da ordem de 10^{14} , ou seja, apenas 1 em 10^7 . Mas numa dinâmica de 1000 espécies, aproximadamente 500 estão em contato com a superfície deixando poucos átomos no interior. Sendo assim, a menos que o objetivo do estudo seja estudar o comportamento próximo a uma superfície, essas paredes precisam ser eliminadas o que é feito com a condição periódica de contorno [10].

Com essa condição, o líquido é visto como um conjunto infinito de caixas cúbicas cada uma com N moléculas colocadas lado a lado. O conteúdo e a dinâmica dentro de cada caixa é idêntico. Conforme uma molécula se movimenta na caixa referência, suas imagens periódicas nas caixas vizinhas movimentam-se exatamente da mesma forma. As moléculas são livres para passar de uma caixa para outra mas, como consequência da periodicidade, quando uma molécula deixa a caixa, uma molécula idêntica com as mesmas propriedades dinâmicas é colocada na face oposta (Figura 2.1). Desta forma, a PBC nos permite simular um líquido pseudo-infinito, livre de determinados efeitos de fronteira através do estudo de apenas uma caixa de dimensões finitas (caixa central — Figura 2.1).

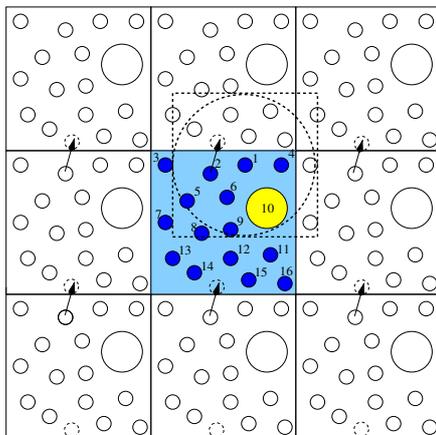


Figura 2.1: Representação da periodicidade do sistema

2.4 Imagem Mínima

Para calcularmos a energia potencial de uma configuração e as forças agindo sobre cada uma das moléculas, deveríamos somar todas as interações entre uma molécula e todas as outras contidas na caixa original e em todas as imagens. Isso resultaria em um número infinito de termos, impossível de serem somados na prática. Para uma função de energia potencial de curta distância (interações Lennard-Jones), podemos restringir essa soma a uma única caixa. No entanto, se escolhermos uma caixa fixa como limitante para essa soma, as moléculas próximas aos limites da caixa pareceriam estar sobre uma influência não balanceada de forças, o que não é verdade. Utilizando a convenção de Imagem Mínima contornamos esse problema .

Para calcular a interação da molécula 1 (Figura 2.1), por exemplo, consideramos que ela se encontra no centro de uma caixa de tamanho e formato igual a caixa original (quadrado tracejado) e então, calculamos a interação dela com todas as outras moléculas que se encontram nessa caixa imaginária.

Podemos ainda definir um raio de corte como sendo o raio de uma circunferência traçada ao redor da molécula referência (circunferência tracejada). As forças entre moléculas que se encontram separadas por distâncias superiores ao raio de corte serão zeradas. Para garantir a consistência da convenção e prevenir a introdução de correlações artificiais no sistema, o raio de corte não deverá ser superior a metade do comprimento da caixa original sendo este calculado a partir do número de partículas a ser simulado e a densidade do líquido.

Juntando a convenção de imagem mínima com o raio de corte, as interações de curta distância da molécula 1 será calculada com as moléculas 2, 4, 5, 6, 9 e 10 e com as imagens das moléculas 11, 12, 14, 15 e 16.

2.5 Soma de Ewald

Considerar as interações à longa distância (interações coulômbicas), implica em incluir contribuições de todas as réplicas da caixa original. A energia de interação total é

$$U_{qq} = \frac{1}{2} \sum_n ' \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} \quad (2.3)$$

onde q_i é a carga sobre o átomo i e L é o tamanho da caixa de simulação. A soma é sobre todos os vetores inteiros \mathbf{n} e a apóstrofe indica que termos com $i = j$ são omitidos quando $\mathbf{n} = 0$, ou seja, um determinado átomo pode interagir com suas imagens mas não consigo mesmo.

Para potenciais de longo alcance, esta soma é condicionalmente convergente, ou seja, o resultado depende da ordem de adição dos termos. Uma escolha natural para essa adição é seguir a ordem de proximidade: o primeiro termo tem $|\mathbf{n}| = 0$ ($\mathbf{n}=(0,0,0)$); o segundo termo, $|\mathbf{n}| = L$, é composto pelas 6 caixas centradas em $\mathbf{n}=(\pm L,0,0)$, $(0,\pm L,0)$ e $(0,0,\pm L)$; e assim por diante. Conforme adicionamos os demais termos, construímos nosso sistema infinito em camadas aproximadamente esféricas [2].

A soma de Ewald é baseada na reorganização desta soma de réplicas em uma soma de camadas esféricas concêntricas, assumindo uma neutralidade de cargas [2, 10]

$$U_{qq} = \sum_{1 \leq i < j \leq N_a} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij}|)}{|\mathbf{r}_{ij}|} - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{j=1}^{N_a} q_j^2 + \frac{1}{2\pi L} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{n}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{L^2 \alpha^2}\right) \left| \sum_{j=1}^{N_a} q_j \exp\left(\frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right|^2 \quad (2.4)$$

Embora a teoria assuma que a série de Fourier seja infinita, na prática, ela é limitada por dois parâmetros (K_1 - tamanho máximo de cada componentes de \mathbf{n} - e K_2 - valor máximo para a soma dos quadrados dos componentes de \mathbf{n})

que especificam o vetor \mathbf{n} limitando a série aos vizinhos mais próximos. Essa limitação na série de Fourier conduz a erros quando são utilizados valores grandes para α . Por outro lado, valores pequenos de α causam uma maior imprecisão na energia potencial. Um valor típico para este parâmetro é $5/L$. Os valores utilizados para K_1 e K_2 foram escolhidos para obter o melhor compromisso entre velocidade de execução (valores mais altos desse parâmetro diminuem muito a velocidade de execução) e precisão [2].

Na equação 2.4 excluímos o termo

$$+\frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (2.5)$$

pois este cancela o termo de superfície, resultando no potencial equivalente a uma esfera rodeada por um condutor de constante dielétrica infinita que neutraliza todas as cargas na superfície. A eliminação deste termo é responsável pelo fato da soma de Ewald ser apropriada para a simulação de líquidos utilizando caixa pequenas [11].

A aparente violação da condição de eletroneutralidade que aparece em simulações de soluções iônicas em condição de diluição infinita — onde os contra-íons não são considerados — é contornada assumindo a presença de um fundo uniforme de carga de sinal oposto que compensa o excesso de carga existente na caixa de simulação [11, 12].

2.6 Algoritmo *Leap-frog*

O algoritmo *leap-frog* é o método de integração das equações de movimento que usa a técnica numérica mais simples. Nesse algoritmo, as quantidades armazenadas são as posições atuais $r(t)$, acelerações $a(t)$ e as velocidades de meio passo anterior $v(t - \frac{1}{2}\delta t)$ [2, 10].

Sabendo as posições atuais dos sítios, utilizamos o modelo de potencial descrito na seção 2.2 para calcular a força intermolecular que nos possibilita determinar a aceleração atual (2.2).

$$F(r_{tv}) = \sum_i \sum_j F_{ij} = \sum_i \sum_j -r_{ij} \frac{dV_{ij}}{dr_{ij}} \quad (2.6)$$

onde F_{ij} é a força exercida pelo sítio i da molécula t sobre o sítio j da molécula v . Com os valores das acelerações, a equação de velocidade

$$v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + a(t)\delta t \quad (2.7)$$

é resolvida para a obtenção da velocidade do meio passo posterior $v(t + 1/2\delta t)$.

Durante esta etapa, a velocidade do passo atual

$$v(t) = \frac{v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + v\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right)}{2} \quad (2.8)$$

é calculada para que a energia e outras quantidades que requerem posições e velocidades em um mesmo instante possam ser calculadas para o tempo t .

A nova posição

$$r(t + \delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)\delta t \quad (2.9)$$

é calculada e reinicia-se os cálculos para o próximo passo.

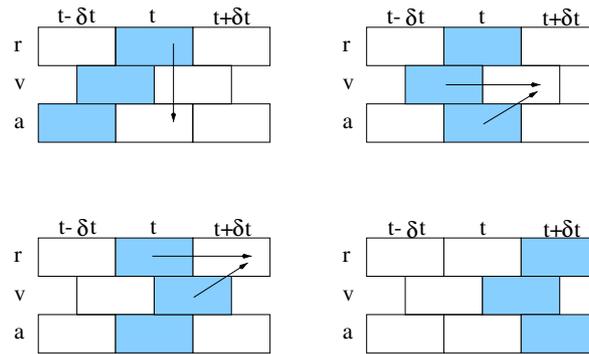


Figura 2.2: Esquema dos sucessivos passos na implementação do algoritmo *leap-frog*.

2.7 Leap-frog Quaternion

O método convencional utilizado para resolver as equações de movimento rotacional é baseado na utilização dos ângulos de Euler e na construção de um sistema de coordenadas fixo na molécula de tal forma que o tensor de momento de inércia seja diagonal. No entanto, para métodos numéricos, este procedimento conduz a instabilidades numéricas para certas orientações da molécula devido as singularidades nas equações de movimento [2].

O método utilizado para solucionar este problema envolve o uso dos parâmetros de quaternion como coordenadas generalizadas para descrever a orientação da molécula.

Um quaternion é um conjunto de quatro quantidades escalares (q_0, q_1, q_2 e q_3) definidos em termos de ângulos de Euler [2]

$$\begin{aligned} q_0 &= \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{(\phi + \psi)}{2} \\ q_1 &= \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{(\phi - \psi)}{2} \\ q_2 &= \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{(\phi - \psi)}{2} \\ q_3 &= \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{(\phi + \psi)}{2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

e que satisfazem a restrição

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1 \quad (2.11)$$

Um vetor \mathbf{A} definido em relação a um sistema de coordenadas fixo na caixa de simulação pode ser expresso em relação ao sistema de coordenadas fixo na molécula através de uma transformação do tipo $\mathbf{A}' = \mathcal{R}\mathbf{A}$ onde \mathcal{R} é a matriz de rotação descrita usando os quaternions

$$\mathcal{R} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

e a equação de movimento rotacional é

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ w_{px} \\ w_{py} \\ w_{pz} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

onde $\dot{q}_0, \dot{q}_1, \dot{q}_2$ e \dot{q}_3 são as derivadas temporais dos parâmetros de quaternions e w_{px}, w_{py} e w_{pz} são as componentes da velocidade angular definidas em relação aos eixos principais da molécula.

2.8 Cálculo das Médias Termodinâmicas do Sistema

A média \mathcal{A}_m de uma determinada propriedade termodinâmica \mathcal{A} é calculada por

$$\mathcal{A}_m = \frac{1}{N_t} \sum_{t=1}^{N_t} \mathcal{A}_t \quad (2.14)$$

onde N_t é o número de passos considerado.

A raiz do desvio médio quadrático, também denominado flutuação, é

$$\Delta\mathcal{A} = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^{N_t} (\delta\mathcal{A}_t^2)}{N_t - 1}} \quad (2.15)$$

onde $\delta\mathcal{A}_t = \mathcal{A}_t - \mathcal{A}_m$

A temperatura T do sistema é relacionada com a constante de Boltzman e com as energias cinéticas translacional (K_T) e rotacional (K_R) por

$$T = \frac{2}{3Nk_B} (K_T + K_R) \quad (2.16)$$

onde as energias cinéticas são

$$K_T = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i \dot{v}_i \quad e \quad K_R = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_i^N I_{p\alpha_i} \omega_{p\alpha_i}^2 \quad (2.17)$$

A média da energia potencial é

$$V_m = \frac{1}{N_t} \sum_{t=1}^{N_t} N_t V_t + V_c \quad (2.18)$$

onde V_c é o termo de correção da energia devido o truncamento do potencial de Lennard-Jones na convenção de imagem mínima. Esta correção é calculada assumindo uma distribuição uniforme das moléculas fora do raio de corte

$$V_c = 2\pi \frac{N^2}{V} \int_{r_{ij}=r_c}^{\infty} V(r_{ij}) r_{ij}^2 dr_{ij} = 8\pi \frac{N^2}{V} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \left\{ \frac{1}{9} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^3 \right\} \quad (2.19)$$

A pressão do sistema é calculada usando

$$P_m = \frac{1}{V} \left\{ Nk_B T_m - \frac{1}{3} \theta_m \right\} \quad (2.20)$$

onde θ_m é o virial médio do sistema obtido de

$$\theta = \sum_{i < j} \sum r_{ij} \cdot F_{ij} + \theta_c \quad (2.21)$$

o termo θ_c também é um termo de correção devido ao truncamento do potencial de Lennard-Jones; é calculado de forma semelhante ao termo de correção da energia potencial

$$V_c = 8\pi \frac{N^2}{V} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \left\{ -\frac{4}{3} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^9 + 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^3 \right\} \quad (2.22)$$

2.9 Configuração Inicial

Como todo algoritmo de integração, o algoritmo *leap-frog* requer uma configuração inicial. As posições e velocidades de todas as N moléculas devem ser especificadas no início da simulação. Um procedimento comum é colocar as N moléculas num retículo cúbico de faces centradas, o que implica na utilização de um $N=4n^3$ para qualquer n inteiro. O espaçamento do retículo é determinado pela densidade do líquido e durante o curso da etapa de equilíbrio, toda a estrutura do retículo deve desaparecer cedendo lugar para a estrutura típica do líquido [2].

As velocidades são fornecidas aleatoriamente para cada molécula de tal forma que a velocidade do sistema seja nula e a energia cinética média igual a $\frac{3}{2}Nk_B T$. Um tratamento similar poderia ser feito para o movimento rotacional, no entanto, mostra-se mais adequado zerar todas as velocidades angulares [2]. A partir dessas condições iniciais, a simulação foi realizada por 7 ps acoplada a um banho térmico para o sistema atingir o equilíbrio. Durante esse período, as energias cinéticas translacional e rotacional dos constituintes do sistema foram monitoradas para controle da temperatura. Após a energia total do sistema estabilizar, toda a relação com a configuração inicial tinha sido perdida, permitindo que se desse início a obtenção de trajetórias para análise da estrutura e propriedades de interesse do sistema simulado.

Com essa finalidade, foram realizadas 100 simulações de 10 ps cada, com passos de 1fs, sendo as trajetórias armazenadas a cada 2 passos. Entre cada

uma das simulações, foram realizados 3 ps de simulação com controle de temperatura. As trajetórias geradas nessas simulações intermediárias não foram utilizadas nas análises do sistema.

Estudos preliminares foram realizados para determinar o melhor compromisso entre o maior tempo para cada passo, o maior tempo total de simulação com a menor variação na energia do sistema. O tempo das simulações intermediárias para controle da temperatura, assim como, a quantidade de simulações necessárias para obtenção das propriedades médias também foram analisados.

2.10 Análise das Trajetórias

As trajetórias eram compostas por: número do passo da simulação, coordenadas do centro de massa de cada espécie e de cada um dos sítios, componentes x , y e z das velocidades translacionais e rotacionais de cada espécie, componentes x , y e z da força total, da força originada pelas interações Lennard-Jones e da força devido interações coulômbicas no centro de massa e em cada sítio.

Para cada trajetória foram determinadas:

- a função de distribuição de pares entre os sítios do ânion e da água ($O_{oxo}-O_w$, $O_{oxo}-H$, $C-H$ e $C-O_w$), entre os sítios da água ($H-H$, $H-O_w$ e O_w-O_w) e entre o centro de massa do ânion e o oxigênio da água;
- a quantidade de ligações de hidrogênio entre cada um dos oxigênios do diânion oxocarbono e moléculas de água e entre moléculas de água; no último caso foi realizado um estudo para verificar alterações no comportamento de águas situadas em diferentes camadas de solvatação do ânions;
- o coeficiente de difusão translacional e rotacional do ânion;
- as funções de correlação temporais de vetores unitários situados no plano do anel, de vetores unitários perpendiculares a esse plano, da velocidade do centro de massa e de suas projeções no plano e perpendicular ao plano do anel, das componentes da velocidade angular e da velocidade angular total do ânion e das flutuações das forças total, eletrostática e Lennard-Jones nos sítios do ânion;

- o tempo de residência das moléculas de água na primeira camada de solvatação do ânion.

A média dos resultados obtidos para as 100 trajetórias foi determinada e analisada como será descrita nos próximos capítulos.

Para cada um desses estudos foram escritos programas específicos em FORTRAN.

2.11 Modificações no Programa de Simulação

Foram realizadas algumas alterações no programa de simulação MDM-POL para possibilitar as análises desejadas e aumentar a velocidade de execução.

No programa original, quando aplicada a condição periódica de contorno, a posição do centro de massa de uma molécula que sai da caixa é recalculada para que ela reapareça dentro da caixa na face oposta o que impede a determinação do coeficiente de difusão. Para podermos efetuar este estudo, criamos uma nova variável CM para armazenar as coordenadas do centro de massa calculadas de forma a considerar a translação das moléculas.

As coordenadas dos sítios eram fornecidas em relação ao sistema de eixos fixos na molécula e as coordenadas do centro de massa em relação ao sistema de eixos fixo na caixa de simulação. Para a determinação das funções de distribuição de pares, foi necessário ajustar todas as coordenadas para um mesmo sistema de referência (sistema fixo na caixa de simulação).

Como queríamos analisar a contribuição das interações de Lennard-Jones e Coulômbicas separadamente, foi necessário alterar o programa para que as forças relacionadas com essas interações fossem calculadas pois a força total era determinada diretamente.

Nas trajetórias, só eram gravadas as coordenadas de cada sítio em relação ao sistema de eixos fixos na molécula e as coordenadas do centro de massa ajustadas para a condição periódica de contorno. Foram feitas as modificações necessárias para que as trajetórias contenham os valores de todas aquelas variáveis mencionadas na seção 2.10.

Para melhorar a velocidade de execução foi realizado um estudo utilizando uma ferramenta (`gprof` [13, 14]) capaz de informar o perfil de execução do programa (como o tempo total de execução do programa é distribuído entre as diversas sub-rotinas, por qual rotina e quantas vezes cada sub-rotina é

chamada) a partir de informações coletadas durante a sua execução. Foi identificada a melhor maneira para compilar o programa e quais as subrotinas que consumiam um tempo maior. Com isso, foi possível fazermos pequenas modificações nessas subrotinas obtendo uma redução de 35% no tempo de execução.

Todas as modificações no programa de simulação assim como os programas escritos para análise das trajetórias foram testados realizando simulações de água pura e comparando os resultados com dados publicados na literatura [15–18].

Referências Bibliográficas

- [1] McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*; Harper & Row: , 1976.
- [2] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: , 1992.
- [3] Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*; Academic Press: , 2nd ed.; 1990.
- [4] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
- [5] Macintyre, W. M.; Werkema, M. S. *J. Chem. Phys.* **1964**, *42*, 3563.
- [6] Jorgensen, W. L. “Biochemical and Organic Simulation System”, Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Versão 4.1 ed.; 1999.
- [7] Puebla, C.; Ha, T.-K. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1986**, *137*, 171.
- [8] Herndon, W. C. *J. Mol. Struct.* **1983**, *103*, 219.
- [9] Pettitt, B. M.; Rossky, P. J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5836.
- [10] Rapaport, D. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*; Cambridge University Press: , 1995.
- [11] Roberts, J. E.; Schnitker, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1322.
- [12] Roberts, J. E.; Schnitker, J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5024.
- [13] Dowd, K. *High Performance Computing*; O’Reilly & Associates Inc.: , 1993.
- [14] Graham, S. L.; Kessler, P. B.; McKusick, M. K. gprof: a Call Graph Execution Profiler. In *4.4BSD Programmer’s Supplementary Documents*; O’Reilly & Associates: Sebastopol CA, 1994.

- [15] Stillinger, F. H. *Adv. Chem. Phys.* **1975**, *31*, 1.
- [16] Landanyi, B. M.; Skaf, M. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 335.
- [17] Skaf, M. S.; da Silva, F. L. B. *Quim. Nova* **1994**, *17*, 507.
- [18] Impey, R. W.; Madden, P. A.; McDonald, I. R. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5071.

Capítulo 3

Estrutura de Solvatação

3.1 Funções de Distribuição de Pares

O ponto de partida de nossa análise foi a investigação das funções de distribuição de pares. Através destas funções, quantificamos as distâncias e as orientações médias relativas entre as moléculas do líquido. A função de distribuição, $g_{\alpha\beta}$, entre os átomos α e β de um par de moléculas é definida por [1]

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{N_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_\beta} \quad (3.1)$$

onde $N_{\alpha\beta}(r)$ é o número médio de átomos β localizados na calota esférica $(r, r + \Delta)$ centrada no átomo α e $\rho_\beta = \frac{N_\beta}{V}$ é a densidade numérica de átomos β no líquido.

Em termos probabilísticos, $g_{\alpha\beta}(r)\Delta r$ mede a probabilidade do átomo β de uma dada molécula estar a uma distância r do átomo α de outra molécula. As funções $g_{\alpha\beta}(r)$ são facilmente calculadas a partir das configurações geradas durante a simulação. Experimentalmente, estas funções podem ser determinadas usando técnicas de difração de Raios-X, espalhamento de nêutrons e difração de elétrons [2].

A Figura 3.1 mostra as funções de distribuição de pares entre soluto e solvente calculadas a partir de nossas simulações com 500 moléculas.

As larguras dos picos correspondem às variações das distâncias médias entre os átomos envolvidos no cálculo da função. Sendo assim, picos estreitos indicam uma estrutura melhor definida onde as posições dos sítios são bem

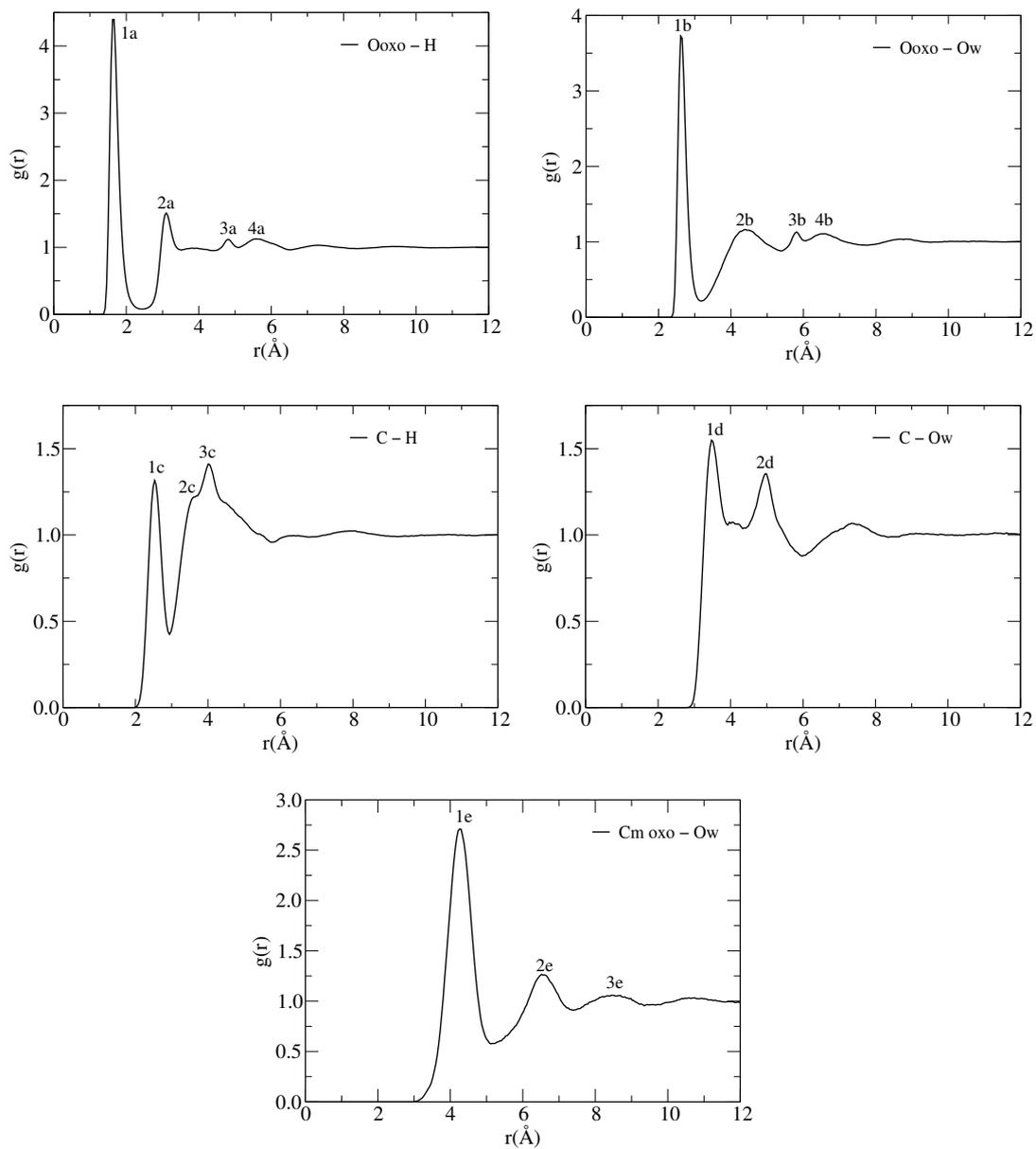


Figura 3.1: Funções de distribuição de pares para o ânion $C_4O_4^{2-}$.

determinadas. Picos que retornam a valores próximos de zero antes de iniciar o próximo indicam camadas nas quais a troca de sítios é reduzida, ou seja, há poucos sítios entre camadas sucessivas.

A separação $r = r_{min}$ na qual a função $g_{C_m-O_w}(r)$ tem seu primeiro mínimo pode ser usada para definir a primeira camada de coordenação do íon e a integração da curva $4\pi r^2 \rho g_{C_m-O_w}(r)$ até esse mínimo fornece o número de coordenação, ou seja, o número de moléculas de água na primeira camada de coordenação do ânion.

Sendo assim, o primeiro pico da função de distribuição de pares entre o centro de massa do íon oxocarbono e o átomo de oxigênio das moléculas de água (Figura 3.1 - 1e) nos indica que a primeira camada de solvatação se encontra a uma distância média de 4,3 Å e a integração na região correspondente a este pico indica que, em média, há 18,3 moléculas de água na primeira camada de solvatação do íon oxocarbono.

Na Tabela 3.1 estão listados as distâncias médias entre os sítios na primeira camada de solvatação, o valor do primeiro mínimo e o respectivo número de sítios.

Tabela 3.1: Distâncias médias entre os sítios na primeira camada de solvatação, valor do primeiro mínimo e respectivo número de sítios

Sítios	Distância média (Å)	Distância do 1 ^o . mínimo (Å)	Número de sítios
$C_m - O_w$	4,3	5,2	18,3
$O_{oxo} - O_w$	2,6	3,2	3,2
$C - H$	2,5	2,9	3,3
$O_{oxo} - H$	1,64	2,5	3,1
$C - O_w$	3,4	3,9	5,0

A função de distribuição de pares entre os átomos de oxigênio do oxocarbono e os átomos de hidrogênio fornece a quantidade de átomos de hidrogênio rodeando cada átomo de oxigênio do íon oxocarbono. Analisando esta função temos que a primeira camada de átomos de hidrogênio se encontra a uma distância média de 1,64 Å e nesta camada se encontram por volta de 3,1 átomos de hidrogênio.

Fazendo a mesma análise para a função de distribuição de pares entre os átomos de oxigênio do íon oxocarbono e os átomos de oxigênio da água temos

que a primeira camada de oxigênios da água se encontra a uma distância de 2,6 Å e nela há em média 3,2 átomos de oxigênio. Comparando este resultado com os obtidos para o hidrogênio, temos que os átomos de hidrogênio e oxigênios da água e oxigênio do íon oxocarbono estão em média praticamente alinhados ($HO_{oxo}O_w = 7$ graus) visto que o comprimento da ligação $O - H$ da água é 1 Å.

Através da análise dos primeiros picos de cada uma das funções de distribuição de pares, construímos uma estrutura para a primeira camada de solvatação na qual as moléculas de água ao redor dos oxigênios do íon oxocarbono se encontram dispostas nos vértices de uma pirâmide (Figura 3.2).

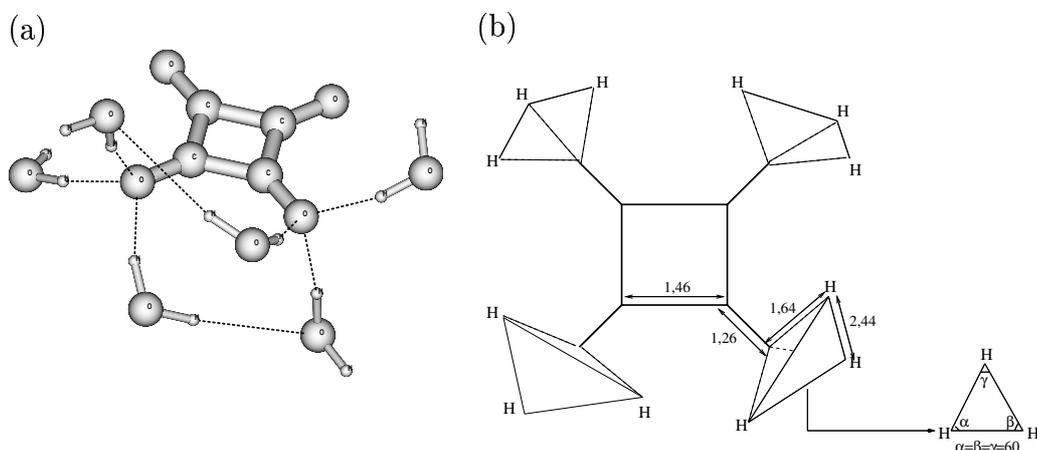


Figura 3.2: Esquema da primeira camada de hidratação do íon oxocarbono; (a) Diagrama simplificado mostrando as interações entre águas ligadas a oxigênios vizinhos do ânion; (b) Diagrama mostrando a disposição das pirâmides de água ao redor do ânion.

Os três hidrogênios ao redor de um oxigênio se encontram nos vértices de um triângulo equilátero disposto perpendicularmente ao plano do íon a uma distância de 0,82 Å de seu oxigênio de tal forma que os ângulos $HO_{oxo}C_1$ são todos 120 graus e os ângulos diedros $H - O_{oxo} - C_1 - C_2$ são respectivamente -90, 30 e 150 graus. C_1 e C_2 são respectivamente o carbono ao qual o oxigênio está ligado e um dos carbonos vizinhos.

Os oxigênios dessas moléculas de água se encontram nos vértices de um triângulo equilátero semelhante ao primeiro a uma distância de 1,02 Å do

oxigênio do íon. Os vértices de pirâmides laterais são alternados o que permite a interação entre as moléculas de água dos ângulos diedros de 30 e 150 graus com as moléculas de água dos oxigênios vizinhos nos ângulos diedro de 90 graus.

O segundo pico na função de distribuição de pares $O_{oxo}O_w$ (Figura 3.1 - 2b) corresponde as distâncias do oxigênio das águas localizados nos ângulo diedro de 30 e -90 graus ao O_{oxo} ligado a C_2 . A distância do oxigênio da água que se encontra no ângulo diedro de 150 graus ao redor do O_{oxo} ligado a C_2 esta representada pelo terceiro pico da distribuição de pares (5,7 Å — Figura 3.1 - 3b). A distância entre o oxigênio das águas e o oxigênio do íon diametralmente oposto é observada como uma ondulação menos acentuada em 6,5 Å (Figura 3.1 - 4b).

Na função de distribuição de pares $C - O_w$, o primeiro pico (Figura 3.1 - 1d) representa cinco sítios de oxigênio em torno de cada carbono do íon o que, a princípio, poderia nos induzir a uma contraditória existência de 5 moléculas de água em torno de cada oxigênio. Na realidade, esses cinco sítios equivalem às três moléculas de água ao redor do oxigênio ligado a ele e às duas moléculas de água localizadas nos diedros de 30 graus ao redor dos oxigênios do íon ligados aos carbonos vizinhos. As moléculas de água localizadas nos diedros de 150 graus ao redor dos oxigênios do íon ligados aos carbonos vizinhos se encontram no pico seguinte (aproximadamente 5,0 Å — Figura 3.1 - 2d) juntamente com as moléculas de água ao redor do oxigênio do íon ligado ao carbono diametralmente oposto. Os oxigênios das águas localizadas nos diedros de -90 graus ao redor dos oxigênios dos carbonos vizinhos se encontram entre o primeiro e segundo pico.

Em relação às funções de distribuição dos hidrogênios ao redor dos oxigênios do íon podemos notar que o segundo pico (Figura 3.1 - 2a) corresponde a cinco sítios de hidrogênio – os hidrogênios mais distantes das três moléculas de água em torno do oxigênio e os hidrogênios ligados aos oxigênios dos carbonos vizinhos nos diedros de 30 graus. O pico em 4,8 Å (Figura 3.1 - 3a) equivale aos hidrogênios ligados aos oxigênios das carbonilas vizinhas nos diedros de 150 graus. Os hidrogênios ligados nos diedros de -90 graus ao redor dos oxigênios vizinhos, assim como, os hidrogênios mais distantes das moléculas de água localizadas nos diedros de 30 graus ao redor dos oxigênios vizinhos do íon se encontram entre estes dois picos. A suave ondulação observada na função de distribuição a uma distância de 5,6 Å (Figura 3.1 - 4a) representa os hidrogênios mais distantes das águas localizadas nos diedros 90 e 150 graus ao redor dos oxigênios vizinhos do íon e todos os hidrogênios das

moléculas de água ao redor do oxigênio diametralmente oposto.

O ombro observado no segundo pico da função de distribuição de hidrogênios ao redor dos carbonos do íon (Figura 3.1 - 2c) corresponde aos outros hidrogênios das moléculas de água ligada ao oxocarbono e aos hidrogênios das moléculas de água localizadas no diedro de 30 graus ao redor da carbonilas vizinhas. O pico (Figura 3.1 - 3c) corresponde aos hidrogênios das moléculas de água localizadas no diedro de -90 graus ao redor das carbonilas vizinhas e a cauda seguinte está relacionada aos hidrogênios de moléculas de água localizadas no diedro de 150 graus e na carbonila diametralmente oposta.

Além dessas 12 moléculas de água, há mais seis ainda na primeira camada de solvatação. Três destas estariam localizadas acima e as outras três abaixo do plano do anel. A posição dessas moléculas é de difícil determinação através dessas funções de distribuição de pares pois, por não estarem tão presas ao ânion, as distâncias entre elas e o ânion variam muito em relação à média causando alargamento dos picos correspondentes.

3.2 Ligações de Hidrogênio

Os dois critérios mais frequentemente utilizados para definir ligações de hidrogênio em simulações computacionais de líquidos são:

- Critério Energético: duas moléculas são ditas estar interagindo por ligações de hidrogênio quando a energia de interação entre elas se encontra dentro de uma determinada faixa de valores cuja escolha é baseada na função de distribuição de energia de pares [3, 4]
- Critério Geométrico: para dois sítios X e Y , a ponte $X \cdots H - Y$ é definida pelas distâncias $X \cdots Y$ e $X \cdots H$ e pelo ângulo XYH que devem estar dentro de limites especificados. Quando X e Y são átomos de oxigênio, a distância $O \cdots O$ deve ser inferior ou igual a 3,5 Å, o ângulo HOO inferior a 30° e a distância $O \cdots H$ igual ou inferior a 2,6 Å [3, 5].

Na seção anterior vimos que a função de distribuição de pares entre H e O_{oxo} apresenta um primeiro pico bem definido a uma distância média de 1,64 Å o que é inferior ao limite especificado pelo critério geométrico. Além disso, o ângulo $O_{oxo}O_wH$ médio estimado é de 12,8° e a distância média entre os oxigênios da água e do ânion é 2,6 Å o que sugere que nestes casos há

formação de ligações de hidrogênio. Sendo assim, cada oxigênio do ânion faria em média três ligações de hidrogênio.

Com as trajetórias geradas durante a simulação, podemos determinar diretamente a distribuição de ligações de hidrogênio entre o ânion esquarato e a água empregando o critério geométrico, por isso optamos por este critério neste trabalho.

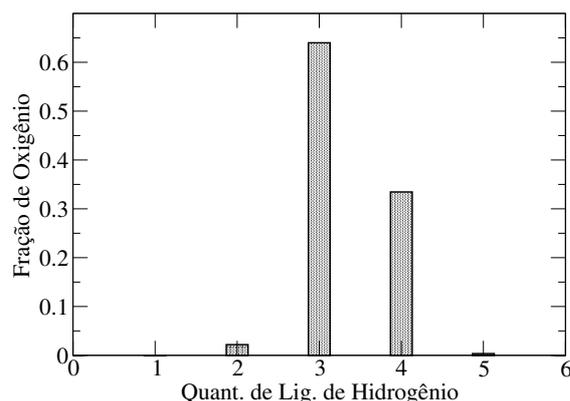


Figura 3.3: Estimativa do número de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do ânion esquarato e a água

Como pode ser observado na Figura 3.3, o valor médio estimado corresponde a 64% dos casos mas também há uma grande ocorrência de oxigênio do ânion ligados a quatro moléculas de água (33 %).

Estimativas da quantidade de ligações de hidrogênio de cada molécula de água também foram feitas para verificar modificações na estrutura do solvente causadas pela presença do íon oxocarbono. Para esta análise, separamos as distribuições de ligações de hidrogênio de acordo com as camadas de solvatação observadas na função de distribuição de pares de oxigênios da água ao redor do centro de massa do ânion (Figura 3.4).

As moléculas de água presentes na primeira camada de solvatação possuem, em média, uma ligação de hidrogênio a menos com outras moléculas de água do que na água pura. Mas, as moléculas de água que constituem a segunda camada de solvatação já possuem uma distribuição de ligações de hidrogênio semelhante à água pura. A diminuição na quantidade de ligações de hidrogênio está associada com o fato dessas moléculas estarem fazendo uma ligação de hidrogênio com o ânion esquarato. No total, elas fazem, em média, a mesma quantidade de ligações de hidrogênio. É como se uma molécula de água tivesse sido substituída por um oxigênio do oxocarbono.

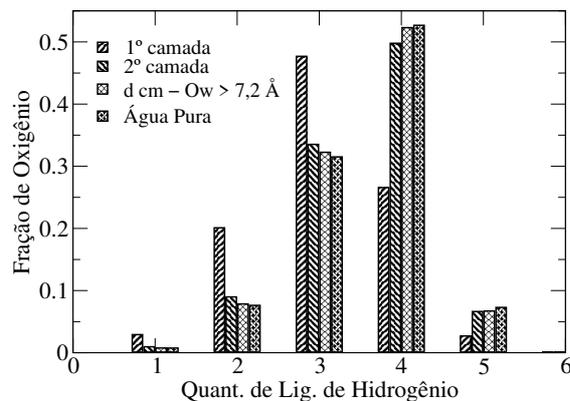


Figura 3.4: Estimativa do número de ligações de hidrogênio entre moléculas de água

As funções de distribuição de pares entre os oxigênios de moléculas de água localizadas em diferentes camadas de solvatação confirmam a semelhança das estruturas da segunda camada de solvatação e da água pura (Figura 3.5). As moléculas de água localizadas a uma distância maior que 7,2 Å do ânion e as da água pura estão estruturadas de maneira idêntica. Por outro lado, para a primeira camada de solvatação, a função de distribuição de pares apresenta picos menos intensos. Essa redução na quantidade de moléculas de água em volta de uma determinada molécula é ocasionada pela presença do íon esquartero que desloca as moléculas de água desse espaço.

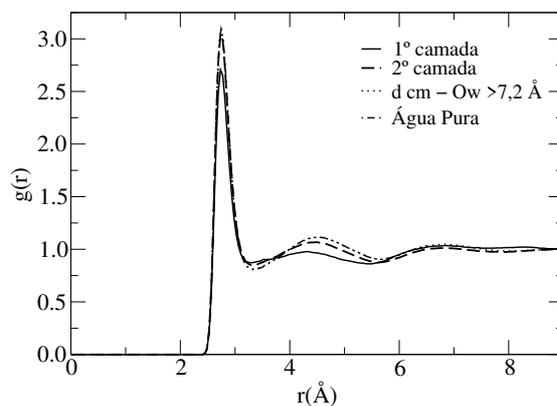


Figura 3.5: Função de distribuição de pares entre oxigênios das moléculas de água localizadas em diferentes camadas de solvatação e na água pura

3.3 Tempo de Residência

O número de hidratação de um íon é definido como o número de moléculas de água que estão ligadas ao íon por um tempo suficientemente longo para participarem de sua difusão. Sendo assim, o conceito de número de hidratação envolve a adoção de uma escala de tempo conveniente a qual deve ser relacionada ao tempo de residência das moléculas de água na primeira camada de solvatação do íon.

Experimentalmente, o número de hidratação é determinado indiretamente por medidas de mobilidade, compressibilidade, constantes dielétricas, etc. [6]; resultados muito variados para um mesmo íon são obtidos dependendo da técnica utilizada.

O tempo de residência também pode nos fornecer uma idéia da rigidez da cavidade de solvente que envolve o ânion em estudo. Ao propor a existência de tal cavidade, Ribeiro e colaboradores [7], sugeriram que esta seria continuamente formada e rompida. Através da determinação do tempo de residência podemos analisar como as moléculas de água que compõem esta cavidade são trocadas.

Em média, 38 moléculas diferentes frequentam a primeira camada de solvatação do íon durante os 10 ps de simulação, ou seja, apenas 7,6% de todas as moléculas de água presentes na simulação chegam a pertencer a essa camada em algum momento. Dentre aquelas 38 moléculas, aproximadamente 12 permanecem um tempo superior a 5 ps sendo que 6 destas não saem em nenhum momento permanecendo do primeiro ao último passo de simulação (10ps). Por outro lado, 39% das moléculas que atingem a primeira camada de solvatação do ânion não permanecem nela por tempo superior a 1 ps em nenhum momento, embora passem por essa região diversas vezes (Figura 3.6).

Para obter uma definição precisa de tempo de residência, Impey [6, 8] introduziu a função $P_j(t, t_n; t^*)$. Esta função tem valor 1 se a molécula j permanece na primeira camada de solvatação do íon durante o intervalo de tempo decorrido de t a $t + t_n$ e, em momento algum desse intervalo, deixa esta camada por um intervalo de tempo contínuo superior a t^* (tempo de intermissão). Em qualquer outra circunstância, P_j é zero.

Segundo o mesmo autor, o tempo de residência médio pode ser estimado pela função de probabilidade

$$\frac{n_{t^*}(t)}{n_o} = \left\langle \sum_{j=1}^N P_j(t, t_n; t^*) \right\rangle_{t_0} \quad (3.2)$$

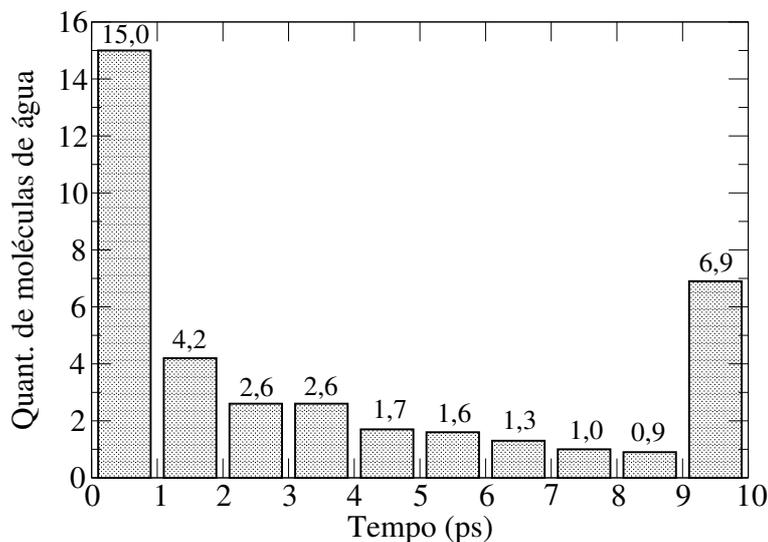


Figura 3.6: Distribuição do maior tempo de residência das moléculas de água na primeira camada de solvatação.

onde n_0 é o número de coordenação médio para a primeira camada de solvatação e $n(t)$ é o número de moléculas que estavam inicialmente na primeira camada de solvatação e permaneceram nela após o período de tempo t . A média é feita sobre diferentes origens temporais (t_0) e para $t = 0$, $n_{t^*}(0) = n_0$. As funções de probabilidade 3.2 obtidas com nossa simulação para diferentes tempos de intermissão estão representadas na Figura 3.7. Para t^* superiores a 5,0 ps praticamente não há alterações na função de probabilidade.

Para íons monoatômicos, esta função pode ser ajustada por uma função exponencial [8]. No presente caso, uma bi-exponencial é necessária indicando uma diferença de comportamento entre os íons monoatômicos e o esquarato.

$$\frac{n_{t^*}(t)}{n_0} = a_1 \exp\left(\frac{-t}{t_1}\right) + a_2 \exp\left(\frac{-t}{t_2}\right) \quad (3.3)$$

t_1 e t_2 são os tempos característicos de residência. Estes parâmetros indicam a persistência na primeira camada de solvatação ao redor do íon fornecendo uma definição simples de tempo de residência para as moléculas de água [6].

Para $t^* = 0,0$ ps, a_1 , a_2 , t_1 e t_2 são respectivamente 0,6491, 0,2978, 14,22 e 0,79. Sendo assim, os tempos característicos de residência obtidos são 0,79 ps e 14,22 ps sendo que a exponencial do tempo de residência inferior corresponde a 31,45% da função bi-exponencial e cai a zero para tempos

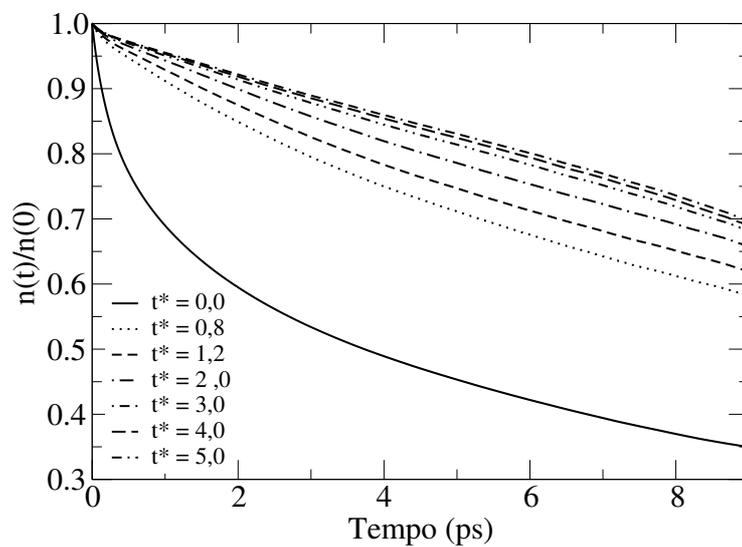


Figura 3.7: Funções de probabilidade $\frac{n_{t^*}(t)}{n_o}$.

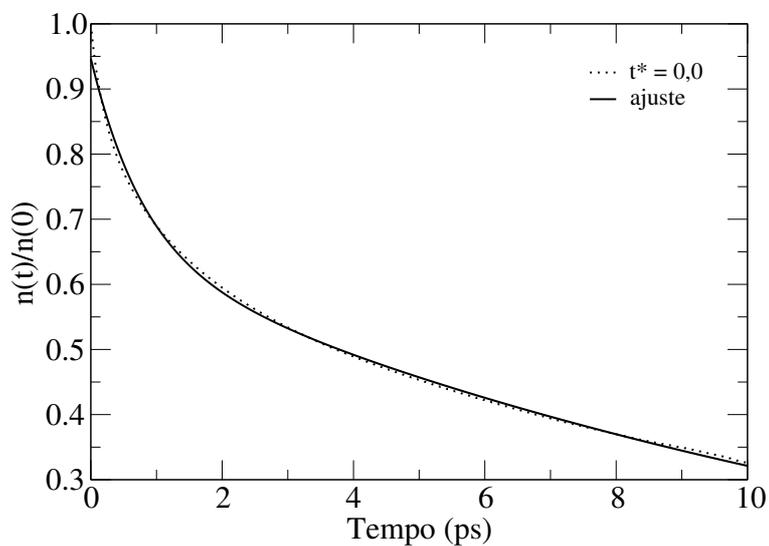


Figura 3.8: Função de probabilidade $\frac{n_{t^*}(t)}{n_o}$ para $t^*=0$ e seu respectivo ajuste.

superiores a 4 ps. Como a primeira camada de solvatação é composta por 18,3 moléculas de água temos que 12,5 dessas moléculas permanecem em média por 14,22 ps ao redor do ânion enquanto as outras 5,8 moléculas são trocadas em tempos característicos médio de 0,792 ps; ou seja, somente as moléculas de água diretamente ligadas ao ânion permanecem por um longo tempo ao redor do íon. A troca rápida das demais moléculas de água se reflete na ausência de picos definidos para tais moléculas nas funções de distribuição de pares dos sítios das moléculas de água ao redor dos sítios do ânion.

R. W. Impey, em seus estudos de tempo de residência de moléculas de água na primeira camada de solvatação de íons monoatômicos [6], utilizou um valor de 2 ps para o tempo de intermissão. Desta forma, as moléculas de água que deixam a primeira camada de solvatação apenas temporariamente, retornando antes de atingir o seio da solução, passam a ser consideradas como se não tivessem deixado a primeira camada de solvatação. Esse valor é aproximadamente o tempo característico obtido para água pura.

Além disso, segundo o mesmo autor [6], o tempo de residência obtido utilizando este parâmetro pode ser relacionado com o tempo necessário para as moléculas da primeira camada de solvatação trocarem de identidade com as moléculas do seio da solução indicando assim uma completa perda de correlação entre o íon e uma determinada molécula de água.

Para o caso do cátion Li^+ , o tempo de residência calculado por Impey [6, 8] foi consideravelmente superior à 2 ps (33,3 ps) e diferenças entre os tempos de residência calculados utilizando $t^* = 0$ ou $t^* = 2$ ps foram relativamente pequenas. Eles fizeram a suposição de que para íons divalentes o mesmo deveria ser verdade. No entanto, para o íon divalente $C_4O_4^{2-}$ a razão entre esses valores é de 0,63. Os valores para tempos longos se encontram na Tabela 3.2.

A partir de $t^* = 2,0$ ps, as funções passam a ser ajustadas por uma exponencial exceto em tempos inferiores a 0,5 ps. Comportamento semelhante ao observado por Impey [6] para os íons monoatômicos. O fato das funções probabilidades se tornarem muito semelhantes para tempos de intermissão superiores a 4,0 ps pode ser devido ao fato das moléculas que saem e retornam com uma frequência maior (5,8 moléculas com tempo de residência médio de 0,792 ps) estarem sendo incluídas na classe de moléculas que permanecem por um tempo longo na primeira camada de solvatação.

Tabela 3.2: Tempos de residência para moléculas de água na primeira camada de solvatação do ânion esuarato utilizando diferentes tempos de intermissão.

$t^*(ps)$	Tempo característico de residência (ps)
0,0	14,22
0,8	20,29
1,2	21,14
2,0	22,43
3,0	25,08
4,0	26,11
5,0	26,90

3.4 Cálculos Quânticos

Simulação por dinâmica molecular é uma das mais poderosas metodologias para a determinação de possíveis estruturas de solvatação. Com o objetivo de confrontar os resultados obtidos com as descrições fornecidas por cálculos de estrutura eletrônica em nível *ab initio*, decidimos realizar alguns cálculos com o auxílio da estrutura proposta para a primeira camada de solvatação.

Cálculos Hartree-Fock com uma base 6-31G(d,p) foram realizados utilizando o programa GAMESS [9] para uma estrutura semelhante a proposta empregando simetria C_{2v} para reduzir o custo computacional. A princípio, os hidrogênios das moléculas de água que não estão ligados ao oxocarbono foram orientados de tal forma a não formarem as ligações de hidrogênio entre águas. Como resultado, obtivemos uma estrutura na qual as águas localizadas nos diedros de 30 graus fazem ligações de hidrogênio com as águas localizadas nos diedros de 150 graus da carbonila vizinha e as moléculas de água localizadas nos diedros de 90 e -90 graus não fazem ligações de hidrogênio com nenhuma outra água presente (Figura 3.9).

Para verificar se a estrutura proposta era menos estável do que a obtida no cálculo quântico, realizamos a mesma otimização após reorientarmos as águas para realizarem as ligações de hidrogênios proposta na estrutura determinada através das funções de distribuição de pares obtidas da simulação de MD. O resultado obtido mostra uma estrutura otimizada com poucas alterações em

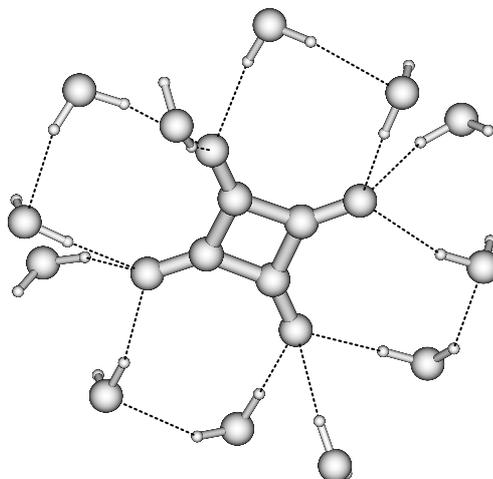


Figura 3.9: Estrutura otimizada obtida por cálculo quântico

relação a estrutura proposta: os ângulos diedros são alterados de 150 para 147 graus e de 30 para 33 graus, sendo as águas levemente afastadas (Tabela 3.3).

Tabela 3.3: Comparação entre as distâncias médias entre os sítios na primeira camada de solvatação obtidas por simulação e por cálculo quântico

Sítios	Distância média (Å)	
	MD	ab initio
$O_{oxo} - O_w$	2,6	2,7
$C - H$	2,5	2,6
$O_{oxo} - H$	1,64	1,79
$C - O_w$	3,4	3,5

A energia da geometria de equilíbrio passa de -1363,06 hartree no primeiro cálculo para -1363,36 hartree no segundo, uma redução de 191,6 kcal/mol. As cargas de Mulliken sobre os átomos de carbono e oxigênio do íon obtidas são, respectivamente, $0,4092 \pm 0,002e$ e $-0,8026 \pm 0,0001e$, ou seja, a carga sobre os átomos de oxigênio é praticamente a mesma utilizada na simulação ($-0,8051e$).

No entanto, nessas otimizações, os átomos de carbono não permanecem no plano. O ângulo diedro entre estes átomos variam de aproximadamente

4 a 13 graus. Uma menor distorção deste plano ocorreu em uma otimização na qual não foi utilizada simetria (1,3 graus) mas as alterações na estrutura da camada de solvatação foram mínimas.

Para estudar a primeira camada de solvatação completa, foram introduzidas as 6 moléculas de água restantes. Nessa otimização, utilizamos a mesma base 6-31G(d,p) das outras otimizações do ânion em água, a geometria do ânion foi congelada mas não utilizamos nenhuma simetria para o cluster. Na geometria final (Figura 3.10a), cada oxigênio do oxocarbono está ligado a quatro águas. Mas, há seis moléculas de água que não estão ligadas ao ânion. Isto só é possível devido a existência de quatro moléculas de água que estão ligadas simultaneamente a dois oxigênios vizinhos do ânion.

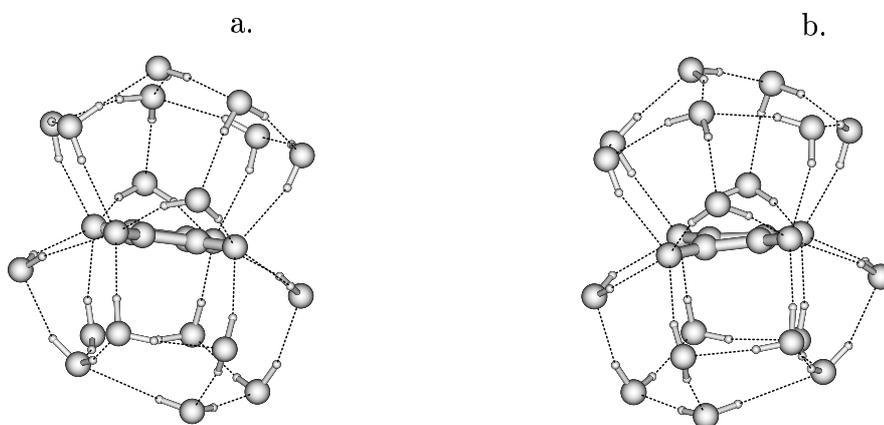


Figura 3.10: Estrutura otimizada para a primeira camada de solvatação do ânion $C_4O_4^{2-}$; a) geometria do anel congelada; b) após liberada a geometria do anel.

Embora a geometria não tenha sido fixa, o cluster ficou simétrico após a otimização e as cargas de Mulliken de cada um dos átomos de carbono e oxigênio do ânion diferem levemente entre si embora as médias sejam praticamente as mesmas observadas nas otimizações com doze moléculas de água ($0,407 \pm 0,003e$ para os carbonos e $-0,802 \pm 0,007e$ para os oxigênios).

Com a liberação da geometria do anel, ocorreu uma distorção do plano de 4,639 graus mas a estrutura da primeira camada de solvatação praticamente não foi alterada (Figura 3.10b). As cargas de Mulliken nos sítios do ânion sofreram um leve aumento e houve uma maior diferenciação entre as cargas nos diferentes sítios de oxigênios ($0,411 \pm 0,003e$ para os carbonos e $0,80 \pm 0,01e$). A energia do cluster foi reduzida em 790,72 cal/mol mostrando

que em solução aquosa a distorção é favorecida.

Com a finalidade de investigar a energética associada à deformação do anel, foi conduzido um estudo em diferentes níveis de teoria nos quais o ângulo diedro $C-C-C-C$ foi mantido fixo em diferentes graus sendo as demais coordenadas internas otimizadas. A variação de energia causada por distorções do plano do anel para o ânion no estado gasoso foram calculadas com a mesma base no nível Hartree-Fock (Figura 3.11a) e no nível B3LYP/6-31++G** da teoria do funcional de densidade (Figura 3.11b). Esses últimos cálculos foram realizando com o programa GAUSSIAN 94 [10]. Os resultados mostram que distorções de até cinco graus causam elevações muito pequenas de energia — 106,44 cal/mol para HF-6-31G(d,p) e 249,75 cal/mol para B3LYP/6-31++G**. No entanto, quando rodeado por moléculas de água esta torção surge naturalmente durante a otimização na qual o anel não é forçado a permanecer planar levando a uma estrutura mais estável.

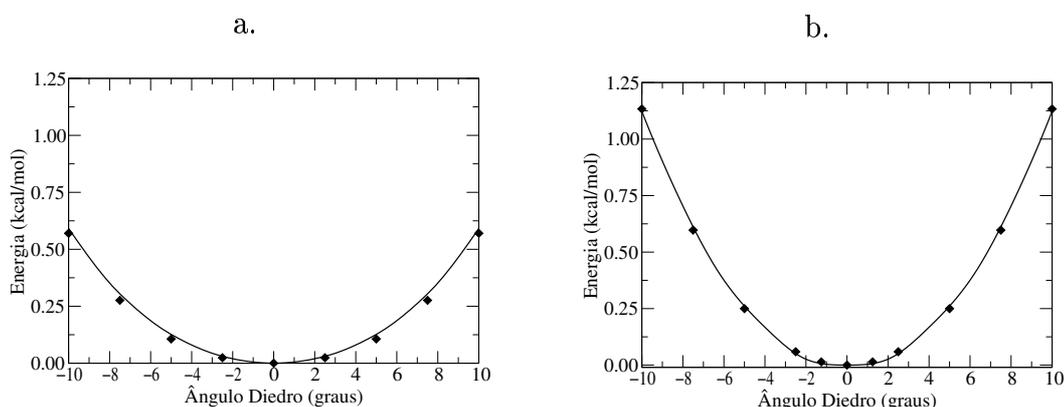


Figura 3.11: Variação de energia causada pela torção do anel do íon $C_4O_4^{2-}$; a) Hartree-Fock base 6-31G(d,p); b) Funcional de Densidade B3LYP/6-31++G**.

Experimentalmente, também foram observadas distorções do anel na análise de espectros IV e difração de Raios-X em complexos do ânion esquarato com cobre e fenantrolina [11].

Para fazer uma comparação qualitativa entre os resultados obtidos com diferentes quantidades de água, utilizamos a energia de uma molécula de água no estado gasoso (-76,02 hartree) e as energias do ânion no estado gasoso otimizadas com a base 6-31G(d,p). Se a energia do cluster fosse simplesmente a soma das energias do ânion e das águas nele presentes, o cluster com 12 águas

Tabela 3.4: Valores das frequências vibracionais experimentais e calculados neste trabalho.

Atribuição	Ito e West [12]		<i>ab initio</i>	DFT	Ribeiro [7]	Gonçalves [13]	
	IV	Raman	6-31G(d,p)	B3LYP/6-31++G**		^a	^b
—	—	—	70	99	—	—	—
ν_4 - A_{2u}	259	—	292	254	—	259	—
ν_6 - B_{1g}	—	294	285	284	—	321	301
ν_{14} - E_u	350	—	329	333	—	350	—
ν_{10} - B_{2g}	—	647	650	648	644	650	647
—	—	—	520	676	—	—	—
ν_{11} - E_g	—	662	633	676	—	662	663
ν_2 - A_{1g}	—	723	724	723	722	726	724
ν_3 - A_{2g}	—	—	866	872	—	—	—
ν_{13} - E_u	1090	—	1114	1113	—	1087	1090
ν_5 - B_{1g}	—	1123	1227	1113	1121	1131	1123
$\nu_2 + \nu_{11}$	—	1329	—	—	—	1319	—
ν_{12} - E_u	1530	—	1513	1593	—	1530	—
ν_9 - B_{2g}	—	1593	1686	1680	—	1607	1591
ν_1 - A_{1g}	—	1794	1866	1847	—	1797	1791
$\nu_5 + \nu_{13}$	2200	—	—	—	—	—	—

^a = sólido; ^b = solução

teria uma energia de -1363,05 hartree e a energia do cluster com 18 águas seria -1819,19 hartree. Como a energia do cluster com 12 águas é 1363,36 hartree, teríamos uma redução de energia de 16,21 kcal/mol de molécula de água no cluster, desconsiderando a energia do ponto zero. Utilizando esse valor para “corrigir” a energia do cluster com 18 água obteríamos -1819,66 hartree. Como esse valor é muito próximo (12,55 kcal/mol) da energia do cluster otimizado (-1819,68 hartree), não podemos dizer que uma dessas estruturas é mais estável que a outra.

A qualidade dos cálculos para reproduzir a superfície de energia potencial foi avaliada através de uma análise vibracional para a estrutura planar do ânion. Na tabela 3.4 podemos observar a concordância entre os resultados obtidos e os dados experimentais disponíveis na literatura [7, 12, 13]. As coordenadas de simetria e a tabela de caracteres referentes ao ânion estudado se encontram no Apêndice B.

Embora estes cálculos quânticos tenham sido realizados apenas para uma comparação qualitativa rápida entre a estrutura proposta através de simulações de dinâmica molecular e obtidas através de cálculos quânticos, eles mostram a potencialidade do uso conjunto destas duas metodologias para o estudo estrutural de líquidos.

Referências Bibliográficas

- [1] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: New York, 1992.
- [2] Wheatley, P. J. *The Determination of Molecular Structure*; Dover Publications, Inc.: New York, 2^a ed.; 1981.
- [3] Landanyi, B. M.; Skaf, M. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 335.
- [4] Stillinger, F. H. *Adv. Chem. Phys.* **1975**, *31*, 1.
- [5] Beveridge, D. L.; Mezei, M.; Mehrotra, P. K.; Marchese, F. T.; Ravi-Shanker, G. *Adv. Chem. Ser.* **1983**, *204*, 297.
- [6] Impey, R. W. Computer Simulation of Water and Ionic Solutions: What Can We Learn?. In *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, Vol. Course XCVII; di Fisica, S. I., Ed.; Oxford: Bologna-Italia, 1986.
- [7] Ribeiro, M. C. C.; de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. *Chem. Phys.* **1997**, *217*, 71.
- [8] Impey, R. W.; Madden, P. A.; McDonald, I. R. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5071.
- [9] Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
- [10] Frisch, M. J. *et al. Gaussian 94, Revision D.2*;
- [11] Castro, I.; Calatayud, M. L.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *287*, 173.
- [12] Ito, M.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2580.

- [13] Gonçalves, N. S. *Comunicação privada* **2000**, .

Capítulo 4

Propriedades Dinâmicas

4.1 Movimento Translacional

Em estudos de dinâmica molecular, o movimento molecular translacional pode ser estudado através da função de correlação temporal de velocidades definida por [1–3]

$$FVC(t) = \frac{\langle v_j(t_0) \cdot v_j(t_0 + t) \rangle}{\langle |v_j(t_0)|^2 \rangle} \quad (4.1)$$

onde $v_j(t)$ é o vetor velocidade de um sítio, j , de uma molécula no instante t . O sítio j pode ser o centro de massa ou qualquer um dos átomos da molécula.

Para $t = 0$, $FVC(t) = 1$. Para instantes posteriores a t_0 , a função irá obrigatoriamente decair, pois as moléculas estão continuamente sob a ação das forças intermoleculares, alterando assim, a direção de suas velocidades.

A taxa de decaimento da $FVC(t)$ e a maneira com a qual esta função decai dependem essencialmente das propriedades inerciais da molécula, da temperatura e do campo de forças atuando sobre ela. Em um gás rarefeito, a função $FVC(t)$ decai muito lentamente, pois devido à baixa taxa de colisões, as moléculas de um gás podem percorrer grandes trajetórias antes que suas velocidades sejam alteradas. No outro extremo, a função $FVC(t)$ de um sólido idealizado não dissipativo, apresenta oscilações rápidas e regulares com amplitude máxima entre -1 e 1 , refletindo as vibrações harmônicas dos átomos do sólido. Em um líquido, os movimentos moleculares são muito mais complexos, mesmo assim pode-se inferir bastante sobre suas propriedades dinâmicas através das $FVC(t)$. Para tempos longos, essas funções tendem a

zero pois, devido às colisões moleculares, $v_j(t_0 + t)$ fica praticamente decorrelacionada com $v_j(t_0)$ para t muito grande.

Analisando a $FCV(t)$ do centro de massa obtida em nossas simulações (Figura 4.1), podemos verificar a ocorrência de oscilações durante o decaimento. Essas oscilações podem ser qualitativamente interpretadas como movimentos oscilatórios do íon preso na cavidade de solvatação. A porção negativa mostra que, em média, o ânion têm uma tendência a inverter a direção de um dos componentes de sua velocidade após 0,168 ps.

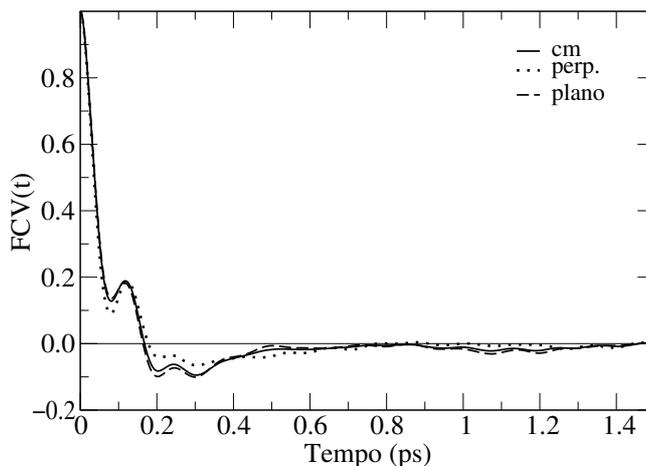


Figura 4.1: Funções de correlação de velocidades do centro de massa do íon equarato (linha sólida) e de suas projeções no plano do anel (linha tracejada) e perpendicular a esse plano (linha pontilhada).

A fim de investigar a isotropia (ou falta de) dos movimentos translacionais do oxocarbono, calculamos as FCV para as projeções da velocidade do ânion ao longo de eixos \hat{e}_j fixos no plano do ânion e perpendicularmente a esse plano [3].

$$FCV(t) = \frac{\langle (\hat{v}(t) \cdot \hat{e}_j) \cdot (\hat{v}(0) \cdot \hat{e}_j) \rangle}{\langle |\hat{v}(0) \cdot \hat{e}_j|^2 \rangle} \quad (4.2)$$

Na Figura 4.1 podemos notar um decaimento levemente maior para tempos curtos e uma menor inversão na direção de um dos componentes da projeção da velocidade perpendicular ao plano do anel. Isso proporciona uma maior difusão do ânion nesta direção.

O coeficiente de difusão pode ser definido a partir dessas FCV's como [1–4]

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_j(0) \cdot v_j(t) \rangle dt \quad (4.3)$$

Desta forma, podemos calcular o coeficiente de difusão total do ânion ($0,52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e os respectivos coeficientes de difusão para a translação nas direções paralelas ao plano do anel ($0,47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e perpendicular a esse plano ($0,58 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Como esperado, o coeficiente de difusão para a translação na direção paralela ao plano do anel é reduzida pela existência das moléculas de água ligadas ao ânion. As projeções dos oxigênios dessas moléculas de água no plano do anel estão afastadas do oxigênio do íon por apenas $1,02 \text{ \AA}$ enquanto que a distância daqueles oxigênios da água ao plano é de $2,4 \text{ \AA}$. Além disso, como visto na seção 3.3, essas moléculas permanecem nessa camada de solvatação por um tempo relativamente longo dificultando a translação do ânion na direção do plano.

O coeficiente de difusão do íon esquarterato também foi calculado monitorando os deslocamentos quadráticos médios em função do tempo ao longo da simulação através da relação

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{d|r(t) - r(0)|^2}{dt} \right) \quad (4.4)$$

onde $r(t)$ é a coordenada do íon no tempo t [1–3, 5].

Esse método é mais utilizado por não precisar que as velocidades sejam armazenadas durante as simulações. No entanto, uma grande quantidade de configurações, relativamente mais longas, é necessária para alcançarmos uma boa estatística. O resultado obtido por esse método foi de $0,55 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, praticamente idêntico ao resultado determinado pela FCV.

Comparando os resultados obtidos com valores experimentais encontrados na literatura [6, 7] para outros íons (Tabela 4.1) verificamos que o coeficiente de difusão estimado para o íon oxocarbono é semelhante (~ 3 vezes menor) ao coeficiente de alguns íons monoatômicos. A semelhança nos resultados sugere que embora os raios iônicos sejam diferentes, o raio efetivo do ânion esquarterato e desses íons monoatômicos são comparáveis. Esta assertiva deve ser tomada com muito cautela uma vez que os resultados experimentais são altamente controversos.

Através dessas FCV's também é possível estimar as frequências características destes modos translacionais. Essas frequências aparecem como bandas de dipolo induzido em diversas medidas espectroscópicas, inclusive no espec-

Tabela 4.1: Coeficientes de difusão experimental para alguns cátions e ânions.

íon	sal	D ($10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)
Cl^-	NH_4Cl	2,66
Cl^-	LiCl	0,21
Cl^-	NaCl	1,60
Cl^-	KCl	1,85
I^-	LiI	1,47
Li^+	LiCl	0,21
Li^+	LiI	1,0
Na^+	NaCl	1,12
K^+	KCl	1,50
NH_4^+	NH_4Cl	1,58

tro de absorção no infravermelho longínquo e no espalhamento Raman de luz não-polarizada. [3, 8].

Na Figura 4.2 podemos observar que as transformadas de Fourier das FCV obtidas das simulações indicam aparecimento de bandas nas regiões de $\approx 39 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 255 \text{ cm}^{-1}$ relacionadas com o movimento translacional. Na região de frequência mais baixa notamos claramente que o movimento na direção perpendicular ao plano do anel possui uma frequência inferior ($33,5 \text{ cm}^{-1}$) e que a frequência do movimento translacional do íon ($39,0 \text{ cm}^{-1}$) é uma média dessa com a frequência do movimento na direção paralela ao plano do anel ($44,5 \text{ cm}^{-1}$). A frequência menor para o movimento na direção perpendicular ao ânion reflete forças restauradoras de menor intensidade exercidas pela cavidade de solvatação sobre o ânion nesta direção, o que permite uma maior difusão do ânion ao longo de seu eixo perpendicular ao plano do anel.

4.2 Movimentos Reorientacionais

O comportamento das funções de correlação temporal em tempos curtos depende da temperatura, das propriedades inerciais da molécula e das interações com as moléculas da vizinhança imediata do soluto.

Através de funções de correlação temporal das velocidades angulares de cada eixo da molécula [8]

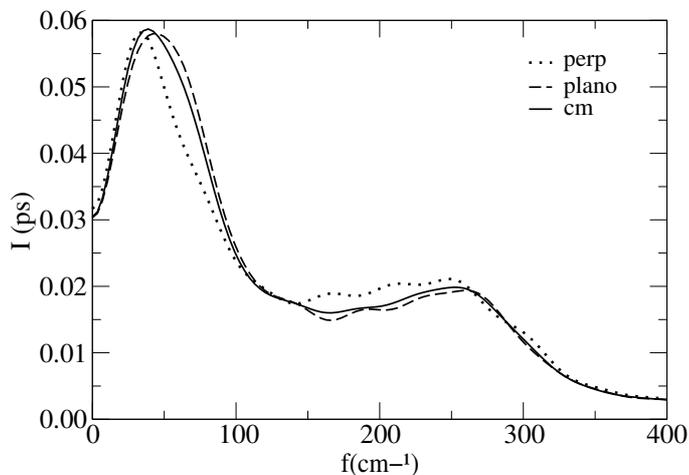


Figura 4.2: Transformada de Fourier das funções de correlação de velocidades do centro de massa do íon esquarato (linha sólida) e de suas projeções no plano do anel (linha tracejada) e perpendicular a esse plano (linha pontilhada).

$$FCVA = \frac{\langle w_i(t) \cdot w_i(0) \rangle}{\langle |w_i(0)|^2 \rangle} \quad (4.5)$$

podemos estudar alguns aspectos do movimento rotacional.

Devido a componente z do tensor de inércia do ânion ($6,48 \cdot 10^{-45} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$) ser o dobro das componentes x e y no plano do íon ($3,24 \cdot 10^{-45} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$) é de se esperar que rotações ao redor do eixo z sejam mais lentas. Por outro lado, a estrutura de solvatação do íon pode alterar tal tendência.

Para analisarmos a influência da estrutura de solvatação nos movimentos rotacionais do íon $C_4O_4^{2-}$, determinamos as FCVA para as componentes da velocidade angular. Na Figura 4.3, podemos observar que a função da componente z tem um decaimento levemente mais lento e oscilações menos acentuadas indicando que a velocidade rotacional desse eixo permanece correlacionada por um tempo maior (Tabela 4.2), ou seja, o movimento rotacional ao redor desse eixo é menos impedido.

A dinâmica rotacional do ânion pode ser convenientemente quantificada através das constantes de difusão rotacional ao redor dos principais eixos de simetria. Essa constante é definida por [8]

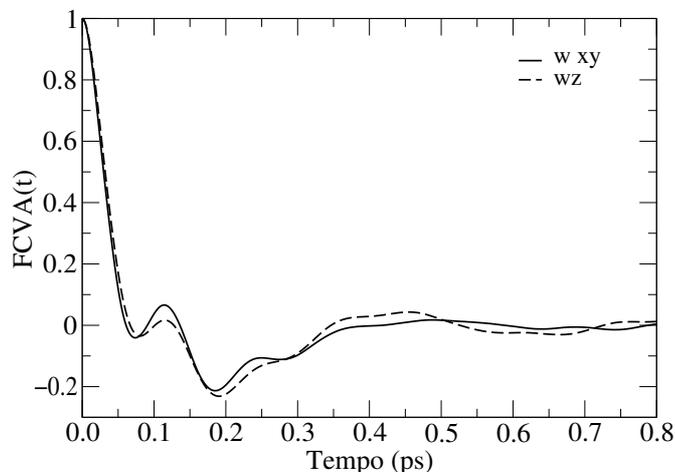


Figura 4.3: Funções de correlação das componentes da velocidade angular do ânion esquerdo.

$$D_R = \left(\frac{k_B T}{I} \right) \tau_w \quad (4.6)$$

onde τ_w é o tempo de correlação da velocidade angular.

$$\tau_w = \int_0^{\infty} C_w(t) dt \quad (4.7)$$

Pelas condições de equilíbrio térmico [2, 5]

$$\frac{k_B \cdot T}{I} = \langle w_0^2 \rangle \quad (4.8)$$

Substituindo na equação 4.6 obtemos

$$D_R = \langle w_0^2 \rangle \tau_w \quad (4.9)$$

Sendo assim, podemos obter o coeficiente de difusão rotacional através das funções de correlação da velocidade angular dos principais eixos de simetria. Tal coeficiente nos mostra que apesar de menos impedida, a rotação ao redor do eixo z (*spinning*) continua sendo mais lenta (D_R menor) que as rotações ao redor dos eixos x e y situados no plano do anel (*tumbling*). Isto sugere que a estrutura de solvatação modifica um pouco os movimentos rotacionais pois a constante de difusão rotacional ao redor das componentes x e y não é

o dobro da componente z como seria o esperado para movimentos rotacionais igualmente impedidos ($\tau_w^{xy} = \tau_w^z$) em ambas as direções.

Tabela 4.2: Tempos de correlação, constante de difusão rotacional e tempos de decaimento característico.

	Tempo de correlação (ps)	Constante de difusão rotacional ($\cdot 10^{-3} ps^{-1}$)	Tempo de decaimento característico (ps)
tumbling	0,006	7,96	20,95
spinning	0,009	5,77	28,87

Os coeficientes de difusão podem ser utilizados como uma medida da anisotropia da estrutura de solvatação. Um parâmetro de anisotropia rotacional é definido como [9]

$$\alpha = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \quad (4.10)$$

onde D_{\parallel} é o coeficiente de difusão rotacional ao redor do eixo z (*spinning*) e D_{\perp} é o coeficiente de difusão rotacional ao redor dos eixos x e y (*tumbling*).

Se a estrutura de solvatação afetasse igualmente os movimentos rotacionais dos principais eixos de simetria do ânion ($\tau_w^{xy} = \tau_w^z$), esperaríamos obter $\alpha = 0,5$, ou seja, uma estrutura de solvatação totalmente isotrópica acarretaria um movimento rotacional anisotrópico do ânion no qual as rotações dos eixos do plano do anel (*tumbling*) seriam muito mais rápidas do que a rotação do eixo z (*spinning*).

Por outro lado, valores de α próximo de 1 indicam que os movimentos dos diferentes eixos estão ocorrendo com semelhantes coeficientes de difusão, o que caracteriza um movimento rotacional isotrópico.

Para o sistema em estudo, o valor obtido para α é 0,72 o que indica uma maior isotropia para o movimento rotacional do ânion devido a uma leve anisotropia da estrutura da primeira camada de solvatação. Embora todas as moléculas de água ao redor do ânion estejam praticamente a mesma distância do centro de massa do ânion (estrutura isotrópica), as moléculas de água ligadas diretamente ao íon têm um tempo característico de residência (seção 3.3) similar aos tempos de decaimento característico ($\tau_0 = (6D)^{-1}$) dos movimentos rotacionais enquanto as águas acima e abaixo do plano do anel possuem tempo característico de residência bem inferior sendo trocadas

constantemente. Isto gera influências diferentes sobre os eixos de simetria provocando movimentos rotacionais mais isotrópicos do que o esperado pelos componentes do tensor de inércia.

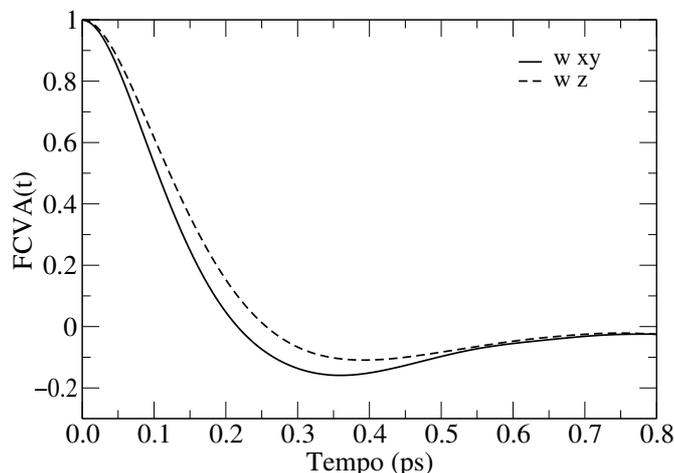


Figura 4.4: Funções de correlação das componentes da velocidade angular do C_4O_4 .

Para verificar como seriam tais movimentos na ausência de ligações de hidrogênio e confirmar a influência destas ligações nesses movimentos, foram realizadas simulações nas quais as cargas sobre os sítios do ânion foram zeradas. Nessa condição, as ligações de hidrogênio entre o C_4O_4 e as moléculas de água da primeira camada de solvatação, praticamente, deixam de ocorrer alterando bastante a estrutura da primeira camada de solvatação.

Como podemos observar na figura 4.4, na ausência de ligações de hidrogênio, os decaimentos são mais lentos e não há oscilações típicas de movimentos rotacionais altamente impedidos indicando uma grande redução no impedimento desses movimentos. As velocidades permanecem correlacionadas por um tempo aproximadamente 10 vezes maior e, conseqüentemente, os coeficientes de difusão rotacional são mais elevados (soluto pouco preso - Tabela 4.3).

Comparando os resultados obtidos na ausência e presença de ligações de hidrogênio (situação real) podemos notar um grande impedimento dos movimentos rotacionais do ânion esquadro em soluções aquosas causado pelas ligações de hidrogênio. A existência de impedimentos nas reorientações dos eixos de simetria já tinha sido observada experimentalmente por Ribeiro e colaboradores [10].

Tabela 4.3: Tempos de correlação, constante de difusão rotacional e tempos de decaimento característico para o C_4O_4 .

	Tempo de correlação (ps)	Constante de difusão rotacional ($\cdot 10^{-3} ps^{-1}$)	Tempo de decaimento característico (ps)
tumbling	0,046	59,5	2,80
spinning	0,085	53,5	3,11

Além disso, nas simulações com ausência de carga, a estrutura de solvatação é anisotrópica o que pode ser comprovado por um grande alargamento do primeiro pico da função de distribuição de pares do oxigênio da água e centro de massa do ânion; as moléculas acima e abaixo do plano se aproximam mais do centro de massa do que as moléculas que se encontram nas laterais. Essa anisotropia da estrutura de solvatação afeta de forma bem diferente os movimentos ao redor de cada eixo proporcionando um movimento rotacional mais isotrópico para o ânion indicado por um $\alpha = 0,90$.

A existência de ligações de hidrogênio também é a responsável pelo movimento libracionar do oxocarbono. Essas interações exercem um torque sobre o ânion que tendem a restaurar a sua orientação quando este tenta efetuar uma rotação. Quando mais intensos esses torques (constante de força maior) maior será a frequência dos modos libracionais do ânion. Tais frequências podem ser obtidas através da transformada de Fourier da função de correlação da velocidade angular do ânion.

Na Figura 4.5 podemos verificar que a frequência para o movimento libracionar perpendicular ao plano do anel (w_{xy}) é $65,5 \text{ cm}^{-1}$ enquanto que o movimento libracionar paralelo ao plano do anel (w_z) ocorre numa frequência de 72 cm^{-1} indicando que as ligações de hidrogênio exercem torque mais intensos no plano do ânion.

A frequência libracionar total pode ser igualmente obtida da função de correlação da velocidade angular total. Essa função pode ser obtida da combinação linear das funções de correlação normalizadas de suas componentes ponderadas pelo fator derivado das condições de equilíbrio térmico (equação 4.8).

O modelo proposto para o ânion em estudo, prevê uma frequência para o movimento libracionar (69 cm^{-1}) próximo da estimada experimentalmente (80 cm^{-1}) [10]. No entanto, ainda não foi verificada a existência de bandas

na região de 267 cm^{-1} em espectros experimentais.

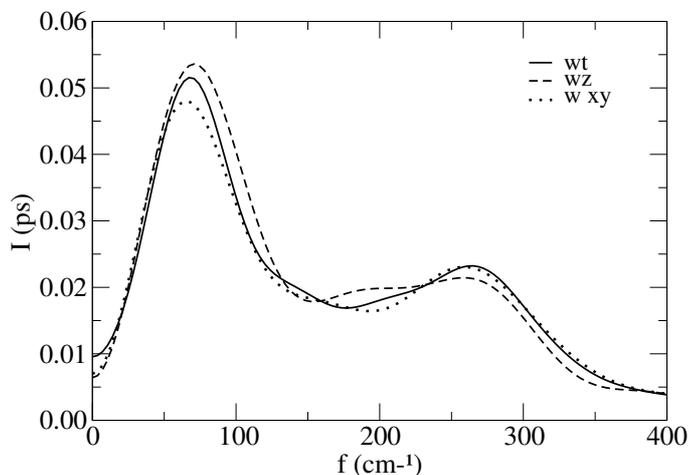


Figura 4.5: Transformada de Fourier da função de correlação da velocidade angular total e de suas componentes no plano xy e ao longo do eixo z.

Os movimentos reorientacionais de uma molécula podem também ser caracterizados com o auxílio das funções de correlação reorientacionais, $C(t)$, definidas por

$$C(t) = \langle P_l(u(t_0) \cdot u(t_0 + t)) \rangle \quad (4.11)$$

onde $u(t)$ é um vetor unitário que especifica a orientação de um eixo molecular no referencial do laboratório no instante t e P_l é a função de Legendre de ordem l . Para $l = 1$, a função de correlação determina aproximadamente a forma de um espectro IV. Por outro lado, $l = 2$ está relacionado com a parte de baixas frequências do espectro Raman. Sendo assim, os espectros IV e Raman determinam diferentes medidas de rotações moleculares [1, 3, 4, 11].

As funções de correlação C_1 e C_2 obtidas através da simulação para vetores no plano do anel e para o vetor ao longo do eixo z são mostradas na Figura 4.6.

Em tempos inferiores a $0,7 \text{ ps}$, o decaimento não é exponencial sendo a sua forma (Figura 4.6) dependente das propriedades inerciais das moléculas e das interações intermoleculares com as moléculas da vizinhança imediata do soluto.

No entanto, o espectro Raman de baixas frequências é caracterizado por uma lorentziana o que possibilita apenas a determinação da região com de-

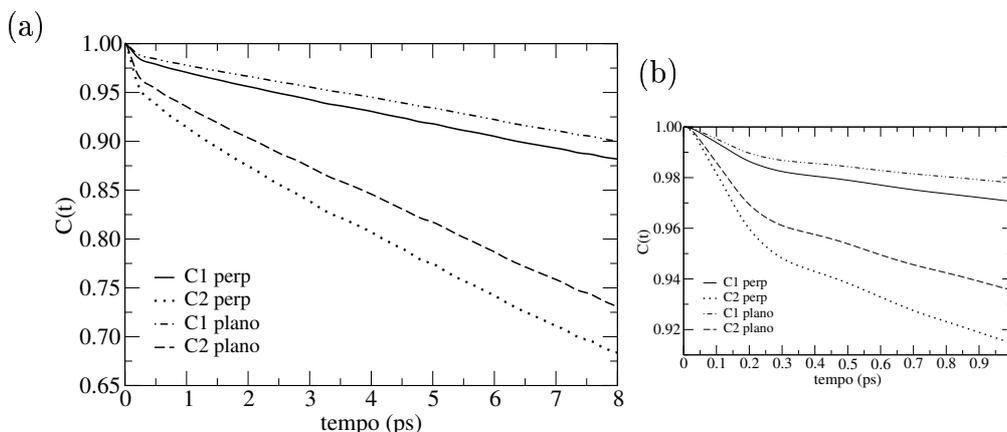


Figura 4.6: (a) Funções de correlação C_1 e C_2 para vetores no plano do anel e para o vetor ao longo do eixo z ; (b) Ampliação da região entre 0 e 1 ps.

caimento exponencial (tempos superiores a $0,7ps$) da função de correlação de ordem 2 [3].

Este decaimento exponencial indica uma reorientação Markoviana (um determinado passo depende apenas do passo anterior a ele [5]) e um regime de relaxação caracterizado por uma lei de decaimento simples [3]

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\tau_i^{-1} C_i(t) \quad (4.12)$$

onde τ_i é o tempo de relaxação do movimento.

O tempo de relaxação da função de correlação reorientacional correspondente a um determinado modo normal pode ser relacionado com a largura à meia altura da respectiva linha Raman devido ao fato dos movimentos reorientacionais causarem um alargamento das linhas no espectro Raman e IV [12].

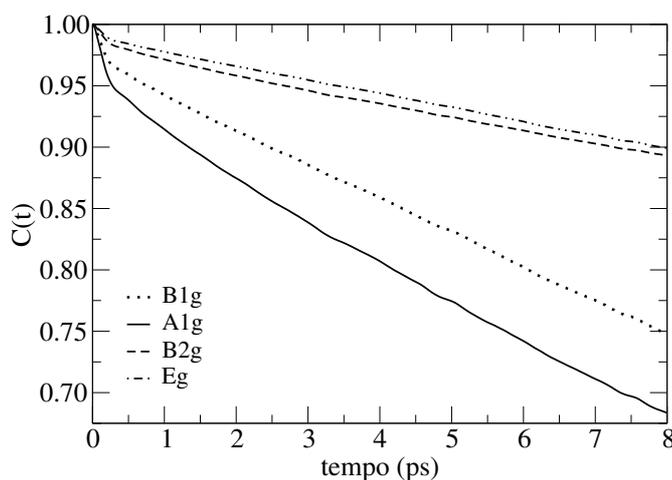
A função C_2 apresentada acima para o vetor orientado ao longo do eixo z (principal eixo de simetria) corresponde aos modos totalmente simétricos (A_{1g}). Em estudos de relaxação vibracional e reorientacional como fatores de alargamento de linhas na espectroscopia vibracional, Nafie e Peticolas [13] derivaram as expressões para os diversos modos normais (Tabela 4.4).

Estas funções são pouco usuais, mas como são resultantes das propriedades de simetria, permitem fazer previsões de resultados a serem medidos experimentalmente.

Tabela 4.4: Funções de correlação orientacional para os diferentes modos normais do ânion esquarato.

Simetria	$C(t) =$
A_{1g}	$\left\langle \frac{1}{2} \left\{ 3 [\mathbf{u}^z(0) \cdot \mathbf{u}^z(t)]^2 - 1 \right\} \right\rangle = \langle P_2 [\mathbf{u}^z(0) \cdot \mathbf{u}^z(t)] \rangle$
B_{1g}	$\left\langle [\mathbf{u}^x(0) \cdot \mathbf{u}^x(t)]^2 - [\mathbf{u}^x(0) \cdot \mathbf{u}^y(t)]^2 \right\rangle$
B_{2g}	$\left\langle [\mathbf{u}^x(0) \cdot \mathbf{u}^x(t)]^2 + [\mathbf{u}^x(0) \cdot \mathbf{u}^y(t)]^2 \right\rangle$
E_g	$\left\langle [\mathbf{u}^z(0) \cdot \mathbf{u}^z(t)] [\mathbf{u}^x(0) \cdot \mathbf{u}^x(t)] + \frac{1}{2} \left\{ 1 - [\mathbf{u}^z(0) \cdot \mathbf{u}^z(t)]^2 \right\} \right\rangle$

As funções de correlação reorientacionais obtidas por simulação para cada um desses modos estão na Figura 4.7 e os correspondentes tempos de relaxação obtidos nos ajustes daquelas funções se encontram na Tabela 4.5.

**Figura 4.7:** Funções de correlação orientacionais para os modos normais do ânion $C_4O_4^{2-}$.

No momento, há descrito na literatura [10], a largura à meia altura da banda referente ao modo vibracional ν_2 ($20,8 \text{ cm}^{-1}$ — respiro do anel) de simetria A_{1g} . O tempo de relaxação obtido por dinâmica (24,07 ps) corresponde a uma contribuição de $0,22 \text{ cm}^{-1}$ para a largura dessa banda.

Outra contribuição importante para o alargamento de bandas é a relaxação vibracional. Entre os diversos mecanismos de relaxação vibracional, a relaxação de fase (defasamento vibrational - *dephasing*) é o mecanismo

Tabela 4.5: Tempos de relaxação para as funções de correlação orientacionais.

modo	Tempo de relaxação (ps)
A_{1g}	24,07
B_{1g}	30,54
B_{2g}	83,33
E_g	83,41

dominante devido ao seu tempo de relaxação ser, geralmente, muito inferior aos tempos dos outros mecanismos. Sendo assim, a determinação dos tempos relacionados ao defasamento vibracional precisam ser estudados para uma análise mais completa das formas de linhas das bandas observadas no espectro Raman.

Diferenças entre valores experimentais e os determinados neste trabalho podem ocorrer pelo fato do tensor de polarizabilidade deste ânion depender da frequência de excitação [14, 15], o que não foi considerado na obtenção das expressões utilizadas para determinação das funções de correlação reorientacionais [13].

4.3 Relaxação Vibracional

Três mecanismos são responsáveis pela relaxação vibracional: relaxação de energia vibracional, transferência de energia ressonante e defasamento (*dephasing*) vibracional. Este último tem atraído considerável atenção tanto experimental quanto teórica. Na fase gasosa, é descrito como sendo resultante de uma série de colisões binárias vibracionalmente elásticas que alteram, de forma aleatória, a fase da função de onda vibracional [16]. Após ocorrer um número suficientemente grande de tais colisões, a fase não é mais correlacionada com seu valor inicial.

Em líquidos e sólidos, uma molécula está continuamente interagindo com outras e por isso, o processo de defasamento deve ser analisado com maior cautela. Este processo é resultante da oscilação da frequência vibracional causada pelo acoplamento dos movimentos vibracionais de uma molécula com os movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais de sua vizinhas e sua manifestação experimental mais direta é a forma das linha espectrais.

O entendimento do defasamento vibracional é importante por duas razões: primeiro, a investigação dos movimentos vibracionais fornece informações sobre a estrutura local e dinâmica de líquidos moleculares e, segundo, os estudos de relaxação rotacional por espectroscopia na região do infra-vermelho e Raman despolarizado sofrem influência desse processo que para ser eliminado precisa ser compreendido [17].

A função de correlação vibracional é obtida a partir de integração da equação do oscilador de Kubo, o qual considera um oscilador com frequência vibracional modulada aleatoriamente [18].

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{\langle Q(t)Q(0) \rangle}{\langle Q(0)^2 \rangle} & (4.13) \\ &= \exp[i(\omega_0 + \langle \omega \rangle)t] \cdot \left\langle \exp \left[- \int_0^t (t-t') \langle \Delta\omega_i(t') \cdot \Delta\omega_i(0) \rangle dt' \right] \right\rangle \end{aligned}$$

onde $\langle \Delta\omega_i(t') \cdot \Delta\omega_i(0) \rangle = \chi(t)$ é a função de correlação das flutuações da frequência vibracional do modo normal i .

A forma de linha da banda Raman isotrópica é dada pela transformada de Fourier da equação 4.13. O termo $\omega_0 + \langle \omega \rangle$ representa a frequência em que a banda se encontra centrada e a forma da banda depende do segundo exponencial [18].

Se a flutuação da frequência vibracional é lenta, $\chi(t)$ não decai apreciavelmente, podendo ser aproximada pelo seu valor inicial — $\chi(0) = \langle \Delta\omega(0)^2 \rangle$ — e a segunda exponencial da equação 4.13 se torna uma função gaussiana cuja largura depende apenas do desvio médio quadrático da flutuação da frequência vibracional. Se a flutuação da frequência vibracional é rápida, $\chi(t)$ decai rapidamente a zero, e o limite de integração no segundo exponencial pode ser estendido ao infinito. Neste caso, resulta numa função exponencial — $\exp(-\langle \Delta\omega(0)^2 \rangle \cdot \tau_c \cdot t)$ — onde τ_c é o tempo de relaxação das flutuações [18].

$$\tau_c = \left(\langle \Delta\omega(0)^2 \rangle \right)^{-1} \int_0^\infty \langle \Delta\omega_i(t) \cdot \Delta\omega_i(0) \rangle dt \quad (4.14)$$

A forma de linha é uma lorentziana cuja largura a meia altura é dada por $\Delta\nu_{1/2} = (2\pi c\tau_v)^{-1}$. Portanto, no limite de flutuação rápida, a forma de linha depende tanto da distribuição de frequências vibracionais quanto da razão de modulação dada por τ_c [18].

No modelo citado acima, não está envolvido o cálculo de $C_v(t)$ ou $\chi(t)$ a partir de um modelo teórico para a fase líquida. Teoria de resposta linear

via Teorema da Flutuação-Dissipação é usada para se calcular a flutuação da frequência vibracional a partir de um potencial de interação assumido. A mesma expressão (equação 4.13) é obtida por um tratamento quântico de uma molécula diatômica, com o desvio instantâneo de frequência vibracional dado por:

$$w_i(t) = -f (2\mu^2\omega_0^3)^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_{Q=0} + (2\mu\omega_0)^{-1} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i^2} \right)_{Q=0} + (2\mu\omega_0)^{-1} \left(\sum_{j \neq i} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q=0} \quad (4.15)$$

onde f é a constante de anarmonicidade, ω_0 é a frequência vibracional na fase gasosa e μ é a massa reduzida do oscilador. O potencial V (potencial de acoplamento) acopla graus de liberdade vibracionais, translacionais e rotacionais; portanto, depende do tempo [18].

A função de correlação das flutuações da frequência vibracional é expressa, então, como uma função de correlação de forças sobre a coordenada vibracional, e as várias teorias se diferenciam pelo modelo assumido para o cálculo dessas funções de correlação [18].

Outra contribuição em $\omega_i(t)$ deve-se ao acoplamento vibração-rotação intramolecular [18]. De fato, estamos interessados em efeitos de correlação entre relaxação vibracional e reorientacional, mas resultantes dos potenciais de interação intermolecular. Assim, esta contribuição intramolecular não será considerada.

Simulação de defasamento vibracional por dinâmica molecular de moléculas rígidas também se fundamenta na equação 4.15 mas, para o cálculo da flutuação da frequência vibracional, é necessário um potencial de acoplamento entre os graus de liberdade vibracional, translacional e rotacional. Neste sentido, o próprio potencial de interação para a simulação dos movimentos translacionais e rotacionais pode ser usado, desde que seja considerada a projeção das forças ao longo da direção da coordenada normal de interesse [18].

Pode parecer paradoxal que a partir de simulações puramente clássicas onde as moléculas são rígidas seja possível obter informações sobre as formas de linhas vibracionais. No entanto, a Teoria de Perturbação permite relacionar as formas de linha às propriedades estáticas e dinâmicas do potencial intermolecular o qual pode ser obtido durante a simulação [19].

Hynes e Bruhl [20], em estudos de tempo de relaxação vibracional por simulação de dinâmica molecular, empregaram a teoria de Landau-Teller para

calcular a fricção vibracional devido às forças exercidas pelo solvente sobre os diferentes modos vibracionais do soluto. Através dessa teoria, é possível determinar o tempo (τ) e a constante (k) de relaxação vibracional.

$$\tau = k^{-1} \quad e \quad k = \frac{(\mu\hbar\omega_0)^{-1}}{1 + \exp(-\beta\hbar\omega_0)}\xi(\omega_0) \quad (4.16)$$

onde μ é a massa reduzida e $\xi(\omega)$ é

$$\xi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos(\omega t) \langle \delta F(0) \delta F(t) \rangle \quad (4.17)$$

$\delta F = F - \langle F \rangle$ é a flutuação das forças exercidas sobre o modo vibracional do soluto.

Sendo assim, iniciamos nossa análise dos mecanismos de relaxação através de funções de correlação de flutuação das forças (FCFF) sobre o modo de respiro do anel. Para isso, utilizamos as forças sobre os sítios durante a simulação e o deslocamento atômico dos átomos do ânion obtidos no cálculo quântico de análise vibracional para o respectivo modo normal.

Como as forças surgem de diferentes tipos de interações entre soluto e solvente, separamo-as em forças originadas de interações coulômbicas e Lennard-Jones para estudar a contribuição relativa de cada tipo de interação (Figura 4.8).

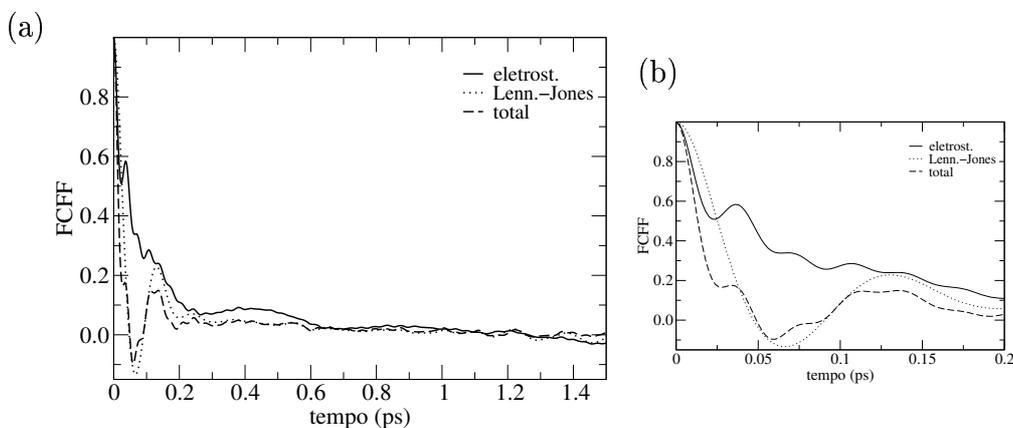


Figura 4.8: (a) Funções de correlação de flutuação das forças sobre o modo de respiro do anel do ânion $C_4O_4^{2-}$; (b) Ampliação da região entre 0 e 0,2 ps

A contribuição das interações coulômbicas para a flutuação da força total é reduzida para tempos superiores a $0,04 \text{ ps}$ a partir de onde a flutuação na força total passa a ser muito semelhante às flutuações das forças originadas de interações tipo Lennard-Jones. Esse comportamento pode ser associado a uma menor variação das forças eletrostáticas que por ser uma interação de longa distância leva em conta a distribuição das moléculas de solvente mais afastadas do ânion. O efeito de determinadas moléculas pode ser mais facilmente cancelado por um efeito oposto de um segundo conjunto de moléculas anulando uma possível flutuação na força coulômbica sobre o ânion.

Por outro lado, as oscilações presentes na função de correlação de flutuação das forças originadas pelas interações tipo Lennard-Jones, são causadas devido as moléculas de água na primeira camada de solvatação estarem muito próximas do ânion. O mínimo no potencial de Lennard-Jones é correspondente a uma distância de $3,4 \text{ \AA}$ entre os sítios de oxigênio da água e do ânion. No entanto, pela função de distribuição de pares entre esses sítios temos que eles se encontram a uma distância média de apenas $2,6 \text{ \AA}$, ou seja, no líquido, as moléculas de água e o ânion estão a uma distância na qual pequenas variações causam alterações muito grandes no potencial de Lennard-Jones e conseqüentemente flutuações rápidas nas forças (Figura 4.9).

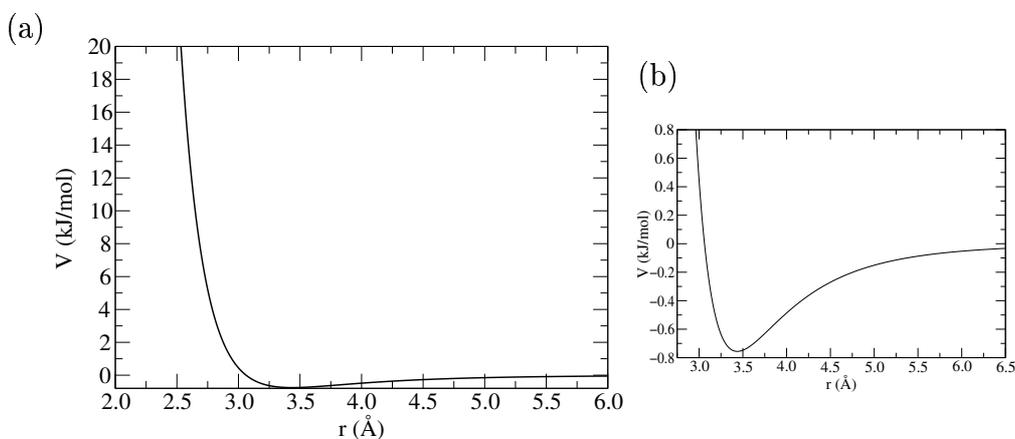


Figura 4.9: (a) Potencial de Lennard-Jones entre os sítios de oxigênios da água e do ânion; (b) Ampliação da região entre $2,75$ e $6,5 \text{ \AA}$.

No complexo modelado por Hynes e Bruehl [20], comportamento semelhantes foi observado para as ligações de hidrogênio: forças coulômbicas exercendo uma influência significativa na deformação angular da ligação de hidrogênio mas para o estiramento simétrico, a função dessa forças era induzir

a configuração do solvente enquanto as forças não-eletrostáticas (Lennard-Jones) de curto alcance governavam o tempo de relaxação vibracional.

Sendo assim, o regime de modulação rápido observado experimentalmente [10] é causado por uma rápida flutuação das forças exercidas pelo solvente no ânion originada principalmente pelas interações não-eletrostáticas de curto alcance devido à fatores estruturais da cavidade de solvente. Além disso, essa flutuação das forças é a fonte do defasamento vibracional o qual iremos estudar num aprofundamento desta análise.

Referências Bibliográficas

- [1] Landanyi, B. M.; Skaf, M. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 335.
- [2] Rahman, A.; Stillinger, F. H. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*,.
- [3] Madden, P. A. Simulation of Properties of Spectroscopic Interest. In *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, Vol. Course XCVII; di Fisica, S. I., Ed.; Oxford: Bologna-Italia, 1986.
- [4] McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*; Harper & Row: , 1976.
- [5] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: New York, 1992.
- [6] Impey, R. W.; Madden, P. A.; McDonald, I. R. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5071.
- [7] Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157.
- [8] Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*; Academic Press: , 2nd ed.; 1990.
- [9] Wakai, C.; Saito, H.; Matubayasi, N.; Nakahara, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1462.
- [10] Ribeiro, M. C. C.; de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. *Chem. Phys.* **1997**, *217*, 71.
- [11] Katō, T.; Takenaka, T. *Mol. Phys.* **1985**, *54*, 1393.
- [12] Asthana, B. P.; Kiefer, W. Vibrational Line Profile and Frequency Shift Studies by Raman Spectroscopy. In *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 20; Doring, J. R., Ed.; Elsevier: New York, 1993.
- [13] Nafie, L. A.; Petcolas, W. L. *J. Chem. Phys.* **1972**, .

- [14] Iijima, M.; Udagawa, Y.; Ito, M. *Chem. Phys.* **1975**, *9*, 229.
- [15] Takahashi, M.; Kaya, K.; Ito, M. *Chem. Phys.* **1978**, *35*, 293.
- [16] Oxtoby, D. W.; Levesque, D.; Weis, J. J. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5528.
- [17] Oxtoby, D. W. *Adv. Chem. Phys.* **1979**, *40*, 1.
- [18] Ribeiro, M. C. C. *Formas de Linha em Espectroscopia Raman de Líquidos*, Thesis, Universidade de São Paulo - Instituto de Química, 1995.
- [19] Westlund, P. O.; Lynden-Bell, R. M. *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 1541.
- [20] Bruehl, M.; Hynes, J. T. *Chem. Phys.* **1993**, *175*, 205.

Capítulo 5

Fatores de Influência na Simulação

5.1 Influência das Cargas sobre os Sítios do Ânion $C_4O_4^{2-}$

A distribuição de carga eletrônica em moléculas possui uma estreita relação com diversos conceitos químicos importantes como reatividade, interações intra e intermoleculares, similaridade molecular, topologia molecular, etc [1]. Existem vários métodos propostos para particionar a densidade eletrônica total entre os átomos constituintes da molécula. Como resultado deste particionamento, surge um conjunto de cargas atômicas, centradas nos átomos, com a finalidade de reproduzir o comportamento da densidade eletrônica total.

Como as cargas parciais sobre os sítios pode influenciar o comportamento do ânion durante a simulação, realizamos um estudo da variação nas cargas dos sítios do ânion obtidas através de cálculos quânticos, por diferentes métodos, para uma mesma geometria previamente otimizada com uma base 6-31G(d,p) (Tabela 5.1).

Os valores obtidos para as cargas de Mulliken e CHELP são um pouco superiores aos utilizados na simulação (Tabela 2.1). Por outro lado, as cargas obtidas pelo método CHELPG são um pouco inferiores. Mesmo assim, a carga sobre os sítios de oxigênio ainda é maior do que a obtida por cálculos quânticos para o ânion rodeado por 12 águas e por 18 águas ($0.80e$). As cargas de Bader são as mais elevadas e provavelmente causariam uma estruturação

Tabela 5.1: Cargas sobre os sítios do ânion $C_4O_4^{2-}$ obtidas em cálculos HF com base 6-31G(d,p)

Sítios	Mulliken	CHELP	CHELPG	Bader
<i>C</i>	0,3841	0,3846	0,3321	0,9852
<i>O</i>	-0,8841	-0,8846	-0,8321	-1,4880

muito maior na camada de solvatação.

Para comparação, calculamos essas cargas em nível B3LYP/6-31++G** da teoria do funcional de densidade (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Cargas sobre os sítios do ânion $C_4O_4^{2-}$ obtidas a nível B3LYP/6-31++G** da teoria do funcional de densidade.

Sítios	Mulliken	CHELP	CHELPG
<i>C</i>	0,2991	0,2621	0,2914
<i>O</i>	-0,7991	-0,7621	-0,7914

Todos os valores obtidos são inferiores aos respectivos valores calculados com o método Hartree-Fock e aos utilizados na simulação. Em relação a geometria otimizada, a teoria do funcional de densidade prevê melhor o comprimento da ligação $C—O$ (1,263 Å) enquanto que o Hartree-Fock faz uma previsão mais próximo do comprimento de ligação $C—C$ (1,465 Å).

Alguns cálculos descritos na literatura [2, 3] mostram cargas bem inferiores para sítios do ânion. Leibovicci [3] com o método semi-empírico MINDO/2 obteve dois conjuntos de cargas. As cargas totais (0,822e para os oxigênios e 0,321e para os carbonos) são próximas as obtidas em nossos cálculos Hartree-Fock com o método CHELPG e as cargas π são próximas as descritas por Herndon [2] através da teoria de estrutura ressonante.

Com o objetivo de estudar as possíveis alterações nos resultados causadas por essas cargas e verificar se estávamos obtendo uma cavidade muito estruturada devido as cargas utilizadas serem altas, realizamos simulações semelhantes às primeiras utilizando o modelo de cargas descrito por Herndon [2].

Nas funções de distribuição de pares foi observado um deslocamento dos picos de $0,1 \text{ \AA}$ para distâncias maiores (Figura 5.1). No entanto, o número de sítios relacionados a cada pico não foi alterado.

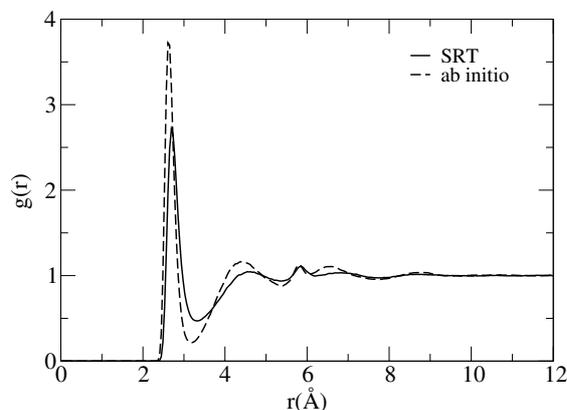


Figura 5.1: Funções de distribuição de sítios de oxigênio da água ao redor de sítios de oxigênio do ânion para os dois modelos de cargas utilizados para o ânion.

A ocorrência de picos mais largos e não tão bem definidos, indicam uma menor estruturação da camada de solvatação quando as cargas parciais sobre os sítios do ânion são reduzidas. Com o modelo em que as cargas são maiores (*ab initio*), a função de distribuição de pares retorna a valores mais próximos de zero antes de iniciar o pico seguinte, indicando que temos camadas de sítios mais bem definidas ao redor do íon oxocarbono com uma diminuição na ocorrência de troca de moléculas entre duas camadas sucessivas.

Uma menor estruturação da camada de solvatação também pode ser observada através da redução na quantidade de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os oxigênios do ânion (Figura 5.2).

Com a redução nas cargas parciais, ocorre um aumento na quantidade de vezes que o oxigênio do ânion aparece com apenas duas ligações de hidrogênio com uma conseqüente redução nas quantidades de vezes em que aparece ligado a três ou quatro águas. A diminuição nas cargas parciais sobre os sítios reduz a atração coulômbica entre os sítios do ânion e da água, diminuindo as interações e, conseqüentemente, tornando a estrutura da cavidade de solvente menos rígida.

Essa menor rigidez da camada de solvatação permite que as velocidades do centro de massa do ânion permaneçam correlacionadas por um tempo maior

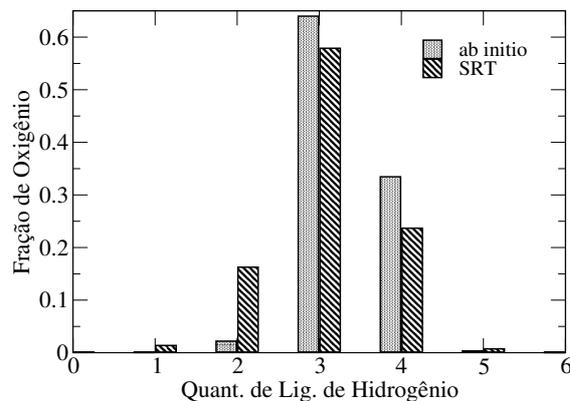


Figura 5.2: Estimativa do número de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do ânion esquarato e a água para os dois modelos de cargas utilizados para o ânion.

o que pode ser observado no decaimento mais lento da FCV (Figura 5.3). A diminuição das oscilações é uma consequência direta da redução das ligações de hidrogênios.

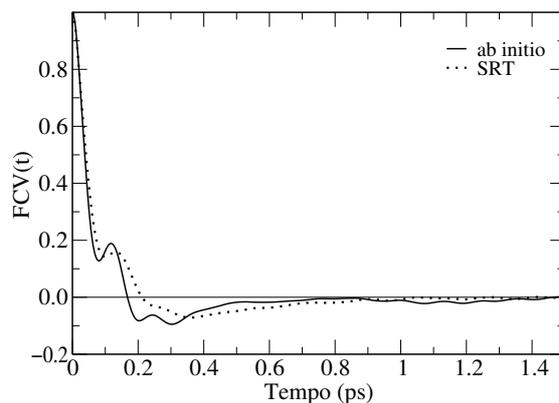


Figura 5.3: Funções de correlação das velocidades do centro de massa do íon esquarato para os dois modelos de cargas utilizados para o ânion.

Com menos oscilações e menor inversão de direção das componentes da velocidade do centro de massa, o ânion descrito pelo modelo SRT (cargas parciais menores nos sítios) possui um coeficiente de difusão maior ($0,75 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) do que o obtido para o ânion com o outro modelo ($0,55 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e a frequência característica do modo translacional sofre um deslocamento para frequência mais baixa (28 cm^{-1}).

As funções de correlação das componentes da velocidade angular apresentam um comportamento semelhante das FCV do centro de massa: decaimento mais lento e oscilações menos intensas para o modelo com cargas menores. Essas alterações indicam um movimento rotacional menos impedido ($D_R = 2,11 \cdot 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ para a componente do eixo z e $D_R = 3,37 \cdot 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ para as componentes do plano do anel). Além disso, comparando as figuras 4.3 e 5.4 podemos observar que as diferenças entre as FCVA da componente ao longo do eixo z e das componentes do plano do anel são menores para o modelo derivados da teoria de estrutura ressonante. Sendo assim, uma estrutura menos rígida para a cavidade exerceria uma influência mais isotrópica no movimento rotacional do ânion ($\alpha=0,63$).

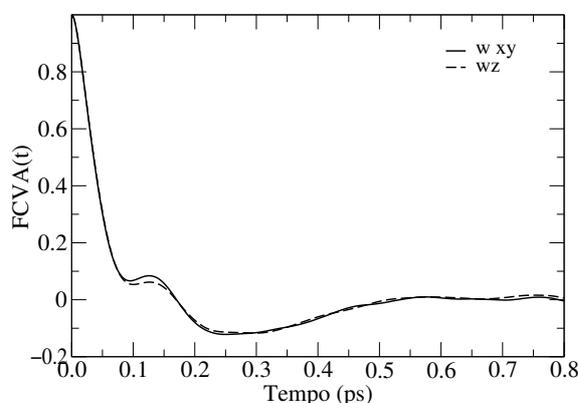


Figura 5.4: Funções de correlação das componentes da velocidade angular do ânion esgarçado descrito pelo modelo SRT

Essa influência isotrópica também é identificada por frequências iguais para o movimento libracional no plano do anel e perpendicular a este plano ($49,5 \text{ cm}^{-1}$). No entanto, esta frequência é inferior a determinada experimentalmente [4]. A frequência libracional obtida com o modelo derivado de cálculos *ab initio* é mais próxima do valor experimental e por isso acreditamos que represente melhor o sistema em estudo.

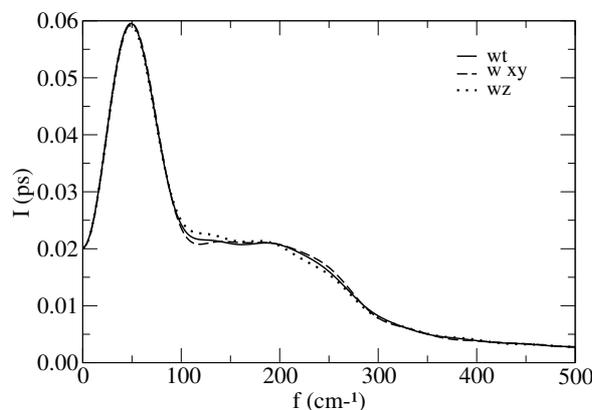


Figura 5.5: Transformada de Fourier das funções de correlação das componentes da velocidade angular do ânion esquarato descrito pelo modelo SRT

5.2 Influência do Tamanho da Caixa de Simulação

O tamanho da caixa de simulação é determinado pela quantidade de moléculas a ser simulada visto que a densidade da solução deve ser mantida. Uma quantidade reduzida de moléculas leva a uma caixa pequena na qual podem ocorrer efeitos de fronteira decorrentes da condição periódica de contorno. Por outro lado, um número elevado de moléculas torna a simulação muito cara computacionalmente.

Uma caixa de simulação com 108 moléculas (107 moléculas de água e um íon) é pequena comparada com a diagonal do íon oxocarbono. Simulações com este número de moléculas apresentaram problemas na manutenção da temperatura em 298° C. Em simulações com 256 e 500 moléculas sendo um íon e o restante água, obtém-se a conservação de energia desejada e a temperatura constante ao longo das 100 trajetórias geradas.

As funções de distribuição de pares e as funções de correlação de velocidades não apresentam alterações ao aumentarmos o número de moléculas de água o que nos indica que os efeitos de fronteira não estão presentes nas simulações com 256 moléculas.

A estimativa da quantidade de ligações de hidrogênio do íon com moléculas de água não é alterada para o modelo derivado da SRT. Para o outro modelo (cargas maiores), observa-se um aumento na quantidade de ligações de hidrogênio quando há mais moléculas de água presente (Figura 5.6). Nes-

te caso, vemos que para cargas mais elevadas, as interações mais distantes tornam-se importantes sendo necessário o uso de caixa de simulação maiores.

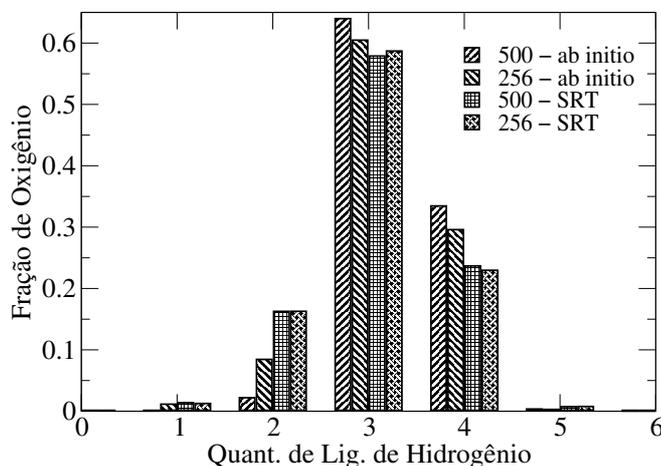


Figura 5.6: Estimativa do número de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do oxocarbono e a água para diferentes tamanhos de caixa de simulação.

Pequenas diferenças também são observadas nos valores calculados para o coeficiente de difusão. Entretanto, as diferenças estão dentro do erro estimado.

5.3 Influência da Inclusão do Contra-íon na Simulação

Todos os cálculos apresentados até o momento corresponde à condição de diluição infinita visto que em nenhum momento consideramos a existência do contra-íon do ânion $C_4O_4^{-2}$. No entanto, a utilização da condição periódica de contorno faz com que esta interpretação não seja completamente correta.

Para estudar a influência da inclusão do contra-íon na simulação, trocamos duas moléculas de água por dois cátions Li^+ e realizamos novas simulações com 500 moléculas. A utilização da caixa com este número de moléculas foi necessária por possuímos três íon em solução o que causa modificações na estrutura da água em diferentes pontos tornando maior a possibilidade de ocorrer efeitos de fronteira.

Com estas simulações, não foram observadas alterações nas funções de

distribuição de pares envolvendo os sítios do oxocarbono indicando que a presença do cátion não interfere na estrutura de solvatação proposta.

Nas funções de distribuição de pares dos Li^+ em relação a todos os outros tipos de sítios presentes (Figura 5.7), podemos notar que esses cátions estão bem distantes do oxocarbono (cerca de 10 Å) e embora sua posição em relação ao oxocarbono varie bastante, em nenhuma das 100 trajetórias esses cátions se encontram no interior da primeira camada de solvatação.

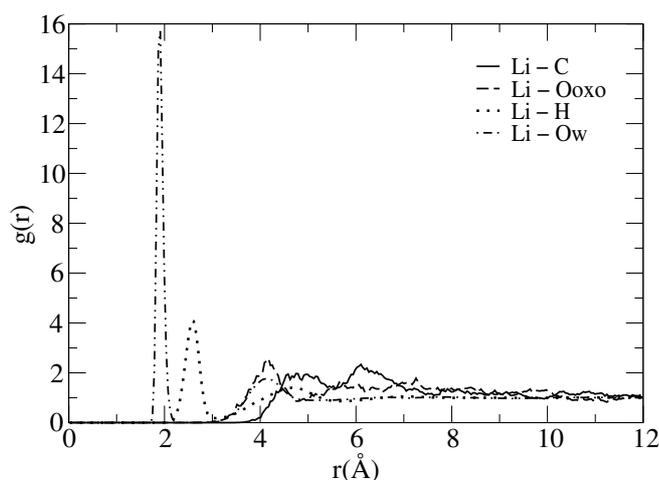


Figura 5.7: Funções de distribuição de pares para o cátion Li^+ .

Em média esses cátions Li^+ se encontram rodeados por uma primeira camada de água bem definida (pico $g_{LiO_w}(r)$ retorna a zero) constituída por 4 moléculas de água distantes a 1,91 Å. Dados experimentais disponíveis na literatura [5] fornecem uma distância $Li^+—O$ de 1,90–2,28 Å e números de coordenação variando de 3–7 dependendo da concentração do íon e da metodologia empregada. Em cristais de $LiHC_4O_4 \cdot H_2O$, Semmingsen [6] também encontrou uma coordenação tetraédrica para o cátion Li^+ (dois átomos oxigênicos do ânion e duas moléculas de água).

Na análise das ligações de hidrogênio, ocorreu um leve aumento na quantidade de vezes em que o oxigênio do oxocarbono faz duas ligações e uma redução na porcentagem de vezes em que faz três ligações de hidrogênio o que pode ser causado por uma competição entre os íons oxocarbono e lítio pelas águas.

Nenhuma alteração significativa ocorreu no coeficiente de difusão e nas funções de correlação.

Referências Bibliográficas

- [1] Guadagnini, P. H. *Cargas Atômicas e Energias de Elétrons Internos*, Thesis, Instituto de Química, 2000.
- [2] Herndon, W. C. *J. Mol. Struct.* **1983**, *103*, 219.
- [3] Leibovicci, C. *J. Mol Struct.* **1972**, *13*, 185.
- [4] Ribeiro, M. C. C.; de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. *Chem. Phys.* **1997**, *217*, 71.
- [5] Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157.
- [6] Semmingsen, D. *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1976**, *30*, 808.

Capítulo 6

Conclusões

O íon esquarato em solução foi estudado por simulação computacional pela primeira vez. Análises pormenorizadas de estrutura, distribuição de ligações de hidrogênio e dinâmica foram realizadas usando dois conjuntos de cargas obtidos por métodos quânticos. Os efeitos do tamanho do sistema simulado, bem como a influência dos cátions Li^+ sobre as propriedades de interesse foram também investigadas.

Os resultados obtidos para a estrutura de solvatação correspondem as expectativas de Ribeiro e colaboradores [1]: o íon $C_4O_4^{2-}$ em movimento libracional preso em uma cavidade de solvente constantemente formada e rompida.

Através das funções de distribuições de pares entre os sítios do ânion e da água foi possível propor uma estrutura para a cavidade de solvente. Tal estrutura foi também analisada através de cálculos quânticos que indicaram que ela é estável e que as cargas utilizadas nos sítios do ânion praticamente não sofrem alterações quando em solução. Esses cálculos também indicaram a ocorrência de distorções do plano do anel quando em solução aquosa. Essas distorções causariam pequenas elevações na energia para o ânion no estado gasoso mas em solução aquosa essas distorções ocorrem naturalmente proporcionando uma redução na energia.

Distribuições da quantidade de ligações de hidrogênio entre o ânion e moléculas de água mostram que na maioria dos casos, cada oxigênio do ânion está ligados a três (64%) ou a quatro (33%) moléculas de água. Tais moléculas de água permanecem na primeira camada de solvatação do ânion por tempos longos e estão ligadas, em média, a uma molécula de água a menos do que se estivessem na água pura. Ainda na primeira camada de solvatação, existem

mais seis moléculas de água que não se encontram diretamente ligadas ao ânion permanecendo nesta camada de solvatação por tempos curtos. Em relação a estrutura da água, temos que as moléculas de água que se encontram fora da primeira camada de solvatação se encontram estruturadas de forma semelhante à água pura. A estrutura da segunda camada de solvatação sofre apenas pequenas influências do ânion. A partir desse ponto, a água parece se comportar como água pura.

Movimentos oscilatórios do íon preso nessa estrutura de solvatação causam oscilações nas funções de correlação de velocidades. Oscilações menos intensas na função de correlação das projeções da velocidade ao longo do eixo perpendicular ao plano do anel indicam um movimento menos impedido nessa direção, levando a um maior coeficiente de difusão nesta direção do que na direção do plano do anel.

A cavidade também influencia o movimento rotacional. Pelo momento de inércia, há a tendência de rotações dos eixos x e y serem duas vezes mais rápida do que a rotação ao redor do eixo z . No entanto, dentro da cavidade de água, a rotação do eixo z é menos impedida, permanecendo correlacionada por um tempo maior, tornando seu coeficiente de difusão rotacional superior à metade do coeficiente dos demais eixos. Embora a rotação do eixo z continue sendo mais lenta do que a dos eixos x e y , a diferença entre elas não é tão grande quanto esperada pelos componentes do tensor de inércia.

A partir da transformada de Fourier da função de correlação da velocidade angular total foi possível determinar uma frequência libracional (69 cm^{-1}) próximo da estimada experimentalmente (80 cm^{-1}) [1].

Os movimentos rotacionais também foram caracterizados por funções de correlação envolvendo vetores unitários ao longo do eixo z e das diagonais do plano do anel (eixos x e y). Como o tempo de relaxação dessas funções está associado a largura, à meia altura, de bandas no espectro Raman, foi possível fazer algumas previsões de resultados que podem ser medidos experimentalmente. Para o modo vibracional ν_2 (respiro do anel) de simetria A_{1g} Ribeiro e colaboradores [1] obtiveram uma banda cuja largura à meia altura é de $20,8\text{ cm}^{-1}$. O valor determinado para o tempo de relaxação orientacional relacionado com esse modo normal foi de $24,07\text{ ps}$.

Em um estudo a parte sobre diferentes tipos de cargas calculadas com dois níveis de cálculos diferentes, obtivemos cargas muito próximas as utilizadas na dinâmica (carga descrita na literatura por Puebla e Ha [2]). Estas seriam intermediárias às obtidas por cálculo *ab initio* e teoria do funcional de densidade. Entre as obtidas por cálculo *ab initio* os valores das cargas

utilizadas na simulação ficam entre as cargas de Mulliken e CHELPG.

Em simulações com um conjunto de cargas derivadas da teoria de estrutura ressonante [3], obtivemos uma estrutura semelhante para a primeira camada de solvatação. No entanto, essa estrutura não é tão rígida quanto a construída com o outro modelo. Como as cargas sobre os sítios são menores há o enfraquecimento das interações entre o ânion e as moléculas de água, reduzindo a quantidade de ligações de hidrogênio e consequentemente aumentando o coeficiente de difusão e diminuindo as librações do ânion.

Com a redução do tamanho da caixa de simulação, devido a redução no número de moléculas a serem simuladas, praticamente não há alterações dos resultados obtidos com o modelo SRT. No entanto, com o modelo *ab initio*, ocorre uma pequena alteração na quantidade de ligações de hidrogênio e coeficiente de difusão do ânion. Como as cargas são mais elevadas neste modelo, as interações mais distantes tornam-se importantes sendo necessário o uso de uma caixa de simulação maior.

A inclusão de cátions Li^+ na simulação praticamente não causou alterações dos resultados obtidos sem o contra-íon, possivelmente por este em nenhum momento se aproximar da camada de solvatação do ânion. A pequena redução na quantidade de ligações de hidrogênio do ânion com a água pode ser causada por uma competição entre os íons oxocarbono e lítio pelas águas.

6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

1. Estudo da orientação das moléculas de água ao redor do ânion.

A distribuição angular das moléculas de água ao redor do ânion (ânion— $H—O_w$) pode ser determinada experimentalmente através de medidas de difração de nêutrons [4]. Em dinâmica molecular, a distribuição dos $\cos\theta$ em função da distância r entre a molécula de água e o ânion pode mostrar a extensão na qual o íon afeta a orientação das moléculas de água ao seu redor. Normalmente, o ângulo θ é definido como o ângulo entre o momento de dipolo da água e o vetor unitário ao longo da distância do centro de massa do ânion e o oxigênio da água [5–7]. Com esta análise poderíamos definir melhor a orientação dos hidrogênios que não estão ligados diretamente ao ânion e verificar se há grandes variações em torno da orientação média proposta.

Projeções dos átomos de oxigênio das moléculas de água no plano xy do ânion, indicariam variações nos ângulos diedros $H - O_{oxo} - C_1 - C_2$ assim como a ocorrência de posições preferenciais para as moléculas de água que se encontram acima e abaixo do plano.

2. Estudo das funções de correlação temporal para as moléculas de água decompostas em águas na primeira camada de solvatação e águas mais afastadas.

A decomposição do efeito total de íons sobre a estrutura da água em contribuições de sub-sistemas menores, não acessíveis experimentalmente, é necessário para a interpretação de propriedades macroscópicas de soluções aquosas a nível molecular [8].

Tratamento semelhante poderia ser feito para os coeficientes de difusão onde poderíamos verificar se o ânion e as moléculas de água que formam a cavidade possuem difusão semelhante.

3. Análise da distribuição dos parâmetros do critério de ligações de hidrogênio.

Uma análise desses parâmetros pode revelar tendência na formação das ligações de hidrogênio. Cummings e colaboradores [7] observaram formação de ligações de hidrogênio mais “ideais” (mais curtas e mais lineares) na primeira camada de solvatação de cátions grandes comparadas com aquelas na água pura.

4. Aprofundamento da análise de mecanismos de relaxação vibracional

Três mecanismos são responsáveis pela relaxação vibracional: relaxação de energia vibracional, transferência de energia ressonante e defasamento vibracional (*dephasing*). Este último tem atraído considerável atenção tanto experimental quanto teórica e seu entendimento é importante por duas razões: primeiro, a investigação dos movimentos vibracionais fornece informações sobre a estrutura local e dinâmica de líquidos moleculares e, segundo, os estudos de relaxação rotacional por espectroscopia na região do infra-vermelho e Raman despolarizado sofrem influência desse processo que para ser eliminado precisa ser compreendido. [9]

5. Análise das componentes de força em pares $C - O$ alternados.

O ânion esquarato tem um momento dipolar zero mas, como a energia de distorção é baixa, é possível que o momento de dipolo flutue em torno de zero na direção perpendicular ao plano. Uma análise das componentes de força em pares $C - O$ alternados poderiam auxiliar na análise dessas distorção/flutuação do momento de dipolo.

6. Análise da dependência do tensor de polarizabilidade do íon esquarato com a frequência de excitação do laser.

Essa dependência não foi considerada na obtenção das expressões para as funções de correlação orientacional por Nafie e Peticolas [10] o que pode estar interferindo nos resultados obtidos.

Referências Bibliográficas

- [1] Ribeiro, M. C. C.; de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. *Chem. Phys.* **1997**, *217*, 71.
- [2] Puebla, C.; Ha, T.-K. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1986**, *137*, 171.
- [3] Herndon, W. C. *J. Mol. Struct.* **1983**, *103*, 219.
- [4] Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157.
- [5] Heinzinger, K.; Vogel, P. C. *Z. Naturforsch.* **1976**, *31 a*, 463.
- [6] Szász, G. I.; Heinzinger, K.; Riede, W. O. *Z. Naturforsch.* **1981**, *36 a*, 1067.
- [7] Slusher, J. T.; Cummings, P. T. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3818.
- [8] Szász, G. I.; Heinzinger, K.; Riede, W. O. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1056.
- [9] Oxtoby, D. W. *Adv. Chem. Phys.* **1979**, *40*, 1.
- [10] Nafie, L. A.; Peticolas, W. L. *J. Chem. Phys.* **1972**, .

Apêndice A

Constantes e Fatores de Conversão

$$1 \text{ Bohr} = 0,529177149 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ unidade de massa atômica} = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$1 \text{ caloria (cal)} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ Hartree} = 627,5095 \text{ kcal.mol}^{-1} = 4,3597482 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$\text{Carga do elétron (} e \text{)} = 1,602188 \cdot 10^{-19} \text{ coulombs}$$

$$\text{Número de Avogadro (} N_A \text{)} = 6,0221367 \cdot 10^{23}$$

$$\text{Velocidade da luz (} c \text{)} = 2,99792458 \cdot 10^{10} \text{ cm.seg}^{-1}$$

$$\text{Constante de Boltzman (} k_B \text{)} = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{Kelvin (} K \text{)} = 8,3145112 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Apêndice B

Coordenadas de Simetria

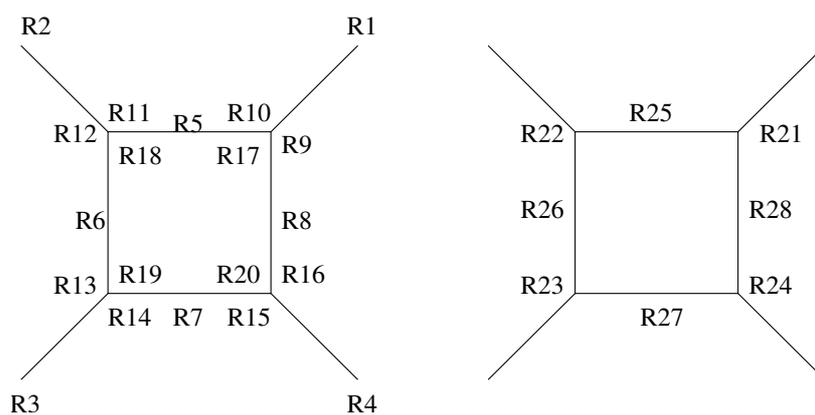
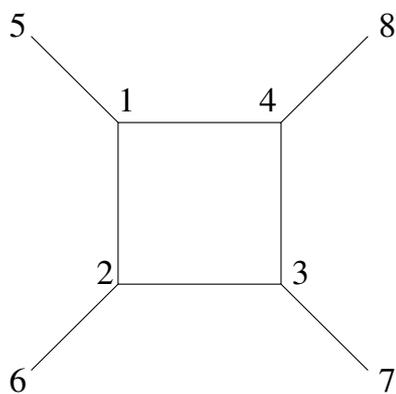


Tabela B.1: Coordenadas de simetria do $C_4O_4^{-2}$.¹

A_{1g}	S_1	$R_1 + R_2 + R_3 + R_4$
	S_2	$R_5 + R_6 + R_7 + R_8$
A_{2g}	S_3	$(R_9 - R_{10}) + (R_{11} - R_{12}) + (R_{13} - R_{14}) + (R_{15} - R_{16})$
B_{1g}	S_5	$R_5 - R_6 + R_7 - R_8$
	S_6	$(R_9 - R_{10}) - (R_{11} - R_{12}) + (R_{13} - R_{14}) - (R_{15} + R_{16})$
B_{2g}	S_9	$R_1 - R_2 + R_3 - R_4$
	S_{10}	$(2R_{17} - R_9 - R_{10}) - (2R_{18} - R_{11} - R_{12}) + 2R_{19} - R_{13} - R_{14}$ $- (2R_{20} - R_{15} - R_{16})$
E_u	S_{12}	$S_1 - S_3$
	S_{13}	$(R_5 - R_6 - R_7 + R_8) - \frac{1}{r_{CC}}(2R_{17} - R_9 - R_{10})$ $+ \frac{1}{r_{CC}}(2R_{19} - R_{13} - R_{14})$
	S_{14}	$(R_{11} - R_{12} - R_{15} + R_{16})$
	X	$(R_5 - R_6 - R_7 + R_8) + \frac{r_{CC}}{3}(2R_{17} - R_9 - R_{10})$ $- \frac{r_{CC}}{3}(2R_{19} - R_{13} - R_{14})$
A_{2u}	S_4	$R_{21} + R_{22} + R_{23} + R_{24}$
B_{1u}	S_7	$R_{21} - R_{22} + R_{23} - R_{24}$
	S_8	$R_{25} - R_{26} + R_{27} - R_{28}$
E_g	S_{11}	$\sqrt{2}(R_{21} + R_{23}) + (R_{25} + R_{26} - R_{27} - R_{28})$
	X	$\sqrt{2}(R_{21} + R_{23}) - (R_{25} + R_{26} - R_{27} - R_{28})$

¹ Hase, Y. *Comunicação privada* 2000.

Tabela B.2: Tabela de caracteres do grupo D_{4h} .¹

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		α_{xy}
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	R_x, R_y	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	T_x, T_y	

¹ Wilson, Jr. E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations*; Dover Publications, Inc.: New York; 1955.

Índice Remissivo

- $C_4O_4^{2-}$
 - análise vibracional, 44
 - aromaticidade, 3–5
 - cargas, 14, 40, 67, 68
 - parâmetros, 14
 - simetria, 3, 13
 - quebra de, 41, 42
- Li^+
 - coordenação, 3, 74
 - parâmetros, 14
- leap-frog quaternion*, 18
- leap-frog*, 17
- quaternion*, 19
- cavidade, 6
 - estrutura, 30, 40
 - isotropia/anisotropia, 53, 71
 - rigidez, 35, 69
- defasamento vibracional, 59
- difração
 - Raios-X, 3
- difusão
 - rotacional, 51
 - translacional, 48, 49
- ensemble, 12
 - NVE, 12
- Euler, 18
- Ewald, 16
- frequência
 - dipolo induzido, 49
 - libracional, 6, 55–56
- função
 - correlação temporal
 - flutuação das forças, 62
 - oscilações, 48
 - reorientacional, 56, 57
 - velocidade angular, 50
 - velocidade do centro de massa, 47
 - distribuição de pares, 27
 - probabilidade, 35
- imagem mínima, 15
- Landau-Teller, 61
- Lennard-Jones, 13
- ligação
 - comprimento de, 3, 13
 - hidrogênio, 3, 7, 54–55
 - critérios, 32
 - distribuição, 33
- movimento
 - libracional, 6
 - rotacional
 - spinning, 6
 - tumbling, 6
- PBC, 14
- raio de corte, 15

SPC/E, 13

SRT, 4, 14, 68

tempo

 correlação, 51

 decaimento, 53

 intermissão, 35, 38

 relaxação

 reorientacional, 57, 59

 vibracional, 6

 residência, 35, 53