

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

Ms. Mary Hellen da Costa Monteiro¹
Dr. Solemar Silva Oliveira²
Dr Ademir João Camargo³

RESUMO:

Neste trabalho, realizou-se um estudo sobre a molécula do CFCI_3 , um composto que está diretamente envolvido em uma discussão mundial em que é apontado como principal destruidor da camada de ozônio, situada na estratosfera [1]. O Freon-11 (CFCI_3) apresenta muitas aplicações nas indústrias, principalmente no setor de refrigeração e pode causar algumas complicações à saúde do ser humano se for absorvido ou inalado pelo organismo em doses inadequadas, sendo de grande relevância realizar a simulação em meio aquoso, uma vez que a água está presente na composição do ar, na composição do solo e em grande quantidade no organismo dos seres vivos [2]. Estudou-se alguns parâmetros estruturais, em simulações do composto em meio aquoso, a fim de verificar se ocorre a formação de alguma estrutura de hidratação e as possíveis interações das moléculas do sistema aquoso. Inicialmente, simulou-se a molécula do CFCI_3 no vácuo e também em água, utilizando-se o algoritmo de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, obtendo-se os parâmetros estruturais. Minimizou-se os dois sistemas com o auxílio dos algoritmos *Steepest Descent* e *Damp*. Realizou-se a simulação por dinâmica molecular com o algoritmo *Verlet*. Expandiu-se as funções de onda através do conjunto de base de ondas planas, empregando-se os pseudopotenciais de *Vanderbilt*, para a eliminação dos elétrons do caroço iônico. Manteve-se a temperatura dos sistemas moleculares em 300 K através da utilização dos termostatos de Nosé-Hoover. Observou-se que a molécula do CFCI_3 não interage de forma efetiva perante as moléculas de água, que por outro lado, são bastante polares. As moléculas de água, praticamente, não distorcem a

¹Docente do Centro Universitário UniEvangelica e Mestra em Ciências Moleculares pela UEG
E-mail: maryhellencostta@gmail.com

² Docente da Universidade Estadual de Goiás – UEG. E-mail: solemar@ueg.br

³ Docente da Universidade Estadual de Goiás – UEG. E-mail: ajc@ueg.br

estrutura do CFCl_3 , uma vez que não há interações significativas no ambiente. O método de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, não apenas descreve bem sistemas interagentes, como também descreve sistemas em que as espécies químicas não se interagem de modo efetivo.

Palavras-chave: Car- Parrinello. Dinâmica. Triclorofluorcarbono.

Abstract

In this work, a study was carried out on the molecule of CFCl_3 , a compound that is directly involved in a world discussion in which it is pointed out as the main destroyer of the ozone layer, located in the stratosphere [1]. Freon-11 (CFCl_3) has many applications in the industries, mainly in the refrigeration sector and can cause some complications to human health if absorbed or inhaled by the organism in inadequate doses, being of great relevance to carry out the simulation in aqueous medium, since water is present in the composition of the air, in the composition of the soil and in great quantity in the organism of living beings [2]. Some structural parameters were studied in simulations of the compound in aqueous medium in order to verify the formation of some hydration structure and the possible interactions of the molecules of the aqueous system. Initially, the CFCl_3 molecule was simulated in the vacuum and also in water using the Car-Parrinello Molecular Dynamics algorithm, obtaining the structural parameters. The two systems were minimized with the aid of the Steepest Descent and Damp algorithms. The molecular dynamics simulation was performed with the Verlet algorithm. The wave functions were expanded through the flat wave base set using the Vanderbilt pseudopotentials for the removal of the ionic ion electrons. The temperature of the molecular systems was maintained at 300 K by the use of the Nosé-Hoover thermostats. It was observed that the CFCl_3 molecule does not interact effectively with the water molecules, which on the other hand, are quite polar. The water molecules, practically, do not distort the CFCl_3 structure, since there are no significant interactions in the environment. Car-Parrinello's Molecular Dynamics method not only describes well interacting systems but also describes systems in which chemical species do not interact effectively.

Keywords: Car- Parrinello. Dynamics. Trichlorofluorocarbon.

1. Introdução

Os CFC's (clorofluorcarbonos) foram amplamente utilizados como fluidos em processo de refrigeração, agentes expansores para a formação de espumas, propelentes para aerossóis, além de servirem como solventes na limpeza de componentes eletrônicos. São compostos não tóxicos e nem inflamáveis. [3]

As primeiras simulações de dinâmica molecular foram realizadas para estudar a reversibilidade de alguns sistemas contendo N partículas, mas a dinâmica molecular clássica não é capaz de descrever o comportamento eletrônico do sistema, uma vez que os núcleos atômicos são tratados como partículas pontuais numa dada região do espaço.

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

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=0}^n \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \left(\sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I \cdot e^2}{|R_i - r_j|} + \sum_{i < j} \frac{Z_I \cdot e^2 \cdot Z_i}{|R_i - R_j|} \right). \quad (1)$$

Em sistemas multieletrônicos, a interação elétron-elétron (Equação 1) inviabiliza a solução da equação de Schroedinger:

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

Assim, utilizando os métodos de mecânica quântica, as soluções das equações de movimento são feitas com aproximações.

Em 1985, Roberto Car e Michelle Parrinello desenvolveram um novo método de dinâmica molecular *ab initio* que possibilita calcular as propriedades eletrônicas dos estados fundamentais de sistemas grandes e desordenados e realizar simulações em dinâmica molecular *ab initio*. Neste método, descreve-se o sistema iônico sob a luz da mecânica clássica e as coordenadas nuclear e eletrônica são vistas separadamente pela aproximação de Born-Oppenheimer. O método

desenvolvido por R. Car e M. Parrinello permite que os graus de liberdade dos elétrons sejam tratados como variáveis dinâmicas fictícias. [4]

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

$$\mathcal{E}_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i, R_I\}] \quad (3)$$

O método de diagonalização de matrizes com o intuito de minimizar o funcional da energia de Kohn-Sham [5] foi muito utilizado, mas, atualmente, limita-se a sistemas pequenos devido ao alto custo de armazenamento e ao grande tempo requerido nas simulações. O método proposto por Car-Parrinello trata a função de onda como uma variável dinâmica e resolve o problema de autovalores determinando esta função através da integração de um conjunto de equações diferenciais acopladas que utilizam um tempo fictício[6].

Material e Métodos

Inicialmente, construiu-se a molécula de CFCI_3 com o auxílio do software *HyperChem Release 7.5* e, em seguida, sua energia foi pré-otimizada, com o auxílio dos métodos semi-empírico presentes no pacote de programas deste. Esta configuração de menor energia é necessária para que a molécula alcance um estado que garante aos elétrons estarem na superfície de Born-Oppenheimer.

Na etapa seguinte, os dados estruturais da molécula foram conduzidos ao pacote de programas *QuantumESPRESSO*, realizando-se, novamente, uma minimização no estado das novas condições do sistema. Para isto, foram empregados os algoritmos *Damp* e *Steepest Descent*, para garantir que os elétrons alcancem o mínimo global de energia, ou seja, a superfície de Born-Oppenheimer.

Para manter a adiabaticidade do sistema, utilizou-se uma massa fictícia $\mu = 400$ u.a. escolhido após os testes utilizando-se outros valores, e este foi aquele que preservou melhor a adiabaticidade do sistema. O parâmetro de massa fictícia é utilizado nas funções de ondas para garantir a efetividade da aproximação de Born-Oppenheimer.

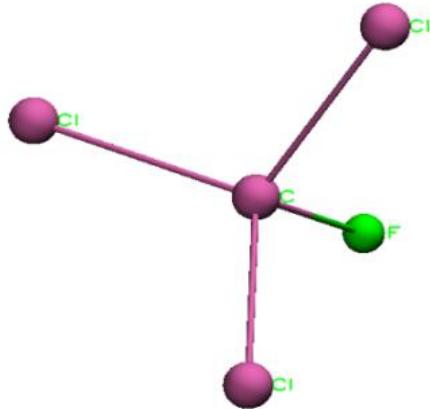
Em conjunto com as ondas planas, foram utilizados os pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt para os átomos envolvidos na simulação. Assim, reduziu-se o cálculo para o subsistema eletrônico.

Manteve-se a temperatura constante do subsistema iônico durante toda a simulação do sistema. Para isto, foram utilizados os termostatos de Nosé-Hoover, conduzindo a temperatura a 300 K.

Em seguida, construiu-se uma caixa de aresta de 12 Å e foram colocadas 54 moléculas de água. Repetiram-se os procedimentos anteriores para a obtenção das posições e os valores das forças das trajetórias da molécula de CFCI_3 no vácuo e na água.

Resultados e Discussão

Figura 1: Molécula de CFCI_3 no vácuo otimizada no programa VMD (Visual Molecular Dynamics)



Fonte: produção do próprio autor.

O controle da adiabaticidade é necessário para confirmar que o subsistema eletrônico manteve-se na superfície de Born-Oppenheimer. Os elétrons apresentam altas energias cinéticas em relação aos núcleos e conseguem adequar-se ao movimento dos caroços iônicos. No início da simulação, o subsistema eletrônico deve apresentar um estado próximo ao mínimo da energia da superfície potencial também chamada de superfície de Born-Oppenheimer. No movimento do subsistema iônico, as posições dos átomos são modificadas graças às forças entre os elétrons.

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

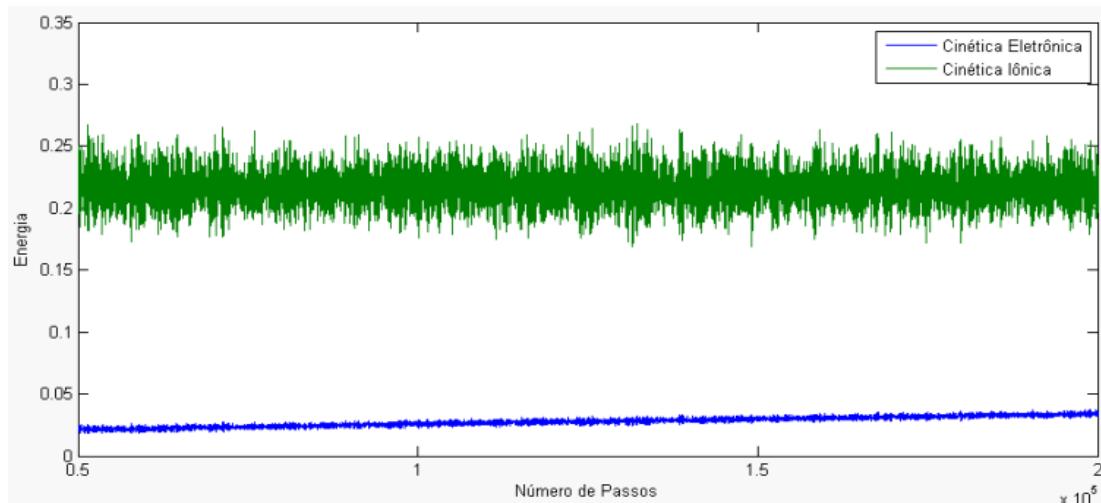
A separação adiabática, mostrada no Gráfico 1, só foi possível graças à massa fictícia, ou parâmetro de adiabaticidade, conforme a equação:

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

$$+ \sum_{i,j=1}^m A_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$$

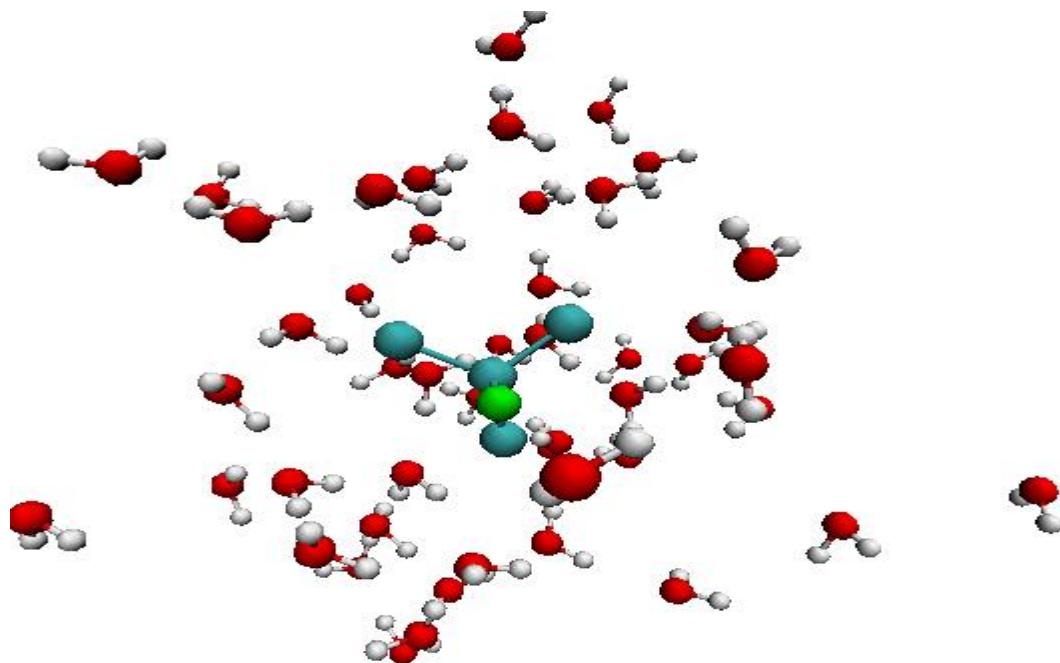
[3]

Gráfico 1: Gráfico da Energia Cinética Eletrônica e Iônica X Número de Passos em dinâmica do CFCI_3 no vácuo.



Fonte: produção do próprio autor.

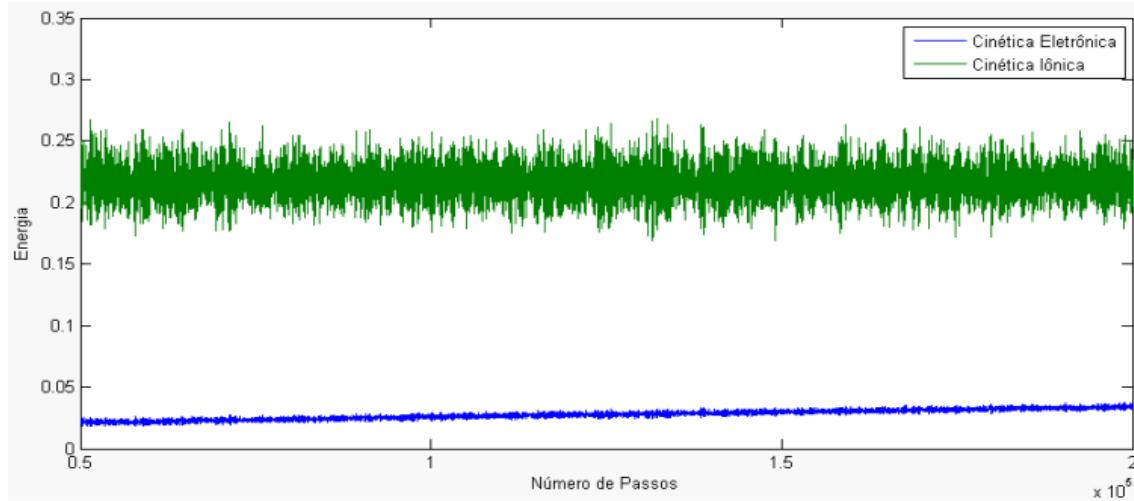
Figura 2: Imagem da molécula de CFCI_3 em água gerada no VMD (Visual Molecular Dynamics).



Fonte: produção do próprio autor.

Quando simulada em água, a molécula de CFCI_3 manteve a sua adiabaticidade, uma vez que o gap entre a energia cinética eletrônica e a energia cinética iônica manteve-se aproximadamente constante, conforme o Gráfico 2, ou seja, não houve trocas energéticas entre os subsistemas eletrônico e iônico:

Gráfico 2: Energia Cinética Eletrônica e Iônica X Número de Passos em dinâmica do CFCI_3 em água.



Fonte: produção do próprio autor.

Durante a simulação do CFCI_3 em meio aquoso, obtiveram as distâncias médias entre os átomos e os ângulos médios entre as ligações, conforme registrado na *Tabela 1*:

Tabela 1: Propriedades Estruturais da molécula de Freon-11 (CFCI_3) no vácuo obtidos por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, a 300 K.

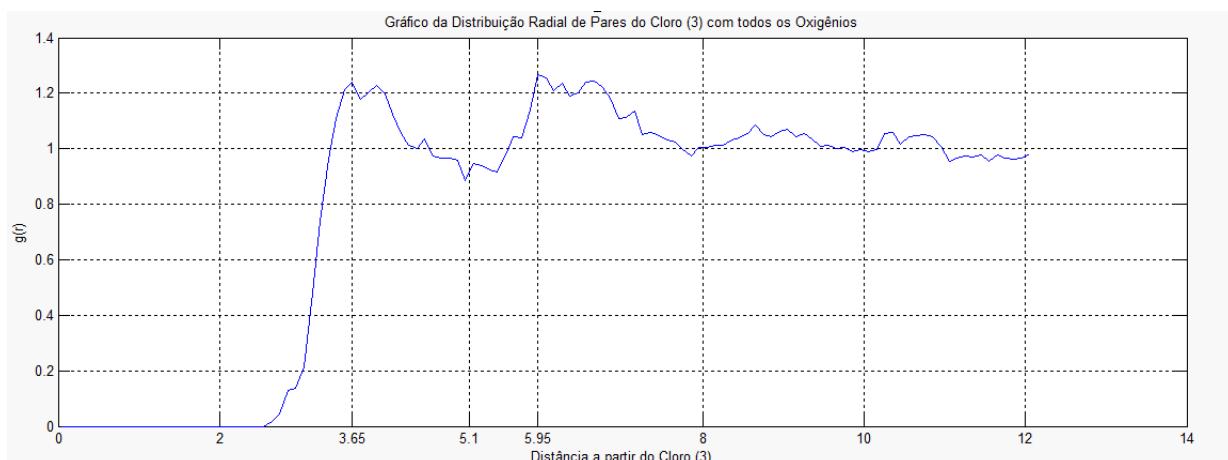
Propriedades Estruturais do CFCI_3 no Vácuo					
Distâncias de Ligação (Å)			Ângulos de Ligação		
	Simulação	Referência cristalográfica (7).		Simulação	Referência Cristalográfica (7)
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(3)}$	1,7798	1,77	$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(3)}$	107,90°	107,5
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	1,7802	1,77	$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	107,77°	107,5
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	1,7746	1,77	$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	107,84°	107,5
$\text{C}_{(1)} - \text{F}_{(2)}$	1,3908	1,35	$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	111,05°	111
			$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	110,83°	111



$\text{Cl}_{(4)}-\text{C}_{(1)}^{\text{-}}$ $\text{Cl}_{(5)}$	110,83°	111
--	---------	-----

Fonte: produção do próprio autor.

GRÁFICO 3: Distribuição radial de pares do Cloro com todos os oxigênios.



Fonte: produção do próprio autor.

A distribuição radial de pares fornece a distância média da interação do CFCI_3 e as camadas de solvatação. Conforme o Gráfico 3, houve a formação de duas camadas de solvatação. A primeira camada é observada para distâncias em torno de $3,65\text{\AA}$ onde há três moléculas de água. Já a segunda camada de solvatação está em torno de $5,95\text{\AA}$, onde foram observadas 4 moléculas de água.

Conclusões

A simulação dos sistemas contendo as moléculas confirmaram a eficácia do método de Car-Parrinello pois os resultados encontrados são compatíveis com os valores de referência. Em meio aquoso, a molécula de CFCI_3 não apresentou mudanças

significativas em suas propriedades estruturais. Houve a formação de duas camadas de solvatação confirmado que essa molécula é solúvel em água. Na simulação no vácuo e em meio aquoso, a adiabaticidade manteve-se constante uma vez que não houve troca de energia entre os subsistemas iônicos e eletrônicos.

Referências

- [1] **Tanimoto, A. H., Soares, P. S.** Substâncias Destruidoras da Camada de ozônio e sua legislação. Monografia do Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria, UFBA, Salvador, Bahia, 1999.
- [2] **Garriott, J. and C.S.** Death from inhalant abuse: toxicological and pathological evaluation of 34 cases . Clin. Toxicol.16:305-315, 1980.
- [3] **Spiro, Thomas G.** Química ambiental/ Thomas G.Spiro, Willian M.Stigliani; tradução Sônia Midori Yamamoto; revisão técnica Reinaldo C.Bazito, Renato S. Freire. – 2.ed.- São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009. Título original: *Chemistry of the environment*. 334p.
- [4] **R. Car e M. Parrinello**, Physical Review Letters, 55, 2471, 1985
- [5] **Hohenberg, P; Kohn, W.;**Phys. Rev.,1964,136,(3B), B 864.
- [6] **Marx, D. e Hutter, J.** *Ab initio molecular dynamics: theory and implementation.* Jonh Von Neumann Institute for Computing, 3, 329, 2000
- [7] Acta Crystallogr., Secf. B: m Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.pág. 24, 23, 1968.