Universidade Federal de Ouro Preto
Pós-Graduação em Física de Materiais
Curso de Pós-graduação em Ciências de Materiais

Cleidinéia Cavalcante da Costa

DINÂMICA ab INITIO DE LÍQUIDOS POLARES: ACETONITRILA E METANOL

Ouro Preto - MG
2014

Cleidinéia Cavalcante da Costa

DINÂMICA ab INITIO DE LÍQUIDOS POLARES: ACETONITRILA E METANOL

Dissertação apresentada ao Curso de Ciências de Materiais da UFOP, como requisito para a obtenção do grau de MESTRE em Ciências de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Junio Campos Batista

Doutor em Física pela Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Brasil.

Co-orientador: (a)Prof^{a}. Dr^{a}. Taise Matte Manhabosco

Doutora em Ciências de materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

Ouro Preto - MG

2014

C837d Costa, Cleidinéia Cavalcante da.
Dinâmica *ab initio* de líquidos polares [manuscrito]: acetonitrila e metanol / Cleidinéia Cavalcante da. – 2014.
54f.: il. color.; grafs.; tab.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Junio Campos Batista.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Física.
Área de concentração: Física de Materiais

1. Dinâmica molecular - Teses. 2. Acetonitrila - Teses. 3. Metanol – Teses. I. Batista, Ronaldo Junio Campos. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 544.03

Catalogação: sisbin@sisbin.ufop.br

Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-graduação em Ciências - Física de Materiais
ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000
Fone: (031)3559-1669
E-mail: secretaria@fimat.ufop.br

"Dinâmica ab initio de líquidos polares: acetonitrila e metanol"

Autora: Cleidineia Cavalcante da Costa

Dissertação defendida e aprovada, em 10 de março de 2014, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Professor Dr. Ronaldo Junio Campos Batista
Universidade Federal de Ouro Preto

Professora Dr. Alan Barros de Oliveira
Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Vinícius Cândido Mota
Universidade Federal do Espírito Santo

Dedico este trabalho aos meus queridos e amados avós maternos, Francisca Carneiro Cavalcante e Pedro Alves Cavalcante (in memorian).

Resumo

Neste trabalho empregamos métodos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade para investigar as propriedades estruturais de líquidos polares, a saber, acetonitrila e metanol. Embora estas moléculas tenham tamanhos similares e momento de dipolo da mesma ordem de grandeza os respectivos líquidos apresentam propriedades estruturais muito diferentes. É possível descrever (com um erro inferior a 4%) a densidade do metanol a CNTP sem levar em conta interações dispersivas do tipo van der Waals. Para acetonitrila, no entanto, o erro da densidade são 4 % e 23 % para os cálculos com e sem interações dispersivas, respectivamente. Tamanha influência das interações dispersivas na acetonitrila é, a priori, inesperada, pois é conhecido que a interação dipolo-dipolo seja muito mais forte que interações dispersivas tipo van der Waals (associada com dipolos induzidos). E, de fato, o momento de dipolo da acetonitrila é aproximadamente o dobro daquele do metanol, o que torna este resultado ainda mais surpreendente. Nós mostramos aqui que a origem dessa dependência é puramente geométrica e, portanto, deve ocorrer em líquidos polares em geral. As moléculas de metanol tendem a se agrupar em cadeias (cíclicas ou abertas) nas quais os dipolos se alinham, o que faz com que todos os dipolos da cadeia se atraiam mutuamente. Neste caso, a distância entre as moléculas de cadeia em função do comprimento da cadeia pode ser descrita por um modelo simples de primeiros vizinhos. As moléculas de acetonitrila se agrupam em cadeias com dipolos antiparalelos entre moléculas de primeiros-vizinhos e paralelos entre segundos-vizinhos. Devido ao curto alcance da interação dipolo-dipolo permanente a distância entre segundos vizinhos é pouco maior que a distancia entre primeiros vizinhos, como resultado da distância intramolecular de uma cadeia é descrita por um modelo de segundos vizinhos. Mostramos que a interação dipolo-dipolo permanente pode ser atrativa (moléculas anti-paralelas) ou repulsiva (moléculas paralelas), esta última que contribue para diminuir a densidade do líquido. A interação de van der Waals, embora mais fraca, é de maior alcance do que a interação dipolo-dipolo e a sua inclusão torna a interação entre as moléculas paralelas atrativa, o que faz com que a densidade do líquido fique em concordância com o valor experimental.

Palavras-chaves: Dinâmica molecular, Moléculas orgânicas, Cálculos numéricos.

Abstract

In this work we employ methods based on first principles in density functional theory to investigate the structural properties of polar liquids, namely, acetonitrile and methanol. Although these molecules have similar sizes and dipole moment of the same order of magnitude as the respective liquids have very different structural properties. It is possible to describe (with an error less than 4 %) the density of methanol CNTP without taking into account dispersive interactions of Van der Waals type. For acetonitrile, however, the error in the density are 4 % and 23 % for calculations with and without dispersive interactions, respectively. Such influence of dispersive interactions in acetonitrile is, a priori, unexpected since the dipole-dipole interaction is much stronger than dispersive Van der Waals interacitons (associated with induced dipoles). And indeed, the dipole moment of acetonitrile is approximately twice as large than that of methanol, which makes this result even more surprising. We showed here that the origin of this dependence is purely geometrical and therefore must occur in polar liquids in general. The permanent dipole of methanol molecules leads them to form linear chains (cyclic or open) where all the dipoles of the chain mutually attract each other. In this case, the distance between molecules in a chain as a function of the chain lenght can be described by a simple first-neighbor model. The acetonitrile molecules group into chains with antiparallel dipoles between first-neighbor molecules. Due to the short-range of permanent dipole-dipole interaction the distance between parallel second-neighbor molecules similar to that between antiparallel first-neighbor molecules, as a result the intermolecular distance in a chain is described by a second-neighbor model. We show that the permanet dipole-dipole interaction can be attractive (antiparallel molecules) or repulsive (parallel molecules), the latter contributing to decrease the density of the liquid. The Van der Waals interaction, although weaker, is of greater range than the dipole-dipole interaction and their inclusion turns the interaction between parallel molecules atractive, which makes the density of the liquid increase being in agreement with the experimental value.

Keywords: Molecular dynamics, Organic molecules, Numerical calculations.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus e a Maria que foram sempre meu porto seguro.
Em especial ao meu pai Joaquim da Costa Neto e minha mãe Maria Cavalcante da Costa.
Aos meus queridos e amados avós maternos, Pedro Alves Cavalcante e Francisca Carneiro Cavalcante, que partiram sem terem presenciado a finalização do meu curso, porém, em vida, foram às pessoas que mais acreditaram em mim e que buscaram estar ao meu lado em todas as circunstâncias. Eu os amarei para sempre, meus queridos!
As minhas irmãs Ligiane, Lidiane, Cleidiane e Daiane. Muito obrigada Daiane por me apoiar, pelos inúmeros momentos de gargalhadas pelo telefone e principalmente por ser minha irmã-amiga-afilhada.
Ao meu cunhado Francisco Leomar e meus queridos sobrinhos (mais lindos do mundo!) Kessia Valdenice e Cleomar Felipe.
Ao meu orientador, Professor Ronaldo Junio Campos Batista, pelos conhecimentos adquiridos durante a elaboração deste trabalho.
A todos os professores do programa, porém de modo especial cito Genivaldo Júlio Perpetuo, Alan Barros de Oliveira, Taise Matte Manhabosco e Everaldo Arashiro.
Ao meu namorado Wagner José dos Santos por todo amor e carinho. Te amo, life.
Aos meus amigos queridos Vanessa Aparecida, Tatiane Rangel, Marcos Paulo e Lilian Cristiane, anjos que possuem reservado em meu coração um espaço muito especial. Obrigada por se fazerem presente nessa fase tão importante da minha vida e principalmente por estarem ao meu lado em situações tão inusitadas.
A todos os meus amigos do Ministério Universidades Renovadas de Ouro Preto, meus eternos irmãos de coração.
Não poderia deixar de expressar minha sincera gratidão por Cristiane do Carmo Soares, Mariana Cristina Moreira e Mariana de Melo Silva.
A meus colegas e amigos do programa FIMAT, que compartilharam comigo experiências que servirão para o meu amadurecimento pessoal, social e intelectual.
Agradeço também as agências de fomento UFOP, FAPEMIG, CNPq e CAPES.
E a todos os que de alguma maneira contribuíram para o meu sucesso.

"Grandes descobertas científicas são realizadas a partir de um olhar profundo sobre aquilo que se parece óbvio à primeira vista."(Cleyd Costa)

Sumário

Lista de Figuras **8**

1 Introdução **10**

1.1 Acetonitrila 10

1.2 Metanol 12

2 Metodologia **15**

2.1 Cálculos clássicos 15

2.2 Cálculos de primeiros princípios 17

2.3 Aproximação de Bohn-Oppenheimer 18

2.4 Aproximação de partícula independente 19

2.5 Teoria Funcional da Densidade 21

2.5.1 Teorema de Hohenberg-Kohn 21

2.5.2 Formalismo de Kohn-Sham 22

2.5.3 O Funcional de Troca-Correlação 23

2.5.4 Teoria do Pseudopotencial 25

2.5.5 Método LCAO 27

3 Resultados e discussões **28**

3.1 Cálculos Numéricos 28

3.2 Densidade em Função da Pressão 31

3.3 Estrutura dos líquidos 34

3.4 Organização dos dipolos 35

3.5 Modelos analíticos 38

4 Conclusão **41**

Referências Bibliográficas **42**

5 Apêndice **48**

Lista de Figuras

1.1 Molécula de acetonitrila 10

1.2 Estrutura química da acetonitrila 11

1.3 Molécula de metanol 13

1.4 Estrutura química do metanol 13

3.1 Gráfico de variação da pressão para cinco de sistemas moleculares da acetonitrila, onde o cubo com 512 moléculas foi adotado como sistema de referência (igual a zero). 30

3.2 O gráfico apresenta a rápida convergência dos sistemas de 32 moléculas usando PBE, após o aproveitamento da última geometria construída pelo potencial empírico Reax. 31

3.3 Gráfico relaciona os valores de densidades da acetonitrila versus os valores das pressões para os funcionais PBE e DRSLL. A linha amarela representa o valor experimental dos funcionais. 32

3.4 O gráfico relaciona as densidades do metanol versus os valores das pressões para os funcional PBE e a linha tracejada indica o valor experimental. Fonte: Dias [2] 33

3.5 Estrutura de grupos propostos de acetonitrila pura. Uma molécula de acetonitrila central interage com as duas vizinhas mais próximas a 3.15 Å em antiparalelo e 4.10 Å em paralelo. Fonte: Takamuku *et al* [59] 34

3.6 Estrutura geométrica otimizada de grupos gasosos de metanol (CD3OH)n com n=2-8 em formas de cadeias e anéis a partir da fórmula B3LYP/6-311+G (d,p). As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio (OH-O). As frequências harmônicas vibracionais para estes grupos estáveis foram obtidas no mesmo nível. Fonte: Lin *et al* [60] 35

3.7 Os gráficos relacionam a distância média entre as moléculas acetonitrila dispostas antiparalelamente (a) e paralelamente (b) para os funcionais PBE e DRSLL. 36

3.8 O gráfico relaciona a distância média entre as moléculas de metanol para os funcionais PBE e DRSLL. 37

3.9 Gráfico da distância média de ligação versus o número de moléculas. 39

5.1 Sistema com 16 moléculas de acetonitrila 48

5.2 Sistema com 32 moléculas de acetonitrila 48

5.3 Sistema com 64 moléculas de acetonitrila 49

5.4 Sistema com 128 moléculas de acetonitrila 49

5.5 Sistema com 512 moléculas de acetonitrila 50

1 Introdução

Neste trabalho realizamos a investigação das propriedades estruturais dos líquidos orgânicos polares acetonitrila [1] e metanol [2], através dos cálculos de dinâmica molecular clássica (MD) e métodos de primeiros princípios, baseado na teoria funcional da densidade [3], implementados no código SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms).

Recentes estudos têm sido desenvolvidos a fim de se compreender e encontrar métodos específicos para análise do comportamento de líquidos moleculares e, desta forma, contribuir para diversos ramos da física [4]. Contudo, o interesse na investigação de líquidos orgânicos polares deve-se aos mesmos apresentarem propriedades e características peculiares, discutidas em maiores detalhes nos tópicos seguintes.

1.1 Acetonitrila

A acetonitrila (Fígura 1.1)[1] é um subproduto da manufatura de acrilonitrila, formada pela combustão de madeira e vegetação [5], que em 2007 apresentou uma taxa global de produção de cerca de 2% [6].

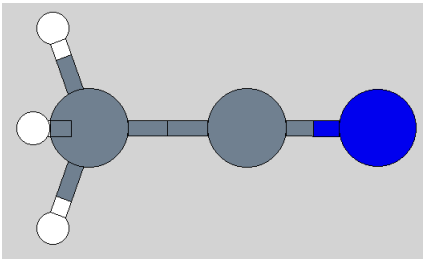

Figura 1.1: Molécula de acetonitrila

A acetonitrila possui fórmula química C_2H_3N,cuja estrutura está apresentada na Figura 1.2. A acetonitrila também é conhecida como cianometano, cianeto de metila, etilenonitrila, carbonitrila de metano e etanonitrila.

[1]Esta geometria foi obtida no programa xmakemol.

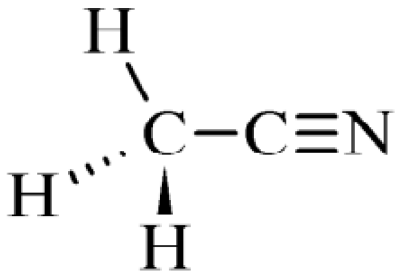

Figura 1.2: Estrutura química da acetonitrila

De modo geral, as propriedades químicas da acetonitrila são: alta polaridade, baixo ponto de ebulição e miscibilidade em água [1]. Este líquido orgânico é também incolor, tóxico, com odor semelhante ao éter [6] e produz cianeto de hidrogênio quando é aquecido ou ao reagir com ácidos ou agentes oxidantes [7]. Além de apresentar forte anisotropia, devido sua forma quase cilíndrica, o que lhe confere forte momento de dipolo [4], é também um solvente importante para compostos orgânicos e inorgânicos, assim como para polímeros, devido sua alta constante dielétrica e momento de dipolo[1].

Semelhante à água a acetonitrila também é solúvel em solventes de diferentes polaridades, exemplo: álcool, ésteres, acetato de metilo, acetato de etila, acetona, soluções acetamidas, tetracloreto de carbono, clorofórmio, etil de hidrocarbonetos insaturados (alcenos). No entanto, é imiscível em contato com muitos hidrocarbonetos saturados [6]. O solvente acetonitrila é uma boa fonte de carbono por apresentar alta constante dielétrica, baixa viscosidade e ligação com grupo metil [8]. A tabela 1.1 relaciona outras propriedades correspondentes a molécula de acetonitrila.

Tabela 1.1: A tabela relaciona as algumas propriedades da acetonitrila.[1, 7, 4, 9]

Massa molar	41.05 g/mL
Densidade	0.77g/mL
Ponto de fusão	- 45 °C
Ponto de ebulição	81.6°C
Momento de dipolo	4 Debye

Desta forma, a acetonitrila é utilizada em diversos processos industriais, como na indústria petroquímica, na fiação de fibras sintéticas, revestimento e modelagem de plásticos, nas análises de cromatografia líquida, como solvente para sínteses de DNA, no processo

de destilação extrativa e cristalização de produtos farmacêuticos e agrícolas [5, 7]. A produção de fármacos, a partir, desse solvente inclui o isolamento de antibióticos, insulina e vitaminas [6].

Outra aplicação deste solvente é para a formação de filmes de DLC (Diamond-like Carbon - filmes de carbono do tipo diamante), através da técnica de eletrodeposição [10]. Esta técnica utiliza a acetonitrila como fonte de carbono para a aquisição de revestimentos DLC. No processo de deposição, as moléculas de acetonitrila são submetidas a uma diferença de potencial elevada que induz a polarização dessas moléculas.

O substrato utilizado apresenta sítios ativos que adsorvem as moléculas polarizadas, a um potencial suficientemente alto, que consequentemente, se quebram e reagem com o substrato formando os filmes DLC. Estes filmes são de grande interesse tecnológico e podem ser utilizados em diversos setores da economia devido suas propriedades: elevada dureza, baixo coeficiente de fricção, resistência à corrosão, alta condutividade térmica, transparência óptica ao infravermelho e inércia química [11, 12]

1.2 Metanol

Outro solvente analisado nesta pesquisa de forma secundária é o metanol. A figura 1.3[2] apresenta a referida molécula. Este líquido a temperatura ambiente, é oriundo da destilação da madeira e também do processo de combinação de hidrogênio e monóxido de carbono, sob altas temperaturas, e na presença de óxido de zinco e trióxido de cromo como catalisador [13, 14]. Este composto, que é o mais simples da família dos alcoóis [15], possui características e propriedades relevantes, tais como: forte acidez [16], miscibilidade em água e baixa toxidade [14], além de ser um líquido incolor, inflamável, de baixa viscosidade e odor característico [13].

O metanol serve de matéria-prima para diversos produtos (sabões, solventes e pesticidas) nos setores industriais [17], para a fabricação de polímeros [15] e para a produção de biodiesel, tornando-o assim um combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis [13].

[2]Esta geometria foi obtida no programa xmakemol.

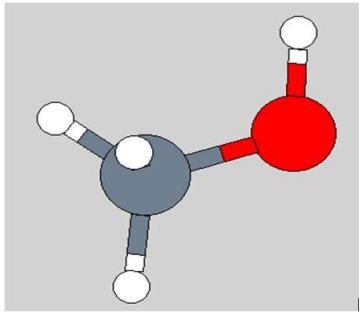

Figura 1.3: Molécula de metanol

A figura 1.4 representa a estrutura química do metanol, que possui a formula química CH_3OH e recebe as seguintes denominações álcool metílico e álcool de madeira [14, 13].

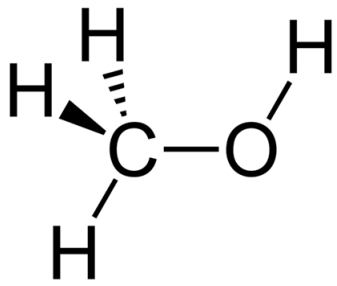

Figura 1.4: Estrutura química do metanol

Tabela 1.2: A tabela abaixo relaciona algumas características do metanol [2, 14, 18]

Massa molar	32.04 g/mL
Densidade	0,7918 g/mL
Ponto de fusão	-94 °C
Ponto de ebulição	65 °C
Momento de dipolo	1.70 Debye

Em função da vasta diversidade e aplicabilidade dos solventes citados acima, investigamos por meio de métodos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade a acetonitrila e o metanol na fase líquida. E para reduzir o tempo de processamento de cálculos, utilizamos potenciais empíricos de baixo custo, campo de força Reax (ReaxFF) [19], para gerar as estruturas dos líquidos adotada como *input* nos cálculos de primeiros princípios.

Para descrever, de modo satisfatório, o líquido é necessário uma metodologia que descreva claramente bem tanto as ligações intramoleculares quanto as intermoleculares, portanto, investigamos a capacidade de funcionais locais (PBE) [20] e funcionais que incluíam explicitamente a interação de van der Waals (DRSLL).

Nos capítulos seguintes serão apresentadas as metodologias utilizada para descrever os cálculos de simulação computacional, bem como os resultados obtidos e, por fim as conclusões.

2 Metodologia

2.1 Cálculos clássicos

Os métodos de dinâmica molecular clássica [21, 22] que obedecem às leis da mecânica clássica, tratam átomos e moléculas como partículas clássicas e buscam informações acerca da termodinâmica, estrutura e propriedade dinâmica da matéria condensada. Desta forma, vale ressaltar que sua base fundamental está alicerçada na segunda Lei de Newton:

$$\sum_{i=1}^{N} \vec{F}_i = \vec{F} = m.\vec{a} \tag{2.1}$$

Para um intervalo de tempo pequeno, consideramos:

$$\sum_{i=1}^{N} \vec{F}_i \approx \sum_{i=1}^{N} \vec{F}_i(t + \triangle t) \tag{2.2}$$

A posição das partículas em função do tempo podem ser escritas das formas abaixo:

$$\vec{r}(t + \triangle t) = \vec{r}(t) + \vec{v} \triangle t + \frac{\vec{a} \triangle t^2}{2} a(t) + ... \tag{2.3}$$

$$\vec{r}(t - \triangle t) = \vec{r}(t) - \vec{v} \triangle t + \frac{\vec{a} \triangle t^2}{2} a(t) + ... \tag{2.4}$$

Somando-se as duas equações (2.3 e 2.4) e isolando $\vec{r}(t + \triangle t)$ obtemos a expressão seguinte:

$$\vec{r}(t + \triangle t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \triangle t) + \vec{a} \triangle t^2 \tag{2.5}$$

este é o algoritmo de Verlet [21, 23], em que os termos $\triangle t^3$ foram desprezados.

Este método está relacionado às posições $r(t)$, acelerações $\vec{a}$ e posições $\vec{r}(t + \triangle t)$ a partir de configurações prévias.

Ao ter conhecimento das posições e forças das partículas é possível obter informações a respeito de algumas grandezas físicas, relacionadas abaixo.

- Temperatura:

$$\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i v_i^2 \rangle = \frac{1}{3} k_B T \tag{2.6}$$

- Pressão:

$$PV = N k_B T + \frac{1}{3} \sum_{i<j} \vec{F}_{ij} \vec{r}_{ij} \tag{2.7}$$

- Difusão:

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = NDt + C \tag{2.8}$$

- Coeficiente de (auto) difusão:

$$D = lim_{t \to \infty} \langle \triangle r(t)^2 \rangle / Nt \tag{2.9}$$

Vale ressaltar que quando supomos a interação entre dois átomos quaisquer é possível calcular a energia total, de forma geral:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} U_{ij} \tag{2.10}$$

em que U_{ij} é o potencial empírico.

Então, para desenvolver as simulações deste trabalho foram utilizados os potenciais empíricos ReaxFF (Reax force field)[24], que incorporam propriedades químicas (valência e ângulos de ligação) dos elementos CHONS (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre). Segundo Zheng *et. al.* [25] o ReaxFF descreve a formação de ligações e transferência de cargas para sistemas moleculares em fases condensadas.

Esta metodologia foi adotada por apresentar cálculos numéricos de implementação relativamente simples e devido possuir um custo computacional desprezível em relação a

cálculos que incluem a análise de estrutura eletrônica. Porém, esses métodos falham em situações em que os efeitos quânticos não são desprezíveis, os quais necessitam de cálculos numéricos de primeiros princípios para resolver sistemas complexos, que compõem equações da mecânica relativística, abordados na seção posterior.

2.2 Cálculos de primeiros princípios

A maneira para a obtenção de valores da energia a um dado sistema se dá através da resolução da equação de Shrödinger, para sistemas eletrônicos interagentes entre si, movendo-se sob a ação de um potencial externo, representada matemática por:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{2.11}$$

Também escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{ne}(\vec{R},\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) \tag{2.12}$$

Os termos acima correspondem a uma parcela das interações presentes no sistema, conforme se detalha a seguir: - Operador energia cinética eletrônica

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\sum_{i=1}^{e} \frac{\hbar^2 \bigtriangledown_i^2}{2} \tag{2.13}$$

- Operador energia cinética nuclear

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = -\sum_{A=1}^{e} \frac{\hbar^2 \bigtriangledown_A^2}{2M_A} \tag{2.14}$$

- Operador referente à atração núcleo-elétron

$$\hat{V}_{en}(\vec{R},\vec{r}) = -\sum_{i=1}^{e}\sum_{A=1}^{n} \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 \mid \vec{r}_i - \vec{R}_A \mid} \tag{2.15}$$

- Operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r},\vec{r}) = \sum_{i=1}^{e}\sum_{j>i}^{e} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \mid \vec{r}_i - \vec{r}_j \mid} \tag{2.16}$$

- Operador da energia potencial repulsiva núcleo-núcleo

$$\hat{V}_{nn}(\vec{r},\vec{r}) = \sum_{A=1}^{n}\sum_{B>A}^{n} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 \mid \vec{R}_A - \vec{R}_B \mid} \tag{2.17}$$

Vale ressaltar que para obter resultados de complexos sistemas físicos, a partir da formulação acima, se requer alto custo computacional, tendo por saída o uso de aproximações, que vão auxiliar na redução do tempo para o processamento dos cálculos. Tais aproximações estão descritas abaixo.

2.3 Aproximação de Bohn-Oppenheimer

A primeira aproximação a ser utilizada é de Born-Oppenheimer [26], que divide o hamiltoniano do sistema ao desacoplar os movimentos nucleares e eletrônicos. A motivação para tal aproximação encontra-se no fato de que os elétrons possuem massa muito menor do que os núcleos e, portanto, se adaptam quase que instantaneamente a distribuição (posição e velocidade) nuclear. Deste modo, do ponto de vista dos elétrons, é uma boa aproximação considerá-los sobre um ponto de vista de núcleos fixos. Desta maneira, a equação 2.12 se reduz ao hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ne}(\vec{R},\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \tag{2.18}$$

A função de onda eletrônica descreve o movimento dos elétrons ao redor dos núcleos e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, pois para cada arranjo espacial dos núcleos existe uma função de onda eletrônica diferente.

A energia total deste sistema é dada por:

$$\varepsilon_{total}(\vec{R}) = \varepsilon_{ele}(\vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) \tag{2.19}$$

Como está se considerando núcleos fixos o operador energia cinética nuclear não faz parte da soma da energia total. Então, o hamiltoniano nuclear será:

$$\hat{H}_{nuclear}(\vec{R}) = \hat{T}_n(\vec{R}) + \varepsilon_{total} \tag{2.20}$$

e a função de onda total é dada por:

$$\Psi_{total} = \Psi_{ele}(\vec{r_i}, \vec{R}_A)\Psi_{nuclear}(\vec{R}_A) \tag{2.21}$$

O passo seguinte, a partir de outra aproximação consiste em encontrar a solução para função de onda total dos elétrons, que descreve a interação de N elétrons interagentes, sendo uma das complicações para os cálculos de estrutura eletrônica.

2.4 Aproximação de partícula independente

Nesta seção será abordada a aproximação de partícula independente [27], que nos fornece suporte para tratar problemas de partículas interagentes como um problema de partículas independentes, ou seja, cada elétron é analisado de modo individual sob a ação de um potencial efetivo, criado pelas demais partículas eletrônicas do sistema. Neste contexto, tem-se o produto de Hartree [28], o qual descreve a função de onda eletrônica de um átomo qualquer, contendo N elétrons, como um produto simples de N funções:

$$\Psi_{HP}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1), \psi_2(\vec{r}_2), ..., \psi_n(\vec{r}_n) \tag{2.22}$$

sendo $\psi_i(\vec{r_i})$ função de um elétron.

O produto de Hartree resulta em uma função totalmente não correlacionada, isto é, a probabilidade de encontrar um elétron em um ponto particular do espaço é independente da probabilidade de encontrar qualquer outro elétron neste ponto. Além disso as partículas são distinguíveis não obedecendo, portanto, o princípio proposto pelo Austríaco físico Wolfgang Pauli denominado de exclusão de Pauli [27]. Este princípio é levado em conta quando é feito a anti-simétrização dos spin-orbitais $\chi_i(\vec{x_i})$, formada pelo produto de uma parte espacial e uma parte de spin, resulta no determinante de Slater:

$$\Psi_{Det} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \cdots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \tag{2.23}$$

Na equação 2.23 $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ representa o fator de normalização.

Na aproximação de Hartree-Fock, a função do sistema é escrita como um determinante de Slater com os orbitais sendo obtidos variacionalmente. Isto é feito introduzindo os multiplicadores de Lagrange, ϵ_{Ki},considerando a condição de normalização, $\langle \phi_i \mid \phi_i \rangle = 1$. Desta forma, temos a condição de extremo variacional:

$$\delta(\langle \psi_0 \mid H \mid \psi_0 \rangle - \sum_{i=1}^{N} \epsilon_{ki} \langle \psi_i \mid H \mid \psi_i \rangle) = 0 \tag{2.24}$$

Da relação acima resultam as equações de Hartree-Fock para orbitais de um elétron.

$$(-\frac{1}{2}\vec{\bigtriangledown}_i^2 + \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_j \int \frac{\mid \varphi_i(\vec{x'}) \mid^2}{\mid \vec{r} - \vec{r'} \mid} d\vec{x'})\varphi_i(\vec{x}) - \sum_j \varphi_j(\vec{x'}) \int \frac{\varphi_i^*(\vec{x})\varphi_i(\vec{x'})}{\mid \vec{r} - \vec{r'} \mid} d\vec{x'} = \epsilon_i \varphi_i(\vec{x}) \tag{2.25}$$

Onde, o último termo do lado esquerdo da equação acima surge da antissimetria da função de onda Ψ_0 é chamado de potencial de troca. Devido à interação de troca, o movimento de elétrons de mesmo spin não é independente. Embora introduza correlação entre elétrons de mesmo spin, a aproximação de Hartree-Fock é usualmente definida como não correlacionada De fato, um único determinante de Slater não é suficiente para expandir a função de onda multieletrônica. Desta forma, a correlação eletrônica entre a posição de elétrons de spin contrário devido a sua repulsão Coulombiana não é incluída.

Visando, assim, adquirir melhores resultados pode ser usada uma combinação linear de determinantes de Slater, através do método de Interação de configurações (CI)[30, 31], sendo exato em princípio para um número infinito de determinantes. Apesar da eficácia deste método seu custo computacional é elevado. Porém, existe também o método de Monte Carlo [32], que usa um determinante multiplicado por um fator de correlação de pares, mas este não é abordado nesta dissertação.

Desta forma, tendo conhecimento da complexidade envolta à função de onda, por ser dependente de pelo menos 3N variáveis, uma saída opcional e de cunho satisfatório é a Teoria Funcional da Densidade (DFT-Density Functional Theory)[33], que inclui os efeitos de correlação eletrônica com um custo computacional inferior ao ser comparada aos métodos numéricos citados acima.

2.5 Teoria Funcional da Densidade

A DFT (Density Functional Theory)[34, 35, 36] é bastante eficaz para resolver problemas complexos de estruturas eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos a um baixo custo computacional e também obtem melhores resultados em relação à metodologia de Hartree-Fock. Isto explica o crescente uso de métodos baseados em sua fundamentação, aplicados em áreas como química quântica, física moderna e estrutura eletrônica de líquidos [37].

O prestígio desta pesquisa foi tão significativo que os seus méritos renderam o prêmio Nobel em 1998 a Walter Kohn, seu criador, que publicou dois artigos nos anos de 1964 e 1965, os quais descrevem a fundamentação metodológica desta abordagem numérica.

2.5.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

A metodologia do funcional da densidade possui como variável chave a densidade eletrônica para a descrição de um sistema, na qual os cálculos de todos os outros observáveis podem ser baseados, graças aos teoremas de Hohenberg-Kohn [38, 39, 36], que garantem que as densidades tenham exatamente as mesmas informações das funções de onda.

O primeiro teorema se refere à densidade como variável básica, em que o potencial externo $v_{ext}(r)$ é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental , tendo a energia representada do seguinte modo $E = E[n_0]$. Neste teorema, é suposto a existência de dois sistemas, em que $\mid \Psi\rangle$ e $\mid \Psi'\rangle$ são funções de onda dos estados fundamentais do sistema eletrônico, correspondentes aos diferentes hamiltonianos (H e H') e (V_{ext} e V'_{ext}), mas contendo a mesma densidade ($n(\vec{r})$). Sendo:

$$H = T + U + V_{ext} \tag{2.26}$$

$$H' = T + U + V'_{ext} \tag{2.27}$$

em que T é o operador da energia cinética, V_{ext} e V'_{ext} são os potenciais externos e U a interação elétron-elétron, podendo ser escritas da seguinte forma:

$$H \mid \Psi\rangle = \varepsilon_0 \mid \Psi\rangle \tag{2.28}$$

$$H' \mid \Psi'\rangle = \varepsilon'_0 \mid \Psi'\rangle \tag{2.29}$$

Consequentemente se for considerado o hamiltoniano e a energia do estado fundamental associada com e Ψ e Ψ' por H, H', e E_0, E_0', , obtém-se a propriedade de mínimo do estado fundamental:

$$E_0 = \langle\Psi|\ H\ |\Psi\rangle < \langle\Psi'|\ H\ |\Psi'\rangle = \langle\Psi'|\ H'\ |\Psi'\rangle < \langle\Psi'|\ V_{ext} - V'_{ext}\ |\Psi'\rangle = E_0' + \int n_0'[V_{ext} - V'_{ext}]d\vec{r} \tag{2.30}$$

$$E_0' = \langle\Psi'|\ H'\ |\Psi'\rangle < \langle\Psi|\ H'\ |\Psi\rangle = \langle\Psi|\ H\ |\Psi\rangle < \langle\Psi'|\ V'_{ext} - V_{ext}\ |\Psi'\rangle = E_0' + \int n_0'[V'_{ext} - V_{ext}]d\vec{r} \tag{2.31}$$

Considerando $n(\vec{r}) = n'(\vec{r'})$ e realizando a soma das equações 2.30 e 2.31, resulta-se na seguinte incoerência:

$$E_0 + E_0' < E_0' + E_0 \tag{2.32}$$

Esta contradição surge ao ser suposto que dois potenciais externos distintos pudessem possuir a mesma função da densidade do estado fundamental, mas obtém-se $n(\vec{r}) \neq n'(\vec{r})$ para $v_{ext}(\vec{r}) \neq v'_{ext}(\vec{r})$.

Apesar do Teorema de Hehenberg e Kohn revelar a existência do funcional da densidade como entidade básica na resolução de complexos cálculos, eles não explicaram sua exata forma, para isso Sham e Kohn escreveram um artigo denominado *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, demonstrando tal praticidade.

2.5.2 Formalismo de Kohn-Sham

No ano de 1965, Walter Kohn e Lu Jeu Sham[40] forneceram o formalismo para aplicar a teoria funcional da densidade de modo prático, para a resolução de complexos cálculos que envolvem simulação computacional. Este formalismo foi descrito a partir da representação de um modelo matemático ideal, o gás homogênio, que trata o gás de elétrons interagentes como um funcional único da densidade eletrônica, dado por:

$$E[n] = T[n] + V[n] + V_{ext}[n] \tag{2.33}$$

em que $T[n]$ corresponde a energia cinética do sistema, $V[n]$ é o termo de interação entre os elétrons e $V_{ext}[n]$ é a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos.

Neste formalismo a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogênio interagente, que fornece as contribuições do potencial externo e repulsão coulombiana intereletrônica, é dado por:

$$E[n] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})dr + \frac{1}{2}\int\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{\mid r - r' \mid}drdr' + T_S[n] + E_{xc}[n] \tag{2.34}$$

Na equação 2.34, o primeiro termo é a contribuição do potencial externo, o segundo termo representa a interação coulombiana clássica (termo de Hartree), o terceiro termo consiste na energia cinética de um sistema de elétrons não interagente e o quarto termo representa a energia funcional de troca e correlação.

Desta forma, é aplicado o método variacional para serem obtidas as equações que descrevem o estado fundamental do sistema, sendo realizadas pequenas variações arbitrárias na densidade do estado fundamental, sujeita a restrição de manter fixo o número de partículas. O problema torna-se equivalente ao encontrar o extremo funcional de Lagrange L[n],representado do seguinte modo:

$$L[n] = E[n] - \sum_i \varepsilon_i[\int \mid \Phi \mid^2 dr - N] \tag{2.35}$$

Considerando $\frac{\delta L[n]}{\delta[n]} = 0$, chega-se as equações de Kohn-Sham:

$$[-\frac{\hbar^2 \bigtriangledown^2}{2m} + e^2\int \frac{n(\vec{r})dr}{\mid r - r' \mid} + V_{ext} + V_{xc}]\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r})\frac{\delta E[n]}{\delta n} \tag{2.36}$$

No qual $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$

Porém o funcional E_{xc} não é conhecido o que resulta na utilização de aproximações que possam satisfazer a DFT. Nesta procura são encontrados dois métodos satisfatórios: Troca-Correlação e Gradiente Generalizado, tratados com maiores detalhes no próximo tópico.

2.5.3 O Funcional de Troca-Correlação

A aproximação da Densidade Local (LDA - Local Density Approximation) [36] é o método mais simples, historicamente importante, que é plicado nas áreas de física do estado sólido e química quântica. Nesta aproximação a energia de troca-correlação é

descrita por um elétron em um ponto semelhante a de um gás homogênio [39] que apresenta a mesma densidade nesse ponto, ou seja, a variação da densidade em um sistema não homogêneo é descrita de forma tão lenta que, neste ponto específico, o gás passa a ser considerado homogêneo. A expressão dessa aproximação é:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc}^{h} n(\vec{r}) d(\vec{r}) \tag{2.37}$$

em que $\varepsilon_{xc}^{h} n(\vec{r})$ é a energia de troca-correlação, sendo $\varepsilon_{xc}^{h} = \varepsilon_{x}^{h} + \varepsilon_{c}^{h}$.

Essa aproximação funciona bem para sistemas em que a densidade eletrônica não varia rapidamente em uma pequena região. Porém, nos casos onde a densidade varia de modo significativo no espaço, acrescenta-se $f(n(\vec{r}), \vec{\bigtriangledown} n(\vec{r}))$ no lugar do termo de troca e correlação, reescrita do seguinte modo:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \vec{\bigtriangledown} n(\vec{r})) d^3r \tag{2.38}$$

A expressão 2.38 é denominada Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA - Generalized Gradient Approximation), normalmente adotada em química quântica[36], realizando cálculos eficientes de energias de reações químicas combinadas com uma boa precisão computacional [41]. Existem vários funcionais provenientes do GGA, entre os quais PBE[1], revPBE[2] e PW91[3], mas neste trabalho só serão adotados PBE e DRSLL.

Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof

O funcional não empírico PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) foi proposto no ano 1996 [42], consistindo numa extrapolação contínua da energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneos, em que sua energia de correlação não desaparece com a densidade de um elétron[43].

Vale mencionar que a escolha deste método de cálculo de estrutura eletrônica, que avalia a variação de sistemas sólidos e moleculares, se deu - conforme relatam Ernzerhof *et. al.*, e Perdew *et. al.* em seus trabalhos [43, 47] - devido suas características peculiares, a saber: razoável precisão e direta conexão com os princípios físicos, além de exigir para isso um baixo custo computacional [45].

[1] Perdew-Burke-Ernzerhof.

[2] Funcional PBE revisado com um parâmetro k, que mudou de 0.804 para 1.245.

[3] Funcional Perdew-Wang-91.

Esse funcional é representado pela seguinte expressão [46]:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{(1 + \frac{\mu}{k}s^2)} \tag{2.39}$$

em que $s = \mid \bigtriangledown n \mid /(2K_F'n)$ é o gradiente de densidade adimensional, k e μ são os coeficientes empíricos, sendo k é ajustável para o valor máximo permitido de ligações de local Lieb-Oxford [47], satisfazendo as condições de LSD (Densidade spin local), em E_{xc} e μ é responsável por recuperar a resposta linear do gás uniforme.

Além do PBE, neste trabalho também foi adotado uma segunda aproximação dos funcionais de troca e correlação da DFT, o vdW, para encargo de análise e comparação, descrito abaixo.

Funcional de van der Waals

As interações de van der Waals (vdW) [48, 49], conhecidas como interações de dispersão de Londom, constituem um fenômeno de correlação não local da mecânica quântica, com flutuações em uma parte do sistema atômico que estão eletricamente correlacionadas com flutuações de carga em outra parte. O método de vdW está diretamente relacionado à densidade do elétron, sendo representado da seguinte forma:

$$E_{xc}[n] = E_x^{GGA}[n] + E_c^{LDA}[n] + E_c^{nl}[n] \tag{2.40}$$

Na equação acima (2.40) a energia de troca E_x^{GGA} adota o funcional revPBE, E_c^{LDA} é a aproximação de densidade local para a energia de correlação e E_c^{nl} [50] é o termo de energia não local, que fornece as interações de van der Waals.

O funcional DRSLL apresenta um papel crucial na estrutura, estabilidade e função de uma ampla variedade de sistemas em biologia, química e física, assim como nos campos de química supramolecular e nanomateriais [51]. Em seguida será tratado de um modelo de potencial efetivo, o Pseudopotencial.

2.5.4 Teoria do Pseudopotencial

A aproximação de Pseudopotencial [52] evita o cálculo explícito dos elétrons do caroço, realizando, então, a substituição da parte iônica do sistema, em que os elétrons mais inter-

nos passam a atuar simplesmente como um campo médio independente do seu ambiente químico, para os elétrons de valência, os quais desempenham um papel significativo nas ligações químicas, sendo os principais responsáveis por determinar as propriedades físicas de um dado sistema molecular. Portanto, substituir os graus de liberdade do caroço (núcleo + elétron de caroço) por um Pseudopotencial reduz de modo expressivo o custo dos cálculos computacionais.

A equação 2.41 representa a função de onda analítica para o interior do núcleo.

$$F_r = rR(r) = r^{l+1}f(r) \tag{2.41}$$

na qual $R(r)$ é a pseudofunção de onda radial e l consiste no número do momento angular quântico, em que $f(r)$ foi escolhida de modo a gerar um potencial único não singular. Esta pode ser um polinômio:

$$f(r) = \alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2 + \delta \tag{2.42}$$

ou uma exponencial

$$f(r) = exp[\alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2] \tag{2.43}$$

Com o intuito de se obter um bom potencial e determinar o coeficiente *p(r)*, existe uma lista contendo quatro itens fundamentais:

1. Os autovalores, tanto dos elétrons de valência quanto os do caroço, obtidos em todo o sistema devem ser iguais.

2. Garantir uma forma suave para a pseudofunção, considerando que ela não pode conter nós e deve ser igual à função de onda de valência.

3. As primeiras e segundas derivadas das funções F são correspondentes aos valores reais de r_c.

4. Compreendido na região de $r < r_c$ a pseudofunção e a função de onda radical real devem apresentar a mesma densidade de carga.

Ao ser obtido a pseudofunção de onda adquiri-se o poseudo potencial (basta inverter a equação radial de Kohnn-Sham):

$$V^{P_S} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{F(r)}\frac{d^2}{dr^2}F(r) \tag{2.44}$$

No tópico posterior será abordado a respeito da combinação linear de orbitais moleculares a partir da combinação linear de orbitais atômicos.

2.5.5 Método LCAO

A partir da combinação linear de orbitais atômicos LCAO (Linear combination of Atomic Orbitals)[53, 54] é possível formar uma combinação linear de orbitais moleculares, em virtude da complexidade da equação de Schrodinger para descrever o comportamento dos elétrons em moléculas é adquirida a seguinte função da onda para orbitais moleculares:

$$\Psi(r) = C_1\Phi_1(r) + C_2\Phi_2(r) + ... + C_n\Phi_n(r) = \sum_{v=1}^{N} C_{iv}\Phi_v(r) \tag{2.45}$$

sendo $\Psi(r)$, a função de onda molecular, $\Phi_v(r)$ representam as, a função de onda atômica e C_v o coeficiente de ajuste.

$$\Psi(r) = \sum_{v=1}^{N} C_{iv}\Phi_v(r) \tag{2.46}$$

Substituindo a equação 2.45 na equação de Schrödinger e usando o principio variacional de Rayleight-Ritz é possível descrever a seguinte equação.:

$$HC_i = \varepsilon_i SC_i \tag{2.47}$$

sendo H a matriz hamiltoniana e S a matriz a sobreposição, onde os elementos dessas matrizes são obtidos da seuinte forma $H_{ij} = \langle \Phi_j \mid H \mid \Phi_i \rangle$ e $S_{ij} = \langle \Phi_j \mid \Phi_i \rangle$ O problema possuir solução não trivial quando:

$$det[H - \varepsilon S] = 0 \tag{2.48}$$

Esta equação fornece os autovalores ε_i, que possibilitam encontrar C_i usando equação 2.47.

3 Resultados e discussões

3.1 Cálculos Numéricos

Visando obter a estrutura molecular do líquido orgânico polar acetonitrila, foram inicialmente montados sistemas contendo 16, 32, 64, 128 e 512 moléculas e, em seguida, estipulados quatro diferentes valores de densidades para esses conjuntos moleculares de acetonitrila (0.686, 0.736, 0.786 e 0.836 g/cm^3), sendo um valor referente à densidade real e os outros variando 0.05 g/cm^3 para mais ou menos, de modo que ao final dessas considerações passamos a ter vinte sistemas cúbicos. As figuras dos cubos estão representas no capítulo de apêndice 5 e a Tabela 3.1 fornece informações a respeito desses sistemas cúbicos.

Após a montagem das estruturas dos sólidos moleculares de acetonitrila os mesmos foram derretidos a uma temperatura que variou de 10 a 300K, sendo adotado para isso o algoritimo de Verlet [57] e o campo de força Reax (ReaxFF)[24], através do programa Lammps [56] o qual apresenta um custo computacional insignificante ao ser comparado com os métodos de primeiros princípios. Portanto, devido ao elevado custo computacional do Siesta[1]seria praticamente inviável a obtenção dos líquidos em um tempo aceitável à elaboração dessa pesquisa, usando somente métodos *ab* initio. Vale ressaltar que o aproveitamento de cálculos empíricos usando o potencial ReaxFF foi satisfatório, sendo perceptível na figura 3.1, que relaciona a variação da pressão versus número de moléculas.

Na figura 3.1 é notório que o comportamento da pressão nos sistemas moleculares, sob os diferentes valores de densidades, reduz progressivamente com a variação da pressão, o que já era esperado, pois quanto maior o número de moléculas na caixa melhor será a amostragem. Em um líquido real, o número de moléculas é imenso (da ordem do número de Avogadro). Assim, o fato do líquido não ser contínuo é imperceptível na pressão.

[1]O Siesta foi usado nesse trabalho para os cálculos de dinâmica molecular quântica.

Tabela 3.1: A tabela fornece os valores de densidades, número de moléculas e tamanho das arestas dos cubos com a temperatura variando de 10 a 300 K.

Densidade (g/cm^3)	Número de moléculas	Aresta(Å)
0,686	16	11,7
0,686	32	14,7
0,686	64	18,5
0,686	128	23,3
0,686	512	37,1
0,736	16	11,4
0,736	32	14,1
0,736	64	18,1
0,736	128	22,7
0,736	512	36,2
0,786	16	11,16
0,786	32	14,06
0,786	64	17,71
0,786	128	22,3
0,786	512	35,4
0,836	16	10,9
0,836	32	13,8
0,836	64	17,3
0,836	128	21,9
0,836	512	34,7

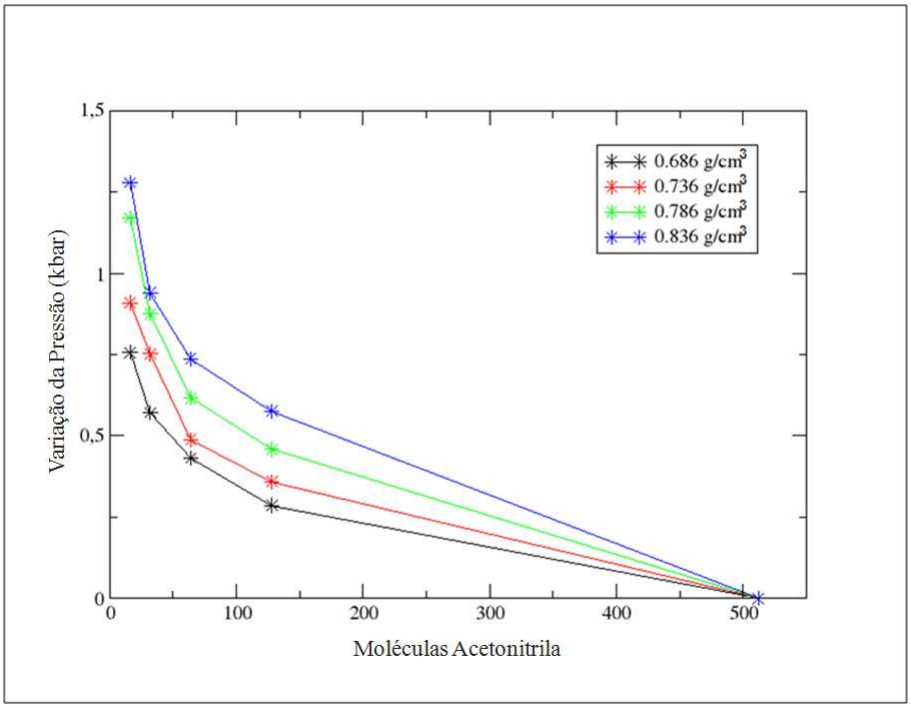

Figura 3.1: Gráfico de variação da pressão para cinco de sistemas moleculares da acetonitrila, onde o cubo com 512 moléculas foi adotado como sistema de referência (igual a zero).

A variação da pressão do sistema contendo 32 moléculas não excedeu 1 kbar condizente a um erro de 4% na pressão que é menor do que o valor da água nas mesmas condições [58]. Percebendo, portanto, que o sistema contendo 32 moléculas foi o que apresentou aceitável variação na pressão, escolhemos as suas estruturas previamente convergidas e as aperfeiçoamos através dos cálculos de dinâmica quântica, o que se tornou possível devido a coerência existente entre ReaxFF e os cálculos de primeiros princípios, conforme a figura 3.2. Essa coerência é perceptível quando observamos que os cálculos, previamente convergidos usando potencial empírico, adquiriram convergência com apenas 1000 passos, ao adotarmos cálculos de primeiros princípios, o que seria impossível se tivéssemos colocado os sólidos para rodar usando diretamente os cálculos que exigem interações quânticas.

A figura 3.2 é o resultado que obtivemos com o aproveitamento da geometria inicial da acetonitrila líquida dos cálculos empíricos para os conjuntos de 32 moléculas. Percebeu-se, portanto, que a estrutura líquida obtida classicamente foi satisfatória, pois com 1000 passos de aperfeiçoamento, usando cálculos *ab* initio adquirimos a convergência dos sistemas sem qualquer prejuízo quantitativo para os funcionais PBE e DRSLL. Esse mesmo procedimento de aproveitamento de cálculos e formação de sistemas moleculares foi realizado

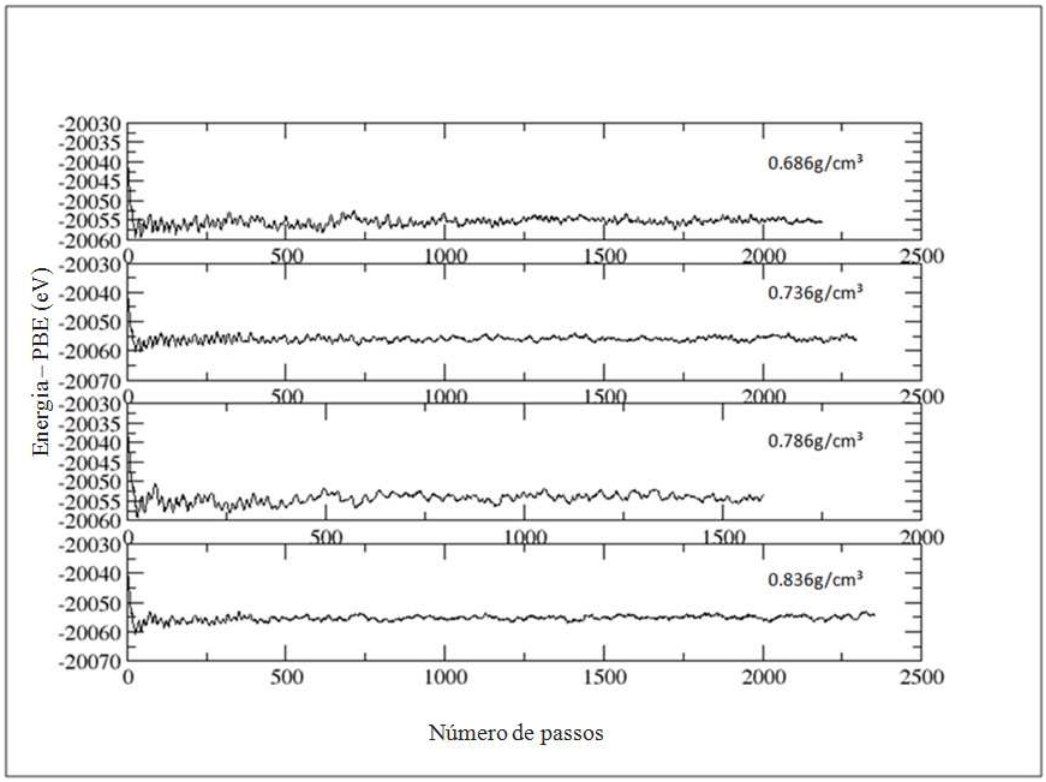

Figura 3.2: O gráfico apresenta a rápida convergência dos sistemas de 32 moléculas usando PBE, após o aproveitamento da última geometria construída pelo potencial empírico Reax.

por Dias [2], mas para a molécula de metanol, descrita na seção posterior.

3.2 Densidade em Função da Pressão

Nesta secção apresentamos dados e figuras com os valores das densidades em função das pressões para os sistemas moleculares dos líquidos acetonitrila e metanol.

Na figura 3.3 têm-se os valores de densidade da acetonitrila em função da pressão para os dois funcionais (PBE e DRSLL). É possível perceber que o funcional PBE não produz um valor de densidade em boa concordância com o experimento para a acetonitrila líquida em condições normais de temperatura e pressão. Isso pode ser compreendido se levarmos em conta que o funcional PBE não descreve bem as interações dispersivas de longo alcance. Assim, embora possa descrever com precisão as ligações covalentes intramoleculeres da acetonitrila o seu uso para o líquido deve ser feito com cuidado.

No gráfico 3.3 é possível ver que o funcional DRSLL (que é construído a partir do PBE) trata de interações dispersivas de longo alcance e descreve com excelente precisão a densidade correta do líquido a condições normais de temperatura e pressão. É possível ver também que para valores positivos de pressão, ambas as curvas (PBE e DRSLL) têm a mesma inclinação, o que mostra que o funcional PBE é capaz de descrever qualitativamente bem o comportamento da densidade em função da pressão quando o líquido é comprimido. Isto acontece porque o efeito das interações de longo alcance diminui a medida em que as moléculas se aproximam (ou a densidade aumenta) e o funcional PBE é capaz de descrever as interações dispersivas de curto alcance. Nosso resultado sugere que o PBE descreve bem estas interações.

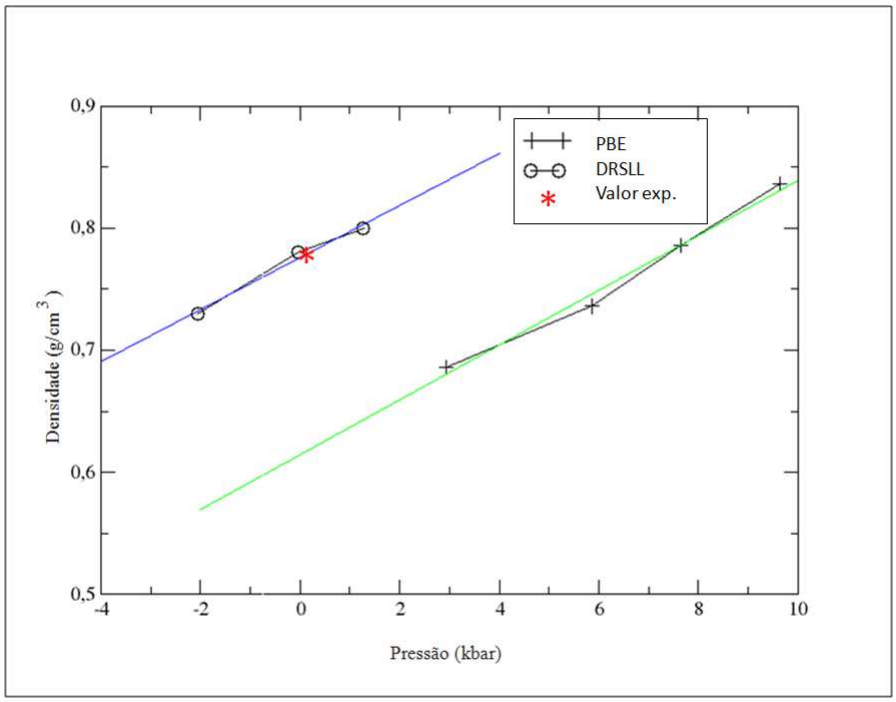

Figura 3.3: Gráfico relaciona os valores de densidades da acetonitrila versus os valores das pressões para os funcionais PBE e DRSLL. A linha amarela representa o valor experimental dos funcionais.

A figura 3.4 foi retirada da dissertação de mestrado de Dias [2], que analisou as estruturas do líquido orgânico metanol a partir dos cálculos de primeiros princípios e adotou praticamente os mesmos procedimentos para se obter a figura 3.3. Vale ressaltar que Dias realizou os cálculos somente para o funcional PBE, pois conforme ele mesmo menciona, os resultados foram satisfatórios não sendo necessário a inclusão de interações dispersivas do tipo DRSLL.

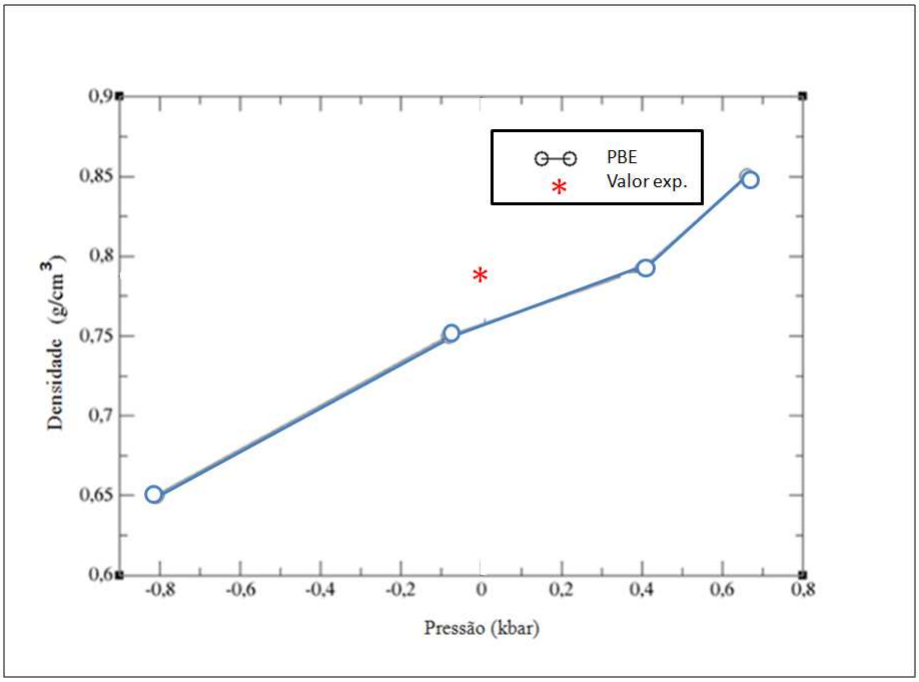

Figura 3.4: O gráfico relaciona as densidades do metanol versus os valores das pressões para os funcional PBE e a linha tracejada indica o valor experimental. Fonte: Dias [2]

A figura 3.4 relaciona os valores de densidades do metanol em função da pressão. O erro calculado da densidade em relação ao valor experimental foi igual a 4% não sendo necessária a inclusão do funcional DRSLL. Porém, no caso da acetonitrila a utilização dessas interações dispersivas foi providencial, pois a inclusão das mesmas reduziu um erro de 23% (usando PBE) para 4% com a utilização do DRSLL. A magnitude do erro obtido a partir do PBE é algo contraintuitivo, pois como a acetonitrila é uma molécula com grande momento de dipolo era de se esperar que as interações de van der Waals tivessem um efeito secundário na estrutura do líquido, o que ocorre para o metanol.

O fato de a acetonitrila apresentar tal condição é algo inesperado, pois como a mesma é uma molécula de grande momento de dipolo (o dobro do metanol) era esperado que a inclusão do DRSLL não fizesse diferença alguma, pois as interações dipolo permanente-dipolo permanente são muito mais fortes, o que faz com que este resultado proporcione uma série de questionamentos, instigando, portanto, a necessidade de explicar os porquês de tais aparentes contradições. Dessa forma, nas seções seguintes mostraremos que os motivos para tais discrepâncias são condições de caráter geométrico.

3.3 Estrutura dos líquidos

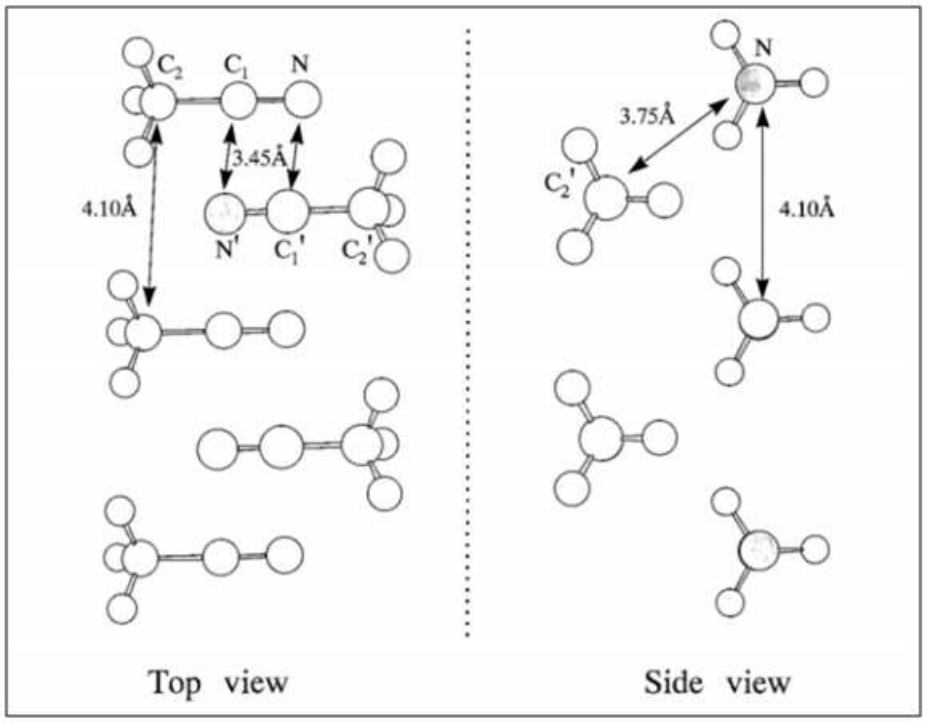

Figura 3.5: Estrutura de grupos propostos de acetonitrila pura. Uma molécula de acetonitrila central interage com as duas vizinhas mais próximas a 3.15 Å em antiparalelo e 4.10 Å em paralelo. Fonte: Takamuku *et al* [59]

Nessa seção apresentaremos resultados experimentais sobre as estruturas das moléculas dos líquidos de interesse para esta pesquisa [59, 60]. Como veremos, embora o líquido como um todo tenha estrutura amorfa foi observado que as moléculas se organizam em pequenas cadeias ou aglomerado como mostrado para acetonitrila (Fig. 3.5) e metanol (Fig. 3.6).

De acordo com o trabalho desenvolvido por Takamuku *et al* [59], que realizaram análises de Raios-X em acetonitrila pura, conforme representado na figura 3.5, a partir das quais foi possível evidenciar que uma molécula de acetonitrila interage com as duas vizinhas mais próximas entre dipolo-dipolo, anteparalelamente, a uma distância média de 3.60 Å, ocasionando um pequeno deslocamento dos dois centros moleculares. E as duas moléculas de acetonitrila paralelas ficam 4.10 Å distantes uma da outra. Desta forma, as interações entre as moléculas acetonitrila ocasionam entre si um alinhamento de modo a formar um ordenamento em zigue-zague.

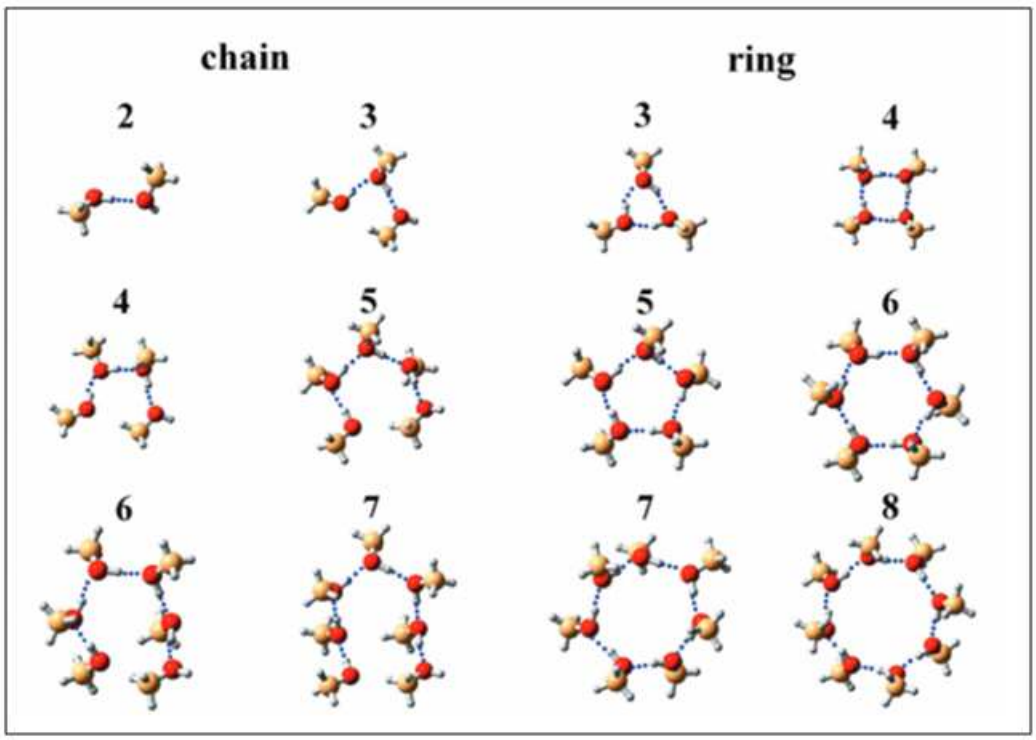

Figura 3.6: Estrutura geométrica otimizada de grupos gasosos de metanol (CD3OH)n com n=2-8 em formas de cadeias e anéis a partir da fórmula B3LYP/6-311+G (d,p). As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio (OH-O). As frequências harmônicas vibracionais para estes grupos estáveis foram obtidas no mesmo nível. Fonte: Lin *et al* [60]

Na figura 3.6, estão representadas as estruturas geométricas otimizadas para as moléculas de metanol no estado gasoso, utilizadas em nossas análises e que foram construída por Lin *et al*[60], que adotaram os cálculos de DFT para o espectro Raman de grupos de metanol (CD3OH)n (n=2-8) em formas geométricas de cadeias e anéis. O espectro Raman calculado está em boa concordância com medidas experimentais realizadas no mesmo trabalho, o que dá suporte às cadeias propostas por Lin *et al* [60].

3.4 Organização dos dipolos

Para entender estes comportamentos distintos é preciso primeiro saber como os dipolos elétricos estão vinculados à geometria da molécula. No caso do metanol, o polo negativo é o átomo de oxigênio e o polo positivo é o átomo de hidrogênio que se liga ao oxigênio. Assim, em todas as estruturas mostradas na figura 3.6 os dipolos estão alinhados ao longo da cadeia ou anel. Já no caso da acetonitrila, o polo negativo está no átomo de nitrogênio

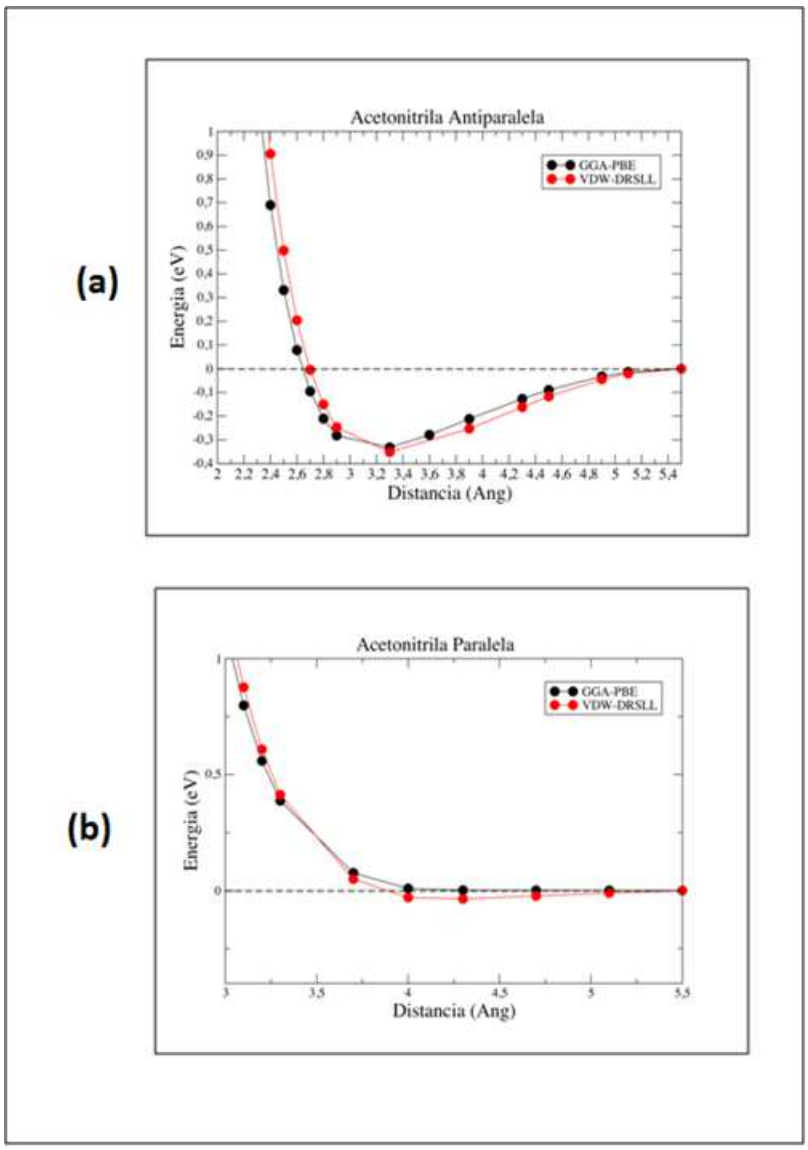

Figura 3.7: Os gráficos relacionam a distância média entre as moléculas acetonitrila dispostas antiparalelamente (a) e paralelamente (b) para os funcionais PBE e DRSLL.

e o polo positivo no carbono que se liga ao nitrogênio. Assim, os dipolos mostrados na figura 3.5 ficam antiparalelos ou paralelos. No alinhamento antiparalelo, polos negativos ficam mais próximos de polos positivos enquanto no alinhamento paralelo temos o contrário. Assim, como veremos a seguir, a interação entre moléculas antiparalelas é majoritariamente do tipo dipolo-dipolo permanente, enquanto que entre moléculas paralelas é essencialmente do tipo van der Waals.

Vimos que os vizinhos mais próximos da acetonitrila ficam antiparalelos e com essa informação investigamos como a interação entre pares de moléculas depende do funcional escolhido (DRSLL ou PBE). A figura 3.7(a) mostra que a inclusão da atração de DRSLL

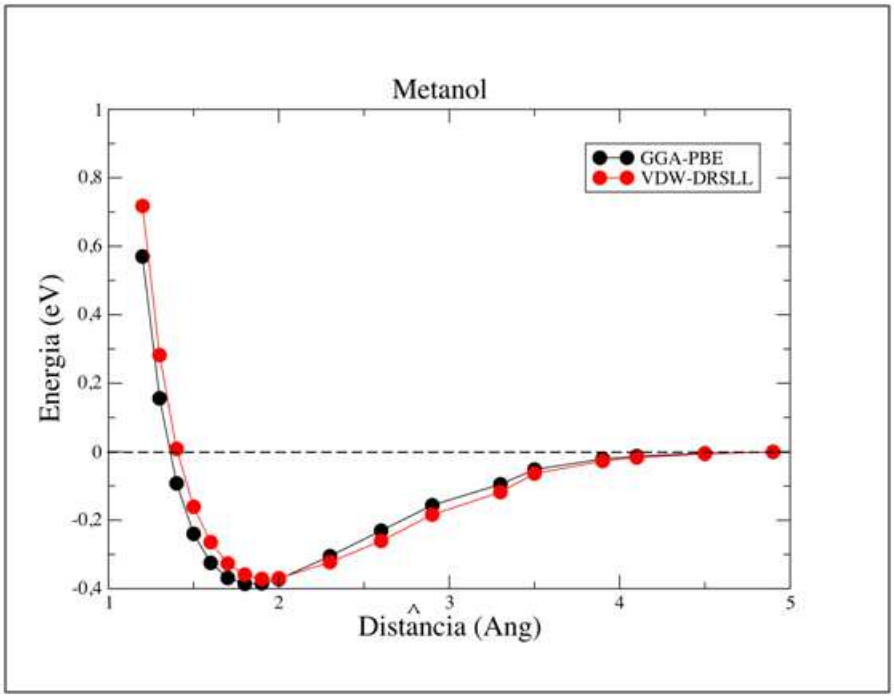

Figura 3.8: O gráfico relaciona a distância média entre as moléculas de metanol para os funcionais PBE e DRSLL.

tem pouco efeito na interação entre moléculas antiparalelas, pois a distância de equilíbrio em ambos os casos é essencialmente a mesma. Este resultado de fato é esperado já que a interação entre dipolos permanentes é muito maior que a de DRSLL. Este resultado mostra que para entendermos o efeito da interação de DRSLL na densidade da acetonitrila temos que ir além da interação entre primeiros vizinhos. Os segundos vizinhos da cadeia de acetonitrila se alinham paralelamente.

A figura 3.7(b) mostra que a interação entre moléculas paralelas descritas pelo funcional PBE é sempre repulsiva. Contudo, a interação do funcional DRSLL tem um mínimo em cerca de 0.425 nm. Esta diferença é a origem da diferença nas densidades descritas pelos dois funcionais, pois, como veremos a seguir usando um modelo analítico, podemos mostrar que a distância média entre os primeiros vizinhos em uma cadeia de acetonitrila é muito bem descrita levando em conta apenas interações entre primeiros e segundos vizinhos.

No caso do metanol só existe um tipo de alinhamento. Como é possível ver na figura 3.8, a inclusão do funcional de DRSLL tem o efeito de aumentar a distância de equilíbrio entre vizinhos. Assim, o funcional DRSLL poderia em princípio resultar em uma densidade

superior a real.

3.5 Modelos analíticos

Usando as geometrias descritas nas figuras 3.5 e 3.6 (apenas os anéis) como geometria inicial fizemos cálculos usando de 2 até 6 moléculas de acetonitrila ou metanol. Como nosso interesse está em entender o comportamento da densidade em nível atômico, investigamos como o efeito da presença de moléculas vizinhas afeta a distância média entre moléculas. A distância média de ligação entre as moléculas (consideramos a distância média de uma molécula e os dois vizinhos mais próximos apenas) de acetonitrila e metanol estão representadas na Figura 3.9. É possível ver que o comportamento da acetonitrila é completamente diferente do metanol. Enquanto no caso do metanol a distância média entre moléculas vizinhas diminui com o aumento do número de moléculas na cadeia (ou melhor, no anel) no caso da acetonitrila esta distância aumenta.

Como veremos a seguir esta diferença é devido à forma distinta de como dipolos vizinhos interagem nas cadeias. No metanol, os dipolos ficam alinhados; na acetonitrila, ficam paralelos. Como é possível notar na figura 3.4, a inclusão da interação de van der Waals faz com que a distância média entre vizinhos diminua, o que contribui para o aumento da densidade. De fato, a redução na distância entre vizinhos é superior a 5%. Se assumirmos que o volume escala com a distância entre vizinhos ao cubo esta diminuição representaria um aumento de 17% na densidade que é essencialmente toda a redução no erro da densidade observada devido à inclusão de interações de van der Waals.

Para mostrar que o alinhamento dos dipolos elétricos é responsável pela discrepância de comportamentos observados nos dois líquidos, propomos modelos analíticos (linhas contínuas nos gráficos da figura 3.9) nos quais as moléculas são tratadas como dipolos elétricos. É Possível ver na figura 3.9) que os modelos ajustam muito bem os resultados dos cálculos de primeiros princípios o que dá suporte ao nosso argumento de que é o alinhamento dos dipolos que dá origem à discrepância.

O modelo do metanol leva em conta que os dipolos querem ficar alinhados formando um ângulo de 180 graus entre dipolos vizinhos o que faz com que todos os dipolos da cadeia

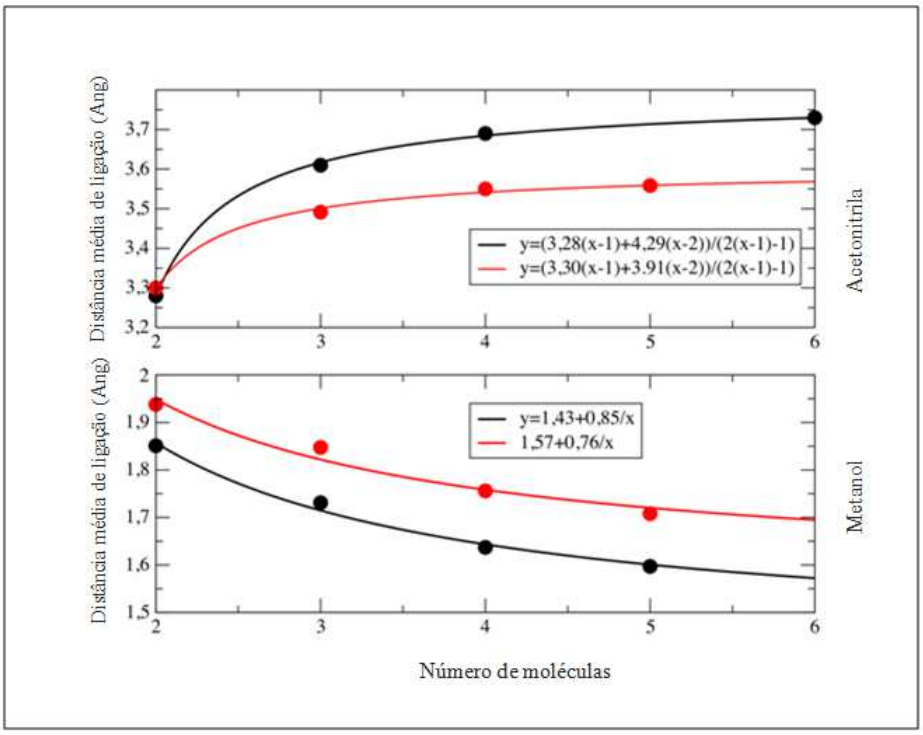

Figura 3.9: Gráfico da distância média de ligação versus o número de moléculas.

se atraiam mutuamente. Quando fazemos os anéis estamos forçando os dipolos a ficarem em um ângulo menor do que o ideal e a atração não é máxima. Para o anel de 3 lados o ângulo é 60, para 4 é 90, para 6 é 120 e para um n qualquer é 180-360/n. Logo, quanto maior o número de lados mais próximo de 180 graus o sistema fica e, consequentemente, maior é a atração. O modelo postula que se a atração aumenta proporcionalmente com 1/n, a distância diminui com 1/n. Assim a distância de ligação é: Dmetanol= C0+C1/n, em que C0 e C1 são constantes obtidas pelo ajuste dos pontos. No gráfico foi colocado o valor dessas constantes.

Para o modelo da acetonitrila supomos que a distância de equilíbrio entre dipolos paralelos é maior que a distância de equilíbrio entre dipolos antiparalelos. Com isso a distância média entre moléculas vizinhas em uma cadeia com N moléculas dependerá da quantidade de moléculas paralelas e antiparalelas desta cadeia. A acetonitrila se alinha conforme mostrando na figura 3.9.

Considerando apenas ligações entre vizinhos que estejam a menos de 5 Å (as ligações entre primeiros e segundos vizinhos) concluímos que uma cadeia de N moléculas terá 2(N-1)-1 ligações. Dessas, N-1 são antiparalelas e N-2 são paralelas. Assim, a distância média

entre moléculas vizinhas é: Daceto=(D0(N-1)+D1(N-2))/2(N-1)-1, em que D0 e D1 são constantes obtidas pelo ajuste dos pontos.

Este modelo ajusta muito os bem resultados numéricos o que mostra que tanto a interação entre moléculas paralelas quanto antiparalelas devem ser bem descritas para termos a distância correta entre vizinhos e consequentemente à densidade correta do líquido. De fato, isto justifica o porquê da descrição correta das interações de van der Waals ser importante, pois são estas interações que determinam a posição de equilíbrio entre moléculas paralelas e, neste caso, a caso a interação dipolo-dipolo é repulsiva.

4 Conclusão

Ao adotarmos o potencial campo de força reativo ReaxFF a CNTP, foi possível identificar um erro na densidade da acetonitrila igual a 23%, quando não se leva em interações dispersivas do tipo van der Waals, porém com a inclusão dessas interações dispersivas o erro cai para 4%. Encontramos que a origem dessa dependência é puramente geométrica e, portanto, deve ocorrer em líquidos polares em geral. As moléculas de metanol tendem a se agrupam em cadeias (cíclicas ou abertas) nas quais os dipolos se alinham, o que faz com que todos os dipolos da cadeia se atraiam mutuamente. Já as moléculas de acetonitrila agrupam-se em cadeias nas quais os dipolos ficam paralelos ou antiparalelos. Nós mostramos que a interação dipolo-dipolo pode ser atrativa (moléculas antiparalelas) ou repulsiva (moléculas paralelas), esta última contribuindo para diminuir a densidade do líquido. A interação de van der Waals, embora mais fraca, é de maior alcance que a interação dipolo-dipolo e sua inclusão faz com a que moléculas de acetonitrila paralelas se atraiam a partir de uma certa distância, o que faz com que a densidade do líquido aumente ficando em concordância com o valor experimental. Estes modelos analíticos mostram que para descrever corretamente a densidade da acetonitrila é preciso considerar a interação entre segundos vizinhos, o que dá suporte ao argumento apresentado.

Referências Bibliográficas

[1] Demeter, I.; Itsov, E.; *Acetonitrile: properties, applications and health effects.* Editora Softcover, 128 (2012).

[2] Dias, R. F.;*Investigação por métodos de primeiros princípios do metanol.* Dissertação de mestrado (Mestre em Ciências de Materiais), FIMAT-UFOP (2013).

[3] Capelle, K.;*A bird's-eye view of density-functional theory.* Condensed Matter - Materials Science, 5, 69 (2006).

[4] Fries,P. M.; Kunz, W.; Calmettes, P.; Turq, P.; *Pictorial intuition of the correlation between structure and properties in liquid solutions: acetonitrile as a strongly structures solvent of dissociated ions.* Journal of Molecular Structure: Theochem, 330, 287 - 300 (1995).

[5] Who.; *World Health Organization. International Program on Chemical Safety (IPCS).* Environmental health criteria 154 - acetonitrile.Geneva: World Health Organization (1993).

[6] Sesto, B. *Acetonitrile [online]. 2008 [2011/08/11].* Disponível em: ¡http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/605.5000/¿. Acesso em 17-09-13.

[7] EPA.United States Environmental Protection Agency.*Toxicological review of acetonitrile (CAS No. 75-05-8).* In support of summary information on the integrated risk information system (IRIS). Washington D.C. (1999).

[8] Zhu, H.; Jiu, J.; Fu, Q.; Wang, H.; Cao, C.; *Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase electrodeposition technique.* Journal of Materials Science, 38, 141-145 (2003).

[9] EPA.United States Environmental Protection Agency.*Chemical summary for acetonitrile(CAS No. 75-05-8).* Office of Pollution Prevention and Toxics. Washington D.C. (1994).

[10] Manhabosco, T. M.; Müller, I. L.; *Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti.* Applied Surface Science, 255, 4082-4086 (2009).

[11] Manhabosco, T. M.; Barboza, A. P. M.; Batista, R. J. C..; Neves, B. R. A.; Müller, I. L.;*Corrosion, wear and wear-corrosion behavior of graphite-like a-C:H films deposited on bare and nitrided titanium alloy.* Diamond and Related Materials, 31, 58-64 (2013).

[12] Manhabosco, T.M.; Martins, L.A.M.; Tamborim, S. M.; Ilha, M.; Vieira, M.Q.; Guma, F. C. R., Müller, I.L.*Cell response and corrosion behavior of electrodeposited diamond-like carbon films.*. Corrosion Science, 66, 169-176 (2013).

[13] Araújo, E. S.; Klein, K. V.; *Produção de biodiesel através da utilização de rejeitos de metanol gerados por laboratórios de controle de qualidade em indústrias do pólo farmacêutico da cidade de anápolis.* III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Goiânia/GO - 19 a 22/11/2012.

[14] *Funções Hidroxiladas.*Disponível em:
$< \ http://www.iq.ufrgs.br/ead/quimicapop/material/funcaohidroxilada.pdf. \ >$
Acesso em 12-12-13.

[15] Carneiro, M. S. S.; Introdução à química orgânica. M[odulo Q7, Rio de Janeiro (2010). Disponível em:
$< http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/70/documentos/107/introducao_quimica_organica.pdf$. Acesso em 12-12-13.

[16] Lopes, T. J.; Xavier, M. F.; Quadri, M. G. N.; Bastos, M. Q.;*Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade.* R. Bras. Agrociência, Pelotas, 13, 3, 291-297 (2007).

[17] Budvari, S.; *The merk índex: an encyclopedia of chemocals drups and biologicals.* Merk and Co, Rathway, NJ, (1089).

[18] Unidade III - *Relações Hibridas.* Disponível em:$< http://www.fisiologiavegetal.ufc.br/APOSTILA/RELACOES_HIDRICAS.pdf >$. Acesso em 12-12-13.

[19] Anders, C.; Urbassek, H. M.; *Impacts into cosmic ice surfaces: A molecular-dynamics study using the Reax force Field.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 303, 200-204 (2013).

[20] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Generalized Gradient Approximation Made Simple.*Physics, Review Letters, 77, 3865-3868 (1996).

[21] Allen, M. P.; Tildesley, D. J.; *Computer simulation of liquids* Oxford University Press, New York (1987).

[22] Balbuena, P.; Seminario, J. M.; *Molecular Dynamics: From Classical to Quantum Methods (Theoretical and Computational Chemistry).* Editora ELSEVIER, Columbia, South Carolina (SC). 7, 933 (1999).

[23] Namba, A. M.; Silva, V. B.; Silva, C. H. T. P.;*Dinâmica molecular:teoria e aplicações em planejamento de fármacos.* Eclétca Química, 33, 13 - 24 (2008).

[24] Anders, C.; Urbassek, H. M.; *Impacts into cosmic ice surfaces: A molecular-dynamics studyusing the Reax force Field.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 303, 200-204 (2013).

[25] Zheng, M.; Li, X.; Guo, L.; *Algorithms of GPU-enabled reactive force field (ReaxFF) molecular dynamics.* Joutnal of Molecular Graphics and Modelling, 41, 1-11 (2013).

[26] Atkins, P. W.; Friedman, R. S.; *Molecular quantum mechanics.* 5ª ed. United States: Oxford University Press, 588 (2005).

[27] *Chapter 10 - Multielectron Atoms; the Pauli Principle and Periodic Table.* Disponível em ¡http://www.ece.uc.edu/ mcahay/QuantumSystems/Pauliextra.pdf¿ Acesso em 20/07/2013.

[28] Levine, I. N.;*Quantum Chemistry.* 5ª Ed. Editora Pearson Education, 721 (2000).

[29] Monte, S. A.; Ventura, E.; *A importância do Método de Hartree no ensino de química quântica.* Química Nova, 34, 3, 527-534 (2011).

[30] Fabrocini, A.; Fantoni, S.; Krotscheck, E.; *Introduction to modern methods of quantum many-body theory and their applications.* Editora World Scientific, 7, 428 (2002).

[31] Magnasco, V.; *Methods of molecular quantum mechanics an introction to electronic molecular struture.* Editora WILEY, 283, (2009).

[32] Kalos, M. H.; Whitlock, P. A.; *Monte Carlo Methods.* 2ª Ed. Editora WILEY-VCH, 199 (2008).

[33] Morgon, N. H; Custodio, R.; *Teoria Funcional da Densidade.* Química Nova,18, 1, 44-55 (1995).

[34] Morgon, N. H.; Coutinho, K.; *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.* Editora da Livraria da Física. 1ª Ed., 533, São Paulo (2007).

[35] Battisti, M. V.; *A química feita no computador - Metodologia Tempo de Processamento Termoquímica.* 1ª Ed. Editora Biblioteca 24 horas, 97, São Paulo (2011).

[36] Capelle, K.; *A bird's-eye view of density-functional theory.* Condensed Matter ¿ Materials Science , 5, (2006).

[37] Hussein, M. S.; Salinas, S. R. A.; *100 anos de física quântica.* Editora Livraria da Física, 205, São Paulo (2001).

[38] Duarte, H. A.; *Índices de reatividade química a partir da Teoria do Funcional de Densidade: formalismo e perspectivas.* Química Nova, 24, 4, 501-508 (2001).

[39] Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Inhomogeneous Electron Gas.* Physical Review, 136, 3 B,864-871B (1964).

[40] Kohn, W.; Sham, L. J.; *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* Physical Review, 140, 4 A, 1133 - 1138A (1965).

[41] Burke, K.; Ernzerhof, M.; Perdew, J. P.; *The adiabatic connection method: a non-empirical hybrid.* Chemical Physics Letters, 265, 115-120 (1997).

[42] Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K.; *Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals.* The American Physical Society, 59, 11,7413- 7421 (1999).

[43] Ernzerhofand, M.; Scuseria, G. E.; *Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional.* Journal of Chemical Physics, 110,11, 5025-5036 (1999).

[44] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I.; *Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits.* The Journal of Chemical Physics. 123, 062201 (2005).

[45] Sancho-Garci´a, J.C; Brédas, J. L; Cornil, J.; *Assessment of the reliability of the Perdew-Burke-Ernzerhof functionals in the determination of torsional potentials in p-conjugated molecules.* Chemical Physics Letters, 377, 63-68 (2003).

[46] Xu, X.; Goddard, W. *The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems.* Journal of Chemical Physics, 121, 9 (2004).

[47] Perdew, J. P.; Burke, K.; *ERNZERHOF, M. Perdew, Burke, and Ernzerhof* Journals Physical Review Letters, 80, 891 (1996).

[48] Klimes, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A.; *Van der Waals density functionals applied to solids.* Journals Physical Review, 83, 13 (2011).

[49] Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I.; Chakarova-K¨ack, S. D.; Cooper, V. R.; Dion, M.; Hyldgaard, P.; Kelkkanen, A.; Kleis, J.; Kong, L.; Li, S.; Moses, P. G.; Murray, E.; Puzder, A.; Rydberg, H.; Schroder, E.; Thonhauser, T. *A density functional for sparse matter.* Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 1-15 (2009.)

[50] Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I.; Chakarova-K¨ack, S. D.; Cooper, V. R.; Dion, M.; Hyldgaard, P.; Kelkkanen, A.; Kleis, J.; Kong, L.; Li, S.; Moses, P. G.; Murray, E.; Puzder, A.; Rydberg, H.; Schroder, E.; Thonhauser, T. *Van der Waals Density Functional Theory with Applications.* Journal of Quantum Chemistry, 101, 599-610 (2005).

[51] Junior, R. A. D.; Gobre, V. V.; Tkatchenko, A.; *Many-Body van der Waals Interactions in Biology, Chemistry, and Physics.* 11 Scientific highlight of the month. Disponível em $< http://th.fhi-berlin.mpg.de/site/uploads/Publications/psik-ver1-3_201212 12.pdf >$. Acesso em 08-08-13.

[52] Kerker, G. P.; *Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications.* Journal of Physics C: Solid State Physics, 13, L189-194, (1980).

[53] Weitao, Y.; *A local projection method for the linear combination of atomic orbital implementation of density-functional theory.* Journal Chemical Physical, 94, 1208-1214 (1990).

[54] Atkins, P. W.; Jones, L.; *Principios de química - questionando a vida moderna e o meo ambiente.* Editora Bookman, 5ªedição, 909, Porto Alegre (2011).

[55] Spreiter, Q.; Walter, M. *Classical Molecular Dynamics Simulation with the Velocity Verlet Algorithm at Strong External Magnetic Fields.* Journal of Computational Physics, 152, 102-119 (1999).

[56] *Programa Lammps.* Disponível em $\langle http://lammps.sandia.gov/\rangle$. Acesso em 08-08-13.

[57] Chialvo, A.; Debenedetti, G.; *On the use of the Verlet neighbor list in molecular dynamics.* Computer Physics Communications, 60, 215-224 (1990).

[58] Wang, J. et al. *Density, structure and dynamics of water: the effect of van der Waals interactions.* Journal Chemical Physics,134, 024516 (2011).

[59] Takamuku, T.; Tabata, M.; Yamaguchi, A. et al.*Liquid Structure of Acetonitrile-Water Mixtures by X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy.* Journal Physics Chemical B, 102, 8880-8888 (1998).

[60] Lin, K.; Zhou, X.; Luo, Y.; Liu, Shilin. *The Microscopic Structure of Liquid Methanol from Raman Spectroscopy.* Journal Physics Chemical B, 114, 3567-3573 (2010).

5 Apêndice

Abaixo estão representadas as imagens de cubos de acetonitrila para os sistemas moleculares contendo 16, 32, 64, 128 e 512 moléculas (figuras 5.1,5.2, 5.3, 5.4 e 5.5):

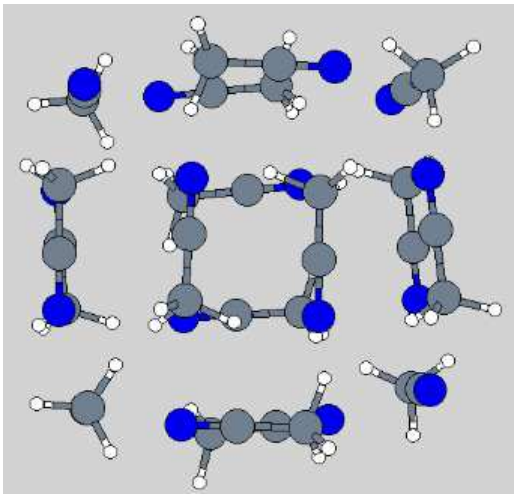

Figura 5.1: Sistema com 16 moléculas de acetonitrila

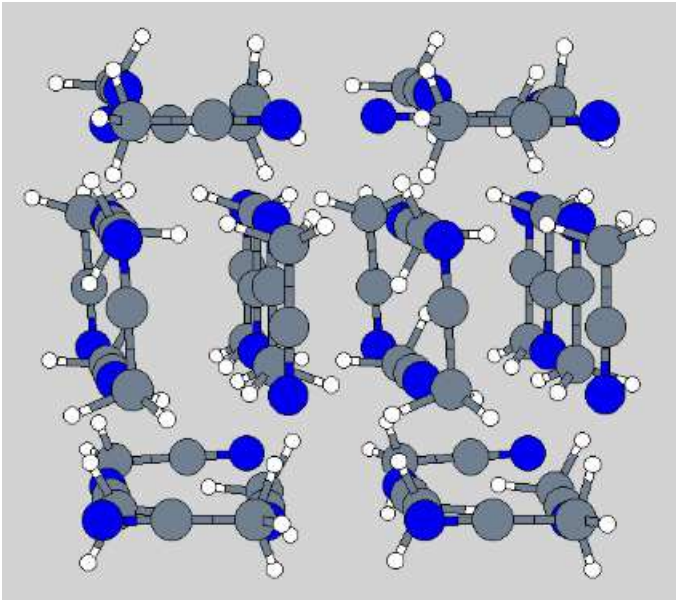

Figura 5.2: Sistema com 32 moléculas de acetonitrila

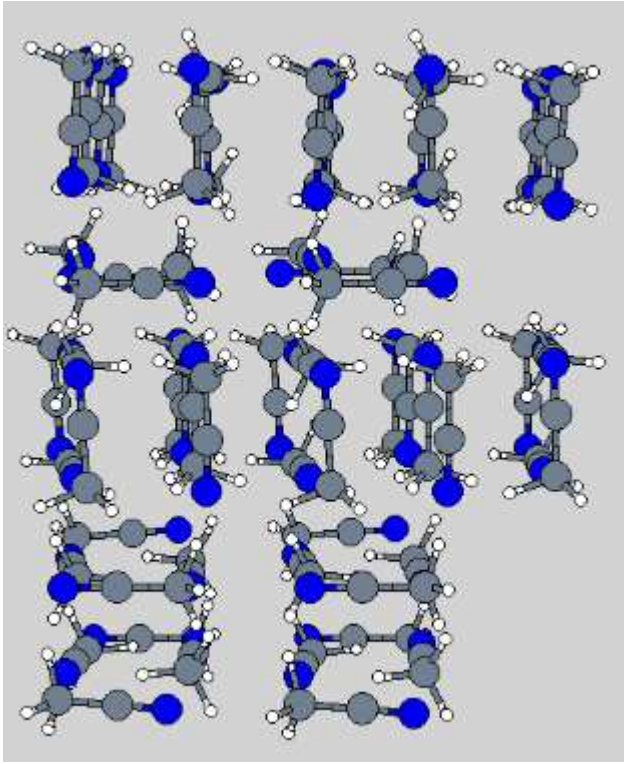

Figura 5.3: Sistema com 64 moléculas de acetonitrila

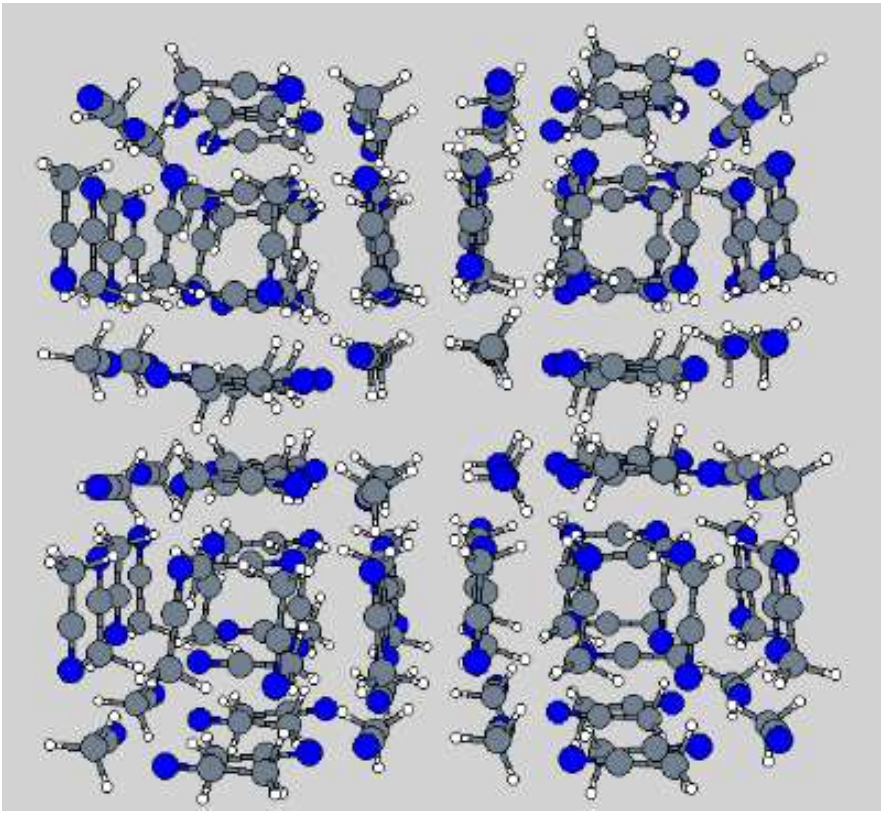

Figura 5.4: Sistema com 128 moléculas de acetonitrila

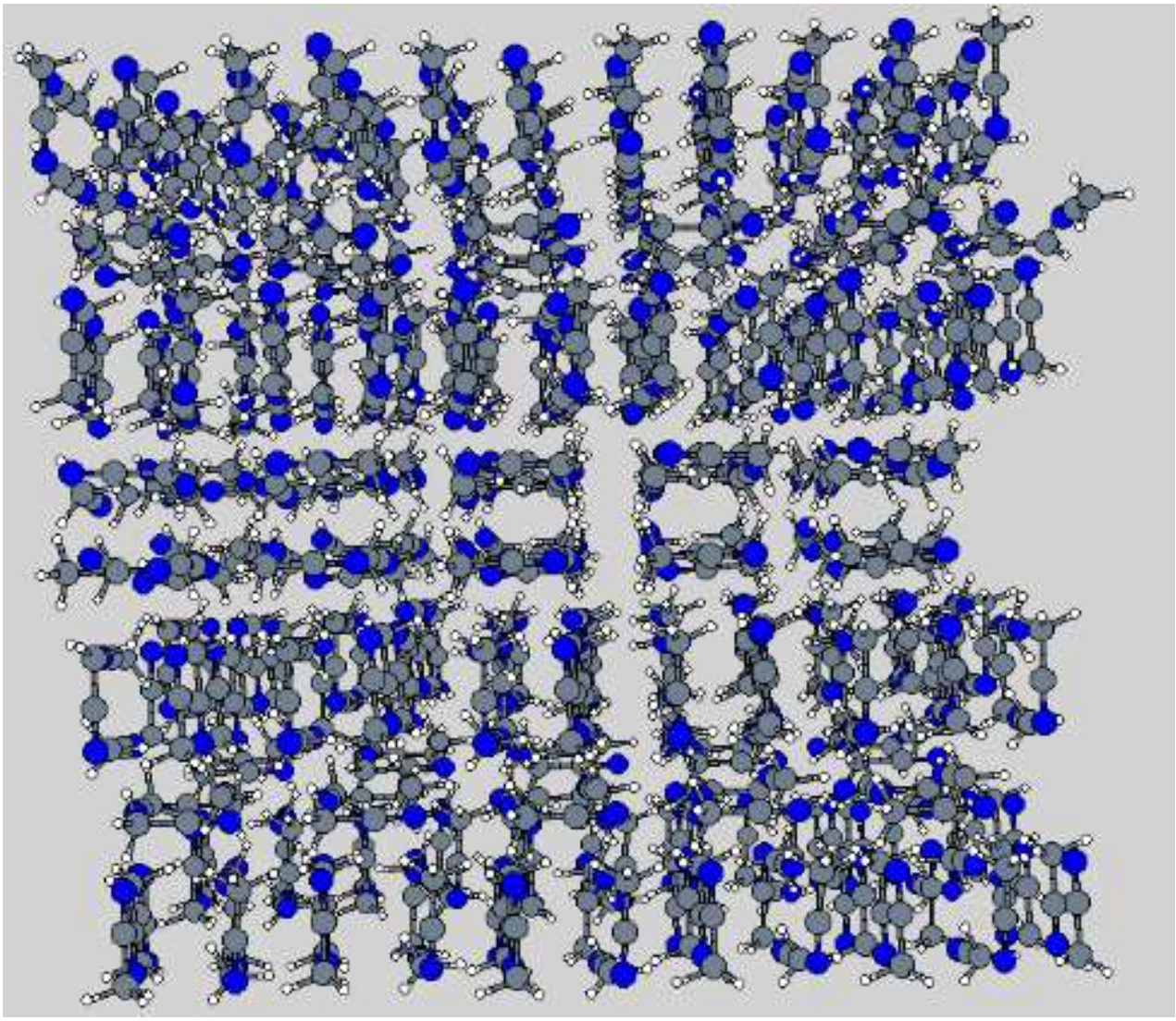

Figura 5.5: Sistema com 512 moléculas de acetonitrila