



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Estudos Teóricos de Moléculas Orgânicas na Formação de Aerossóis  
Atmosféricos**

**Douglas de Souza Gonçalves**

**Manaus**  
**2021**

DOUGLAS DE SOUZA GONÇALVES

**Estudos Teóricos de Moléculas Orgânicas na Formação de Aerossóis Atmosféricos**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas para a obtenção do título de Doutor em Física.

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri  
Orientador

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Kaline Coutinho  
Coorientadora

Manaus  
2021

DOUGLAS DE SOUZA GONÇALVES

**Theoretical Studies of Organic Molecules in Atmospheric Aerosol Formation**

Thesis presented to the Physics Postgraduate Programme of the Federal University of Amazonas for the obtainment of the Doctor degree in Physics.

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Supervisor

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kaline Coutinho

Co-supervisor

Manaus

2021

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

G643e      Gonçalves, Douglas de Souza  
Estudos teóricos de moléculas orgânicas na formação de  
aerossóis atmosféricos / Douglas de Souza Gonçalves . 2021  
132 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Puspitapallab Chaudhuri  
Coorientadora: Kaline Coutinho  
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do  
Amazonas.

1. Aerossol atmosférico. 2. Precursores atmosféricos de  
nucleação. 3. Ácido metanossulfônico. 4. Ligação de hidrogênio. 5.  
DFT - density functional theory. I. Chaudhuri, Puspitapallab. II.  
Universidade Federal do Amazonas III. Título

DOUGLAS DE SOUZA GONÇALVES

**Estudos Teóricos de Moléculas Orgânicas na Formação de Aerossóis Atmosféricos**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito necessário para a obtenção do título de Doutor em Física avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

## COMISSÃO JULGADORA

<b>Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri</b>	Presidente	UFAM
<b>Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno</b>	Membro	UFBA
<b>Prof. Dr. Herbert de Castro Georg</b>	Membro	UFG
<b>Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches</b>	Membro	UFAM
<b>Profa. Dra. Marta Silva dos Santos Gusmão</b>	Membro	UFAM

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

*Puspitapallab Chaudhuri*

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

*Roberto Rivelino*

Prof. Dr. Herbert de Castro Georg

*Herbert C. Georg*

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

*Edgar*

Prof. Dr. Marta Silva dos Santos Gusmão

*Marta*

Aprovado em 17 de setembro de 2021.

*À minha querida mãe.*

---

# AGRADECIMENTOS

---

Este trabalho é fruto de muito tempo e dedicação, altos e baixos e contou com o apoio, direto e indireto de muitas pessoas. Essas breves páginas são destinadas a agradecer àqueles que, de alguma forma, me incentivaram a continuar.

Primeiramente, agradeço à minha mãe, é por ela que eu estou aqui hoje. Sem o seu apoio incondicional não seria possível ter chegado aonde cheguei. Agradeço também ao meu querido sobrinho por trazer alegria aos meus dias e aos meus familiares que, de alguma forma, me ajudaram nessa jornada.

Aos amigos que me acompanharam e me motivaram durante esses longos anos: Adriano Silva, Cássio Maciel, Elisângela Aguiar, Henrique Pecinatto, Joelma Maria, Lilian Oliveira, Marcos Kelvin, Paola de Araújo, Roberta Bernardino e Shirley Chagas. Em especial, à Adriane Reis, Adriano Carolino e Magna Bezerra, pelo incentivo nos momentos mais difíceis.

Aos professores do Departamento de Física por todo o ensinamento passado durante minha formação acadêmica. Em especial à professora Angsula Ghosh que, durante a pós graduação, sempre foi extremamente atenciosa.

Ao professor Puspitapallab Chaudhuri pela orientação e suporte durante todos esses anos e também pela compreensão nos momentos difíceis.

À professora Kaline Coutinho pelo acolhimento no tempo em que estive em seu grupo e por todas as conversas e orientações desde então. Dessa forma, estendo meus agradecimentos ao professor Sylvio Canuto e aos colegas do Grupo de Física Molecular e Modelagem, pelo acolhimento e discussões científicas: Alexsander Vendite, Danillo Valverde, Henrique Musseli, Leandro Rezende, Matheus Lazarotto, Ricardo de Lima e Tárcius Ramos.

À Universidade Federal do Amazonas, ao Programa de Pós-Graduação em Física e ao Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional (LMSC) pela infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho, bem como ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo pelo espaço concedido durante a realização do doutorado sanduíche.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), Código de Financiamento 88882.460830/2019-01 e do programa Biocomputacional sob o processo 88887.162948/2018-00.

*Tudo, tudo estudei com vivo empenho!  
E eis-me aqui agora, pobre tolo,  
Tão sábio como dantes!*  
Johann Wolfgang von Goethe, *Fausto* (1808)

---

# RESUMO

---

A presença dos aerossóis na atmosfera é considerada como um dos fatores responsáveis pelas mudanças climáticas que estão ocorrendo ao redor do mundo. Há um consenso de que a formação de aerossóis atmosféricos (AA's) se inicia a partir das interações entre certas moléculas atmosféricas, por exemplo o  $H_2SO_4$  e  $H_2O$ . Essas moléculas são conhecidas como precursores atmosféricos de nucleação (PAN's) e formam aglomerados moleculares estabilizados por ligações de hidrogênio. Porém, ainda existem dúvidas sobre a composição exata desses aglomerados, a natureza das ligações intermoleculares e as contribuições de diferentes componentes, principalmente de moléculas orgânicas, no fortalecimento e crescimento desses aglomerados na formação de novas partículas. No presente trabalho, aplicamos modelos quânticos baseados em DFT e simulação clássica para investigar as interações de MSA e alguns aminoácidos com PAN's. O trabalho foi desenvolvido em fase gasosa, importante para entender o processo inicial da formação dos AA's e em solução, o que é importante na formação de núcleos de condensação de nuvens. As ligações de hidrogênio foram caracterizadas usando parâmetros energéticos e vibracionais, junto com ferramentas da teoria quântica de átomos em moléculas. A análise das energias de ligação indicam que o MSA de fato traz uma estabilidade adicional para os aglomerados com  $H_2SO_4$  e as temperaturas e pressões mais baixas em maiores altitudes da troposfera, favorecem a formação dos aglomerados de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$ . Análises das propriedades eletrônicas demonstram que a taxa de espalhamento elástico de luz aumenta com o crescimento desses aglomerados e, a solvatação deles, demonstra a capacidade desses sistemas em condensar água em sua superfície. Estendendo a análise de solvatação para aminoácidos, analisamos a distribuição e energia livre de solvatação para a glicina, alanina e valina, o que indicou uma estrutura com maior presença da valina na região de interface, seguida da alanina e, por fim, a glicina, cuja energia livre indica a preferência pela região de *bulk*.

**Palavras-chave:** Aerossol Atmosférico. Precursores Atmosféricos de Nucleação. Ácido Metanossulfônico. Ligação de Hidrogênio. DFT. QTAIM. Simulação de Monte Carlo.

---

# ABSTRACT

---

The presence of aerosols in the atmosphere is considered to be one of the factors responsible for the climate changes occurring around the world. There is a consensus that the formation of atmospheric aerosols (AA's) initiates from the interactions between certain atmospheric molecules like  $H_2SO_4$  and  $H_2O$ , collectively called as atmospheric nucleation precursors (ANP) forming hydrogen-bonded molecular clusters. However, there exist doubts about the exact composition of these molecular clusters, the nature of the intermolecular interactions and the contributions of different components, mainly organic molecules, in strengthening and growth of these clusters leading to the formation of new particles. In the present work, we applied DFT-based quantum-chemical models and classical simulation to investigate the interactions of MSA and some amino acids with ANP's. The work was developed in the gas phase, which is important to understand the initial process of formation of AA's, then in the presence of water molecules, which is important regarding the formation of cloud condensation nuclei and, finally, we analyze the spatial distribution and free energy of solvation of amino acids like glycine, alanine and valine. The hydrogen bonds were characterized using energetic and vibrational spectroscopic parameters along with the tools of quantum theory of atoms in molecules. Analyses of the binding energies of the clusters indicate that MSA indeed brings additional stability to the clusters with  $H_2SO_4$  and the lower temperatures and pressures at higher altitudes of the troposphere favor the formation of  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  clusters. Analyses of the electronic properties show that the elastic scattering of light increases many times when it interacts with the clusters. The simulation of the solvent effect demonstrated the capacity of these clusters to condense water on their surfaces. Extending the solvation analysis to the amino acids we observe that the three amino acids considered for this work showed difference in their distribution inside the solvent, with valine having greater presence at the air-water interface, followed by alanine and finally glycine, whose free energy indicates a preference for the bulk region.

**Keywords:** Atmospheric Aerosol. Atmospheric Nucleation Precursors. Methanesulfonic Acid. Hydrogen Bond. DFT. QTAIM. Monte Carlo Simulation.

---

# LISTA DE FIGURAS

---

1.1	Esquema do processo de formação de gotículas de nuvem a partir de aglomerados moleculares. . . . .	2
1.2	Imagem representando o transporte das partículas de aerossol. Imagem feita através de simulação. . . . .	3
1.3	Estrutura química do ácido metanossulfônico. . . . .	5
2.1	Espaço de configuração gerado no método de Monte Carlo. . . . .	24
2.2	Fluxograma do processo de geração de configurações no método de Monte Carlo. . . . .	25
2.3	Critério de aceitação de novas configurações no algoritmo de Metropolis. . . . .	26
2.4	Representação dos parâmetros do potencial de estiramento da ligação entre os átomos $i, j$ . . . . .	28
2.5	Representação dos parâmetros do potencial de deformação do ângulo formado entre os átomos $i, j, k$ . . . . .	28
2.6	Representação dos parâmetros do potencial torcional formado entre os átomos $i, j, k, l$ . . . . .	29
2.7	Representação dos parâmetros do potencial torcional impróprio formado entre os átomos $i, j, k, l$ . . . . .	29
2.8	Processo de solvatação e aniquilação do soluto. . . . .	33
3.1	Geometria da molécula isolada de MSA otimizada com M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . .	41

- 3.2 Geometria otimizada dos dímeros (SAD<sub>n</sub>, n=1-4) de  $H_2SO_4$ . As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação, obtidos com os modelos M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ). . . . . 43
- 3.3 Geometria otimizada dos trómeros (SAT<sub>n</sub>, n=1-4) de  $H_2SO_4$ , obtidas com o modelo B3LYP/aug-cc-pVTZ. As linhas tracejadas e rotuladas por letras maiúsculas, representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação. . . . . 45
- 3.4 Geometria otimizada dos trómeros (SAT<sub>n</sub>, n=1-4) de  $H_2SO_4$ , obtidas com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. As linhas tracejadas e rotuladas por letras maiúsculas, representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação. . . . . 46
- 3.5 Geometria otimizada dos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ . As linhas tracejadas e rotuladas por letras maiúsculas, representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação, obtidas com os modelos M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ). . . 48
- 3.6 Geometria otimizada dos aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ . As linhas tracejadas e rotuladas por letras maiúsculas, representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação, obtidas com os modelos M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ). . . 49
- 3.7 Variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$  (kcal/mol) com a temperatura para os aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  calculados com os modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ. 54
- 3.8 Variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$  (kcal/mol) com a pressão para os aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  calculados com os modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ. 54
- 3.9 Variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$  (kcal/mol) com a temperatura e pressão para a conformação C-II do aglomerado  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e da conformação C-IV do aglomerado  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  calculados com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . . 55

- 3.10 Pontos críticos de ligação (BCP's) e curva de densidade de carga do aglomerado binário  $MSA \cdots H_2SO_4$  obtidos pela análise de AIM com a geometria de M06-2X/aug-cc-pVTZ. Todos os BCP's estão representados por círculos pretos. Entretanto, aqueles localizados nas ligações de hidrogênio são representados por círculos pretos com um anel na cor magenta em volta e identificados pela letra "A", onde MSA atua como doador de próton e pelo número "1", onde  $H_2SO_4$  é o doador. . . . . 56
- 3.11 Pontos críticos de ligação (BCP's) dos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  obtidos pela análise de AIM com as geometrias de M06-2X/aug-cc-pVTZ. Todos os BCP's estão representados por círculos pretos. Entretanto, aqueles localizados nas ligações de hidrogênio são representados por círculos pretos com um anel na cor magenta em volta e identificados pela letra "A", onde MSA atua como doador de próton e por números, onde  $H_2SO_4$  é o doador. . . . . 57
- 3.12 Pontos críticos de ligação (BCP's) dos aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  obtidos pela análise de AIM com as geometrias de M06-2X/aug-cc-pVTZ. Todos os BCP's estão representados por círculos pretos. Entretanto, aqueles localizados nas ligações de hidrogênio são representados por círculos pretos com um anel na cor magenta em volta e identificados pela letra "A", onde MSA atua como doador de próton e por números, onde  $H_2SO_4$  é o doador. . . . . 58
- 4.1 Variação dos parâmetros de Rayleigh (em u.a.) para o espalhamento elástico da luz polarizada perpendicularmente ( $\Re_{p\perp}$ ) e paralelamente ( $\Re_{p\parallel}$ ) dos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  calculados com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . . 63
- 4.2 Aglomerado binário  $MSA \cdots H_2SO_4$  otimizado com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . . 66
- 4.3 Espectro infravermelho dos modos vibracionais de estiramento dos grupos O-H para a molécula de MSA isolada, em comparação com o aglomerado  $MSA \cdots H_2SO_4$ . . . . . 67

4.4	Espectro infravermelho dos modos vibracionais de estiramento dos grupos O-H presentes nos aglomerados ternários $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ . As geometrias dos cinco aglomerados ternários são mostradas do lado esquerdo, onde as ligações de hidrogênio formadas estão rotuladas como mencionado anteriormente. . . . .	68
4.5	Espectro infravermelho dos modos vibracionais de estiramento dos grupos O-H presentes nos aglomerados quaternários $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ . As geometrias dos seis aglomerados ternários são mostradas do lado esquerdo, onde as ligações de hidrogênio formadas estão rotuladas como mencionado anteriormente. . . . .	72
4.6	Correlação entre o <i>redshift</i> da frequência de estiramento do grupo O-H e o respectivo alongamento dessa ligação, durante a formação dos aglomerados $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$ (n=1-3): (a)O-H do MSA e (b)O-H do $H_2SO_4$ . . . . .	74
5.1	Aglomerado binário $MSA \cdots H_2SO_4$ obtido nas simulações de Monte Carlo.	76
5.2	Gráfico da evolução da conformação em relação à trajetória. O eixo Y representa a classificação do aglomerado e o eixo X representa o número de configurações analisadas. . . . .	77
5.3	Dendrograma das conformações amostradas. . . . .	77
5.4	Conformação amostrada em três das dez simulações de Monte Carlo com configuração inicial aleatória. . . . .	79
5.5	Conformação amostrada em uma das dez simulações de Monte Carlo com configuração inicial aleatória. . . . .	79
5.6	Comparação da conformação obtida de Monte Carlo com a conformação C-III obtida da otimização de geometria. . . . .	80
5.7	Dendrograma das conformações amostradas. . . . .	80
5.8	Conformação do aglomerado $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , amostrado por Monte Carlo. . . . .	81

5.9	Gráfico da evolução das conformações do aglomerado $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ .	82
5.10	Dendrograma das conformações de $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ .	82
5.11	Estrutura solvatada do sistemas $MSA \cdots H_2SO_4$ .	83
5.12	Estrutura solvatada do sistemas $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ .	83
5.13	Estrutura solvatada do sistemas $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ .	84
5.14	Função de distribuição radial de mínima distância do MSA em água.	85
5.15	Gráfico da carga parcial da molécula de água para 10 configurações iniciais diferentes.	86
5.16	Evolução do momento de dipolo do sistema $MSA \cdots H_2O$ para 10 configurações iniciais diferentes.	87
5.17	Energias das bandas HOMO e LUMO do sistema $MSA - H_2O$ para as 10 configurações iniciais.	87
5.18	Comparação entre o parâmetro P e a carga parcial da molécula de água para as 10 configurações iniciais.	88
5.19	Gráfico da distância $OH$ e $HO_W$ dos aglomerados $MSA \cdots (H_2O)_n$ , $n = 1-5$ .	89
6.1	Distribuição da alanina zwitteriônica no eixo z da caixa de simulação. As linhas pretas verticais indicam a região interna do solvente considerada como interface.	93
6.2	Distribuição da glicina zwitteriônica no eixo z da caixa de simulação. As linhas pretas verticais indicam a região interna do solvente considerada como interface.	93
6.3	Distribuição da valina zwitteriônica no eixo z da caixa de simulação. As linhas pretas verticais indicam a região interna do solvente considerada como interface.	94

6.4	Orientação do $C_\alpha$ e $C_{\text{ácido}}$ da valina zwitteriônica em relação à interface, usando a posição de três solutos que permanecem na região da interface durante toda a simulação. . . . .	95
6.5	Função de distribuição de mínima distância (MDDF) entre os aminoácidos e as moléculas de água. . . . .	95
6.6	Função de distribuição radial de pares entre a alanina e as moléculas de água. Os termos $O_W$ e $H_W$ se referem aos átomos, respectivos, da água. . .	96
6.7	Função de distribuição radial de pares entre a glicina e as moléculas de água. Os termos $O_W$ e $H_W$ se referem aos átomos, respectivos, da água. . .	97
6.8	Função de distribuição radial de pares entre a valina e as moléculas de água. Os termos $O_W$ e $H_W$ se referem aos átomos, respectivos, da água. . . . .	97
A.1	Orientação do $C_\alpha$ e $C_{\text{ácido}}$ da alanina zwitteriônica em relação à interface. .	131
A.2	Orientação do $C_\alpha$ e $C_{\text{ácido}}$ da glicina zwitteriônica em relação à interface. .	131
A.3	Orientação do $C_\alpha$ e $C_{\text{ácido}}$ da valina zwitteriônica em relação à interface. . .	132

---

# LISTA DE TABELAS

---

2.1	Classificações dos pontos críticos. . . . .	23
3.1	Parâmetros moleculares relevantes da molécula de MSA isolada, obtidos pelos modelos B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVTZ, M06-2X/6-31++G(d,p) e M06-2X/aug-cc-pVTZ usados no presente trabalho. . . . .	41
3.2	Valores de energia eletrônica de ligação e energia livre de ligação (em kcal/mol) do aglomerado $MSA \cdots H_2SO_4$ . Onde os termos M1, M2, M3 e M4 representam os modelos B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVTZ, M06-2X/6-31++G(d,p) e M06-2X/aug-cc-pVTZ, respectivamente. . . . .	42
3.3	Parâmetros moleculares relacionados à estrutura, energia e propriedades eletrônicas de diferentes conformações dos aglomerados $H_2SO_4 \cdots H_2SO_4$ (SADn, n=1-4), obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . .	44
3.4	Parâmetros moleculares relacionados à estrutura, energia e propriedades eletrônicas de diferentes conformações dos aglomerados ternários $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$ (SATn, n=1-4), obtidos pelo modelo B3LYP/aug-cc-pVTZ. . . . .	47
3.5	Parâmetros moleculares relacionados à estrutura, energia e propriedades eletrônicas de diferentes conformações dos aglomerados ternários $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$ (SATn, n=1-4), obtidos pelo modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . .	47
3.6	Valores calculados da energia eletrônica de ligação ( $\Delta E$ ) com correção de ponto-zero e energia livre de ligação ( $\Delta G$ ), associadas à formação das diferentes conformações de aglomerados ternários $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . .	50

- 3.7 Valores calculados da energia eletrônica de ligação ( $\Delta E$ ) com correção de ponto-zero e energia livre de ligação ( $\Delta G$ ), associadas à formação das diferentes conformações de aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . . 51
- 3.8 Valores calculados do momento de dipolo ( $\mu$ ) em Debye, polarizabilidade dipolar média ( $\bar{\alpha}$ ) e anisotropia de polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) em unidades atômicas (a.u.) das diferentes conformações de aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . . 52
- 3.9 Valores calculados do momento de dipolo ( $\mu$ ) em Debye, polarizabilidade dipolar média ( $\bar{\alpha}$ ) e anisotropia de polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) em unidades atômicas (a.u.) das diferentes conformações de aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . . 53
- 3.10 Parâmetros topológicos dos BCP's, localizados nas ligações de hidrogênio  $O - H \cdots O$  nos glomerados binários  $MSA \cdots H_2SO_4$  (nomeado na tabela de MSA+1SA) e ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  (MSA+2SA). As linhas de cor cinza representam os dados referentes à ligação de hidrogênio entre duas moléculas de  $H_2SO_4$ . . . . . 59
- 3.11 Parâmetros topológicos dos BCP's, localizados nas ligações de hidrogênio  $O - H \cdots O$  nos glomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  (MSA+3SA). As linhas de cor cinza representam os dados referentes à ligação de hidrogênio entre duas moléculas de  $H_2SO_4$ . . . . . 60
- 4.1 Parâmetros de espalhamento Rayleigh para as componentes natural ( $\Re_n$ ), perpendicular ( $\Re_{p\perp}$ ) e paralela ( $\Re_{p\parallel}$ ) da luz linearmente polarizada para as moléculas de  $H_2SO_4$  e MSA isoladas, bem como os valores médios ( $\langle \Re_n \rangle$ ,  $\langle \Re_{p\perp} \rangle$  e  $\langle \Re_{p\parallel} \rangle$ ) para os aglomerados, calculados com os modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ and M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . . 62

4.2	Frequências vibracionais ( $cm^{-1}$ ) no infravermelho, calculadas e observadas experimentalmente, da molécula de $H_2SO_4$ isolada. . . . .	64
4.3	Frequências vibracionais ( $cm^{-1}$ ) no infravermelho calculadas e observadas experimentalmente da molécula de MSA isolada. . . . .	65
4.4	Parâmetros estruturais e espectroscópicos dos grupos O-H e S-O(H) do MSA, relevantes à formação das redes de ligação de hidrogênio entre MSA e $H_2SO_4$ , obtidos com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . .	69
4.5	Parâmetros estruturais e espectroscópicos do grupo doador O-H das diferentes moléculas de $H_2SO_4$ nos aglomerados binários $MSA \cdots H_2SO_4$ (nomeado como MSA+1SA) e ternários $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ (MSA+2SA), obtidos com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. As linhas de cor cinza representam os dados referentes à ligação de hidrogênio entre duas moléculas de $H_2SO_4$ . . . . .	70
4.6	Parâmetros estruturais e espectroscópicos do grupos doador O-H das diferentes moléculas de $H_2SO_4$ nos aglomerados quaternários $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ (MSA+3SA), obtidos com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. As frequências marcadas com (*) são deslocalizados como outro grupo O-H participando do estiramento, na mesma frequência. As linhas de cor cinza representam os dados referentes à ligação de hidrogênio entre duas moléculas de $H_2SO_4$ . . . . .	73
5.1	Valores de comprimento das ligações de hidrogênio $R_X$ (MSA atua como doador) e $R_A$ (MSA atua como aceitador) e das energias de ligação, obtidos por simulação de Monte Carlo e por otimização de geometria com modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. . . . .	78
6.1	Valores intermediários de $\Delta G$ para cada umas das variações de $q$ , $\varepsilon$ e $\sigma$ e $\Delta G_{total}$ do grupo lateral da alanina ( $CH_3$ ) em $kcal/mol$ comparados ao valor experimental. . . . .	91
6.2	Energia livre de solvatação da glicina, nas formas neutra (N) e zwitteriônica (Z), para interface (I) e bulk (B). . . . .	91

6.3	Energia livre de solvatação da alanina, nas formas neutra (N) e zwitteriônica (Z), para interface (I) e bulk (B). . . . .	92
6.4	Energia livre de solvatação da valina, nas formas neutra (N) e zwitteriônica (Z), para interface (I) e bulk (B). . . . .	92
6.5	Distribuição dos aminoácidos no eixo z da caixa de simulação. . . . .	93
A.1	Cargas $q^i$ testadas para a alanina neutra e seus respectivos momentos de dipolo. . . . .	115
A.2	Parâmetros $q$ , $\varepsilon$ , $\sigma$ para alanina neutra. . . . .	116
A.3	Parâmetros $q$ , $\varepsilon$ , $\sigma$ para alanina zwitteriônica. . . . .	116
A.4	Parâmetros $q$ , $\varepsilon$ , $\sigma$ para glicina neutra. . . . .	117
A.5	Parâmetros $q$ , $\varepsilon$ , $\sigma$ para glicina zwitteriônica. . . . .	117
A.6	Parâmetros $q$ , $\varepsilon$ , $\sigma$ para valina neutra. . . . .	118
A.7	Parâmetros $q$ , $\varepsilon$ , $\sigma$ para valina zwitteriônica. . . . .	118
A.8	Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a alanina neutra em bulk. . . . .	119
A.9	Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a alanina neutra na interface. . . . .	120
A.10	Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a alanina zwitteriônica no bulk. . . . .	121
A.11	Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a alanina zwitteriônica na interface. . . . .	122
A.12	Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a glicina neutra no bulk. . . . .	123
A.13	Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a glicina neutra na interface. . . . .	124

A.14 Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a glicina zwitteriônica no bulk. . . . .	125
A.15 Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a glicina zwitteriônica na interface. . . . .	126
A.16 Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a valina neutra no bulk. . . . .	127
A.17 Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a valina neutra na interface. . . . .	128
A.18 Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a valina zwitteriônica no bulk. . . . .	129
A.19 Valores médios de $\Delta G$ para cada um dos fatores $\lambda_i$ e $\Delta G_{total}$ ( <i>kcal/mol</i> ) para a valina zwitteriônica na interface. . . . .	130

---

---

# SUMÁRIO

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>8</b>
2.1	Estrutura eletrônica . . . . .	9
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	9
2.1.2	Método de Hartree-Fock . . . . .	10
2.1.3	Teoria do funcional da densidade . . . . .	13
2.1.4	Teoria quântica de átomos em moléculas . . . . .	21
2.2	Monte Carlo . . . . .	24
2.2.1	Algoritmo de amostragem de Metropolis . . . . .	25
2.2.2	Potenciais de interação . . . . .	26
2.2.3	Teoria de perturbação termodinâmica . . . . .	31
2.3	Dinâmica molecular . . . . .	33
2.3.1	Dinâmica molecular de Born-Oppenheimer . . . . .	34
2.4	Procedimentos computacionais . . . . .	36
2.4.1	Cálculos quânticos com DFT . . . . .	36
2.4.2	Simulação de Monte Carlo . . . . .	36

2.4.3	Cálculo da energia livre de solvatação . . . . .	37
2.4.4	Dinâmica de Born-Oppenheimer . . . . .	38
2.4.5	Representação atômica . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Propriedades Estruturais e Eletrônicas</b>	<b>40</b>
3.1	MSA isolada . . . . .	40
3.2	Aglomerado $MSA \cdots H_2SO_4$ . . . . .	42
3.3	Aglomerados de $H_2SO_4$ em condição ambiente . . . . .	42
3.4	Interação de MSA com aglomerados de $H_2SO_4$ . . . . .	47
3.5	Efeitos de temperatura e pressão na estabilidade dos aglomerados . . . . .	53
3.6	Análise de QTAIM . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Propriedades Espectroscópicas</b>	<b>61</b>
4.1	Espectroscopia de espalhamento Rayleigh . . . . .	61
4.2	Espectroscopia de infravermelho . . . . .	63
4.2.1	Moléculas isoladas de MSA e $H_2SO_4$ . . . . .	63
4.2.2	Aglomerados de MSA com $H_2SO_4$ . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Simulações em Fase Gasosa e Solução</b>	<b>75</b>
5.1	Simulação em fase gasosa . . . . .	75
5.1.1	Aglomerados de $MSA \cdots H_2SO_4$ . . . . .	76
5.1.2	Aglomerados de $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ . . . . .	78
5.1.3	Aglomerados de $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ . . . . .	81
5.2	Simulação em meio solvente . . . . .	81
5.2.1	Ácido metanossulfônico em microagregados de água . . . . .	84

<b>6</b>	<b>Interação de Aminoácidos com Água</b>	<b>90</b>
6.1	Energia livre de solvatação . . . . .	90
<b>7</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>98</b>
	<b>Referências</b>	<b>100</b>
<b>A</b>	<b>Parametrização e Valores Intermediários de Energia Livre</b>	<b>115</b>

---

## LISTA DE ABREVIATURAS:

---

AA - Aerossol atmosférico

AIM - *Atoms in molecules* (átomos em moléculas)

BOMD - *Born-Oppenheimer molecular dynamics* (dinâmica molecular de Born-Oppenheimer)

CCN - *Cloud condensation nuclei* (núcleo de condensação de nuvens)

COV - Compostos orgânicos voláteis

DFT - *Density functional theory* (teoria do funcional da densidade)

DM - Dinâmica molecular

DMS - Dimetilsulfeto

FEP - *Free energy perturbation*

GGA - *Generalized gradient approximation* (aproximação do gradiente generalizado)

GTO - *Gaussian-type orbital* (orbital do tipo gaussiano)

HF - Hartree-Fock

HK - Hohenberg-Kohn

HOMO - *Highest occupied molecular orbital*

KS - Kohn-Sham

LDA - *Local density approximation* (aproximação da densidade local)

LUMO - *Lowest unoccupied molecular orbital*

MC - Monte Carlo

MO - *Molecular orbital* (orbital molecular)

MQ - Mecânica quântica

MSA - *Methanesulfonic acid* (ácido metanossulfônico)

NPF - *New particle formation* (formação de novas partículas)

PC - Ponto crítico

PCM - *Polarizable continuum model* (modelo de polarização contínua)

PM - *Particulate matter* (material particulado)

QTAIM - *Quantum theory of atoms in molecules* (teoria quântica de átomos em moléculas)

RMSD - *Root-mean-square deviation* (desvio quadrático médio)

SCF - *Self-consistent field* (campo auto-consistente)

STO - *Slater-type orbitals* (orbital do tipo Slater)

TPT - Teoria de perturbação termodinâmica

---

# Introdução

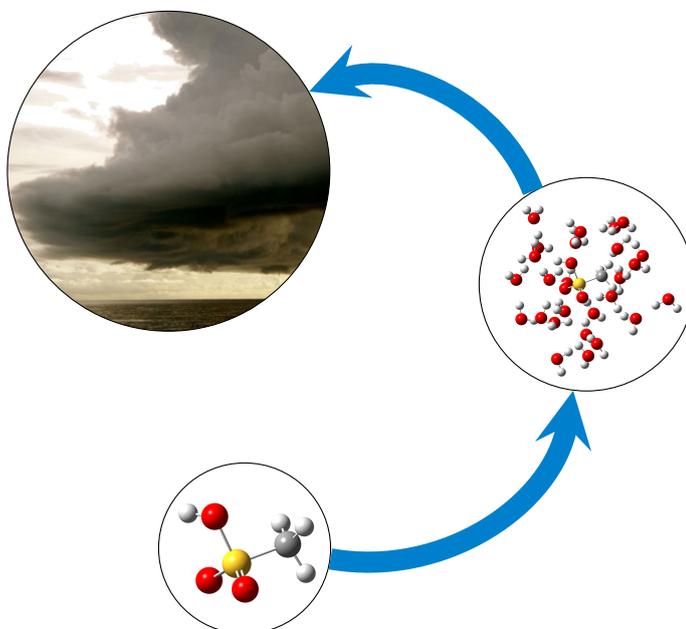
---

*Neste capítulo será apresentada a motivação para o estudo da interação de moléculas orgânicas e precursores de nucleação atmosférica, através de métodos computacionais, na eventual formação de aerossóis secundários. Será apresentada uma revisão bibliográfica dos trabalhos teóricos acerca de moléculas de aerossol realizados nos últimos anos. Por fim, serão apresentados os objetivos do presente trabalho.*

A atmosfera possui em sua composição uma grande variedade de sólidos, líquidos e gases. Os aerossóis atmosféricos (AA's), também conhecidos como material particulado - PM (do inglês, *particulate matter*), são pequenas partículas, líquidas ou sólidas, emitidas para a atmosfera. As partículas de aerossol têm grande impacto no clima terrestre, podendo alterar o balanço radiativo atmosférico ao espalhar ou absorver radiação solar, atuar como núcleos de condensação de nuvens - CCN (do inglês, *cloud condensation nuclei*), alterar a visibilidade atmosférica e afetar a saúde humana [1–7]. A interação das partículas de aerossol com a radiação solar são de fundamental importância para o entendimento do forçamento radiativo, ao alterar o albedo atmosférico. A capacidade em espalhar ou absorver radiação solar depende das propriedades físico-químicas do aerossol, aqueles com grande capacidade de espalhar radiação, produzem um efeito geral de resfriamento da atmosfera, aqueles com maior capacidade de absorção da radiação solar, por outro lado, produzem um efeito geral de aquecimento da atmosfera. Outra característica dos aerossóis atmosféricos é sua atuação como núcleos de condensação de nuvens, onde fornecem a superfície necessária para que ocorra a condensação do vapor de água e conseqüente formação das gotículas de nuvem (esquema na figura 1.1). A influência dessas partículas no processo de formação e ciclo de vida das nuvens é responsável pela

manutenção do ciclo hidrológico de sua região e por grande parte da reflexão da radiação solar de volta para o espaço [6, 8–10].

**Figura 1.1** - Esquema do processo de formação de gotículas de nuvem a partir de aglomerados moleculares. Fonte: autoria própria.

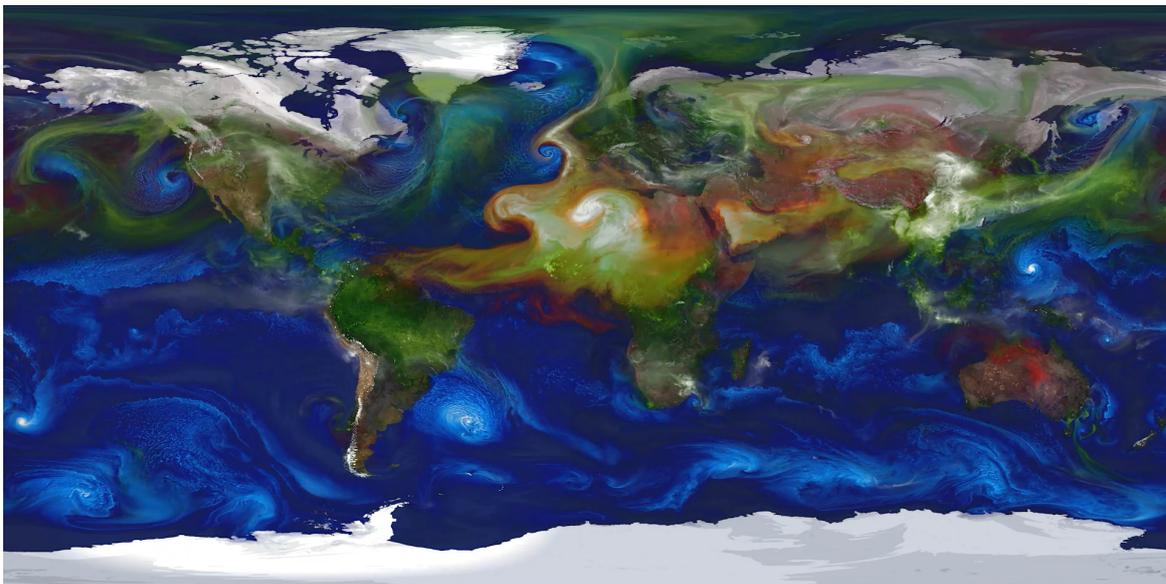


As partículas de aerossol podem ser emitidas diretamente para a atmosfera através de diversos processos naturais e antropogênicos como, por exemplo, erupções vulcânicas, erosão do solo, queima de biomassa, atividades agrícolas, entre outras e, dessa forma, são chamados de aerossóis primários. Outra forma de produção dos aerossóis atmosféricos é através de reações físico-químicas de precursores gasosos presentes na atmosfera, sendo conhecidos como aerossóis secundários. Eles podem, também, ser formados na atmosfera através de um processo de conversão gás-partícula, conhecido como formação de novas partículas - NPF (do inglês, *new particle formation*). A formação de novas partículas na atmosfera acontece através do crescimento de aglomerados moleculares estáveis, que se formam quando as moléculas presentes na atmosfera colidem umas com as outras. Os aglomerados moleculares se mantêm estáveis através da formação de ligações de hidrogênio ou por transferência de próton entre ácidos e bases. A compreensão do NPF a nível molecular é crucial para avaliar os impactos dos aerossóis e desenvolver estratégias de controle [11–13].

Dependendo da região, a concentração de um tipo ou outro de aerossol pode ser maior. Em áreas urbanas a concentração de aerossóis emitidos por atividades industriais e

automobilísticas é muito maior do que em áreas rurais, onde a atividade agrícola é uma das maiores responsáveis pelas emissões diretas de partículas de aerossol. Entretanto, uma das maiores responsáveis pela emissão de compostos orgânicos voláteis (COV's), responsáveis, em parte, pela formação de aerossóis secundários, é a bacia amazônica. Entretanto, o transporte em grande escala dessas partículas pode ocorrer através de correntes ar (como visto na figura 1.2 ), causando, assim, impactos tanto locais, quanto globais [14–19].

**Figura 1.2** - Imagem representando o transporte das partículas de aerossol. As partículas apresentadas são: poeira (vermelho), sal marinho (azul), carbono orgânico/preto (verde) e sulfatos (branco). Imagem feita através de simulação. Fonte: <https://svs.gsfc.nasa.gov/30017>



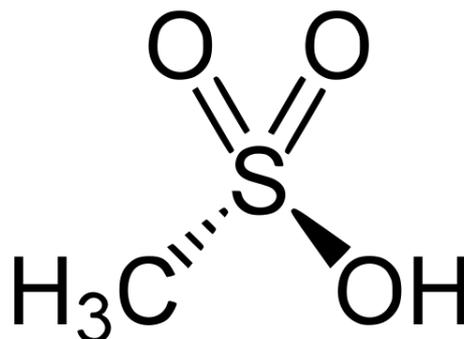
O estudo do processo de formação dos aerossóis secundários é de fundamental importância, visto que eles alteram a física e química da atmosfera. Entretanto, devido a suas diferentes origens e processos de formação, composição química e propriedades físicas, é difícil definir de forma esquemática como a formação de novas partículas na atmosfera ocorre. A maior parte das partículas formadas na atmosfera, são originadas da formação de pequenos aglomerados moleculares, que crescem até um tamanho crítico. Apesar de inúmeras informações de agentes como ácido sulfúrico, amônia, aminas, ácidos orgânicos, água, entre outros, estarem presentes na composição do material particulado atmosférico, a composição química e os mecanismos exatos presentes nesse processo de formação ainda não são bem conhecidos [12, 13, 20–28].

Em geral, dois tipos de abordagens têm sido utilizadas na tentativa de explicar os processos de formação de novas partículas e propriedades em nível molecular, que são difíceis de verificar experimentalmente. Um desses métodos é baseado na utilização de

modelos dinâmicos que buscam descrever a cinética de formação dos aglomerados atmosféricos através de propriedades como taxa de crescimento e evaporação, evolução, concentração e origem dos aglomerados [23, 29–31]. A outra abordagem é feita através do uso de métodos de química quântica e mecânica molecular, ferramentas poderosas que fornecem propriedades microscópicas e termodinâmicas de aglomerados moleculares. Diversos trabalhos teóricos foram desenvolvidos nos últimos anos, com o intuito de investigar os processos de formação e interação de precursores gasosos. O uso de cálculos quânticos e simulações computacionais nos permitem extrair informação a nível molecular e modelar o comportamento de aglomerados moleculares de interesse atmosférico.

As partículas de aerossol que contém enxofre são uma importante fonte dos núcleos de condensação de nuvens, principalmente para a troposfera marítima. A maior fonte biogênica do enxofre atmosférico é o dimetilsulfeto (DMS), produzido principalmente no processo metabólico dos fitoplânctons, mas também através da queima de biomassa, atividades agrícolas e industriais. A oxidação atmosférica do DMS produz diferentes compostos, tais como o dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), o dimetilsulfóxido (DMSO), o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e o ácido metanossulfônico ( $CH_3SO_2OH$  - figura 1.3) ou MSA (do inglês, methanesulfonic acid). Dessa forma, o MSA é encontrado em grandes quantidades na atmosfera, sua concentração pode variar entre  $10^5 - 10^7$  moléculas por  $cm^3$ , que representa de 10 – 100% a concentração do ácido sulfúrico e desempenha papel importante no ciclo biogeoquímico do enxofre [12, 32–34]. O MSA tem sido detectado em diferentes concentrações em partículas de aerossol submicrométricas de amostras coletadas em diferentes partes do mundo, desde regiões frias como Finlândia [35–37] e Reino Unido [38], até lugares mais quentes, como Austrália [39–41], Brasil [42] e Regiões do Mediterrâneo [43]. Variações sazonais da concentração de MSA, observadas na Finlândia [37] e Austrália [39], confirmam a relação entre partículas biogênicas de enxofre e temperatura, relevante no contexto da interação entre o clima e a biosfera [38]. Análises de medidas experimentais de constantes óticas na região do infravermelho e dados de tensão superficial, identificaram a presença do MSA em partículas de aerossol que também contém  $H_2SO_4$  [44]. Diferentes aspectos do MSA, que incluem seus benefícios ambientais [45], aplicações em indústria verde [45], degradação natural para mineralização [46] e participação em aerossóis atmosféricos, têm sido amplamente discutidos em vários trabalhos experimentais nas últimas décadas.

**Figura 1.3** - Estrutura química do ácido metanossulfônico. Fonte: <https://commons.wikimedia.org/>



O tempo de vida do MSA na atmosfera é muito longo e a molécula não pode ser decomposta fotoquimicamente [33]. Portanto, espera-se que ela seja removida da atmosfera através de deposição úmida ou seca [46,47], que podem ocorrer na atmosfera através de diferentes processos como na formação das nuvens e captação por hidrometeoros. É interessante, portanto, investigar como o MSA interage com compostos relevantes para a atmosfera. O fato do MSA possuir em sua estrutura química grupos O-H e S=O, permite que ele interaja e forme ligações de hidrogênio com outros precursores de nucleação presentes na atmosfera, como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), amônia ( $NH_3$ ) e água ( $H_2O$ ). Nos últimos anos, diversos trabalhos publicados estudaram a interação do ácido metanossulfônico com diferentes sistemas moleculares como água, álcoois, ácidos orgânicos e bases como amônia, metilamina, dimetilamina, etc [12, 13, 20–23, 33, 48]. Esses trabalhos indicam a importância do MSA no processo de formação de novas partículas na atmosfera.

Outro componente importante para o processo de formação dos aerossóis atmosféricos e núcleos de condensação de nuvens são os aminoácidos. Os aminoácidos atmosféricos representam grande parte dos compostos orgânicos de nitrogênio solúveis em água que estão presentes nas partículas de aerossol e, portanto, eficientes núcleos de condensação de nuvens [49]. Além disso, os aminoácidos são um dos mais importantes compostos de nitrogênio presentes na atmosfera e responsáveis, em grande parte, pelo ciclo biosférico tanto do nitrogênio, quanto do carbono [50–53]. Os aminoácidos presentes na atmosfera podem ser encontrados individualmente ou combinados na forma de proteínas e peptídeos [51,53] e são emitidos para a atmosfera por múltiplas fontes biogênicas como emissões vulcânicas, queima de biomassa e também emitidos por bactérias, fungos, restos de animais e plantas [50, 51, 53].

O uso da química quântica nos permite fazer análise das energia de formação dos

aglomerados, espectroscopia vibracional, estabilidade energética, entre outras e com isso ter um maior entendimento de como os aglomerados interagem entre si e com a atmosfera. As simulações computacionais, com uso da mecânica molecular, nos permitem estudar aglomerados muito maiores e, com isso, analisar a condensação de moléculas de água que ocorre na formação de gotas e o crescimento de novas partículas e, a partir disso, obter propriedades termodinâmicas e estruturas conformacionais desses sistemas.

## 1.1 Objetivos

O objetivo desse trabalho é, do ponto de vista molecular, realizar a investigação do processo de formação dos aglomerados iniciais que servirão como base para a formação dos aerossóis secundários e eventual condensação de água durante o processo de formação das gotículas de nuvem. A partir de ferramentas teóricas, como cálculos quânticos, dinâmica *ab-initio* e simulação clássica, obter informações que nos permitam compreender melhor o processo de nucleação e formação de novas partículas na atmosfera. Isso se dará através da investigação e caracterização da interação entre o ácido metanossulfônico e aglomerados pré-formados de ácido sulfúrico, por meio da análise de propriedades eletrônicas e espectroscópicas dos sistemas  $H_2SO_4 \cdots H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$ ,  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , da análise do processo de solvatação desses aglomerados e das propriedades de interface de alguns aminoácidos em agregados de água. Os objetivos específicos são:

- Analisar as propriedades eletrônicas, como momento de dipolo, polarizabilidade e anisotropia de polarizabilidade das moléculas de MSA e  $H_2SO_4$  isoladas e seus aglomerados;
- Analisar as energias de ligação e energia livre de ligação desses sistemas em condições de pressão e temperatura ambiente e como a variação dessas grandezas afeta a estabilidade dos aglomerados em regiões mais altas da troposfera;
- Caracterizar as ligações de hidrogênio formadas, através de cálculo com teoria quântica de átomos em moléculas;
- Realizar análise dos parâmetros Rayleigh para o espalhamento elástico da luz e do espectro infravermelho e seus respectivos modos normais de vibração;

- Analisar a formação desses aglomerados através do método de Monte Carlo, a fim de comparar dados de energia de interação e comprimentos de ligação para validar a escolha do campo de força. Posteriormente realizar a hidratação deles e observar a possível atuação como núcleos de condensação de nuvens;
- Investigar o processo de desprotonação do MSA em água, usando dinâmica *ab initio*;
- Calcular as energias livres de solvatação da glicina, alanina e valina em aglomerados de água e interface água-vapor, usando teoria de perturbação termodinâmica;
- Investigar a distribuição e orientação desses aminoácidos na região de interface.

---

# Metodologia

---

*Neste capítulo são apresentadas as ferramentas matemáticas e computacionais utilizadas para o desenvolvimento do presente trabalho. As propriedades físico-químicas extraídas dos cálculos quânticos e das simulações são descritas.*

A simulação computacional é uma ferramenta poderosa quando queremos descrever a estrutura de sistemas moleculares complexos. Em uma simulação as moléculas são tratadas como uma coleção de átomos que interagem através de um determinado potencial  $U(r)$ . As informações microscópicas do sistema são geradas na simulação e as propriedades macroscópicas são obtidas através do uso da mecânica estatística. As configurações do sistema são definidas pela posição dos átomos no decorrer da simulação. Existem diferentes métodos para simular sistemas moleculares, os mais utilizados são dinâmica molecular (DM), dinâmica *ab initio* e Monte Carlo (MC). Enquanto a dinâmica molecular e a dinâmica *ab initio* se baseiam no uso das soluções da equação de Newton para a obtenção da evolução temporal das configurações do sistema, o método de Monte Carlo se baseia em uma amostragem estocástica das configurações acessíveis ao sistema. A partir das configurações, ou seja, das posições dos átomos do sistema, podemos extrair informações acerca das propriedades macroscópicas do sistema analisado.

Outra ferramenta, de extrema importância no estudo de sistemas moleculares e suas propriedades eletrônicas, são os cálculos de química quântica. Esses cálculos são baseados na resolução da equação de Schrödinger multieletrônica. Para aplicá-la na descrição de sistemas moleculares, faz-se necessário o uso de ferramentas computacionais que consigam, ainda que de forma aproximada, obter a solução dessa equação. O mais simples entre os métodos aplicados para resolver a equação de Schrödinger é o método Hartree-Fock (HF). Outras abordagens foram desenvolvidas ao longo dos anos, de forma a aumentar a precisão

dos cálculos e diminuir o custo computacional. Entre os diferentes métodos que surgiram, um que se destaca é a teoria do funcional da densidade (DFT), amplamente utilizada na descrição de sistemas moleculares em fase gasosa e estado sólido.

Para a realização deste trabalho foram utilizadas algumas técnicas de simulação e modelagem computacional a fim de verificar o comportamento dos sistemas estudados. A descrição teórico-matemática das teorias utilizadas são apresentadas a seguir.

## 2.1 Estrutura eletrônica

O objetivo principal dos cálculos de química quântica é a obtenção da estrutura eletrônica de sistemas moleculares. Para isso, faz-se necessária a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo. Proposta em 1926, a equação de Schrödinger descreve o comportamento de sistemas atômicos e, sua forma independente do tempo, pode ser descrita por uma equação de auto-valor como a equação 2.1.

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde  $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é o operador hamiltoniano,  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a função de onda e  $E$  é o autovalor de energia de um sistema de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, localizados pelos vetores posição  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$ , respectivamente. Em unidades atômicas, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito na forma da equação 2.2

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo a energia cinética dos núcleos, o terceiro a energia potencial da interação elétron-elétron, o quarto a interação elétron-núcleo e o último representa a interação núcleo-núcleo. Os subíndices  $i, j$  representam os elétrons e  $A, B$  representam os núcleos.

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A fim de resolver a equação de Schrödinger multieletrônica, faz-se necessário o

uso de algumas aproximações. Entre elas está a aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste em separar o movimento nuclear do movimento eletrônico. Com base na diferença de massa entre as duas partículas, podemos considerar que o movimento dos elétrons é muito mais rápido e, portanto, podem se adaptar instantaneamente ao movimento do núcleo. Dessa forma, podemos considerar o núcleo em uma posição fixa e resolver a equação de Schrödinger eletrônica em um potencial nuclear constante.

A função de onda pode, então, ser escrita como um produto de duas funções de onda, uma referente aos elétrons e outra, referente aos núcleos.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_{nuc}(\mathbf{R}), \quad (2.3)$$

onde  $\Psi_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a função de onda eletrônica que depende da posição  $\mathbf{r}$  dos elétrons e, parametricamente, da posição  $\mathbf{R}$  dos núcleos e  $\Psi_{nuc}(\mathbf{R})$  é a função de onda nuclear, dependente apenas de  $\mathbf{R}$ .

Outra aproximação que podemos fazer, a partir da consideração de Born-Oppenheimer, é de que a energia cinética dos núcleos é muito menor do que a energia cinética dos elétrons, portanto, podemos negligenciar esses efeitos, reduzindo o hamiltoniano da equação 2.2, para o hamiltoniano a seguir

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.4)$$

em muitos casos, o potencial de interação núcleo-núcleo também é negligenciado, visto que, ao considerarmos os núcleos de forma fixa, esse potencial é constante e, portanto, os autovalores são obtidos a menos de uma constante. Dessa forma, a equação de Schrödinger eletrônica se torna

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} \Psi_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{ele} \Psi_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.5)$$

### 2.1.2 Método de Hartree-Fock

A forma simplificada da equação de Schrödinger eletrônica (eq. 2.5) ainda não é suficiente para que possamos solucioná-la, isso se deve à dificuldade de descrever a cor-

relação eletrônica, ou seja, a interação elétron-elétron. Partindo do princípio de exclusão de Pauli, sabemos que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico, dessa forma, a função de onda que descreve essa partícula deve obedecer a esse princípio. Sendo assim, para que a função de onda de um sistema multieletrônico obedeça ao princípio de exclusão de Pauli, ela deve ser uma função de onda antissimétrica. Isso é o mesmo que dizer que, ao realizar a troca de posição entre duas partículas quaisquer, o sinal da função de onda deve mudar e, caso duas partículas possuam o mesmo estado, a função de onda se anula. Por exemplo, para um sistema de dois elétrons, a função de onda é escrita da seguinte forma

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)], \quad (2.6)$$

onde  $\phi_j(\mathbf{r}_i)$  é o spin-orbital, que nada mais é do que o produto de uma função de onda orbital por uma função de spin. Caso a posição da partícula 1 e da partícula 2 sejam trocadas, temos que

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (2.7)$$

Visto que a antissimetria é uma característica observada nos determinantes, para que as funções de onda de sistemas multieletrônicos satisfaçam o princípio de exclusão, escrevemos suas funções de onda na forma de um determinante, conhecido como determinante de Slater.

Para um sistema de  $N$  elétrons, a função de onda do sistema pode ser obtida do determinante de uma matriz  $N \times N$ .

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.8)$$

onde  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  representa um fator de normalização e  $\phi_N(\mathbf{r}_N)$  são spin-orbitais ortonormais. A vantagem da utilização desse determinante único é a troca de uma função de onda de  $N$

elétrons, por  $N$  funções de onda de um único elétron.

As funções spin-orbitais podem ser escritas em termos da função espacial e de spin, da seguinte forma

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha \quad \text{ou} \quad \phi_k(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r})\beta, \quad (2.9)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  representam spin *up* e *down*, respectivamente.

Tendo a função de onda em mãos é preciso obter a energia do estado fundamental para o dado sistema. A proposta é fazer uso do método variacional, onde, dada uma função de onda aproximada  $\varphi$ , que seja normalizada e satisfaça as condições de contorno, o valor esperado para a energia  $E$  desse sistema, dada por

$$E = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle, \quad (2.10)$$

é um limite superior para a energia exata  $E_0$  do estado fundamental, ou seja,

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq E_0. \quad (2.11)$$

Caso tenhamos a função exata  $\varphi_0$  que descreva o estado fundamental, então

$$\langle \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle = E_0. \quad (2.12)$$

A ideia do método Hartree-Fock é aplicar o método variacional para minimizar a energia eletrônica do sistema e, dessa forma, encontrar a melhor função spin-orbital que represente o estado fundamental de interesse, na forma de um único determinante de Slater.

Como é bem demonstrado em [54], o hamiltoniano eletrônico pode ser reescrito na forma

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(i, j), \quad (2.13)$$

onde  $h(i)$  é o operador de um elétron, dado pela energia cinética do  $i$ -ésimo elétron e o

potencial de interação elétron-núcleo, escrito como

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(i), \quad (2.14)$$

e  $v(i, j)$  representa a interação elétron-elétron.

Levando então, à equação de Hartree-Fock

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle, \quad (2.15)$$

onde o operador de Fock  $f(i)$  é a soma do operador de um elétron com um potencial médio  $v^{HF}(i)$  que o  $i$ -ésimo elétron “sente” devido à presença dos outros elétrons,

$$f(i) = h(i) + v^{HF}(i). \quad (2.16)$$

A principal característica do método Hartree-Fock é tratar o problema de muitos elétrons como um problema de um único elétron, onde a interação elétron-elétron é tratada por um campo médio. A equação de Hartree-Fock, é uma equação não linear, visto que ela depende dos spin-orbitais e, portanto, deve ser resolvida por métodos iterativos. O procedimento para resolver a equação de Hartree-Fock é chamado campo auto-consistente - SCF (do inglês, *self-consistent field*). A ideia por trás desse procedimento é dar um palpite inicial para o spin-orbital, construir o operador de Fock e resolver a equação de autovalor (eq. 2.15) para obter os novos spin-orbitais que serão usados no novo operador de Fock e assim por diante até satisfazer o critério de convergência [55].

### 2.1.3 Teoria do funcional da densidade

Como citado anteriormente, o método Hartree-Fock se utiliza dos spin-orbitais para descrever o problema multieletrônico. A teoria do funcional da densidade (DFT) surgiu na década de 1960 e é usada como uma alternativa ao método de Hartree-Fock e surgiu após os trabalhos publicados por P. Hohenberg e W. Kohn [56] em 1964 e W. Kohn e L. Sham [57] em 1965. A ideia da DFT é a utilização da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental, da qual pode-se calcular todos os observáveis do sistema. A energia  $E$  do sistema é escrita como um funcional da densidade eletrônica  $E[\rho(\mathbf{r})]$  e,

para uma dada densidade eletrônica, existe apenas uma energia associada. A vantagem que a DFT possui sobre outros métodos de estrutura eletrônica é o custo computacional, principalmente quando comparados em sistemas moleculares grandes ( $N_{\text{átomos}} > 100$ ) [55].

### 2.1.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O hamiltoniano eletrônico obtido da aproximação de Born-Oppenheimer (eq. 2.4) pode ser reescrito simplificadamente como

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{U}_{externo}, \quad (2.17)$$

onde  $\hat{U}_{externo}$  poder ser escrito como

$$\hat{U}_{externo} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^N v(r_i). \quad (2.18)$$

A densidade eletrônica é definida como

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.19)$$

onde  $\Psi(\mathbf{r})$  é autofunção do hamiltoniano. Logo, a energia do estado fundamental  $E_0$  é dada por

$$E_0 = \int \Psi_0^*(\mathbf{r})\hat{\mathcal{H}}_{ele}\Psi_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{ele} | \Psi_0 \rangle \quad (2.20)$$

Separando o potencial externo dos outros termos do hamiltoniano eletrônico, temos

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.21)$$

- **Teorema 1:** a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental de um sistema multieletrônico é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo  $v(\mathbf{r})$ .
- **Teorema 2:** A densidade do estado fundamental é aquela que minimiza  $E(\rho(\mathbf{r}))$ . Qualquer densidade diferente daquela do estado fundamental, conduzirá a uma energia maior que a do estado fundamental.

Podemos então escrever a energia como um funcional da densidade eletrônica

$$E_0 = E(\rho_0) \quad (2.22)$$

Se tomarmos uma densidade eletrônica  $\rho'(\mathbf{r})$  cuja respectiva função seja  $\psi'$ , pelo princípio variacional, temos

$$E(\rho_0) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E_{\rho'} \quad (2.23)$$

onde, qualquer densidade eletrônica que não seja a do estado fundamental resultará numa energia maior que  $E_0$ . Isso faz com que seja possível usarmos o método variacional para encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental.

### 2.1.3.2 Equações de Kohn-Sham

Enquanto os teoremas de Hohenberg-Kohn nos mostram que é possível determinar as propriedades eletrônicas de um sistema no estado fundamental, a partir de um funcional da densidade eletrônica, eles não nos mostram a forma desse funcional, apenas que ele existe. Em 1965 W. Kohn e L. J. Sham publicaram um trabalho [57] onde propuseram a ideia de usar o conceito de um sistema fictício de elétrons não interagentes, cuja densidade eletrônica seja a mesma de um sistema real de elétrons interagentes. Dessa forma, o desafio de encontrar o funcional universal de H-K se torna o de encontrar um sistema fictício de elétrons não interagentes, cuja densidade eletrônica seja a mesma do sistema real de elétrons interagentes. A energia do estado fundamental, em termos da densidade eletrônica, pode então ser escrita como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.24)$$

onde o primeiro termo se refere à energia cinética, o segundo ao potencial externo e o terceiro à interação elétron-elétron.

$$E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.25)$$

o primeiro termo representa a interação eletrostática entre os elétrons e o segundo termo representa a energia de troca e correlação, que é um funcional da densidade e leva em conta as interações elétron-elétron não clássicas e a parte residual resultante da diferença entre a energia cinética exata do sistema de elétrons interagentes e a energia cinética do sistema fictício.

De acordo com Kohn e Sham, podemos escrever o hamiltoniano, para o sistema de referência com elétrons não interagentes, através de um potencial efetivo  $v_{ef}(\mathbf{r})$ ,

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Reescrevendo a equação de Schrödinger de um elétron, podemos encontrar os orbitais de Kohn-Sham,  $\psi_i^{KS}$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS}, \quad (2.27)$$

cuja função de onda do estado fundamental pode ser obtida como um produto anti-simétrico dos  $N$  orbitais de KS de um elétron, através de um determinante de Slater, como feito no método Hartree-Fock:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det[\psi_1\psi_2\psi_3\cdots\psi_N]. \quad (2.28)$$

O potencial efetivo pode ser escolhido de forma que a densidade eletrônica do sistema fictício seja a igual à densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real, dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.29)$$

Aplicando o princípio variacional, a fim de minimizar a energia  $e$ , considerando que os orbitais KS são ortonormais, encontra-se a expressão para o potencial efetivo [58]:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

em que, o potencial de troca e correlação  $v_{xc}(\mathbf{r})$  é dado pela derivada funcional da energia

de troca e correlação:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.31)$$

As equações 2.27 - 2.31 são conhecidas como as equações de Kohn-Sham e, como o potencial efetivo depende da densidade eletrônica, essas equações devem ser resolvidas de forma autoconsistente. Inicialmente é dado um palpite para a densidade eletrônica e então é obtido o potencial efetivo. As equações KS são então resolvidas de forma a encontrar o conjunto de orbitais de Kohn-Sham, que são usados para obter uma nova densidade eletrônica. Esse processo é repetido até que a densidade e a energia de troca e correlação tenham convergido [55, 59].

### 2.1.3.3 Funcional de troca e correlação

Como visto anteriormente, os teoremas de Hohenberg e Kohn estabelecem a existência de um funcional da densidade eletrônica, sua forma matemática é desconhecida. Portanto, é necessário realizar algumas aproximações a fim de encontrar uma forma aproximada para a energia do funcional de troca e correlação [55, 59]. Essa “natureza” aproximada do funcional  $E_{xc}[\rho]$  é a maior fonte de erro causado na DFT. O desenvolvimento de novos e mais precisos funcionais se tornou uma grande área de pesquisa atualmente, apesar da dificuldade em haver um funcional universal que apresente boa precisão no cálculo de quaisquer propriedades e sistemas [59]. A escolha dos funcionais geralmente se baseia no conhecimento de seus usos, por trabalhos prévios ou mesmo por tentativa e erro. A forma do funcional de troca e correlação é obtida usualmente, através de duas aproximações, a aproximação da densidade local - LDA (do inglês, *local density approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado - GGA (do inglês, *generalized gradient approximation*)

A aproximação da densidade local leva esse nome, pois o funcional depende unicamente da densidade na região onde está sendo calculado. Na LDA, o funcional de troca e correlação é escrito como

$$E_{XC} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.32)$$

onde  $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo e com densidade ( $\rho(\mathbf{r})$ ) constante em todo o espaço. Apesar de 2.32 ser uma

grande aproximação, visto que a densidade de carga não é uniformemente distribuída em sistemas moleculares, a LDA é bastante precisa na predição de propriedades estruturais em sistemas menores, cuja densidade eletrônica não varie muito.

Uma forma de aprimorar a aproximação da LDA é adicionar correções não locais à equação 2.32. A aproximação do gradiente generalizado adiciona o gradiente da densidade ao potencial de troca e correlação da LDA. Dessa forma, a GGA não depende apenas da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  em um determinado ponto, mas também do gradiente da densidade  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , levando em conta a não-homogeneidade da densidade eletrônica em sistemas reais. O funcional de troca e correlação na GGA pode ser escrito como

$$E_{XC} = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (2.33)$$

Uma grande variedade de funcionais de troca e correlação estão disponíveis hoje para a realização de cálculos de DFT. Em geral, combinando funcionais de troca com funcionais de correlação desenvolvidos separadamente, temos diversos funcionais, tais como BLYP, B3LYP, BP91, wB97XD, M062X, PBE e PW91 entre vários outros. Esses funcionais podem ser divididos entre funcionais puros e híbridos, onde os funcionais híbridos utilizam o potencial de troca de Hartree-Fock com os potenciais de troca e correlação da DFT.

#### 2.1.3.4 Conjunto de funções base

Para representarmos os spin-orbitais de maneira exata é necessário que usemos um conjunto completo de funções base, seja na resolução das equações de Hartree-Fock ou das equações de Kohn-Sham. Caso utilizássemos um número infinito de funções base, a energia obtida seria igual à do princípio variacional, entretanto, quanto maior o número de funções base utilizadas, maior o custo computacional, tornando o uso de um conjunto infinito completamente inviável. Podemos então, escrever os orbitais moleculares como uma combinação linear de um conjunto finito de funções base.

As funções base podem ser representadas de duas formas, orbitais do tipo Slater - STO (do inglês, *Slater-type orbitals*) ou como orbitais do tipo gaussianos - GTO (do inglês, *Gaussian-type orbitals*). As funções de STO foram introduzidas em 1930 por John

C. Slater [60] e possuem a forma

$$\chi_{n,l,m,\xi}(r, \theta, \phi) = N_{n,l,m,\xi} Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\xi r}, \quad (2.34)$$

onde  $N_{n,l,m,\xi}$  é a constante de normalização,  $n, l$  e  $m$  são os números quânticos e  $Y_{l,m}$  são harmônicos esféricos.

Em 1950 as funções do tipo gaussianas foram introduzidas por S. F. Boys [61] e teve um importante papel em fazer dos cálculos *ab initio*, computacionalmente viáveis [55]. As funções gaussianas são da forma

$$\chi_{i,j,k,\alpha}(\mathbf{r}) = N_{i,j,k,\alpha} x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}, \quad (2.35)$$

onde  $N_{i,j,k,\alpha}$  é a constante de normalização,  $x, y$  e  $z$  são as coordenadas do vetor posição  $\mathbf{r}$ ,  $\alpha$  é um expoente positivo e  $i, j$  e  $k$  são números inteiros não negativos. Quando  $i = j = k = 0$ , a função é uma gaussiana do tipo  $s$ , quando  $i + j + k = 1$ , a função é uma gaussiana do tipo  $p$  e quando  $i + j + k = 2$ , a função é uma gaussiana do tipo  $d$  [55].

O uso das GTO's possui vantagens e desvantagens. As GTO's não descrevem os orbitais atômicos tão bem quanto as STO's, precisando de um número maior de funções base para conseguir aumentar sua precisão. Entretanto, uma das vantagens no uso das GTO's é que o produto de duas funções gaussianas permanece sendo uma função gaussiana, nos permitindo escrever os orbitais moleculares através de uma combinação linear de diversas funções gaussianas, conhecidos como funções gaussianas contraídas. Ou seja, cada função gaussiana contraída é escrita como uma combinação linear de funções gaussianas primitivas.

A fim de melhor descrever os orbitais moleculares, outras funções podem ser acrescentadas ao conjunto. Quando as moléculas se formam, ocorre uma distorção nos orbitais atômicos, devido às interações interatômicas. Esses efeitos de polarização dos orbitais podem ser levados em conta, através da adição de funções base que representem orbitais com maior valor do número quântico  $l$ . Por exemplo, para o átomo de hidrogênio, cujo orbital é do tipo  $1s$  ( $l = 0$ ), é necessário incluir uma função de polarização do tipo  $p$  ( $l = 1$ ) e assim por diante. Durante as ligações químicas, são os elétrons de valência os principais responsáveis pela ligação. Portanto, para descrever os orbitais de valência com

maior “flexibilidade”, pode-se utilizar um maior número de funções base para descrevê-los. As funções base desse tipo são chamadas de funções base de valência dividida (do inglês, *split valence*), pois os orbitais de valência são divididos em duas ou mais funções.

As notações para os conjuntos de funções base usados em química quântica são diversos, mas duas delas se destacam, o conjunto de funções base de Pople [62] e de Dunning [63]. A notação das funções base de valência dividida de Pople seguem a forma típica X-YZG, onde X representa o número de funções gaussianas primitivas que descrevem os elétrons de caroço. As letras Y e Z indicam que os orbitais de valência são descritos por duas funções base, o primeiro sendo formado pela combinação linear de Y funções primitivas e o segundo pela combinação de Z funções gaussianas primitivas. Sendo que esse número de funções contraídas podem ser maior, dependendo da necessidade. Por exemplo, 3-21G, 6-21G, 6-31G, 6-311G, 6-311++G, 6-311++G(d,p), são exemplos de conjuntos de funções base de Pople utilizadas, onde os símbolos “+”, *d* e *p* representam os acréscimos de funções difusas e de polarização nesses conjuntos de funções.

As bases desenvolvidas pelo grupo de Dunning são uma das mais utilizadas em cálculos quânticos com correlação e métodos pós Hartree-Fock. Seguem a forma *cc-p VXZ*, onde *cc* vem do inglês *correlation-consistent*, *p* representa o uso de funções de polarização, *V* indica que as funções representam apenas os orbitais de valência e que possuem *X* funções zeta ( $X = D, T, Q, 5, \dots$ ). Funções que levam em conta a difusão também podem ser adicionadas ao inserirmos o prefixo *aug* no início. Exemplos de bases de Dunning são *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ*, *cc-pVQZ*, *aug-cc-pVDZ*, *aug-cc-pVTZ*, *cc-pCVDZ*, entre outras.

#### 2.1.3.5 Erro de superposição de base

O uso de um conjunto finito de funções base, ocasiona nos cálculos de energia entre moléculas interagentes, um erro chamado de erro de superposição de bases - BSSE (do inglês, *basis-set superposition error*). Quando os átomos dessas moléculas se aproximam ocorre a superposição das funções que descrevem seus orbitais, ocasionando um erro no cálculo da energia de interação desses dois sistemas. A energia de interação entre duas moléculas A e B é dado por

$$\Delta E = E_{AB}(AB) - E_A(A) - E_B(B), \quad (2.36)$$

onde os índices subscritos representam o conjunto de funções base.

Nesse caso, o conjunto de funções base do complexo AB é maior do que o das moléculas separadas A e B, essa diferença nos conjuntos de base resulta em uma diminuição da energia associada ao complexo. Uma maneira de solucionar esse erro de superposição de base seria o uso de um conjunto extremamente grande funções, tornando a maioria dos cálculos de sistemas moleculares computacionalmente inviáveis, como dito anteriormente. A forma mais comumente utilizada para calcular a energia de interação com correção de BSSE é o uso do método de *counterpoise* [64], onde o  $\Delta E$  é calculado da forma da equação 2.36, porém as energias das moléculas A e B são calculadas usando o conjunto completo de funções base usada no complexo AB.

$$\Delta E_{BSSE} = E_{AB}(AB) - E_{AB}(A) - E_{AB}(B), \quad (2.37)$$

#### 2.1.4 Teoria quântica de átomos em moléculas

A teoria de átomos em moléculas (AIM), também conhecida como teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM - do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) busca caracterizar a ligação química analisando as propriedades topológicas da distribuição da densidade eletrônica de um determinado sistema multieletrônico. Essa teoria foi desenvolvida por Richard F. W. Bader e colaboradores [65–69] e combina a ideia de Dalton para a natureza atômica da matéria, com a solução da equação de Schrödinger para as funções de onda. Recentemente, a QTAIM foi amplamente utilizada para estudar diversos cenários em nível molecular, como as interações átomo-átomo, ligações covalentes e não-covalentes em aglomerados, cristais moleculares, sistemas biomoleculares como proteínas, emparelhamento e empilhamento de bases de DNA, aglomerados moleculares atmosféricos, entre outros [33, 70–76].

A densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , sendo uma função de três coordenadas espaciais, pode ser analisada em termos de sua topologia (pontos de máximo, mínimos ou de sela). Na grande maioria dos casos, a máxima densidade eletrônica ocorre nas posições dos núcleos (ou bem próximo deles), pois são as fontes de carga positiva. Os núcleos, então, atuam como os centros de atração da densidade eletrônica. Em cada ponto do espaço o gradiente

da densidade eletrônica aponta na direção do atrator mais forte (local) [77]. Dessa forma, é possível criar uma maneira de dividir o espaço físico em subespaços atômicos - começando a partir de um ponto no infinito e considerar uma série de passos infinitesimais na direção do gradiente, conhecido como caminho de gradiente - trajetórias que seguem a linha de subida mais íngreme em pontos sucessivos [78] - até que um atrator seja encontrado. A coleção de todos esses pontos forma a bacia atômica associada ao atrator encontrado [77] e a posição do núcleo onde  $\rho(\mathbf{r})$  atinge o valor máximo constitui um ponto crítico nuclear - NCP (do inglês, *nuclear critical point*).

A bacia de atrator é uma região do espaço tridimensional, que se estende por todo o espaço. Um átomo, livre ou ligado, é definido como uma união do atrator e sua bacia associada [65]. Existem pontos críticos (pontos de sela) entre os núcleos: um conjunto de caminhos de gradiente, originados no infinito e convergentes nesses pontos, definem um limite, chamado de superfície interatômica. O átomo ligado é limitado, dentro da molécula, por essa superfície que, em princípio, estende-se ao infinito nas direções abertas longe do resto da molécula onde não há ligação.

Na superfície interatômica, o fluxo de campo do vetor gradiente da densidade de carga é zero, conforme

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.38)$$

onde  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  é o vetor gradiente da densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$  e  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  é o versor normal à superfície interatômica. Em outras palavras, as linhas de campo do vetor gradiente se anulam em qualquer ponto dessa superfície [72, 79].

Embora os pontos críticos (PC's) estejam matematicamente relacionados com o gradiente da densidade eletrônica, sua classificação é obtida por meio da análise da segunda derivada espacial de  $\rho(\mathbf{r})$  (a hessiana) avaliadas nesses pontos [72, 79, 80]. Nos pontos críticos ( $\mathbf{r}_c$ ), a primeira derivada de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  desaparece, i.e.,

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_c) = \mathbf{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} = 0. \quad (2.39)$$

A hessiana ( $H_c$ ) de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  é uma matriz simétrica e real, contendo nove possíveis derivadas de segunda ordem, que pode ser diagonalizada com a ajuda de uma transformação unitária para obter os autovalores  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ , que representam as curvaturas

da densidade de carga em relação aos três eixos principais [72, 79],

$$H(\mathbf{r}_c) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix}, \quad (2.40)$$

as contribuições desses autovalores indicam os perfis de concentração de carga na estrutura eletrônica, visto que a geração dos pontos críticos configuram os extremos da função em uma dada superfície [79].

O laplaciano da densidade de carga,  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ , definido como o traço da matriz hessiana, é dado por

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) = \nabla \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_c) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3. \quad (2.41)$$

Os PC's são definidos como o par de parâmetros  $(\omega, \sigma)$ , onde  $\omega$  é o posto (*rank*) e  $\sigma$  é sua assinatura. O *rank* de um PC é igual ao número de autovalores não nulos (as curvaturas não nulas de  $\rho(\mathbf{r}_c)$ ) e a assinatura é a soma algébrica dos sinais de autovalores. Nesse caso, com  $\omega = 3$ , existem quatro categorias de PC's, dependendo de quatro valores possíveis para o par  $(\omega, \sigma)$ , conforme mostra a tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classificações dos pontos críticos. Fonte: adaptado de Wanderley, A. B. [80]

$(\omega, \sigma)$	Número e sinal das curvaturas	Tipo de PC	Significado	Símbolo
(3, -3)	3 curvaturas negativas	Máximo local	Ponto crítico nuclear	NCP <sup>1</sup>
(3, -1)	2 curvaturas negativas e 1 positiva	Ponto de cela	Ponto crítico da ligação	BCP <sup>2</sup>
(3, +1)	2 curvaturas positivas e 1 negativa	Ponto de cela	Ponto crítico de anel	RCP <sup>3</sup>
(3, +3)	3 curvaturas positivas	Mínimo local	Ponto crítico de gaiola	CCP <sup>4</sup>

do inglês, <sup>1</sup>nuclear critical point; <sup>2</sup>bond critical point; <sup>3</sup>ring critical point; <sup>4</sup>cage critical point.

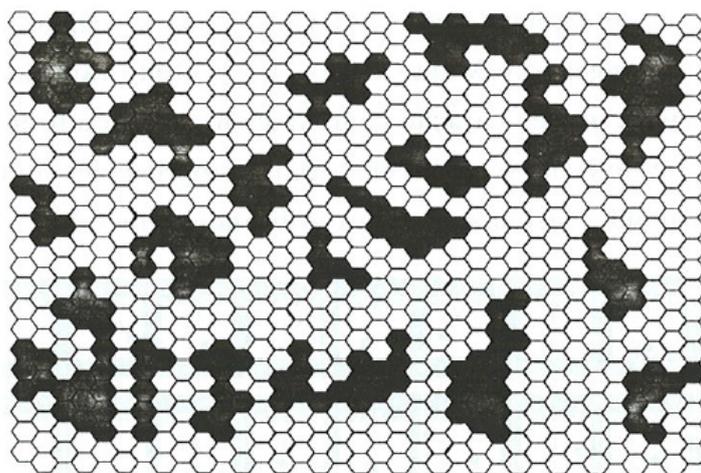
Na análise topológica da densidade eletrônica, a densidade de carga ( $\rho(\mathbf{r})$ ) e o laplaciano ( $\nabla^2 \rho$ ) desempenham um papel importante na caracterização da ligação química. O valor da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação se correlaciona com a força da ligação - a ordem da ligação (do inglês, *bond order*). O laplaciano fornece a base física para o conhecido modelo de par de elétrons de Lewis [72, 81, 82] e pode ser combinado

com outros conceitos importantes da estrutura eletrônica de moléculas. Além de ser um descritor topológico, o laplaciano pode indicar as variações da densidade de carga de um determinado ponto em relação à sua vizinhança, dependendo do seu sinal [79, 81]. No BCP, um valor negativo do laplaciano ( $\nabla^2\rho < 0$ ) representa um aumento da concentração de carga ao longo do caminho da ligação, que por sua vez, indica a formação da ligação covalente. Por outro lado, um valor positivo do laplaciano ( $\nabla^2\rho > 0$ ) indica uma depleção local da densidade, caracterizando uma interação não covalente (ligação iônica, ligação de hidrogênio ou interações de van der Waals) [72, 77, 79]. Uma concentração local de carga se comporta como uma base de Lewis (doador de elétrons) e, por outro lado, uma depleção local se comporta como um ácido de Lewis (aceitador de elétrons) [65].

## 2.2 Monte Carlo

O método de Monte Carlo (MC) [83, 84] é um método estocástico que se baseia na amostragem aleatória das configurações do sistema, ou seja, as posições sucessivas das partículas do sistema são geradas de forma aleatória e aceitas a partir de um critério de aceitação, ilustrado na figura 2.1. Dessa forma, o método de Monte Carlo se torna bastante vantajoso na amostragem de configuração, uma vez que transpõe barreiras energéticas facilmente, e pode ser usado como método de simulação quando não se faz necessária análise de propriedades dinâmicas.

**Figura 2.1** - Espaço de configuração gerado no método de Monte Carlo. Fonte: extraído de Coutinho, K. [85].



### 2.2.1 Algoritmo de amostragem de Metropolis

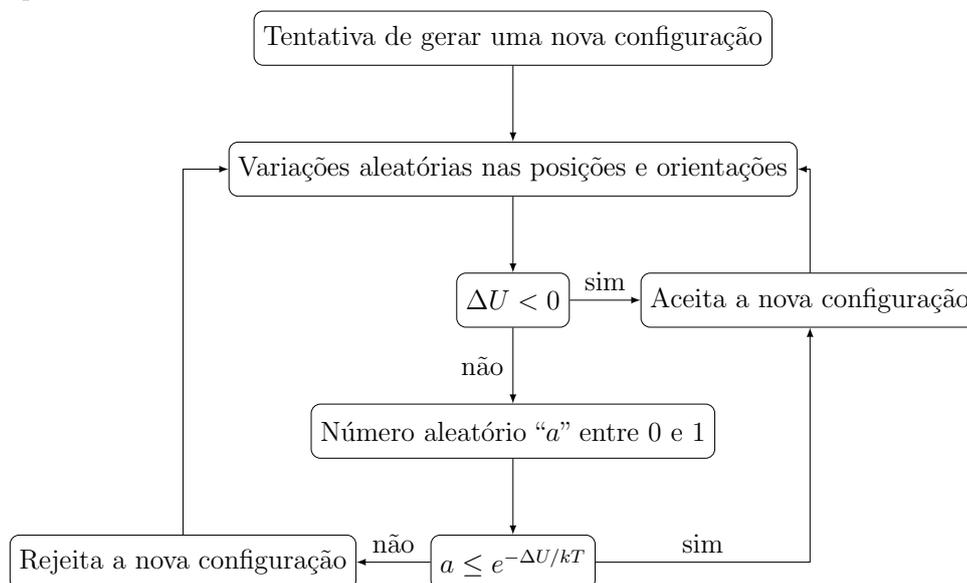
O algoritmo de Metropolis ou Metropolis-Hastings, foi apresentado inicialmente em 1953 por Metropolis et al. [86] e generalizado em 1970 por Hastings [87], é um dos algoritmos mais utilizado no método Monte Carlo. O algoritmo é concebido de forma a realizar uma amostragem aleatória que siga uma distribuição de Boltzmann. O método segue uma cadeia de Markov [88], onde um estado  $j$  é gerado a partir de um estado  $i$  anterior e é aceito seguindo uma distribuição de Boltzmann.

Sejam dois estados quaisquer  $i$  e  $j$ , podemos obter a probabilidade  $\Pi_{i,j}$  de gerar a configuração  $j$  a partir da configuração  $i$ , como a razão entre as probabilidades de cada um desses estados

$$\Pi_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{e^{-U_i/kT}}{e^{-U_j/kT}} = e^{-\Delta U/kT}. \quad (2.42)$$

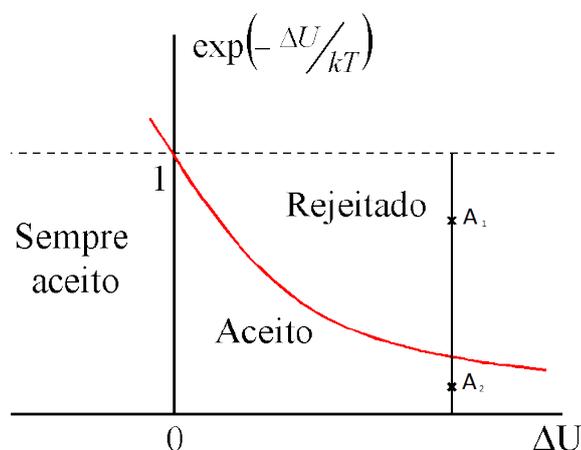
No método Monte Carlo é desnecessário que se conheça ou represente o comportamento do sistema através de equações diferenciais. Para descrever o sistema, é necessário definir a distribuição de probabilidade que rege o comportamento das partículas do sistema. A simulação acontece com a tentativa de mover as partículas e gerar uma nova configuração, essa tentativa pode ser aceita ou não com base em um dado critério. Esse processo é repetido quantas vezes se fizer necessário, gerando assim o espaço de configurações amostradas numa simulação (a figura 2.2 representa um fluxograma desse processo).

**Figura 2.2** - Fluxograma do processo de geração de configurações no método de Monte Carlo. Fonte: autoria própria.



O critério de aceitação de uma nova configuração segue o esquema da figura 2.3 e é regido pela equação 2.42. Sempre que a mudança do estado  $i$  para o novo estado  $j$  leva a uma diminuição na energia  $U$ , a configuração é aceita. Quando a mudança de estado provoca um aumento na energia do sistema, um número aleatório entre 0 e 1 é sorteado, se esse número é maior do que a probabilidade  $\Pi_{i,j}$ , a configuração é rejeitada, se for menor, a configuração é aceita.

**Figura 2.3** - Critério de aceitação de novas configurações no algoritmo de Metropolis. Fonte: extraído de Fileti, E. [89].



As propriedades do sistema são então calculadas como uma média aritmética em cima da amostra, ou seja, a média dos valores das propriedades em cada configuração acessada

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i, \quad (2.43)$$

onde  $A_i$  representa o valor de uma dada propriedade na configuração  $i$  e  $N$  é o número de configuração visitadas.

## 2.2.2 Potenciais de interação

O uso da mecânica molecular na descrição de sistemas moleculares tem crescido muito nos últimos ano com o avanço dos recursos computacionais disponíveis. Tornando o uso da modelagem molecular, aplicada a métodos computacionais, uma eficiente maneira de descrever as propriedades físicas de átomos e moléculas. Um importante conceito, quando precisamos modelar os sistemas a serem estudados, são os potenciais de interação. Esses potenciais descrevem a forma como os átomos e moléculas interagem entre si. Em outras palavras, são eles que determinam como ocorre a dinâmica do nosso sistema e como

a simulação computacional se desenvolve.

As simulações com base na mecânica molecular são realizadas considerando as moléculas como um conjunto de esferas carregadas que interagem a partir de um potencial de interação harmônico. O conjunto de parâmetros e potenciais usados para descrever um determinado sistema molecular é chamado de “campo de força”.

Um campo de força é, então, um conjunto de funções de energia potencial que descreve o sistema e como as moléculas em seu interior interagem. Os campos de força são fundamentados em três conceitos principais:

- a forma funcional do potencial, usada para modelar as interações;
- os tipos de átomos, que servem para distinguir um mesmo átomo em situações diferentes;
- o conjunto de parâmetros, associados ao tipo de interação e ao tipo de átomo.

A forma funcional do campo de força é descrita por um conjunto de termos, referentes à movimentos específicos realizados pelos átomos e moléculas. De forma geral, a forma funcional pode ser representada pela equação 2.44, a seguir:

$$U = U_{\text{ligação}} + U_{\text{angular}} + U_{\text{torção}} + U_{\text{eletrostático}} + U_{VdW}, \quad (2.44)$$

onde o potencial total é composto pelos termos “ligados”, referentes aos estiramentos de ligação, deformação angular e rotação torcional e os termos “não-ligados”, referentes às interações de Coulomb e de Van der Waals.

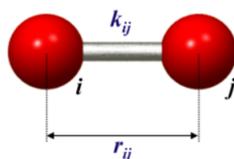
### 2.2.2.1 Potencial de estiramento de ligação

A energia associada ao estiramento de uma ligação é a energia necessária para deformar a ligação entre dois átomos quaisquer  $i$  e  $j$  do seu valor de equilíbrio  $r_0$ . A forma usual para descrever os movimentos vibracionais angulares e de ligação, é através de um potencial harmônico, do tipo “lei de Hook”, como mostra a equação 2.45 e é ilustrado na figura 2.4.

$$U_{\text{ligação}} = k_{ij}(r_{ij} - r_0)^2, \quad (2.45)$$

onde  $k_i$  é a constante de força da ligação e  $r_0$  é a posição de equilíbrio.

**Figura 2.4** - Representação dos parâmetros do potencial de estiramento da ligação entre os átomos  $i, j$ .  
Fonte: <http://cbio.bmt.tue.nl/pumma/>



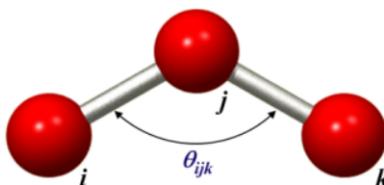
### 2.2.2.2 Potencial de deformação angular

A energia associada à deformação angular é a energia para deformar um ângulo entre três átomos  $i, j$  e  $k$ , ligados em sequência, de seu valor de equilíbrio  $\theta_0$ . Assim como o potencial de estiramento de uma ligação, o potencial de deformação angular é descrito por uma função harmônica na forma da equação 2.46 e ilustrado na figura 2.5.

$$U_{\text{angular}} = k_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (2.46)$$

onde  $k_\theta$  é a constante de força associada e  $\theta_0$  é a posição de equilíbrio.

**Figura 2.5** - Representação dos parâmetros do potencial de deformação do ângulo formado entre os átomos  $i, j, k$ . Fonte: <http://cbio.bmt.tue.nl/pumma/>



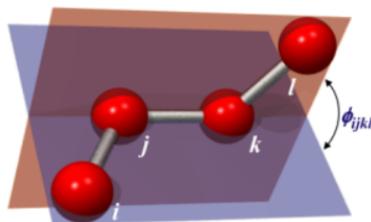
### 2.2.2.3 Potencial de torção

O potencial de torção está associado à rotação em torno da ligação  $j-k$  de uma sequência de quatro átomos  $i, j, k, l$ . Esse ângulo é chamado *diedral próprio*. O potencial de torção diedral é periódico, com período máximo de  $360^\circ$  e pode ser representado por uma função *sen* ou *cos*, como mostra a equação 2.47 e ilustrado na figura 2.6.

$$U_{\text{torção}} = k_{ijkl}(1 + \cos(n\phi_{ijkl} + \delta)), \quad (2.47)$$

onde  $U_n$  é a barreira de potencial,  $n$  o número de máximos ou de mínimos em uma torção completa,  $\phi$  é o ângulo diedro e  $\delta$  é o ângulo de fase.

**Figura 2.6** - Representação dos parâmetros do potencial torcional formado entre os átomos  $i, j, k, l$ . Fonte: <http://cbio.bmt.tue.nl/pumma/>

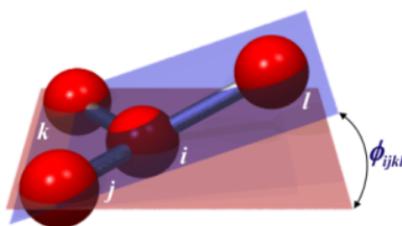


Em alguns casos é comum definir mais um potencial harmônico, dessa vez para manter a planaridade de um conjunto de quatro átomos, esse potencial é chamado de torcional impróprio. A forma desse potencial é da equação 2.48 e ilustrado na figura 2.7.

$$U_{\text{impróprio}} = k_{ijkl}(\phi_{ijkl} - \phi_0)^2, \quad (2.48)$$

onde  $k_\phi$  representa a constante de força e  $\phi_0$  o ângulo de equilíbrio.

**Figura 2.7** - Representação dos parâmetros do potencial torcional impróprio formado entre os átomos  $i, j, k, l$ . Fonte: <http://cbio.bmt.tue.nl/pumma/>



#### 2.2.2.4 Potencial eletrostático

Para descrever as interações entre pares  $i, j$  de átomos, não ligados covalentemente, usamos os chamados termos “não-ligados”. O potencial eletrostático é um deles e pode ser descrito pelo potencial de Coulomb, como mostra a equação 2.49:

$$U_{\text{eletrostático}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.49)$$

### 2.2.2.5 Interações de van der Waals

As interações de van der Waals aparecem como um outro termo de interação entre átomos não ligados entre si e, comumente, é descrita através do potencial de Lennard-Jones.

Um par de moléculas neutras está sujeito a duas forças nos limites de menor e maior separação. Uma força repulsiva a curtas distâncias, representada no potencial de Lennard-Jones pelo termo  $r^{-12}$  e uma força atrativa a longas distâncias, representada pelo termo  $r^{-6}$ . A forma do potencial de Lennard-Jone está indicado na equação 2.50, a seguir:

$$U_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.50)$$

onde  $\epsilon_{ij}$  representa a profundidade do poço de potencial e  $\sigma_{ij}$  a distância para a qual o potencial é nulo.

### 2.2.2.6 Parametrização

Dessa maneira, a forma final de um campo de força pode ser então escrito como:

$$U = \sum k_l (r - r_0)^2 + \sum k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum U_n (1 + \cos(n\phi + \delta)) \\ + \sum k_\phi (\phi - \phi_0)^2 + \sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.51)$$

Os campos de força são desenvolvidos de forma a se obter os parâmetros, presentes na equação 2.51, para todos os tipos de átomos de uma molécula. O conjunto desses parâmetros pode ser obtido experimentalmente ou através de cálculos quânticos.

Muitos campos de força já foram desenvolvidos ao longo dos anos e são amplamente utilizados pela comunidade de física molecular e química teórica. Alguns campos de força são bastante abrangentes em relação ao tipo de moléculas parametrizadas, enquanto outros são focados em tipos específicos, como proteínas, aminoácidos e nucleotídeos. Alguns dos campos de força mais utilizados na área são: AMBER, OPLS, GROMOS, MM2, etc.

### 2.2.3 Teoria de perturbação termodinâmica

A análise da energia livre é necessária para entender o comportamento das moléculas do sistema. Dessa forma, um cálculo preciso da variação da energia livre faz-se necessário. Dentre os diferentes métodos [90–92] para calcular a variação da energia livre, o que está implementado no programa DICE [93] é método da Teoria de Perturbação Termodinâmica (TPT) ou Free Energy Perturbation (FEP) [90]. Esse método usa a seguinte relação da energia livre com a função de partição:

$$A = -\kappa T \ln Z, \quad (2.52)$$

onde  $A = F$  é a energia livre de Helmholtz no *ensemble*  $NVT$  e  $A = G$  é a energia livre de Gibbs no *ensemble*  $NPT$ . Pode-se obter então, a variação da energia livre entre dois estados quaisquer  $A$  e  $B$  da seguinte forma

$$\Delta A_{A,B} = -\kappa T \ln \left( \frac{Z_B}{Z_A} \right) = -\kappa T \ln \left( \frac{\int \rho_{ens}^{cin}(B) d\mathbf{v} \int \rho_{ens}^{conf}(B) d\mathbf{r}}{\int \rho_{ens}^{cin}(A) d\mathbf{v} \int \rho_{ens}^{conf}(A) d\mathbf{r}} \right), \quad (2.53)$$

onde  $\rho_{ens}^{cin}$  é o termo cinético da distribuição de probabilidade de Gibbs e  $\rho_{ens}^{conf}$  é o termo configuracional, escritos como:

$$\rho_{ens}^{cin} = \frac{\exp(-K(\mathbf{v})/\kappa T)}{\int \exp(-K(\mathbf{v})/\kappa T) d\mathbf{v}}, \quad (2.54)$$

e  $\rho_{ens}^{conf}$  depende do ensemble escolhido, sendo:

$$\rho_{NVT}^{conf} = \frac{\exp(-U(\mathbf{r})/\kappa T)}{\int \exp(-U(\mathbf{r})/\kappa T) d\mathbf{r}}, \quad (2.55)$$

ou

$$\rho_{NPT}^{conf} = \frac{\exp(-H(\mathbf{r})/\kappa T)}{\int \exp(-H(\mathbf{r})/\kappa T) d\mathbf{r}}. \quad (2.56)$$

Considerando que a razão entre os termos cinéticos se cancela, pois a mudança de estados ( $A \rightarrow B$ ) não provoca mudança nas massas, nem na quantidade total de átomos

do sistema, tem-se

$$\Delta A_{A,B} = -\kappa T \ln \left( \frac{\int \rho_{ens}^{conf}(B) d\mathbf{r}}{\int \rho_{ens}^{conf}(A) d\mathbf{r}} \right) = -\kappa T \ln \left( \frac{\int \rho_{ens}^{conf}(B) \left( \frac{\rho_{ens}^{conf}(A)}{\rho_{ens}^{conf}(A)} \right) d\mathbf{r}}{\int \rho_{ens}^{conf}(A) d\mathbf{r}} \right). \quad (2.57)$$

Dessa forma, temos que

$$\Delta F_{A,B} = -\kappa T \ln \langle \exp(-\Delta U_{BA}/\kappa T) \rangle_A, \quad (2.58)$$

no *ensemble*  $NVT$  e

$$\Delta G_{A,B} = -\kappa T \ln \langle \exp(-\Delta H_{BA}/\kappa T) \rangle_A, \quad (2.59)$$

no *ensemble*  $NPT$ . Existe uma dificuldade de amostragem do termo exponencial, dependendo se as diferenças de energia forem muito grandes (valores positivos) esse termo tende a zero e se forem muito pequenas (valores negativos) esse termo tende a infinito. Dessa forma, é utilizada uma forma perturbativa para alterar o estado do sistema de  $A \rightarrow B$  e então calcular a variação da energia livre em estados intermediários e somá-los. A entalpia pode então ser escrita como

$$H_{AB}(\lambda) = H_A - \lambda(H_A - H_B), \quad (2.60)$$

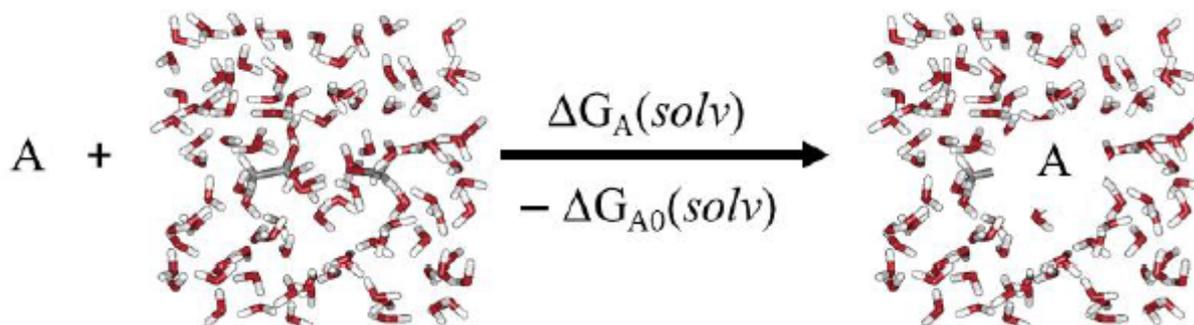
onde  $\lambda$  é o termo perturbativo que varia de 0 (estado A) até 1 (estado B), os valores entre 0 e 1 indicam um estado intermediário. Variando lentamente os valores de  $\lambda$  num conjunto discreto  $\{\lambda_i\}$ , pode-se calcular a diferença de energia livre como

$$\Delta G_{\lambda_i, \lambda_{i+1}} = -\kappa T \ln \langle \exp(-(H_{\lambda_{i+1}} - H_{\lambda_i})/\kappa T) \rangle_{\lambda_{i+1}}. \quad (2.61)$$

Essa forma de calcular  $\Delta G$  permite uma usar a técnica de dupla amostragem. Essa técnica calcula a variação da energia livre de  $\lambda_i \rightarrow \lambda_{i+1}$  ( $\Delta G_{\lambda_i \lambda_{i+1}}$ ) e  $\lambda_i \rightarrow \lambda_{i-1}$  ( $\Delta G_{\lambda_i \lambda_{i-1}}$ ) e reduz pela metade a quantidade de simulações necessárias.

A figura 2.8 apresenta a forma de calcularmos a energia livre de solvatação através do processo de aniquilação do soluto.

**Figura 2.8** - Processo de solvatação e aniquilação do soluto. Fonte: extraído de Coutinho, K. [94].



A energia livre de solvatação do soluto no estado A,  $\Delta G_A(solv)$  tem valor absoluto igual e sinal oposto ao da energia livre de aniquilação do soluto,  $\Delta G_{A0}(solv)$ ,  $\Delta G_A(solv) = -\Delta G_{A0}(solv)$  [94]. Para solutos polares é comum zerar as cargas atômicas  $q_i$  do soluto que descrevem o potencial coulombiano de interação e depois zerar os parâmetros  $\epsilon_i$  e  $\sigma_i$  do potencial de Lennard-Jones através de um fator de escala  $\lambda$ , que varia de 1.0 a 0.0. O procedimento para a aniquilação do soluto, durante a simulação, é realizado da seguinte forma: primeiramente as cargas atômicas são reduzidas a zero, como mencionado anteriormente, usando 9 fatores de escala  $\lambda_q = 1.00, 0.95, 0.90, 0.80, 0.70, 0.60, 0.40, 0.20$  e 0.00. Em seguida o parâmetro  $\epsilon$  é reduzido até 1% do seu valor inicial, usando 5 fatores de escala  $\lambda_\epsilon = 1.00, 0.75, 0.50, 0.25$  e 0.01. E, por fim, o parâmetro  $\sigma$  é reduzido a zero, usando 6 fatores de escala  $\lambda_\sigma = 1.00, 0.80, 0.60, 0.40, 0.20$  e 0.00. Esse processo é utilizado para remover o soluto de forma gradual, sem provocar mudanças bruscas nas interações.

## 2.3 Dinâmica molecular

O método de Dinâmica Molecular (DM) é um método determinístico que se baseia na resolução das equações de movimento para obter as trajetórias dos átomos de um sistema molecular. A simulação de Dinâmica Molecular é uma das técnicas de simulação mais versáteis para o estudo de sistemas biomoleculares e de propriedades dinâmicas de forma geral.

A dinâmica molecular é realizada ao calcular as forças que atuam sobre as partículas do sistema. Dado um potencial de interação interatômico  $V(\mathbf{r})$ , obtido do campo de força

escolhido, a força que atua sobre uma dada partícula  $i$  é

$$\mathbf{F}_i = -\nabla V. \quad (2.62)$$

Conhecendo a força que atua sobre cada partícula do sistema, podemos integrar a equação e encontrar a aceleração e, portanto, suas velocidades e posições. Isso é feito a partir da equação de Newton

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot \mathbf{a}_i. \quad (2.63)$$

Uma vez sabendo as velocidades e posições das partículas, podemos repetir o procedimento para encontrar as posições sucessivas e fazer a evolução temporal do sistema. Uma vez que o sistema entre em equilíbrio, é possível analisar suas propriedades estruturais e termodinâmicas e a precisão dessas propriedades vai depender de uma boa escolha dos potenciais de interação. Entretanto, como os átomos são tratados como esferas rígidas que se movem classicamente, não é possível fazer análise de propriedades eletrônicas.

Foi então que surgiu uma variedade de técnicas, conhecidas como dinâmica molecular *ab initio* - AIMD (do inglês, *ab initio molecular dynamics*). Dentro da AIMD temos diferentes metodologias que podem ser utilizadas, como a dinâmica molecular de Ehrenfest, de Car-Parrinello e de Born-Oppenheimer. A ideia geral em todas as dinâmicas *ab initio* é calcular as forças que agem sobre os núcleos atômicos a partir de cálculos de estrutura eletrônica que são realizados ao mesmo tempo em que as trajetórias de dinâmica molecular são geradas [95]. Os cálculos de estrutura eletrônica, presentes na AIMD, tornam ela uma técnica com grande poder preditivo (e.g. previsão de formação e quebra de ligações químicas), entretanto, isso vem junto de um alto custo computacional. Por essa razão, a teoria do funcional da densidade é, geralmente, o método de estrutura eletrônica mais utilizada na AIMD.

### 2.3.1 Dinâmica molecular de Born-Oppenheimer

A dinâmica de Born-Oppenheimer se baseia em incluir os cálculos de estrutura eletrônica na dinâmica molecular, resolvendo a estrutura estática dos elétrons a cada passo da dinâmica molecular, onde a posição dos núcleos está fixa em um instante de tempo. Ou seja, a estrutura eletrônica é calculada através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo, enquanto os núcleos se movimentam de acordo com

a mecânica clássica.

A dinâmica de Born-Oppenheimer é regida pelas seguintes equações:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \min \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{ele} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.64)$$

$$E_0 \Psi_0 = \hat{\mathcal{H}}_{ele} \Psi_0, \quad (2.65)$$

nesse caso, o mínimo de  $\hat{\mathcal{H}}_{ele}$  deve ser obtido em cada passo da simulação.

O que nos leva à seguinte equação, no formalismo de Lagrange

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{ele} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (2.66)$$

onde o primeiro termo da lagrangeana representa a energia cinética do núcleo, o segundo termo representa a potencial de interação e  $\Lambda_{ij}$  são os multiplicadores associados de Lagrange, adicionados a fim de impor a condição de ortonormalização sobre os orbitais.

A equação de movimento associada a essa lagrangeana é dada por

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_I} = 0, \quad (2.67)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\langle \psi_i |}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \langle \psi_i |} = 0, \quad (2.68)$$

uma equação para os graus de liberdade do núcleo e a outra para a parte eletrônica. Resultando em

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \min \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{ele} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.69)$$

para o movimento nuclear, e

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}), \quad (2.70)$$

para o movimento eletrônico.

## 2.4 Procedimentos computacionais

Nesta seção, serão apresentados os detalhes computacionais dos cálculos quânticos e simulações computacionais. Apresentaremos os procedimentos adotados e modelos utilizados para a descrição dos sistemas. Os conjuntos de funções base e funcionais utilizados para otimização das geometrias e cálculos de propriedades eletrônicas, bem como o campo de força e condições termodinâmicas usadas nas simulações são descritos.

### 2.4.1 Cálculos quânticos com DFT

Todos os cálculos quânticos (otimizações de geometria, frequência vibracional e parâmetros energéticos) foram realizados através dos programas computacionais Gaussian03 [96] e Gaussian09 [97] e o programa AIMAll [98] foi usado para os cálculos de QTAIM. Foram utilizados os funcionais B3LYP [99, 100] e M06-2X [101], juntos das bases 6-31++G(d,p) e aug-cc-pVTZ, resultando nos modelos utilizados: B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVTZ, M06-2X/6-31++G(d,p) e M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Inicialmente, foram otimizados os dímeros de  $H_2SO_4$  (nomeados de SAD<sub>n</sub>, n = 1-4), posteriormente adicionamos outra molécula de  $H_2SO_4$  ao sistema, que passou por uma nova otimização geométrica para obtenção dos trímeros (SAT<sub>n</sub>, n = 1-4). Finalmente, adicionamos aos aglomerados SAD<sub>n</sub> e SAT<sub>n</sub> uma molécula de MSA em cada um, para a obtenção dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  (n=2,3). Esses aglomerados ternários e quaternários foram otimizados, dando origem a diferentes conformações, dependendo do modelo utilizado. Algumas das geometrias produzidas por B3LYP/aug-cc-pVTZ foram ligeiramente diferentes das produzidas por M06-2X/aug-cc-pVTZ e vice versa. Portanto, consideramos as geometrias otimizadas por um modelo e re-otimizamos essas geometrias como o outro modelo, para ver se elas seriam mantidas ou não. Para todos os sistemas, a frequência vibracional foi calculada e verificada, a fim de garantir que as geometrias representam mínimos locais da superfície de energia potencial. As energias de cada sistema foram corrigidas com correção de ponto zero (ZPE) e erro de superposição de base (BSSE).

### 2.4.2 Simulação de Monte Carlo

As simulações de Monte Carlo foram realizadas usando o programa DICE [93] para verificar as conformações dos aglomerados de MSA e  $H_2SO_4$ . Os valores de carga

e dos parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  do potencial de Lennard-Jones, foram obtidos do campo de força OPLS [102], com auxílio da ferramenta LigParGen [103].

As simulações foram feitas usando o algoritmo de amostragem de Metropolis [86], no ensemble canônico (NVT), onde o número de moléculas (N), o volume (V) e a temperatura (T) do sistema foram mantidos constante. Condições periódicas de contorno, método de imagem e correção de longo alcance foram utilizados para uma caixa de simulação cúbica. As simulações foram realizadas tanto em fase gasosa, quanto em solução.

Em fase gasosa foram realizadas simulações para amostrar configurações dos sistemas  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  a partir de diferentes configurações iniciais. Foram realizadas 10 simulações com diferentes sementes de inicialização, de modo a buscar diferentes conformações para os aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$ . As simulações foram realizadas a uma temperatura de 298.15 K, pressão de 1 atm, densidade de  $0.001 \text{ g/cm}^3$  e um total de  $500 \times 10^3$  ciclos de MC. Em solução, foram utilizadas 100 moléculas de água junto de cada um dos aglomerados de MSA e  $H_2SO_4$  que foram obtidos dos cálculos quânticos. As simulações foram realizadas a uma temperatura de 298.15 K, pressão de 1 atm e densidade de  $0.1 \text{ g/cm}^3$ . Foram realizados  $20 \times 10^3$  ciclos de MC de termalização com o aglomerado de MSA e  $H_2SO_4$  fixo, a fim de equilibrar as moléculas de água e em seguida,  $100 \times 10^3$  ciclos MC de produção.

### 2.4.3 Cálculo da energia livre de solvatação

Foram realizadas simulações de Monte Carlo para simular o comportamento de três aminoácidos, sendo eles alanina, glicina e valina, nas formas neutra e zwitteriônica em meio solvente. Os cálculos foram feitos para os aminoácidos no interior do solvente e na interface para, então, obter as energias livres de solvatação de cada um, suas distribuições no interior da caixa de simulação e as funções de distribuição radial de pares para observar as interações soluto-soluto e soluto-solvente. A energia livre de solvatação ( $\Delta G_{solv}$ ) de uma molécula, pode ser obtida como sendo o valor negativo da energia livre de aniquilação dessa mesma molécula. A metodologia adotada para o cálculo da energia livre de solvatação foi teoria de perturbação termodinâmica (TPT). Os estados intermediários da perturbação foram obtidos adotando os passos citados no capítulo anterior. Os parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  foram obtidos do campo de força OPLS para aminoácidos e as cargas atômicas ( $q$ ) foram obtidas

a partir de um teste com vários conjuntos de cargas (ver Apêndice A). As cargas escolhidas foram extraídas do campo de força OPLS para aminoácidos, exceto o grupo  $COOH$ , para a forma neutra e os grupos  $COO^-$  e  $NH_3^+$ , para a forma zwitteriônica, que foram obtidos do OPLS-AA. A parametrização da água foi obtida do modelo TIP3P [104].

As simulações foram feitas com uma molécula de cada aminoácido, cercadas por 500 moléculas de água, a uma temperatura de 298.15 K e pressão de 1 atm. Posteriormente, aumentamos o número de moléculas para 10 moléculas de aminoácido e 2000 moléculas de água, para análise da distribuição radial de pares e a distribuição dos aminoácidos no eixo Z da caixa de simulação.

As simulações com teoria de perturbação termodinâmica, para obter as energias livres de solvatação de cada aminoácido, foram realizadas em duas etapas, primeiramente foi realizada uma simulação de termalização de 75000 ciclos MC, a fim de obter uma estrutura equilibrada do sistema, e uma simulação de produção de 450000 ciclos MC no equilíbrio para cada variação dos parâmetros  $q$ ,  $\varepsilon$  e  $\sigma$  descritos anteriormente. Essas simulações foram então repetidas mais duas vezes, alterando-se a semente de inicialização, a fim de obtermos uma média dos valores de energia livre obtidos. Todos os valores de energia livre foram acrescidos de um valor de 1.9 *kcal/mol* que representa a variação da energia livre devido à mudança do estado padrão do gás ideal [105, 106].

#### 2.4.4 Dinâmica de Born-Oppenheimer

Foram realizadas simulações por Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) para um sistema composto de uma molécula de ácido metanossulfônico e sua primeira camada de solvatação, usando o programa computacional CP2K [107]. As configurações iniciais usadas nas simulações de BOMD foram obtidas através de simulações de Monte Carlo. Dessas simulações, foram extraídas 10 configurações estatisticamente decorrelacionadas e, com auxílio da ferramenta ORDER, obteve-se o número médio de 26 moléculas de água na primeira camada de solvatação. Dessa forma, simulações de BOMD foram feitas para cada uma das 10 configurações extraídas do Monte Carlo de forma a obter uma média estatística do processo de desprotonação do ácido metanossulfônico em água. As simulações foram realizadas a uma temperatura de  $T = 300$  K, utilizando o termostato “velocity rescale” [108] para controlar a temperatura do sistema. As simulações foram

feitas em uma caixa cúbica de lado  $L = 20 \text{ \AA}$ , o tamanho da caixa foi escolhido de forma que o sistema não sofresse efeitos de borda ou de condição de contorno. Utilizou-se o funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) [109], o pseudo-potencial com conservação de norma GTH (Goedecker, Teter e Hutter) [110] para representar os elétrons do caroço e apenas os elétrons de valência foram incluídos explicitamente nos cálculos de mecânica quântica, onde uma função duplo-zeta (DZVP) [111] foi utilizada. O raio de corte para a densidade de carga foi de 280 Ry e uma precisão na convergência do cálculo SCF de  $10^{-6}$  hartree. Cada passo de simulação foi de 0.25 fs e o tempo total da dinâmica foi de 5 ps ( $20 \times 10^3$  passos). Posteriormente, realizamos o mesmo procedimento dessa vez variando o número de moléculas de água de 1 a 5, a fim de verificar o número mínimo de moléculas de água necessárias para que o processo de desprotonação aconteça.

#### **2.4.5 Representação atômica**

No decorrer do presente trabalho, será utilizada uma notação específica de cores para a representação dos átomos de uma molécula. Essa representação é utilizada por diversos programas de visualização molecular, incluindo aqueles utilizados nesse trabalho. O hidrogênio será representado pela cor cinza claro, o carbono em cinza escuro/verde, o hidrogênio em vermelho e o enxofre em amarelo.

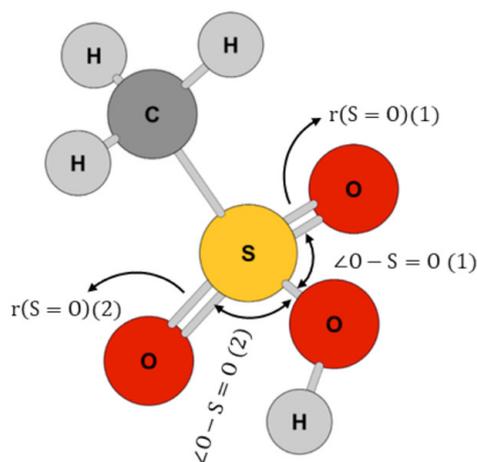
# Propriedades Estruturais e Eletrônicas

*Neste capítulo são apresentados os resultados da interação entre o ácido metanossulfônico e aglomerados de ácido sulfúrico. Apresentamos as estruturas das moléculas isoladas e como os aglomerados são estabilizados pela formação de ligações de hidrogênio, as energias de ligação e energia livre associadas à sua formação, bem como a influência da pressão e temperatura nessa estabilidade. Por fim, os efeitos que a formação das ligações de hidrogênios causam nas propriedades eletrônicas como momento de dipolo e polarizabilidade. As ligações de hidrogênio também foram caracterizadas usando a teoria quântica de átomos em moléculas.*

## 3.1 MSA isolada

Como estamos buscando estudar a interação, via ligação de hidrogênio, entre o ácido metanossulfônico (MSA) e aglomerados de ácido sulfúrico, é importante que façamos, primeiramente, a caracterização da molécula de MSA isolada. A estrutura otimizada do MSA está apresentada na figura 3.1.

Algumas propriedades relevantes estão apresentadas na tabela 3.1. Considerando os dados estruturais obtidos por Wang [112], usando o modelo MP2/6-311+G(2df,p) como referência, podemos afirmar que o modelo usado em nosso trabalho, M06-2X/aug-cc-pVTZ, possui excelente performance na otimização da estrutura molecular. Considerando que o MSA é derivado do  $H_2SO_4$ , alguns dos valores de comprimento de ligação interatômica do MSA podem ser comparados aos do  $H_2SO_4$ , que possuem dados experimentais disponíveis na literatura. Os valores experimentais para as distâncias  $r(S=O)$ ,  $r(S-O)$  e  $r(O-H)$  do  $H_2SO_4$  são de  $1.422 \pm 0.010 \text{ \AA}$ ,  $1.574 \pm 0.010 \text{ \AA}$  e  $0.970 \pm 0.010 \text{ \AA}$ , respec-

**Figura 3.1** - Geometria da molécula isolada de MSA otimizada com M06-2X/aug-cc-pVTZ.

tivamente [113]. Observamos que os parâmetros estruturais calculados com o funcional M06-2X e a base aug-cc-pVTZ são os que melhor se aproximam dos valores experimentais e dos obtidos em nível MP2.

**Tabela 3.1** - Parâmetros moleculares relevantes da molécula de MSA isolada, obtidos pelos modelos B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVTZ, M06-2X/6-31++G(d,p) e M06-2X/aug-cc-pVTZ usados no presente trabalho e MP2/6-311+G(2df,p) obtidos da literatura. [112]

Parâmetros moleculares	B3LYP/6-31++G(d,p)	B3LYP/aug-cc-pVTZ	M06-2X/6-31++G(d,p)	M06-2X/aug-cc-pVTZ	MP2
r(C-S)	1.796 Å	1.788 Å	1.775 Å	1.769 Å	1.763 Å
r(S=O)(1)	1.457 Å	1.442 Å	1.444 Å	1.433 Å	1.431 Å
r(S=O)(2)	1.465 Å	1.451 Å	1.452 Å	1.442 Å	1.439 Å
r(S-O)	1.653 Å	1.631 Å	1.624 Å	1.606 Å	1.609 Å
r(O-H)	0.973 Å	1.968 Å	0.971 Å	0.967 Å	0.970 Å
$\angle O-S=O(1)$	108.3°	107.3°	108.4°	107.6°	
$\angle O-S=O(2)$	106.9°	107.0°	106.6°	106.8°	
$\angle S-O-H$	107.3°	107.4°	107.9°	107.9°	
ESE (a.u.)	421.92	415.43	414.07	408.84	
momento de dipolo (D)	3.57	3.78	3.65	3.88	
polarizabilidade (a.u.)	43.29	45.79	41.18	43.65	
anisotropia (a.u.)	3.72	4.41	3.81	4.35	
constantes rotacionais (GHz)					
A	4.66	4.77	4.78	4.86	
B	4.41	4.46	4.50	4.55	
C	4.29	4.37	4.38	4.45	

Quanto às propriedades eletrônicas, o MSA se mostra mais polarizável do que o  $H_2SO_4$ . Em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, o valor obtido para a polarizabilidade média do  $H_2SO_4$  é de 35.2 a.u., enquanto que para o MSA é de 43.5 a.u.. Devido à presença do grupo  $CH_3$ , em uma conformação alternada em relação ao grupo  $SO_3$ , a extensão eletrônica espacial - ESE (do inglês, *electronic spatial extent*) do MSA é maior do que a do  $H_2SO_4$ . Como a ESE representa o volume da densidade eletrônica em volta da molécula, o volume molecular do MSA é maior e, portanto, a polarizabilidade do MSA é

maior do que do  $H_2SO_4$  em quase 24%.

### 3.2 Aglomerado $MSA \cdots H_2SO_4$

A tabela 3.2 apresenta os valores de energia eletrônica de ligação e energia livre de ligação para o aglomerado binário  $MSA \cdots H_2SO_4$ . Todos os valores apresentados estão corrigidos com ZPE, mas apresentamos eles com e sem BSSE, de modo a verificarmos a influência do BSSE nas bases utilizadas nos cálculos.

**Tabela 3.2** - Valores de energia eletrônica de ligação e energia livre de ligação (em kcal/mol) do aglomerado  $MSA \cdots H_2SO_4$ . Onde os termos M1, M2, M3 e M4 representam os modelos B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVTZ, M06-2X/6-31++G(d,p) e M06-2X/aug-cc-pVTZ, respectivamente.

$MSA + 1H_2SO_4$	$\Delta E$	$\Delta E_{BSSE}$	$\Delta G$	$\Delta G_{BSSE}$
<b>M1</b>	-15.27	-13.19	-4.36	-2.28
<b>M2</b>	-14.57	-14.14	-3.87	-3.43
<b>M3</b>	-19.39	-16.88	-7.92	-5.41
<b>M4</b>	-19.06	-18.49	-8.15	-7.58

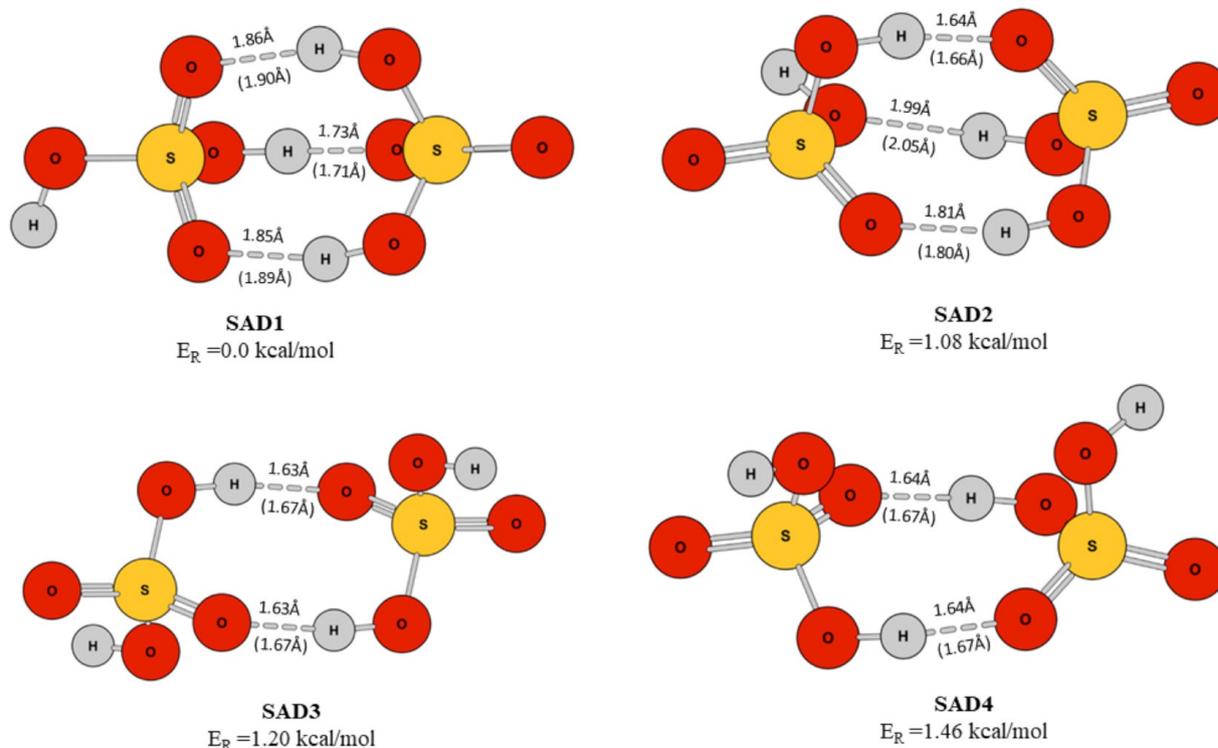
Podemos notar que a diferença na energia de ligação com e sem BSSE nos modelos com base 6-31++G(d,p), é bem maior do que nos modelos com aug-cc-pVTZ. Enquanto a base 6-31++G(d,p) produziu uma diferença mínima de cerca de 12.95%, em relação aos valores com e sem BSSE, a base aug-cc-pVTZ gerou uma diferença máxima de 2.99%. Tendo em vista que a base aug-cc-pVTZ possui um menor erro de superposição de bases em comparação à 6-31++G(d,p), escolhemos para seguir com os cálculos dos aglomerados maiores, apenas os modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ. Ainda, entre esses dois modelos, escolhemos o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ como o principal modelo para esse trabalho, uma vez que o funcional M06-2X é indicado para interações não covalentes, além de amplamente utilizado e ter bom desempenho na descrição de aglomerados atmosféricos contendo enxofre [114–116].

### 3.3 Aglomerados de $H_2SO_4$ em condição ambiente

A figura 3.2 apresenta as geometrias dos aglomerados binários  $H_2SO_4 \cdots H_2SO_4$  (SAD<sub>n</sub>, n=1-4) otimizados em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, organizados em ordem crescente da energia eletrônica relativa ( $E_R$ ). Entre as quatro conformações, a SAD1 possui a menor energia eletrônica,  $E_{SAD1} = -1400.5186$  Hartree. As ligações de hidrogênio intermoleculares são apresentadas através de linhas tracejadas com seus respectivos com-

primentos, calculados com M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ).

**Figura 3.2** - Geometria otimizada dos dímeros ( $SAD_n$ ,  $n=1-4$ ) de  $H_2SO_4$ . As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação, obtidos com os modelos M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ).



Em todos os aglomerados binários, o  $H_2SO_4$  atua, simultaneamente, como doador e aceitador de próton durante a formação das ligações de hidrogênio. As conformações dos aglomerados obtidos tanto por B3LYP/aug-cc-pVTZ quanto M06-2X/aug-cc-pVTZ são as mesmas, embora os valores dos comprimentos da ligação de hidrogênio sejam ligeiramente menores no segundo modelo, como podemos observar na figura 3.2. Conseqüentemente, o volume molecular, medido através do ESE, das geometrias do modelo M06-2X são um pouco menores do que os de B3LYP. Por exemplo, em nível M06-2X, o maior valor de ESE é de 2165.5 a.u. para a conformação SAD3, que forma uma estrutura perfeitamente centrossimétrica com duas ligações de hidrogênio de comprimentos idênticos - 1.63 Å (1.67 Å) em nível de cálculo M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ). O ESE para a mesma conformação em nível B3LYP é de 2282.5 a.u., cerca de 5% maior em relação ao seu correspondente em M06-2X. Em ambos os modelos, os aglomerados com três ligações de hidrogênio (SAD1 e SAD2) possuem valores de ESE menores do que aqueles com duas ligações, mesmo que os comprimentos das ligações de hidrogênio sejam maiores em SAD1 e SAD2, em relação aos outros. A tabela 3.3 apresenta os valores de alguns parâmetros

relevantes, relacionados às propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas das quatro conformações dos aglomerados binários  $H_2SO_4 \cdots H_2SO_4$ .

**Tabela 3.3** - Parâmetros moleculares relacionados à estrutura, energia e propriedades eletrônicas de diferentes conformações dos aglomerados  $H_2SO_4 \cdots H_2SO_4$  (SADn, n=1-4), obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ.

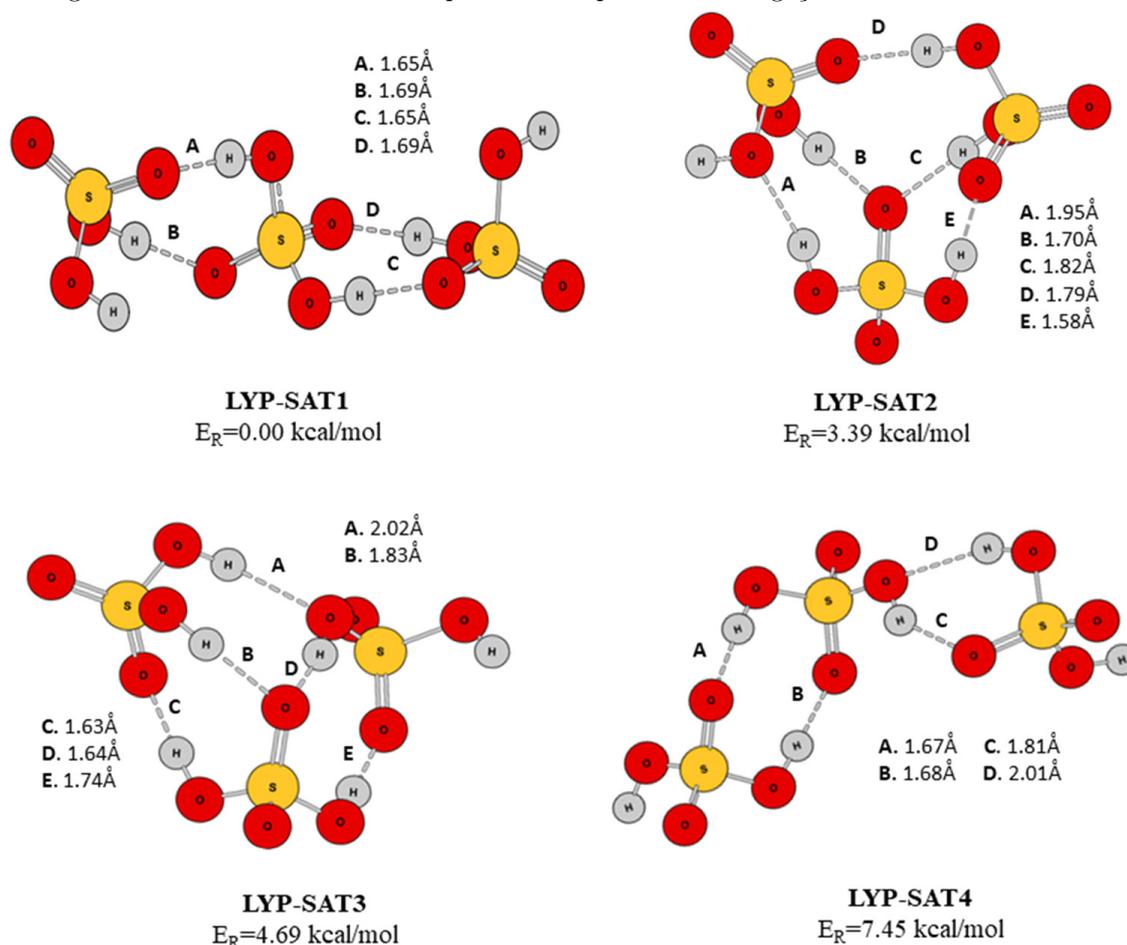
	ESE (a.u.)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E_{BSSE}$ (kcal/mol)	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta G_{BSSE}$ (kcal/mol)	$\mu$ (Debye)	$\alpha$ (a.u.)
<b>B3LYP/aug-cc-pVTZ</b>							
H2SO4	371.2	-	-	-	-	3.05	37.20
SAD1	1975.3	-12.73	-12.24	0.73	1.22	5.50	73.67
SAD2	2018.5	-12.35	-11.83	1.29	1.81	3.70	74.06
SAD3	2282.5	-14.07	-13.64	-2.04	-1.61	0.00	75.12
SAD4	2286.1	-13.87	-13.43	-1.51	-1.07	3.46	75.08
<b>M06-2X/aug-cc-pVTZ</b>							
H2SO4	365.0	-	-	-	-	3.18	35.16
SAD1	1929.1	-19.11	-18.54	-5.89	-5.32	5.76	69.69
SAD2	1954.2	-18.03	-17.42	-4.61	-4.00	3.65	70.03
SAD3	2165.5	-17.91	-17.36	-4.82	-4.27	0.00	70.99
SAD4	2129.7	-17.65	-17.09	-5.33	-4.77	3.81	70.78

Apesar das conformações dos quatro aglomerados binários serem geometricamente idênticos nos dois modelos, os parâmetros energéticos não apresentam a mesma similaridade. A ordem crescente nos valores da energia eletrônica relativa ( $E_R$ ) dos aglomerados, calculados com B3LYP/aug-cc-pVTZ não é a mesma da calculada com M06-2X, mas é da seguinte forma: SAD3 ( $E_R = 0.0$  kcal/mol) < SAD4 ( $E_R = 0.20$  kcal/mol) < SAD1 ( $E_R = 1.35$  kcal/mol) < SAD2 ( $E_R = 1.72$  kcal/mol). As variações na energia eletrônica de ligação ( $\Delta E$ ) e na energia livre de ligação ( $\Delta G$ ) são apresentados na tabela 3.3, novamente apresentando algumas diferenças entre os dois modelos. As energias de ligação foram calculadas com e sem o erro de superposição de base - BSSE (do inglês, Basis-set Superposition Error), considerando correção da energia de ponto-zero em todos os casos. Como podemos observar na tabela 3.3, os efeitos de BSSE com a base aug-cc-pVTZ são bem pequenos em todos os casos, confirmando que a base escolhida é adequada para os nossos sistemas. Considerando os valores de  $\Delta E$  e  $\Delta G$  obtidos (à temperatura ambiente de 298.15 K), todos os aglomerados binários de  $H_2SO_4$  demonstraram estabilidade com o funcional M06-2X, com a conformação SAD1 sendo a mais estável. Em ordem crescente de estabilidade energética, em condições ambiente (considerando os valores de  $\Delta G$ ), os aglomerados podem ser arranjados da seguinte forma, SAD2 < SAD3 < SAD4 < SAD1. No caso do B3LYP, SAD1 e SAD2 apresentaram valores positivos de  $\Delta G$  e, portanto, não são termodinamicamente estáveis nesse nível de cálculo. Por outro lado, os valores de momento de dipolo previstos pelos dois modelos são bastante similares, SAD1 apresentado

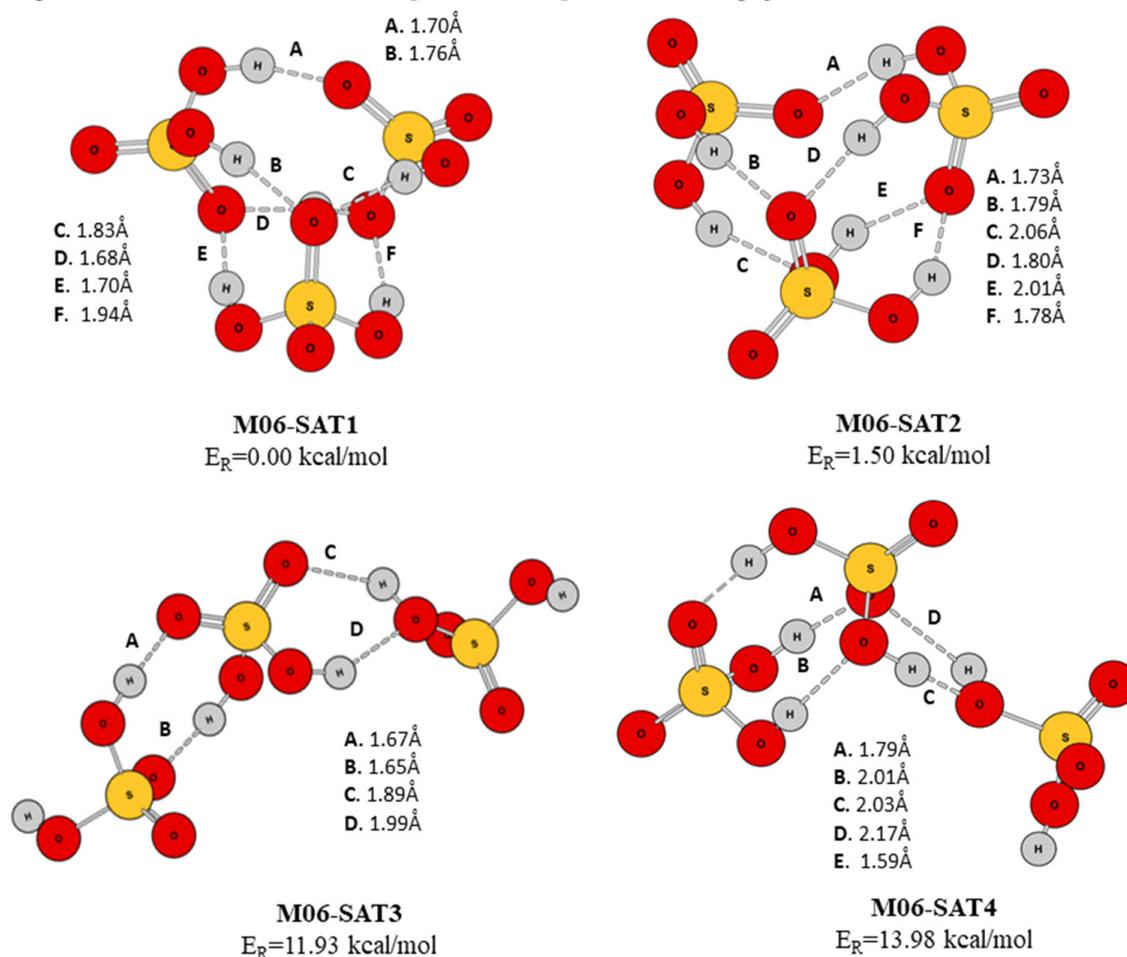
o maior valor entre os quatro aglomerados.

Quando outra molécula de  $H_2SO_4$  é adicionada a esse aglomerado binário, as estruturas otimizadas do aglomerado ternário  $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$  resultante apresentam um cenário diferente. Diferente do caso dos dímeros, as geometrias otimizadas do trímero, com B3LYP/aug-cc-pVTZ não são as mesmas das obtidas por M06-2X/aug-cc-pVTZ. As diferenças estruturais, vistas através da análise das geometrias otimizadas, são devidas ao fato de que os monômeros de  $H_2SO_4$  rotacionam de forma diferente dentro dos aglomerados, durante o processo de otimização dos dois modelos. Esse comportamento diferente na rotação interna produz diferentes tipos de redes de ligação de hidrogênio intermolecular. As figuras 3.3 e 3.4 apresentam as geometrias otimizadas dos aglomerados ternários de  $H_2SO_4$  obtidos por B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ, respectivamente, organizados em ordem crescente da energia eletrônica relativa correspondente em cada caso.

**Figura 3.3** - Geometria otimizada dos trímeros (SATn, n=1-4) de  $H_2SO_4$ , obtidas com o modelo B3LYP/aug-cc-pVTZ. As linhas tracejadas e rotuladas por letras maiúsculas, representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação.



**Figura 3.4** - Geometria otimizada dos trimeros (SATn, n=1-4) de  $H_2SO_4$ , obtidas com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. As linhas tracejadas e rotuladas por letras maiúsculas, representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação.



Todos os aglomerados são estabilizados pela formação de redes de ligação de hidrogênio intermolecular, contendo um mínimo de quatro ligações em cada conformação. Os comprimentos dessas ligações variam de 1.59 Å (1.58 Å) a 2.17 Å (2.02 Å) para o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ). Observamos que as conformações se dividem em dois grupos estruturais - enquanto SAT1 e SAT4 formam estruturas abertas, SAT2 e SAT3 formam aglomerados fechados, onde todos os monômeros interagem entre si.

As tabelas 3.4 e 3.5 apresentam algumas propriedades pertinentes dos aglomerados. De acordo com os valores calculados de  $\Delta G$ , em nível B3LYP, apenas uma conformação (SAT1) dos aglomerados  $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$  é estável em condição ambiente, enquanto que em nível M06-2X, duas conformações (SAT1 e SAT2) apresentam estabilidade. Em contraste com os aglomerados de  $(H_2SO_4)_2$ , em nível M06-2X todos os dímeros apresentaram estabilidade à  $T = 298.15$  K. Portanto, com o aumento de tamanho, os

aglomerados de  $H_2SO_4$  parecem apresentar menor estabilidade termodinâmica. Em termos de energia de ligação por ligação de hidrogênio, a conformação SAT1 apresenta maior cooperatividade, com  $\langle \Delta E \rangle = -3.02$  kcal/mol em nível B3LYP, enquanto que em nível M06-2X, SAT1 e SAT2 são as duas conformações com maior cooperatividade, ambas possuindo seis ligações de hidrogênio e  $\langle \Delta E \rangle = -2.73$  kcal/mol. Os valores calculados para o momento de dipolo e polarizabilidade média com M06-2X/aug-cc-pVTZ foram, em geral, menores do os obtidos por B3LYP/aug-cc-pVTZ.

**Tabela 3.4** - Parâmetros moleculares relacionados à estrutura, energia e propriedades eletrônicas de diferentes conformações dos aglomerados ternários  $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$  (SATn, n=1-4), obtidos pelo modelo B3LYP/aug-cc-pVTZ.

B3LYP	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E_{BSSE}$ (kcal/mol)	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta G_{BSSE}$ (kcal/mol)	$\mu$ (Debye)	$\alpha$ (a.u.)
$H_2SO_4$					3.05	37.20
SAT1	-12.53	-12.09	-1.14	-0.70	2.41	113.77
SAT2	-9.35	-8.75	4.14	4.74	4.83	112.27
SAT3	-9.19	-8.65	2.26	2.79	5.24	112.33
SAT4	-6.80	-6.58	1.71	1.94	2.84	113.62

**Tabela 3.5** - Parâmetros moleculares relacionados à estrutura, energia e propriedades eletrônicas de diferentes conformações dos aglomerados ternários  $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$  (SATn, n=1-4), obtidos pelo modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ.

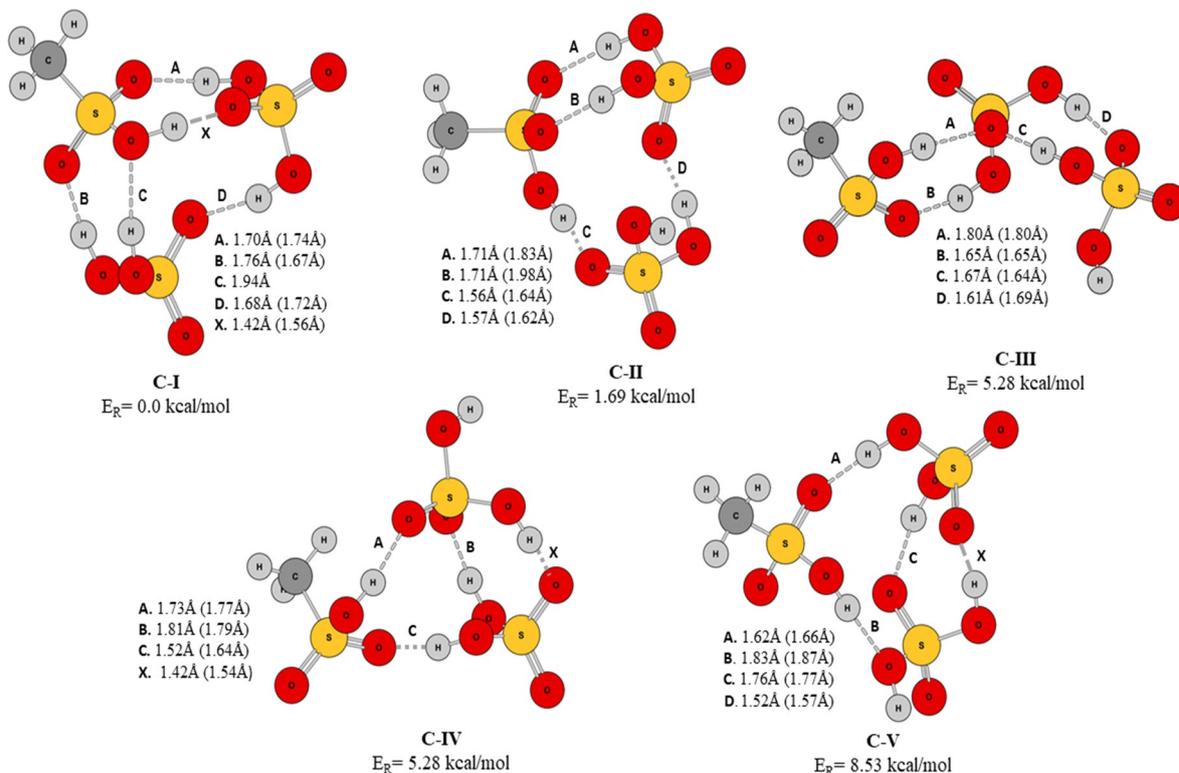
M06-2X	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E_{BSSE}$ (kcal/mol)	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta G_{BSSE}$ (kcal/mol)	$\mu$ (Debye)	$\alpha$ (a.u.)
$H_2SO_4$					3.18	35.16
SAT1	-17.23	-16.39	-2.44	-1.61	0.91	105.05
SAT2	-17.19	-16.39	-2.49	-1.69	1.95	105.01
SAT3	-6.38	-6.10	2.98	3.26	1.84	106.84
SAT4	-4.54	-4.05	6.94	7.43	2.33	105.79

### 3.4 Interação de MSA com aglomerados de $H_2SO_4$

Depois de obtermos as estruturas otimizadas dos aglomerados binários e ternários de  $H_2SO_4$ , uma molécula de MSA foi adicionada aos sistemas, de forma a interagir com cada um deles separadamente e, em seguida, realizamos a otimização, livre de restrições, para a obtenção dos sistemas ternário  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternário  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  usando tanto o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ, quanto B3LYP/aug-cc-pVTZ. Foi realizada uma verificação cruzada dos modelos, como explicado na seção computacional. Após uma análise detalhada de todas as estruturas otimizadas, apenas

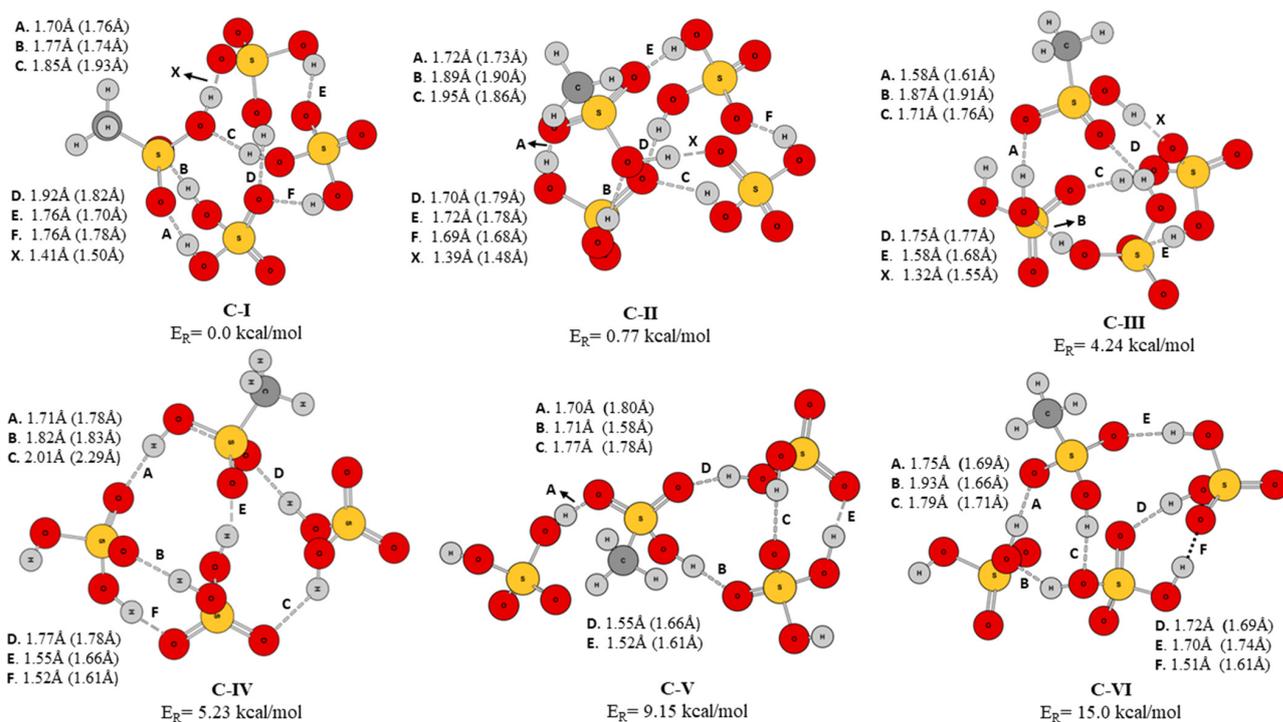
as conformações de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  que são basicamente as mesmas nos dois modelos, foram selecionadas. As similaridades foram consideradas em dois aspectos - primeiro, as posições relativas dos monômeros de  $H_2SO_4$  com relação ao MSA e as orientações das moléculas de  $H_2SO_4$  com respeito uma a outra. Ou seja, as estruturas, apesar de similares, nem sempre são idênticas, existindo algumas diferenças nas rotações internas das moléculas, dependendo do modelo utilizado. As figuras 3.5 e 3.6 apresentam as geometrias comuns de um conjunto de mínimos locais para  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , respectivamente. Os aglomerados estão organizados em ordem crescente da energia eletrônica relativa, calculada com M06-2X/aug-cc-pVTZ. Como pode-se observar das figuras, todos os aglomerados são estabilizados pela formação de múltiplas ligações de hidrogênio  $O - H \cdots O$  entre MSA e  $H_2SO_4$ , onde ambas as moléculas atuam simultaneamente como doador e aceitador de próton. Todas as distâncias  $O - H \cdots O$  (ligações de hidrogênio) são representadas nas figuras por linhas tracejadas. Os valores dos comprimentos dessas ligações de hidrogênio via M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ) também estão apresentados nas figuras.

**Figura 3.5** - Geometria otimizada dos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ . As linhas tracejadas e rotuladas por letras maiúsculas, representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação, obtidas com os modelos M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ).



Uma grande variação é observada nos valores obtidos para os comprimentos de

**Figura 3.6** - Geometria otimizada dos aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ . As linhas tracejadas e rotuladas por letras maiúsculas, representam as ligações de hidrogênio intermoleculares e seus respectivos comprimentos de ligação, obtidas com os modelos M06-2X/aug-cc-pVTZ (B3LYP/aug-cc-pVTZ).



ligação de hidrogênio (distância  $H \cdots O$ ) que variam de 1.42 Å a 1.94 Å nos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e variam de 1.32 Å a 2.01 Å nos aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  em nível M06-2X de cálculo. O ângulo entre as ligações  $O - H \cdots O$  variam entre 158° - 178° (135° - 178°) nos aglomerados ternários (quaternários). Entretanto, considerando todos os 20 ângulos entre as ligações  $O - H \cdots O$  observados nas cinco conformações de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , 50% deles estão acima de 170° e apenas um está abaixo de 160°. Enquanto que, no caso de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , 14 (~38%) de um total de 37 ângulos  $O - H \cdots O$  são maiores do que 170° e 10 são menores do que 160°. Por outro lado, considerando os números, observamos que, enquanto os aglomerados ternários possuem em média quatro ligações de hidrogênio (apenas um possui cinco ligações), a maioria dos aglomerados quaternários possuem mais de cinco ligações de hidrogênio. Portanto, com maiores números de ligações de hidrogênio e maior proporção de ligações com estrutura dobrada, os aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  apresentam estruturas mais compactas. Além disso, uma das ligações de hidrogênio em cada uma das conformações C-I, C-IV e C-V de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e as conformações C-I, C-II e C-III de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  apresenta um comprimento muito menor do que as outras liga-

ções de hidrogênio da conformação, principalmente no modelo M06-2X. Os comprimentos dessa ligação de hidrogênio (descrita pela letra “X”) varia entre 1.32 Å - 1.42 Å. Elas são caracterizadas por um geometria quase linear, onde os ângulos  $O - H \cdots O$  variam entre 176° e 178°, um alongamento incomum da distância de equilíbrio oxigênio-hidrogênio,  $r(O-H)$ , baixa carga atômica parcial do hidrogênio e menor distância O-O comparadas às outras ligações de hidrogênio da mesma conformação. Por exemplo, na conformação C-I de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ ,  $r(O-H)$  aumenta em 0.08 Å na ligação “X” com  $r(H \cdots O) = 1.42$  Å, enquanto que o aumento médio de  $r(O-H)$  em outras ligações  $O - H \cdots O$  dessa conformação é de 0.02 Å. A distância O-O é de 2.47 Å, enquanto que para as outras ligações de hidrogênio do mesmo aglomerado é de 2.73 Å em média. A carga atômica parcial no hidrogênio da ligação “X” é de 0.294 a.u., enquanto nas outras ligações de hidrogênio de C-I, ela varia entre 0.410 a.u. e 0.469 a.u. no modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. Essa mesma tendência é observada em outras ligações de hidrogênio curtas. É evidente que elas devem ser mais fortes e que o mecanismo de formação dessas ligações mais curtas pode ser diferente do que as outras ligações de hidrogênio padrões. O alongamento pronunciado da ligação O-H e a redução da carga atômica parcial no átomo de hidrogênio deve ser devido ao efeito da eletronegatividade do oxigênio aceitador da ligação  $O - H \cdots O$ , que se torna mais influente devido à menor distância O-O. Como resultado, o próton parece se deslocar ao longo da ligação  $O - H \cdots O$ , dando origem a uma ligação de hidrogênio próton polarizada.

As tabelas 3.6 e 3.7 apresentam as energias de ligação,  $\Delta E$  e  $\Delta G$  para os aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , respectivamente. A energia de ligação de cada aglomerado é calculada pegando a diferença entre a energia do aglomerado otimizado e a soma das energias do MSA e do aglomerado de  $H_2SO_4$  correspondente.

**Tabela 3.6** - Valores calculados da energia eletrônica de ligação ( $\Delta E$ ) com correção de ponto-zero e energia livre de ligação ( $\Delta G$ ), associadas à formação das diferentes conformações de aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Conformações	$\Delta E$ (kcal/mol)		$\Delta E_{BSSSE}$ (kcal/mol)		$\Delta G$ (kcal/mol)		$\Delta G_{BSSSE}$ (kcal/mol)	
	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X
C-I	-14.96	-20.98	-14.46	-20.20	-4.04	-7.58	-3.56	-6.80
C-II	-15.76	-20.37	-15.32	-19.69	-4.46	-8.44	-4.04	-7.76
C-III	-11.75	-17.16	-11.28	-16.63	0.48	-6.00	0.97	-5.47
C-IV	-10.17	-16.89	-9.61	-16.09	2.32	-4.63	2.87	-3.83
C-V	-9.08	-13.90	-8.60	-13.31	3.03	-1.83	3.50	-1.19

Como podemos observar na tabela 3.6, tanto M06-2X/aug-cc-pVTZ, quanto B3LYP/

**Tabela 3.7** - Valores calculados da energia eletrônica de ligação ( $\Delta E$ ) com correção de ponto-zero e energia livre de ligação ( $\Delta G$ ), associadas à formação das diferentes conformações de aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Conformations	$\Delta E$ (kcal/mol)		$\Delta E_{BSSSE}$ (kcal/mol)		$\Delta G$ (kcal/mol)		$\Delta G_{BSSSE}$ (kcal/mol)	
	B3LYP	M062X	B3LYP	M062X	B3LYP	M062X	B3LYP	M062X
C-I	-15.69	-21.56	-14.98	-20.77	-2.40	-7.74	-1.69	-6.94
C-II	-15.79	-20.79	-15.12	-19.96	-2.31	-9.26	-1.64	-8.42
C-III	-15.87	-15.83	-15.34	-15.19	-3.52	-6.27	-2.99	-5.63
C-IV	-14.09	-26.76	-13.33	-25.61	1.90	-10.31	2.72	-9.16
C-V	-14.13	-22.82	-13.54	-21.95	-0.86	-8.32	-0.27	-7.44
C-VI	-10.65	-18.95	-10.02	-18.14	2.88	-7.67	3.51	-6.89

aug-cc-pVTZ indicam estabilidade energética para todas as conformações dos aglomerados ternários quando analisamos a energia eletrônica de ligação. De acordo com os dois modelos, os aglomerados ternários C-I e C-II são os dois mais estáveis, com C-I (C-II) tendo maior estabilidade com M06-2X (B3LYP). Ambos os modelos preveem uma forte rede de ligação de hidrogênio  $O - H \cdots O$  conectando todos os três monômeros em C-I e C-II. Entretanto, M06-2X/aug-cc-pVTZ prediz uma curta ligação de hidrogênio entre o grupo O-H do MSA e o S=O do  $H_2SO_4$ , que pode prover uma estabilidade maior para a conformação C-I em relação a C-II em nível M06-2X. A situação muda quando efeitos de temperatura são incluídos na energia de ligação, através do cálculo da energia livre de ligação ( $\Delta G$ ). De acordo com os valores de  $\Delta G$  calculados à temperatura ambiente, tanto C-I, quanto C-II, apresentam estabilidade, com C-II sendo mais estável em ambos os modelos. O modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ apresenta estabilidade energética para os cinco aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , enquanto que B3LYP indica estabilidade apenas para C-I e C-II. Agora, se compararmos os valores de  $\Delta G$  de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e os de  $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$ , podemos observar que o MSA adiciona estabilidade ao sistema. Enquanto apenas dois dos aglomerados  $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$  possui  $\Delta G$  negativo, todos os aglomerados de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  possuem  $\Delta G$  negativo, em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ. Na tabela 3.7, os valores de  $\Delta E$  e  $\Delta G$  para  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  indica o mesmo cenário, com M06-2X prevendo estabilidade para todos os aglomerados em 298.15 K. No caso do aglomerado quaternário  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , a conformação C-IV se mostra ser a mais estável com  $\Delta G = -9.16$  kcal/mol. Considerando os  $\Delta G$ 's de todos os aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , podemos organizá-los em ordem decrescente de estabilidade energética: C-IV > C-II > C-V > C-I > C-VI > C-III em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ de cálculo.

As tabelas 3.8 e 3.9 apresentam alguns importantes parâmetros relacionados às propriedades eletrônicas como momento de dipolo ( $\mu$ ), polarizabilidade isotrópica média ( $\bar{\alpha}$ ) e anisotropia de polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) para os aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , respectivamente. Os momentos de dipolo calculados com os dois modelos são bastante similares, com C-I e C-IV possuindo os maiores valores de dipolo entre os aglomerados ternários ( $\mu \approx 8$  Debye) e quaternários ( $\mu \approx 10$  Debye), respectivamente, nos dois modelos. No caso dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , os valores de polarizabilidade são praticamente constantes, variando pouco em torno de 114(121) a.u., enquanto que  $\Delta\alpha$  varia de 25.77(26.12) a.u. a 32.36(33.49) a.u. em nível M06-2X(B3LYP). A anisotropia é máxima para C-III, que é esperado devido a sua estrutura geométrica. Enquanto C-III forma uma geometria aberta, com MSA em uma ponta e um  $H_2SO_4$  na outra, as outras conformações de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  formam uma rede fechada de ligações de hidrogênio. No caso dos aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , a mesma diferença é observada. Entretanto, nesse caso, as conformações C-I, C-II e C-III possuem estrutura fechada, enquanto as outras possuem uma estrutura mais aberta e, conseqüentemente, maior anisotropia, como visto na tabela 3.9. Enquanto C-I, C-II e C-III possuem uma anisotropia que varia entre 7.68 a.u. e 16.04 a.u., C-IV, C-V e C-VI possuem valores de  $\Delta\alpha$  bastante próximos ( $\sim 39.5$  a.u.). Similarmente aos aglomerados ternários, a polarizabilidade isotrópica dos aglomerados quaternários são quase constante, variando em torno de um valor médio de 150.1(159.1) a.u. em nível M06-2X (B3LYP). Comparados a  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , os aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  apresentam uma maior variação na anisotropia de polarizabilidade, que reflete na intensidade de espalhamento da luz polarizada por esses aglomerados, como veremos no capítulo seguinte.

**Tabela 3.8** - Valores calculados do momento de dipolo ( $\mu$ ) em Debye, polarizabilidade dipolar média ( $\bar{\alpha}$ ) e anisotropia de polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) em unidades atômicas (a.u.) das diferentes conformações de aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Conformações	$\mu$ (Debye)		$\bar{\alpha}$ (a.u.)		$\Delta\alpha$ (a.u.)	
	B3LYP	M062X	B3LYP	M062X	B3LYP	M062X
C-I	8.24	8.11	121.62	114.51	29.34	29.86
C-II	7.05	6.12	121.35	114.46	28.80	29.18
C-III	1.25	1.53	120.69	114.09	33.49	32.36
C-IV	7.06	7.44	121.48	114.37	26.12	25.77
C-V	6.55	7.33	121.53	114.54	28.24	27.28

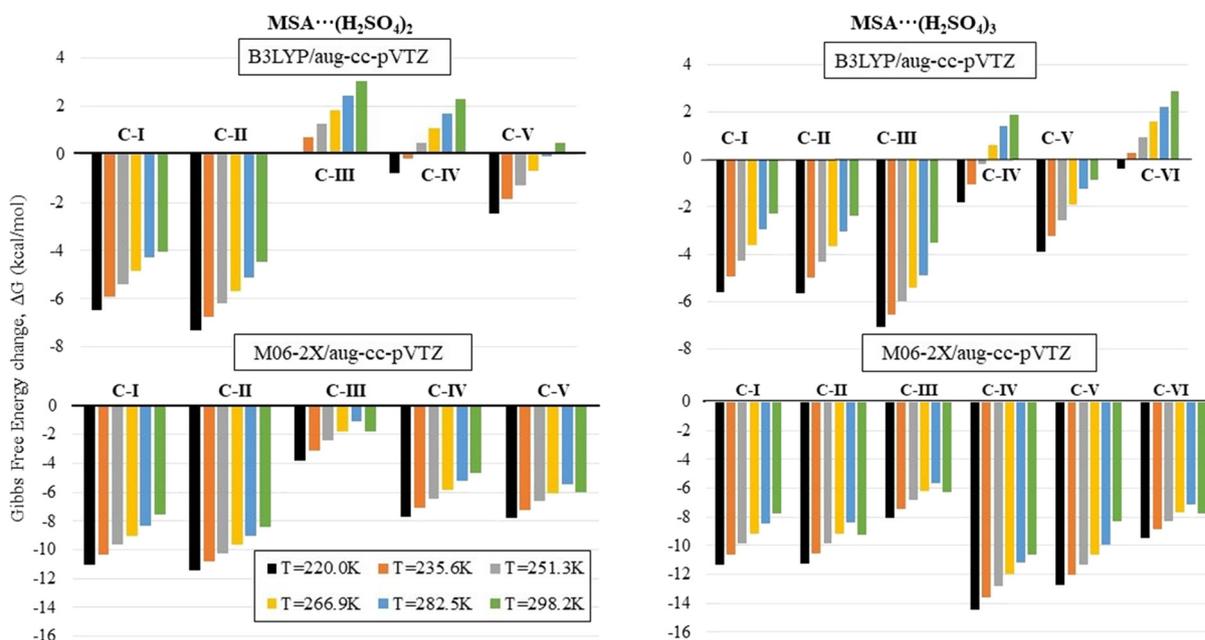
**Tabela 3.9** - Valores calculados do momento de dipolo ( $\mu$ ) em Debye, polarizabilidade dipolar média ( $\bar{\alpha}$ ) e anisotropia de polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) em unidades atômicas (a.u.) das diferentes conformações de aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , obtidos pelos modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Conformações	$\mu$ (Debye)		$\bar{\alpha}$ (a.u.)		$\Delta\alpha$ (a.u.)	
	B3LYP	M062X	B3LYP	M062X	B3LYP	M062X
C-I	8.96	7.72	158.51	149.58	4.98	10.03
C-II	9.24	8.66	159.23	150.64	6.84	7.68
C-III	10.78	10.43	160.05	150.37	12.81	16.04
C-IV	8.26	8.47	157.48	148.84	40.71	39.18
C-V	5.33	5.96	160.14	151.02	41.91	39.51
C-VI	7.48	10.59	159.41	150.28	28.74	39.84

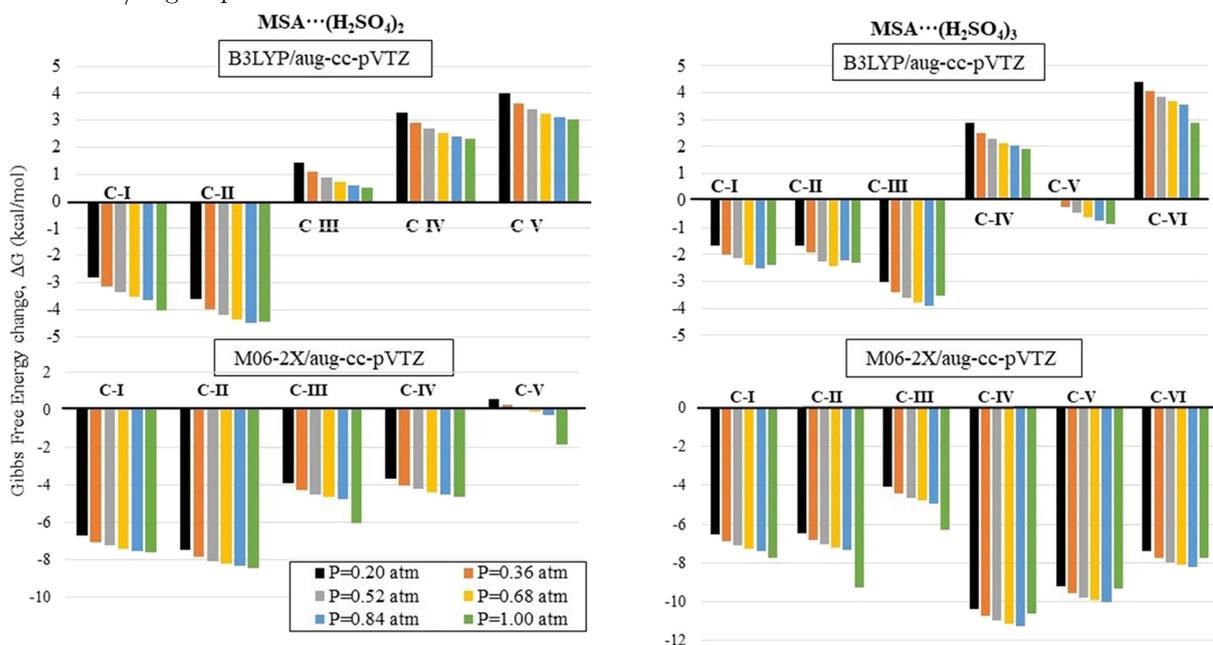
### 3.5 Efeitos de temperatura e pressão na estabilidade dos aglomerados

A fim de obtermos algum esclarecimento sobre os efeitos da temperatura e pressão na estabilidade termodinâmica dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$ , realizamos alguns cálculos termoquímicos para cada um dos aglomerados analisados em diferentes temperaturas e pressões entre os limites inferior e superior da troposfera, região onde ocorrem as formações de novas partículas. Isso é particularmente relevante para o presente trabalho, visto que a estabilidade desses aglomerados moleculares na troposfera é importante no contexto da formação de aerossóis atmosféricos. Nós consideramos  $T = 298.15$  K,  $P = 1$  atm e  $T = 220$  K,  $P = 0.20$  atm como sendo os limites inferior e superior de temperatura e pressão da troposfera, respectivamente, e dividimos esse intervalo em cinco partes iguais para realizar os cálculos. Os valores da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) como função da temperatura está apresentada na figura 3.7, onde a primeira coluna é para os aglomerados ternários e a segunda para os aglomerados quaternários. Podemos observar que, quanto menor a temperatura, maior é a estabilidade energética em todos os sistemas e modelos. A variação de  $\Delta G$  com a pressão, por outro lado, apresenta um comportamento diferente, como podemos observar na figura 3.8. A estabilidade dos aglomerados diminui conforme a pressão atmosférica diminui em maiores altitudes. Entretanto, comparando as figuras 3.7 e 3.8, observamos que o efeito líquido da variação de temperatura na estabilidade dos aglomerados é maior do que da pressão. Dessa forma, espera-se que a estabilidade energética dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  aumente com o aumento da altitude em relação ao nível do mar, onde tanto temperatura quanto pressão diminuem.

**Figura 3.7** - Variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$  (kcal/mol) com a temperatura para os aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  calculados com os modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ.

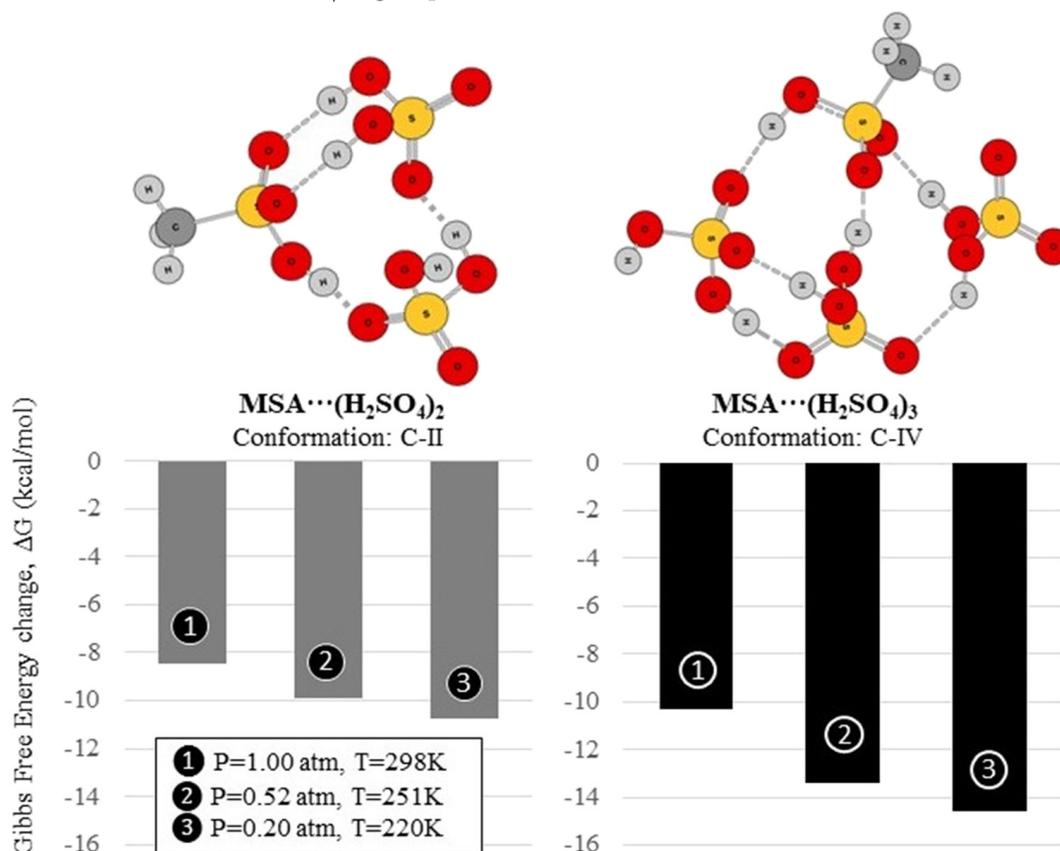


**Figura 3.8** - Variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$  (kcal/mol) com a pressão para os aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  calculados com os modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ.



Na figura 3.9, apresentamos o  $\Delta G$  das conformações mais estáveis de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  (C-II) e  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  (C-IV) para três diferentes valores do par (P, T), que confirma a maior estabilidade termodinâmica dos aglomerados quando sob o efeito combinado de baixa temperatura e pressão.

**Figura 3.9** - Variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$  (kcal/mol) com a temperatura e pressão para a conformação C-II do aglomerado  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e da conformação C-IV do aglomerado  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  calculados com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ.

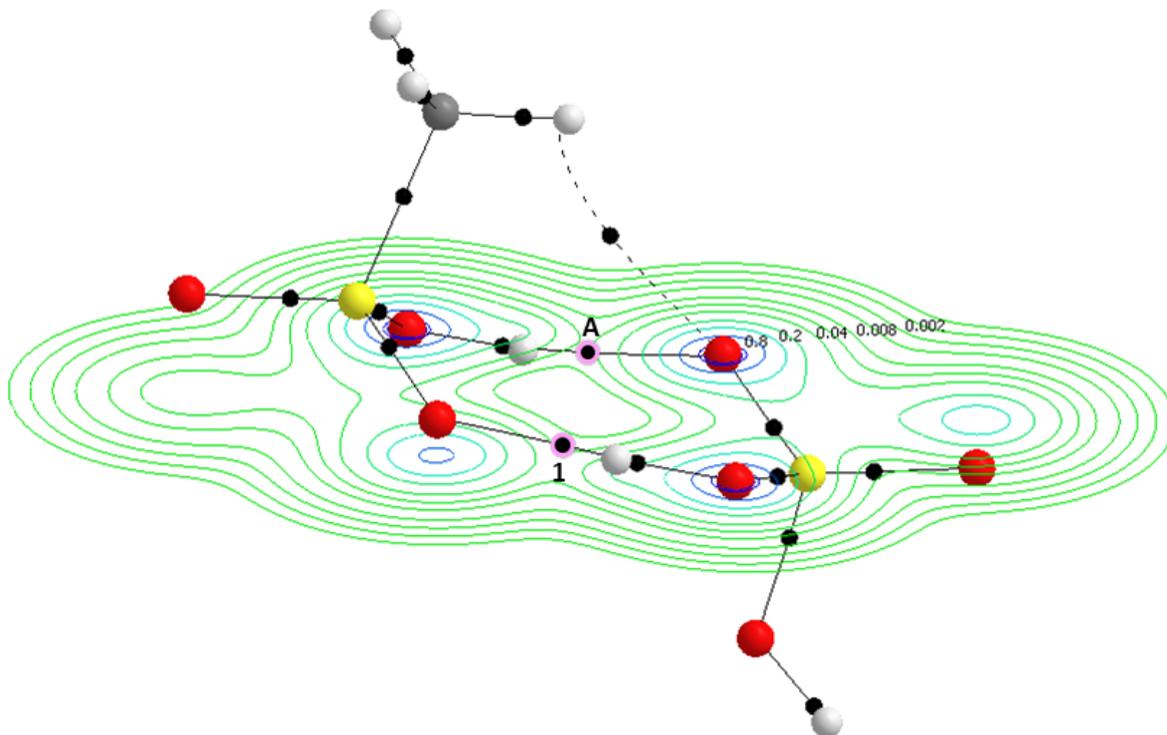


### 3.6 Análise de QTAIM

A análise de QTAIM foi realizada a fim de obtermos alguma compreensão adicional da natureza das ligações de hidrogênio formadas nos aglomerados de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  ( $n=1-3$ ). Os cálculos de AIM foram realizados usando as funções de onda obtidas dos cálculos com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ para todos os sistemas. As figuras 3.10, 3.11 e 3.12 apresentam os pontos críticos de ligação (BCP) e os caminhos de ligação, ligando os átomos participantes na formação da ligação de hidrogênio nos aglomerados binários  $MSA \cdots H_2SO_4$ , ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , respectivamente. Enquanto todos os BCP's estão representados por círculos pretos em todos os aglomerados, aqueles localizados ao longo das ligações de hidrogênio possuem um anel de cor magenta em volta dos círculos pretos. Os BCP's da ligação de hidrogênio onde o MSA é doador de próton foi rotulada com a letra "A" e das ligações onde o  $H_2SO_4$  foi doador, foram rotuladas numericamente. No caso de  $MSA \cdots H_2SO_4$ , uma curva de contorno da densidade de carga também foi adicionado para demonstrar a planaridade da

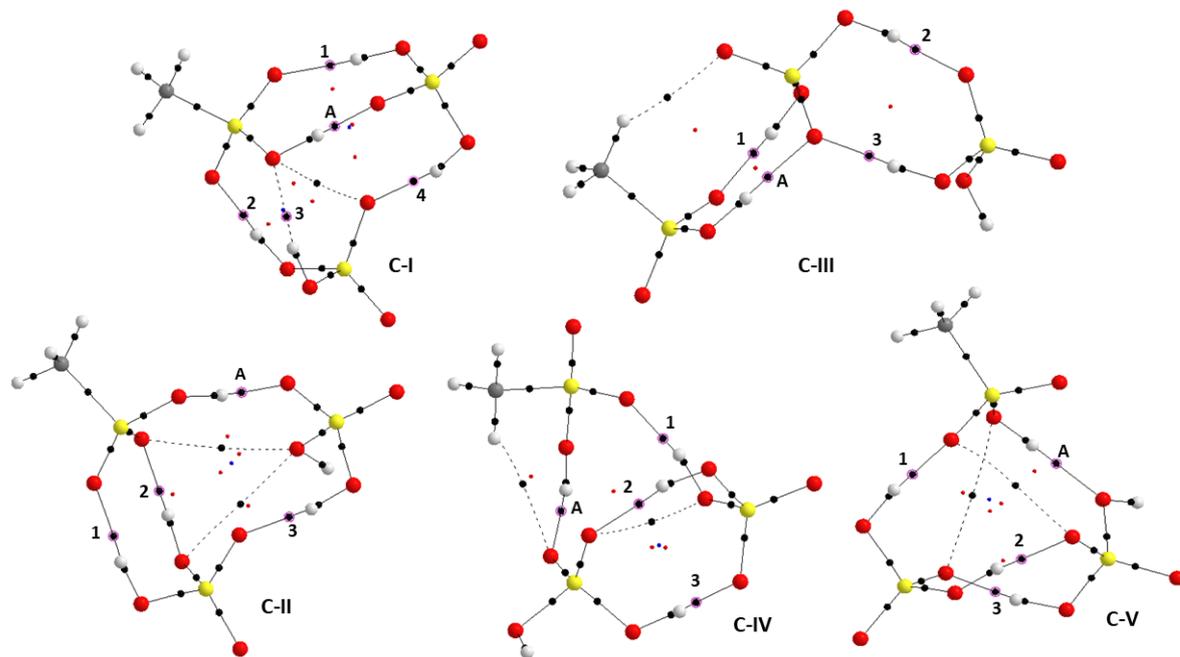
estrutura formada pelas duas ligações de hidrogênio. As posições dos BCP's ao longo da ligação estão em boa concordância com aquelas encontradas na literatura. Em todos os casos, eles estão mais próximos do átomo de hidrogênio.

**Figura 3.10** - Pontos críticos de ligação (BCP's) e curva de densidade de carga do aglomerado binário  $MSA \cdots H_2SO_4$  obtidos pela análise de AIM com a geometria de M06-2X/aug-cc-pVTZ. Todos os BCP's estão representados por círculos pretos. Entretanto, aqueles localizados nas ligações de hidrogênio são representados por círculos pretos com um anel na cor magenta em volta e identificados pela letra "A", onde MSA atua como doador de próton e pelo número "1", onde  $H_2SO_4$  é o doador.



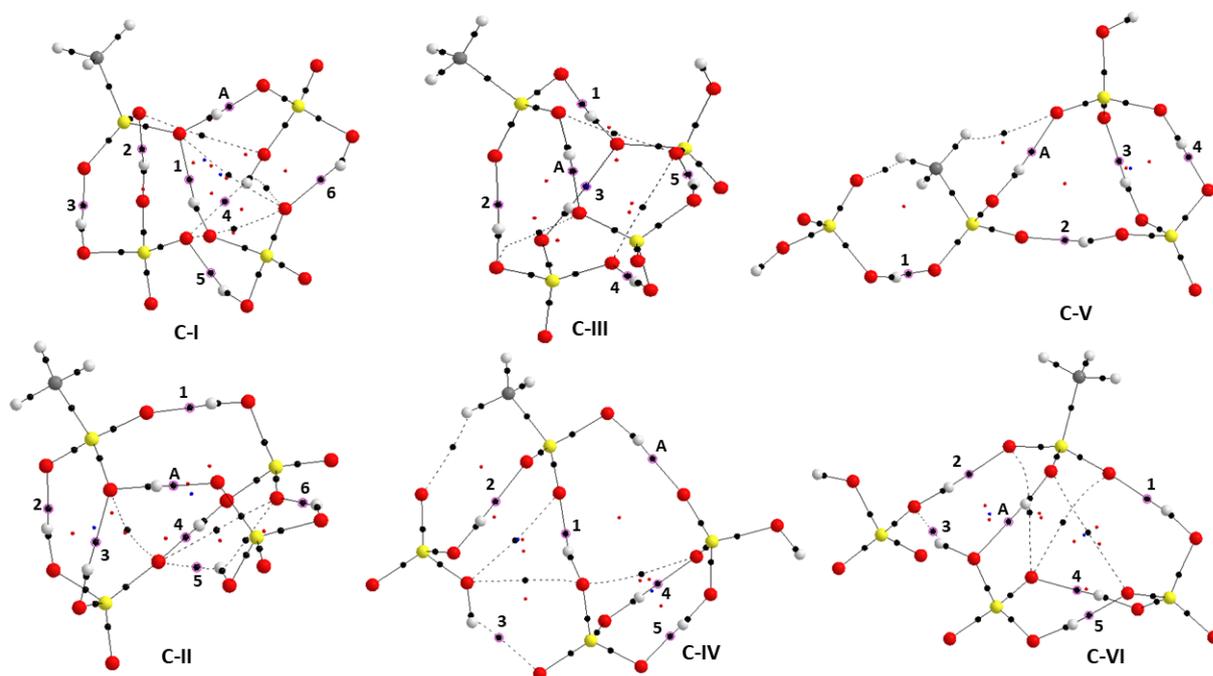
Os parâmetros topológicos, incluindo a densidade de carga ( $\rho$ ) e seu laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), os autovalores da hessiana ( $\lambda_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ) e a elipticidade ( $\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$ ) são apresentados na tabela 3.10 (aglomerados binários e ternários) e na tabela 3.11 (aglomerados quaternários). É importante notar que a elipticidade fornece uma medida da acumulação de carga em um determinado plano [117]. Todos os valores de  $\rho$  das conformações analisadas foram positivos e variando de 0.021 a.u. a 0.097 a.u.. Os valores de  $\rho$ , em algumas ligações de hidrogênio, excedem o limite especificado para a ligação de hidrogênio padrão de 0.002 - 0.04 a.u. [117], como podemos observar nas tabelas 3.10 e 3.11. Tipicamente, as densidades de carga das ligações de hidrogênio são cerca de uma ordem de magnitude menores do que as das ligações covalentes. As ligações  $O - H \cdots O$  onde observamos esses altos valores de densidade de carga podem ser interpretados como ligações de hidrogênio fortes, consistente com nossa caracterização geométrica dos aglomerados. Sempre que os comprimentos de ligação de hidrogênio estão abaixo de 1.70 Å, os valores de  $\rho$  tendem a ul-

**Figura 3.11** - Pontos críticos de ligação (BCP's) dos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  obtidos pela análise de AIM com as geometrias de M06-2X/aug-cc-pVTZ. Todos os BCP's estão representados por círculos pretos. Entretanto, aqueles localizados nas ligações de hidrogênio são representados por círculos pretos com um anel na cor magenta em volta e identificados pela letra "A", onde MSA atua como doador de próton e por números, onde  $H_2SO_4$  é o doador.



trapassar o limite convencional de 0.04 a.u.. Um comportamento similar foi observado no caso das interações de  $H_2SO_4$  com ácido benzóico, amônia e ácido cis-pinônico [118,119]. De forma geral, nós observamos uma relação inversa entre a densidade de carga e os comprimentos de ligação de hidrogênio em todos os aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  ( $n = 1-3$ ) - quanto menor a distância  $O - H \cdots O$ , maior a densidade de carga. Ao contrário dos aglomerados quaternários, a maioria das ligações de hidrogênio nos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  está fora do limite padrão da ligação de hidrogênio. Os valores do laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ) são positivos para todos os aglomerados e estão entre 0.06 - 0.13 a.u.. Esses valores estão em excelente acordo com intervalo de 0.02 - 0.14 a.u. encontrado na literatura [117]. Além disso, consideramos os autovalores da hessiana ( $\lambda_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ) e observamos que  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$  para todos os aglomerados, como podemos ver nas tabelas 3.10 e 3.11. Assim como, todos os valores de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são negativos, enquanto  $\lambda_3$  são positivos em todos os aglomerados analisados, como esperado na análise de QTAIM para ligações de hidrogênio. Os valores de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  podem ser usados para calcular a elipticidade dos BCP's, que pode ser interpretada como uma medida de anisotropia na distribuição da densidade de carga. Os maiores valores de  $\varepsilon$  encontrados foram em C-IV ( $\varepsilon = 0.17$ ),

**Figura 3.12** - Pontos críticos de ligação (BCP's) dos aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  obtidos pela análise de AIM com as geometrias de M06-2X/aug-cc-pVTZ. Todos os BCP's estão representados por círculos pretos. Entretanto, aqueles localizados nas ligações de hidrogênio são representados por círculos pretos com um anel na cor magenta em volta e identificados pela letra "A", onde MSA atua como doador de próton e por números, onde  $H_2SO_4$  é o doador.



seguido de C-VI ( $\varepsilon = 0.12$ ) em  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ . Em ambos os casos, as ligações de hidrogênio ocorrem entre duas moléculas de  $H_2SO_4$ . As ligações de hidrogênio onde MSA participa, tanto como doadora de próton, quanto aceitadora, são menos anisotrópicas com  $\varepsilon$  variando entre 0.00 (isotrópico) e 0.046.

**Tabela 3.10** - Parâmetros topológicos dos BCP's, localizados nas ligações de hidrogênio  $O - H \cdots O$  nos glomerados binários  $MSA \cdots H_2SO_4$  (nomeado na tabela de MSA+1SA) e ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  (MSA+2SA). As linhas de cor cinza representam os dados referentes à ligação de hidrogênio entre duas moléculas de  $H_2SO_4$ .

	H-bond	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\epsilon$	
MSA+ 1SA	A	0.0395	0.1147	-0.0683	-0.0665	0.2494	0.0271	
	1	0.0631	0.1054	-0.1326	-0.1316	0.3696	0.0076	
<b>C-I</b>	A	0.0882	0.0803	-0.2150	-0.2131	0.5083	0.0089	
	1	0.0408	0.1134	-0.0734	-0.0724	0.2593	0.0138	
	2	0.0362	0.1121	-0.0607	-0.0590	0.2318	0.0288	
	3	0.0242	0.0860	-0.0357	-0.0342	0.1559	0.0439	
	4	0.0447	0.1168	-0.0817	-0.0808	0.2793	0.0111	
<b>C-II</b>	A	0.0598	0.1098	-0.1263	-0.1254	0.3615	0.0072	
	1	0.0422	0.1100	-0.0752	-0.0746	0.2598	0.0080	
	2	0.0420	0.1099	-0.0746	-0.0742	0.2587	0.0054	
	3	0.0609	0.1073	-0.1264	-0.1245	0.3582	0.0153	
MSA+ 2SA	<b>C-III</b>	A	0.0338	0.1012	-0.0550	-0.0546	0.2108	0.0073
	1	0.0470	0.1212	-0.0868	-0.0855	0.2935	0.0152	
	2	0.0538	0.1123	-0.1063	-0.1058	0.3244	0.0047	
	3	0.0462	0.1107	0.0861	-0.0852	0.2820	0.0106	
<b>C-IV</b>	A	0.0369	0.1166	-0.0634	-0.0622	0.2422	0.0193	
	1	0.0680	0.1036	-0.1490	-0.1454	0.3980	0.0248	
	2	0.0316	0.1096	-0.0499	-0.0488	0.2083	0.0225	
	3	0.0921	0.0635	-0.2267	-0.2245	0.5146	0.0098	
<b>C-V</b>	A	0.0290	0.0988	-0.0479	-0.0458	0.1925	0.0459	
	1	0.0526	0.1139	-0.1039	-0.1017	0.3195	0.0216	
	2	0.0352	0.1089	-0.0586	-0.0585	0.2260	0.0017	
	3	0.0714	0.0969	-0.1573	-0.1546	0.4088	0.0175	

**Tabela 3.11** - Parâmetros topológicos dos BCP's, localizados nas ligações de hidrogênio  $O - H \cdots O$  nos glomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  (MSA+3SA). As linhas de cor cinza representam os dados referentes à ligação de hidrogênio entre duas moléculas de  $H_2SO_4$ .

	H-bond	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\epsilon$
<b>C-I</b>	A	0.0928	0.0720	-0.2310	-0.2287	0.5317	0.0101
	1	0.0282	0.0959	-0.0452	-0.0436	0.1847	0.0367
	2	0.0349	0.1093	-0.0574	-0.0567	0.2234	0.0123
	3	0.0430	0.1075	-0.0770	-0.0770	0.2615	0.0000
	4	0.0237	0.0899	-0.0332	-0.0323	0.1554	0.0279
	5	0.0367	0.1113	-0.0610	-0.0604	0.2327	0.0099
<b>C-II</b>	6	0.0355	0.1257	-0.0580	-0.0552	0.2389	0.0507
	A	0.0974	0.0602	-0.2472	-0.2445	0.5518	0.0110
	1	0.0266	0.0909	-0.0408	-0.0394	0.1711	0.0355
	2	0.0360	0.1198	-0.0620	-0.0618	0.2437	0.0032
	3	0.0398	0.1149	-0.0694	-0.0680	0.2523	0.0206
	4	0.0411	0.1125	-0.0737	-0.0727	0.2589	0.0138
<b>C-III</b>	5	0.0223	0.0874	-0.0308	-0.0288	0.1470	0.0694
	6	0.0423	0.1271	-0.0746	-0.0718	0.2735	0.0390
	A	0.0898	0.0744	-0.2216	-0.2184	0.5144	0.0147
	1	0.0621	0.0986	-0.1274	-0.1256	0.3516	0.0143
	2	0.0343	0.1156	-0.0578	-0.0567	0.2300	0.0194
	3	0.0591	0.1056	-0.1221	-0.1215	0.3493	0.0049
<b>C-IV</b>	4	0.0387	0.1222	-0.0679	-0.0671	0.2572	0.0119
	5	0.0270	0.0927	-0.0427	-0.0411	0.1765	0.0389
	A	0.0389	0.1151	-0.0690	-0.0680	0.2521	0.0147
	1	0.0651	0.0984	-0.1392	-0.1369	0.3745	0.0168
	2	0.0353	0.1060	-0.0588	-0.0587	0.2235	0.0017
	3	0.0208	0.0883	-0.0271	-0.0231	0.1385	0.1732
<b>C-V</b>	4	0.0305	0.1085	-0.0475	-0.0460	0.2020	0.0326
	5	0.0704	0.0879	-0.1546	-0.1532	0.3958	0.0091
	A	0.0395	0.1187	-0.0699	-0.0686	0.2572	0.0190
	1	0.0414	0.1119	-0.0744	-0.0734	0.2597	0.0136
	2	0.0600	0.1086	-0.1249	-0.1218	0.3553	0.0255
	3	0.0325	0.1106	-0.0520	-0.0509	0.2135	0.0216
<b>C-VI</b>	4	0.0878	0.0706	-0.2118	-0.2098	0.4922	0.0095
	A	0.0353	0.0974	-0.0602	-0.0595	0.2171	0.0118
	1	0.0409	0.1177	-0.0735	-0.0718	0.2630	0.0237
	2	0.0349	0.1162	-0.0585	-0.0575	0.2322	0.0174
	3	0.0250	0.0981	-0.0358	-0.0319	0.1658	0.1223
	4	0.0403	0.1114	-0.0709	-0.0705	0.2527	0.0057
5	0.0714	0.0964	-0.1580	-0.1559	0.4103	0.0135	

---

# Propriedades Espectroscópicas

---

*Neste capítulo são apresentados os resultados da análise espectroscópica dos aglomerados de ácido metanossulfônico e ácido sulfúrico. Apresentamos as variações ocasionadas nos parâmetros Rayleigh de espalhamento elástico da luz devido à formação das ligações de hidrogênio, bem como os desvios causados nas frequências vibracionais dos modos normais de vibração dos grupos OH do MSA e  $H_2SO_4$ .*

## 4.1 Espectroscopia de espalhamento Rayleigh

O espalhamento elástico de luz (espalhamento Rayleigh) por aglomerados moleculares na atmosfera é relevante no estudo dos aerossóis devido à sua capacidade de influenciar a visibilidade atmosférica e o forçamento radiativo terrestre. O espalhamento Rayleigh de luz é relacionado ao momento de dipolo, à polarizabilidade média e à anisotropia de polarizabilidade dos sistemas moleculares. Todos esses parâmetros são importantes para estudar a interação molecular em campos elétricos e entender as induções de longo alcance e forças de dispersão.

A tabela 4.1 apresenta os parâmetros de espalhamento Rayleigh das moléculas de MSA e  $H_2SO_4$  isoladas, bem como dos aglomerados considerados no trabalho.

Os parâmetros foram calculados tanto para luz natural, quanto para luz polarizada usando os dois modelos citados anteriormente: B3LYP/aug-cc-pVTZ and M06-2X/aug-cc-pVTZ. Uma vez que os aglomerados ternários e quaternários possuem diversas conformações estruturais e seus parâmetros Rayleigh não variam tanto (exceto alguns poucos casos), decidimos usar os valores médios desses parâmetros para um mesmo tipo de aglo-

**Tabela 4.1** - Parâmetros de espalhamento Rayleigh para as componentes natural ( $\mathfrak{R}_n$ ), perpendicular ( $\mathfrak{R}_{p\perp}$ ) e paralela ( $\mathfrak{R}_{p\parallel}$ ) da luz linearmente polarizada para as moléculas de  $H_2SO_4$  e MSA isoladas, bem como os valores médios ( $\langle \mathfrak{R}_n \rangle$ ,  $\langle \mathfrak{R}_{p\perp} \rangle$  e  $\langle \mathfrak{R}_{p\parallel} \rangle$ ) para os aglomerados, calculados com os modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ and M06-2X/aug-cc-pVTZ.

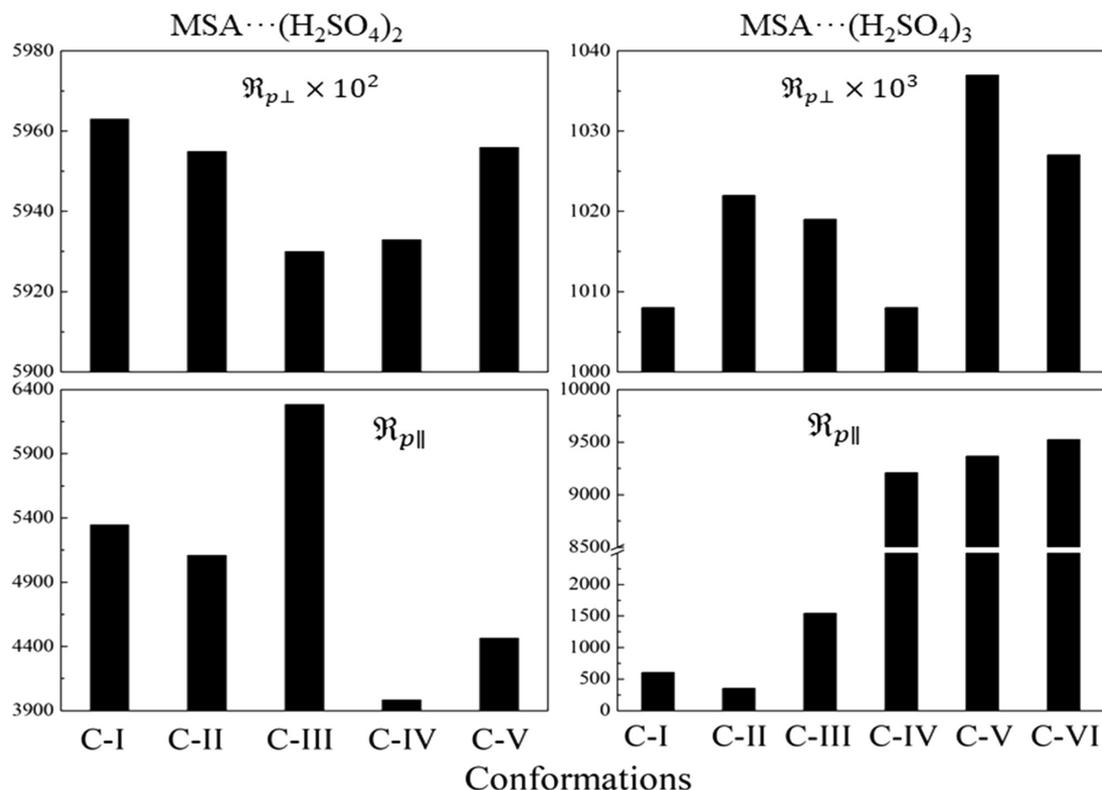
	$\mathfrak{R}_n \times 10^3$ (a.u.)		$\mathfrak{R}_{p\perp} \times 10^3$ (a.u.)		$\mathfrak{R}_{p\parallel} \times 10^3$ (a.u.)	
	B3LYP	M062X	B3LYP	M062X	B3LYP	M062X
$H_2SO_4$	62.398	55.884	62.319	55.800	0.795	0.847
MSA	94.609	85.996	94.493	85.883	0.116	0.114
	$\langle \mathfrak{R}_n \rangle \times 10^3$ (a.u.)		$\langle \mathfrak{R}_{p\perp} \rangle \times 10^3$ (a.u.)		$\langle \mathfrak{R}_{p\parallel} \rangle \times 10^3$ (a.u.)	
$H_2SO_4 \cdots H_2SO_4$	258.586	229.739	254.730	226.564	3.856	3.175
$H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$	590.133	511.652	582.978	507.441	7.155	4.211
$MSA \cdots (H_2SO_4)_2$	673.644	599.777	668.494	594.739	5.150	5.038
$MSA \cdots (H_2SO_4)_3$	1149.305	1024.294	1144.831	1019.438	4.475	4.856

merado, como mostra a tabela 4.1, fornecendo uma visão geral de como ele varia em cada caso. Como podemos observar, a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas aumenta significativamente as intensidades Rayleigh em todos os tipos de polarização da luz. Quando as moléculas de  $H_2SO_4$  formam o dímero  $H_2SO_4 \cdots H_2SO_4$ , o valor de  $\langle \mathfrak{R}_n \rangle$  aumenta em cerca de 4 vezes comparado ao valor de  $\mathfrak{R}_n$  para a molécula isolada de  $H_2SO_4$ . No casos dos trímeros  $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$ , ele aumenta cerca de 9 vezes. A proporção no aumento do valor de  $\langle \mathfrak{R}_n \rangle$  para os aglomerados mistos de  $MSA/H_2SO_4$  em relação à molécula isolada de MSA é de:  $\langle \mathfrak{R}_n \rangle (MSA \cdots (H_2SO_4)_2) \simeq 7\mathfrak{R}_n(MSA)$  e  $\langle \mathfrak{R}_n \rangle (MSA \cdots (H_2SO_4)_3) \simeq 12\mathfrak{R}_n(MSA)$  em ambos os modelos. Quando comparamos  $H_2SO_4 \cdots (H_2SO_4)_2$  com  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , o valor de  $\langle \mathfrak{R}_n \rangle$  aumenta em cerca de 14% e entre  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , o aumento é de quase 71%.

Entre os três parâmetros de Rayleigh considerados nesse trabalho, as variações de  $\mathfrak{R}_n$  e  $\mathfrak{R}_{p\perp}$  com as estruturas conformacionais seguem de uma maneira bastante similar, apesar da dependência de  $\mathfrak{R}_n$  com a anisotropia ser maior do que a de  $\mathfrak{R}_{p\perp}$ . Mas como a componente  $\mathfrak{R}_{p\parallel}$  depende apenas da anisotropia de polarizabilidade do sistema, sua variação em cada aglomerado é bastante diferente. Para ilustrar as variações individuais de cada parâmetro, apresentamos na figura 4.1 as variações de espalhamento Rayleigh para as componentes perpendicular ( $\mathfrak{R}_{p\perp}$ ) e paralela ( $\mathfrak{R}_{p\parallel}$ ) da luz polarizada linearmente, tanto para  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , quanto  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ. Como podemos observar, tanto  $\mathfrak{R}_{p\perp}$ , quanto  $\mathfrak{R}_{p\parallel}$  variam consideravelmente dependendo da configuração geométrica dos aglomerados. A variação é mais proeminente no caso de  $\mathfrak{R}_{p\parallel}$ , particularmente no caso do aglomerado  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , onde suas seis conformações podem ser divididas em duas categorias de anisotropia - as conformações C-I, C-II e C-III

com  $\Delta\alpha < 20$  a.u. e as conformações C-IV, C-V e C-VI com  $\Delta\alpha \simeq 39.5$  a.u.. Consequentemente, os valores de  $\mathfrak{R}_{p\parallel}$  para C-IV, C-V e C-VI são muito maiores do que os de C-I, C-II e C-III.

**Figura 4.1** - Variação dos parâmetros de Rayleigh (em u.a.) para o espalhamento elástico da luz polarizada perpendicularmente ( $\mathfrak{R}_{p\perp}$ ) e paralelamente ( $\mathfrak{R}_{p\parallel}$ ) dos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  calculados com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ.



## 4.2 Espectroscopia de infravermelho

### 4.2.1 Moléculas isoladas de MSA e $H_2SO_4$

As moléculas de MSA e  $H_2SO_4$  possuem 21 e 15 modos normais de vibração no infravermelho (IR), respectivamente. Fizemos uma análise das frequências vibracionais e dos modos de vibração tanto do MSA, quanto do  $H_2SO_4$ , usando os modelos B3LYP/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ. Apresentamos nas tabelas 4.2 e 4.3 esses dados espectroscópicos de MSA e  $H_2SO_4$ , junto com dados experimentais presentes na literatura [120–123].

Como podemos observar das tabelas 4.2 e 4.3, todos os cálculos teóricos fornecem modos de vibração em razoável acordo com os dados experimentais, exceto a frequência de

**Tabela 4.2** - Frequências vibracionais ( $cm^{-1}$ ) no infravermelho calculadas e observadas experimentalmente [120–122] da molécula de  $H_2SO_4$  isolada.

	Experimental		B3LYP	M06-2X	Assignment
	Matriz de Ar <sup>1</sup>	Gás			
1	224		236.2	236.4	O-H sym torsion
2	288	265 <sup>2</sup>	313.4	313.9	O-H assym torsion
3	379	380 <sup>2</sup>	356.4	372.6	O-S=O bend
4	422	400 <sup>2</sup>	418.7	431.5	O-S=O twist
5	506		476.8	496.6	O=S=O wag
6	548	550 <sup>3</sup>	521.5	546.5	O=S=O bend
7	558	568 <sup>3</sup>	530.9	557.2	O-S=O rock
8	831	834 <sup>3</sup>	786.7	857.8	S-O sym stretch
9	882	883 <sup>3</sup>	840.4	909.9	S-O assym stretch
10	1136	1138 <sup>3</sup>	1150.8	1156.9	S-O-H sym bend
11	1157		1163.5	1174.7	S-O-H assym bend
12	1216	1223 <sup>3</sup>	1185.4	1234.4	S=O sym stretch
13	1452	1450 <sup>3</sup>	1430.6	1477.7	S=O assym stretch
14	3567		3745.9	3807.9	O-H assym stretch
15	3570	3610 <sup>3</sup>	3750.9	3812.6	O-H sym stretch

Dados obtidos da literatura:<sup>1</sup>Ref. [120];<sup>2</sup>Ref. [121];<sup>3</sup>Ref. [122].

estiramento O-H. Para ambas as moléculas, o modelo M06-2X/aug-cc-pVDZ superestima a frequência de estiramento O-H em cerca de 7%, enquanto que com B3LYP esse valor é de 5%. Entretanto, como dito anteriormente e, considerando a boa descrição do funcional M06-2X para esse tipo de sistemas moleculares, prosseguimos nossa análise do efeito da ligação de hidrogênio no espectro vibracional dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ.

#### 4.2.2 Aglomerados de MSA com $H_2SO_4$

Focamos agora nossa atenção nas ligações de hidrogênio formadas entre MSA e  $H_2SO_4$  nos aglomerados binários  $MSA \cdots H_2SO_4$ , ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ . Conforme já observamos, as interações entre o MSA e aglomerados de  $H_2SO_4$  levaram à formação dos complexos  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  ( $n=1-3$ ) estabilizados pela formação de redes de ligação de hidrogênio intermolecular. Todas as ligações de hidrogênio nos aglomerados mistos  $MSA/H_2SO_4$  são do tipo  $O - H \cdots O$ , onde tanto MSA quanto  $H_2SO_4$  atuam como doadores e aceitadores de próton simultaneamente. No Capítulo 4 fizemos uma análise detalhada das propriedades energéticas de cinco conformações de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e seis conformações de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ . Nesse capítulo,

**Tabela 4.3** - Frequências vibracionais ( $cm^{-1}$ ) no infravermelho calculadas e observadas experimentalmente [123] da molécula de MSA isolada.

	Experimental <sup>1</sup>		B3LYP	M06-2X	Assignment
	Matriz de Ar	Gás			
1			190.0	204.3	O-H torsion
2			212.3	236.6	$CH_3$ torsion
3			305.9	316.0	C-S=O bend
4			318.9	327.8	$CH_3$ wag
5	454.4	473	421.0	439.2	O=S-O deform
6	496.5	502	475.3	494.9	O=S=O scissoring
7	526.9	528	501.2	526.8	$SO_3$ sym deform
8	746.5	748	707.9	770.8	S-O/C-S stretch
9	832.5	828	793.4	862.1	S-O stretch
10	967.0	980	979.0	983.8	$CH_3$ rock
11	975.3	980	989.9	995.1	$CH_3$ rock
12	1118.3	1122	1121.2	1136.7	O-H wag
13	1193.6	1202	1175.4	1220.4	$SO_2$ sym stretch/ O-Hwag
14	1332.8	1336	1353.2	1360.2	$CH_3$ sym deform
15	1393.4	1403	1370.3	1419.9	$SO_2$ antisym stretch/ O-Hwag
16	1422.1	1418	1457.3	1460.7	$CH_3$ assym deform
17	1434.0	1418	1458.8	1463.5	$CH_3$ assym deform
18	3047.0		3067.1	3087.6	$CH_3$ sym stretch
19	3188.5		3163.0	3190.6	$CH_3$ assym stretch
20	3204.5		3172.2	3204.1	$CH_3$ assym stretch
21	3579.4	3609	3761.5	3822.4	O-H stretch

Dados obtidos da literatura:<sup>1</sup>Ref. [123].

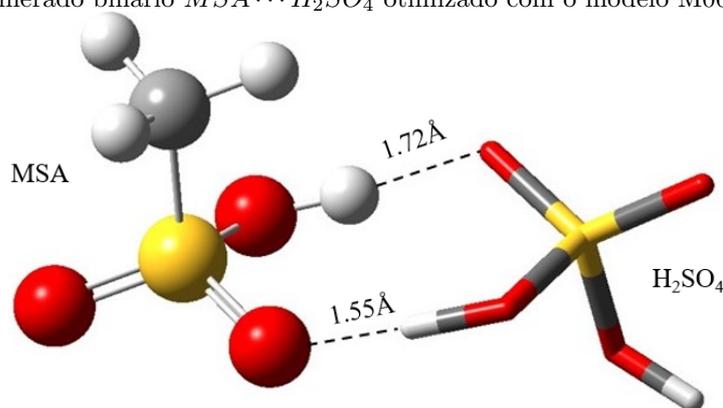
todas essas conformações foram consideradas para caracterizar as ligações de hidrogênio via espectroscopia vibracional. Visto que nosso interesse é investigar o efeito da formação de ligação de hidrogênio no espectro vibracional, focamos nossa atenção apenas às altas frequências (2000 - 4000  $cm^{-1}$ ) do espectro IR, região essa que contém exclusivamente todos os modos vibracionais de estiramento importantes e que participam ativamente nas interações  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$ .

#### 4.2.2.1 **Aglomerado** $MSA \cdots H_2SO_4$

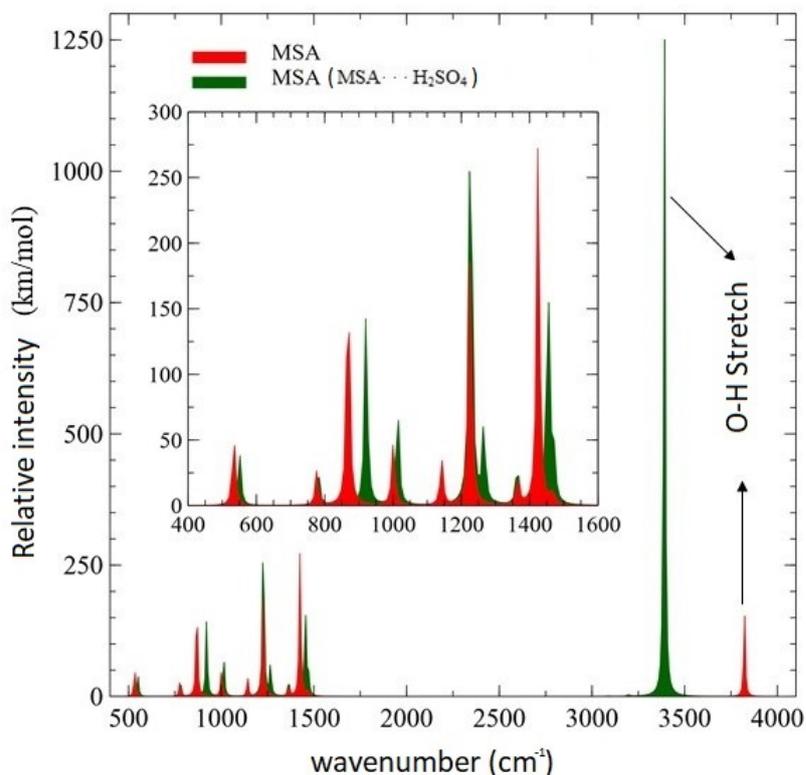
A figura 4.2 apresenta a geometria otimizada do aglomerado binário  $MSA \cdots H_2SO_4$ . Apresentamos as moléculas no modo *ball-and-stick* para o MSA e *stick* para o  $H_2SO_4$ , a fim de facilitar a visualização das estruturas dos aglomerados. As ligações de

hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas. Como podemos observar da figura 4.2, o aglomerado binário  $MSA \cdots H_2SO_4$  é estabilizado pela formação de duas ligações de hidrogênio  $O-H \cdots O$  de diferentes comprimentos:  $r_{H \cdots O} = 1.72 \text{ \AA}$  quando MSA atua como doador de próton e  $r_{H \cdots O} = 1.55 \text{ \AA}$  quando  $H_2SO_4$  é o doador. Nos casos de dímeros de  $H_2SO_4$  (quando  $H_2SO_4$  forma ligações de hidrogênio consigo mesmo) os comprimentos das ligações de hidrogênio  $H \cdots O$  são maiores, variando de  $1.64 \text{ \AA}$  a  $1.99 \text{ \AA}$ . Os ângulos intramoleculares S-O-H e O-S=O do MSA aumentam em  $1.6^\circ$  e  $1.7^\circ$ , respectivamente, durante a formação do aglomerado. A figura 4.3 apresenta a comparação do espectro IR da molécula MSA isolada com o do MSA no aglomerado  $MSA \cdots H_2SO_4$ , ambos obtidos com M06-2X/aug-cc-pVTZ. O estiramento OH do MSA sofre um grande deslocamento para o vermelho (*redshift*), enquanto que os outros modos de vibração sofrem um deslocamento para o azul (*blueshift*). Analisando os deslocamentos nas frequências de cada monômero, observamos que a frequência de estiramento O-H do MSA sofre um *redshift* de  $433 \text{ cm}^{-1}$  com um aumento do comprimento dessa ligação de  $0.02 \text{ \AA}$  em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ. O comprimento da ligação S-O do MSA, por sua vez, diminui em  $0.02 \text{ \AA}$  com um *blueshift* de  $53 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, o *redshift* do estiramento O-H do  $H_2SO_4$  é de  $433 \text{ cm}^{-1}$  com um alongamento de  $0.05 \text{ \AA}$ . O *redshift* da frequência de estiramento O-H do MSA em nível B3LYP/aug-cc-pVTZ é de  $482 \text{ cm}^{-1}$ . Existem estudos teóricos e experimentais de aglomerados 1:1 de  $MSA \cdots H_2SO_4$  e  $MSA \cdots MSA$  [112, 123], onde o *redshift* dos estiramentos O-H são muito maiores. Por exemplo, para aglomerados de  $MSA \cdots H_2SO_4$  o *redshift* é de  $599 \text{ cm}^{-1}$  (experimental) e  $736 \text{ cm}^{-1}$  (B3LYP/aug-cc-pVTZ). No caso de  $MSA \cdots H_2SO_4$ , por outro lado, o *redshift* é de  $679 \text{ cm}^{-1}$  (experimental) e  $583 \text{ cm}^{-1}$  (B3LYP/6-311+G(2df,p)).

**Figura 4.2** - Aglomerado binário  $MSA \cdots H_2SO_4$  otimizado com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ.



**Figura 4.3** - Espectro infravermelho dos modos vibracionais de estiramento dos grupos O-H para a molécula de MSA isolada, em comparação com o aglomerado  $MSA \cdots H_2SO_4$ .

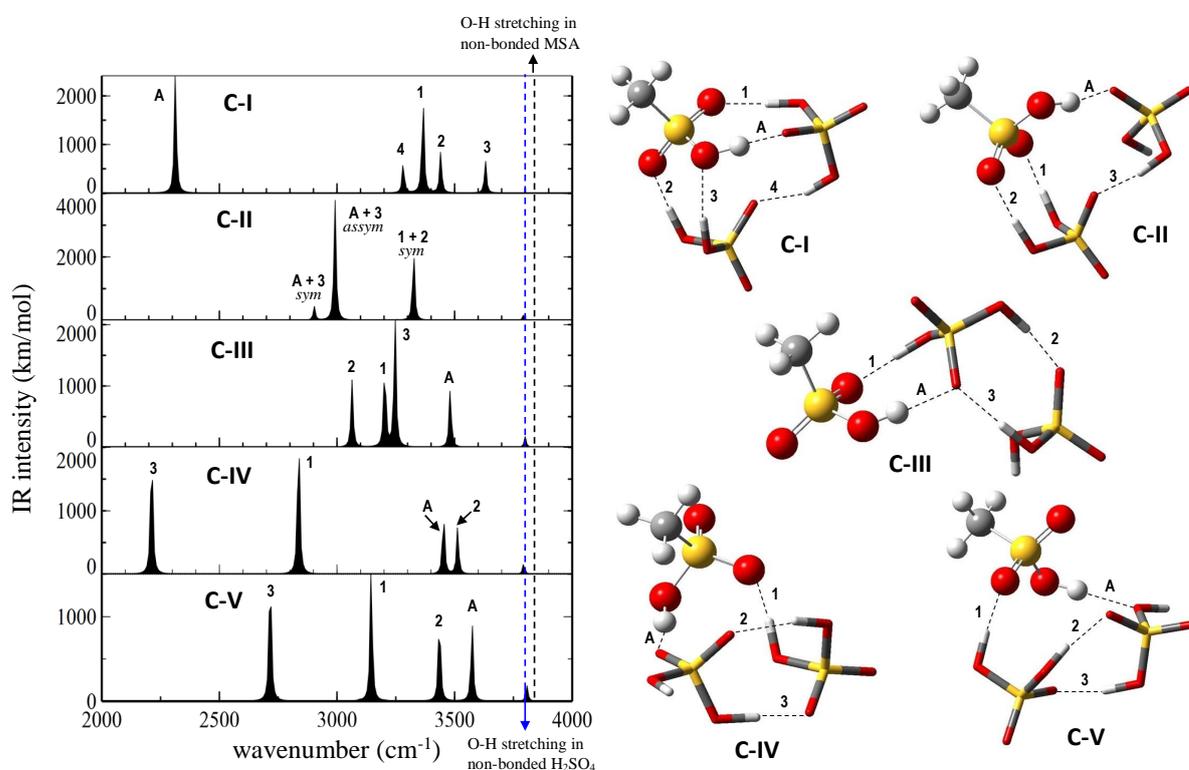


#### 4.2.2.2 Aglomerado $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$

Todas as cinco conformações de aglomerados ternários, considerados nesse trabalho, formados por ligações de hidrogênio entre MSA e dímeros de  $H_2SO_4$  são estabilizadas pela formação de no mínimo 4 ligações de hidrogênio intermolecular. A figura 4.4 apresenta as geometrias dessas conformações, obtidas por uma otimização com M06-2X/aug-cc-pVTZ e um diagrama esquemático do estiramento O-H no espectro IR. As ligações foram rotuladas com o mesmo protocolo explicado anteriormente, letra A quando MSA é doador da ligação e por número quando o  $H_2SO_4$  é o doador. Esse protocolo também foi usado para rotular os picos no espectro IR dos aglomerados. As linhas tracejadas, preta e azul, representam a posição aproximada da frequência do estiramento O-H das moléculas isoladas de MSA e  $H_2SO_4$ , respectivamente. A tabela 4.4 apresenta alguns parâmetros estruturais e espectroscópicos relevantes dos grupos O-H e S-O(H) do MSA, com respeito à formação de redes de ligação de hidrogênio entre o MSA e  $H_2SO_4$ , obtidos com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. Esses parâmetros incluem os comprimentos ( $r_{H \cdots O}$ ) das ligações de hidrogênio, os comprimentos das ligações O-H e S-O(H) e as frequências de estiramento ( $\nu_{O-H}/\nu_{S-O(H)}$ ) juntos dos respectivos deslocamentos ( $\Delta\nu_{O-H}/\Delta\nu_{S-O(H)}$ ) devido à for-

mação das ligações de hidrogênio. Os mesmos parâmetros para os grupos doadores O-H do  $H_2SO_4$  que participam das ligações de hidrogênio nos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  estão apresentados na tabela 4.5.

**Figura 4.4** - Espectro infravermelho dos modos vibracionais de estiramento dos grupos O-H presentes nos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ . As geometrias dos cinco aglomerados ternários são mostradas do lado esquerdo, onde as ligações de hidrogênio formadas estão rotuladas como mencionado anteriormente.



Como podemos observar do espectro IR, as frequências de estiramento de todos os grupos O-H que participam da formação do aglomerado, tanto do MSA quanto do  $H_2SO_4$ , possuem um *redshift* considerável em relação ao mesmos valores para os monômeros. O estiramento O-H do MSA na conformação C-I é o que sofre o maior deslocamento para o vermelho ( $\sim 1513 \text{ cm}^{-1}$ ) devido à formação da ligação de hidrogênio, acompanhado de um grande aumento na intensidade, como podemos ver na tabela 4.5. O aumento característico da ligação O-H do MSA na conformação C-I, em relação à molécula isolada, é bastante alto ( $\Delta r_{O-H} = 0.08 \text{ \AA}$ ) com a formação da menor ligação de hidrogênio ( $r_{H \cdots O} =$

**Tabela 4.4** - Parâmetros estruturais e espectroscópicos dos grupos O-H e S-O(H) do MSA, relevantes à formação das redes de ligação de hidrogênio entre MSA e  $H_2SO_4$ , obtidos com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ.

	Conf.	$r_{H\cdots O}$ (Å)	$r_{O-H}$ (Å)	$\nu_{O-H}^a$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\nu_{O-H}$ ( $cm^{-1}$ )	$r_{S-O(H)}$ (Å)	$\nu_{S-O(H)}$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\nu_{S-O(H)}$ ( $cm^{-1}$ )
MSA			0.967	3822.4 (163.3)	—	1.606	862.1 (200.3)	—
MSA+ 1SA		1.73	0.988	3389.7 (1310.5)	-432.7	1.570	914.8 (147.2)	52.7
MSA+ 2SA	<b>C-I</b>	1.42	1.051	2309.7 (2518.5)	-1512.7	1.561	942.6 (86.5)	80.5
	<b>C-II</b>	1.71	1.010	2989.6 (3814.1) <sup>b</sup> 2901.2 (435.2) <sup>c</sup>	-832.8 -921.9	1.549	954.6 (82.6)	92.5
	<b>C-III</b>	1.65	0.983	3480.6 (1013.3)	-341.8	1.577	908.6 (111.3)	46.5
	<b>C-IV</b>	1.52	0.985	3451.9 (1062.6)	-370.5	1.571	921.4 (83.7)	59.3
	<b>C-V</b>	1.62	0.978	3573.0 (990.9)	-249.4	1.580	896.0 (136.0)	33.9
MSA+ 3SA	<b>C-I</b>	1.41	1.055	2245.7 (2572.1)	-1576.7	1.557	950.8 (211.9)	88.7
	<b>C-II</b>	1.40	1.063	2165.7 (2939.8)	-1656.7	1.558	947.2 (87.8)	85.1
	<b>C-III</b>	1.42	1.053	2284.3 (2694.2)	-1538.1	1.535	979.3 (71.4)	117.2
	<b>C-IV</b>	1.71	0.991	3348.9 (1570.1)	-473.5	1.565	928.4 (176.4)	66.3
	<b>C-V</b>	1.71	0.988	3391.5 (969.2)	-430.9	1.562	933.2 (52.4)	71.1
	<b>C-VI</b>	1.78	0.987	3395.3 (1057.2)	-427.1	1.569	918.4 (199.5)	56.3

<sup>a</sup>Intensidade (km/mol) em parênteses; <sup>b</sup>O-H ( $H_2SO_4$ ) que forma ligação de hidrogênio com outro  $H_2SO_4$  e estira assimetricamente com o O-H (MSA); <sup>c</sup>O-H ( $H_2SO_4$ ) que forma ligação de hidrogênio com outro  $H_2SO_4$  e estira simetricamente com o O-H (MSA).

1.42 Å) entre todos os aglomerados ternários. Esse aumento incomum de  $r_{O-H}$ , associado ao curto comprimento  $r_{H\cdots O}$ , indica a possibilidade de deslocamento do próton ao longo da ligação  $O-H\cdots O$ , dando origem a uma ligação próton polarizada. O segundo maior valor de alongamento da ligação O-H do MSA é na conformação C-II, com  $\Delta r_{O-H} = 0.04$  Å, enquanto em todos os outros aglomerados ele não passa de 0.02 Å. Além disso, C-I contém cinco ligações de hidrogênio, com o MSA participando de quatro delas diretamente.

Em todos os aglomerados ternários, exceto C-II que possui a maior estabilidade

**Tabela 4.5** - Parâmetros estruturais e espectroscópicos do grupo doador O-H das diferentes moléculas de  $H_2SO_4$  nos aglomerados binários  $MSA \cdots H_2SO_4$  (nomeado como MSA+1SA) e ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  (MSA+2SA), obtidos com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. As linhas de cor cinza representam os dados referentes à ligação de hidrogênio entre duas moléculas de  $H_2SO_4$ .

	H-bond label	$r_{H \cdots O}$ (Å)	$r_{O-H}$ (Å)	$\nu_{O-H}^*$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\nu_{O-H}$ ( $cm^{-1}$ )		
$H_2SO_4$			0.968	3807.9 (272.0) 3812.6 (55.7)	—		
MSA+ 1SA		1.55	1.013	2893.9 (1849.3)	-914.0		
	C-I	1	1.70	0.989	3364.5 (2100.6)	-443.4	
		2	1.76	0.986	3439.9 (872.1)	-368.0	
		3	1.94	0.977	3630.4 (677.5)	-177.5	
		4	1.68	0.992	3280.6 (655.5)	-527.3	
	C-II	1	1.71	0.993	3253.5 (17.5)	-554.4	
		2	1.71	0.992	3324.5 (2324.0)	-483.4	
		3	1.57	1.009	2989.6 (3814.1) <sup>b</sup> 2901.2 (435.2) <sup>c</sup>	-832.8 -921.2	
	MSA+ 2SA	C-III	1	1.65	0.998	3200.0 (808.8)	-607.9
			2	1.61	1.003	3062.4 (1100.6)	-745.5
			3	1.67	0.995	3245.2 (2197.2)	-562.7
	C-IV	1	1.52	1.017	2834.6 (2529.2)	-973.3	
		2	1.81	0.982	3512.1 (759.9)	-295.8	
		3	1.42	1.059	2208.8 (2282.4)	-1599.1	
	C-V	1	1.62	0.998	3143.9 (1663.6)	-664.0	
2		1.76	0.986	3434.6 (1140.3)	-373.3		
3		1.51	1.025	2713.6 (1790.7)	-1094.3		

\* $\nu_{O-H}$  é o número de onda do estiramento O-H com a intensidade (km/mol) em parênteses; <sup>b</sup>O-H ( $H_2SO_4$ ) estira assimetricamente com o O-H (MSA); <sup>c</sup>O-H ( $H_2SO_4$ ) estira simetricamente com o O-H (MSA).

energética, os modos normais de vibração de estiramento O-H são bastante localizados - cada O-H participante estira com frequência própria e sofre deslocamentos distintos devido

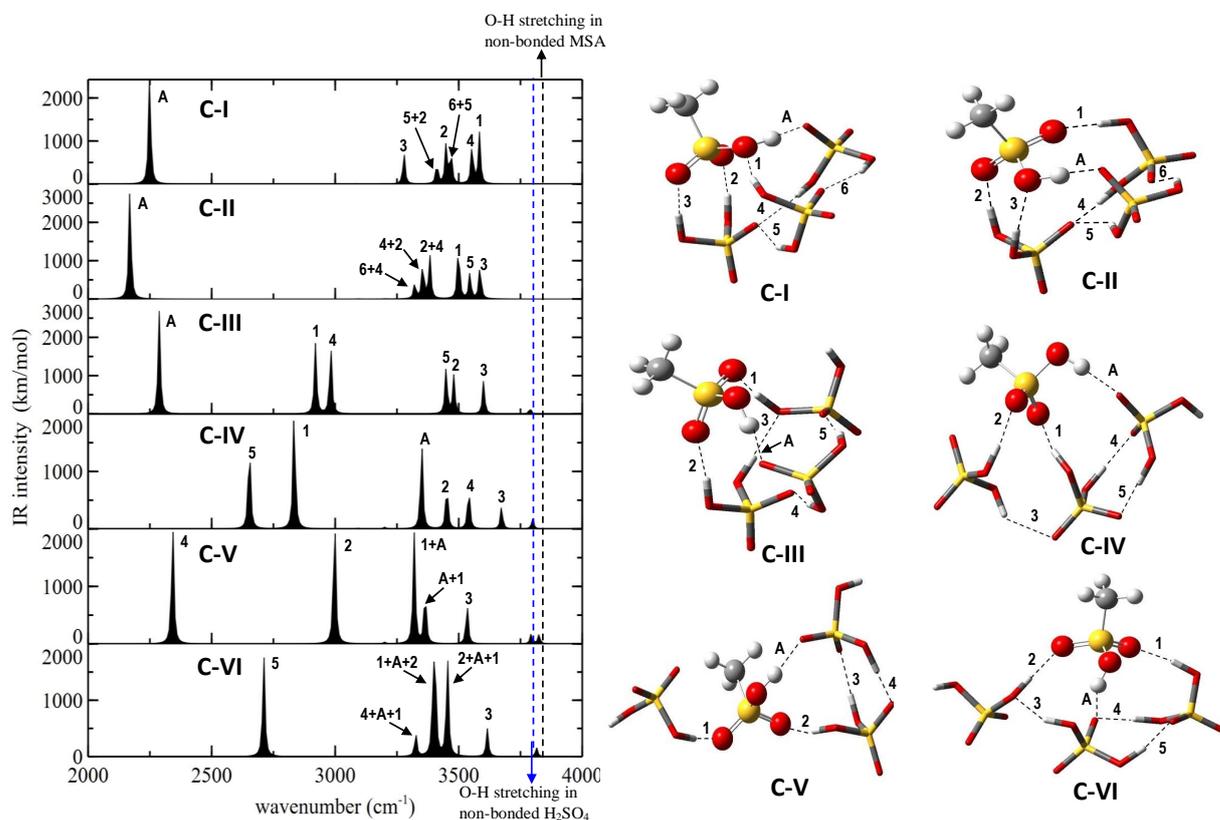
à formação da ligação de hidrogênio. Na conformação C-II, entretanto, todos os modos normais do O-H apresentam alto nível de deslocalização. Em  $2901.3\text{ cm}^{-1}$ , o grupo O-H do MSA estira simultaneamente e simetricamente com o grupo O-H do  $H_2SO_4$ , pertencente à ligação 3 de C-II. Por outro lado, esses dois grupos O-H vibram assimetricamente com muito maior intensidade (cerca de cinco vezes mais em relação ao caso simétrico) em  $2986.6\text{ cm}^{-1}$ , rotulado como “A+3” no espectro. Em  $3324.5\text{ cm}^{-1}$  e  $3253.4\text{ cm}^{-1}$ , os grupos O-H pertencentes às ligações 1 e 2, apresentam estiramento vibracional simétrico e assimétrico, respectivamente, na estrutura centrossimétrica formada entre MSA e  $H_2SO_4$ . Entretanto, a intensidade do estiramento assimétrico é desprezível quando comparada ao modo simétrico. Notavelmente, o *redshift* do grupo O-H do MSA diminui quando vamos da conformação C-I para C-V nos aglomerados ternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ . O modo de estiramento S-O(H) em todos os aglomerados, por outro lado, sofre um *blueshift* que é consideravelmente menor (menos de  $100\text{ cm}^{-1}$  em quase todos os casos) do que o *redshift* para O-H.

#### 4.2.2.3 **Aglomerado** $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$

Nós consideramos seis diferentes conformações dos aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , formados pela interação entre MSA e trímeros de  $(H_2SO_4)_3$ . As conformações são estabilizadas pela formação de redes de ligação de hidrogênio complexas, envolvendo de 5 a 7 ligações de hidrogênio  $O - H \cdots O$ . A figura 4.5 apresenta as geometrias dessas conformações, otimizadas com M06-2X/aug-cc-pVTZ, e um diagrama esquemático do espectro infravermelho desses aglomerados. Os parâmetros estruturais e espectroscópicos característicos das ligações de hidrogênio nos grupos O-H e S-O(H) do MSA, obtidos com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ, são apresentados na tabela 4.5. Valores consideráveis de *redshift* são observados para o estiramento O-H do MSA em todos os aglomerados quaternários. Entretanto, eles são divididos em dois grupos distintos - deslocamentos de mais de  $1000\text{ cm}^{-1}$  nas conformações C-I, C-II e C-III e menos de  $500\text{ cm}^{-1}$  nas outras conformações, como podemos observar no espectro. O maior valor de *redshift* para o grupo O-H do MSA é observado na conformação C-I.

Comparado aos aglomerados ternários, as frequências de estiramento O-H para  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  são mais deslocalizados para diferentes grupos O-H, como evidenciado no espectro. Por exemplo, na conformação C-I, o grupo O-H das ligações 5 e 6 estira

**Figura 4.5** - Espectro infravermelho dos modos vibracionais de estiramento dos grupos O-H presentes nos aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ . As geometrias dos seis aglomerados ternários são mostradas do lado esquerdo, onde as ligações de hidrogênio formadas estão rotuladas como mencionado anteriormente.



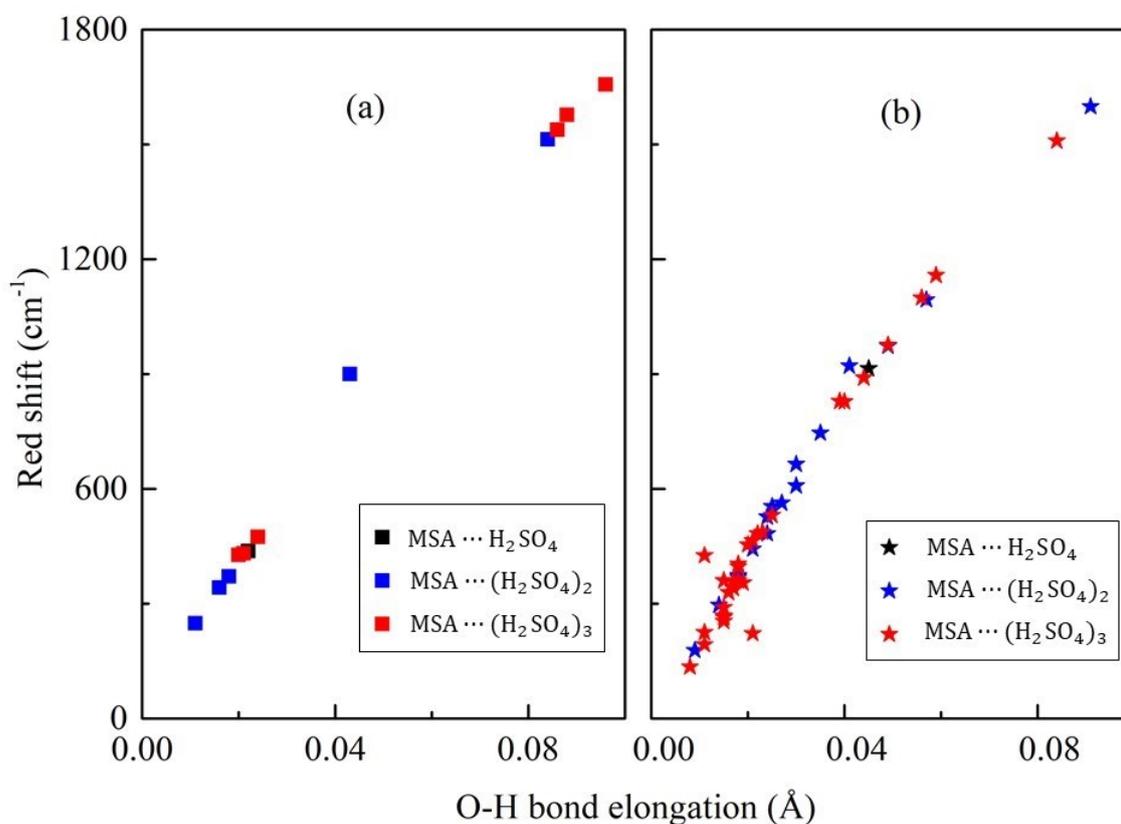
simultaneamente e assimetricamente com frequência vibracional de  $3467.8 \text{ cm}^{-1}$  (nomeada na figura como “6+5”), enquanto os das ligações 5 e 2, vibram simetricamente em  $3410.7 \text{ cm}^{-1}$ . Na conformação C-VI, por outro lado, cada uma das três frequências de estiramento é deslocada em três diferentes grupos O-H, sendo o O-H do MSA comum em todos os casos. Os parâmetros estruturais e espectroscópicos para os grupos O-H doadores do  $H_2SO_4$  que participam da ligação de hidrogênio, são mostrados na tabela 4.6. Entre as ligações de hidrogênio formadas por MSA e  $H_2SO_4$ , com  $H_2SO_4$  sendo doador de próton, o *redshift* varia de  $225 \text{ cm}^{-1}$  a  $976 \text{ cm}^{-1}$ . No caso das ligações de hidrogênio formadas apenas entre as moléculas de  $H_2SO_4$ , o deslocamento para o vermelho do grupo O-H varia de  $135 \text{ cm}^{-1}$  (ligação 3 de C-IV) a  $1509 \text{ cm}^{-1}$  (ligação 4 de C-V).

**Tabela 4.6** - Parâmetros estruturais e espectroscópicos do grupos doador O-H das diferentes moléculas de  $H_2SO_4$  nos aglomerados quaternários  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  (MSA+3SA), obtidos com o modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ. As frequências marcadas com (\*) são deslocadas como outro grupo O-H participando do estiramento, na mesma frequência. As linhas de cor cinza representam os dados referentes à ligação de hidrogênio entre duas moléculas de  $H_2SO_4$ .

	H-bond label	$r_{H \cdots O}$ (Å)	$r_{O-H}$ (Å)	$\nu_{O-H}$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\nu_{O-H}$ ( $cm^{-1}$ )	
$H_2SO_4$			0.968	3807.9 (272)	—	
				3812.6 (55.7)		
MSA+ 3SA	<b>C-I</b>	1	1.85	0.979	3583.1 (1182.1)	-224.8
		2	1.77	0.986	3448.2 (956.0)	-359.7
		3	1.70	0.993	3276.9 (741.9)	-531.0
		4	1.93	0.983	3553.5 (960.0)	-254.4
		5	1.76	0.986	3410.7 (508.4)*	-397.2
		6	1.76	0.985	3467.8 (756.0)*	-340.1
	<b>C-II</b>	1	1.72	0.983	3448.2 (956.0)	-359.7
		2	1.89	0.979	3381.9 (1144.8)*	-426.0
		3	1.72	0.989	3585.6 (914.1)	-222.3
		4	1.70	0.988	3353.6 (974.9)*	-454.3
		5	1.95	0.983	3544.4 (688.1)	-263.5
		6	1.69	0.991	3321.1 (428.9)*	-486.8
	<b>C-III</b>	1	1.75	0.984	3479.2 (998.7)	-328.7
		2	1.58	1.012	2918.2 (1841.2)	-889.7
		4	1.58	1.008	2980.1 (1869.1)	-827.8
		5	1.71	0.985	3448.3 (1243.9)	-359.6
	<b>C-IV</b>	1	1.55	1.017	2831.8 (2216.9)	-976.1
		2	1.77	0.985	3451.0 (845.6)	-356.9
3		2.01	0.976	3672.9 (403.3)	-135.0	
4		1.82	0.983	3539.8 (771.6)	-268.1	
5		1.52	1.027	2650.0 (1648.9)	-1157.9	
<b>C-V</b>	1	1.57	1.007	2978.8 (2468.2)*	-829.1	
	2	1.70	0.989	3342.7 (1842.7)	-465.2	
	3	1.80	0.983	3517.5 (776.7)	-290.4	
	4	1.44	1.052	2299.3 (2245.0)	-1508.6	
<b>C-VI</b>	1	1.70	0.987	3453.4 (1824.4)*	-354.5	
	2	1.75	0.986	3403.1 (1645.3)*	-404.8	
	3	1.93	0.979	3615.0 (497.2)	-192.9	
	4	1.72	0.990	3324.7 (419.3)*	-483.2	
	5	1.51	1.024	2708.5 (1816.3)	-1099.4	

A figura 4.6(a) ilustra a correlação entre o deslocamento para o vermelho do estiramento O-H do MSA e o correspondente aumento no comprimento dessa ligação. A figura 4.5(b) mostra a mesma correlação, dessa vez das moléculas de  $H_2SO_4$ , quando a ligação de hidrogênio é formada tanto entre si, quanto com MSA. Em todos os aglomerados de  $MSA \cdots H_2SO_4$ , considerados neste trabalho, esses dois parâmetros são fortemente correlacionados, o fator de correlação (R) é muito próximo de 1 nos dois casos -  $R = 0.998$  na figura 4.5(a) e  $R = 0.985$  na figura 4.5(b). Uma correlação linear parecida também foi observada em aglomerados de  $MSA \cdots H_2O$  [112].

**Figura 4.6** - Correlação entre o *redshift* da frequência de estiramento do grupo O-H e o respectivo alongamento dessa ligação, durante a formação dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  ( $n=1-3$ ): (a) O-H do MSA e (b) O-H do  $H_2SO_4$ .



---

# Simulações em Fase Gasosa e Solução

---

*Neste capítulo são apresentados os resultados das simulações de Monte Carlo em fase gasosa e solução aquosa dos aglomerados de ácido metanossulfônico e ácido sulfúrico, bem como a simulação por dinâmica de Born-Oppenheimer para o estudo da desprotonação do MSA. Apresentamos as análises de cluster, estrutura dos aglomerados em meio solvente e as variações nas propriedades eletrônicas durante o processo de desprotonação do MSA.*

## 5.1 Simulação em fase gasosa

Primeiramente, buscamos analisar os aglomerados citados anteriormente ( $MSA \cdots H_2SO_4$ ,  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ ) usando o método de Monte Carlo, a fim de fazer uma amostragem de conformações e comparar com aquelas obtidas de mecânica quântica, bem como comparar comprimentos de ligação de hidrogênio e energia de interação, a fim de validar o campo de força utilizado. Dois procedimentos foram usados para a realização das simulações. Primeiro geramos uma configuração inicial aleatória para cada sistema com uma densidade de gás de  $0.001 \text{ g/cm}^3$ , de forma que essas moléculas começassem afastadas e, no decorrer da simulação, se aproximassem até formarem um aglomerado. Esse procedimento foi realizado dez vezes, variando-se a semente<sup>1</sup> de inicialização, para termos uma maior amostragem das possíveis conformações desses aglomerados. Em seguida, fizemos as simulações com a configuração inicial sendo a geometria otimizada obtida de mecânica quântica, para verificar se havia ou não, mudança de con-

---

<sup>1</sup> “Semente” é o termo dado a um número inicial utilizado pelos geradores de números pseudo-aleatórios, nesse caso o que dará origem à configuração aleatória inicial.

formação.

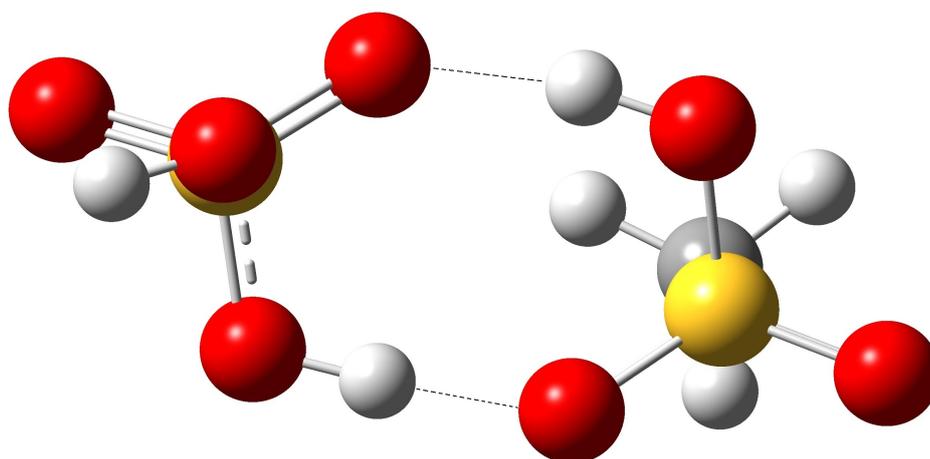
Todas as geometrias encontradas passaram então por um processo de análise de *cluster*<sup>2</sup>, onde as configurações sucessivas de uma trajetória passam por análise de semelhança e são classificadas em grupos de acordo com um parâmetro de semelhança.

Como as análises foram feitas para dez sementes diferentes de cada aglomerado e também para as conformações obtidas de mecânica quântica, apresentaremos a seguir apenas alguns dos dados obtidos, aqueles que expressam o comportamento geral observado das simulações.

### 5.1.1 Aglomerados de $MSA \cdots H_2SO_4$

A análise de *cluster* da simulação do sistema binário  $MSA \cdots H_2SO_4$  indicou a ocorrência principal da conformação que foi obtida de mecânica quântica para esse aglomerado. A figura 5.1 a seguir apresenta a conformação obtida desse aglomerado através da análise de *cluster* e que é a mesma estrutura da figura 4.2 do capítulo anterior, obtida por otimização de geometria, mas agora apresentada em outra perspectiva e na representação *ball-and-stick* para ambas as moléculas.

**Figura 5.1** - Aglomerado binário  $MSA \cdots H_2SO_4$  obtido nas simulações de Monte Carlo.

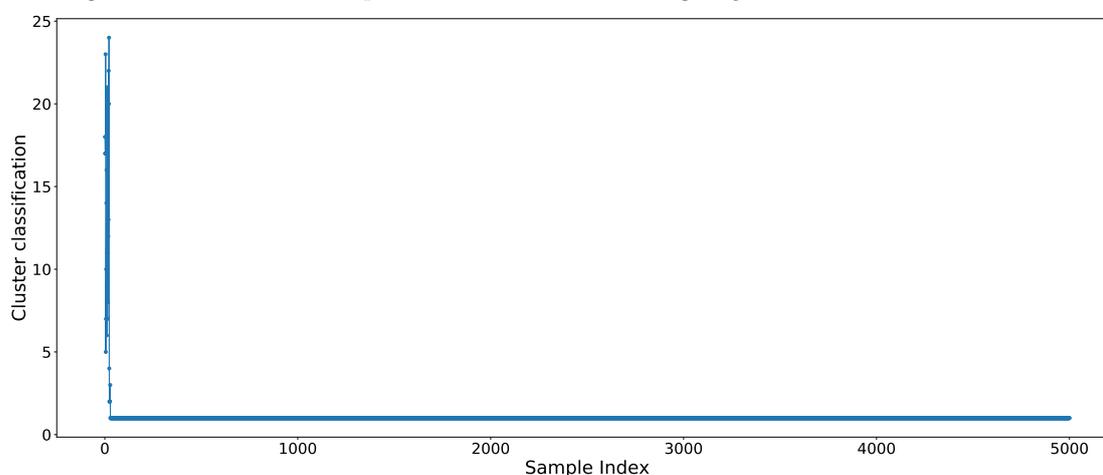



---

<sup>2</sup> A análise de *cluster* foi realizada com o auxílio do *script* “clustering\_traj”, desenvolvido pelo então discente de doutorado Henrique M. Cezar do grupo de física molecular e modelagem do Instituto de Física da USP. [124]

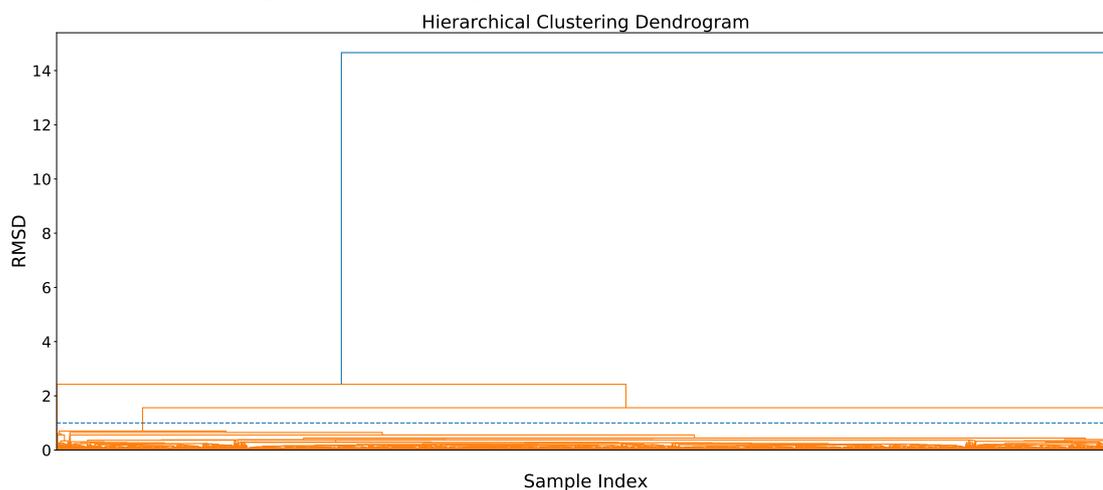
A conformação da figura 5.1 foi amostrada, com valor próximo de 100%, em seis das dez simulações realizadas e em duas delas a amostragem foi de 86% e 57% dentre as estruturas geradas na simulação. Na simulação realizada com a conformação inicial sendo aquela obtida por otimização de geometria, essa conformação representa 100% na análise de *cluster*. Essas estatísticas das simulações indicam que a conformação obtida da otimização de geometria é a conformação mais provável e, portanto, representativa. A figura 5.2 a seguir representa a evolução dos aglomerados com a trajetória, indicando que, rapidamente, a estrutura converge e se mantém durante toda simulação.

**Figura 5.2** - Gráfico da evolução da conformação em relação à trajetória. O eixo Y representa a classificação do aglomerado e o eixo X representa o número de configurações analisadas.



A figura 5.3 apresenta o dendrograma das conformações amostradas. A linha tracejada horizontal representa o raio de corte do desvio quadrático médio (RMSD), usado para definir a similaridade das conformações. O valor usado do raio de corte do RMSD foi 1.0, gerando o grupo de estruturas classificadas como a conformação da figura 5.1.

**Figura 5.3** - Dendrograma das conformações amostradas.



Analisamos as ligações de hidrogênio formadas nesse sistema para que pudéssemos comparar os comprimentos dessas ligações e a energia de interação entre o MSA e o  $H_2SO_4$  com os valores obtidos com mecânica quântica e verificar se os parâmetros obtidos do campo de força OPLS são razoáveis. A tabela 5.1 apresenta os valores de energia de ligação e comprimentos das duas ligações de hidrogênio formadas na estrutura da figura 5.1, onde o MSA atua tanto como aceitador, quanto doador do próton.

**Tabela 5.1** - Valores de comprimento das ligações de hidrogênio  $R_X$  (MSA atua como doador) e  $R_A$  (MSA atua como aceitador) e das energias de ligação, obtidos por simulação de Monte Carlo e por otimização de geometria com modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Método	$R_X$ (Å)	$R_A$ (Å)	$E_{ij}$ (kcal/mol)
OPT	1.73	1.55	-19.1
MC	1.79	1.66	-21.6

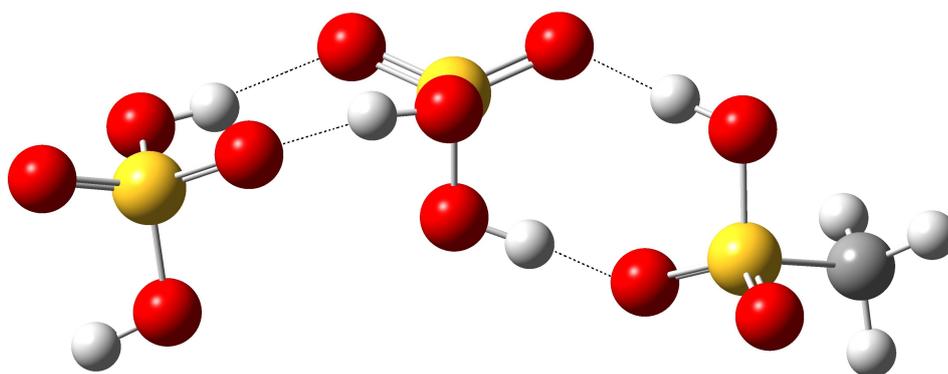
Os valores da tabela 5.1 estão bem próximos nos dois métodos. Os comprimentos das ligações de hidrogênio obtidas de MC (média sobre os comprimentos no decorrer da simulação) comparados à MQ, apresentam valores com diferença de 3.5% e 7.1% nas ligações onde o MSA é doador e aceitador de próton, respectivamente. A energia de interação apresenta uma diferença de 13.1% entre os dois métodos. Esses valores indicam que o campo de força clássico descreveu a interação  $MSA \cdots H_2SO_4$  de forma bastante razoável.

### 5.1.2 Aglomerados de $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$

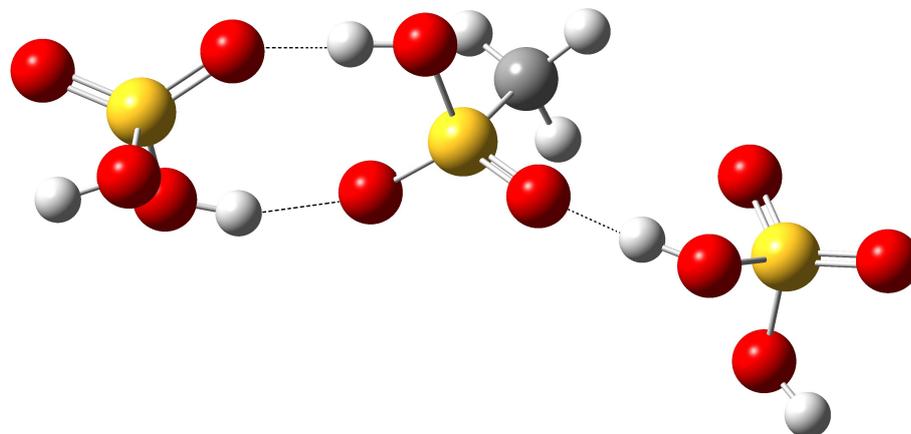
Repetindo o procedimento anterior, realizamos as simulações para o aglomerado ternário  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ . Foram feitas simulações com configurações iniciais aleatórias para dez sementes diferentes e para as cinco conformações obtidas de otimização geométrica. Diferente do aglomerado binário, não conseguimos amostrar todas as conformações da quântica nas simulações com configuração inicial aleatória. Em seis dessas dez simulações não ocorreu a formação do aglomerado  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , sendo que apenas duas, das três moléculas, se ligaram através de ligação de hidrogênio e a terceira ficou afastada. Nas outras quatro, das dez simulações, ocorreu a formação do aglomerado  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ , sendo que em três delas a conformação obtida da análise de *cluster* é muito parecida com a conformação C-III (fig. 3.5) obtida da quântica e a outra é uma conformação não considerada nos cálculos quântico, pois não foi obtida na otimização de geometria. As figuras 5.4 e 5.5 representam as duas conformações obtidas na análise

de *cluster*. A conformação da figura 5.4 é semelhante à conformação C-III, exceto por uma rotação do  $H_2SO_4$  central, como mostra a figura 5.6. A conformação da figura 5.5, diferente de todas as consideradas nos cálculos quânticos, tem uma geometria aberta com o MSA na posição central.

**Figura 5.4** - Conformação amostrada em três das dez simulações de Monte Carlo com configuração inicial aleatória.



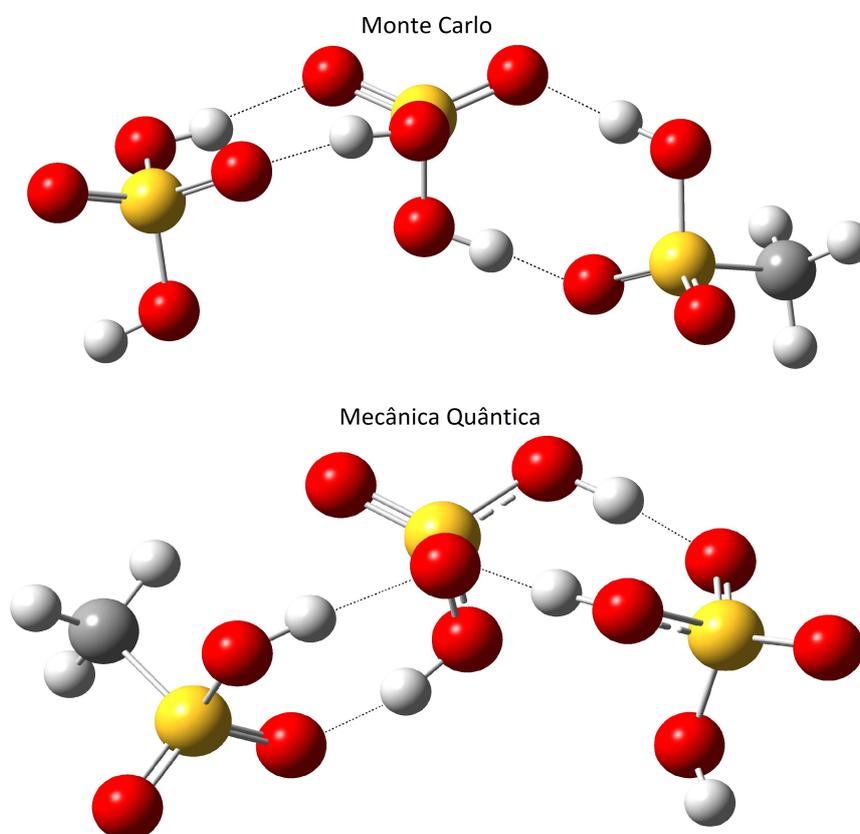
**Figura 5.5** - Conformação amostrada em uma das dez simulações de Monte Carlo com configuração inicial aleatória.



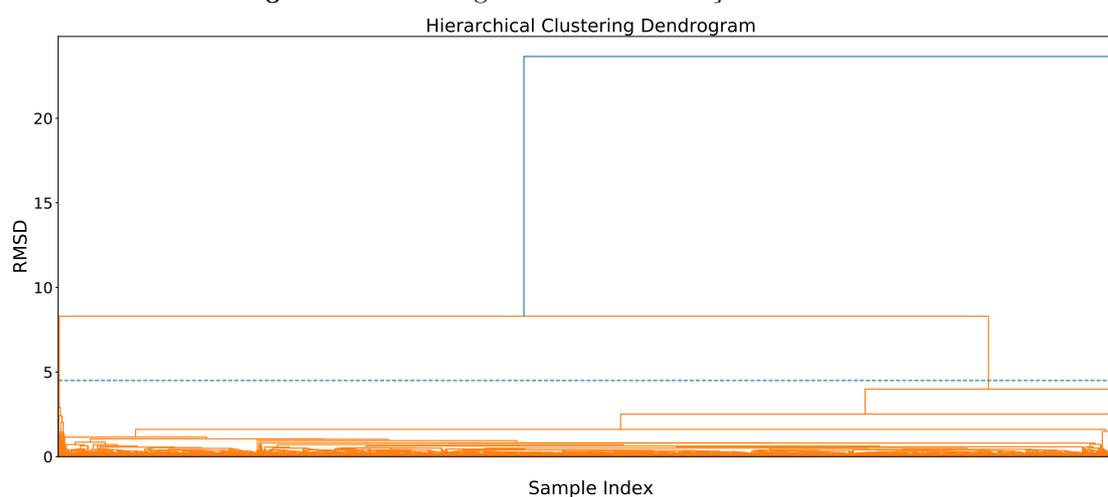
A figura 5.7 apresenta o dendrograma das conformações amostradas. A linha tracejada horizontal representa o raio de corte do desvio quadrático médio, usado para definir a similaridade das conformações. O valor usado do raio de corte do RMSD foi 4.5, gerando o grupo de estruturas classificadas como a conformação da figura 5.4. Nesse caso, aumentamos o valor de corte do RMSD, visto que este depende do número de átomos na estrutura e, portanto, o aumento do aglomerado provoca um aumento no valor do RMSD em estruturas semelhantes.

A análise de *cluster* para cada uma das simulações realizadas com as estruturas obtidas por MQ, indicou, em todos os casos, que os aglomerados mantiveram a mesma

**Figura 5.6** - Comparação da conformação obtida de Monte Carlo com a conformação C-III obtida da otimização de geometria.



**Figura 5.7** - Dendrograma das conformações amostradas.

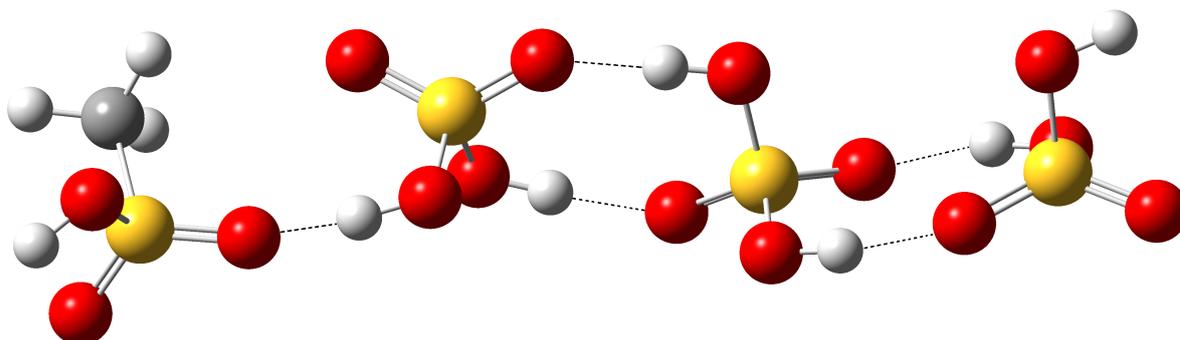


conformação durante toda a simulação. Isso indica que essas estruturas são conformações possíveis e estáveis termodinamicamente, mesmo que não tenham sido amostradas inicialmente.

### 5.1.3 Aglomerados de $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$

Para o aglomerado quaternário  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$  também foram realizadas dez simulações, variando-se a semente, porém, em apenas uma delas ocorreu a formação de um aglomerado do tipo  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , em todas as outras situações foram amostrados aglomerados do tipo  $MSA \cdots H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 \cdots H_2SO_4$ ,  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e  $(H_2SO_4)_3$ . Portanto, em nove de dez simulações ocorreu a formação de aglomerados binários e ternários e não o aglomerado quaternário esperado. No único caso em que houve a formação de um aglomerado quaternário, a conformação obtida na análise de *cluster* não possui semelhança com nenhuma das conformações obtidas por mecânica quântica. A figura 5.8 apresenta a conformação que foi obtida na simulação de Monte Carlo e que apresenta uma estrutura completamente aberta e onde o MSA não atua como doador na ligação de hidrogênio, diferente de todas as conformações obtidas de MQ.

**Figura 5.8** - Conformação do aglomerado  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ , amostrado por Monte Carlo.



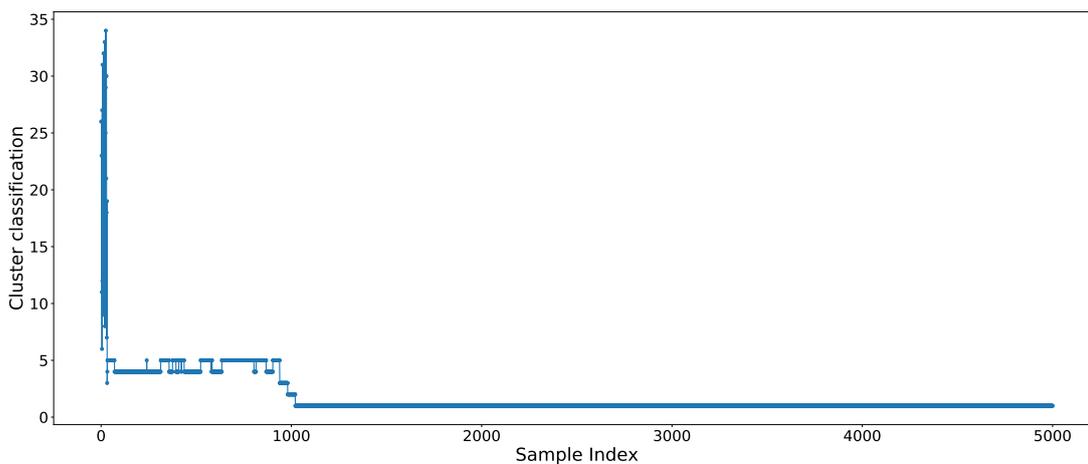
As figuras 5.9 e 5.10 apresentam a evolução e o dendrograma das conformações obtidas na análise de *cluster*, respectivamente. O valor usado do raio de corte do RMSD foi 4.5, gerando o grupo de estruturas classificadas como a conformação da figura 5.8.

Porém, como feito anteriormente, também realizamos as simulações com as configurações iniciais sendo aquelas obtidas da otimização de geometria e, novamente, a análise de *cluster* indicou que essas conformações se mantêm durante a simulação.

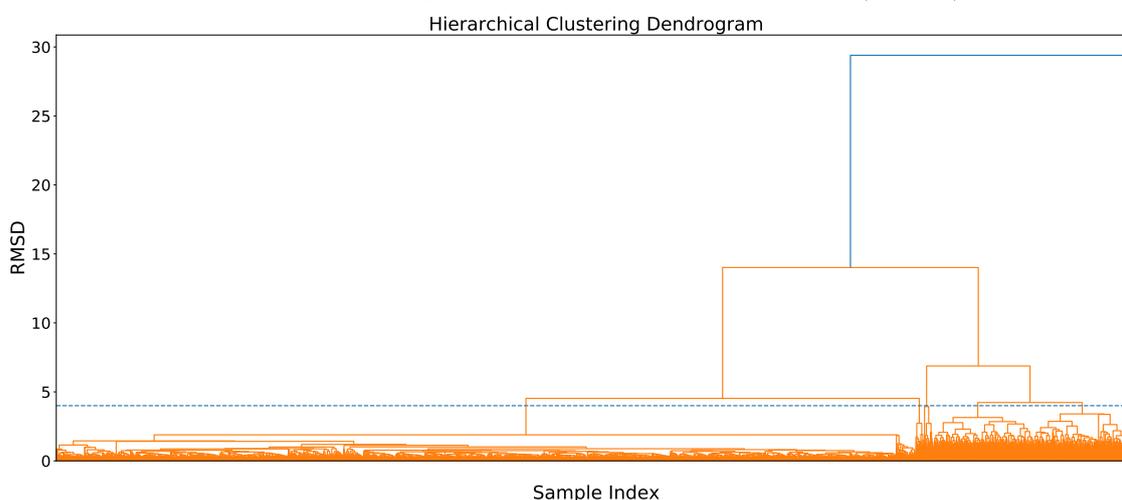
## 5.2 Simulação em meio solvente

Realizamos a solvatação de todos os aglomerados analisados até o momento ( $MSA \cdots H_2SO_4$ ,  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$  e  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ ) para verificar se eles possuem a capacidade de atrair as moléculas de água de uma região próxima. Essa característica é ne-

**Figura 5.9** - Gráfico da evolução das conformações do aglomerado  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ .



**Figura 5.10** - Dendrograma das conformações de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ .



cessária para determinarmos a atuação desses aglomerados como núcleos de condensação de nuvens. Novamente, como são vários aglomerados, pegamos algumas figuras representativas do comportamento de cada tipo de *cluster*. Realizamos as simulações com 100 moléculas de água, a uma densidade de  $0.1 \text{ g/cm}^3$  e as figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam a estrutura dos sistemas solvatados ao final de  $100 \times 10^3$  passos de simulação.

Podemos constatar que ocorre a condensação de água nos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$ . Em alguns casos ocorre a formação de microagregados de água no sistema, mas a região onde existe a presença dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  é onde ocorre a maior parte da nucleação das moléculas de água. Nesses sistemas, vemos que água interfere na interação dos aglomerados precursores, visto que algumas moléculas de água se posicionam entre as moléculas de MSA e  $H_2SO_4$ . Outra observação relevante é a distribuição que as moléculas de MSA e  $H_2SO_4$  têm em relação à água durante a formação da “gota”,

Figura 5.11 - Estrutura solvatada do sistemas  $MSA \cdots H_2SO_4$ .

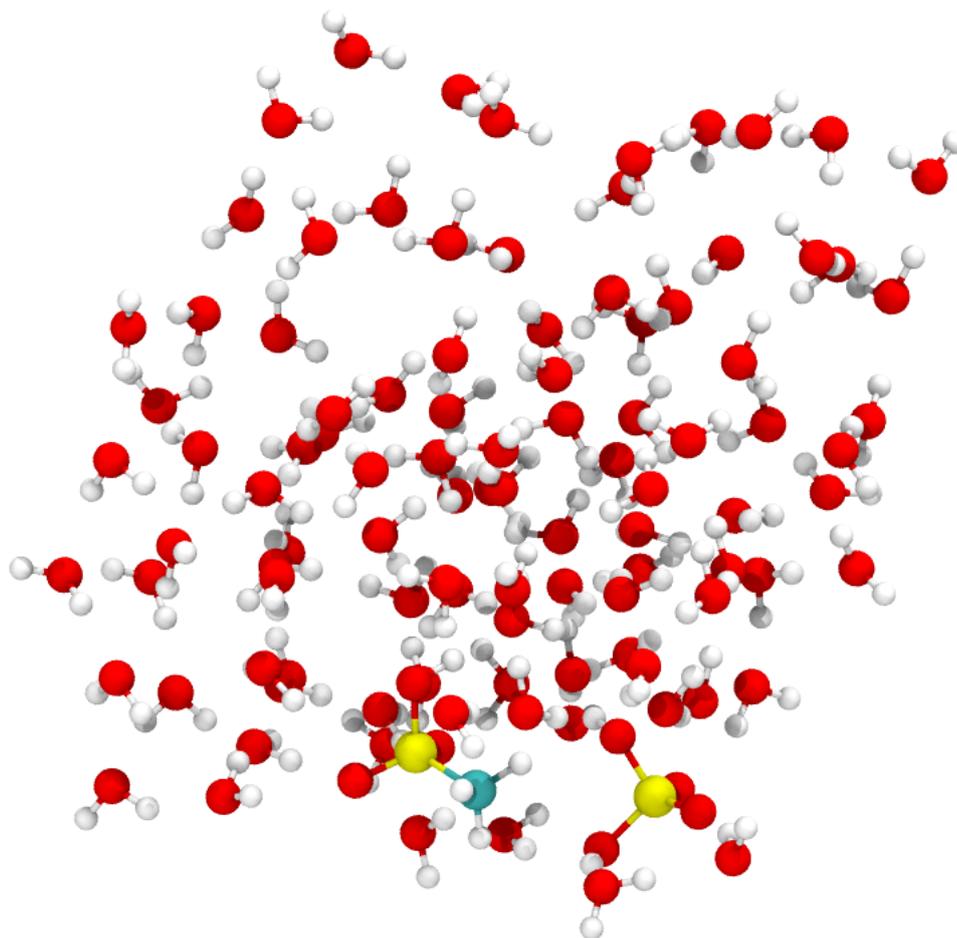
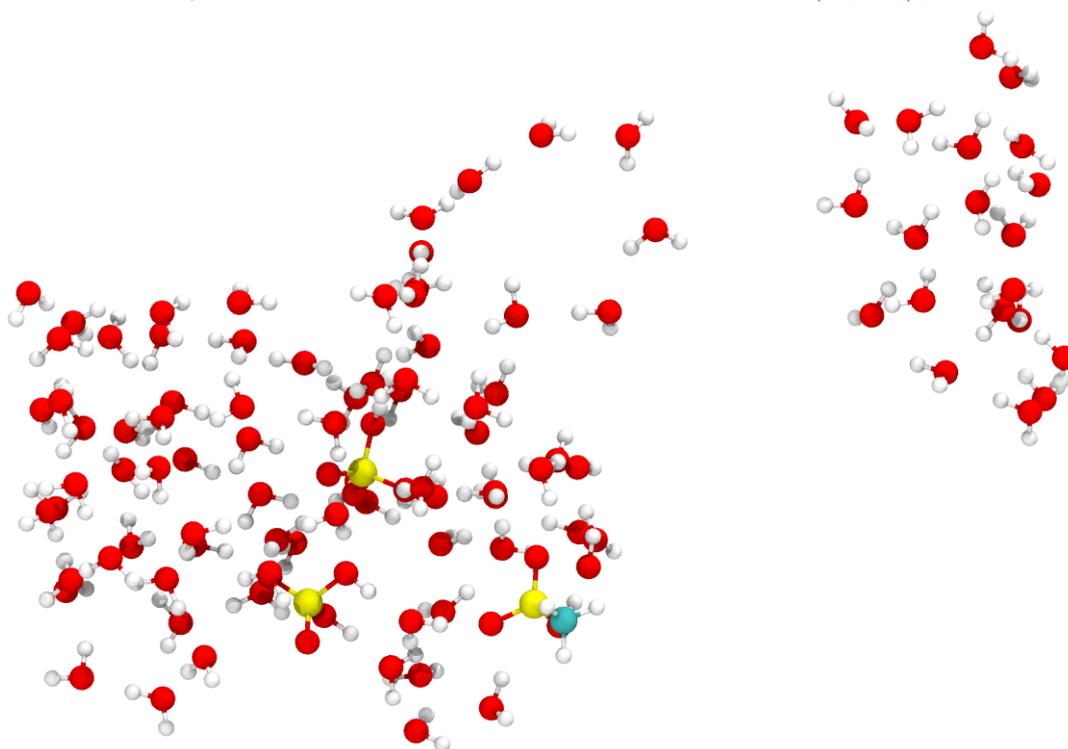
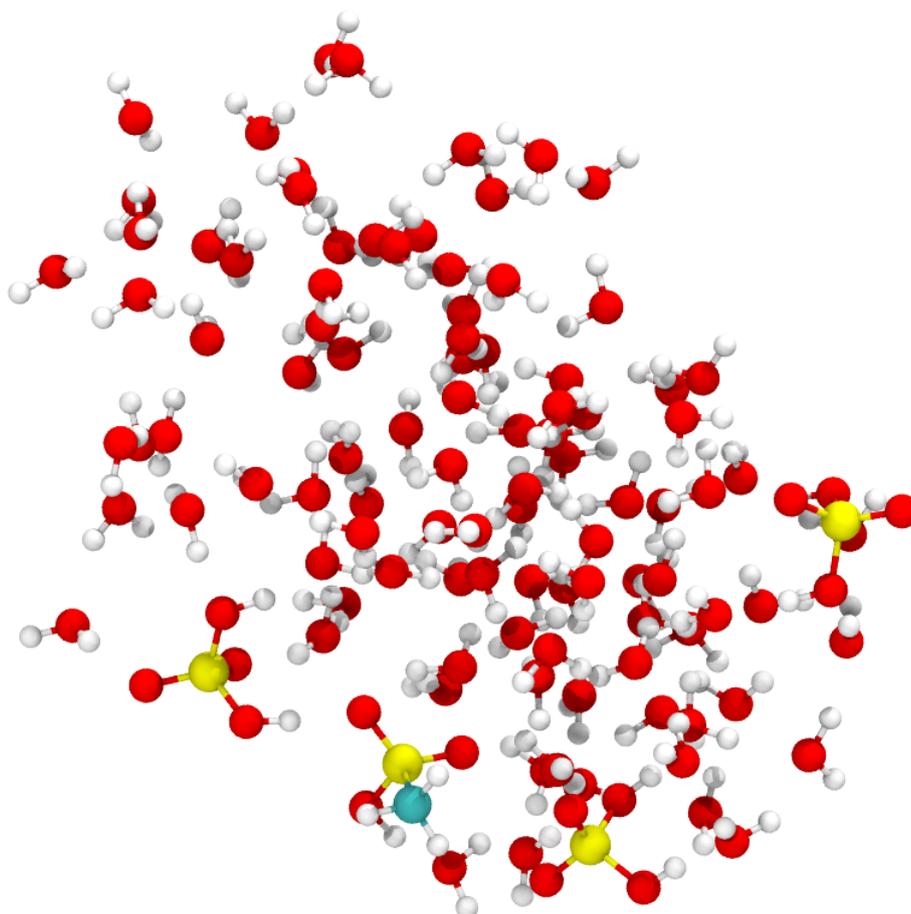


Figura 5.12 - Estrutura solvatada do sistemas  $MSA \cdots (H_2SO_4)_2$ .



**Figura 5.13** - Estrutura solvatada do sistemas  $MSA \cdots (H_2SO_4)_3$ .



indicando uma certa preferência delas em se posicionar na região da interface água-vapor, especialmente a molécula de MSA.

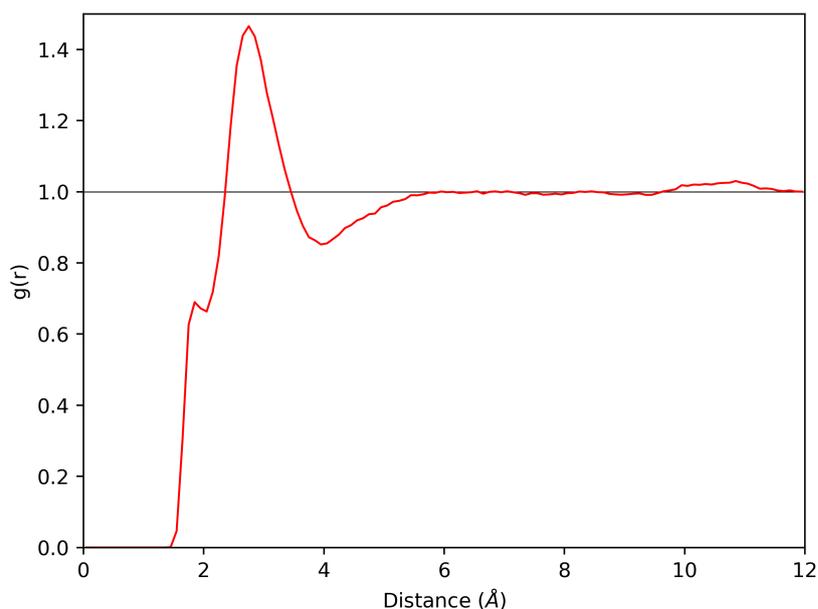
### 5.2.1 Ácido metanossulfônico em microagregados de água

Analisamos também a hidratação da molécula de MSA, usando dinâmica de Born-Oppenheimer. O ácido metanossulfônico possui um  $pK_a = -1.9$ , sendo considerado um ácido forte e, portanto, na presença de água ele sofrerá ionização. Alguns trabalhos levantam a possibilidade de perda de próton por parte do MSA em diferentes sistemas, como foi observado por Lehtonen e colaboradores [125] no estudo do sistema MSA-Piridina, onde observou-se a transferência de próton quando o efeito solvente foi adicionado através do modelo PCM e também quando foram adicionadas moléculas de água explicitamente ( $MSA \cdots (H_2O)_n$ ,  $n=1,2$ ). Outra observação da desprotonação do MSA foi feita por Li e colaboradores, [126] onde foi realizada a otimização geométrica dos sistemas  $MSA \cdots (H_2O)_n$  ( $n=1-5$ ). Os cálculos foram realizados usando teoria do funcional de

densidade e teoria de perturbação de segunda ordem de Moller-Plesset, onde observam-se fortes ligações de hidrogênio entre o MSA e a água e, a partir de  $n=4$  moléculas de água, ocorre a desprotonação do ácido metanossulfônico. Chen e colaboradores [127] mostram, experimentalmente, através de espectroscopia Raman, a existência da forma dissociada do ácido metanossulfônico em uma mistura de MSA-água quando em baixas concentrações, enquanto que em razões de 1:1 a forma não dissociada do MSA é predominante. Por fim, Chen e colaboradores [128] mostraram a transferência de próton para os sistemas  $MSA \cdots X \cdots Y$ , onde X, Y = amônia, metilamina ou dimetilamina, através da análise dos comprimentos das ligações de hidrogênio formadas com o MSA, que apresentaram valores próximos de 1 Å.

Utilizamos o método MC para amostrar configurações do MSA em água. A figura 5.14 apresenta a função  $g(r)$  do MSA cercado por 1000 moléculas de água. Podemos observar na figura uma estrutura formada em aproximadamente 1.85 Å que indica a formação de ligações de hidrogênio entre MSA e água. A  $g(r)$  apresenta um pico centrado em 2.75 Å e um mínimo em 3.95 Å, representando a formação da primeira camada de solvatação desse sistema. A integração dessa região, de 0 a 3.95 Å, fornece um valor de 26 moléculas de água na primeira camada de solvatação.

**Figura 5.14** - Função de distribuição radial de mínima distância do MSA em água.



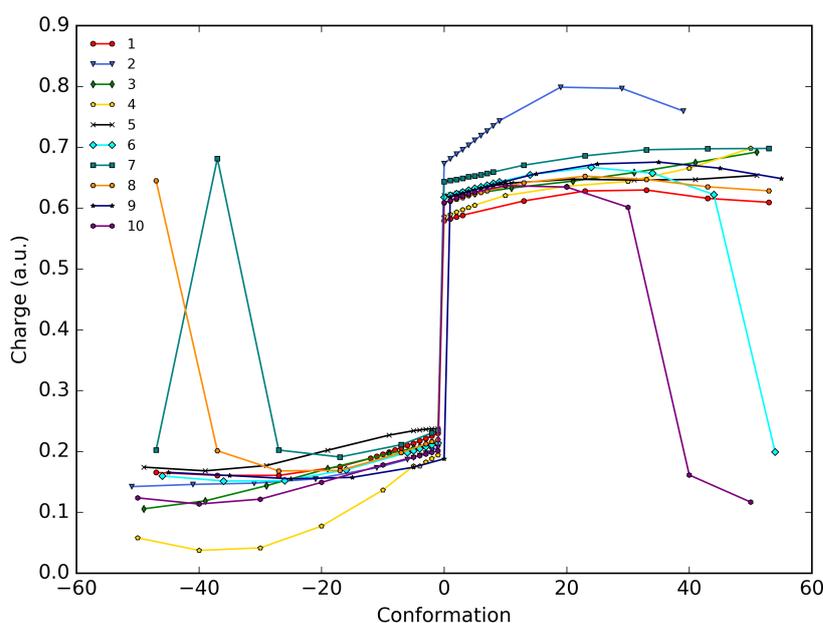
Escolhemos dez configurações obtidas do MC e utilizamos como ponto de partida para as simulações de BOMD. Dessa forma, buscamos obter um comportamento médio

das propriedades do sistema, durante o processo de desprotonação. A seguir estão apresentadas algumas das propriedades obtidas durante a transferência de próton do ácido metanossulfônico para a água.

Com as configurações geradas nas simulações de BOMD, analisamos a evolução do comprimento da ligação O-H do MSA até encontrarmos o momento em que ocorre a transferência de próton. Sabendo o momento aproximado em que a dissociação ocorre, extraímos as configurações em torno desse momento para calcular algumas propriedades eletrônicas através de cálculos de DFT. Todos os cálculos foram realizados para o ácido metanossulfônico junto da molécula de água aceitadora do  $H^+$ .

A figura 5.15 apresenta a carga parcial da molécula de água para diversas configurações durante o processo de transferência do próton. As configurações foram rotuladas de acordo com a posição do próton em relação ao MSA e a água e a conformação 0 representa o momento da perda de próton pelo MSA. As conformação com valor negativo são as conformações pré-ionização e as com valor positivo são pós-ionização. Podemos observar na figura 5.15 que existe um salto no valor de carga, que acontece na conformação 0, ele representa a carga adquirida pela molécula de água nesse processo. Ainda podemos notar a reincidência da protonação em algumas configurações (6, 7, 8 e 10) nesse intervalo analisado.

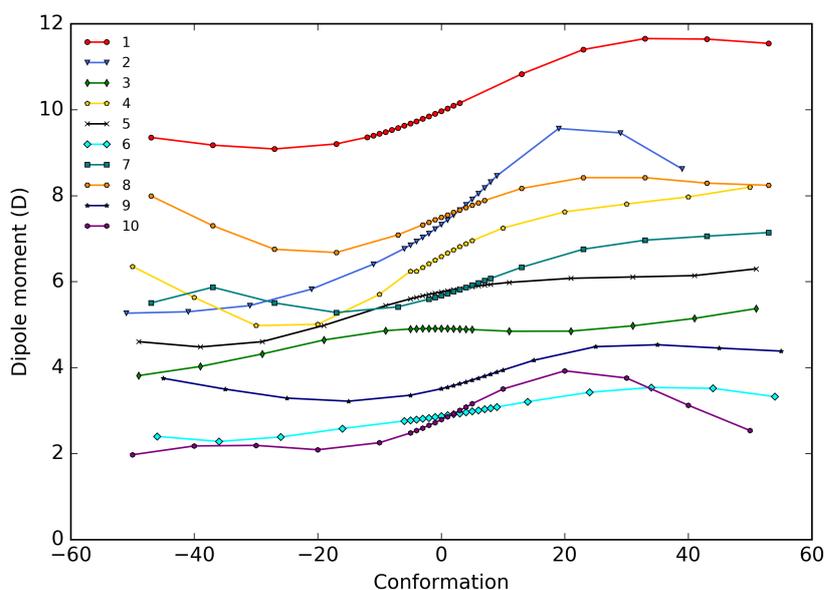
**Figura 5.15** - Gráfico da carga parcial da molécula de água para 10 configurações iniciais diferentes.



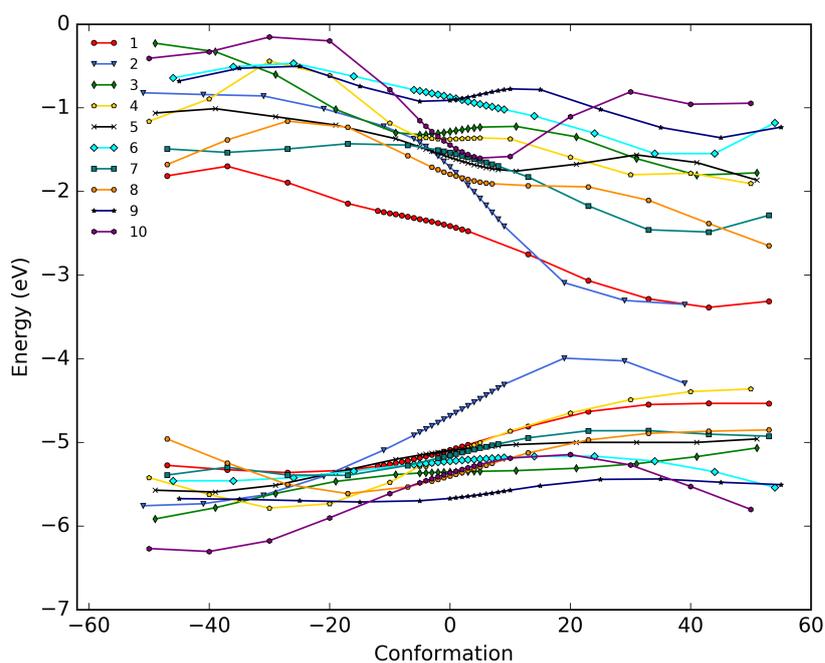
As figuras 5.16 e 5.17 apresentam o momento de dipolo e a energia das bandas

HOMO e LUMO do referido sistema. Em ambos os gráficos, observamos que as curvas seguem um comportamento bastante parecido. O momento de dipolo aumenta ao longo do processo de desprotonação e a diferença de energia entre as bandas HOMO e LUMO diminuem consideravelmente (por exemplo,  $\Delta E = -5.02$  eV antes do processo de desprotonação e  $\Delta E = -0.94$  eV no final, para a curva 2 em azul).

**Figura 5.16** - Evolução do momento de dipolo do sistema  $MSA \cdots H_2O$  para 10 configurações iniciais diferentes.

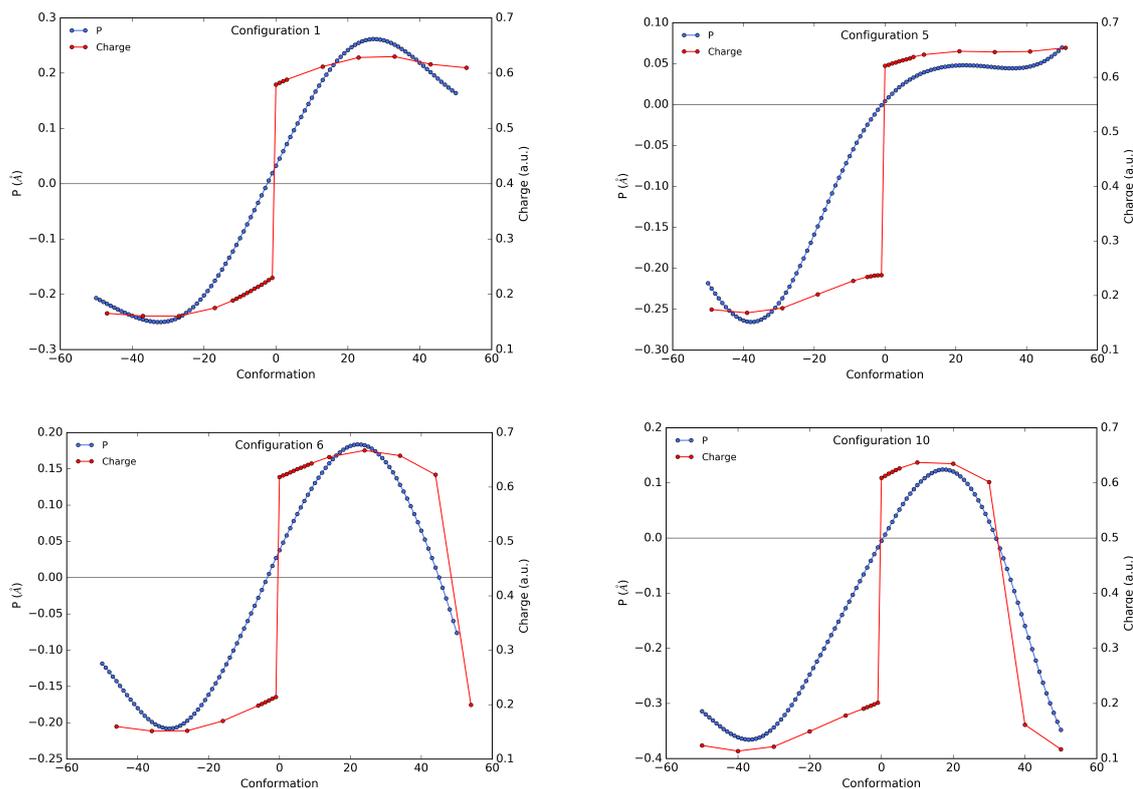


**Figura 5.17** - Energias das bandas HOMO e LUMO do sistema  $MSA - H_2O$  para as 10 configurações iniciais.



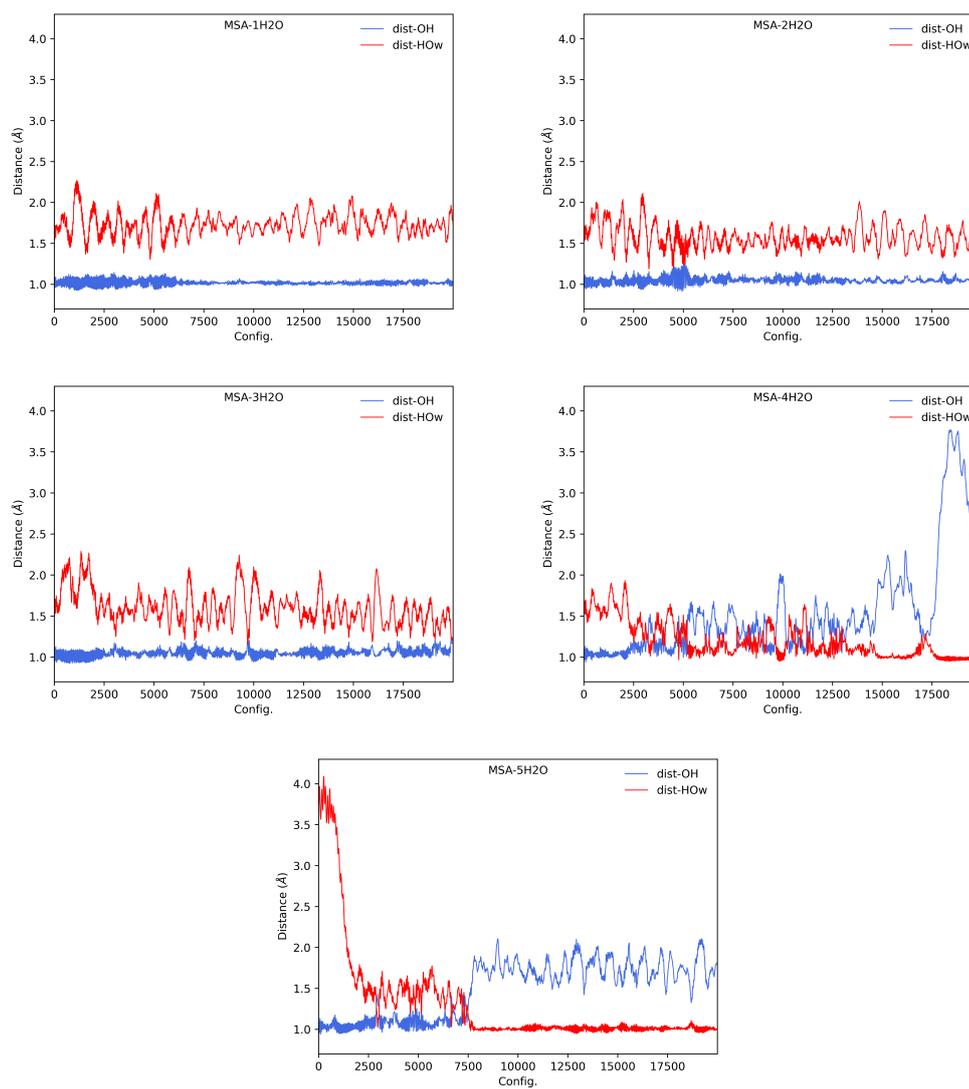
Por motivos de comparação, graficamos a carga parcial da molécula de água junto da diferença entre as distâncias O-H e  $O_W$ -H ( $P = d_{OH} - d_{O_W H}$ ) (figura 5.18), para algumas das simulações. É possível observar o comportamento análogo das duas curvas na maioria dos casos, bem como a reincidência da protonação em alguns deles.

**Figura 5.18** - Comparação entre o parâmetro P e a carga parcial da molécula de água para as 10 configurações iniciais.



Adicionalmente, foram realizadas simulações de BOMD variando o número de moléculas de água juntas do ácido metanossulfônico ( $MSA \cdots (H_2O)_n$ ,  $n = 1, 2, 3, 4$  e  $5$ ), onde foram analisadas as distâncias O-H e  $O_W$ -H durante  $20 \times 10^3$  passos de simulação. A figura 5.19 mostra essas distâncias e podemos ver que a partir de  $n = 4$  moléculas de água, ocorre a desprotonação do MSA, como havia sido observado por Li e colaboradores [126], através otimização geométrica. Com  $n = 2$  e  $3$  moléculas de água, as distâncias do próton para o MSA e para a água chegam a valores quase iguais, mas não ocorre a transferência. Para  $n = 4$  vemos que a transferência do próton entre o MSA e a água não ocorre de forma definitiva, mas fica acontecendo, de um para o outro, por quase toda a simulação.

**Figura 5.19** - Gráfico da distância  $OH$  e  $HO_W$  dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2O)_n$ ,  $n = 1-5$ .



---

# Interação de Aminoácidos com Água

---

*Neste capítulo são apresentados os resultados dos cálculos de energia livre de solvatação da glicina, alanina e valina. Os resultados das simulações de Monte Carlo e análise da distribuição desses aminoácidos no interior do solvente também são apresentados, bem como a análise das funções de distribuição radial de pares.*

## 6.1 Energia livre de solvatação

Desenvolvemos também uma análise das energias livres de solvatação de três aminoácidos, entre eles a glicina, alanina e valina. Esse trabalho tem sido realizado em colaboração com o grupo do professor Arnaldo Naves de Brito que realizaram medidas experimentais de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), com a técnica de *jet-cooling*, em diversas amostras de aminoácidos em gotas de água. Esses experimentos simulam como os núcleos de condensação de nuvens, nesse caso formado por aminoácidos, se distribuem no interior das gotas. As medidas foram feitas nos seguintes aminoácidos: glicina, alanina, valina, serina e treonina. Essas medidas serviram para determinar as energias livres de interface desses aminoácidos e foi constatado a seguinte ordem de maior preferência, desses aminoácidos, pela região de interface: valina, serina, alanina, treonina e glicina.

Realizamos simulações de Monte Carlo para calcular valores da energia livre de solvatação da glicina, alanina e valina e verificar como se dá distribuição deles no interior do solvente. Inicialmente fizemos o cálculo da variação da energia livre desaparecendo apenas a cadeia lateral da alanina, a fim de comparar com os dados experimentais en-

contrados na literatura e validar a escolha do campo de força. Os valores obtidos para cada variação do fator  $\lambda_i$  encontram-se na tabela 6.1. O valor da variação da energia livre encontrada foi de  $2.05 \text{ kcal/mol}$ , bastante próxima do valor experimental apresentado na literatura [129, 130], que é de  $1.94 \text{ kcal/mol}$ . Essa concordância indica a boa escolha do campo de força.

**Tabela 6.1** - Valores intermediários de  $\Delta G$  para cada umas das variações de  $q$ ,  $\varepsilon$  e  $\sigma$  e  $\Delta G_{total}$  do grupo lateral da alanina ( $CH_3$ ) em  $\text{kcal/mol}$  comparados ao valor experimental [129, 130].

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$	Exp.
1.00	0.75	-0.29	
0.75	0.50	-0.32	
0.50	0.25	-0.36	
0.25	0.01	-0.24	
Total ( $\epsilon$ )		-1.21	

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_j(\sigma)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$	
1.00	0.80	0.64	
0.80	0.60	0.50	
0.60	0.40	0.23	
0.40	0.20	0.00	
0.20	0.00	-0.01	
Total ( $\sigma$ )		1.36	

Total	$\Delta G$	2.05	1.94
-------	------------	------	------

As energias livres de solvatação da glicina, alanina e valina, obtidas nas simulações de FEP, encontram-se nas tabelas 6.2, 6.3 e 6.4, respectivamente. Os valores intermediários de energia livre, para cada variação de  $q$ ,  $\varepsilon$  e  $\sigma$ , estão apresentados no apêndice A. Os cálculos de energia livre foram realizados para uma molécula de aminoácido e 500 moléculas de água.

**Tabela 6.2** - Energia livre de solvatação da glicina, nas formas neutra (N) e zwitteriônica (Z), para interface (I) e bulk (B).

Glicina	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
NB	-5.69
NI	-6.25
ZB	-55.52
ZI	-48.95

As energias livres foram calculadas para os aminoácidos nas formas neutra e zwitteriônica, tanto em *bulk* (interior do solvente), quanto na interface. Os valores de energia livre indicam que em *bulk* e interface, os aminoácidos têm uma grande preferência de

**Tabela 6.3** - Energia livre de solvatação da alanina, nas formas neutra (N) e zwitteriônica (Z), para interface (I) e bulk (B).

Alanina	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
NB	-5.41
NI	-6.98
ZB	-57.67
ZI	-49.56

**Tabela 6.4** - Energia livre de solvatação da valina, nas formas neutra (N) e zwitteriônica (Z), para interface (I) e bulk (B).

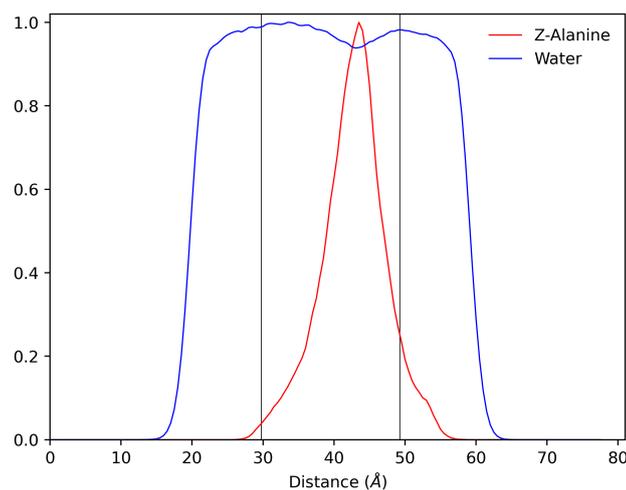
Valina	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
NB	-6.51
NI	-6.45
ZB	-56.97
ZI	-50.48

estarem na forma zwitteriônica. A diferença de energia livre entre as duas formas é de  $\Delta G_B(Z - N) = -50.9$  kcal/mol, em *bulk*, e de  $\Delta G_I(Z - N) = -43.1$  kcal/mol na interface (valores médios para os três aminoácidos), ou seja, nas duas regiões, a forma zwitteriônica é muito mais estável. Além disso, os valores indicam que os aminoácidos se concentram preferencialmente no interior do solvente. O valor encontrado para a alanina zwitteriônica em bulk é muito próxima do valor de -57.7 kcal/mol apresentado por Chang e colaboradores [130]. Com base nos valores de energia livre de interface, podemos organizar esses aminoácidos em relação à preferência pela interface como: valina, alanina e glicina, resultado esse que está de acordo com os dados experimentais. Esse é o resultado esperado, quando levamos em consideração o tamanho da cadeia lateral de cada um desses aminoácidos e a hidrofobicidade delas.

Para entender como os aminoácidos se distribuem e interagem no interior do solvente, fizemos a análise da distribuição dos aminoácidos no eixo z da caixa de simulação, onde foi adicionada uma região de vácuo de aproximadamente 12 Å abaixo e acima da solução. Foram usadas 10 moléculas do aminoácido e 2000 moléculas de água em uma caixa de simulação retangular, com lados nos eixos x e y de 39.9 Å e no eixo z esse valor foi dobrado (78.8 Å), gerando a interface água-vácuo. As figuras 6.1, 6.2 e 6.3 apresentam as distribuições da alanina, glicina e valina, respectivamente. Podemos notar, nas figuras, que os três aminoácidos se concentram no interior do solvente, entretanto tanto na glicina, quanto na valina, existe uma distribuição próximo à superfície. Consideramos a interface como uma região de 10 Å em torno da posição de meia altura da distribuição da água (as

linhas verticais, na cor preta, presentes nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3 delimitam essa região) e integramos a curva referente aos aminoácidos nesse intervalo para obtermos a quantidade de moléculas de aminoácido presentes nessa região. Os valores, em porcentagem, da distribuição dos aminoácidos na interface se encontram na tabela 6.5.

**Figura 6.1** - Distribuição da alanina zwitteriônica no eixo z da caixa de simulação. As linhas pretas verticais indicam a região interna do solvente considerada como interface.



**Figura 6.2** - Distribuição da glicina zwitteriônica no eixo z da caixa de simulação. As linhas pretas verticais indicam a região interna do solvente considerada como interface.

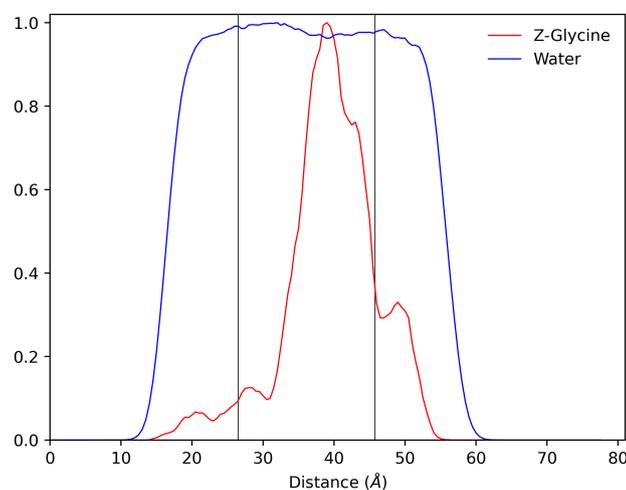
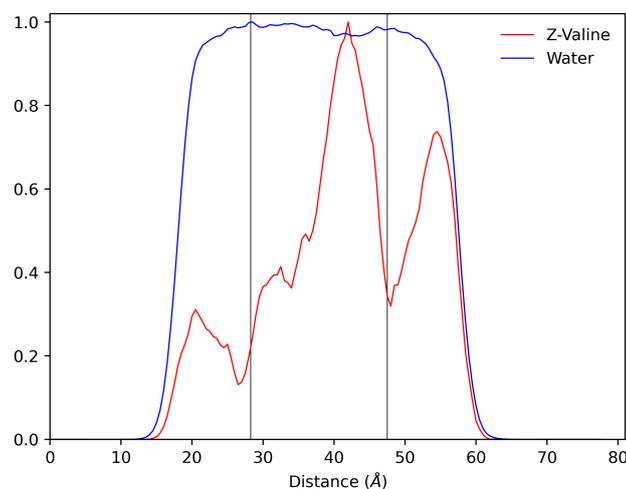


Tabela 6.5 - Distribuição dos aminoácidos no eixo z da caixa de simulação.

	Total
Alanine	0.09
Glycine	0.20
Valine	0.43

**Figura 6.3** - Distribuição da valina zwitteriônica no eixo z da caixa de simulação. As linhas pretas verticais indicam a região interna do solvente considerada como interface.

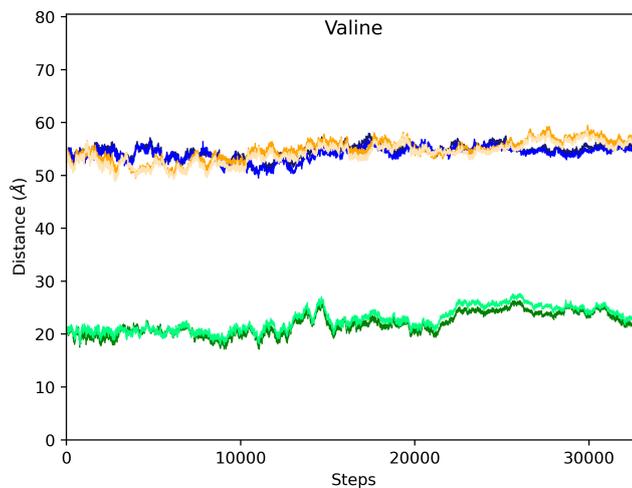


Como podemos ver, existe uma diferença considerável na distribuição de cada aminoácido dentro da solução quando levamos em conta uma maior concentração de aminoácidos do que a usada no cálculo da energia livre. A valina possui a maior concentração na interface (43%), enquanto a glicina possui uma quantidade intermediária (20%) e a alanina praticamente não se concentra na interface (9%). Esses valores não concordam completamente com as medidas experimentais, exceto para a valina, que tanto nas nossas simulações, quanto nas medidas experimentais, possui a maior concentração na interface água-vapor.

Buscamos verificar também se, nessa distribuição, havia uma orientação preferencial dos aminoácidos em relação à interface. Portanto, graficamos as posições do carbono alfa e do carbono do grupo ácido durante a todos os passos da simulação, a fim de verificar se há uma orientação preferencial dos oxigênios ou do grupo lateral dos aminoácidos em relação ao *bulk* ou interface. Como visto na tabela 6.5, a valina possui a maior porcentagem de moléculas na interface, portanto, para uma melhor visualização, selecionamos apenas três das moléculas de alanina que permaneceram na região da interface durante toda a simulação e mostramos, na figura 6.4, as posições relativas dos carbonos.

As cores mais escuras representam o  $C_{\alpha}$  e as cores claras o  $C_{\text{ácido}}$ . Pode-se observar que, apesar de haver uma maior ocorrência do  $C_{\text{ácido}}$  apontando para a região do *bulk*, a separação entre as curvas muito é pequena quando comparada ao comprimento da ligação  $C_{\alpha} - C_{\text{ácido}}$  ( $\sim 1.6 \text{ \AA}$ ). Isso nos leva a acreditar que eles não possuem uma organização preferencial em relação à interface e que eles encontram-se praticamente no mesmo plano.

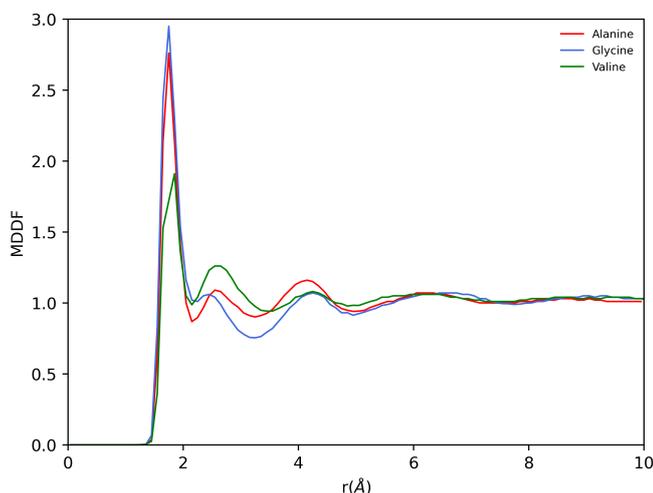
**Figura 6.4** - Orientação do  $C_\alpha$  e  $C_{\text{ácido}}$  da valina zwitteriônica em relação à interface, usando a posição de três solutos que permanecem na região da interface durante toda a simulação.



No apêndice A, apresentamos os gráficos completos com as curvas de todos os dez solutos para cada um dos aminoácidos.

Fizemos a análise das funções de distribuição de mínima distância (MDDF) entre os aminoácidos e as moléculas de água. A figura 6.5 apresenta as MDDF dos três aminoácidos.

**Figura 6.5** - Função de distribuição de mínima distância (MDDF) entre os aminoácidos e as moléculas de água.



Podemos observar que as curvas apresentam um primeiro mínimo em  $2.15 \text{ \AA}$ , que indica a primeira camada de solvatação. A integração dessas curvas, até  $2.15 \text{ \AA}$ , nos fornecem um número aproximado de 8 moléculas de água na primeira camada de solvatação para os três aminoácidos.

As figuras 6.6, 6.7 e 6.8, apresentam as  $g(r)$  entre os átomos de oxigênio e nitro-

gênio dos aminoácidos e o oxigênio e hidrogênio das moléculas de água ( $O_W$  e  $H_W$ ). Os aminoácidos na forma zwitteriônica podem atuar como receptores de próton na ligação de hidrogênio através dos dois oxigênios do grupo  $COO^-$  (figura [a]) e também como doadores de próton através do grupo  $NH_3^+$  (figura [b]).

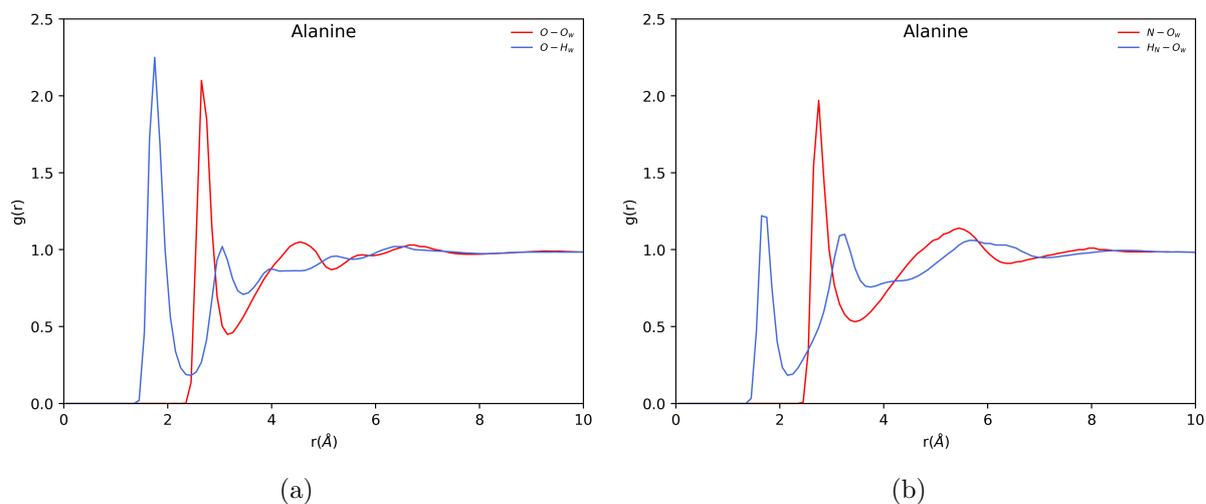
Na figura 6.6 (a) temos as  $g(r)$   $O-O_W$  e  $O-H_W$ , com os mínimos em 3.15 Å e 2.45 Å, respectivamente. A integração desses picos resulta em 2.6 e 1.3 ligações de hidrogênio, em média. Na figura 6.6 (b), temos as  $g(r)$  com mínimos em 3.45 Å e 2.15 Å para as ligações  $N-O_W$  e  $H_N-O_W$ , respectivamente. A integração desses picos resultam na formação média de 3.4 e 0.6 ligações de hidrogênio, respectivamente.

Na figura 6.7 (a), referente à glicina, os picos possuem seu primeiro mínimo em 3.15 Å e 2.45 Å e a integração deles resulta na formação média de 2.6 e 1.3 ligações de hidrogênio, respectivamente. Enquanto que na figura 6.7 (b), os mínimos se encontram em 3.45 Å e 2.25 Å e a integração deles resulta na formação de 3.7 e 0.6 ligações de hidrogênio.

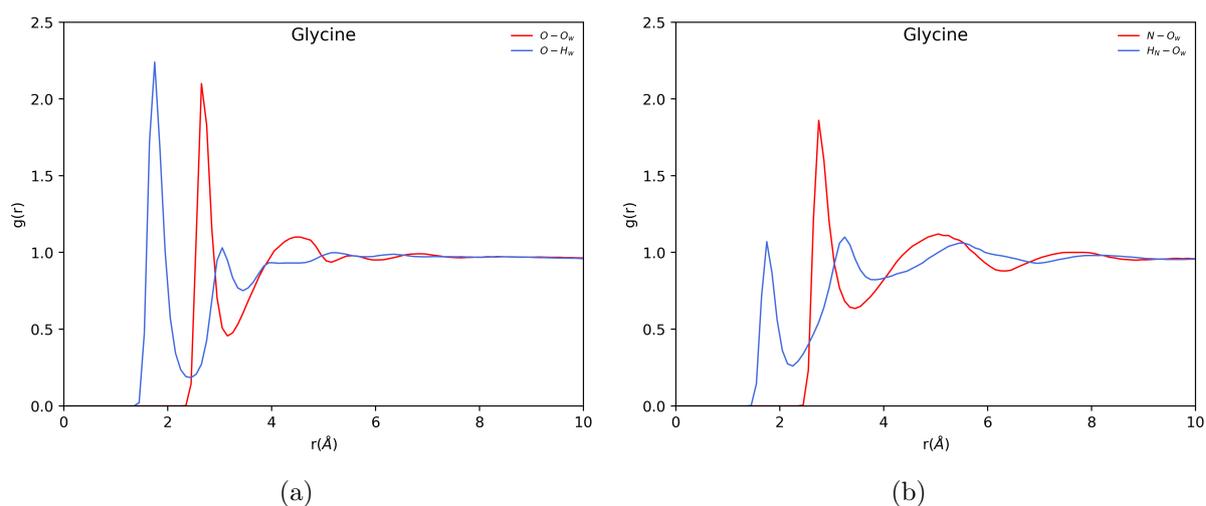
A figura 6.8 (a) apresenta as  $g(r)$  da valina, com mínimos em 3.15 Å e 2.45 Å cuja integração resulta na formação de 2.6 e 1.3 ligações de hidrogênio, respectivamente. A figura 6.8 (b), possui mínimos em 3.45 Å e 2.25 Å e a integração fornece 3.5 e 0.7 ligações de hidrogênio formadas.

Verificamos também a  $g(r)$  soluto-soluto, para ver como se dava a interação entre os aminoácidos dentro da solução, entretanto, as integrais das funções  $g(r)$  para esses casos deram valores próximos de zero, indicando que não há formação de ligações de hidrogênio aminoácido-aminoácido.

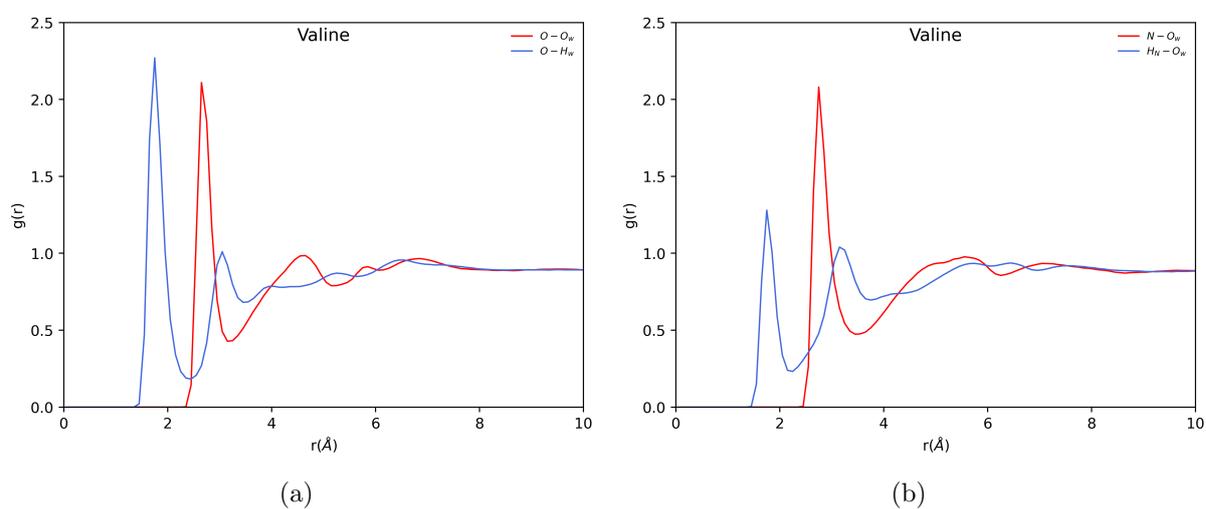
**Figura 6.6** - Função de distribuição radial de pares entre a alanina e as moléculas de água. Os termos  $O_W$  e  $H_W$  se referem aos átomos, respectivos, da água.



**Figura 6.7** - Função de distribuição radial de pares entre a glicina e as moléculas de água. Os termos  $O_W$  e  $H_W$  se referem aos átomos, respectivos, da água.



**Figura 6.8** - Função de distribuição radial de pares entre a valina e as moléculas de água. Os termos  $O_W$  e  $H_W$  se referem aos átomos, respectivos, da água.



---

## Considerações Finais

---

As grandes e frequentes mudanças climáticas que ocorrem ao redor do mundo preocupam cada vez mais a sociedade e incentivam a comunidade científica a buscar um entendimento sobre as suas causas. Atualmente, as alterações no padrão de cobertura e precipitação de nuvens promovidas pela presença dos aerossóis na atmosfera são reconhecidas como um fator importante, inclusive na dinâmica de circulação atmosférica. Há um consenso que a formação de aerossóis atmosféricos se inicia a partir das interações entre moléculas presentes na atmosfera e que são conhecidas como precursores atmosféricos de nucleação. Essas moléculas formam aglomerados moleculares estabilizados por ligações de hidrogênio e gradualmente aumentam de tamanho, dando origem a novas partículas na atmosfera. Porém, ainda existem dúvidas sobre a composição química exata desses aglomerados moleculares, a natureza das ligações intermoleculares e as contribuições de diferentes componentes, principalmente de moléculas orgânicas, no fortalecimento e crescimento desses aglomerados.

Neste trabalho, ferramentas teóricas, tais como cálculos quânticos, simulação *ab initio* e simulação clássica foram utilizados para investigar as interações de MSA, glicina, alanina e valina com alguns precursores atmosféricos de nucleação, entre eles o  $H_2SO_4$  e  $H_2O$ . O trabalho foi desenvolvido em três partes - primeiro, analisamos as propriedades de aglomerados de MSA e  $H_2SO_4$ , em fase gasosa, utilizando modelos baseados em DFT, depois, analisamos o comportamento desses aglomerados na presença de moléculas de água, o que é importante na formação de núcleos de condensação de nuvens e, por fim, procuramos analisar a distribuição no interior do solvente e a energia livre de solvatação da glicina, alanina e valina.

A interação de MSA com aglomerados binários e ternários já formados de  $H_2SO_4$ ,

levaram à formação dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ), estabilizados por diferentes redes de ligação de hidrogênio intermoleculares. Todas as ligações formadas nos aglomerados são do tipo  $O - H \cdots O$ , onde tanto o MSA, quanto o  $H_2SO_4$ , atuam como doadores e aceptores de próton simultaneamente. Em alguns aglomerados foi observada a formação de ligações de hidrogênio bastante curtas, variando entre 1.32 Å - 1.42 Å.

A análise das energias de ligação dos aglomerados de  $H_2SO_4$  e dos aglomerados mistos  $MSA/H_2SO_4$  indicam que o MSA de fato traz estabilidade adicional para a formação desses aglomerados moleculares. As variações da energia livre de Gibbs em temperaturas e pressões mais baixas em maiores altitudes da troposfera indicam o aumento da estabilidade energética dos aglomerados de  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$ , favorecendo ainda mais a formação desses aglomerados. A mudança nas propriedades eletrônicas, como momento de dipolo, polarizabilidade média e anisotropia de polarizabilidade, demonstram que a intensidade dos parâmetros de Rayleigh de espalhamento elástico da luz aumenta consideravelmente quando a luz interage com os aglomerados, característica importante dos aerossóis, influenciando a visibilidade atmosférica. A análise topológica, via QTAIM, mostra que a maior parte das interações intermoleculares se enquadram nos critérios de ligação de hidrogênio padrão, mas aquelas que foram observadas terem comprimentos abaixo de 1.42 Å, se enquadram na categoria muito forte. As análises de IR indicaram uma boa concordância nas frequências vibracionais obtidas dos cálculos teóricos em comparação com os dados experimentais presentes na literatura. Observamos que, em todos os aglomerados, os modos de estiramento O-H sofrem um grande deslocamento para o vermelho, com um deslocamento máximo de  $1657 \text{ cm}^{-1}$ , isso é devido à formação das ligações de hidrogênio. Da mesma forma, as intensidades absorção sofrem um grande aumento, indicando a maior capacidade de absorção na região dos modos de vibração dos grupos OH.

As simulações de Monte Carlo, junto da análise de *cluster*, indicaram que as conformações dos aglomerados  $MSA \cdots (H_2SO_4)_n$  obtidas de mecânica quântica são termodinamicamente favoráveis. A solvatação dos aglomerados de MSA e  $H_2SO_4$ , usando o método de Monte Carlo, demonstrou a capacidade desses aglomerados em condensar água em sua superfície e também indicou uma preferência dessas moléculas se posicionarem na região de interface ar-água. Além disso, a simulação de dinâmica *ab initio* indicou que, na presença de um número mínimo de quatro moléculas de água, o MSA encontra-se na forma

desprotonada.

O cálculo da energia livre de solvatação dos aminoácidos indicou que a forma zwitteriônica deles é muito mais estável do que a forma neutra em qualquer uma das regiões do solvente. A diferença das energias livres, entre as formas neutra e zwitteriônica, foi de, em média, -50.9 kcal/mol e -43.1 kcal/mol para a região de *bulk* e interface, respectivamente. Pela análise da distribuição desses aminoácidos no interior do solvente, foi possível observarmos que existe uma diferença da distribuição desses três aminoácidos. A valina foi o aminoácido que mostrou maior porcentagem de moléculas na interface ar-água com 43%, seguida pela glicina com 20% e por último a alanina com 9%. Esses dados foram comparados com os valores de energia livre de interface desses aminoácidos, obtidos por colaboradores experimentais, onde encontramos divergência na distribuição da glicina e alanina. Os experimentos indicam que haja maior presença na superfície pela valina, seguida da alanina e por último a glicina.

Vimos que os sistemas estudados neste trabalho apresentam grande potencial de participação na formação dos aerossóis atmosféricos. Sabendo da presença destes compostos na atmosfera, mostramos como eles interagem e se estruturam, a capacidade que eles têm em formarem aglomerados estáveis e como um ácido orgânico, neste caso o MSA, adiciona estabilidade aos aglomerados através da formação de ligações de hidrogênio e, o que parece, o início de um processo de transferência de próton. Observamos que algumas condições atmosféricas podem favorecer ou não a formação e estabilidade dos sistemas moleculares. Esperamos que os estudos realizados neste trabalho sejam de alguma ajuda e forneçam algum conhecimento a mais da interação de aglomerados moleculares no contexto da formação de aerossóis atmosféricos e nucleação de nuvens. E que mostre a capacidade que as ferramentas teóricas utilizadas têm na descrição das propriedades moleculares, em situações que pode ser difícil de verificar experimentalmente.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] M. Shiraiwa, K. Selzle, and U. Pöschl. Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins. *Free Radical Research*, 46(8):927–939, 2012.
- [2] T. F. Stocker, D. Qin, G-K Plattner, Melinda M. B. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P. M. Midgley. Climate change 2013: The physical science basis. contribution of working group I to the fifth assessment report of IPCC the intergovernmental panel on climate change. 2014.
- [3] V. F. McNeill. Atmospheric aerosols: clouds, chemistry, and climate. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 8:427–444, 2017.
- [4] M. Shiraiwa, K. Ueda, A. Pozzer, G. Lammel, C. J. Kampf, A. Fushimi, S. Enami, A. M. Arangio, J. Frohlich-Nowoisky, Y. Fujitani, et al. Aerosol health effects from molecular to global scales. *Environmental Science & Technology*, 51(23):13545–13567, 2017.
- [5] Q. Bian, S. H. Jathar, J. K. Kodros, K. C. Barsanti, L. E. Hatch, A. A. May, S. M. Kreidenweis, and J. R. Pierce. Secondary organic aerosol formation in biomass-burning plumes: theoretical analysis of lab studies and ambient plumes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(8):5459–5475, 2017.
- [6] J. Wang, J. E. Shilling, J. Liu, A. Zelenyuk, D. M. Bell, M. D. Petters, R. Thalman, F. Mei, R. A. Zaveri, and G. Zheng. Cloud droplet activation of secondary organic aerosol is mainly controlled by molecular weight, not water solubility. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(2):941–954, 2019.

- [7] J. Elm. Toward a holistic understanding of the formation and growth of atmospheric molecular clusters: A quantum machine learning perspective. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(4):895–902, 2020.
- [8] T. K. V. Nguyen, Q. Zhang, J. L. Jimenez, M. Pike, and A. G. Carlton. Liquid water: Ubiquitous contributor to aerosol mass. *Environmental Science & Technology Letters*, 3(7):257–263, 2016.
- [9] A. Roy, A. Chatterjee, C. Sarkar, S. K. Das, S. K. Ghosh, and S. Raha. A study on aerosol-cloud condensation nuclei (ccn) activation over eastern himalaya in india. *Atmospheric Research*, 189:69–81, 2017.
- [10] J. C. Kuniyal and R. P. Guleria. The current state of aerosol-radiation interactions: a mini review. *Journal of Aerosol Science*, 130:45–54, 2019.
- [11] N. Myllys, T. Olenius, T. Kurtén, H. Vehkamäki, I. Riipinen, and J. Elm. Effect of bisulfate, ammonia, and ammonium on the clustering of organic acids and sulfuric acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(25):4812–4824, 2017.
- [12] J. Xu, V. Perraud, B. J. Finlayson-Pitts, and R. B. Gerber. Uptake of water by an acid–base nanoparticle: theoretical and experimental studies of the methanesulfonic acid–methylamine system. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(34):22249–22259, 2018.
- [13] J. Shen, H-B Xie, J. Elm, F. Ma, J. Chen, and H. Vehkamäki. Methanesulfonic acid-driven new particle formation enhanced by monoethanolamine: A computational study. *Environmental science & technology*, 53(24):14387–14397, 2019.
- [14] C. Pöhlker, K. T. Wiedemann, B. Sinha, M. Shiraiwa, S. S. Gunthe, M. Smith, H. Su, P. Artaxo, Q. Chen, Y. Cheng, et al. Biogenic potassium salt particles as seeds for secondary organic aerosol in the amazon. *Science*, 337(6098):1075–1078, 2012.
- [15] S. Gilardoni, E. Vignati, E. Marmer, F. Cavalli, C. Belis, V. Gianelle, A. Loureiro, and P. Artaxo. Sources of carbonaceous aerosol in the amazon basin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(6):2747–2764, 2011.

- [16] M. O. Andreae, P. Artaxo, V. Beck, M. Bela, S. Freitas, C. Gerbig, K. Longo, J. W. Munger, K. T. Wiedemann, and S. C. Wofsy. Carbon monoxide and related trace gases and aerosols over the amazon basin during the wet and dry seasons. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(13):6041–6065, 2012.
- [17] M. O. Andreae, A. Afchine, R. Albrecht, B. A.m Holanda, P. Artaxo, H. M. J. Barbosa, S. Borrmann, M. A. Cecchini, A. Costa, M. Dollner, et al. Aerosol characteristics and particle production in the upper troposphere over the amazon basin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(2):921–961, 2018.
- [18] A. M. Yáñez-Serrano, E. Bourtsoukidis, E. G. Alves, M. Bauwens, T. Stavrou, J. Llusià, I. Filella, A. Guenther, J. Williams, P. Artaxo, et al. Amazonian biogenic volatile organic compounds under global change. *Global Change Biology*, 26(9):4722–4751, 2020.
- [19] S. Chakraborty, B. Guan, D. E. Waliser, A. M. da Silva, S. Uluatam, and P. Hess. Extending the atmospheric river concept to aerosols: Climate and air quality impacts. *Geophysical Research Letters*, 48(9):e2020GL091827, 2021.
- [20] J. Almeida, S. Schobesberger, A. Kürten, I. K. Ortega, O. Kupiainen-Määttä, A. P. Praplan, A. Adamov, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, et al. Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere. *Nature*, 502(7471):359–363, 2013.
- [21] N. Bork, J. Elm, T. Olenius, and H. Vehkamäki. Methane sulfonic acid-enhanced formation of molecular clusters of sulfuric acid and dimethyl amine. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(22):12023–12030, 2014.
- [22] M. L. Dawson, M. E. Varner, V. Perraud, M. J. Ezell, J. Wilson, A. Zelenyuk, R. B. Gerber, and B. J. Finlayson-Pitts. Amine–amine exchange in aminium–methanesulfonate aerosols. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(50):29431–29440, 2014.
- [23] J. Xu, B. J. Finlayson-Pitts, and R. B. Gerber. Proton transfer in mixed clusters of methanesulfonic acid, methylamine, and oxalic acid: Implications for atmospheric particle formation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(12):2377–2385, 2017.

- [24] F. Ma, Z. Ding, J. Elm, H-B Xie, Q. Yu, C. Liu, C. Li, Z. Fu, L. Zhang, and J. Chen. Atmospheric oxidation of piperazine initiated by ·cl: unexpected high nitrosamine yield. *Environmental Science & Technology*, 52(17):9801–9809, 2018.
- [25] J. V. Kildgaard, K. V. Mikkelsen, M. Bilde, and J. Elm. Hydration of atmospheric molecular clusters ii: Organic acid–water clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(43):8549–8556, 2018.
- [26] J. V. Kildgaard, K. V. Mikkelsen, M. Bilde, and J. Elm. Hydration of atmospheric molecular clusters: A new method for systematic configurational sampling. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(22):5026–5036, 2018.
- [27] N. Myllys, T. Ponkkonen, M. Passananti, J. Elm, H. Vehkamäki, and T. Olenius. Guanidine: A highly efficient stabilizer in atmospheric new-particle formation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(20):4717–4729, 2018.
- [28] C-X Xu, S. Jiang, Y-R Liu, Y-J Feng, Z-H Wang, T. Huang, Y. Zhao, J. Li, and W. Huang. Formation of atmospheric molecular clusters of methanesulfonic acid–diethylamine complex and its atmospheric significance. *Atmospheric Environment*, 226:117404, 2020.
- [29] M. Kulmala. Dynamical atmospheric cluster model. *Atmospheric Research*, 98(2-4):201–206, 2010.
- [30] H. Vehkamäki and I. Riipinen. Thermodynamics and kinetics of atmospheric aerosol particle formation and growth. *Chemical Society Reviews*, 41(15):5160–5173, 2012.
- [31] M. J. McGrath, T. Olenius, I. K. Ortega, V. Loukonen, P. Paasonen, T. Kurtén, M. Kulmala, and H. Vehkamäki. Atmospheric cluster dynamics code: a flexible method for solution of the birth-death equations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(5):2345–2355, 2012.
- [32] H. Chen, M. E. Varner, R. B. Gerber, and B. J. Finlayson-Pitts. Reactions of methanesulfonic acid with amines and ammonia as a source of new particles in air. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(8):1526–1536, 2016.
- [33] H. Zhao, X. Jiang, and L. Du. Contribution of methane sulfonic acid to new particle formation in the atmosphere. *Chemosphere*, 174:689–699, 2017.

- [34] V. Perraud, X. Li, J. Jiang, B. J. Finlayson-Pitts, and J. N. Smith. Size-resolved chemical composition of sub-20 nm particles from methanesulfonic acid reactions with methylamine and ammonia. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(7):1182–1194, 2020.
- [35] V-M Kerminen, M. Aurela, R. E. Hillamo, and A. Virkkula. Formation of particulate msa: Deductions from size distribution measurements in the finnish arctic. *Tellus B*, 49(2):159–171, 1997.
- [36] V. Ricard, J-L Jaffrezo, V-M Kerminen, R. E. Hillamo, K. Teinilä, and W. Maenhaut. Size distributions and modal parameters of aerosol constituents in northern finland during the european arctic aerosol study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D14):AAC-4, 2002.
- [37] T. Yli-Tuomi, L. Venditte, P. K. Hopke, M. S. Basunia, S. Landsberger, Y. Viisanen, and J. Paatero. Composition of the finnish arctic aerosol: collection and analysis of historic filter samples. *Atmospheric Environment*, 37(17):2355–2364, 2003.
- [38] B. Davison, C. O’ dowd, C. N. Hewitt, M. H. Smith, R. M. Harrison, D. A. Peel, E. Wolf, R. Mulvaney, M. Schwikowski, and U. Baltenspergert. Dimethyl sulfide and its oxidation products in the atmosphere of the atlantic and southern oceans. *Atmospheric Environment*, 30(10-11):1895–1906, 1996.
- [39] G. P. Ayers, J. P. Ivey, and R. W. Gillett. Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulphide, methanesulphonate and sulphate in marine air. *Nature*, 349(6308):404–406, 1991.
- [40] C. Le Quéré, O. Aumont, P. Monfray, and J. Orr. Propagation of climatic events on ocean stratification, marine biology, and CO<sub>2</sub>: Case studies over the 1979–1999 period. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(C12), 2003.
- [41] H. Berresheim, M. O. Andreae, G. P. Ayers, R. W. Gillett, J. T. Merrill, V. J. Davis, and W. L. Chameides. Airborne measurements of dimethylsulfide, sulfur dioxide, and aerosol ions over the southern ocean south of australia. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 10(3):341–370, 1990.

- [42] S. Decesari, S. Fuzzi, M. C. Facchini, M. Mircea, L. Emblico, F. Cavalli, W. Maenhaut, X. Chi, G. Schkolnik, A. Falkovich, et al. Characterization of the organic composition of aerosols from rondônia, brazil, during the Iba-smocc 2002 experiment and its representation through model compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(2):375–402, 2006.
- [43] H. Bardouki, H. Liakakou, C. Economou, J. Sciare, J. Smolík, V. Ždímal, K. Eleftheriadis, M. Lazaridis, C. Dye, and N. Mihalopoulos. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment*, 37(2):195–208, 2003.
- [44] C. E. Lund Myhre, B. D’Anna, F. M. Nicolaisen, and C. J. Nielsen. Properties of aqueous methanesulfonic acid: complex index of refraction and surface tension. *Applied Optics*, 43(12):2500–2509, 2004.
- [45] M. D. Gernon et al. Environmental benefits of methanesulfonic acid. comparative properties and advantages. *Green Chemistry*, 1(3):127–140, 1999.
- [46] S. C. Baker, D. P. Kelly, and J. C. Murrell. Microbial degradation of methanesulphonic acid: a missing link in the biogeochemical sulphur cycle. *Nature*, 350(6319):627–628, 1991.
- [47] M. O. Andreae. The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds. In *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, pages 331–362. Springer, 1986.
- [48] D. de Souza Gonçalves and P. Chaudhuri. Atmospherically relevant hydrogen-bonded interactions between methanesulfonic acid and h<sub>2</sub>so<sub>4</sub> clusters: A computational study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(52):11072–11085, 2020.
- [49] X. Li, T. Hede, Y.n Tu, C. Leck, and H. Ågren. Cloud droplet activation mechanisms of amino acid aerosol particles: insight from molecular dynamics simulations. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 65(1):20476, 2013.
- [50] E. Scalabrin, R. Zangrando, E. Barbaro, N. M. Kehrwald, J. Gabrieli, C. Barbante, and A. Gambaro. Amino acids in arctic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(21):10453–10463, 2012.

- [51] M. Feltracco, E. Barbaro, T. Kirchgeorg, A. Spolaor, C. Turetta, R. Zangrando, C. Barbante, and A. Gambaro. Free and combined l-and d-amino acids in arctic aerosol. *Chemosphere*, 220:412–421, 2019.
- [52] R-G Zhu, H-Y Xiao, L. Luo, H. Xiao, Z. Wen, Y. Zhu, X. Fang, Y. Pan, and Z. Chen. Measurement report: Hydrolyzed amino acids in fine and coarse atmospheric aerosol in nanchang, china: concentrations, compositions, sources and possible bacterial degradation state. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(4):2585–2600, 2021.
- [53] N. Triesch, M. van Pinxteren, M. Salter, C. Stolle, R. Pereira, P. Zieger, and H. Herrmann. Sea spray aerosol chamber study on selective transfer and enrichment of free and combined amino acids. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021.
- [54] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, 2012.
- [55] R. Friedman and P. Atkins. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford, 2005.
- [56] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864, 1964.
- [57] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [58] R. G. Parr and W. Yang. Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of quantum chemistry*. Springer, 1980.
- [59] N. H. Morgon and K. Coutinho. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [60] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1):57, 1930.
- [61] S. F. Boys. Electronic wave functions-i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063):542–554, 1950.
- [62] R. H. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople. Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 54(2):724–728, 1971.

- [63] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2):1007–1023, 1989.
- [64] S. F. Boys and F. J. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4):553–566, 1970.
- [65] R. F. W. Bader. Atoms in molecules: A quantum theory. *Oxford University Press*, 1990.
- [66] R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91(5):893–928, 1991.
- [67] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, and T. A. Keith. Theoretical definition of a functional group and the molecular orbital paradigm. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33(6):620–631, 1994.
- [68] P. L. A. Popelier, F. M. Aicken, and S. E. O’Brien. *Atoms in molecules*. Prentice Hall Manchester, 2000.
- [69] R. F. W. Bader. Everyman’s derivation of the theory of atoms in molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(32):7966–7972, 2007.
- [70] A. Becke. *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*. John Wiley & Sons, 2007.
- [71] A. Lakshmipriya, S. R. Chaudhari, A. Shahi, E. Arunan, and N. Suryaprakash. Three centered hydrogen bonds of the type C=O H(N)X-C in diphenyloxamide derivatives involving halogens and a rotating CF<sub>3</sub> group: NMR, QTAIM, NCI and NBO studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(11):7528–7536, 2015.
- [72] P. S. Kumar, V. Raghavendra, and V. Subramanian. Bader’s theory of atoms in molecules (aim) and its applications to chemical bonding. *Journal of Chemical Sciences*, 128(10):1527–1536, 2016.
- [73] P. L. A. Popelier. Quantum chemical topology. *The chemical bond II - 100 Years Old and Getting Stronger*, Springer, pages 71–117, 2016.

- [74] S. J. Grabowski. What is the covalency of hydrogen bonding? *Chemical Reviews*, 111(4):2597–2625, 2011.
- [75] M. S. Pavan, R. Pal, K. Nagarajan, and T. N. Guru Row. Characterization of interactions involving bromine in 2, 2-dibromo-2, 3-dihydroinden-1-one via experimental charge density analysis. *Crystal Growth & Design*, 14(11):5477–5485, 2014.
- [76] Y. Hirano, K. Takeda, and K. Miki. Charge-density analysis of an iron–sulfur protein at an ultra-high resolution of 0.48 Å. *Nature*, 534(7606):281–284, 2016.
- [77] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2017.
- [78] S. Esser. QTAIM and the interactive conception of chemical bonding. *The 26th Biennial Meeting of the Philosophy of Science Association*, 2018.
- [79] B. G. Oliveira. Teoria quântica de átomos em moléculas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 42, 2020.
- [80] A. B. Wanderley. *Análise teórica da topologia da densidade de carga eletrônica em sistemas periódicos tridimensionais*. PhD thesis, Universidade de São Paulo.
- [81] R. F. W. Bader, S. Johnson, T-H Tang, and P. L. A. Popelier. The electron pair. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(38):15398–15415, 1996.
- [82] X. Fradera, M. A. Austen, and R. F. W. Bader. The lewis model and beyond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(2):304–314, 1999.
- [83] J. Von Neumann and R. D. Richtmyer. Statistical methods in neutron diffusion. *LAMS-551*, 1947.
- [84] N. Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, 1949.
- [85] K. Coutinho. *Modelo Discreto de Solvente. Solvatocromismo no Espectro de Absorção Molecular*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 1998.
- [86] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.

- [87] W. K. Hastings. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika*, 57(1):97–109, 1970.
- [88] Andreï Markov. An example of statistical investigation of the text eugene onegin concerning the connection of samples in chains.
- [89] E. E. Fileti. *Implementação e aplicações do método Monte Carlo Reverso para líquidos homogêneos*. PhD thesis, 2000.
- [90] W. F. van Gunsteren, X. Daura, and A. E. Mark. Encyclopedia of computational chemistry. *Wiley New York*, 1998.
- [91] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 1987.
- [92] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier, 2002.
- [93] H. M. Cezar, S. Canuto, and K. Coutinho. A monte carlo program for molecular liquid simulation. *University of Sao Paulo*, 2013.
- [94] K. Coutinho. Modelagem molecular: Efeito do meio (solvente) em propriedades eletrônicas e estruturais. 2012.
- [95] D. Marx and J. Hutter. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [96] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, et al. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [97] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, et al. Gaussian 09 Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [98] T. A. Keith. Aimall (version 19.10.12). TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019.
- [99] A. D. Becke. Becke’s three parameter hybrid method using the LYP correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 98(492):5648–5652, 1993.

- [100] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Physical Review B*, 37(2):785–789, 1988.
- [101] Y. Zhao and D. G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1):215–241, 2008.
- [102] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives. Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45):11225–11236, 1996.
- [103] L. S. Dodda, I. Cabeza de Vaca, J. Tirado-Rives, and W. L. Jorgensen. Ligpargen web server: an automatic opls-aa parameter generator for organic ligands. *Nucleic Acids Research*, 45(W1):W331–W336, 2017.
- [104] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2):926–935, 1983.
- [105] A. R. da Cunha, E. L. Duarte, M. T. Lamy, and K. Coutinho. Protonation/deprotonation process of emodin in aqueous solution and pka determination: Uv/visible spectrophotometric titration and quantum/molecular mechanics calculations. *Chemical Physics*, 440:69–79, 2014.
- [106] Y-F Yang, P. Yu, and K. N. Houk. Computational exploration of concerted and zwitterionic mechanisms of diels–alder reactions between 1, 2, 3-triazines and enamines and acceleration by hydrogen-bonding solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 139(50):18213–18221, 2017.
- [107] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, and J. VandeVondele. Cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4(1):15–25, 2014.
- [108] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics*, 126(1):014101, 2007.

- [109] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [110] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54(3):1703, 1996.
- [111] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer. Optimization of gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. part i. boron through neon, optimization technique and validation. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2):560–571, 1992.
- [112] L. Wang. Clusters of hydrated methane sulfonic acid  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-5$ ): A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(18):3642–3651, 2007.
- [113] J. R. Durig, L. Zhou, T. Schwartz, and T. Gounev. Fourier transform raman spectrum, vibrational assignment and ab initio calculation of methanesulfonic acid in the gas and liquid phases. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31(3):193–202, 2000.
- [114] H. R. Leverentz, J. I. Siepmann, D. G. Truhlar, V. Loukonen, and H. Vehkamäki. Energetics of atmospherically implicated clusters made of sulfuric acid, ammonia, and dimethyl amine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(18):3819–3825, 2013.
- [115] N. Bork, L. Du, and H. G. Kjaergaard. Identification and characterization of the HCl–DMS gas phase molecular complex via infrared spectroscopy and electronic structure calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(8):1384–1389, 2014.
- [116] J. Elm, N. Myllys, T. Olenius, R. Halonen, T. Kurtén, and H. Vehkamäki. Formation of atmospheric molecular clusters consisting of sulfuric acid and  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$  tricarboxylic acid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(6):4877–4886, 2017.
- [117] U. Koch and P. L. A. Popelier. Characterization of cho hydrogen bonds on the basis of the charge density. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(24):9747–9754, 1995.
- [118] T. Kurten, M. R. Sundberg, H. Vehkamäki, M. Noppel, J. Blomqvist, and M. Kulmala. Ab initio and density functional theory reinvestigation of gas-phase sulfuric

- acid monohydrate and ammonium hydrogen sulfate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(22):7178–7188, 2006.
- [119] J. Zhao, A. Khalizov, R. Zhang, and R. McGraw. Hydrogen-bonding interaction in molecular complexes and clusters of aerosol nucleation precursors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(4):680–689, 2009.
- [120] M. Rozenberg, A. Loewenschuss, and C. J. Nielsen. Complexes of molecular and ionic character in the same matrix layer: Infrared studies of the sulfuric acid/ammonia system. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(23):5759–5766, 2011.
- [121] P. A. Giguere and R. Savoie. The normal vibrational frequencies and the thermodynamic functions of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 85(3):287–289, 1963.
- [122] S. M. Chackalackal and F. E. Stafford. Infrared spectra of the vapors above sulfuric and deuteriosulfuric acids. *Journal of the American Chemical Society*, 88(4):723–728, 1966.
- [123] A. Givan, A. Loewenschuss, and C. J. Nielsen. Infrared spectrum and ab initio calculations of matrix isolated methanesulfonic acid species and its 1: 1 water complex. *Journal of Molecular Structure*, 748(1-3):77–90, 2005.
- [124] H. M. Cezar. Clustering trajectory. <https://github.com/hmcezar/clustering-traj>.
- [125] O. Lehtonen, J. Hartikainen, K. Rissanen, O. Ikkala, and L. Pietilä. Hydrogen bonding and protonation in acid–base complexes: Methanesulfonic acid–pyridine. *The Journal of Chemical Physics*, 116(6):2417–2424, 2002.
- [126] S. Li, W. Qian, and F-M Tao. Ionic dissociation of methanesulfonic acid in small water clusters. *Chemical Physics Letters*, 438(4-6):190–195, 2007.
- [127] X. Chen, B. Minofar, P. Jungwirth, and H. C. Allen. Interfacial molecular organization at aqueous solution surfaces of atmospherically relevant dimethyl sulfoxide and methanesulfonic acid using sum frequency spectroscopy and molecular dynamics simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(47):15546–15553, 2010.

- [128] D. Chen, W. Wang, D. Li, and W. Wang. Atmospheric implication of synergy in methanesulfonic acid–base trimers: a theoretical investigation. *RSC Advances*, 10(9):5173–5182, 2020.
- [129] M. R. Shirts and V. S. Pande. Solvation free energies of amino acid side chain analogs for common molecular mechanics water models. *The Journal of Chemical Physics*, 122(13):134508, 2005.
- [130] J. Chang, A. M. Lenhoff, and S. I. Sandler. Solvation free energy of amino acids and side-chain analogues. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(8):2098–2106, 2007.

# Parametrização e Valores Intermediários de Energia Livre

Inicialmente foi realizado um teste com a alanina, usando diversos conjuntos de carga (tabela A.1), para os quais, foram obtidos os valores da energia livre de solvatação.

Tabela A.1 - Cargas  $q^i$  testadas para a alanina neutra e seus respectivos momentos de dipolo.

Atom	$q^1$	$q^2$	$q^3$	$q^4$	$q^5$
C	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.193
H	0.000	0.000	0.000	0.000	0.054
H	0.000	0.000	0.000	0.000	0.055
H	0.000	0.000	0.000	0.000	0.035
C	0.200	0.000	0.200	0.000	0.523
H	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.018
N	-0.570	-0.850	-0.570	-0.850	-0.945
H	0.185	0.425	0.185	0.425	0.327
H	0.185	0.425	0.185	0.425	0.334
C	0.765	0.765	0.520	0.520	0.551
O	-0.700	-0.700	-0.530	-0.530	-0.624
H	0.435	0.435	0.450	0.450	0.438
O	-0.500	-0.500	-0.440	-0.440	-0.538
Dipole	1.24	1.86	2.28	1.99	1.26

Os conjuntos de  $q^1$  a  $q^4$  foram obtidos do campo de força OPLS para aminoácidos, com mudanças em alguns átomos. No conjunto  $q^1$ , o grupo  $OH$  foi obtido do valor indicado para a treonina e a carga do  $H$  do grupo amina foi dividida por 2. O conjunto  $q^2$  teve a carga do grupo amina obtido dos valores para a asparagina e o excesso de carga subtraída do  $C_\alpha$ . O conjunto  $q^3$  possui as cargas do grupo ácido extraídas do OPLS All-Atoms e a carga do  $H$  do grupo amina dividida por 2. O conjunto  $q^4$  usa as cargas do grupo  $OH$

da treonina e o  $CO$  do OPLS-AA, com  $H$  do grupo amina dividida por 2. Por último, o conjunto de cargas  $q^5$  foi obtido de um cálculo quântico a nível MP2, com ajuste do potencial eletrostático usando método CHELPG. O conjunto escolhido para a realização do trabalho foi o  $q^3$ .

As tabelas A.2 a A.7, apresentam os valores dos parâmetros  $q$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  utilizados para os três aminoácidos.

Tabela A.2 - Parâmetros  $q$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  para alanina neutra.

Atom	$q^N$	$\varepsilon$	$\sigma$
C	0.000	0.160	3.910
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
C	0.200	0.080	3.800
H	0.000	0.000	0.000
N	-0.570	0.170	3.250
H	0.185	0.000	0.000
H	0.185	0.000	0.000
C	0.520	0.105	3.750
O	-0.530	0.170	3.000
H	0.450	0.000	0.000
O	-0.440	0.210	2.960

Tabela A.3 - Parâmetros  $q$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  para alanina zwitteriônica.

Atom	$q^Z$	$\varepsilon$	$\sigma$
C	0.000	0.160	3.910
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
C	0.210	0.080	3.800
H	0.000	0.000	0.000
N	-0.300	0.170	3.250
H	0.330	0.000	0.000
H	0.330	0.000	0.000
H	0.330	0.000	0.000
C	0.700	0.105	3.750
O	-0.800	0.210	2.960
O	-0.800	0.210	2.960

Tabela A.4 - Parâmetros  $q$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  para glicina neutra.

Atom	$q^N$	$\varepsilon$	$\sigma$
C	0.200	0.080	3.800
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
N	-0.570	0.170	3.250
H	0.185	0.000	0.000
H	0.185	0.000	0.000
C	0.520	0.105	3.750
O	-0.530	0.170	3.000
H	0.450	0.000	0.000
O	-0.440	0.210	2.960

Tabela A.5 - Parâmetros  $q$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  para glicina zwitteriônica.

Atom	$q^N$	$\varepsilon$	$\sigma$
C	0.210	0.080	3.800
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
N	-0.300	0.170	3.250
H	0.330	0.000	0.000
H	0.330	0.000	0.000
H	0.330	0.000	0.000
C	0.700	0.105	3.750
O	-0.800	0.170	3.000
O	-0.800	0.210	2.960

Tabela A.6 - Parâmetros  $q$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  para valina neutra.

Atom	$q^N$	$\varepsilon$	$\sigma$
C	0.000	0.160	3.910
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
C	0.000	0.160	3.910
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
C	0.000	0.080	3.850
H	0.000	0.000	0.000
C	0.200	0.080	3.800
H	0.000	0.000	0.000
N	-0.570	0.170	3.250
H	0.185	0.000	0.000
H	0.185	0.000	0.000
C	0.520	0.105	3.750
O	-0.530	0.170	3.000
H	0.450	0.000	0.000
O	-0.440	0.210	2.960

Tabela A.7 - Parâmetros  $q$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  para valina zwitteriônica.

Atom	$q^N$	$\varepsilon$	$\sigma$
C	0.000	0.160	3.910
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
C	0.000	0.160	3.910
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000
C	0.000	0.080	3.850
H	0.000	0.000	0.000
C	0.210	0.080	3.800
H	0.000	0.000	0.000
N	-0.300	0.170	3.250
H	0.330	0.000	0.000
H	0.330	0.000	0.000
H	0.330	0.000	0.000
C	0.700	0.105	3.750
O	-0.800	0.170	3.000
O	-0.800	0.210	2.960

As tabelas A.8 a A.19 apresentam os valores intermediários de energia livre para cada variação dos fatores  $\lambda_i$ .

**Tabela A.8** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (kcal/mol) para a alanina neutra em bulk.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-0.92
0.95	0.90	-0.84
0.90	0.80	-1.51
0.80	0.70	-1.22
0.70	0.60	-0.92
0.60	0.40	-1.20
0.40	0.20	-0.61
0.20	0.00	-0.20
Total (q)		-7.42

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-1.40
0.75	0.50	-1.60
0.50	0.25	-1.94
0.25	0.01	-2.55
Total ( $\epsilon$ )		-7.48

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	1.87
0.80	0.60	1.94
0.60	0.40	1.99
0.40	0.20	1.38
0.20	0.00	0.40
Total ( $\sigma$ )		7.59

Total	$\Delta G_{total}$	-7.31
-------	--------------------	-------

**Tabela A.9** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a alanina neutra na interface.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-0.82
0.95	0.90	-0.76
0.90	0.80	-1.32
0.80	0.70	-0.99
0.70	0.60	-0.60
0.60	0.40	-0.66
0.40	0.20	-0.26
0.20	0.00	-0.09
Total (q)		-5.50

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-0.53
0.75	0.50	-0.60
0.50	0.25	-1.11
0.25	0.01	-1.45
Total ( $\epsilon$ )		-3.69

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	0.12
0.80	0.60	0.12
0.60	0.40	0.09
0.40	0.20	0.08
0.20	0.00	0.01
Total ( $\sigma$ )		0.41

Total	$\Delta G_{total}$	-8.77
-------	--------------------	-------

**Tabela A.10** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a alanina zwitteriônica no bulk.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-6.21
0.95	0.90	-5.85
0.90	0.80	-10.70
0.80	0.70	-9.15
0.70	0.60	-7.57
0.60	0.40	-10.76
0.40	0.20	-6.02
0.20	0.00	-1.95
Total (q)		-58.21

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-1.42
0.75	0.50	-1.62
0.50	0.25	-1.99
0.25	0.01	-2.59
Total ( $\epsilon$ )		-7.63

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	1.85
0.80	0.60	1.68
0.60	0.40	1.44
0.40	0.20	1.13
0.20	0.00	0.16
Total ( $\sigma$ )		6.27

Total	$\Delta G_{total}$	-59.57
-------	--------------------	--------

**Tabela A.11** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a alanina zwitteriônica na interface.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-5.69
0.95	0.90	-5.33
0.90	0.80	-9.60
0.80	0.70	-8.02
0.70	0.60	-6.46
0.60	0.40	-8.42
0.40	0.20	-3.60
0.20	0.00	-0.90
Total (q)		-48.02

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-0.48
0.75	0.50	-0.54
0.50	0.25	-1.07
0.25	0.01	-1.50
Total ( $\epsilon$ )		-3.59

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	0.03
0.80	0.60	0.10
0.60	0.40	0.02
0.40	0.20	0.01
0.20	0.00	0.00
Total ( $\sigma$ )		0.16

Total	$\Delta G_{total}$	-51.46
-------	--------------------	--------

**Tabela A.12** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a glicina neutra no bulk.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-0.91
0.95	0.90	-0.84
0.90	0.80	-1.47
0.80	0.70	-1.19
0.70	0.60	-0.92
0.60	0.40	-1.22
0.40	0.20	-0.61
0.20	0.00	-0.20
Total (q)		-7.38

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-1.14
0.75	0.50	-1.30
0.50	0.25	-1.58
0.25	0.01	-1.87
Total ( $\epsilon$ )		-5.89

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	1.60
0.80	0.60	1.61
0.60	0.40	1.59
0.40	0.20	0.75
0.20	0.00	0.130
Total ( $\sigma$ )		5.68

Total	$\Delta G_{total}$	-7.59
-------	--------------------	-------

**Tabela A.13** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a glicina neutra na interface.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-0.83
0.95	0.90	-0.77
0.90	0.80	-1.36
0.80	0.70	-1.04
0.70	0.60	-0.64
0.60	0.40	-0.63
0.40	0.20	-0.25
0.20	0.00	-0.07
Total (q)		-5.58

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-0.47
0.75	0.50	-0.52
0.50	0.25	-0.76
0.25	0.01	-1.06
Total ( $\epsilon$ )		-2.82

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	0.07
0.80	0.60	0.14
0.60	0.40	0.01
0.40	0.20	0.02
0.20	0.00	0.00
Total ( $\sigma$ )		0.25

Total	$\Delta G_{total}$	-8.15
-------	--------------------	-------

**Tabela A.14** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a glicina zwitteriônica no bulk.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-6.12
0.95	0.90	-5.77
0.90	0.80	-10.39
0.80	0.70	-8.92
0.70	0.60	-7.39
0.60	0.40	-10.81
0.40	0.20	-5.77
0.20	0.00	-1.86
Total (q)		-57.03

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-1.13
0.75	0.50	-1.30
0.50	0.25	-1.58
0.25	0.01	-1.80
Total ( $\epsilon$ )		-5.81

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	1.71
0.80	0.60	1.55
0.60	0.40	1.29
0.40	0.20	0.76
0.20	0.00	0.12
Total ( $\sigma$ )		5.42

Total	$\Delta G_{total}$	-57.43
-------	--------------------	--------

**Tabela A.15** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a glicina zwitteriônica na interface.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-5.65
0.95	0.90	-5.30
0.90	0.80	-9.42
0.80	0.70	-7.77
0.70	0.60	-6.31
0.60	0.40	-8.64
0.40	0.20	-4.06
0.20	0.00	-1.27
Total (q)		-48.43

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-0.42
0.75	0.50	-0.48
0.50	0.25	-0.83
0.25	0.01	-1.14
Total ( $\epsilon$ )		-2.88

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	0.15
0.80	0.60	0.15
0.60	0.40	0.09
0.40	0.20	0.06
0.20	0.00	0.00
Total ( $\sigma$ )		0.46

Total	$\Delta G_{total}$	-50.85
-------	--------------------	--------

**Tabela A.16** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a valina neutra no bulk.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-0.87
0.95	0.90	-0.80
0.90	0.80	-1.42
0.80	0.70	-1.14
0.70	0.60	-0.89
0.60	0.40	-1.18
0.40	0.20	-0.65
0.20	0.00	-0.23
Total (q)		-7.18

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-1.76
0.75	0.50	-2.01
0.50	0.25	-2.45
0.25	0.01	-3.09
Total ( $\epsilon$ )		-9.31

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	2.28
0.80	0.60	2.45
0.60	0.40	1.83
0.40	0.20	1.20
0.20	0.00	0.33
Total ( $\sigma$ )		8.08

Total	$\Delta G_{total}$	-8.41
-------	--------------------	-------

**Tabela A.17** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a valina neutra na interface.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-0.89
0.95	0.90	-0.83
0.90	0.80	-1.02
0.80	0.70	-0.57
0.70	0.60	-0.59
0.60	0.40	-0.54
0.40	0.20	-0.13
0.20	0.00	-0.02
Total (q)		-4.59

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-0.55
0.75	0.50	-0.62
0.50	0.25	-1.13
0.25	0.01	-1.62
Total ( $\epsilon$ )		-3.93

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	0.03
0.80	0.60	0.06
0.60	0.40	0.08
0.40	0.20	0.00
0.20	0.00	0.00
Total ( $\sigma$ )		0.18

Total	$\Delta G_{total}$	-8.35
-------	--------------------	-------

**Tabela A.18** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a valina zwitteriônica no bulk.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-6.08
0.95	0.90	-5.73
0.90	0.80	-10.42
0.80	0.70	-9.05
0.70	0.60	-7.52
0.60	0.40	-10.65
0.40	0.20	-5.69
0.20	0.00	-1.75
Total (q)		-56.89

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-1.77
0.75	0.50	-2.03
0.50	0.25	-2.45
0.25	0.01	-3.33
Total ( $\epsilon$ )		-9.58

$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	2.31
0.80	0.60	2.21
0.60	0.40	1.77
0.40	0.20	1.06
0.20	0.00	0.26
Total ( $\sigma$ )		7.60

Total	$\Delta G_{total}$	-58.87
-------	--------------------	--------

**Tabela A.19** - Valores médios de  $\Delta G$  para cada um dos fatores  $\lambda_i$  e  $\Delta G_{total}$  (*kcal/mol*) para a valina zwitteriônica na interface.

$\lambda_i(q)$	$\lambda_j(q)$	$\Delta G_{\lambda_i\lambda_j}$
1.00	0.95	-5.55
0.95	0.90	-5.19
0.90	0.80	-9.22
0.80	0.70	-7.82
0.70	0.60	-6.56
0.60	0.40	-8.79
0.40	0.20	-3.89
0.20	0.00	-1.16
Total (q)		-48.19

$\lambda_i(\epsilon)$	$\lambda_j(\epsilon)$	$q = 0$
1.00	0.75	-0.64
0.75	0.50	-0.73
0.50	0.25	-1.29
0.25	0.01	-1.80
Total ( $\epsilon$ )		-4.46

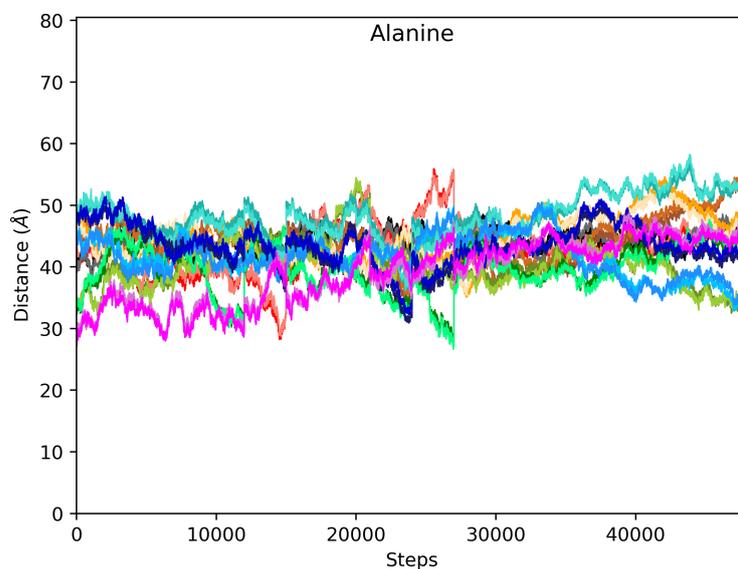
$\lambda_i(\sigma)$	$\lambda_i(\sigma)$	$q = 0$ e $\epsilon = 1\%$
1.00	0.80	0.05
0.80	0.60	0.19
0.60	0.40	0.03
0.40	0.20	0.01
0.20	0.00	0.00
Total ( $\sigma$ )		0.27

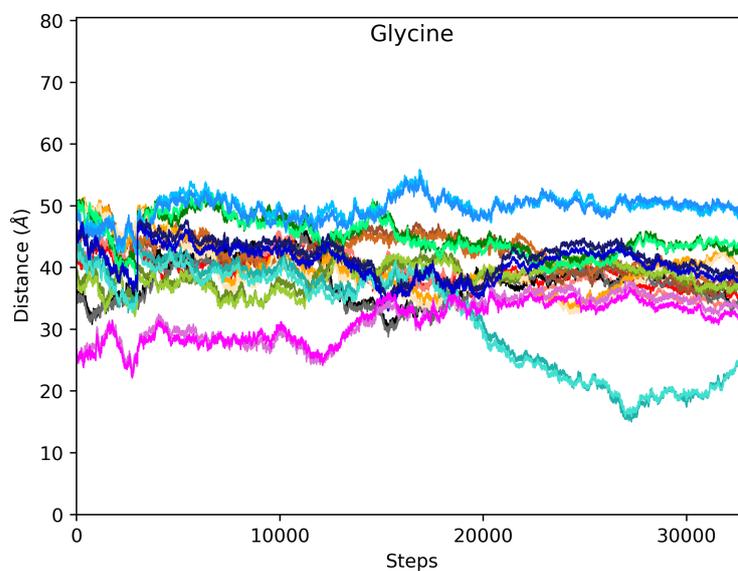
Total	$\Delta G_{total}$	-52.38
-------	--------------------	--------

A figuras A.1, A.2 e A.3 apresentam as posições dos átomos  $C_\alpha$  e  $C_{\text{ácido}}$  de cada uma das dez moléculas de soluto presentes nas simulações de cada aminoácido.

**Figura A.1** - Orientação do  $C_\alpha$  e  $C_{\text{ácido}}$  da alanina zwitteriônica em relação à interface.



**Figura A.2** - Orientação do  $C_\alpha$  e  $C_{\text{ácido}}$  da glicina zwitteriônica em relação à interface.



**Figura A.3** - Orientação do  $C_\alpha$  e  $C_{\text{ácido}}$  da valina zwitteriônica em relação à interface.

