

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E TERMODINÂMICAS DO HCN LÍQUIDO

José Makissuel Melquiades Soares¹; Juliana Angeiras Batista da Silva²

¹Estudante do Curso de Química-Licenciatura - CAA – UFPE; E-mail: makissuelms@outlook.com,

²Docente/pesquisador do Núcleo de Formação Docente – CAA – UFPE. E-mail: juangeiras@yahoo.com.br.

Sumário: Neste trabalho foram realizadas simulações Monte Carlo com potencial clássico para a obtenção das redes de ligação de hidrogênio no HCN líquido e suas propriedades termodinâmicas, estruturais e topológicas.

Palavras-chave: monte carlo; propriedades termodinâmicas; propriedades topológicas; redes de ligação de hidrogênio; simulação;

INTRODUÇÃO

Propriedades topológicas e a estatística de ilhas das redes de ligações de hidrogênio em líquidos, misturas e soluções tem sido estudadas com formalismos baseados na mecânica estatística de redes complexas há algum tempo em nosso grupo. Por exemplo, todas as misturas aquosas estudadas até o momento, a saber, misturas água-álcool (metanol, n-butanol, t-butanol) e água-amônia, apresentam transições entre percolação e padrões de pequenos mundos quando se varia a fração molar de soluto na mistura.^{1,2,3} Tais padrões devem ser comuns e gerais em redes de ligações de hidrogênio, provavelmente devido às suas características especiais, tais como resiliência e a rápida resposta à perturbações, e podem ser úteis para explicar e interpretar várias propriedades físico-químicas de líquidos e soluções. HCN é uma espécie polar que pode formar redes de ligação de hidrogênio, cuja estrutura topológica consiste de cadeias lineares e ramificados e de agregados cíclicos.^{4,5} Vários grupos têm mostrado a importância do HCN como espécie prebiótica e extraterrestre relacionada à origem da vida.⁶ Expandir essas análises para redes de HCN líquido nos ajudará a compreender melhor as propriedades topológicas das suas redes de ligação de hidrogênio e como estas propriedades se correlacionam com suas propriedades termodinâmicas e estruturais. Neste trabalho foram realizadas simulações Monte Carlo com potencial clássico para a obtenção das redes de ligação de hidrogênio neste líquido e suas propriedades termodinâmicas, estruturais e topológicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O método de Monte Carlo implementado no programa DICE foi utilizado para as simulações dos líquidos. Inicialmente foi estabelecido um protocolo de simulação adequado para tais sistemas através de um estudo detalhado da convergência de certas propriedades, tais como, energia, densidade e funções de distribuição radial. Posteriormente, foram obtidas as configurações de equilíbrio e as propriedades termodinâmicas. A equilibração do sistema foi realizada em duas etapas. Por exemplo, um protocolo adequado para uma caixa de simulação com 500 moléculas, envolve a equilibração em duas etapas. Na primeira equilibração gerou-se 10^7 configurações em ensemble *NVT* para a minimização da energia, e posteriormente gerou-se 2×10^8 configurações em ensemble *NPT* com tentativa de variação de volume a cada 2000 passos MC de tentativas de movimentos moleculares. A condição de equilíbrio foi testada utilizando-se energia, densidade e funções de distribuição radial. A média para as propriedades termodinâmicas foi obtida sobre $\times 10^8$ configurações extras em ensemble

NPT. As simulações computacionais foram realizadas com o programa DICE (Freitas *et al.*, 2004). Este método também foi utilizado para gerar as amostras utilizadas no cálculo das propriedades topológicas e estatística de ilhas com o programa ANALISYS desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Para a realização das análises topológicas e estatística de ilhas, foi necessária a adoção de critérios geométrico e energético para a determinação da ligação de hidrogênio entre as moléculas, para a construção da matriz de conectividade, da qual todas as propriedades topológicas e estatística de ilhas podem ser obtidas. Os valores das propriedades topológicas e de ilhas correspondem às médias configuracionais sobre 100 amostras, exceto para a densidade espectral que foi obtida da média configuracional sobre 500 amostras. As configurações foram obtidas a partir da caixa equilibrada em ensemble *NVT*. Entre cada uma dessas amostras há uma diferença de 10^4 configurações MC ou cerca de 20 passos MC, garantindo que estas sejam configurações decorrelacionadas. Esta garantia foi verificada anteriormente por nosso grupo para sistemas similares.

RESULTADOS

Para a determinação do protocolo de simulação adequado para o HCN líquido, foi realizada uma simulação mais curta em ensemble *NVT* para minimizar a energia e diminuir os contatos entre as moléculas, visto que a caixa inicial é construída aleatoriamente. Após essa minimização, faz-se a simulação em ensemble *NPT*. Foi realizado o estudo da convergência de propriedades tais como energia e densidade para caixas de simulação com número de moléculas $n_{mol} = 500$ e 1000.

Um dos principais indicativos da qualidade de um modelo de interação intermolecular é a reprodução das funções de distribuição radial (*radial distribution functions*– RDFs) em líquidos. As RDFs para os pares: hidrogênio-carbono, H-C (Fig. 1a), carbono-nitrogênio, C-N (Fig. 1b) e hidrogênio-nitrogênio, H-N (Fig. 1c), em 280 K e 1 atm, foram obtidas através da simulação para a aquisição das propriedades, de acordo com o protocolo de simulação e parâmetros do potencial de interação intermolecular descrito na seção anterior.

Na tabela 1 encontram-se os valores das propriedades topológicas obtidas para a rede de ligação de hidrogênio no HCN líquido para a caixa de simulação com 500 moléculas. Os valores para as correspondentes redes aleatórias são mostrados também (*rand*).

Propriedade Determinada	Valor para a rede de ligações de hidrogênio no HCN líquido
L	2,05
L_{rand}	Não definido
C	0,00005
C_{rand}	0,00021
z	0,107
N_{ij}	2,98

Tabela 1. Valor das propriedades topológicas obtidas para a rede de ligação de hidrogênio no HCN líquido para a caixa de simulação com 500 moléculas.

DISCUSSÃO

Os resultados da convergência tanto no valor da energia por molécula quanto no valor da densidade foi alcançada com o protocolo utilizado, ou seja, a partir de um determinado número de configurações obtém-se estas propriedades com desvios aleatórios (não sistemáticos).

Embora os resultados para o HCN líquido sejam bastante escassos, com relação aos resultados obtidos após o procedimento de aquisição das propriedades termodinâmicas, pode-se observar que as propriedades obtidas em nosso trabalho conseguem reproduzir bem os resultados registrados na literatura: Para a entalpia de vaporização, foi obtido o valor de 28,2 kJ/mol, enquanto o valor registrado no CRC *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th (2005) é de 26,2 kJ/mol, para a densidade, o valor obtido foi de 0,74 g/cm³, enquanto o valor experimental é de 0,687 g/cm³.

As RDFs estão em boa concordância com os resultados obtidos por Martiniano e Cabral (2013) através de simulação por dinâmica molecular Born-Oppenheimer e por Kotdawala *et al.* (2007), que utilizaram os mesmos parâmetros de potencial de interação intermolecular em uma simulação de dinâmica molecular clássica. Para os pares H-C, C-N e H-N, as RDF's calculadas foram bastante similares àquelas obtidas através da simulação clássica (CLMD, no gráfico), mas com pequenas diferenças em relação àquelas obtidas através da simulação BOMD. Conforme discutido por Martiniano e Cabral (2013), no caso da RDF do par N-H, que está relacionada à ligação de hidrogênio no HCN líquido, obtidas por simulações clássicas, mostram distâncias maiores e uma primeira camada de solvatação menos definida que a RDF para este par obtida por simulação BOMD.

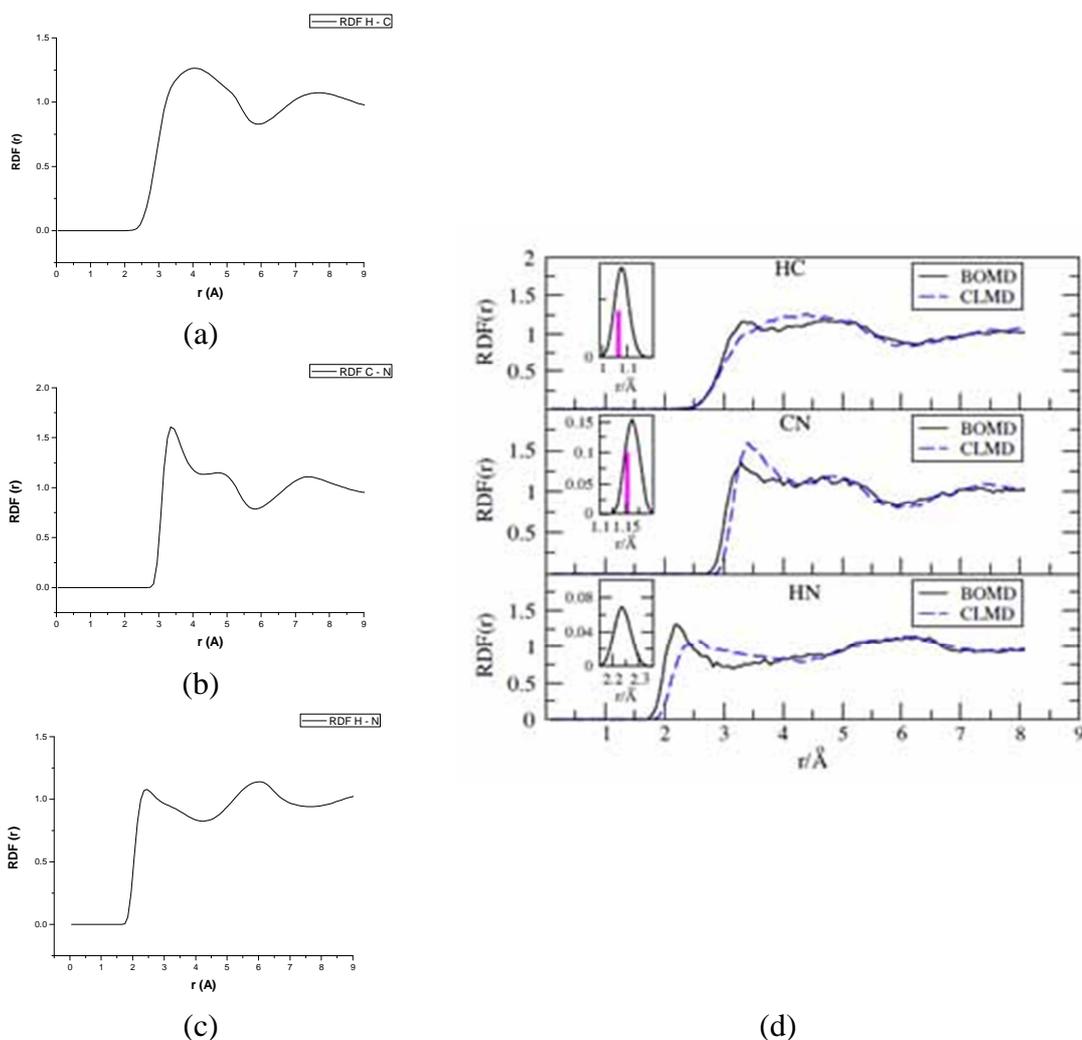


Figura 1. Funções de distribuição radial RDF(r) para o HCN a 280 K e 1 atm, obtidas neste trabalho. Na figura estão as RDF's para os pares de átomos H-C (a), C-N (a) e H-N (c) e àquelas obtidas por Martiniano e Cabral (2013) em que BOMD representa os resultados através de simulação dinâmica molecular Born-

Oppenheimer e CLMD representa os resultados obtidos por Kotdawala *et al.* (2007) através de simulação clássica (d).

Os resultados para as propriedades topológicas mostram que praticamente não existe uma rede formada por interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio no HCN líquido na condição termodinâmica estudada. Os valores obtidos para as propriedades tais como conectividade média (k) e distância química (L) são muito pequenos, bem como o gráfico de densidade espectral, mostra haver praticamente sítios da rede isolados. Entretanto, estes resultados devem ser validados posteriormente, visto que existem poucos resultados a cerca da estrutura topológica na literatura para esse sistema, também deverá ser checada a validade do potencial clássico utilizado neste trabalho para a obtenção da topologia das redes de ligação de hidrogênio no HCN líquido e os critérios para determinação da ligação de hidrogênio nesse sistema.

CONCLUSÕES

Embora os resultados para o HCN líquido sejam bastante escassos, com relação aos resultados obtidos após o procedimento de aquisição das propriedades termodinâmicas, pode-se observar que as propriedades obtidas em nosso trabalho conseguem reproduzir bem os resultados registrados na literatura para a entalpia de vaporização e para a densidade. Também as RDFs estão em boa concordância com os resultados obtidos por Martiniano e Cabral (2013) através de simulação por dinâmica molecular Born-Oppenheimer e por Kotdawala *et al.* (2007), que utilizaram os mesmos parâmetros de potencial de interação intermolecular em uma simulação de dinâmica molecular clássica. Os resultados obtidos para as propriedades topológicas obtidos até o momento mostram a necessidade de checar a validade do potencial clássico utilizado neste trabalho para a obtenção da topologia das redes de ligação de hidrogênio no HCN líquido. Existem poucos resultados a cerca da estrutura topológica na literatura para esse sistema. Assim, para a generalidade desses achados, nosso grupo já iniciou uma investigação das diferenças nas redes obtidas neste trabalho, ou seja, com o potencial de interação clássico entre as moléculas de HCN com àquelas obtidas através de um potencial que incluem efeitos tais como cooperatividade na formação das ligações de hidrogênio e redes geradas por simulação de dinâmica molecular Born-Oppenheimer (BOMD), cujo potencial quântico inclui efeitos de muitos corpos, polarização e dispersão, etc. Adicionalmente, deve ser checada a influência da temperatura e os critérios adotados para a definição da ligação de hidrogênio entre moléculas de HCN.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho gostariam de agradecer às agências de fomento FACEPE e CNPq, e à Universidade Federal de Pernambuco pelo suporte institucional para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa. Um agradecimento especial a minha orientadora Juliana Angeiras, pois aprendi muito com ela durante o projeto.

REFERÊNCIAS

- [1] Silva, J. A. B.; Moreira, F. G. B.; dos Santos, V. M. L.; Longo, R. L., Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 593 (2011).
- [2] Silva, J. A. B.; Moreira, F. G. B.; dos Santos, V. M. L.; Longo, R. L., Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 6452 (2011).
- [3] Silva, J. A. B.; Moreira, F. G. B.; dos Santos, V. M. L.; Longo, R. L., Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 19479 (2014).
- [4] Mamajanov, I.; Herzfeld, J.; J. Chem. Phys., 130, 134503 (2009).
- [5] Matthews, C. N. Origins Life Evol. Biosphere, 21, 421 (1991).
- [6] Martiniano, H. F. M. C.; Cabral, B. J. C.; Chem. Phys. Lett. 555, 119 (2013).