

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Estudos de Propriedades Termodinâmicas e Estruturais dos
Líquidos Etilenoglicol e Glicerol Utilizando Simulação
Computacional

Aluno: Aparecido de Arruda Sobrinho

Orientador: Luiz Carlos Gomide Freitas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química da Universidade
Federal de São Carlos como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor
em Química

São Carlos, Outubro de 2003

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A779ep

Arruda Sobrinho, Aparecido de.

Estudos de propriedades termodinâmicas e estruturais dos líquidos etilenoglicol e glicerol utilizando simulação computacional / Aparecido de Arruda Sobrinho. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

146 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Química - teoria. 2. Dinâmica molecular. 3. Simulação de líquidos. 4. Etileno glicol. 5. Glicerina. I. Título.

CDD: 541.2 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou o exame de tese de doutorado do candidato **Aparecido de Arruda Sobrinho** realizado em 13 de novembro de 2003:*

LC Gomide

Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas

Adhemar Colla Ruvolo Filho

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho

Ione Iga

Profa. Dra. Ione Iga

João Ruggiero Neto

Prof. Dr. João Ruggiero Neto

Nelson Henrique Morgon

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon

Agradecimentos

- Ao orientador deste trabalho Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas
- Aos órgãos financiadores CAPES e CNPq pela bolsa de estudos concedida
- A FAPESP pelo auxílio financeiro concedido ao nosso laboratório
- A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho
- Ao meu filho Cezar pela compreensão e solicitude

Lista de Tabelas

TABELA 1 – Nomenclatura utilizada para definir a conformação assumida por uma molécula de etilenoglicol considerando todas as possibilidades.	25
TABELA 2 - Redundâncias e equivalências nas conformações da molécula de etilenoglicol.	25
TABELA 3 – Vínculo entre duas formas de representar os diedros da hidroxila central do glicerol ao se utilizar a notação de um par de trincas (xYz, uVw). ...	27
TABELA 4 – Alguns exemplos de conformações do glicerol selecionadas entre 486 possíveis.	30
TABELA 5 – Valores das cargas parciais distribuídas sobre átomos (sítios) das moléculas de etilenoglicol e glicerol, utilizadas neste trabalho.	33
TABELA 6 – Valores das cargas parciais distribuídas sobre átomos (sítios) das moléculas de etilenoglicol e glicerol, que foram utilizadas nos trabalhos de CHELLI <i>et alli</i>	33
TABELA 7 – Parâmetros OPLS-AA + AMBER que foram utilizados neste trabalho.	34
TABELA 8 – Parâmetros AMBER que foram utilizados nos trabalhos de CHELLI <i>et al</i>	34
TABELA 9 – Valores dos ângulos médios medidos em função do tempo para cada agrupamento de pontos observado no gráfico do diedro O ₁ -C ₂ -C ₄ -O ₇ do etilenoglicol à temperatura de 265 K.	44
TABELA 10 – Ângulos médios medidos em função do tempo para cada grupo de pontos observado nos gráficos dos diedros H ₁₀ -O ₁ -C ₂ -C ₁ e H ₉ -O ₇ -C ₄ -C ₂ do etilenoglicol à temperatura de 265 K.	47
TABELA 11 – Exemplos de conformações encontradas através da simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.	48
TABELA 12 – Número de ocorrências para cada confômero durante a evolução temporal da simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.	48
TABELA 13 – Propriedades termodinâmicas calculadas para o etilenoglicol a partir da simulação do seu líquido nas temperaturas de 265 K, 300 K, 350 K e 465 K.	70
TABELA 14 – Distribuição da população de confômeros do esqueleto estrutural no líquido glicerol obtidos à temperatura de 300 K.	72

TABELA 15 – Alguns exemplos (70) de confôrmeros do glicerol entre as 486 conformações possíveis baseados na TABELA 4 do capítulo 4.....	77
TABELA 16 – Alguns exemplares de conformações encontradas na simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K.....	78
TABELA 17 – Distribuição da população de confôrmeros encontradas na simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K.	79
TABELA 18 – Distribuição da população de confôrmeros do esqueleto estrutural no líquido glicerol obtidos à temperatura de 400 K.....	90
TABELA 19 – Propriedades termodinâmicas calculadas para o glicerol a partir da simulação do seu líquido nas temperaturas de 300 K, 400 K e 555 K.....	115
TABELA 20 – Redundâncias e equivalências nas conformações da molécula de etilenoglicol.	116
TABELA 21 – Número de ocorrências de cada confôrmero durante a simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.....	117
TABELA 22 – Exemplares de conformações encontradas na simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.....	119
TABELA 23 – Comparação entre propriedades termodinâmicas calculadas para o etilenoglicol a partir da simulação do seu líquido nas temperaturas de 265 K, 300 K, 350 K e 465 K, e entre valores experimentais a 298 K.....	121
TABELA 24 – Distribuição da população de confôrmeros do esqueleto estrutural no líquido glicerol obtidos nas temperaturas de 300 K e 400 K.....	122
TABELA 25 – Comparação entre as distribuições de populações no líquido glicerol encontradas em dois trabalhos teóricos de outros autores e nesse trabalho.....	123
TABELA 26 – Alguns exemplares de conformações encontradas na simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K.....	125
TABELA 27 – Distribuição de população de confôrmeros encontradas na simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K.	125
TABELA 28 – Comparação entre propriedades termodinâmicas calculadas para o glicerol a partir da simulação do seu líquido nas temperaturas de 300 K, 400 K e 555 K, e entre valores experimentais a 298 K.....	127

Lista de Figuras

FIGURA 1 – Representação da molécula de etilenoglicol com a numeração adotada para seus átomos.	24
FIGURA 2 – Representação da molécula de glicerol com a numeração adotada para seus átomos.....	27
FIGURA 3 – A nomenclatura adotada para o esqueleto estrutural do glicerol é baseada nos diagramas da figura e utiliza os símbolos α , β e γ	27
FIGURA 4 – Representação da caixa de simulação utilizada com as suas réplicas colocadas tridimensionalmente em torno da célula central.	36
FIGURA 5 – Evolução temporal do diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.	43
FIGURA 6 – Evolução temporal do diedro $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.	45
FIGURA 7- Evolução temporal do diedro $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.	45
FIGURA 8 – Evolução temporal dos diedros $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ e $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.	49
FIGURA 9 – Evolução temporal do diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	50
FIGURA 10 – Evolução temporal do diedro $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	50
FIGURA 11 – Evolução temporal do diedro $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	51
FIGURA 12 – Evolução temporal dos diedros $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ e $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	51
FIGURA 13 – Evolução temporal do diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.	52
FIGURA 14 – Evolução temporal do diedro $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.	52

FIGURA 15 – Evolução temporal do diedro $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.....	53
FIGURA 16 – Evolução temporal dos diedros $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ e $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.	53
FIGURA 17 – Evolução temporal do diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.....	54
FIGURA 18 – Evolução temporal do diedro $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.....	54
FIGURA 19 – Evolução temporal do diedro $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.....	55
FIGURA 20 – Evolução temporal dos diedros $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ e $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.	55
FIGURA 21 – Evolução da distância entre os átomos H_{10} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.	56
FIGURA 22 – Evolução da distância entre os átomos H_9 e O_1 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.	57
FIGURA 23 – Evolução da distância entre os átomos O_1 e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.	57
FIGURA 24 – Evolução da distância entre os átomos H_{10} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	58
FIGURA 25 – Evolução da distância entre os átomos H_9 e O_1 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	58
FIGURA 26 – Evolução da distância entre os átomos O_1 e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	59
FIGURA 27 – Evolução da distância entre os átomos H_{10} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.	59
FIGURA 28 – Evolução da distância entre os átomos H_9 e O_1 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.	60

FIGURA 29 – Evolução da distância entre os átomos O_1 e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.	60
FIGURA 30 – Evolução da distância entre os átomos H_{10} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.	61
FIGURA 31 – Evolução da distância entre os átomos H_9 e O_1 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.	61
FIGURA 32 – Evolução da distância entre os átomos O_1 e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.	62
FIGURA 33 – Função de distribuição para o diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K. ...	63
FIGURA 34 – Função de distribuição para o diedro $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K. ...	63
FIGURA 35 – Função de distribuição para o diedro $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K. ...	63
FIGURA 36 – Função de distribuição para o diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K. ...	64
FIGURA 37 – Função de distribuição para o diedro $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K. ...	64
FIGURA 38 – Função de distribuição para o diedro $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K. ...	64
FIGURA 39 – Função de distribuição para o diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K. ...	65
FIGURA 40 – Função de distribuição para o diedro $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K. ...	65
FIGURA 41 – Função de distribuição para o diedro $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K. ...	65
FIGURA 42 – Função de distribuição para o diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K. ...	66
FIGURA 43 – Função de distribuição para o diedro $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K. ...	66
FIGURA 44 – Função de distribuição para o diedro $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K. ...	66

FIGURA 45 – Funções distribuição radial de pares para os átomos hidrogênio de hidroxila e oxigênio obtidas nas simulações do líquido etilenoglicol efetuadas nas temperaturas de 265 K, 300 K, 350 K e 400 K.....	67
FIGURA 46 – Funções distribuição radial de pares para os átomos de oxigênio obtidas nas simulações do líquido etilenoglicol efetuadas nas temperaturas de 265 K, 300 K, 350 K e 400 K.....	68
FIGURA 47 – Evolução da densidade do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.	69
FIGURA 48 – Evolução da energia potencial do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.	69
FIGURA 49 – Evolução da energia total do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.	69
FIGURA 50 – Evolução temporal do diedro $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.....	71
FIGURA 51 – Evolução temporal do diedro $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.....	71
FIGURA 52 – Evolução temporal do diedro $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.....	73
FIGURA 53 – Evolução temporal do diedro $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.....	73
FIGURA 54 – Evolução temporal dos diedros $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ e $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	74
FIGURA 55 – Evolução temporal dos diedros $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ e $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	74
FIGURA 56 – Evolução temporal do diedro $C_1-C_2-O_5-H_{14}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.....	75
FIGURA 57 – Evolução temporal do diedro $C_1-C_8-O_{10}-H_{12}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.....	75
FIGURA 58 – Evolução temporal do diedro $C_2-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.....	76
FIGURA 59 – Evolução temporal do diedro $C_8-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.....	76
FIGURA 60 – Evolução temporal do diedro $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	80
FIGURA 61 – Evolução temporal do diedro $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	80

FIGURA 62 – Evolução temporal do diedro $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	81
FIGURA 63 – Evolução temporal do diedro $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	81
FIGURA 64 – Evolução temporal dos diedros $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ e $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	82
FIGURA 65 – Evolução temporal dos diedros $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ e $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	82
FIGURA 66 – Evolução temporal do diedro $C_1-C_2-O_5-H_{14}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	83
FIGURA 67 – Evolução temporal do diedro $C_1-C_8-O_{10}-H_{12}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	83
FIGURA 68 – Evolução temporal do diedro $C_2-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	84
FIGURA 69 – Evolução temporal do diedro $C_8-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.....	84
FIGURA 70 – Evolução temporal do diedro $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	85
FIGURA 71 – Evolução temporal do diedro $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	85
FIGURA 72 – Evolução temporal do diedro $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	86
FIGURA 73 – Evolução temporal do diedro $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	86
FIGURA 74 – Evolução temporal dos diedros $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ e $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol no seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	87
FIGURA 75 – Evolução temporal dos diedros $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ e $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	87
FIGURA 76 – Evolução temporal do diedro $C_1-C_2-O_5-H_{14}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	88
FIGURA 77 – Evolução temporal do diedro $C_1-C_8-O_{10}-H_{12}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	88
FIGURA 78 – Evolução temporal do diedro $C_2-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	89

FIGURA 79 – Evolução temporal do diedro $C_8-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.....	89
FIGURA 80 – Evolução da distância entre os átomos H_{14} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K. .	91
FIGURA 81 – Evolução da distância entre os átomos H_{12} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K. .	91
FIGURA 82 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K. .	92
FIGURA 83 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K. .	92
FIGURA 84 – Evolução da distância entre os átomos H_{14} e O_{10} de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K. .	93
FIGURA 85 – Evolução da distância entre os átomos H_{12} e O_7 de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K. .	93
FIGURA 86 – Evolução da distância entre os átomos O_7 e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K. .	94
FIGURA 87 – Evolução da distância entre os átomos O_7 e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K. .	94
FIGURA 88 – Evolução da distância entre os átomos O_5 e O_{10} de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K. .	95
FIGURA 89 – Evolução da distância entre os átomos H_{14} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K. .	96
FIGURA 90 – Evolução da distância entre os átomos H_{12} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K. .	96
FIGURA 91 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K. .	97
FIGURA 92 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K. .	97
FIGURA 93 – Evolução da distância entre os átomos H_{14} e O_{10} de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K. .	98
FIGURA 94 – Evolução da distância entre os átomos H_{12} e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K. .	98
FIGURA 95 – Evolução da distância entre os átomos O_7 e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K. .	99
FIGURA 96 – Evolução da distância entre os átomos O_7 e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K. .	99

FIGURA 97 – Evolução da distância entre os átomos O ₅ e O ₁₀ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.	100
FIGURA 98 – Evolução da distância entre os átomos H ₁₄ e O ₇ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.	101
FIGURA 99 – Evolução da distância entre os átomos H ₁₂ e O ₇ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.	101
FIGURA 100 – Evolução da distância entre os átomos H ₁₃ e O ₁₀ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.	102
FIGURA 101 – Evolução da distância entre os átomos H ₁₃ e O ₅ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.	102
FIGURA 102 – Evolução da distância entre os átomos H ₁₄ e O ₁₀ de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.	103
FIGURA 103 – Evolução da distância entre os átomos H ₁₂ e O ₅ de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.	103
FIGURA 104 – Evolução da distância entre os átomos O ₇ e O ₁₀ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.	104
FIGURA 105 – Evolução da distância entre os átomos O ₇ e O ₅ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.	104
FIGURA 106 – Evolução da distância entre os átomos O ₅ e O ₁₀ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.	105
FIGURA 107 – Funções de distribuição para os diedros C ₂ -C ₁ -C ₈ -O ₁₀ e C ₈ -C ₁ -C ₂ -O ₅ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	106
FIGURA 108 – Funções de distribuição para os diedros O ₇ -C ₁ -C ₂ -O ₅ e O ₇ -C ₁ -C ₈ -O ₁₀ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	106
FIGURA 109 – Funções de distribuição para o diedro C ₁ -C ₂ -O ₅ -H ₁₄ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	107
FIGURA 110 – Funções de distribuição para o diedro C ₁ -C ₈ -O ₁₀ -H ₁₂ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	107
FIGURA 111 – Funções de distribuição para o diedro C ₈ -C ₁ -O ₇ -H ₁₃ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.	107
FIGURA 112 – Funções de distribuição para os diedros C ₂ -C ₁ -C ₈ -O ₁₀ e C ₈ -C ₁ -C ₂ -O ₅ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.	108

FIGURA 113 – Funções de distribuição para os diedros $O_7-C_1-C_2-O_5$ e $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.	108
FIGURA 114 – Função de distribuição para o diedro $C_1-C_2-O_5-H_{14}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.	109
FIGURA 115 – Função de distribuição para o diedro $C_1-C_8-O_{10}-H_{12}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.	109
FIGURA 116 – Funções de distribuição para o diedro $C_8-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.	109
FIGURA 117 – Funções de distribuição para os diedros $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ e $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.	110
FIGURA 118 – Funções de distribuição para os diedros $O_7-C_1-C_2-O_5$ e $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.	110
FIGURA 119 – Função de distribuição para o diedro $C_1-C_2-O_5-H_{14}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.	111
FIGURA 120 – Função de distribuição para o diedro $C_1-C_8-O_{10}-H_{12}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.	111
FIGURA 121 – Função de distribuição para o diedro $C_8-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.	111
FIGURA 122 – Funções distribuição radial de pares para átomos hidrogênio de hidroxila e oxigênio obtidas nas simulações do líquido glicerol efetuadas nas temperaturas de 300 K, 400 K e 555 K.	112
FIGURA 123 – Funções distribuição radial de pares para os átomos de oxigênio obtidas nas simulações do líquido glicerol efetuadas nas temperaturas de 300 K, 400 K e 555K.	113
FIGURA 124 – Evolução temporal da densidade para o líquido glicerol à temperatura de 300 K.	114
FIGURA 125 – Evolução temporal da energia potencial para o líquido glicerol à temperatura de 300 K.	114
FIGURA 126 – Evolução temporal da energia total para o líquido glicerol à temperatura de 300 K.	114

Resumo

As estruturas moleculares do etilenoglicol e do glicerol permitem enorme variedade de confôrmeros que, associados à propriedade destas moléculas de formarem em fase gasosa uma, duas e até três ligações de hidrogênio intramoleculares, as tornam interessantes candidatas para o estudo de seus líquidos puros, onde ligações de hidrogênio intermoleculares também são possíveis. Neste trabalho foram verificadas as influências das ligações de hidrogênio sobre as propriedades conformacionais e termodinâmicas destas moléculas.

A simulação computacional destes líquidos foi efetuada com a metodologia de Dinâmica Molecular para se obter informações estruturais e sobre a dinâmica de formação de ligações de hidrogênio. Ao líquido etilenoglicol também foi aplicado o método de Monte Carlo, que apresentou resultados termodinâmicos satisfatórios. O programa de simulação TINKER foi utilizado para se obter dinâmicas estendidas até o tempo de 1,3 ns, no *ensemble* NpT, ajustado na pressão de 1,0 atm e nas temperaturas de 265 K, 300 K, 350 K, 465 K para o etilenoglicol e 300 K, 400 K, e 555 K para o glicerol. Neste programa as interações são descritas utilizando um campo força clássico com parâmetros OPLS-AA e AMBER. Rotações internas, realizadas ao longo dos eixos definidos pelas ligações C-O e C-C foram consideradas, obtendo-se a evolução temporal de conformações e de formação de ligações de hidrogênio para ambos os líquidos. Os resultados termodinâmicos e estruturais obtidos estão em bom acordo com os dados experimentais. Estatísticas de populações de confôrmeros e de formação de ligações de hidrogênio em função da temperatura foram obtidas; dados estruturais obtidos apresentam relação com cálculos *ab initio* para a fase gasosa encontrados na literatura. Foram investigadas grandezas tais como calor de vaporização, entalpia, distribuição radial de pares, calor específico, etc. O método e o campo de força utilizado mostraram-se plenamente satisfatório para reproduzir os dados experimentais disponíveis. Informações estruturais sobre a dinâmica da formação de ligações de hidrogênio na fase líquida permitem a idealização do comportamento das moléculas nesta fase condensada. Em geral, os resultados obtidos são coerentes entre si e permitem avançar na compreensão do comportamento molecular na fase líquida.

Abstract

Ethylene glycol and glycerol are molecular liquids with many internal degrees of freedom. Rotations along specific chemical bonds allow the formation of intramolecular hydrogen bonding, leading to several stable conformational possibilities. Due to the capability of these liquids to form one or more hydrogen bonding with appropriate solutes, they have been used to verify the influences of these bonds in the conformational and thermodynamics properties of molecules. The studies were performed using Molecular Dynamics methodology implemented in the TINKER package. A combination of the force fields OPLS-AA (Optimized Potential for Liquid Simulations-All Atoms) and AMBER was used to represent molecular interactions. Structural and thermodynamic properties of liquid ethylene glycol in the ensemble NpT at temperatures of 265 K, 300 K, 350 K and 465 K and 1.0 atm were calculated. The same study was performed for glycerol at temperatures of 300 K, 400 K and 555 K. Internal rotations along all axes defined by bonds C-O and C-C had been considered. The formation and behavior of hydrogen bonds was as a function of time were particularly considered.

Índice

1	- Introdução.....	1
2	- Objetivos	3
3	- Metodologia	5
3.1	- Simulações com Dinâmica Molecular.....	7
3.2	- Modelos e Potenciais de Interação	9
3.3	- Grandezas Termodinâmicas e Mecânica Estatística	13
3.3.1	- Médias e Ensembles	14
3.4	- Função Distribuição Radial de Pares.....	17
3.4.1	- Número de Coordenação	18
4	- Descrição do Sistema	19
4.1	- Descrição do Problema Proposto	19
4.2	- Descrição das Substâncias.....	21
4.3	- Análise do Espaço Conformacional	23
4.3.1	- Conformações do Etilenoglicol	24
4.3.2	- Conformações do Glicerol.....	26
4.4	- Procedimento Computacional	31
4.4.1	- Programa de Simulação e Procedimentos	31
4.4.2	- Modelos Moleculares e Parâmetros Utilizados	32
4.4.3	- Condições Iniciais e de Contorno.....	35
4.4.4	- Análise Estatística e Resultados	37
4.5	- Literatura Teórica e Experimental.....	38
4.5.1	- Literatura com Dinâmica Molecular	40
5	- Resultados	42
5.1	- Resultados Para o Etilenoglicol.....	42
5.1.1	- Evolução Temporal dos Diedros	43
5.1.2	- Análise das Ligações de hidrogênio	56
5.1.3	- Distribuição da População de Diedros	62

5.1.4– Distribuição Radial de Pares.....	67
5.1.5– Resultados Termodinâmicos.....	68
5.2 - Resultados para o Glicerol	70
5.2.1 - Evolução Temporal do Diedros.....	70
5.2.2 - Análise das Ligações de hidrogênio	90
5.2.3 - Distribuição da População de Diedros	105
5.2.4 - Distribuição Radial de Pares.....	112
5.2.5 - Resultados Termodinâmicos.....	113
6 - Discussão dos Resultados	116
6.1 - Discussão para o Etilenoglicol	116
6.2 - Discussão para o Glicerol.....	122
7 - Conclusões e Perspectivas Futuras.....	128
Apêndice A	130
Apêndice B	131
Apêndice C	135
Referências Bibliográficas.....	140

1 - Introdução

Os agregados de matéria que podem ser classificados como líquidos estão presentes em uma enorme quantidade de sistemas na natureza, além de uma grande quantidade adicional em processos industriais e tecnológicos. Com a perspectiva do crescimento da atividade industrial, espera-se um aumento no número e diversidade destes processos em fase líquida. Para se enfatizar ainda mais a importância da pesquisa fundamental sobre o comportamento de sistemas líquidos é suficiente dizer que os processos biológicos ocorrem quase que exclusivamente neste meio.

Entretanto, a investigação de sistemas líquidos avançou lentamente em relação aos sistemas gasosos e sólidos, devido à complexidade inerente deste estado condensado da matéria. Pelo fato de não apresentarem a regularidade estrutural geralmente encontrada em sólidos, nem possuir a estrutura aleatória e de baixa densidade dos gases, as pesquisas com sistemas líquidos foram postergadas até o surgimento de metodologias aplicáveis a tal complexidade e ausência de simetria. O líquido geralmente apresenta um certo grau de ordem em curto alcance, resultado da proximidade e da conseqüente interação entre moléculas vizinhas. Porém, esta ordem desaparece quando se procura alguma regularidade de longo alcance. Situação que pode também ser expressa pela afirmação de que o líquido possui ordem local, mas não ordem global.

Os modelos teóricos desenvolvidos no passado para o tratamento de líquidos eram basicamente qualitativos, ao contrário do que acontecia com os modelos de sistemas gasosos e do estado sólido, que dispunham de formalismo matemático adequado, com equações gerais, algumas com soluções analíticas. Ao contrário, as modelagens para estruturas de líquidos funcionavam apenas para os sistemas mais simples, e mesmo assim, obter uma solução analítica para estas equações era praticamente impossível. Como alternativa a esta situação surgiram propostas de soluções através de métodos aproximativos, os quais se tornaram viáveis com a rápida evolução da capacidade de processamento e armazenamento (memória) dos computadores, viabilizando o advento da simulação computacional. O estudo de líquidos, misturas e soluções, além de sistemas considerados grandes tais como as supermoléculas e as supramoléculas se tornaram então possíveis.

O sucesso na simulação computacional de um líquido depende fortemente da modelagem molecular utilizada e dos potenciais empregados para se descrever a interação entre sítios destes modelos. Com o aprimoramento das técnicas de simulação, da modelagem molecular e a utilização de potenciais de melhor qualidade, tem-se obtido resultados cada vez mais realísticos, os quais podem ser estreitamente comparados as medidas experimentais. Porém, mesmo

em simulação existem dificuldades que necessitam ser consideradas e superadas. Uma apresentação sucinta de alguns destes métodos, assim como uma descrição detalhada do método utilizado neste trabalho, juntamente com suas técnicas e dificuldades serão feitas no capítulo sobre metodologia. Entretanto, pode-se adiantar que a metodologia empregada neste estudo compreende o conjunto de técnicas denominadas de Dinâmica Molecular, MD, a qual resulta da aplicação de um modelo baseado em um potencial clássico de interação entre as partículas, cujo movimento é governado pelas leis da Mecânica Clássica, e descrito pelas equações de Newton.

No aspecto experimental, a resolução da estrutura de líquidos é dificultada pela ausência de simetria, falta de regularidade estrutural e também intensidade aleatória na interação entre sítios vizinhos, levando a que as medidas obtidas sejam uma superposição das várias estruturas presentes. Contudo, técnicas como raios-X, difração de fótons, elétrons e nêutrons, espectroscopia nas faixas de microondas, infravermelha, visível e ultravioleta; espectroscopia Raman e de RMN, podem ser empregadas. Os esparsos resultados experimentais disponíveis na literatura podem ser comparados aos resultados da simulação obtida.

A escolha dos líquidos Etilenoglicol e Glicerol, dentre outros, se deve a que suas estruturas moleculares permitem enorme variedade de conformeros, que podem ser associados à propriedade destas moléculas de formarem em fase gasosa uma, duas e até três ligações de hidrogênio intramoleculares. Considera-se também a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio intermoleculares. Estas características fazem destas moléculas interessantes candidatas para o estudo de seus líquidos. Uma explanação mais completa das motivações para se estudar estes líquidos será apresentada no capítulo intitulado Descrição do Sistema.

Neste trabalho pretende-se verificar as influências das ligações de hidrogênio sobre as propriedades conformacionais e termodinâmicas destas moléculas através de metodologia de Dinâmica Molecular. Foram investigados também efeitos externos, temperatura, sobre a estrutura molecular e sobre a dinâmica da formação de ligações de hidrogênio. A simulação computacional destes líquidos foi totalmente efetuada com os recursos locados no Laboratório de Química Teórica, do Departamento de Química, da Universidade Federal de São Carlos.

A apresentação dos capítulos nesta tese seguirá o seguinte esquema: Após esta Introdução são apresentados de maneira sucinta os Objetivos do trabalho, e em seguida a Metodologia empregada em sua execução. Um capítulo é dedicado à Descrição dos Sistemas estudados, onde as peculiaridades de cada sistema líquido estudado e a motivação para a realização do estudo são discutidas. A apresentação dos Resultados será efetuada em um capítulo em separado. Segue-se um capítulo com a Discussão dos Resultados e comparação, com dados obtidos de outros autores. Para finalizar, o capítulo com as Conclusões do trabalho.

2 - Objetivos

A proposta básica deste trabalho foi a de estudar via simulação computacional os seguintes líquidos puros: Etilenoglicol e Glicerol, com o intuito de se obter as propriedades estruturais, termodinâmicas e físico-químicas destes líquidos. Mais especificamente, a partir de modelos moleculares e parâmetros para potenciais amplamente empregados na literatura foram investigadas através de Dinâmica Molecular a influência da formação de ligações de hidrogênio nas propriedades estruturais e termodinâmicas dos líquidos. O efeito da temperatura na formação destas ligações é também considerado. Foram obtidos resultados para grandezas tais como:

- Energia Interna, U
- Entalpia, H
- Capacidade Calorífica a pressão constante, C_p
- Coeficiente de expansão Isobárica, α_p
- Coeficiente de Compressibilidade Isotérmica, κ_T
- Calor de Vaporização, ΔH_{vap}
- Densidade, d
- Volume Molar, V_M

A obtenção das trajetórias clássicas das partículas via simulação é necessária para os objetivos do trabalho. A partir destas trajetórias calculou-se tanto a função distribuição radial de pares, que revela a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, quanto às próprias conformações, que mostram as ligações de hidrogênio intramoleculares, além de outras propriedades geométricas das moléculas. A distribuição de populações de diedros e de confôrmeros, e outros dados estatísticos também foram levantados. Os ângulos de rotações internas dos diedros, ao longo dos eixos definidos pelas duas ligações C-O e C-C foram consideradas, obtendo-se a evolução temporal de conformações e de formação de ligações de hidrogênio para ambos os líquidos. Estatísticas de populações de confôrmeros e de formação de ligações de hidrogênio em função da temperatura foram obtidas.

O programa de simulação TINKER foi utilizado para se obter dinâmicas estendidas até o tempo de 1,3 ns, no *ensemble* NpT, ajustado na pressão de 1,0 atm e nas temperaturas de: 265 K, 300 K, 350 K e 465 K para o Etilenoglicol e temperaturas de: 300 K, 400 K e 555 K para o Glicerol. Neste estudo as interações entre os átomos do sistema são descritas utilizando um modelo clássico, com parâmetros dos campos de força OPLS-AA e AMBER.

3 - Metodologia

O domínio da natureza em que se encontram os átomos, moléculas, macromoléculas, supermoléculas e outros agregados de matéria desta ordem de grandeza estão aquém do limite que se pode chamar de fronteira entre os mundos microscópico e macroscópico. Os átomos e moléculas são sistemas essencialmente microscópicos no sentido em que estão fora do domínio de validade da mecânica clássica, e sua estrutura eletrônica pode ser determinada de forma correta somente através da aplicação da mecânica quântica. A elegância das soluções encontradas para o átomo de hidrogênio (EISBERG e RESNICK, 1986) é a prova contundente desta afirmação, embora esteja ela entre as poucas situações em que se pode encontrar uma solução analítica para a equação de Schrödinger.

Desta forma, seria ideal tratar todos os sistemas atômicos e moleculares somente através de primeiros princípios, entretanto os métodos quânticos se tornam proibitivos a medida em que os sistemas tratados aumentam de tamanho, pois a demanda computacional para executar os cálculos se torna impraticável. Devido à ausência de solução analítica para um problema de muitos corpos, é necessário recorrer-se às expansões em séries de funções, que são corrigidas através de métodos iterativos. A necessidade de anti-simetrização da função de onda e inclusão adicional de correlação fazem com que o tempo de computação necessário aumente, tornando estes estudos impraticáveis. Outras razões podem se juntar a estas para ampliar o quadro de dificuldades para a utilização plena da Mecânica Quântica. Justifica-se, portanto o desenvolvimento de uma abordagem alternativa ao problema, criando-se condições para a investigação de sistemas considerados grandes (HEHRE *et al.*, 1986).

Esta abordagem alternativa se torna viável diante da constatação de que a impossibilidade de se resolver os sistemas atômicos e moleculares através de modelos e equações clássicas não implicam que tais sistemas, uma vez resolvidos, não possam ser representados por expressões clássicas. Na verdade, expressões empíricas são utilizadas há bastante tempo para se descrever o comportamento de moléculas. Dentre as metodologias desenvolvidas neste contexto para fornecer dados de natureza termodinâmica e estrutural de sistemas moleculares pode-se citar as versões híbridas, onde uma parte do sistema é resolvida através de mecânica clássica, enquanto outra, mais sensível é resolvida através de mecânica quântica.

A Mecânica Molecular (MM) também se tornou uma alternativa a ser citada, a qual certamente figura entre as metodologias mais promissoras, e que teve sua utilização aumentada substancialmente nos últimos anos. A MM é uma ferramenta largamente utilizada para análise de estrutura, de ligação química e de propriedades mecânicas, etc. No que concerne à investigação do

movimento dos átomos, as diferentes técnicas baseadas em modelos clássicos, estão reunidas basicamente em torno de duas metodologias: O método da Dinâmica Molecular, MD, e o método de Monte Carlo, MC.

A diferença básica entre estas duas metodologias, é apresentada a seguir:

- Na Dinâmica Molecular as partículas em interação seguem as leis da mecânica clássica, ou seja, as leis de Newton, e a evolução temporal destas trajetórias clássicas são obtidas pela integração das equações de movimento.
- No método de Monte Carlo as coordenadas das partículas são amostradas aleatoriamente, produzindo configurações distribuídas segundo uma função estatística, denominado um *ensemble* estatístico.

A primeira aplicação do método da Dinâmica Molecular (MD) foi realizada por ALDER e WAINWRIGHT (1957 e 1959), que utilizou um modelo de esferas perfeitamente elásticas para representar as interações atômicas enquanto que a primeira aplicação do método de Monte Carlo foi realizada por METROPOLIS *et alli* (1953). Estes autores são responsáveis pelo algoritmo que permite que a amostragem feita de modo aleatório leve em consideração o peso estatístico da configuração gerada, de modo que o sistema não se afaste do equilíbrio.

A Mecânica Molecular (MM) pode ser fundamentada tanto por métodos semi-empíricos, como por métodos de primeiros princípios (*ab initio*), razão porque se tornou uma das alternativas mais difundidas em simulação computacional. Grandes esforços são feitos no seu desenvolvimento, no sentido de se obter um método computacional unificado que descreva bem as propriedades observadas das moléculas.

A mecânica molecular apresenta as seguintes vantagens:

- Relativamente baixa demanda computacional. O tempo de computação aumenta com M^2 , onde M é o número de átomos do sistema, em contraste com métodos quânticos, onde o tempo de computação aumenta pelo menos com N^4 , onde N é número de funções base de um elétron (orbital) no sistema.
- A mecânica molecular em termos conceituais é mais fácil de entender que os métodos da mecânica quântica.
- Em mecânica molecular é mais simples introduzir a evolução temporal do que nos métodos *ab initio*.
- Existe a possibilidade de se incluir influência macroscópicas mais facilmente, como por exemplo: introduzir a temperatura e pressão como fatores externos e analisar seus efeitos.

A falta de dados experimentais adequados tem levado a utilização cada vez mais freqüente de cálculos *ab initio* para o desenvolvimento de parâmetros para modelagem molecular. Os resultados de tais cálculos estão sujeitos a várias incertezas e imprecisões, as quais são bem conhecidas, mas impossíveis de se prever quantitativamente. Assim uma estratégia razoável no desenvolvimento de parâmetros tem sido o estudo de moléculas menores como protótipos que contenham o grupo funcional de interesse, e que pelo fato de serem menores possam ser tratadas por um método *ab initio* de alto nível (TEPPEN *et al.*, 1994b). Entre as vantagens e desvantagens de cada método surge a estratégia de sua utilização de forma que se complementem uns aos outros. O objetivo disto é aumentar a confiabilidade dos resultados e tentar construir uma convergência dos métodos em um tratamento único e seguro.

3.1 - Simulações com Dinâmica Molecular

Dentre as metodologias desenvolvidas para superar as dificuldades apresentadas neste capítulo, fornecendo resultados de natureza termodinâmica e estrutural, o método de Dinâmica Molecular (MD) foi selecionado e se tornou a abordagem principal adotada neste trabalho. O aspecto que influenciou diretamente na sua escolha se refere à possibilidade desta metodologia também fornecer informação sobre os processos dinâmicos que ocorrem no líquido.

Simulações com o método de Dinâmica Molecular, bem como simulações com o método de Monte Carlo utilizam-se de modelos com sítios de interação, os quais interagem através de um campo clássico de forças conhecido. Os modelos construídos a nível molecular levam em conta interações específicas entre os sítios necessárias para fornecer detalhes sobre a estrutura e a origem dos aglomerados que se formam no líquido, seja ele puro ou uma solução. Efeitos resultantes da interação soluto-solvente e solvente-solvente também podem ser analisados. O sucesso na aplicação desses métodos reside na qualidade dos modelos de potencial que podem ser utilizados sem comprometer a viabilidade dos cálculos (HANSEN e McDONALD, 1986), (ALLEN e TILDESLEY, 1987), (LEACH, 1996). Os modelos de potencial serão tratados na próxima seção.

No escopo da Dinâmica Molecular as partículas (átomos) em interação seguem as leis da mecânica clássica, ou seja, as leis de Newton, e a evolução temporal das trajetórias clássicas são obtidas pela integração das equações de movimento. A simulação é iniciada com um determinado número de partículas, da ordem de centenas ou milhares, previamente arranjadas em um espaço restrito denominado caixa de simulação. O arranjo inicial precisa ser definido de maneira a representar uma situação real. Estas partículas que, geralmente fazem parte de moléculas, são fortemente vinculadas em grupos, e se movem em conjunto enquanto interagem entre si. As posições iniciais de cada

átomo dependem então de como a molécula é posicionada na caixa de simulação (HEERMANN, 1986).

Cada átomo do sistema se move sob a ação de forças instantâneas geradas pelos demais átomos na posição em que ele se encontra. Esta força tem origem no gradiente da função energia potencial gerado pelo conjunto destes átomos. Quando cada átomo se move, sua posição varia, e conseqüentemente, seu potencial varia também. Na realidade, estas forças são assumidas constantes por um curto intervalo de tempo, que caracteriza um passo na simulação. Logo, as trajetórias geradas são formadas por pontos discretos.

A cada passo da simulação as partículas que constituem o sistema são levadas às novas coordenadas de posição e velocidade, caracterizando um estado $6N$ dimensional ($3N$ posições + $3N$ momentos), onde N é o número de partículas do sistema. Por sua vez, cada estado se constitui em uma das possíveis configurações do sistema, de tal maneira que após vários passos gera-se um conjunto de configurações distribuídas de acordo com uma certa função estatística. Estas configurações geradas vão aos poucos preenchendo o espaço de fase do sistema, e são armazenadas para se criar uma amostragem estatística do sistema. Estas configurações fornecem dados para análises estatísticas tanto simultâneas quanto a *posteriori*, fornecendo dados termodinâmicos e/ou físico químicos de um modo geral.

A mecânica estatística fornece a ligação entre o comportamento microscópico do sistema e a termodinâmica, e suas equações são utilizadas para obtenção de valores médios das grandezas físicas a partir destas configurações acumuladas. Estes valores médios são por sua vez comparados a valores observáveis da termodinâmica. No limite de tempos de simulação muito longos pode-se esperar que o espaço de fase do sistema seja totalmente amostrado. Contudo, na prática os tempos de simulação são finitos e devido ao número limitado de partículas utilizadas na simulação, é necessário muito cuidado na questão de se fazer estimativas de propriedades observáveis a partir de médias sobre as configurações geradas (ERCOLESSI, 1997), (GUNSTEREN, 1993).

A despeito de terem sido geradas ao longo de uma trajetória, as configurações do *ensemble* criado são bastante representativas do ponto de vista estatístico, e se prestam a fornecer valores médios tão bem quanto qualquer outro método. Na verdade, isto se constitui em uma vantagem, pois a trajetória física mantém o sistema próximo do equilíbrio e evita configurações com peso estatístico (fator de Boltzmann) muito pequeno.

3.2 - Modelos e Potenciais de Interação

As simulações realizadas com Dinâmica utilizam sistemas protótipos os quais podem ser constituídos de simples átomos ou de um agrupamento de átomos, ambos denominados sítios de interação. As formas e propriedades destes agrupamentos, a conectividade entre estes sistemas protótipos, os graus de liberdade ou vínculos que esta forma de conexão apresentar, além dos próprios potenciais gerados em cada sítio de interação, se caracterizam como um modelo ao nível molecular. Esses modelos, mesmo aplicados a sistemas de tamanho modesto se comparados aos sistemas macroscópicos que se deseja estudar, são suficientes para permitir medidas de propriedades observáveis que são comparáveis ao experimento (HANSEN e McDONALD, 1986), (ALLEN e TILDESLEY, 1987), (LEACH, 1996), (HEERMANN, 1986).

Entre os campos clássicos de força semi-empíricos mais antigos está aquele denominado de MM1, proposto por Allinger (BURKERT e ALLINGER, 1982). Atualmente existe uma grande quantidade de campos de força disponíveis, e podem-se citar como exemplos os sucessores do MM1, que são o MM2 e o MM3, utilizados preferencialmente para simulação de moléculas orgânicas. Entre os mais utilizados: OPLS/AMBER (*Optimized Potential for Liquid Simulation*)/ (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) (WEINER *et al.*, 1984 e 1986), (CORNELL *et al.*, 1995), (JORGENSEN e TIRADO-RIVES, 1988) (JORGENSEN e McDONALD, 1998) (JORGENSEN *et al.*, 1996) (MAXWELL *et al.*, 1995) (RIZZO e JORGENSEN, 1999), utilizados para biomoléculas e líquidos.

Além dos outros campos: SYBYL (CLARK *et al.*, 1989), CHARMM (BROOKS *et al.*, 1983) (MOMANY *et al.*, 1990), GROMOS (*Groningem Molecular Simulation*) (GUNSTEREN e BERENDSEN, 1987), AMOEBA (*Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Application*).

O campo de força utilizado neste trabalho é denominado OPLS-AA (all atoms), que foi desenvolvido a partir de 1994 (KAMINSKI *et al.*, 1994), e se caracteriza por tratar todos os átomos da molécula estudada como sítios geradores de potencial. Desta forma, todos os átomos são considerados explicitamente na descrição da interação durante a simulação, o que aumenta o tempo de cálculo, mas leva a um resultado mais preciso e realista. Este campo de força difere do seu antecessor, chamado de OPLS-UA (united atoms), desde que este campo de força descreve um determinado grupo de átomos através de um único sítio de potencial. Como por exemplo: Os átomos de hidrogênio ligados a um átomo de carbono e o próprio átomo de carbono formavam um único sítio de interação.

O campo de força utilizado neste trabalho inclui, além do básico OPLS-AA, a adição de dois parâmetros para diedros, que foram obtidos do campo de força AMBER. Estes campos de força se constituem na verdade de

bibliotecas de parâmetros que completam as equações de campos clássicos de força. Estas equações podem ter a forma analítica geral em que são apresentadas nesta seção, ou possuírem alguma forma mais específica.

Os modelos de campo de força (CORNELL *et al.*, 1995) diferem em várias outras características, mas esta é uma discussão muito extensa para ser tratada neste trabalho. Para os propósitos deste trabalho é suficiente dizer que, WEINER *et alli* (1984-1986) desenvolveram seu campo de força inicialmente para simular proteínas e ácidos nucléicos, JORGENSEN *et alli* (1988-1999) para tratar líquidos e sistemas soluto-solvente, onde o solvente seria tratado explicitamente. Como os dois modelos apresentam equações quase idênticas é possível utilizar estes campos de força de forma complementar.

As expressões que seguem são utilizadas para representar potenciais clássicos, os parâmetros das várias contribuições do potencial K_{xx} , c_{12} e c_6 são determinados previamente, e tanto podem ser obtidos empiricamente quanto teoricamente, através de mecânica quântica. A expressão geral para o potencial clássico é escrita como a seguinte soma (GUNSTEREN, 1993), (LEACH, 1996):

$$V = V_H + V_b + V_{tor-i} + V_{tor-p} + V_C + V_{vdW} \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde cada termo representa uma determinada interação. O primeiro termo (de dois corpos) fornece o potencial de estiramento das ligações químicas entre os átomos, somado sobre todas as ligações:

$$V_H = \frac{1}{2} \sum_n^{N_H} K_{Hn} (r_n - r_o)^2 \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde r_n são as distâncias entre os dois átomos da ligação e r_o é a distância de equilíbrio entre os mesmos átomos.

O segundo termo (de três corpos) fornece o potencial para o movimento devido à variação do ângulo de ligação entre duas ligações químicas, também somadas sobre todos os pares possíveis:

$$V_b = \frac{1}{2} \sum_n^{N_\Theta} K_{\Theta n} (\Theta_n - \Theta_o)^2 \quad \text{Eq. 3.3}$$

O terceiro termo se refere às torções impróprias que possa haver no sistema:

$$V_{tor-i} = \frac{1}{2} \sum_n^{N_\xi} K_\xi (\xi_n - \xi_o)^2 \quad \text{Eq. 3.4}$$

Estes três termos de potencial são harmônicos, possuindo um único ponto de equilíbrio, e determinando assim a existência de uma única estrutura de equilíbrio de menor energia para a molécula.

O próximo termo de potencial se refere às torções dos diedros presentes segundo uma barreira de potencial senoidal, a qual podem apresentar mais de um ponto de equilíbrio, com mínimos locais. Esta multiplicidade é dada pelo parâmetro m , e a posição dos pontos de mínimo pelo parâmetro ϕ_n .

$$V_{tor-p} = \frac{1}{2} \sum_n^{N_\phi} K_{\phi n} [1 + \cos(m\phi_n - \delta_n)]^2 \quad \text{Eq. 3.5}$$

Novamente uma soma é realizada sobre todos os diedros.

Os termos a seguir representam as contribuições de interações não ligadas, tais como interação eletrostática, de van der Waals e através de ligações de hidrogênio. O termo abaixo fornece as interações eletrostáticas do sistema:

$$V_C = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i < j}^{N_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{Eq. 3.6}$$

O potencial de van der Waals, descreve as energias relacionadas com a interação atrativa de dispersão e a interação repulsiva devido a força de troca, é dado pela expressão:

$$V_{vdW} = \sum_{i < j}^{N_V} \left[\frac{c_{12}(ij)}{r_{ij}^{12}} - \frac{c_6(ij)}{r_{ij}^6} \right] \quad \text{Eq. 3.7}$$

onde r_{ij} é à distância entre dois átomos não ligados da molécula.

Os parâmetros utilizados nas equações acima são desenvolvidos para o propósito específico da simulação e armazenados em algumas bibliotecas de parâmetros já citadas e outras.

A força sobre cada partícula do sistema é obtida pelo gradiente dos potenciais descritos:

$$\vec{F}_i(t) = -\vec{\nabla}_r V(\vec{r}_i(t)) \quad \text{Eq. 3.8}$$

O resultado da aplicação desta força sobre cada partícula do sistema, gerada por todas as outras partículas, produz as trajetórias clássicas, segundo a equação de Newton:

$$\frac{d^2 \vec{r}_j}{dt^2} = \frac{\vec{F}_j}{m_j} \quad \text{Eq. 3.9}$$

onde m_j é a massa da partícula em questão.

As trajetórias por sua vez são obtidas por equações cinemáticas deduzidas após a soma das expansões de Taylor de terceira ordem sobre as posições indicadas (ERCOLESSI, 1997). Estas equações finais que compõe o Algoritmo de Verlet:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1d^2\mathbf{r}(t)}{2dt^2} \Delta t^2 + \frac{1d^3\mathbf{r}(t)}{6dt^2} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad \text{Eq.3.10}$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1d^2\mathbf{r}(t)}{2dt^2} \Delta t^2 - \frac{1d^3\mathbf{r}(t)}{6dt^2} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad \text{Eq.3.11}$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad \text{Eq. 3.12}$$

onde Δt é o intervalo mínimo de tempo que caracteriza um passo da simulação.

A aceleração presente na equação 3.12 é obtida do gradiente do potencial utilizado:

$$\mathbf{a}_i(t) = \left(\frac{1}{m} \right) \nabla_r V(\mathbf{r}_i(t)) \quad \text{Eq. 3.13}$$

Verifica-se facilmente que o erro de truncamento do algoritmo é da ordem de $(\Delta t)^4$ quando o sistema evolui um tempo Δt . Assim, este algoritmo é simples de implementar, preciso e estável, explicando sua ampla utilização.

Entretanto, ele não gera as velocidades das partículas, que são necessárias para se determinar a energia cinética do sistema, que por sua vez é necessária para se verificar a conservação da energia total, $E=K+V$. Esta conservação é um importante teste para verificar se a simulação está transcorrendo corretamente.

Contudo, a velocidade pode ser calculada adicionalmente:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad \text{Eq. 3.14}$$

Entretanto, o erro associado a esta expressão é $(\Delta t)^2$.

Para superar esta dificuldade algumas variantes do algoritmo de Verlet foram desenvolvidas. Eles geram exatamente a mesma trajetória, mas armazenam na memória do computador todas variáveis de uma única vez.

O algoritmo denominado Esquema Verlet-velocidade registra na memória a posição, a velocidade e a aceleração no mesmo tempo, sendo implementado da seguinte maneira:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1a(t)}{2}\Delta t^2 \quad \text{Eq. 3.15}$$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{1a(t)}{2}\Delta t \quad \text{Eq. 3.16}$$

$$a(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\nabla V(r(t + \Delta t)) \quad \text{Eq. 3.17}$$

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1a(t + \Delta t)}{2}\Delta t \quad \text{Eq. 3.18}$$

Necessitando $9N$ posições de memória para salvar $3N$ posições, velocidades e acelerações, onde N é o número de partículas no sistema.

3.3 - Grandezas Termodinâmicas e Mecânica Estatística

A termodinâmica é uma ciência empírica, e, portanto, não é baseada em um modelo microscópico da matéria (ATKINS, 1994), (ZEMANSKY, 1978). Apesar disto, a conexão entre as grandezas termodinâmicas e o comportamento da matéria a nível molecular pode ser feito através da mecânica estatística (REIF, 1985), que parte de um modelo e através de médias sobre grandezas microscópicas obtém as grandezas macroscópicas (HILL, 1986); (KITTEL, 1961); (ZEMANSKY, 1978).

O objetivo central na mecânica estatística é a construção da função de partição, que descreve como a energia está distribuída através do espaço de fase do sistema. Pois através de operações sobre a função de partição é possível se obter todas as grandezas termodinâmicas (REIF, 1985). Métodos de mecânica quântica *ab initio*, e semi-empíricos, podem ser utilizados na determinação da energia e portanto, da função de partição para moléculas constituídas de poucos átomos através da determinação dos seus níveis de energia. Para sistemas compostos de muitas moléculas, no entanto, um tratamento clássico é mais adequado. A energia do sistema é então dada por um Hamiltoniano, H , que depende somente das posições e dos momentos das partículas constituintes. A função de partição é então transformada de uma soma sobre os níveis de energia para uma integral multidimensional sobre o espaço de fase do sistema, onde todas às possíveis posições e momentos de todas as partículas são consideradas. Portanto, as metodologias convencionais para calcular propriedades mecânicas como energia interna, entalpia e demais propriedades relacionadas às suas

flutuações, as quais dependem diretamente da função de partição, requerem o conhecimento de todas as configurações espaciais possíveis do sistema e a resolução de integrais multidimensionais.

Uma dificuldade encontrada para viabilizar estudos de propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas moleculares condensados, em fase sólida ou líquida, é o grande número de variáveis necessárias para representar estes sistemas de modo a reproduzir adequadamente propriedades observáveis a nível termodinâmico. Deseja-se investigar o comportamento de sistemas contendo uma quantidade de partículas da ordem do número de Avogrado, com tipicamente 10^{23} partículas. Isso proíbe um tratamento numérico, e torna impossível amostrar todas às possíveis configurações espaciais que esses sistemas podem assumir. Somente um número de partículas da ordem de algumas centenas ou milhares, 10^2 a 10^3 , podem ser considerado. Entretanto, se essa diminuição no número de partículas viabiliza o cálculo, acrescenta uma dificuldade adicional a questão de fazer estimativas de propriedades observáveis baseado em amostras de tamanho finito.

As propriedades ou observáveis obtidas via simulação de Dinâmica Molecular aparecem como médias sobre algum espaço amostral. Em linhas gerais, realizam-se experimentos simulados em amostras representativas dos estados de equilíbrio termodinâmico do sistema de interesse. Realizam-se medidas em cada uma das amostras sob condições específicas, seguidas da análise estatística semelhante a um experimento ordinário. As médias são então calculadas sobre o espaço configuracional amostrado, constituído de um número suficiente grande de configurações espaciais (HANSEN e McDONALD, 1986), (ALLEN e TILDESLEY, 1987), (LEACH, 1996).

Essas amostragens, mesmo referindo-se a sistemas de tamanho modesto comparados aos sistemas macroscópicos, ainda assim são suficientes para permitir medidas de propriedades observáveis que são comparáveis ao experimento (BARLETTE, 1996), (GARBUJO, 1996).

3.3.1 - Médias e *Ensembles*

A partir do formalismo da mecânica estatística uma propriedade termodinâmica observável, é uma média no *ensemble* de estados microscópicos de um sistema (HANSEN e McDONALD, 1986); (ALLEN e TILDESLEY, 1987); (HILL, 1986). A escolha apropriada de um *ensemble* está associada às condições de contorno impostas ao sistema estudado. Em nosso trabalho, utilizamos o *ensemble* NpT por razões que serão esclarecidas mais adiante. Entretanto, os sistemas normalmente estudados em simulações de líquidos estão sob as condições do *ensemble* canônico, com temperatura T , volume V e número N de moléculas fixo (NVT). Seguiremos, portanto, com a discussão para o *ensemble* NVT, realizando em seguida a sua extensão para o *ensemble* NpT.

O valor médio de uma propriedade configuracional A no *ensemble* NVT é dada por:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\tau} A(x^N) \exp[-H(x^N)/k_B T] dx^N}{\int_{\tau} \exp[-H(x^N)/k_B T] dx^N}, \quad \text{Eq. 3.19}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A equação acima é uma média no espaço de fase configuracional τ de $6N$ dimensões. O termo $H(x^N)$ é o Hamiltoniano, omitindo-se termos de energia cinética, composto por termos de potencial intermolecular. A expressão usada neste trabalho para representar essas interações será dada mais adiante. O denominador na equação (3.19) é a função de partição configuracional Z_{NVT} para esse *ensemble*.

Para o *ensemble* NpT, em que a pressão do sistema é mantida constante e o volume é permitido variar:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \int_{\tau} A(x^N, V) \exp[-H(x^N) + pV]/k_B T dx^N dV}{\int_0^{\infty} \int_{\tau} \exp[-H(x^N) + pV]/k_B T dx^N dV}, \quad \text{Eq. 3.20}$$

que contém um peso de Boltzmann modificado e um espaço de integração de $(6N+1)$ dimensões, incluindo o volume como variável adicional. O denominador na equação (3.20) é a função partição configuracional Z_{NpT} no *ensemble* NpT.

As propriedades as quais podem ser expressas através de médias configuracionais, tais como energia U , entalpia H e volume, podem ser obtidas a partir das equações (3.19) e (3.20). Propriedades relacionadas com as flutuações estatísticas de energia, entalpia e volume também podem ser obtidas das derivadas dessas equações. Particularmente, podemos escrever a capacidade calorífica molar à volume e à pressão constantes, respectivamente, como (HANSEN e McDONALD, 1986) (HILL, 1986) (BARLETTE, 1996), (GARBUJO, 1996):

$$C_v = \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{k_B T^2} (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2) \quad \text{Eq. 3.21}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{k_B T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) \quad \text{Eq. 3.22}$$

Podemos escrever também em termos de flutuações a compressibilidade isotérmica:

$$k_T = -\frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{k_B T \langle V \rangle} (\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2) \quad \text{Eq. 3.23}$$

e o coeficiente de expansão isobárica:

$$\alpha_P = \frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{k_B T^2 \langle V \rangle} (\langle VH \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle) \quad \text{Eq. 3.24}$$

As relações (3.21) a (3.22) requerem que sejam armazenadas durante a simulação quantidades como energia, entalpia e volume, bem como os quadrados destas quantidades.

A incerteza ΔA para uma média A sobre N medidas é calculada a partir da relação:

$$\Delta A = \pm \left(\frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{N(N-1)} \right)^{1/2}. \quad \text{Eq. 3.25}$$

A incerteza para uma propriedade que já é dependente de média, como por exemplo energia livre, C_P , k_T ou α_P é calculada como (ALLEN e TILDESLEY, 1987):

$$\Delta A = \pm \left[\frac{1}{N_b} \sum_{b=1}^{N_b} (\langle A \rangle - \langle A \rangle_b)^2 \right]^{1/2}, \quad \text{Eq. 3.26}$$

onde $\langle A \rangle_b$ é a média de A calculada em um bloco b de configurações, N_b é o número de blocos e $\langle A \rangle$ é a média global de A .

3.4 - Função Distribuição Radial de Pares

As características da estrutura de um líquido podem ser obtidas através das funções distribuição radial de pares. Como estrutura de um líquido entendemos a disposição média relativa entre as moléculas e de maneira mais refinada entre os átomos das moléculas. A função distribuição radial, $g_{ij}(r)$, entre os átomos i e j de um par de moléculas distintas, pode ser definida, de acordo com ALLEN e TILDESLEY (1987), pela expressão:

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j}, \quad \text{Eq. 3.27}$$

onde r é a separação entre os átomos, $N_r(r, r + \Delta r)$ é o número médio de átomos j encontrados na camada esférica entre r e $r + \Delta r$ centrada no átomo i , $4\pi r^2 \Delta r$ é o elemento de volume da camada esférica e ρ_j é a densidade numérica média de átomos j no líquido.

Pode-se dizer que $g_{ij}(r)$ descreve a variação na distribuição dos átomos j em relação a distribuição que seria encontrada no líquido para estes átomos se o líquido fosse uniforme. Se a distribuição dos átomos j é a mesma que seria esperada de uma distribuição uniforme, $N_r(r, r + \Delta r)/4\pi r^2 \Delta r \rightarrow \rho_j$, de modo que $g_{ij}(r) \rightarrow 1$. Esse comportamento é verificado para distâncias de separação, r , grandes, tipicamente da ordem de 10 Å.

Experimentalmente, as funções distribuição radial podem ser determinadas a partir de técnicas de difração de raios-X e espalhamento de nêutrons. Em simulação, o cálculo de $g_{ij}(r)$ envolve basicamente o cálculo das distâncias r entre os átomos i e j . O número de vezes que o par de átomos é contado em função da distância r é armazenado em um histograma. Esse histograma é incrementado ao longo da simulação e por fim, é normalizado para o número N de moléculas utilizadas na caixa de simulação e para o número de passos usados no cálculo de $g_{ij}(r)$. A partir das funções distribuição radial pode-se afirmar se um líquido é muito estruturado ou pouco estruturado.

3.4.1 - Número de Coordenação

Os máximos das funções distribuição radial representam as distâncias médias entre vizinhos e, no caso de líquidos, são associados às camadas de solvatação. A integração da equação (3.27) sobre a posição do ponto de máximo entre os mínimos correspondentes fornecem estimativas do número de vizinhos, ou números de coordenação C_{ij} . Por exemplo, para a primeira camada de solvatação com um mínimo com R_c temos:

$$C_{ij}(R_c) = \int_0^{R_c} g_{ij}(r) \rho_j 4\pi r^2 dr, \quad \text{Eq. 3.28}$$

onde $C_{ij}(R_c)$ é o número de primeiros vizinhos.

4 - Descrição do Sistema

Este capítulo pode ser considerado como o início da segunda parte desta tese, onde se relata a etapa mais específica do trabalho. A primeira seção deste capítulo esclarece as razões para estudar os líquidos etilenoglicol e glicerol e justificar a maneira como isto foi realizado. A segunda seção tem a função de apresentar de maneira mais formal as substâncias estudadas, suas características e propriedades.

A terceira seção estabelece as possibilidades conformacionais das moléculas. Enquanto que a quarta seção apresenta os aspectos técnicos e computacionais do trabalho. Finalmente, a quinta seção descreve o que existe de disponível na literatura sobre o assunto, com as pesquisas realizadas até o momento dentro dos mesmos propósitos deste trabalho.

4.1 - Descrição do Problema Proposto

O etilenoglicol e o glicerol foram exaustivamente estudados nas últimas décadas, como mostra uma literatura abundante (seção 4.5) e bastante objetiva na tentativa de elucidar as ambigüidades e contradições que as primeiras medidas experimentais apresentaram (CHELLI *et al.*, 1999a e 1999b). Esta mesma literatura geralmente apresenta a investigação destas substâncias associadas entre si (BASTIANSEN, 1949) (TEPPEN *et al.*, 1994b), sejam elas realizadas para moléculas isoladas, ou nas fases gasosas, líquidas, vítreas e cristalinas, ou ainda inseridas em matrizes de outras substâncias. Da mesma maneira, estes estudos ocorrem com alguma frequência abrangendo ainda outros álcoois (PADRÓ *et al.*, 1997) (GUÀRDIA *et al.*, 2002), como metanol, etanol, propanol, água, etc. ou ainda outras moléculas assemelhadas (RADOM *et al.*, 1971, 1972, 1973) (MURCKO e DIPAOLA, 1992).

Entretanto, as fases líquidas destas espécies foram relativamente bem menos estudadas que outros sistemas, fato que se comprova diante da literatura apurada no decorrer da pesquisa bibliográfica. Assim, a proposta básica deste trabalho é o de estudar os líquidos puros destas substâncias. A metodologia da dinâmica molecular (seção 3.1) foi adotada por ser a mais apropriada ao estudo de um sistema líquido, e também porque permite o acompanhamento de processos dinâmicos que ocorram, como a evolução estrutural, transições conformacionais e formação de ligações de hidrogênio.

As estruturas moleculares do etilenoglicol e do glicerol permitem enorme variedade de rotâmeros, que associados à presença de hidroxilas vicinais fazem com que estas moléculas apresentem em fase gasosa uma, duas e até três ligações de hidrogênio intramoleculares. A riqueza conformacional apresentada e a complexidade da situação tornam estas moléculas interessantes candidatas ao estudo de seus líquidos puros, onde ligações de hidrogênio intermoleculares

também são possíveis. Podem-se estudar as influências das ligações de hidrogênio sobre as suas propriedades conformacionais e termodinâmicas.

Pode-se também estudar o efeito da temperatura nas propriedades termodinâmicas e estruturais, principalmente no que diz respeito às distribuições de conformações presentes e a taxa de formação e extinção de ligações de hidrogênio.

Existem critérios, se bem que arbitrários, para se decidir se uma ligação de hidrogênio está ou não formada. O potencial de interação sendo contínuo não permite distinguir com precisão em que ponto, geométrico ou energético, está a fronteira de formação de uma ligação de hidrogênio. Uma definição que leva em conta as distâncias e os ângulos, entre os átomos envolvidos e os mínimos das funções distribuição radial de pares entre estes mesmos átomos, cria ao mesmo tempo um critério preciso o suficiente para ser utilizado em algoritmos de análise, mas que também é relativo a cada sistema estudado (PADRÓ *et al.*, 1997) (GUÀRDIA *et al.*, 2002).

Uma descrição apurada dos padrões das ligações de hidrogênio intramoleculares, envolvendo hidroxilas vicinais, são cruciais na modelagem de açúcares e de seus polímeros. As moléculas polihidroxiladas, tais como os carboidratos (TEPPEN *et al.*, 1994b), possuem um papel importante na biologia. Em particular, os oligosacarídeos estão envolvidos em uma série de processos biológicos (BLACKMORE *et al.*, 1973) citado por (CALLAM, *et al.*, 2001).

As ligações de hidrogênio, sendo mais fortes que as interações de van der Waals, se constituem nas mais importantes interações intra e inter moleculares da química e da biologia. As ligações de hidrogênio determinam a estrutura e a dinâmica da água, do gelo, das soluções ácidas, das proteínas que se dobram e da replicação do DNA. As energias de ligação variando de 10 até 40 kJ/mol são muito mais fracas que as ligações covalentes, embora sejam mais fortes que as interações de van der Waals.

As ligações de hidrogênio são muito importantes na determinação conformacional, principalmente das grandes moléculas, tendo grande influência na posição (multidimensional) dos pontos de mínimo em sua energia de torção. Por outro lado, sabe-se que a interação através das ligações de hidrogênio são fortemente afetadas pela correlação de elétrons, assim para uma descrição apurada destas interações seria ideal que os parâmetros utilizados na simulação fossem obtidos com métodos *ab initio* que consigam capturar uma parte significativa da correlação entre os elétrons. O método MP2 consegue incluir cerca de 85-95% da correção de correlação, enquanto que o ideal seria utilizar Configuração de Interações completa (full CI), para incluir ainda mais correlação (TEPPEN *et al.*, 1994a, 1994b) (WIBERG *et al.*, 1992).

Os objetivos deste trabalho, apresentados no segundo capítulo, foram estipulados de acordo, e direcionados, a este problema proposto.

4.2 - Descrição das Substâncias

Uma apresentação sumária das substâncias estudadas é realizada nesta seção, onde se mostram algumas de suas propriedades químicas básicas e algumas de suas características diferenciais. Os valores aqui apresentados foram obtidos do *Handbook of Chemistry and Physics*, WEAST, R. C.. 56th edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1975-1976 [42].

ETILENOGLICOL

Nome oficial: 1,2-etanodiol
Fórmula molecular: $C_2H_6O_2$
Massa molecular: 62,068 u.m.a.
Ponto de fusão: $-11,5\text{ }^\circ\text{C}$ (261,5 K)
Ponto de ebulição: $198,0\text{ }^\circ\text{C}$ (471,0 K)
Densidade: $1,1088\text{ g/cm}^3$
Volume molar: $55,99\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Características funcionais:
Álcool bivalente ou glicol vicinal

$$C_p = 36,07\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$
$$\alpha_p = 0,618\cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$$
$$\kappa_T = 3,83\cdot 10^{-5}\text{ atm}^{-1}$$
$$\Delta H_{vap} = 14,03\text{ kcal mol}^{-1}$$

GLICEROL

Nome oficial: 1,2,3-propanotriol
Fórmula molecular: $C_3H_8O_3$
Massa molecular: 92,094 u.m.a.
Ponto de fusão: $20,0\text{ }^\circ\text{C}$ (291,0 K)
Ponto de ebulição: $290,0\text{ }^\circ\text{C}$ (563,0 K)
Densidade: $1,2613\text{ g/cm}^3$
Volume molar: $73,01\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Características funcionais:
Álcool trivalente

$$C_p = 53,26\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$
$$\alpha_p = 0,494\cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$$
$$\kappa_T = 2,48\cdot 10^{-5}\text{ atm}^{-1}$$
$$\Delta H_{vap} = 18,19\text{ kcal mol}^{-1}$$

ETILENOGLICOL: É um líquido de odor adocicado e miscível em água. A presença de duas hidroxilas na molécula torna os glicóis ainda mais solúveis em água que os álcoois correspondentes. Sua produção industrial data de 1925, com o aproveitamento do etileno formado durante o processo de craqueamento, que é transformado em oxido de etileno e através de hidrólise em etilenoglicol. Sendo muito utilizado como anticongelante (prestone) e como matéria prima para preparação de polímeros (como os polietilenoglicóis) (ALVARENGA *et al.*, 1977).

GLICEROL: Também é chamado de glicerina, se caracteriza como um líquido muito higroscópico, viscoso e com odor adocicado, propriedades que lhe proporcionaram o nome dado por Chevreul (do grego, *Glykeros* \equiv doce). Ainda hoje sua principal fonte industrial consiste na saponificação de óleos e gorduras, que foi realizada pela primeira vez por Sheele em 1779 (ALVARENGA *et al.*, 1977).

Os dados fornecidos nesta seção serão utilizados como referência e comparação para os resultados obtidos em todo o decorrer deste trabalho.

Em especial, as faixas de temperaturas apresentadas nesta seção, entre a fusão e a ebulição de cada líquido, justificam as temperaturas escolhidas para as simulações realizadas. Foram tomadas temperaturas um pouco acima do ponto de fusão e um pouco abaixo do ponto de ebulição de cada líquido. Mais duas numa faixa intermediária para o etilenoglicol, uma para o glicerol.

Os líquidos estudados são muito utilizados como substratos e matrizes de pesquisas em química, biologia e áreas correlatas, por isso são amplamente citados (como palavra chave ou no título do trabalho) na literatura. O etilenoglicol é muito utilizado e também pesquisado em criogenia. Existe uma literatura extremamente abundante sobre o glicerol surgida principalmente na última década, e que está relacionada às características interessantes que serão descritas logo abaixo.

O glicerol é uma molécula altamente flexível pois possui somente ligações simples, as quais permitem a livre rotação dos grupos ligados em suas extremidades, gerando assim diversas conformações. A presença de três grupos hidroxilas na molécula, aliadas a sua capacidade para a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, lhe conferem rico e complexo comportamento estrutural e conformacional em fase condensada (CHELLI *et al.*, 2000a).

Este composto tem um importante papel em reações bioquímicas. Embora ele seja uma molécula com ausência de átomos de carbono assimétricos ela é metabolizada assimetricamente (CHELLI *et al.*, 2000b) (CALLAN *et al.*, 2001). Esta importante propriedade deve ser conectada com as características conformacionais que produzem uma molécula proquiral (DEN ENDEN *et al.*, 1983) (CALLAN *et al.*, 2001).

Quando um átomo de carbono tetraédrico tem quatro grupos substituintes diferentes ele é denominado assimétrico ou quiral, porque os substituintes podem ser arranjados de modos diferentes de maneira que a imagem de espelho da molécula não pode ser superposta a ela própria. Caso contrário, se apenas três substituintes são diferentes, a molécula pode ser superposta a sua imagem de espelho e passa a ser denominada simétrica ou aquiral. O glicerol se enquadra no último tipo, porém ele pode ser classificado mais adequadamente como proquiral por ser metabolizado assimetricamente. Moléculas proquirais são definidas como sistemas que não tem um centro quiral, mas que são potencialmente capazes de se comportar como se tivessem um sítio ativo assimétrico (DEN ENDEN. *et al.*, 1983) (ALVARENGA *et al.*, 1977).

Os dois substituintes terminais da molécula de glicerol, CH₂OH, são quimicamente indistinguíveis. Contudo, esta equivalência é quebrada pela formação de ligações de hidrogênio intramoleculares diferenciadas para estes dois grupos, exceto em casos quando é possível estabelecer um plano de simetria para a molécula. A formação destas ligações de hidrogênio intramoleculares distorce a molécula e leva a assimetria. Este processo é

chamado de assimetria auto induzida por ser provocada pela interação exclusivamente interna a molécula. Os átomos de carbono dos grupos, CH₂OH, podem também ser centros de assimetria se os seus comprimentos de ligação e ângulos de ligação forem substancialmente alterados pela formação das ligações de hidrogênio (DEN ENDEN *et al.*, 1983).

O líquido glicerol apresenta um comportamento anômalo para o coeficiente de viscosidade em função da temperatura, de acordo com COOK *et al.* (1994) e DAVIES *et al.* (1973), este último citado por CHELLI *et al.* (1999b). Anômalo também é o tempo da relaxação dielétrica, relatado por MENON e NAGEL (1995) e CHAMPENEY e KADDOUR (1984), este último também citado por CHELLI *et al.* (1999b). Estes efeitos ocorrem devido a existência de uma extensa rede de ligações de hidrogênio (CHAMPENEY e KADDOUR, 1984), (CHAMPENEY *et al.*, 1986), (GARAWI *et al.*, 1987) e (BÖHMER e HINZE, 1998). O glicerol atravessa uma fase de um líquido super-resfriado o qual, pela diminuição da temperatura, passa por uma transição para o estado vítreo, em torno da temperatura de 187 K (CARPENTER *et al.*, 1967). A cristalização ocorre a 291 K (Handbook of Chemistry and Physics 1997-1998), com estrutura proposta (MOOIJ, *et al.*, 2000), mas não pode ser atingida diretamente do líquido porque requer procedimentos especiais segundo HOOK, (1961) e KONINGSVELD (1968) ambos citados por CHELLI *et al.*, (1999b).

Em particular, destaca-se para o glicerol, sua transição de fase de líquido para líquido super resfriado e em seguida para vidro, que ocupa lugar central nas pesquisas. O glicerol é um excelente formador de vidro e a natureza de sua transição vítrea tem sido objeto de várias investigações (CARPENTER *et al.*, 1967), (GRUBBS e MacPHAIL, 1994), (JEONG *et al.*, 1986), (KOJIMA, 1993), (MENON e NAGEL, 1995), (RAJESWARI e RAYCHAUDHURI, 1993), (WUTTKE *et al.*, 1994, 1996).

4.3 - Análise do Espaço Conformacional

As moléculas em estudo apresentam formas isoméricas rotacionais distintas, que surgem de rotações em torno das C–C centrais. Estes rotâmeros resultam de arranjos escalonados não equivalentes dos grupos hidroxilas, que correspondem a posições próximas dos mínimos da função energia potencial de rotação interna. Os mínimos estão localizados em posições angulares que são aproximadamente equidistantes. Rotâmeros adicionais surgem de rotações em torno da ligação C–O, que possuem a mesma estrutura de posições angulares (RADOM *et al.*, 1973) (BASTIANSEN, 1949).

O perfil típico da barreira de potencial para rotações destas ligações é aquele característico dos etanos 1,2-di-substituídos, e apresentam três pontos de mínimo nos próximos ângulos de 60°, 180° e 300° (-60°).

A definição para o ângulo de torção (ângulos diedros) adotada neste trabalho é a mesma da IUPAC (LEACH, 1996).

4.3.1 - Conformações do Etilenoglicol

Na literatura existe apenas uma forma de se definir a estrutura de rotâmeros do etilenoglicol, baseada em seus três diedros de maior importância (O-C-C-O, H-O-C-C e C-C-O-H). Os autores utilizam-se de duas notações ligeiramente diferentes para aplicar esta definição. Para exemplificar, a primeira notação é adotada por RADOM *et al.*, (1973) e a segunda por TEPPEN *et al.*, (1994b). Contudo, estas notações são equivalentes e diferem apenas nos símbolos utilizados.

O diedro principal da molécula, formado pelos seus átomos pesados (O-C-C-O), é representado através de símbolos em letras maiúsculas. Assim, de acordo com a faixa de amplitude e sentido (horário e anti-horário) do ângulo de rotação, dos planos que contém os átomos de oxigênio, em torno da ligação central (C-C), estes símbolos correspondem a uma estrutura do tipo trans (símbolo T), uma estrutura do tipo gauche mais (símbolos G^+ ou G) ou ainda do tipo gauche menos (símbolos G^- ou G'). Estas classificações significam rotações próximas de 180° , 60° , 300° (-60°), respectivamente.

Com relação aos dois diedros envolvendo as hidroxilas (H-O-C-C) e (C-C-O-H), que correspondem a torções em torno das ligações C-O, são utilizados os mesmos símbolos (com significados análogos), porém em letras minúsculas. Portanto, define-se o diedro trans (símbolo t), o diedro gauche mais (símbolo g^+ ou g) e o diedro gauche menos (símbolo g^- ou g').

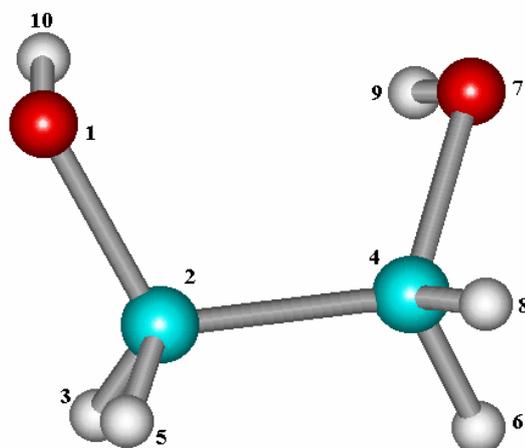
A figura a seguir contém uma representação estrutural da molécula de etilenoglicol com todos os seus átomos numerados para referência futura, principalmente com relação aos gráficos que serão apresentados na seção de resultados:

FIGURA 1 – Representação da molécula de etilenoglicol com a numeração adotada para seus átomos.

Carbono: Cinza

Oxigênio: Vermelho

Hidrogênio: Branco



Para maior comodidade de consulta esta figura será reproduzida em escala maior, juntamente com a representação da molécula de glicerol no apêndice A.

A representação da conformação assumida por uma molécula de etilenoglicol é dada, de acordo com as convenções apresentadas nesta subseção e adotadas neste trabalho, por uma trinca de símbolos, de acordo com a tabela:

$g^+G^+g^+$	$g^+G^+g^-$	g^+G^+t	$g^-G^+g^+$	$g^-G^+g^-$	g^-G^+t	tG^+g^+	tG^+g^-	tG^+t
$g^+G^-g^+$	$g^+G^-g^-$	g^+G^-t	$g^-G^-g^+$	$g^-G^-g^-$	g^-G^-t	tG^-g^+	tG^-g^-	tG^-t
g^+Tg^+	g^+Tg^-	g^+Tt	g^-Tg^+	g^-Tg^-	g^-Tt	tTg^+	tTg^-	tTt

TABELA 1 – Nomenclatura utilizada para definir a conformação assumida por uma molécula de etilenoglicol considerando todas as possibilidades.

A TABELA 1 resume todas as possibilidades de conformação para o etilenoglicol, esgotando todas as combinações entre os três diedros, em um total de vinte e sete (27) conformações possíveis. Porém, após eliminação das formas redundantes restam apenas dez (10) conformações não equivalentes, que serão chamadas de modelos e mostradas na TABELA 2.

Com exceção do modelo $t T t$, todos os outros possuem enantiômeros, com imagens de espelho que não podem ser superpostos aos modelos correspondentes. E como os átomos são indistinguíveis, se estiverem exatamente no mesmo meio químico, os modelos e seus respectivos enantiômeros possuem estruturas simétricas, que podem ser superpostas após uma rotação, sendo assim degenerados quatro (4) vezes em vez de apenas duas (2). A TABELA 2 mostra os modelos, seus enantiômeros, os simétricos aos modelos e os simétricos aos enantiômeros:

Confôrmeros					
Nº	Grupo de Simetria.	Modelo	Simétrico ao Modelo	Enantiômero do modelo	Simétrico ao. Enantiômero
1	–	tG^+g^-	g^-G^+t	tG^-g^+	g^+G^-t
2	–	$g^+G^+g^-$	$g^-G^+g^+$	$g^-G^-g^+$	$g^+G^-g^-$
3	C_{2v}	$g^-G^+g^-$	–	$g^+G^-g^+$	–
4	–	g^+Tg^-	–	g^-Tg^+	–
5	–	g^+Tg^+	–	g^-Tg^-	–
6	C_{2v}	$g^+G^+g^+$	–	$g^-G^-g^-$	–
7	–	tTg^-	g^-Tt	tTg^+	g^+Tt
8	C_{2v}	tTt	–	–	–
9	C_{2v}	tG^+t	–	tG^-t	–
10	–	tG^+g^+	g^+G^+t	tG^-g^-	g^-G^-t

TABELA 2 - Redundâncias e equivalências nas conformações da molécula de etilenoglicol.

Os simétricos também podem ser vistos como a mesma molécula com seus átomos rotulados em direções contrárias, o que leva as conformações

também escritas ao contrário, como na TABELA 2. Também é mostrada nessa tabela que algumas das conformações pertencem a simetria C_{2v} , enquanto as demais não possuem simetria definida (CHIDICHIMO *et al.*, 1988). Quando a molécula pertence a algum grupo de simetria, ela não possui o simétrico, ou o enantiômero, ou ambos, dependendo do grupo de simetria.

As energias do modelo, da sua imagem e dos respectivos simétricos são as mesmas (são degenerados) e por isso devem existir dentro da mesma população, ou seja, dividem igualmente a fração de população que lhes é de direito. Esta fração de população é definida através da função de distribuição de Boltzmann.

4.3.2 - Conformações do Glicerol

O espaço conformacional do glicerol é bem mais complexo que o do etilenoglicol, desde que esta molécula apresenta cinco (5) ligações flexíveis com liberdade de rotação em torno dos eixos formados pelas duas (2) ligações carbono-carbono (C-C) e pelas três (3) ligações carbono-oxigênio (C-O).

Desta forma, para caracterizar a conformação da molécula é preciso especificar cinco (5) ângulos diedros, além da posição relativa do grupamento hidroxila ligada ao carbono central, pois existem duas posições possíveis para este grupo, levando a duas configurações para cada confôrmero da molécula. Conforme discutido na seção anterior, o glicerol possui assimetria auto-induzida, portanto obtém-se um enantiômero pela permuta da hidroxila e do hidrogênio alifático do carbono central (CALLAN *et al.*, 2001) (BASTIANSEN, 1949) (RADON *et al.*, 1972) (CHELLI *et al.*, 1999a, 1999b, 2000a, 2000b) (ALVARENGA, 1977).

Considerando três (3) posições típicas possíveis para os diedros (G^+ , T , G^-) e (g^+ , t , g^-), e combinando as possibilidades para todas as (cinco, 5) ligações, obtém-se ao todo $3 \times 3 \times 3 \times 3 \times 3 = 243$ isômeros possíveis. Entretanto, é preciso considerar também as duas posições possíveis da hidroxila que está ligada ao carbono central, o que leva a uma expressão geral dada por (CALLAN *et al.*, 2001):

$$P = 2 * (3^5) \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde $P = 486$ é o número total de configurações possíveis. Estas conformações primitivas podem ser reduzidas para cento e vinte e seis (126) após a eliminação de configurações redundantes. Deste total, cento e dezessete (117) possuem degenerescência de quatro (4) vezes, enquanto nove (9) possuem de duas (2) vezes. Esta questão voltará a ser tratada mais adiante.

A notação utilizada para o glicerol é adaptada daquela empregada para o etilenoglicol, e também apresenta duas formas equivalentes. O glicerol pode ser imaginado como duas moléculas de etilenoglicol parcialmente sobrepostas, o que gera uma notação composta por um par de trincas. Por exemplo: (g^+Tg^- , $g^+G^+g^-$).

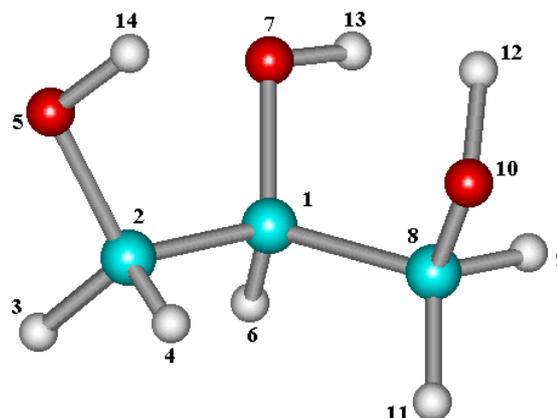
Devido a essa sobreposição, a hidroxila ligada ao carbono central é comum as duas trincas, sendo representada nos dois pares. Os dois diedros vizinhos à vírgula são os mesmos portanto, existindo uma relação entre seus símbolos em cada par, dado pela seguinte tabela:

Par 1	g^+	t	g^-	t	g^+	g^-
Par 2	t	g^-	t	g^+	g^-	t

TABELA 3 – Vínculo entre duas formas de representar os diedros da hidroxila central do glicerol ao se utilizar a notação de um par de trincas (xYz, uVw).

A próxima figura mostra uma representação espacial da molécula de glicerol, onde se percebe facilmente a existência de um plano de simetria que contém os átomos C_1 , O_7 e H_6 , quando o hidrogênio H_{13} também se insere neste plano. Como este hidrogênio (H_{13}) está oscilando continuamente essa simetria existe apenas instantaneamente.

FIGURA 2 – Representação da molécula de glicerol com a numeração adotada para seus átomos.



Carbono: Cinza

Oxigênio: Vermelho

Hidrogênio: Branco

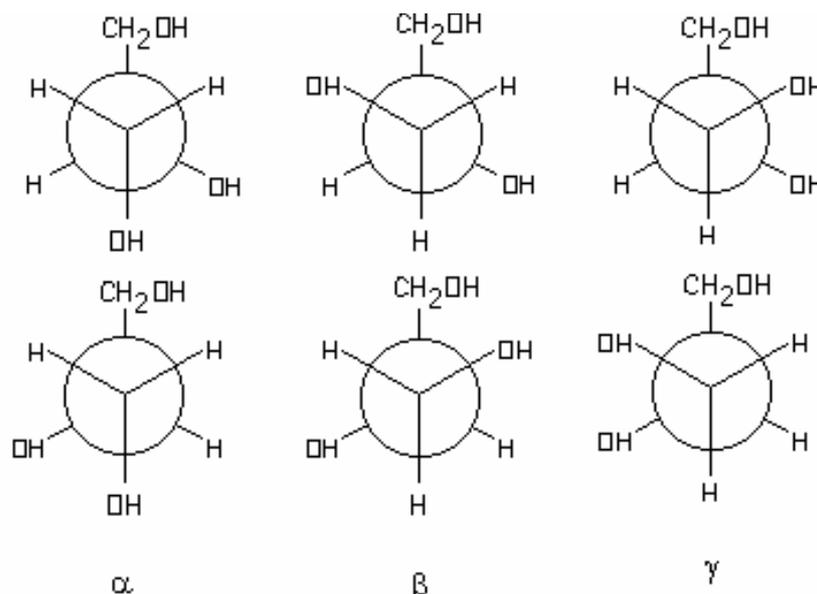


FIGURA 3 – A nomenclatura adotada para o esqueleto estrutural do glicerol é baseada nos diagramas da figura e utiliza os símbolos α , β e γ .

O primeiro passo para se entender as conformações do glicerol é entender as formas do esqueleto estrutural da molécula definidos apenas pelos seus átomos pesados, ou seja pelo carbono e o oxigênio. O esqueleto estrutural pode ser bem definido através de um esquema proposto por BASTIANSEN (1949) e adotado pelos autores posteriores.

Este esquema utiliza as letras gregas α , β , γ ; para especificar a posição relativa entre dois grupos de átomos da molécula:

- primeiro é a hidroxila, em uma das extremidades da molécula.
- segundo é um dos três grupos ligados ao carbono central, como o hidrogênio alifático, a hidroxila ou o grupo $H_2(OH)C$ na outra extremidade da molécula.

Desta forma, o símbolo α indica que a hidroxila terminal está em posição trans ao grupamento oposto $H_2(OH)C$, o símbolo β indica que ela está trans a hidroxila central, e o símbolo γ indica que ela está trans ao hidrogênio alifático, de acordo com a FIGURA 3.

Entretanto, existem duas hidroxilas terminais no glicerol, e esta análise deve ser feita para cada uma, levando novamente a uma notação com um par de símbolos (x,y), que será escrito simplesmente “xy”. Como existem três (3) possibilidades (α , β , γ) para cada elemento do par, se obtém nove (9) formas em que o esqueleto estrutural pode se apresentar. Contudo, algumas destas formas são equivalentes, como $\alpha\beta \equiv \beta\alpha$, $\alpha\gamma \equiv \gamma\alpha$, $\beta\gamma \equiv \gamma\beta$, reduzindo-as para seis (6) formas.

Convém observar na FIGURA 2 as formas dos diedros $O_5-C_2-C_1-C_8$ e $O_{10}-C_8-C_1-C_2$ e estabelecer sua relação com os símbolos α , β e γ ; de acordo com a FIGURA 3. Pois esta relação muda dependendo da posição da hidroxila central.

- Se a hidroxila central estiver à direita de O_5 com este átomo em primeiro plano, como na primeira linha da FIGURA 3:
 - Para a forma α o diedro $O_5-C_2-C_1-C_8$ será T
 - Para a forma β o diedro $O_5-C_2-C_1-C_8$ será G^+
 - Para a forma γ o diedro $O_5-C_2-C_1-C_8$ será G^-
- Se a hidroxila central estiver à esquerda de O_5 com este átomo em primeiro plano, como na segunda linha da FIGURA 3:
 - Para a forma α o diedro $O_5-C_2-C_1-C_8$ será T
 - Para a forma β o diedro $O_5-C_2-C_1-C_8$ será G^-
 - Para a forma γ o diedro $O_5-C_2-C_1-C_8$ será G^+
- Se a hidroxila central estiver à direita de O_{10} com este átomo em primeiro plano, como na terceira linha da FIGURA 3:
 - Para a forma α o diedro $O_{10}-C_8-C_1-C_2$ será T
 - Para a forma β o diedro $O_{10}-C_8-C_1-C_2$ será G^+
 - Para a forma γ o diedro $O_{10}-C_8-C_1-C_2$ será G^-

- Se a hidroxila central estiver à esquerda de O_{10} com este átomo em primeiro plano, como na segunda linha da FIGURA 3:

Para a forma α o diedro $O_{10}-C_8-C_1-C_2$ será T

Para a forma β o diedro $O_{10}-C_8-C_1-C_2$ será G^-

Para a forma γ o diedro $O_{10}-C_8-C_1-C_2$ será G^+

Relacionando a posição da hidroxila central com as posições de O_5 e O_{10} na mesma molécula, verifica-se que:

Se a hidroxila central estiver à direita de O_5 (quando O_5 está em primeiro plano) ela estará à esquerda de O_{10} obrigatoriamente (quando O_{10} estiver em primeiro plano), e vice-versa.

A combinação das possibilidades colocadas nos itens mostrados acima, respeitando-se o vínculo desta última afirmação leva a identificação do esqueleto estrutural da molécula analisando os dois diedros mencionados, envolvendo os três átomos de carbono ($O_5-C_2-C_1-C_8$) ($O_{10}-C_8-C_1-C_2$).

As hidroxilas estão livres para assumir qualquer orientação sobre cada uma das possibilidades dos esqueletos estruturais. Criando-se os diedros que envolvem os átomos de hidrogênio: ($H_{14}-O_5-C_2-C_1$), ($H_{13}-O_7-C_1-C_2$) ou ($H_{13}-O_7-C_1-C_8$) e ($H_{12}-O_{10}-C_8-C_1$). Para se chegar à conformação final da molécula em determinado instante de tempo é preciso combinar todas estas possibilidades.

Quando os diedros ($H_{13}-O_7-C_1-C_2$) e ($H_{13}-O_7-C_1-C_8$) se apresentam como g^+ (a 60° do eixo C_1-C_2) e g^- (a -60° do eixo C_1-C_8) respectivamente, a molécula da FIGURA 2 passa a ter um plano de simetria que contém o carbono central e os átomos diretamente ligados a ele. O mesmo acontece para a outra configuração da molécula mostrada na figura, gerada quando se troca a hidroxila central de lugar com o hidrogênio alifático ligado ao carbono central. Os outros diedros ($H_{13}-O_7-C_1-C_2$) e ($H_{13}-O_7-C_1-C_8$) passam a se apresentar como g^- (a -60° do eixo C_1-C_2) e g^+ (a 60° do eixo C_1-C_8), respectivamente. Situação em pleno acordo com a TABELA 3.

A partir deste plano de simetria é possível a construção de dezoito conformações, nove para cada configuração, se os grupos nos dois lados deste plano apresentarem conformação idêntica. A molécula, neste caso, é simétrica a despeito das distorções internas causadas pelas ligações de hidrogênio, e em consequência disto estas conformações apresentarão enantiômeros que podem ser superpostos a molécula original. Assim, determinando-se as conformações possíveis de apenas um dos lados da molécula, através por exemplo, dos diedros $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ e $H_{12}-O_{10}-C_8-C_1$, ($3 \times 3 = 9$) obtém-se as nove conformações que são apenas duplamente degeneradas.

As demais conformações (configurações) apresentarão os quatro tipos de configurações, análogas a situação já analisada para o etileno, com o enantiômero de cada modelo e os seus respectivos simétricos, e terão portanto degeneração quádrupla. Algumas destas 117 conformações estão mostradas na

TABELA 4 juntamente com uma das nove conformações (número 10) estudadas acima.

Uma observação muito importante deve ser feita neste ponto, pois pode parecer exagero uma análise das conformações (configurações) com tal nível de detalhes. Entretanto, deve-se salientar que na simulação todos estes confôrmeros podem estar representados, inclusive as moléculas simétricas, que correspondem a exatamente a mesma molécula (fisicamente). Na simulação os átomos estão rotulados e todos os dados serão de alguma forma indexados por eles, então é preciso reconhecer cada estrutura que surgir no meio dos dados e saber como, e com quem, somar suas ocorrências. As simétricas, por exemplo, correspondem à mesma molécula que o modelo, mas rotuladas ao contrário, de uma extremidade a outra. Pode-se dizer que rotular os átomos quebra sua degenerescência, o que seria uma das vantagens de experimentos simulados e relação a experimentos reais.

	Confôrmeros			
	Modelo	Simétrico ao Modelo	Enantiômero do Modelo	Simétrico ao Enantiômero
1	$g^-G^+t; g^-G^+g^-$	$g^-G^+g^-; tG^+g^-$	$g^+G^-g^+; tG^-g^+$	$g^+G^-t; g^+G^-g^+$
2	$g^-G^+t; g^-G^+t$	$tG^+g^-; tG^+g^-$	$tG^-g^+; tG^-t$	$tG^-g^+; tG^-g^+$
3	$g^+G^-t; g^-G^+t$	$tG^+g^-; tG^-g^+$	$tG^-g^+; tG^+g^-$	$g^+G^-t; g^+G^-t$
4	$g^+G^-t; g^-G^+g^+$	$g^+G^+g^-; tG^-g^+$	$g^-G^-g^+; tG^+g^-$	$g^-G^-t; g^+G^-g^-$
5	$g^+G^-t; g^-G^+g^-$	$g^-G^+g^-; tG^-g^+$	$g^+G^-g^+; tG^+g^-$	$g^-G^-t; g^+G^-g^+$
6	$g^-G^-g^+; tG^-g^+$	$g^+G^-t; g^+G^-g^-$	$g^-G^-t; g^-G^+g^+$	$g^+G^+g^-; tG^+g^-$
7	$g^+G^-g^-; g^+G^-g^+$	$g^+G^-g^+; g^-G^-g^+$	$g^-G^-g^-; g^+G^+g^-$	$g^-G^-g^+; g^-G^+g^-$
8	$g^+G^-g^-; g^+G^-t$	$tG^-g^+; g^-G^-g^+$	$tG^+g^-; g^+G^+g^-$	$g^-G^+g^+; g^-G^-t$
9	$g^+G^-g^+; tG^-g^-$	$g^-G^-t; g^+G^-g^+$	$g^-G^-t; g^-G^+g^-$	$g^-G^+g^-; tG^+g^-$
10	$g^+G^-g^-; g^+G^+g^-$	$g^-G^+g^+; g^-G^-g^+$	–	–
11	$g^+G^-g^-; g^+G^+g^+$	$g^+G^+g^+; g^-G^-g^+$	$g^-G^-g^-; g^+G^+g^-$	$g^-G^+g^+; g^-G^-g^-$
12	$g^+G^-t; g^-G^-g^+$	$g^+G^-g^-; tG^-g^+$	$g^-G^+g^+; tG^+g^-$	$g^-G^-t; g^+G^+g^-$
13	$g^-G^-t; g^-G^-g^+$	$g^+G^-g^-; tG^+g^+$	$g^-G^+g^+; tG^-g^+$	$g^+G^-t; g^+G^+g^-$
14	$g^-G^-t; g^-G^-g^-$	$g^-G^-g^-; tG^+g^-$	$g^+G^+g^+; tG^-g^+$	$g^+G^-t; g^+G^+g^+$
15	$g^-G^+g^-; g^+G^-g^-$	$g^-G^-g^+; g^-G^+g^-$	$g^+G^+g^-; g^+G^-g^+$	$g^+G^-g^+; g^-G^+g^+$
16	$g^+G^-g^-; g^+G^-g^-$	$g^-G^-g^+; g^-G^-g^+$	$g^+G^+g^-; g^+G^+g^-$	$g^-G^+g^+; g^-G^+g^+$
17	$g^-G^-g^+; tG^-g^-$	$g^-G^-t; g^+G^-g^-$	$g^+G^+t; g^-G^+g^+$	$g^+G^+g^-; tG^+g^+$
18	$g^-G^-g^-; g^+G^-g^-$	$g^+G^+g^-; g^-G^-g^-$	$g^+G^+g^-; g^+G^+g^+$	$g^+G^+g^+; g^-G^+g^+$

TABELA 4 – Alguns exemplos de conformações do glicerol selecionadas entre 486 possíveis.

4.4 - Procedimento Computacional

Nesta seção apresentam-se os aspectos técnicos e computacionais, não somente deste trabalho, mas também dos trabalhos relacionados na literatura e, com os quais, os resultados aqui obtidos serão comparados. Todas as técnicas relevantes para a obtenção dos resultados serão comentadas, para este e para os trabalhos citados para comparação.

4.4.1 - Programa de Simulação e Procedimentos

O programa de simulação utilizado neste trabalho foi a versão 3.7 do pacote de simulação TINKER (Tinker -Software Tools for Molecular Design, 2002), distribuído gratuitamente pelo departamento de bioquímica e biofísica molecular, da universidade de Washington (<http://dasher.wustl.edu/tinker/>).

O procedimento computacional básico para executar uma simulação computacional consta das seguintes etapas:

Planejamento teórico, consiste na escolha de métodos e técnicas a serem utilizados na simulação:

- A metodologia da dinâmica molecular foi a escolhida porque o objetivo principal do trabalho seria o estudo dinâmico dos líquidos.
- O *ensemble* isobárico-isotérmico, NpT, foi o preferido porque pode reproduzir as condições ambientais, a pressão e temperatura constante.
- Um modelo molecular com flexibilidade total foi escolhido procurando se obter resultados mais realísticos.
- O modelo de potencial OPLS-AA é um dos mais difundidos e aprovados pelos bons resultados citados na literatura.
- Um total de 250 moléculas foi utilizado para a simulação do líquido.
- O algoritmo de integração de Verlet foi selecionado por ser suficientemente rápido e estável.
- Condições periódicas de contorno são necessárias também para se obter resultados mais realísticos.

A próxima etapa envolve a definição dos parâmetros de cálculo a serem utilizados na simulação:

- O intervalo de tempo de cada “passo” da simulação foi ajustado em $\Delta t = 1,0$ femtosegundos ($1 \cdot 10^{-15}$ s), tempo comparável à oscilação do átomo de hidrogênio ligado.

- Tempo de aquisição foi de 0.1 picosegundos, 100 vezes o passo escolhido, para que as configurações armazenadas sejam distribuídas melhor no espaço de fase.
- O tempo de simulação até o equilíbrio do líquido foi de cerca de 1,3 ns, em cada temperatura.
- Para o recipiente de simulação foram definidas caixas cúbicas com arestas de 28,50 Å para o etilenoglicol e 31,18 Å para o glicerol.
- O raio de corte para as interações de van der Waals foi de 10 Å, para ambos os líquidos.

Antes de se iniciarem estas simulações, que ocuparam cerca de dezoito (18) meses de cálculo, executados em uma estação de trabalho alfa digital e posteriormente em um computador pessoal de médio porte, foram realizados vários testes e ensaios.

Primeiro os dois líquidos: Etilenoglicol e glicerol foram simulados rapidamente com o programa Diadorim utilizando o método de Monte Carlo, onde além dos resultados, a idéia era se obter aprendizado na otimização empírica de parâmetros. Os resultados foram razoáveis e por isso apresentados no XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, (2001). Paralelamente a estes testes foram feitos cálculos *ab initio* de análise conformacional com o programa Spartan. A segunda bateria de testes foi realizada com o TINKER, utilizando dinâmica molecular para as simulações do líquido etanol, cujos resultados já eram conhecidos. O objetivo era o aprendizado de como selecionar os melhores parâmetros de trabalho. Em seguida os próprios líquidos de estudo foram ensaiados para se definir os parâmetros de potencial a serem utilizados.

Arquivos de Entrada (*input*) de dados foram construídos com a topologia (conectividade) dos átomos e endereços de parâmetros. Arquivos de controle também foram construídos. Para cada temperatura foram geradas cerca de $3,25 \cdot 10^6$ configurações úteis, obtendo-se portanto uma massa de dados com $7 \times 3,25 \cdot 10^6 = 22,75 \cdot 10^6$ configurações. Estas configurações estão armazenadas em arquivos com um total de 24,5 gigabites (23,9 GB) de informação.

4.4.2 - Modelos Moleculares e Parâmetros Utilizados

O modelo molecular utilizado neste trabalho possui flexibilidade total, tanto para o etilenoglicol como para o glicerol. Em ambos os casos, para cada sítio de potencial do modelo corresponde a um átomo da molécula, ou seja, todos os átomos são considerados explicitamente. O modelo de campo de força (OPLS-AA) utilizado prove parâmetros para todos os átomos (*All Atoms*). Nenhum grau de liberdade é restringido, sendo fornecidos os parâmetros para governar cada um dos movimentos previstos no modelo de potencial.

Esta flexibilidade permite um comportamento mais realístico para a molécula, ao contrário do principal trabalho de referência utilizado aqui para comparação (CHELLI *et al.*, 1999a, 1999b, 2000a, 2000b), onde as ligações envolvendo todos os átomos de hidrogênio (CH e OH) da molécula são mantidas rígidas em seu comprimento de repouso fornecido com os parâmetros de potencial.

Os parâmetros OPLS-AA utilizados neste trabalho e os parâmetros (AMBER) utilizados nos trabalhos de CHELLI *et al.* (1999a, 1999b, 2000a, 2000b) estão relacionados nas FIGURAS de 5 a 8. As cargas parciais deste trabalho foram utilizadas da maneira como estavam relacionadas no arquivo OPLS-AA. Aquelas utilizadas no trabalho de CHELLI *et al.* Foram otimizadas adicionalmente por um protocolo do AMBER (CHELLI *et al.*, 1999a).

Carga Parcial (Unidades eletrônicas)	
Átomo	Carga
C (central)	0,2050
C (terminal)	0,1450
O (central)	-0,6830
O (terminal)	-0,6830
H (hidroxila)	0,4180
H (alifát. central)	0,0600
H (alifático)	0,0600

TABELA 5 – Valores das cargas parciais distribuídas sobre átomos (sítios) das moléculas de etilenoglicol e glicerol, utilizadas neste trabalho.

Carga Parcial (Unidades eletrônicas)	
Átomo	Carga
C (central)	0,055
C (terminal)	0,182
O (central)	-0,581
O (terminal)	-0,585
H (hidroxila)	0,396
H (alifát. central)	0,040
H (alifático)	0,026

TABELA 6 – Valores das cargas parciais distribuídas sobre átomos (sítios) das moléculas de etilenoglicol e glicerol, que foram utilizadas nos trabalhos de CHELLI *et alli.*

Trabalhos anteriores executados com dinâmica molecular, para estas substâncias, utilizam-se de modelos moleculares e de potenciais ainda mais restritos (BENJAMIN *et al.*, 1994) (ROOT e STILLINGER, 1989 e 1990) (ROOT e BERNE, 1997) (PADRÓ *et al.*, 1997).

Uma dificuldade foi encontrada para se definir os parâmetros a serem utilizados neste trabalho, pois o arquivo OPLS-AA não possuía parâmetros para os importantes diedros O-C-C-C e O-C-C-O, razão pela qual eles foram tomados do arquivo AMBER. Entretanto, este último arquivo tem uma definição ligeiramente diferente para a expressão do potencial. Como pode ser verificado diretamente nas expressões das TABELAS 5 e 6, apenas para os diedros OPLS-AA utiliza a amplitude pico a pico do potencial enquanto AMBER utiliza a amplitude. Esta diferença leva a um fator de dois (2) na conversão dos parâmetros. Ou seja, é preciso multiplicar por dois (2) os parâmetros do AMBER antes de serem inseridos no arquivo do OPLS-AA.

OPLS-AA			AMBER		
$V_r = K_r \cdot (r - r_0)^2$			$V_r = K_r \cdot (r - r_0)^2$		
Comprim. Ligação	$K_r / \text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$R_0 / \text{ \AA}$	Comprim. Ligação	$K_r / \text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$R_0 / \text{ \AA}$
CC	268,0	1,5290	CC	310,0	1,526
CO	320,0	1,4100	CO	320,0	1,410
CH	340,0	1,0900	CH	rígido	1,090
OH	553,0	0,9450	OH	rígido	0,960
$V_\theta = K_\theta \cdot (\theta - \theta_0)^2$			$V_\theta = K_\theta \cdot (\theta - \theta_0)^2$		
Ângulo Ligação	$K_\theta / \text{kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-1}$	$\theta_0 / \text{ graus}$	Ângulo Ligação	$K_\theta / \text{kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-1}$	$\theta_0 / \text{ graus}$
CCC	58,35	112,70	CCC	40,0	109,5
CCO	50,00	109,50	CCO	50,0	109,5
CCH	37,50	110,70	CCH	50,0	109,5
COH	55,00	108,50	COH	55,0	108,5
HCH	33,00	107,80	HCH	35,0	109,5
OCH	35,00	109,50	OCH	50,0	109,5
$V_{\text{tor}} = K_\phi \cdot [1 + \cos(n\phi)]$			$V_{\text{tor}} = (K_\phi/2) \cdot [1 + \cos(n\phi)]$		
Ângulo Torção	$K_\phi / \text{kcal mol}^{-1}$	n	Ângulo Torção	$K_\phi / \text{kcal mol}^{-1}$	n
CCCH	0,366	3	CCCH	0,1556	3
CCCO	0,312	3	CCCO	0,1556	3
OCCO	0,280	3	OCCO	0,1440	3
OCCO	2,000	2	OCCO	1,0000	2
OCCH	0,468	3	OCCH	0,1556	3
HOCC	0,492	3	HOCC	0,1667	3
HOCC	-0,174	2	HOCC	-	2
HOCC	-0,356	1	HOCC	-	1
HOCH	0,450	3	HOCH	0,1667	3
HCCH	0,318	3	HCCH	0,1556	3
$V_{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} [(\sigma_{ij} / R_{i,j})^{12} - [(\sigma_{ij} / R_{i,j})^6]$			$V_{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} [(\sigma_{ij} / R_{i,j})^{12} - [(\sigma_{ij} / R_{i,j})^6]$		
Lennard Jones	$\sigma / \text{ \AA}$	$\epsilon / \text{kcal mol}^{-1}$	Lennard Jones	$\sigma / \text{ \AA}$	$\epsilon / \text{kcal mol}^{-1}$
C	3,500	0,0660	C	3,816	0,1094
O	3,120	0,1700	O	3,442	0,2100
H (OH)	0,000	0,0000	H (OH)	0,000	0,0000
H (CH)	2,500	0,0300	H (CH)	2,774	0,0157

TABELA 7 – Parâmetros OPLS-AA + AMBER que foram utilizados neste trabalho.

TABELA 8 – Parâmetros AMBER que foram utilizados nos trabalhos de CHELLI *et al.*

4.4.3 - Condições Iniciais e de Contorno

A construção de uma caixa de simulação é relativamente simples, desde que o pesquisador define, ele próprio uma caixa retangular especificando o valor de suas três arestas, (x, y, z) com valores (a, b, c) de alguma célula cristalográfica ortogonal. O próximo passo é preencher esta caixa com o número de moléculas desejado. O tamanho da caixa deve acomodar o número de moléculas escolhido, assim é recomendável que um cálculo baseado na densidade experimental do líquido à temperatura de simulação preceda este procedimento. Considerações de simetria e de formas de empacotamento das moléculas podem ser úteis.

A partir de um arquivo de entrada com as coordenadas de cada sítio de uma molécula, a conectividade entre os seus átomos e seus parâmetros de potencial, é criada uma estrutura espacial repetitiva onde os centros de massa de cada molécula são colocados sobre uma rede periódica como a de um cristal. Além de estarem igualmente espaçadas estas moléculas mantêm a orientação original e todas devem apontar na mesma direção. Se providências não forem tomadas, estas estruturas não se afastam desta situação inicial, pois pela própria simetria do sistema as forças derivadas do potencial se equilibram, tendo uma resultante próxima da intensidade zero (ERCOLESSI, 1997).

Um procedimento que leva a relaxação desta estrutura, tornando as posições e orientações das moléculas aleatórias, além de minimizar a energia da caixa, é aplicado ao sistema.

Em simulação de líquidos, geralmente as moléculas são feitas rígidas, mas isto restringe em muito a qualidade dos resultados obtidos. Nesse caso, a posição de uma molécula não linear “a” pode ser especificada pelas coordenadas da posição do seu centro de massa e por três ângulos de rotação (de Euler) em relação aos eixos da caixa:

$$X_a = (X_a, Y_a, Z_a, \varphi_a, \theta_a, \psi_a). \quad \text{Eq. 4.2}$$

Na simulação de um sistema de tamanho finito e da ordem de poucos angstroms, onde $N \ll$ número de Avogadro, algumas considerações quanto às fronteiras do sistema a ser tratado devem ser feitas. Se nada for feito a condição de contorno é de vácuo fora da caixa de simulação. E as moléculas próximas a parede da caixa serão distorcidas pela interação assimétricas que sofrem.

O efeito de distorção do contorno no vácuo em um líquido pode ser reduzido resolvendo-se numa esfera na qual o espaço vazio está ocupado com moléculas de solvente. Este procedimento apenas desloca os efeitos de contorno da interface soluto-solvente para a interface solvente-vácuo. O efeito da distorção do vácuo fora do sistema molecular pode ser reduzido designando uma camada de átomos do sistema para a chamada “Região estendida das paredes”,

na qual o movimento dos átomos é contido por vínculos nos graus de liberdade de movimento para reduzir a influência da deformação na vizinhança do vácuo.

Um método muito melhor, porém de aplicação mais difícil, para minimizar os efeitos de borda em sistemas finitos é usar condições periódicas de contorno. Podemos representar um sistema com essa condição de contorno por uma estrutura que se repete periodicamente no espaço, acrescentando réplicas da caixa de simulação a todas as paredes desta caixa.

Para as condições periódicas de contorno do líquido modelado, são consideradas infinitas réplicas de uma célula básica de referência. Essas condições de contorno são válidas para sistemas homogêneos. Nesses sistemas podemos considerar que os movimentos feitos pelas moléculas nas células réplicas são os mesmos que ocorrem na célula de referência. A célula de referência contém um número finito N de moléculas, usualmente da ordem de algumas centenas, cuja densidade média é finita e a mesma da amostra macroscópica. A vantagem desse procedimento é reduzir um problema de alta dimensionalidade a um problema tratável do ponto de vista computacional, ao mesmo tempo em que permite alcançar o limite termodinâmico. Com isso, é possível levar em conta na simulação somente o que se passa na célula de referência, uma vez que podemos considerar que há correspondência termodinâmica entre a amostra macroscópica e a célula de referência.

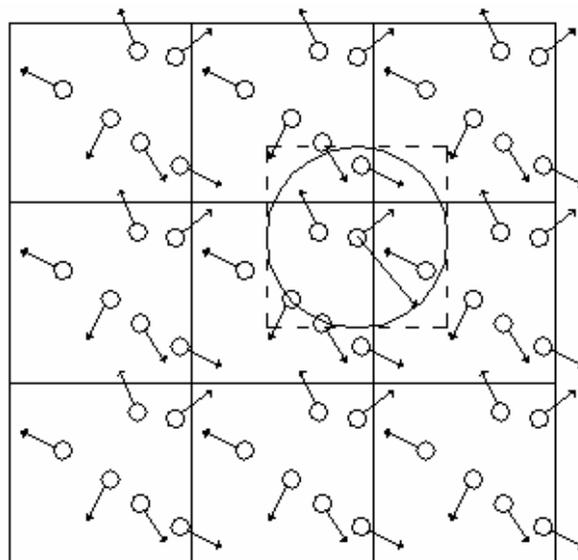


FIGURA 4 – Representação da caixa de simulação utilizada com as suas réplicas colocadas tridimensionalmente em torno da célula central.

O raio de corte das interações de van der Waals, que pode ser visto na FIGURA 4, deve ser menor que a metade da aresta da caixa.

O procedimento da simulação propriamente consistiu em executar o programa durante um tempo de 300 ou 400 picosegundos, no qual os resultados foram desprezados por se tratar de uma etapa de termalização, onde a temperatura instantânea do sistema está longe da temperatura ajustada. Assim que a temperatura convergisse para valores razoáveis, os arquivos de saída

passavam a serem concatenados, e passavam a serem monitorados para a convergência do sistema como um todo para valores experimentais. Porém não havia a intenção de reajustar parâmetros durante as simulações porque uma dos objetivos do trabalho era justamente verificar o grau de confiabilidade do programa e dos modelos adotados.

4.4.4 - Análise Estatística e Resultados

As informações estruturais e dinâmicas são armazenadas em um arquivo, na forma de coordenadas, velocidades e acelerações para cada átomo (sítio) do sistema. A extração das coordenadas de um átomo ou grupo de átomos como função do tempo exige a aplicação de programas, em linguagem fortran ou de macros do sistema operacional Unix. Programas adicionais são necessários para se obter destes agrupamentos de átomos valores dos comprimentos de ligações, ângulos de ligações, ângulos de diedros e distribuição radial de pares.

Pacotes de aplicativos são utilizados na obtenção de médias, histogramas, gráficos. As imagens são processadas através de interfaces gráficas. A obtenção das grandezas termodinâmicas é realizada através cálculos diretos sobre dados físico-químicos fornecidos pelo programa de simulação.

Contudo, a identificação das conformações e estruturas formadas durante a simulação é realizada sem a ajuda de um programa, pois requer uma análise complexa da composição de diedros e de suas médias localizadas. Um programa classificaria a conformações dentro de extensa faixa de valores e não seria possível uma comparação detalhada com as estruturas obtidas por outros meios teóricos (TEPPEN *et al.*,1994). Devido a isto, os dados obtidos na simulação não foram ainda explorados de forma mais efetiva.

Uma massa enorme de dados foi acumulada e pode-se levar até um ano, baseado no intervalo entre os trabalhos de CHELLI *et al.* (1999 e 2000), para se extrair e analisar todas as informações contidas nos dados. O desenvolvimento de programas complexos e elaborados para a extração e processamento destas informações é necessário. Aspectos como taxa de formação e extinção de ligações de hidrogênio, intra e intermoleculares podem ser analisados. O número de pontes intermoleculares por molécula também, juntamente com a estrutura da rede intermolecular de ligações de hidrogênio formada.

Apesar de haver trajetórias para 250 moléculas nos arquivos de saída do programa de simulação para cada temperatura, apenas uma delas foi utilizada nas análises, ou seja, de um total de $3,25 \cdot 10^6$ configurações disponíveis para análise, somente $1,3 \cdot 10^4$ foram efetivamente utilizadas.

4.5 - Literatura Teórica e Experimental

Entre os trabalhos pioneiros realizados com estas substâncias está o de BASTIANSEN (1949), muito citado na literatura, onde são apresentadas medidas experimentais realizadas através de difração de elétrons, e onde este autor argumenta em favor da formação de ligações de hidrogênio intramoleculares para explicar a composição de confôrmeros, tanto as determinadas por suas próprias medidas com difração de elétrons, como por anteriores obtidas através de espectroscopia Raman (KOHLRAUSCH e KÖPPL, 1935), (SAKSENA, 1939) e de medidas de momento de dipolo (ZAHN, 1932) citadas por ele.

Através das curvas de seção de choque diferencial teórica e experimental apresentadas neste trabalho (BASTIANSEN, 1949) pode-se excluir a forma trans como uma das possibilidades para o diedro O-C-C-O do etilenoglicol ao mesmo tempo em que indicam a presença da forma gauche com ângulo diedro em torno de 74°. A mesma análise para o glicerol, com uma estrutura mais complexa, indica um ângulo diedro típico de 71° para os dois possíveis diedros O-C-C-O de sua estrutura e uma forma trans pouco freqüente. Porém a estrutura de mais baixa energia (TEPPEN *et al.*, 1994b), com três ligações de hidrogênio, é improvável segundo suas medidas.

Este autor foi o primeiro a definir a estrutura, definida na seção 4.3, com seis possibilidades conformacionais para o esqueleto de átomos pesados da molécula (C e O). Em suas medidas com difração de elétrons encontrou somente os valores $\alpha\alpha$ e $\alpha\gamma$ para esta estrutura.

A ausência de simetria na molécula de glicerol foi determinada desde as primeiras medidas com espectroscopia Raman, que foram realizadas por SAKSENA (1939) citado por BASTIANSEN (1949). Este efeito não esperado já indicaria alguma quiralidade induzida por interações internas na molécula (CALLAM *et al.*, 2001).

O artigo de TEPPEN *et al.* (1994b) é um dos trabalhos de referência para este estudo, pois ele fecha uma série de trabalhos baseados em primeiros princípios (*ab initio*), com a finalidade de se definir estruturas para as moléculas isoladas (no vácuo) do etilenoglicol e do glicerol. Em série, estes autores: estudaram o etilenoglicol: RADOM *et al.* (1973), ALSENOY *et al.* (1984), CABRAL *et al.* (1991), NAGY *et al.* (1991 e 1992), SIAM *et al.*, (1991) MURCKO e DIPAOLA, (1992), ALAGONA e GHIO, (1992); e em outra frente estes autores estudaram o glicerol: DEN ENDEN *et al.*, (1983), ALSENOY *et al.* (1985), e utilizavam-se recursos cada vez melhores, em termos de recursos teóricos e qualidade da base de funções, para descrever as conformações destas moléculas. Posteriormente CALLAN *et al.* (2001) também contribuiu.

O trabalho de TEPPEN *et al.* (1994b) utiliza MP2 para se obter as estruturas conformacionais de todos os (dez, 10) isômeros não equivalentes do etilenoglicol e onze (11) (entre os 126 possíveis) do glicerol. Todas estas

conformações estão representadas no Apêndice B e os valores dos diedros obtidos estão apresentados juntos com os resultados de nosso trabalho.

A realização de pesquisa experimental com estas substâncias é muito difícil, sendo que cada técnica tem a sua própria dificuldade. Na faixa do infravermelho a multiplicidade de grupos funcionais produz espectros congestionados. As técnicas de difração não detectam bem átomos leves, contudo os diedros envolvendo os átomos de hidrogênio são fundamentais na análise estrutural e de formação de ligações de hidrogênio, etc. Além disso, A conversão entre conformações devido a rotações em torno da ligação C–O requer tão pouca energia que ela é muito rápida a temperatura ordinária, o que dificulta as medidas experimentais. Entretanto, são estas dificuldades experimentais que mais abrem espaço para a simulação computacional.

Com todos os problemas as técnicas experimentais aplicáveis são: Espectroscopia Raman (VENUTI *et al.*, 2002) (KIRILLOV *et al.*, 1999), espectroscopia de infravermelho (TAKEUCHI e TASUMI, 1983) (PARK e TASUMI, 1991) (PEROVA *et al.*, 1998), ressonância magnética nuclear, (CHIDICHIMO *et al.*, 1988), microondas (KRISTIANSEN *et al.*, 1987), (MACCAFERRI *et al.*, 1997), momentos de dipolo (ZAHN, 1932) (KRISTIANSEN *et al.*, 1987), difração de elétrons (BASTIANSEN, 1949), difração de raios-X e de nêutrons (BAKÓ *et al.*, 2003) (DAWIDOWSKI *et al.*, 1996) (CHAMPENEY *et al.*, 1986) (GARAWI *et al.*, 1987), espalhamento de luz (WUTTKE *et al.*, 1994), birefringência elétrica, absorção ultra-sônica (JEONG *et al.*, 1986) e calorimetria (RAJESWARI e RAYCHAUDHURI, 1993) (RADOM *et al.*, 1973).

Existem dificuldades para se comparar os dados experimentais obtidos, porque muitas vezes é preciso calcular os espectros teóricos de cada conformero puro, porque isto geralmente não pode ser feito experimentalmente, e a partir da destes espectros tentar encontrar coeficientes para combiná-los e ajustá-los aos espectros experimentais (TAKEUCHI e TASUMI, 1983). Uma alternativa é utilizar a substituição por isótopos (KRISTIANSEN *et al.*, 1987).

Desta forma, apesar de alguns resultados excelentes, principalmente para a fase vítrea, algumas das medidas experimentais disponíveis ainda tem um significado limitado e uma elevada incerteza, que são úteis qualitativamente, mas ainda não conclusivas. O mesmo acontece com a maioria das simulações.

4.5.1 - Literatura com Dinâmica Molecular

Os trabalhos realizados com dinâmica molecular serão analisados em destaque nesta subseção porque eles são de interesse imediato para este trabalho para comparação

Foram encontrados dois trabalhos utilizando método de dinâmica molecular para o etilenoglicol (PADRÓ *et al.*, 1997) (GUÀRDIA *et al.*, 2002), mas que também envolviam o glicerol. Infelizmente, estes trabalhos utilizam estrutura rígida, com comprimentos e ângulos de ligação mantidos fixos. Além disso, somente a distribuição radial de pares pode ser utilizada para comparação. Os trabalhos se dedicam a investigar outras propriedades do sistema, que ainda serão feitas neste trabalho.

O líquido super-resfriado e o estado sólido (amorfo) do glicerol foram estudados no passado para determinação estrutural, através de dinâmica molecular, por ROOT e STILLINGER (1989,1990). Contudo seu sistema possuía apenas 32 moléculas e nove (9) sítios de interação com potenciais desenvolvidos pelos próprios autores. O átomo de carbono e o dois átomos de hidrogênio diretamente ligados a eles são descritos como um único sítio formando um sistema com modelo UA (*United Atoms*) portanto.

A dinâmica molecular também foi utilizada por BENJAMIN *et alli* (1994) para descrever o espalhamento de átomos de neônio (Ne) através da interface líquido/vapor na superfície do glicerol.

Outro trabalho com dinâmica molecular produzido por ROOT e BERNE, (1997) utiliza 256 moléculas, estuda os efeitos da pressão sobre as ligações de hidrogênio em temperatura ambiente.

Alguns resultados termodinâmicos e estruturais destes autores poderão ser comparados com os deste trabalho, entretanto seus resultados são pouco apropriados para isto, porque à ausência dos átomos de hidrogênio não ácidos produzem erros significativos no potencial (CORNELL *et al.*, 1995).

O conjunto de artigos mais importante para este trabalho, ao menos para o glicerol, foi produzido por CHELLI *et alli*. Trata-se de uma série com quatro (4) artigos (CHELLI *et al.*, 1999a, 1999b, 2000a, 2000b) com objetivos mais amplos que o deste trabalho. Os dois primeiros trabalhos (Partes I e II) possuem alguns objetivos idênticos ao deste estudo, que seriam a análise estrutural, estática e dinâmica, do glicerol em fase líquida. Seus resultados serão utilizados para comparação com este trabalho.

O método utilizado é a dinâmica molecular, como neste trabalho. Contudo, existem diferenças suficientes, no modelo molecular, no modelo de potencial, nos parâmetros utilizados, na implementação do método e no procedimento computacional que tornam viável uma comparação dos resultados. Da mesma forma que neste trabalho, o modelo molecular apresenta todos os átomos explicitamente, não havendo átomos unidos e descritos como um único sítio de interação. Mas existe uma diferença de importância razoável, que faz o modelo de CHELLI *et al.* menos flexível que o deste trabalho, os comprimentos

das ligações covalentes de todos os átomos de hidrogênio (C-H e O-H) são mantidas rígidas no valor de repouso fornecido pelo AMBER.

O programa utilizado no trabalho de CHELLI *et al.*, foi o ORAC (PROCACCI *et al.*, 1997) citado por (CHELLI *et al.*, 1999a) enquanto neste trabalho foi o TINKER (seção 4.4). O algoritmo de integração da trajetória utilizado por eles foi o r-RESPA (TUCKERMAN *et al.*, 1990) e o deste trabalho foi o VERLET (LEACH, 1996) (ERCOLESSI, 1997).

Os autores adotam o campo de força AMBER, proposto por CORNELL *et al.*, (1995), enquanto que o utilizado neste trabalho é OPLS-AA complementado com parâmetros do AMBER. As expressões do potencial são muito semelhantes, mas os parâmetros e as expansões dos potenciais de torção costumam serem diferentes. Estes trabalhos também são feitos no *ensemble* NpT.

5 - Resultados

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados todos juntos neste capítulo. Porém, uma análise detalhada e a discussão da qualidade destes resultados serão realizadas apenas no próximo capítulo, intitulado: Discussão dos Resultados.

A forma de organização adotada para este capítulo é a seguinte: Todos os resultados para o etilenoglicol serão apresentados primeiro, e em seguida todos os resultados para o glicerol. Desta forma o capítulo está dividido em duas seções:

- ◆ Resultados Para o Etilenoglicol.
- ◆ Resultados Para o Glicerol.

Em cada seção, a apresentação destes resultados é separada por tipos. Assim as características dinâmicas que se tornaram o alvo principal deste trabalho serão mostradas primeiro. Isto será feito em três subseções:

- Evolução dos Diedros.
- Análise das Ligações de hidrogênio.
- Distribuição da População dos Diedros.

Resultados para a avaliação estrutural do líquido são mostrados na função distribuição radial de pares, na subseção:

- Distribuição Radial de Pares.

As grandezas termodinâmicas obtidas serão mostradas na subseção:

- Resultados Termodinâmicos.

E Finalmente os resultados estão separados por temperatura, sendo apresentados em ordem crescente de temperatura de simulação, para cada tipo de resultado apresentado.

A leitura dos gráficos é muito simples e direta, dispensando maiores explicações, contudo deve-se enfatizar que para a obtenção da evolução das estruturas e das conformações típicas é necessário um minucioso trabalho de composição das informações destes gráficos, além de um trabalho paralelo de análise estatística dos dados.

5.1 - Resultados Para o Etilenoglicol

Nesta seção serão apresentados os gráficos da evolução temporal dos diedros pesados, e daqueles envolvendo as hidroxilas da molécula. Cada ponto destes gráficos corresponde a um valor de ângulo diedro assumido pela molécula naquele instante de tempo. Após uma classificação destes diedros a conformação da molécula é estabelecida pela combinação dos valores para o três diedros da molécula.

Sendo inviável obter uma amostragem com todas as moléculas, escolhe-se uma dentre as 250 moléculas na caixa de simulação para ser

representativa do comportamento das demais no líquido. Esta molécula é rotulada de número um para facilitar sua referência.

5.1.1 - Evolução Temporal dos Diedros

A partir do gráfico mostrado na FIGURA 5 verifica-se que o diedro formado pelos átomos pesados ($O_1-C_2-C_4-O_7$) da molécula número um de etilenoglicol, assume ao longo de todo o tempo de simulação apenas duas conformações: gauche mais (G^+) e gauche menos (G^-).

O diedro analisado não assume a conformação anti ou trans (T) em nenhum momento, e pela clareza do gráfico, verifica-se que o ângulo diedro é bastante estável, e não se afasta em demasia dessas posições gauche.

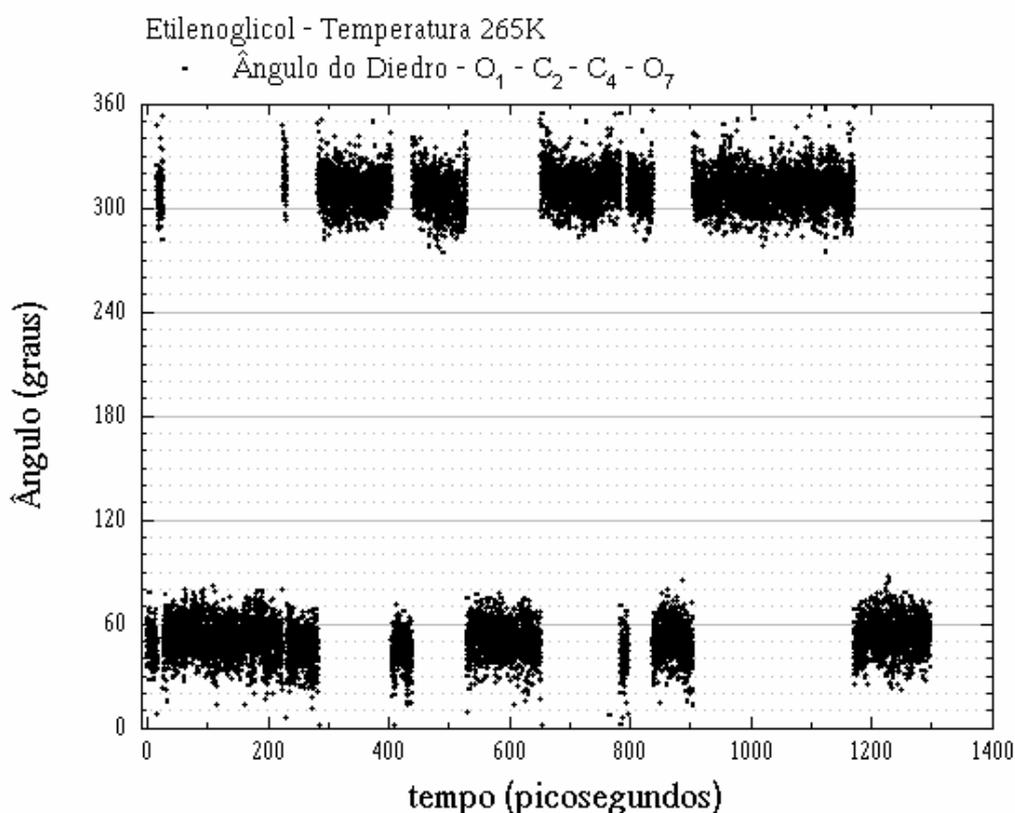


FIGURA 5 – Evolução temporal do diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

Observa-se uma leve flutuação da faixa de pontos que constituem os agrupamentos. Os ângulos médios para cada um destes agrupamentos de pontos foram calculados e, variam entre $42,6^\circ$ e $53,1^\circ$ para a situação G^+ e entre $-41,5^\circ$ e $-53,0^\circ$ para a situação G^- . Além desta flutuação ocorre uma oscilação em torno destas médias que tem amplitude máxima flutuando entre $\pm 20^\circ$ e $\pm 30^\circ$ aproximadamente. Estes comportamentos são esperados, pois para diferentes conformações os ângulos diedros variam ligeiramente, com formação de novas

ligações de hidrogênio. Os ângulos calculados de cada agrupamento estão mostrados na TABELA 9.

Etilenoglicol – 265 K	
O ₁ -C ₂ -C ₄ -O ₇	
Tempo / ps	Média (graus)
0-17,1	48,07
17,2-27,2	-50,68
27,3-225,7	51,46
225,8-232,0	-41,51
232,1-283,8	45,17
283,9-405,7	-50,07
405,8-440,4	44,42
440,5-530,2	-53,02
530,3-652,6	50,57
652,7-785,1	-48,62
785,2-797,6	42,59
797,7-838,5	-49,81
838,6-904,8	49,39
904,9-1.171,6	-50,21
1.171,7-1.298,7	53,13

TABELA 9 – Valores dos ângulos médios medidos em função do tempo para cada agrupamento de pontos observado no gráfico do diedro O₁-C₂-C₄-O₇ do etilenoglicol à temperatura de 265 K.

O procedimento para se obter os dados apresentados nas tabelas da subseção é razoavelmente complexo. A conformação é obtida pela composição de três diedros que realizam transições a intervalos de tempo incertos.

O primeiro passo do processo é estabelecer um grade de tempo variável sobre cada gráfico, com uma linha para cada transição (TABELA 9 e TABELA 10). A superposição destas grades leva a uma grade ainda mais fina que contempla todas as transições, independente em qual diedro ocorreu. Em seguida para cada intervalo destes escreve-se a conformação instantânea da molécula pela leitura de cada um destes três diedros no intervalo considerado.

Na segunda etapa, é preciso realizar médias dentro de cada intervalo destes para se determinar a estrutura média da conformação.

Os diedros envolvendo as hidroxilas do etilenoglicol assumem as posições, gauche e trans (G⁺, G⁻, T), sem restrição conforme mostrado na página seguinte. Observar-se também a maior mobilidade destes diedros, de maneira que eles tanto podem mudar rapidamente de uma situação para outra, como podem transitar lentamente entre estas posições, assumindo posições todas as intermediárias.

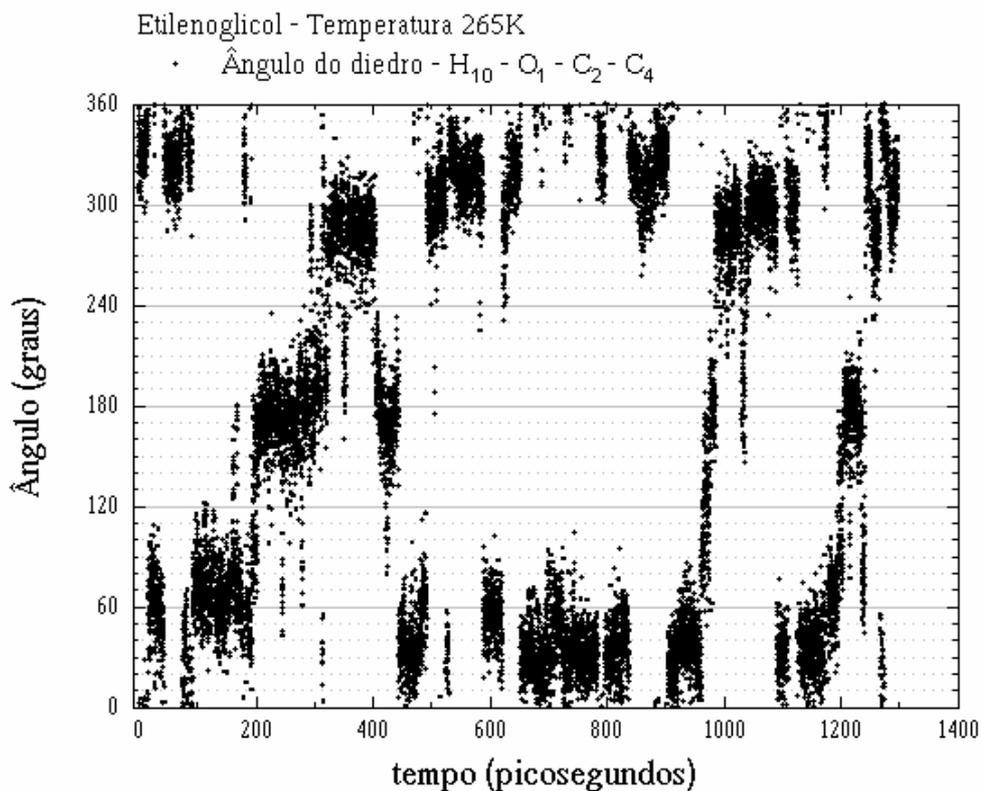


FIGURA 6 – Evolução temporal do diedro H₁₀-O₁-C₂-C₄ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

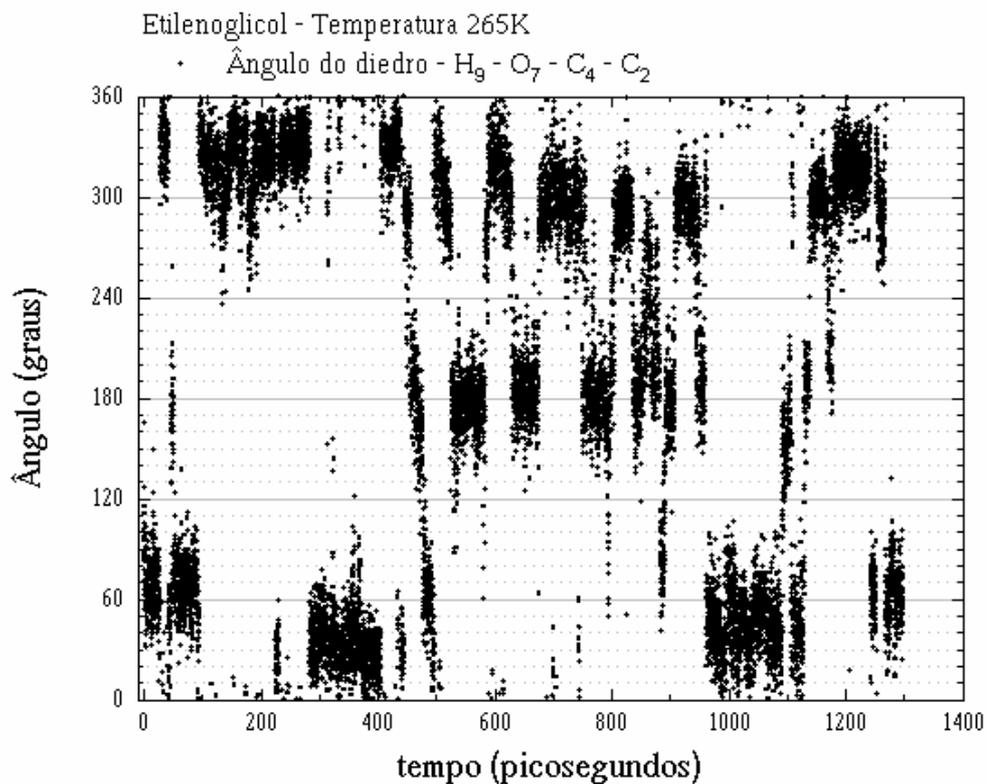


FIGURA 7- Evolução temporal do diedro H₉-O₇-C₄-C₂ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

Etilenoglicol – Temperatura 265 K			
H ₁₀ -O ₁ -C ₂ -C ₁		H ₉ -O ₇ -C ₄ -C ₂	
Tempo / s	Média (graus)	Tempo / ps	Média (graus)
0-17,1	-49,29	0-28,0	68,20
17,2-43,5	65,34	28,1-31,8	-29,29
43,6-74,1	-38,38	34,7-42,3	-29,64
77,6-82,6	42,46	42,4-47,1	51,13
85,5-88,6	-41,67	47,2-51,4	164,86
88,7-89,4	25,72	51,5-95,5	68,44
89,5-91,3	-44,2	95,6-225,7	-42,49
91,4-92,2	17,42	225,8-232,0	25,95
92,3-93,0	-33,05	232,1-283,9	-36,87
93,0-161,3	69,25	284,0-314,4	38,50
161,4-169,8	100,99	314,5-316,1	-63,53
169,9-179,6	63,32	316,2-405,6	47,90
179,7-183,8	-51,26	405,7-434,2	-35,34
183,9-192,3	55,92	435,8-440,4	-28,99
197,1-293,6	168,36	440,5-445,0	28,82
293,7-296,3	-84,91	445,1-457,0	-78,04
296,4-313,3	-166,38	457,1-478,4	174,04
323,3-405,8	-78,6	478,5-497,3	60,77
405,9-445,3	171,83	497,4-526,1	-63,39
445,4-493,1	46,80	526,2-584,0	175,24
493,2-526,0	-61,14	584,1-630,5	-56,81
526,1-530,2	32,22	630,6-675,9	-174,54
530,3-589,2	-41,99	676,0-750,2	-69,73
589,3-622,1	53,77	750,3-801,9	-174,14
622,2-652,7	-49,51	802,0-836,2	-75,03
652,8-785,1	47,40	836,3-853,5	-172,6
785,2-797,6	-40,11	853,6-882,7	-130,85
797,7-838,5	41,00	882,8-891,9	91,72
838,6-904,8	-43,34	892,0-905,6	176,06
904,9-962,5	40,25	905,7-950,7	-77,28
962,6-977,0	117,23	950,8-960,1	-170,56
977,1-1047,5	-97,67	960,2-962,6	-56,03
1047,6-1091,4	-61,76	962,7-1091,3	48,15
1091,5-1107,0	38,54	1091,4-1106,9	155,56
1110,4-1128,2	-69,87	1107,0-1129,1	69,13
1128,3-1171,5	43,38	1129,2-1138,4	-175,72

1177,7-1195,7	64,98	1138,5-1169,3	-63,02
1195,8-1236,4	161,54	1169,4-1177,8	-137,98
1236,5-1241,8	80,71	1177,9-1242,8	-46,02
1241,9-1243,0	-165,38	1242,9-1252,6	61,43
1243,1-1267,7	-63,19	1252,7-1268,2	-65,85
1272,7-1298,7	-54,2	1268,3-1298,7	62,67

TABELA 10 – Ângulos médios medidos em função do tempo para cada grupo de pontos observado nos gráficos dos diedros $H_{10}-O_1-C_2-C_1$ e $H_9-O_7-C_4-C_2$ do etilenoglicol à temperatura de 265 K.

A classificação dos exemplares das conformações que ocorreram durante a simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 kelvins estão resumidos na tabela abaixo. A estrutura de cada conformação determinada por TEPPEN *et al.* (1994) para a molécula isolada está colocada na tabela para referência. O tempo de duração da ocorrência também está mostrado.

1	$t G^+ g^-$			
	$O_1-C_2-C_4-O_7$	$H_9-O_7-C_4-C_2$	$H_{10}-O_1-C_2-C_4$	Tempo / ps
TEPPEN	60,90	-49,80	161,80	-
Exemplar 1	51,46	-42,50	168,36	28,7
Exemplar 2	45,17	-36,90	168,36	51,9
Exemplar 3	44,42	-45,34	171,83	34,6
Exemplar 4	53,13	-46,02	161,54	40,7
Exemplar 5	53,13	-46,02	165,38	1,3
2	$g^+ G^+ g^-$			
TEPPEN	57,00	-43,10	68,80	-
Exemplar 1	51,46	-29,7	65,34	7,7
Exemplar 2	51,46	-42,5	69,25	65,8
Exemplar 3	51,46	-42,5	101,0	8,5
Exemplar 4	51,46	-42,5	63,32	9,8
Exemplar 5	51,46	-42,5	55,92	8,5
Exemplar 6	50,57	-56,0	53,77	32,9
Exemplar 7	53,13	-46,0	65,0	17,9
Exemplar 8	53,13	-46,0	80,71	5,5
3	$g^- G^+ g^-$			
TEPPEN	56,80	-75,90	-78,40	-
Exemplar 1	51,46	-42,50	-51,26	4,2
Exemplar 2	50,57	-56,0	-42,00	5,2
Exemplar 3	49,39	-130,9	-49,51	8,4
Exemplar 4	53,13	-65,9	-43,34	29,2

6	$g^+G^+g^+$			
TEPPEN	51,30	47,50	47,60	-
Exemplar 1	51,46	51,13	65,34	1,3
Exemplar 2	51,46	68,44	42,46	5,1
Exemplar 3	51,46	68,44	25,72	0,8
Exemplar 4	51,46	68,44	17,42	0,9
Exemplar 5	51,46	68,44	69,25	2,6

TABELA 11 – Exemplos de conformações encontradas através da simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.

Observa-se que apenas quatro (4) conformações dentre dez (10) possíveis ocorreram.

Na análise das conformações é preciso considerar que na simulação devem estar presentes todos os vinte e sete (27) conformêmeros possíveis. Estes conformêmeros são contados em separado, como pode ser observado na TABELA 12, mas ao final são somados. A distribuição final da população de conformêmeros é mostrada na tabela a seguir:

Frequência dos conformêmeros – Temperatura 265 K						
Nº	Modelo	Sim. do Modelo	Enant.	Sim. do Enant.	Total	%
1	1572	1207	379	1212	4370	33,6
2	1617	681	2478	2051	6827	52,6
3	621	–	410	–	1031	7,9
6	94	–	288	–	382	2,9
4,5,7-10	–	–	–	–	–	–

TABELA 12 – Número de ocorrências para cada conformêmero durante a evolução temporal da simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.

Os símbolos da TABELA 12 tem o seguinte significado: Conforme explicado no capítulo 4, modelo (Modelo) é a conformação básica, esta possui uma conformação simétrica (Sim. do Modelo) e um enantiômero (Enant.), que por sua vez também possui um simétrico (Sim. do Enant.).

Os conformêmeros equivalentes foram convertidos em modelo antes de serem apresentados na TABELA 11, para que fosse possível uma comparação com os resultados de TEPPEN *et al.*, (1994).

No próximo gráfico, FIGURA 8, é possível verificar a correlação entre os movimentos realizados pelas duas hidroxilas. Constata-se que os movimentos são coordenados, pois situações semelhantes nestes diedros (G^+G^+ e G^-G^-) provocaria uma aproximação indesejável, com grande impedimento estérico entre os dois átomos de hidrogênio.

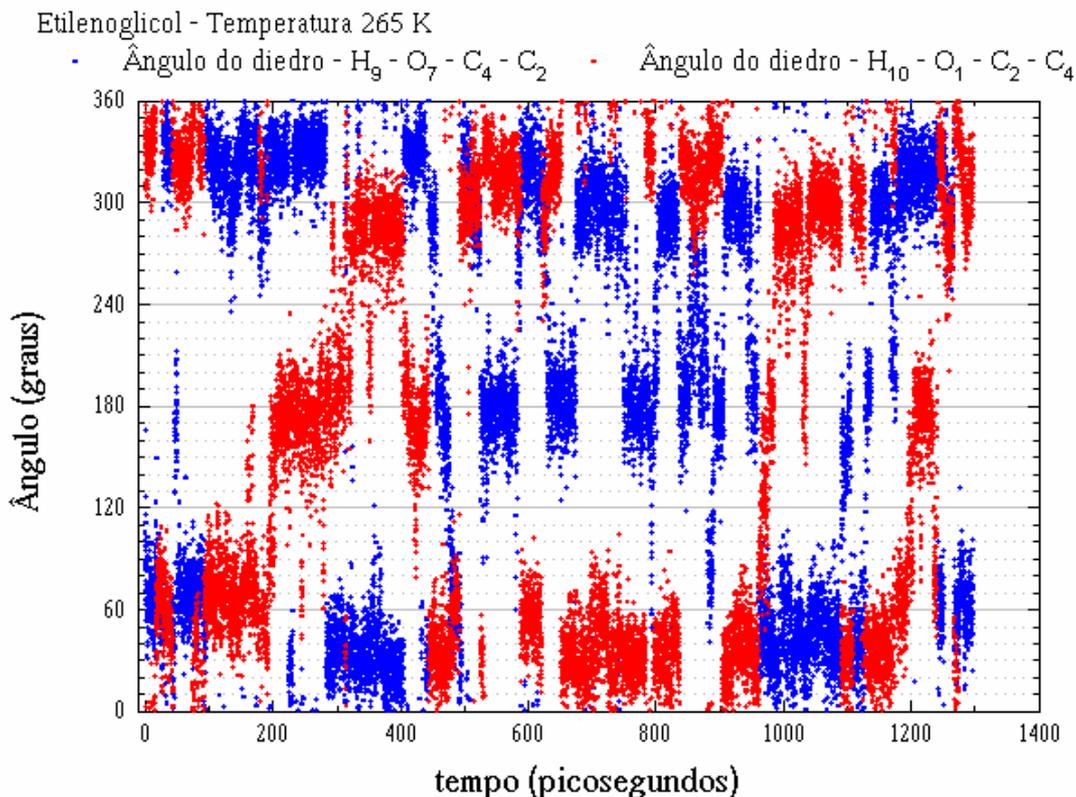


FIGURA 8 – Evolução temporal dos diedros $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ e $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

Os próximos gráficos apresentados nesta seção mostram que as transições entre as conformações crescem rapidamente com a temperatura. Este fato torna proibitiva qualquer tentativa de análise destas conformações através da mesma metodologia que se empregou para a temperatura de 265 kelvins. Principalmente considerando-se que o procedimento deveria ser aplicado as outras 249 moléculas da caixa de simulação.

Esta é a única razão para que somente a primeira temperatura seja analisada, pois mesmo para ela a demanda de tempo foi enorme. Contudo, o esforço realizado nesta tarefa está permitindo a elaboração de um algoritmo que permita realizar o processo automaticamente.

A partir dos resultados obtidos para a simulação à temperatura de 265 kelvins, e a inspeção dos gráficos para as outras temperaturas, é possível inferir que o comportamento do sistema não apresenta mudanças, ao menos qualitativamente. A dinâmica das transições cresce substancialmente.

Nas próximas páginas são apresentados, sem interrupção, os mesmos gráficos para as temperaturas 300, 350 e 465 kelvins do líquido etilenoglicol.

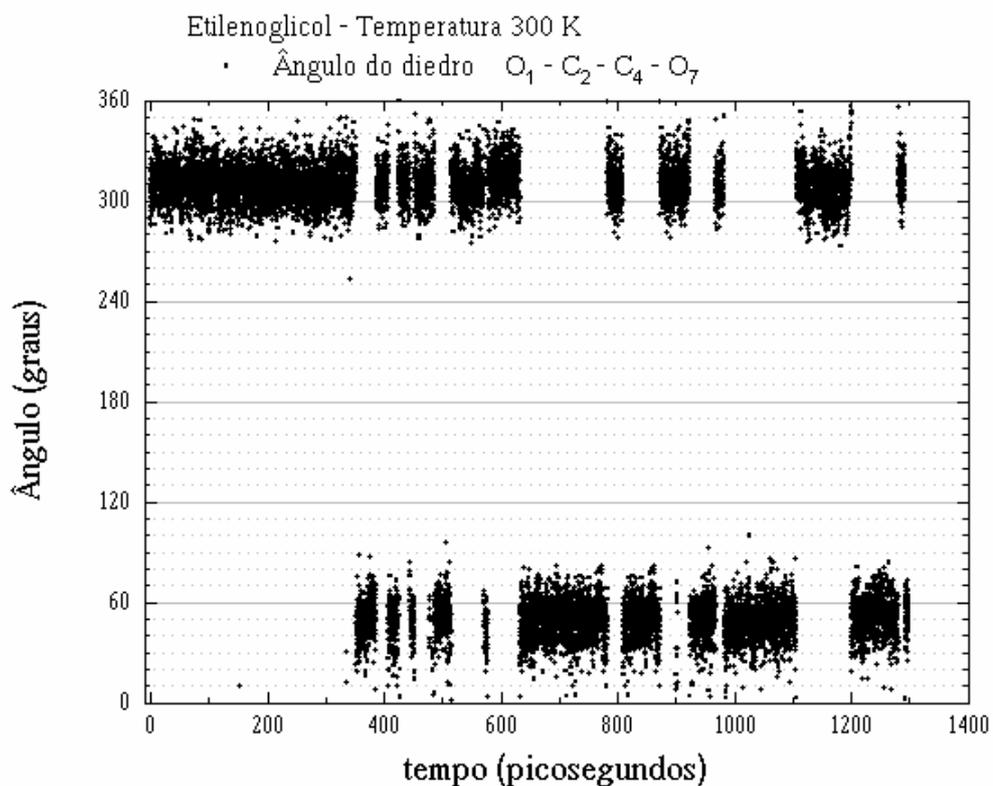


FIGURA 9 – Evolução temporal do diedro $O_1 - C_2 - C_4 - O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

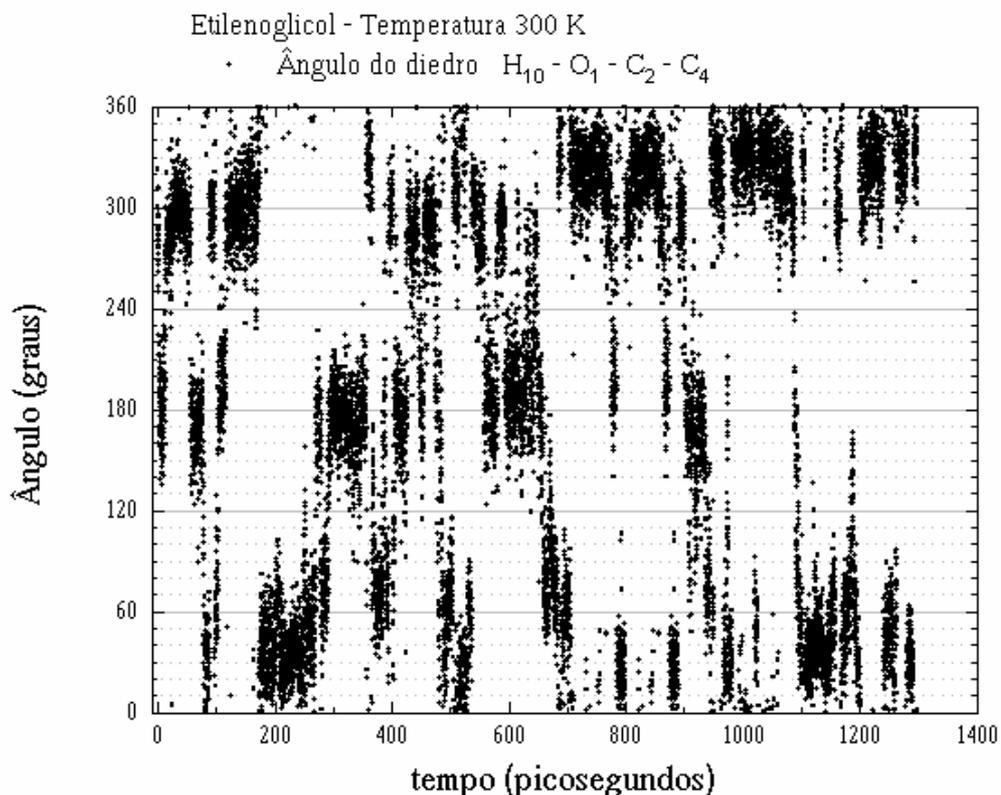


FIGURA 10 – Evolução temporal do diedro $H_{10} - O_1 - C_2 - C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

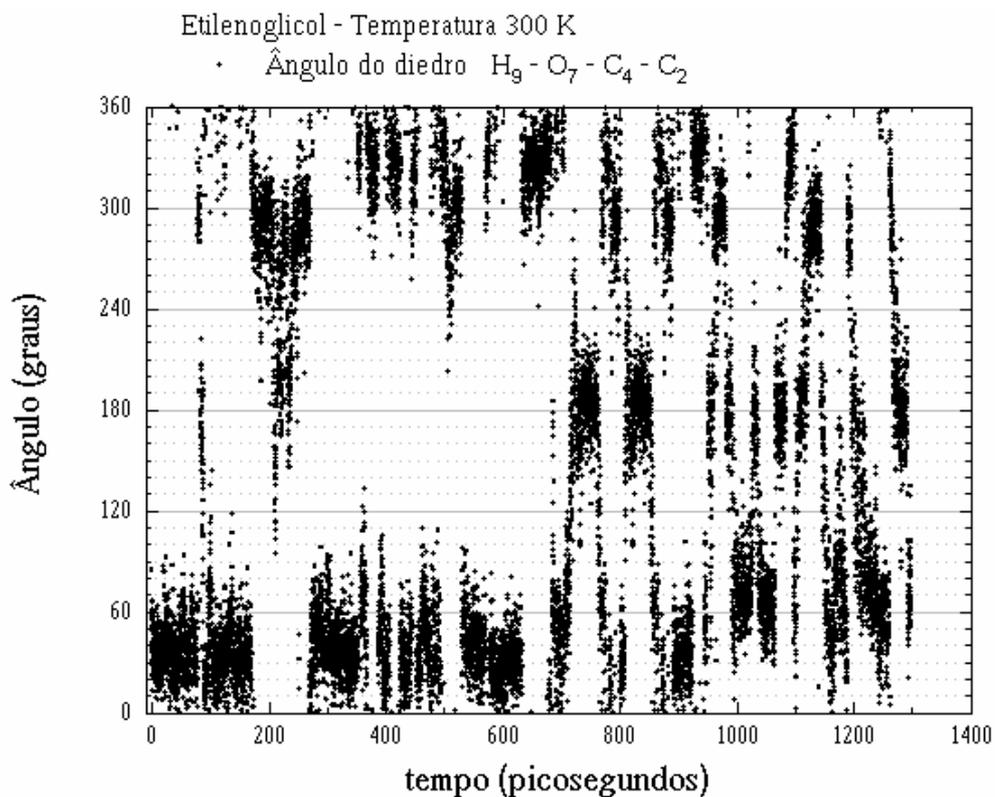


FIGURA 11 – Evolução temporal do diedro $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

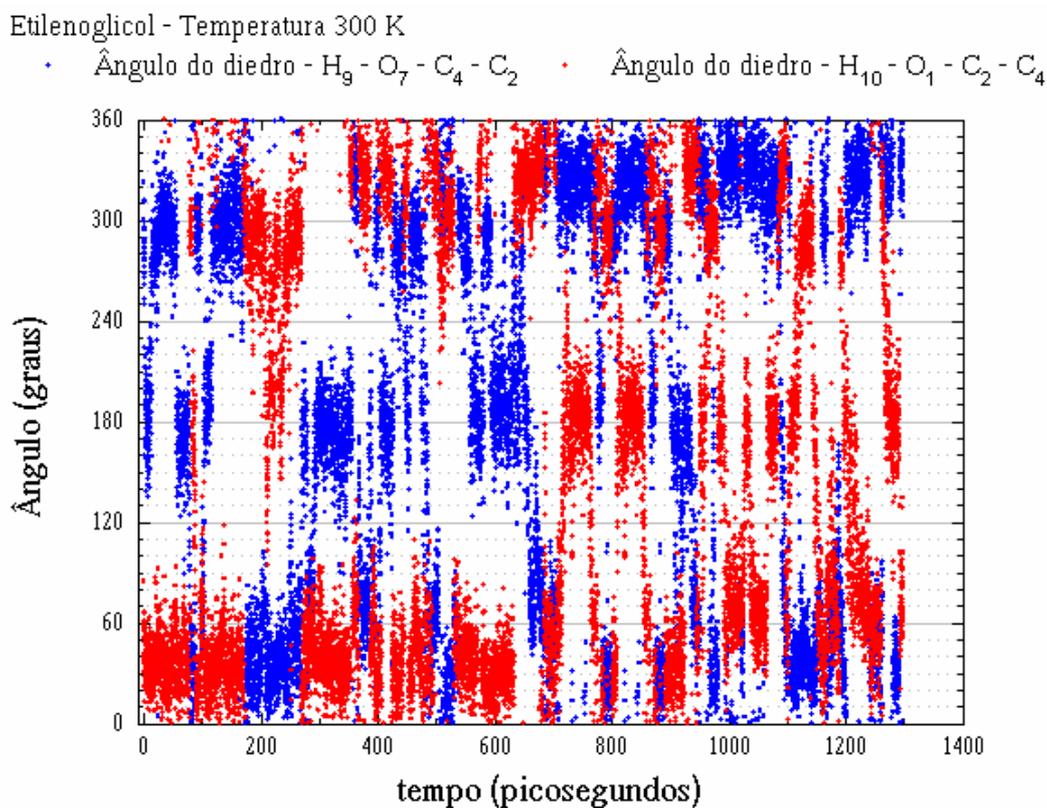


FIGURA 12 – Evolução temporal dos diedros $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ e $H_9-O_7-C_4-C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

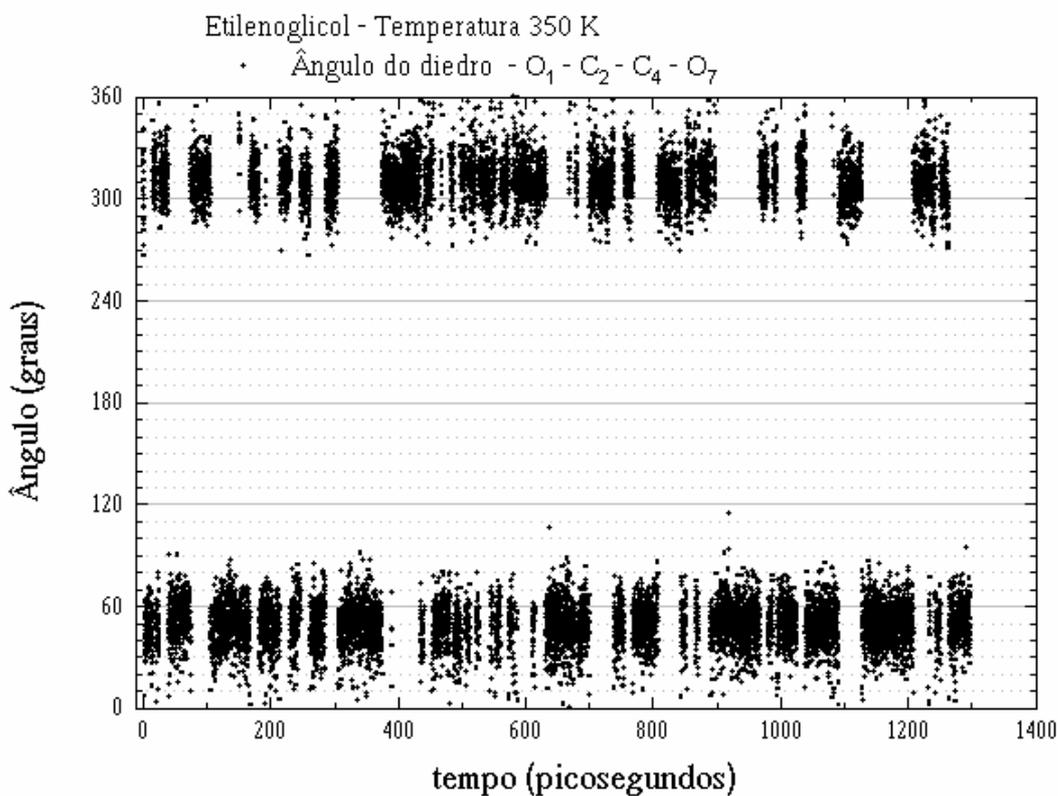


FIGURA 13 – Evolução temporal do diedro O₁-C₂-C₄-O₇ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

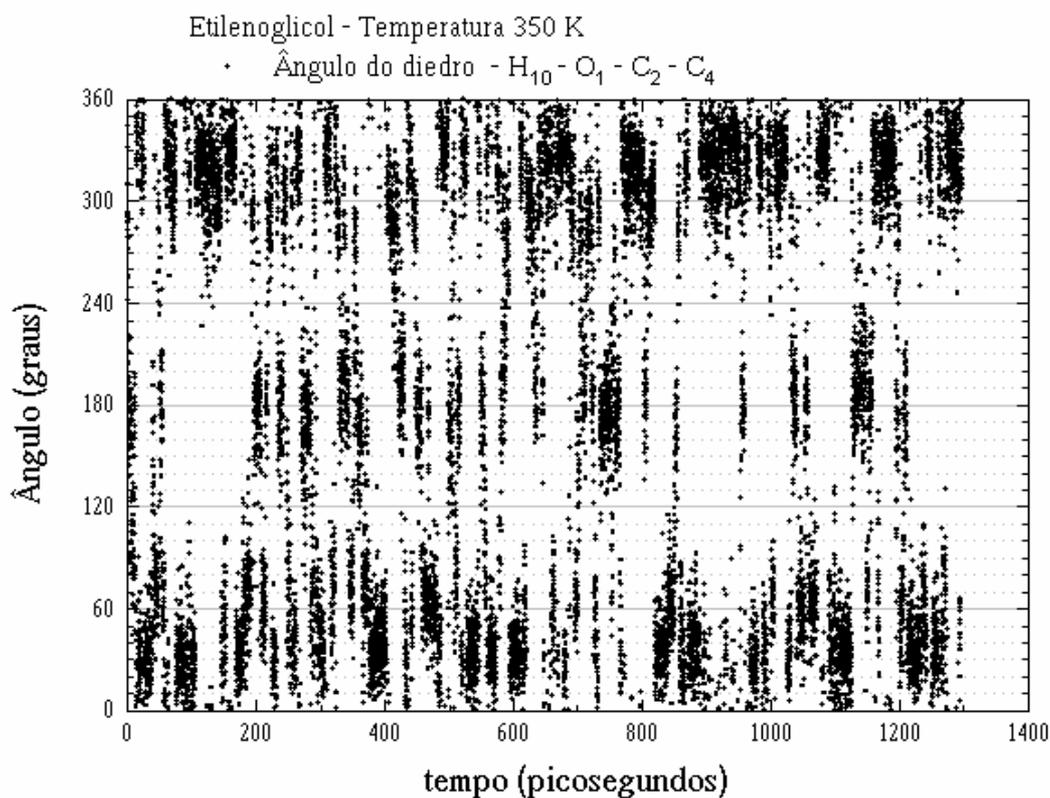


FIGURA 14 – Evolução temporal do diedro H₁₀-O₁-C₂-C₄ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

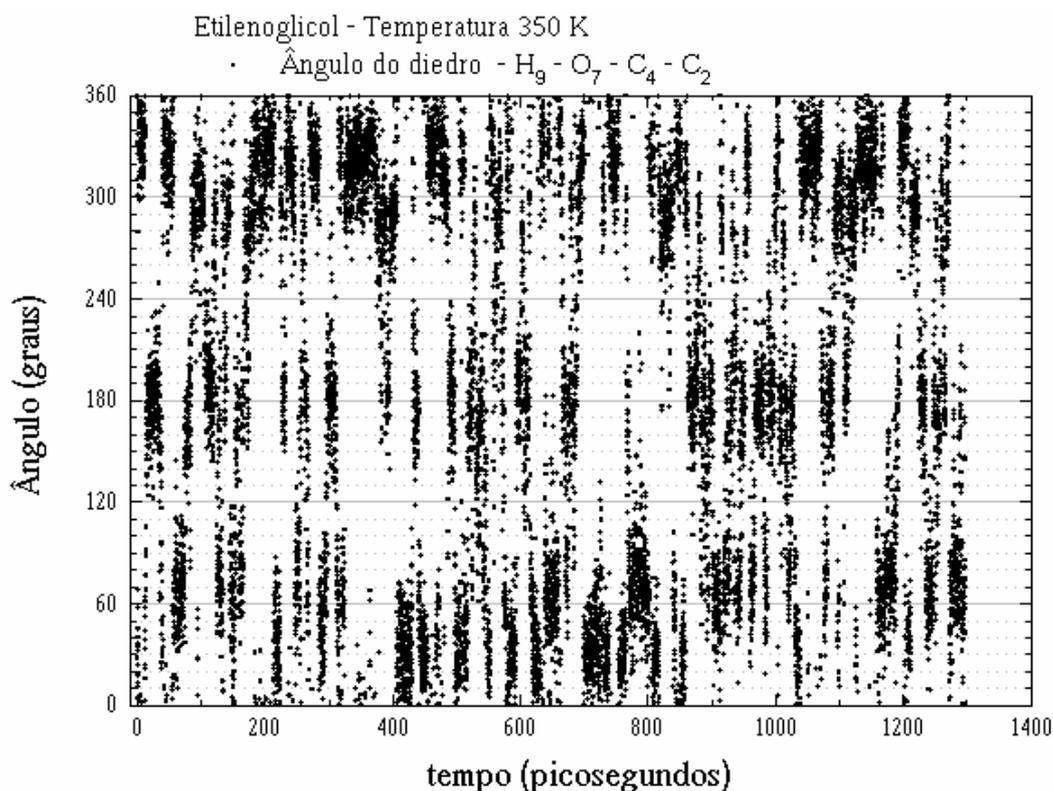


FIGURA 15 – Evolução temporal do diedro H₉-O₇-C₄-C₂ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

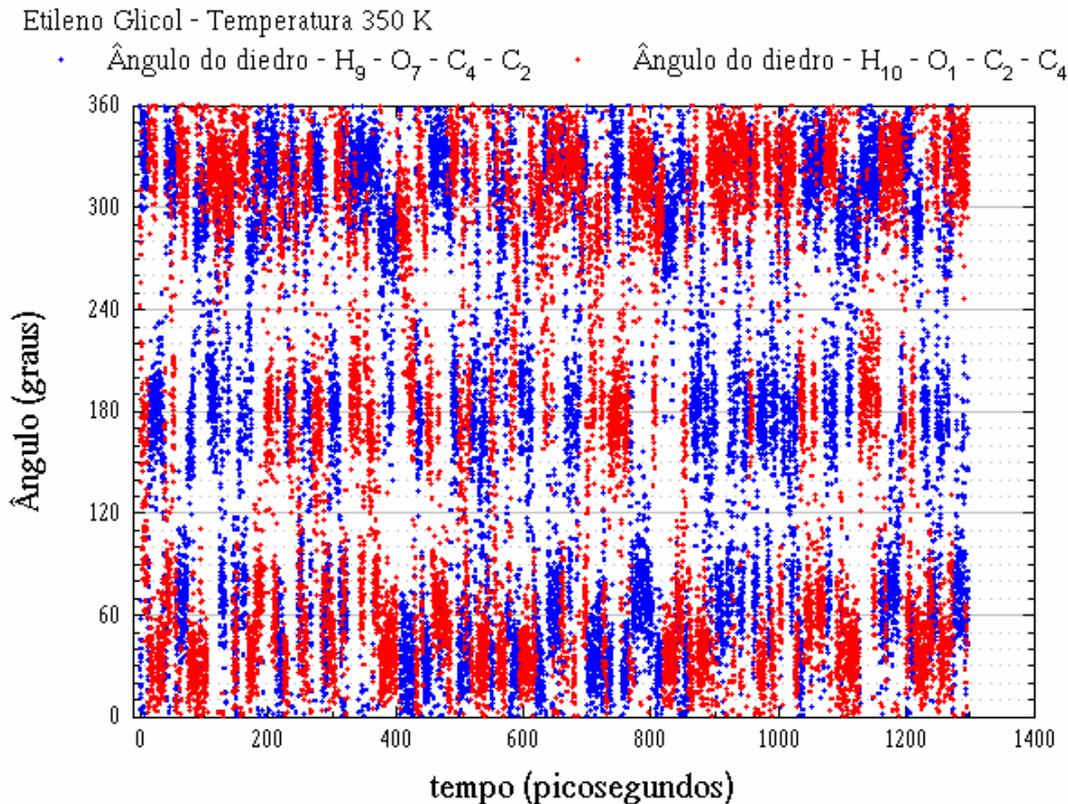


FIGURA 16 – Evolução temporal dos diedros H₁₀-O₁-C₂-C₄ e H₉-O₇-C₄-C₂ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

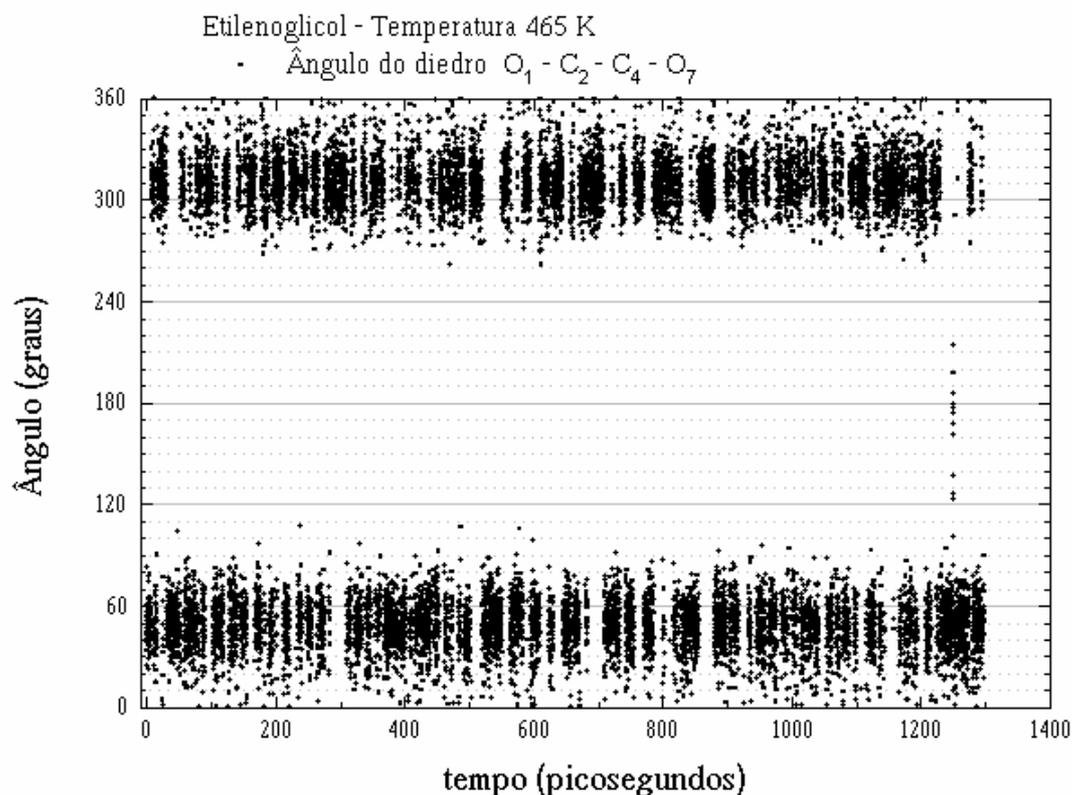


FIGURA 17 – Evolução temporal do diedro $O_1-C_2-C_4-O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

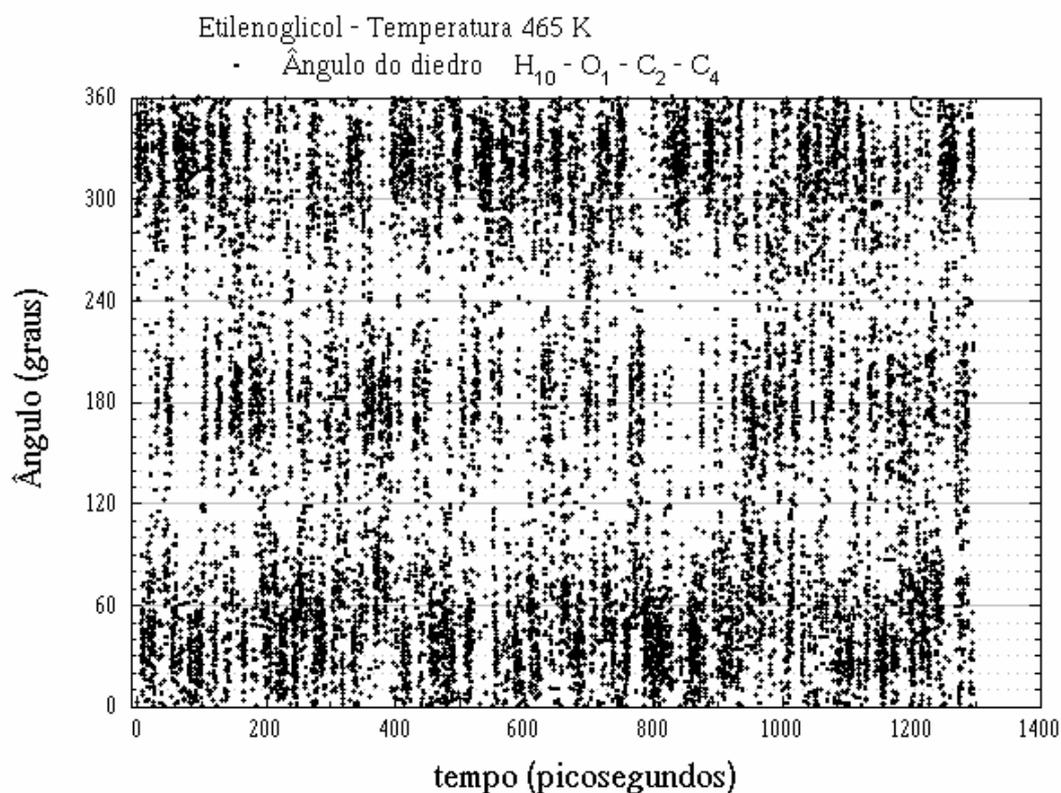


FIGURA 18 – Evolução temporal do diedro $H_{10}-O_1-C_2-C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

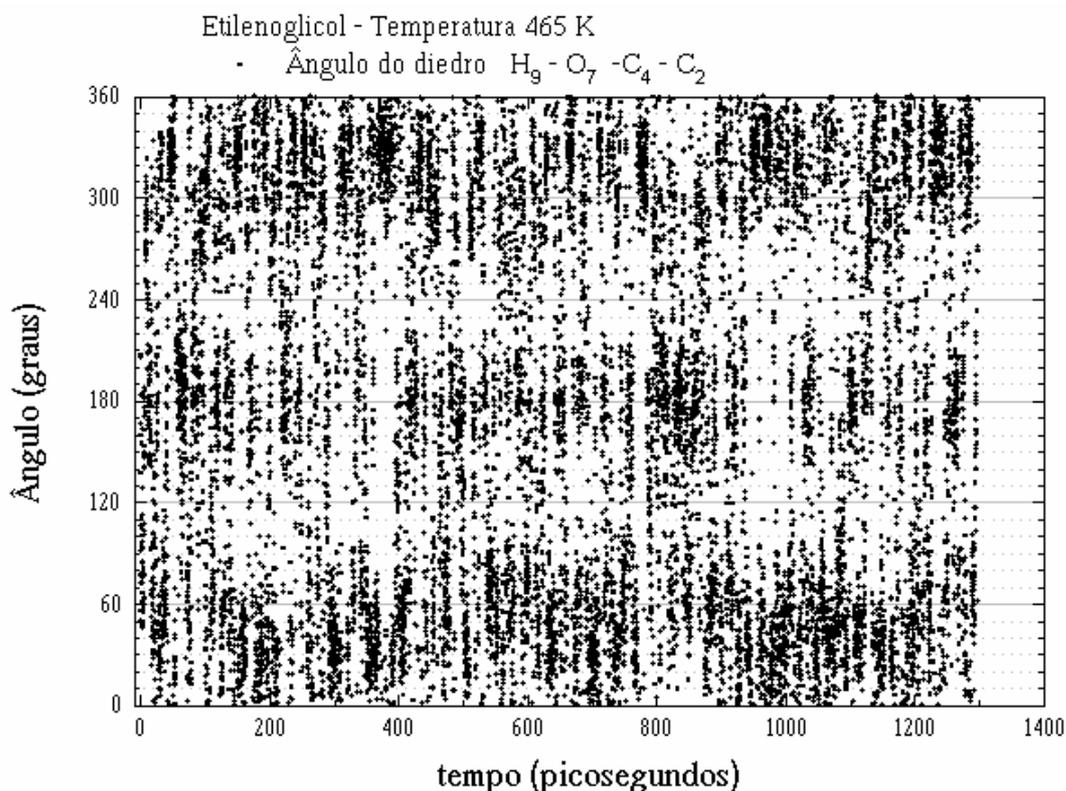


FIGURA 19 – Evolução temporal do diedro $H_9 - O_7 - C_4 - C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

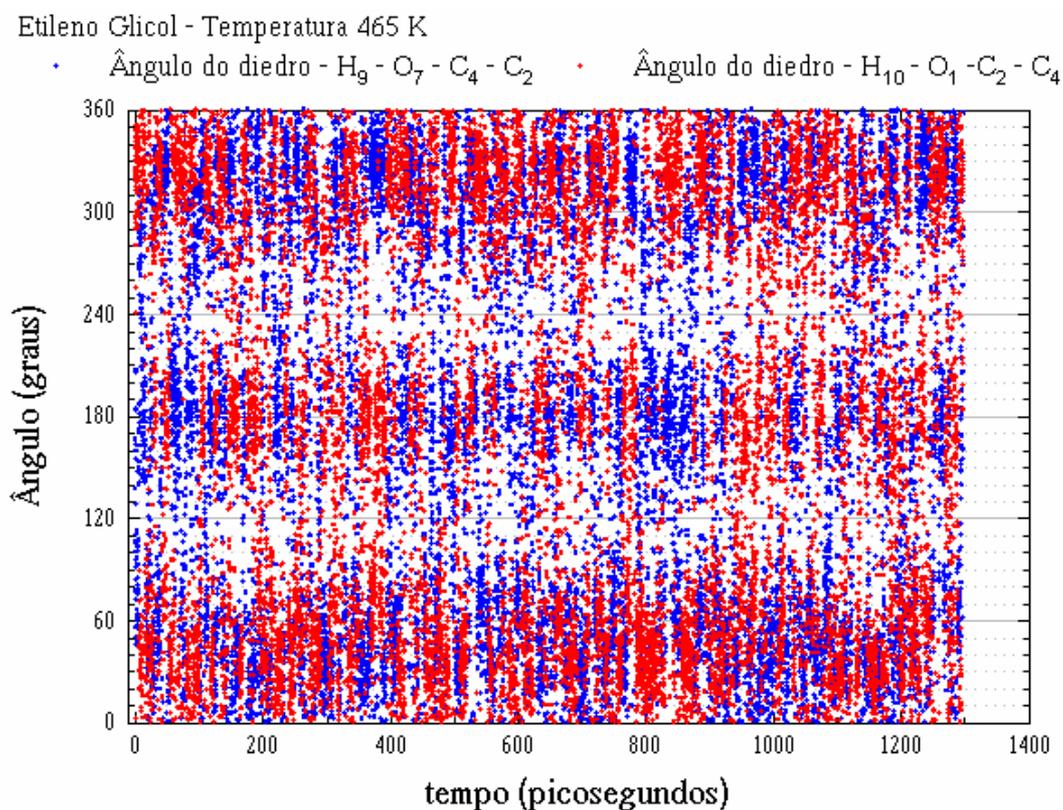


FIGURA 20 – Evolução temporal dos diedros $H_{10} - O_1 - C_2 - C_4$ e $H_9 - O_7 - C_4 - C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

5.1.2 – Análise das Ligações de hidrogênio

As informações contidas nestes gráficos permitem acompanhar a constante formação e extinção de ligações de hidrogênio intramoleculares, especificamente para cada par de átomos da molécula. Com a rotação das ligações C-O os átomos de hidrogênio se aproximam e se afastam átomos de oxigênio das outras hidroxilas. O mesmo ocorre entre os átomos de oxigênio devido à rotação das ligações C-C.

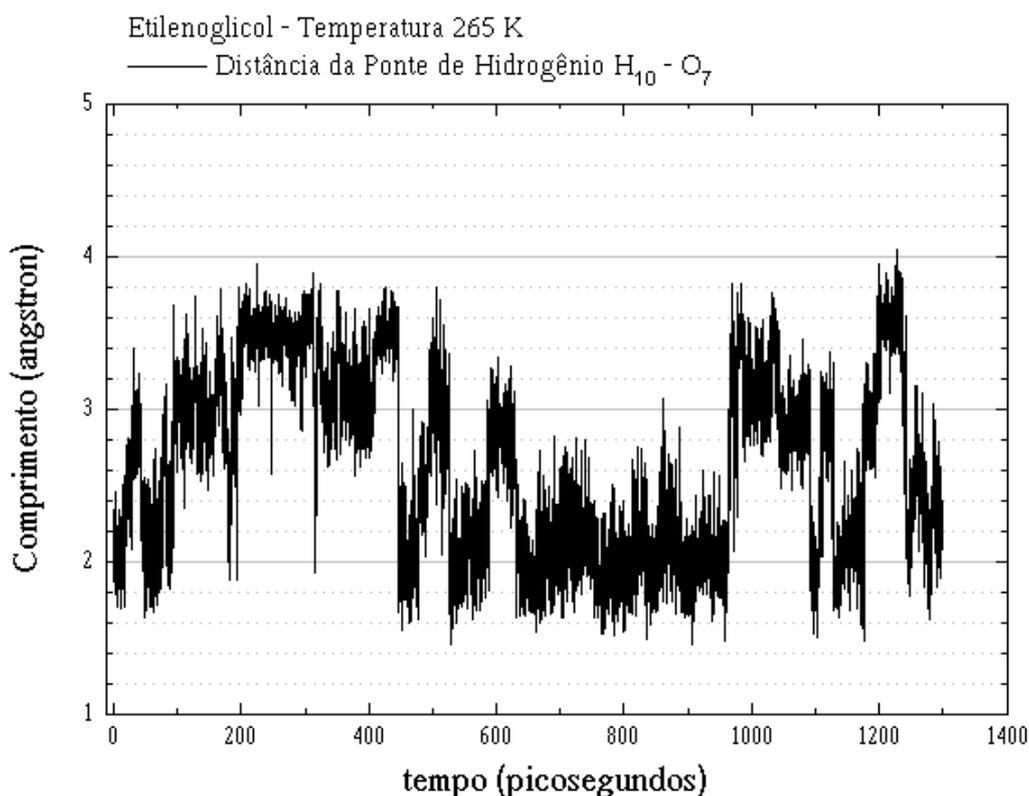


FIGURA 21 – Evolução da distância entre os átomos H₁₀ e O₇ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

Estas informações utilizadas em conjunto com a evolução dos diedros permitem elucidar todo o comportamento estrutural e conformacional do líquido, de uma maneira que nenhum experimento pode proporcionar. A única condição necessária para isto é que a simulação seja realística o suficiente.

O tratamento estatístico destas informações sobre as 250 moléculas da caixa de simulação, e sobre todo espaço amostrado da evolução temporal, resultaria em esclarecimento sobre as distribuições de pontes intramoleculares formadas por molécula, e sobre rede de conexões intermoleculares formadas entre as moléculas.

Os gráficos para todas as temperaturas serão mostrados em uma única seqüência até o final desta subseção, posto que basta a simples inspeção nos mesmos para inferir seus significados.

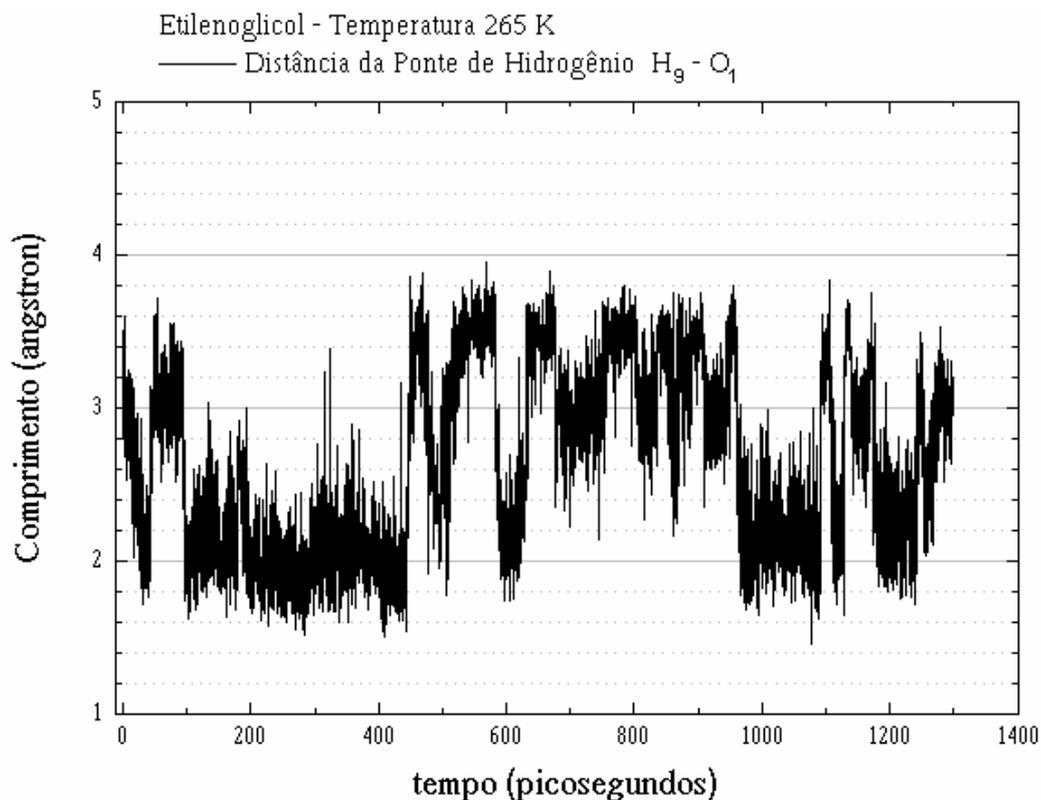


FIGURA 22 – Evolução da distância entre os átomos H_9 e O_1 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

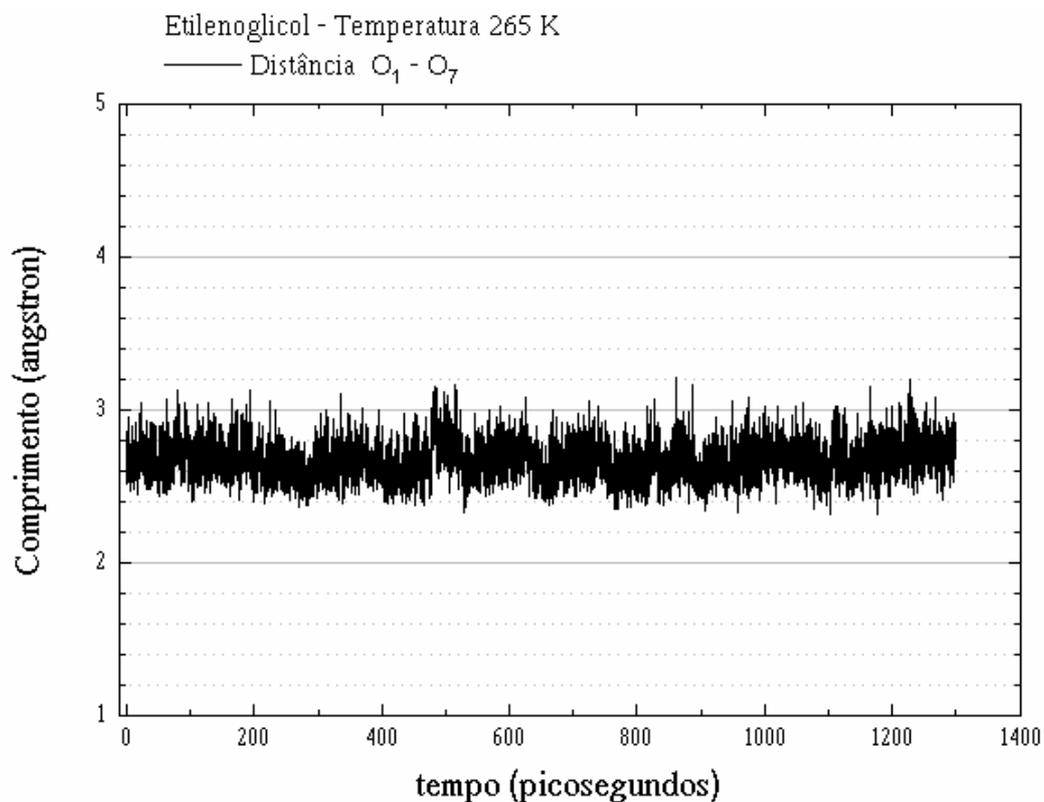


FIGURA 23 – Evolução da distância entre os átomos O_1 e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

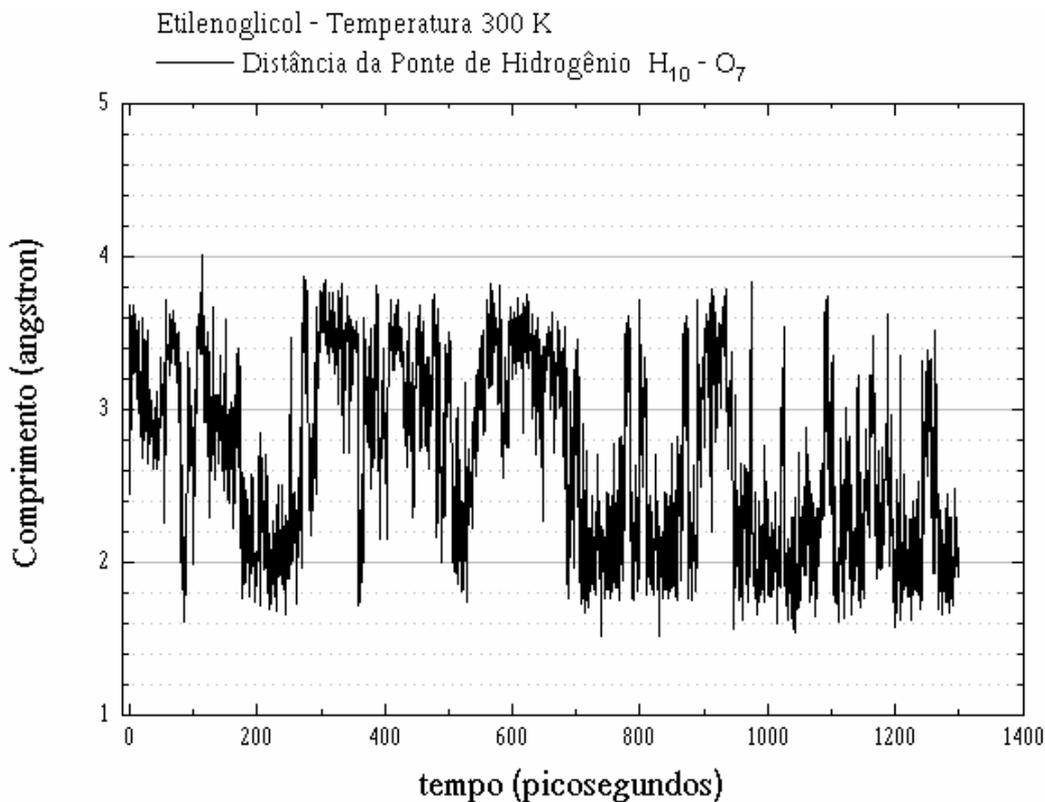


FIGURA 24 – Evolução da distância entre os átomos H_{10} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

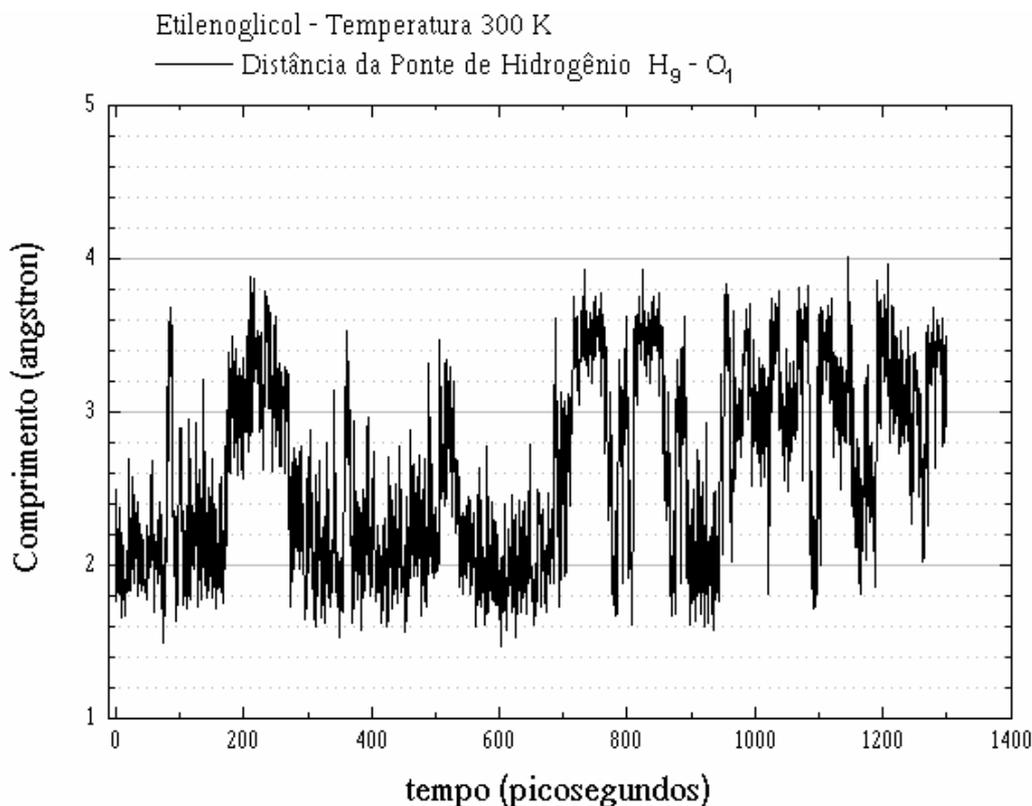


FIGURA 25 – Evolução da distância entre os átomos H_9 e O_1 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

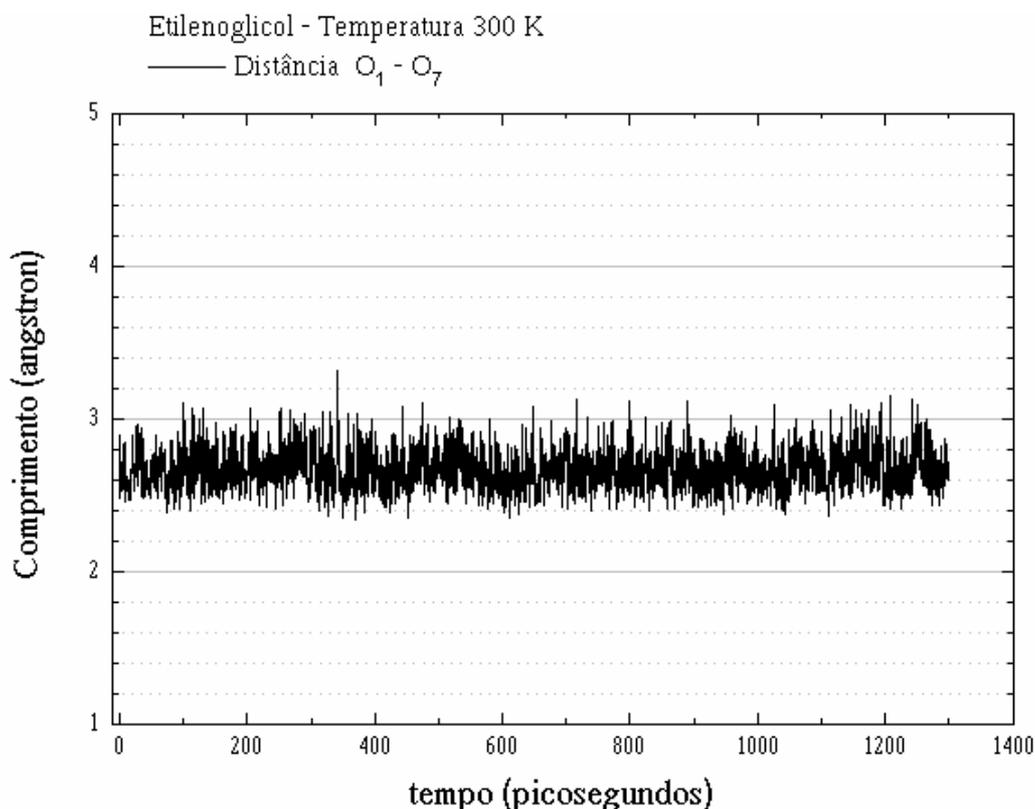


FIGURA 26 – Evolução da distância entre os átomos O_1 e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

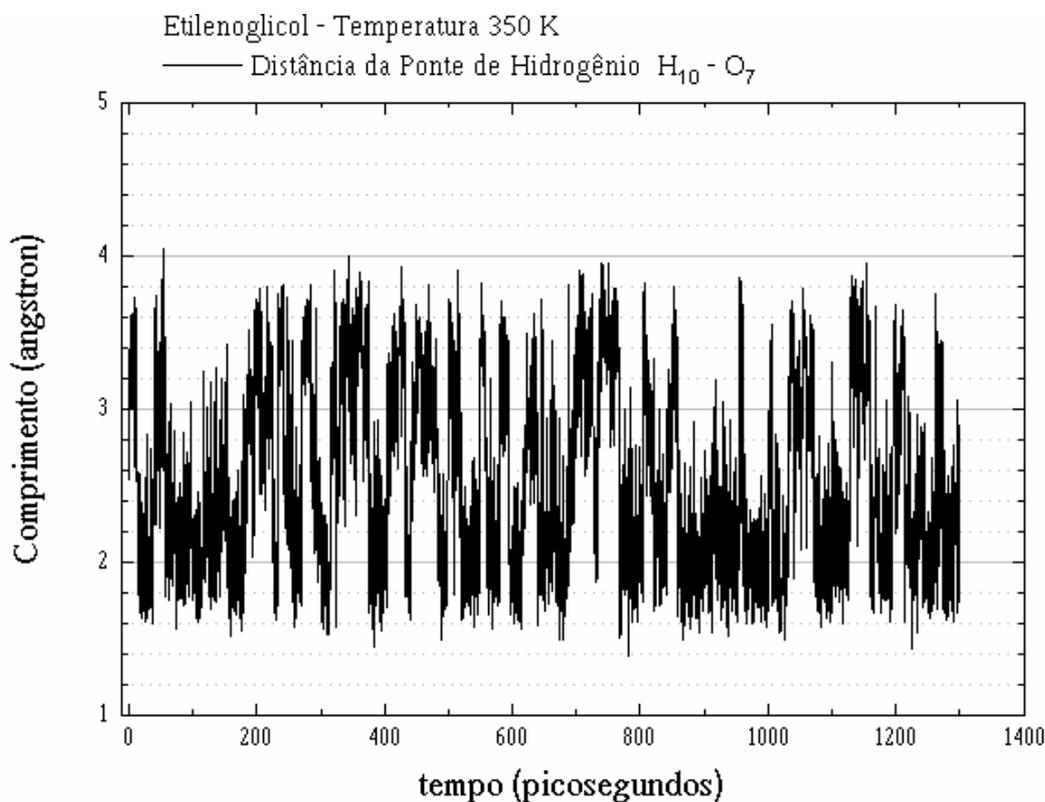


FIGURA 27 – Evolução da distância entre os átomos H_{10} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

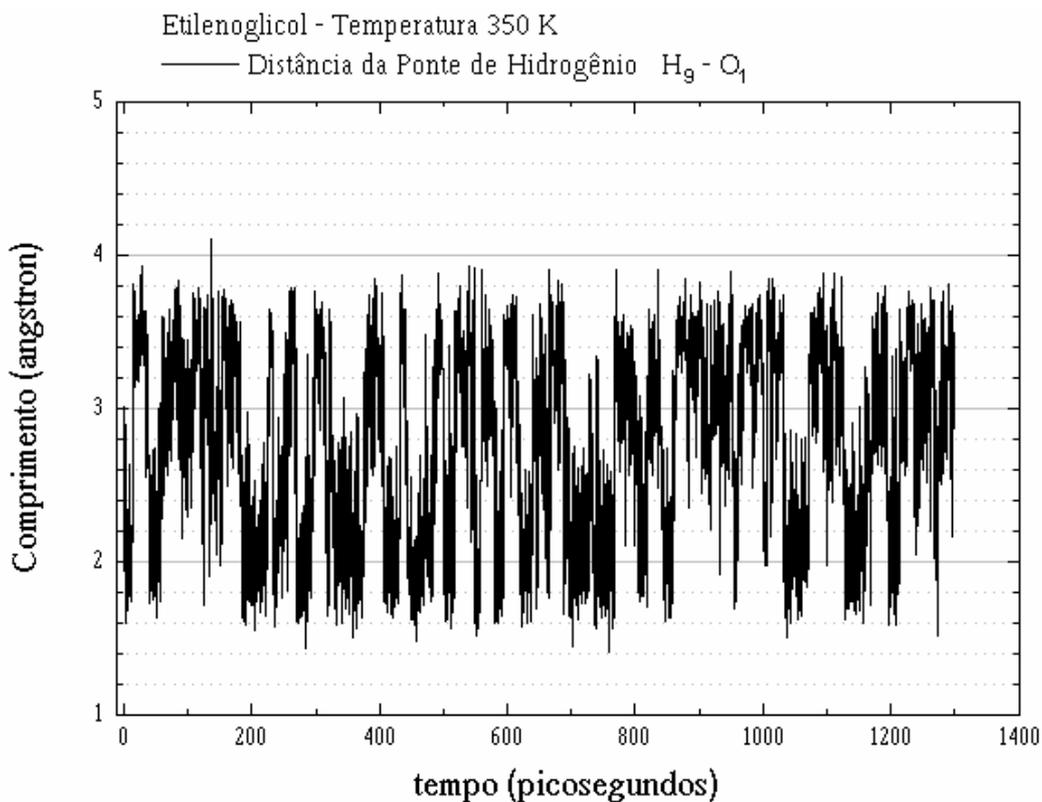


FIGURA 28 – Evolução da distância entre os átomos H_9 e O_1 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

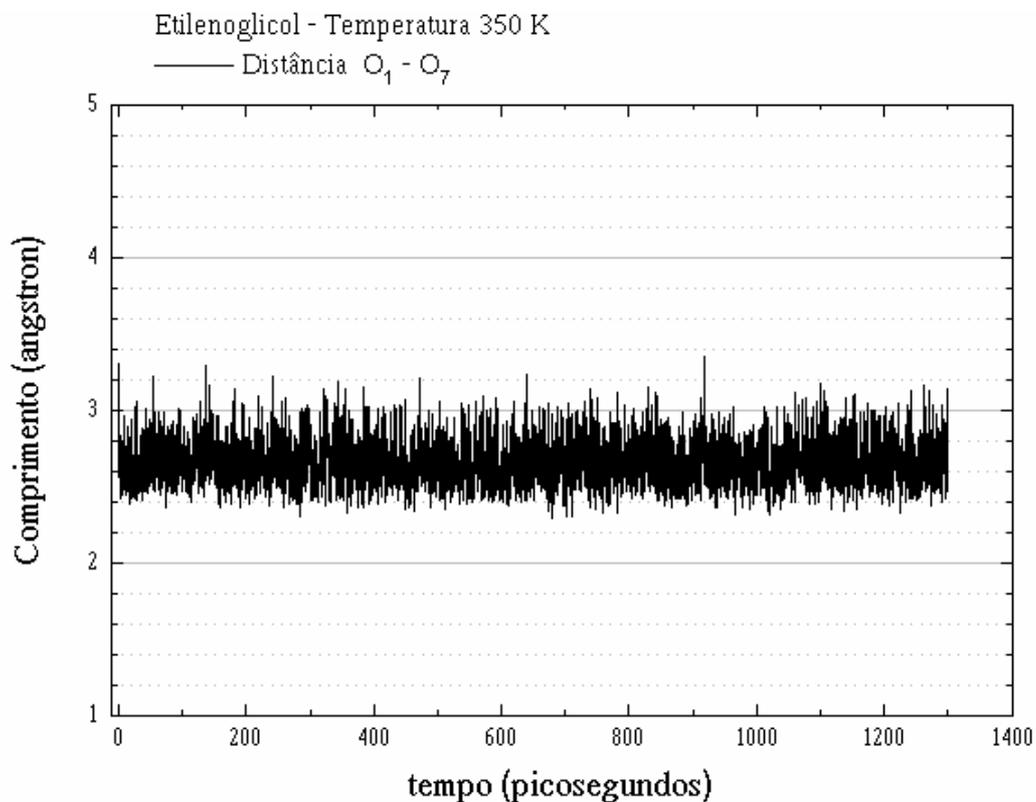


FIGURA 29 – Evolução da distância entre os átomos O_1 e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

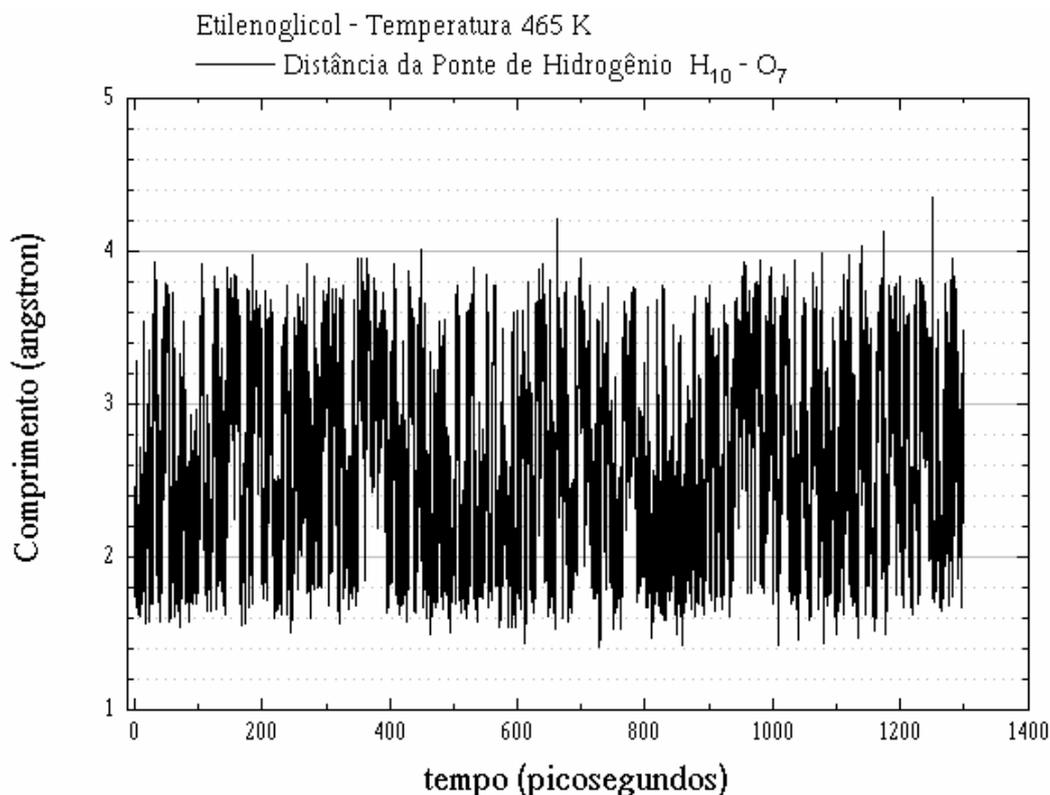


FIGURA 30 – Evolução da distância entre os átomos H_{10} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

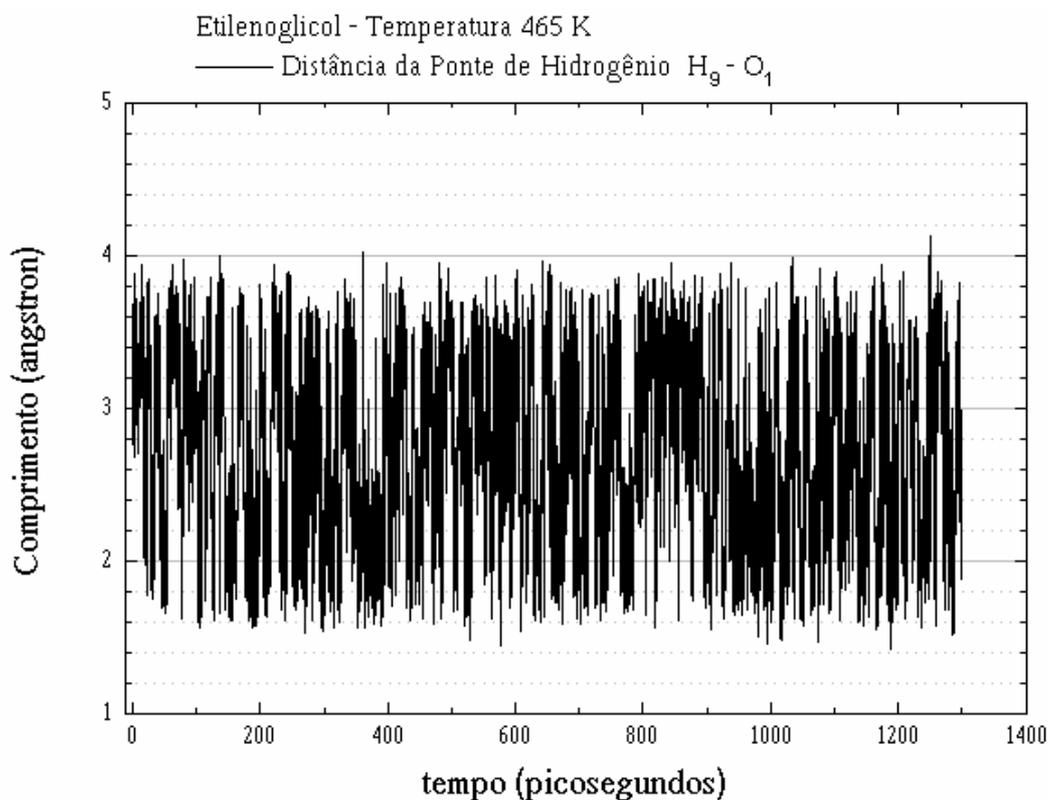


FIGURA 31 – Evolução da distância entre os átomos H_9 e O_1 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

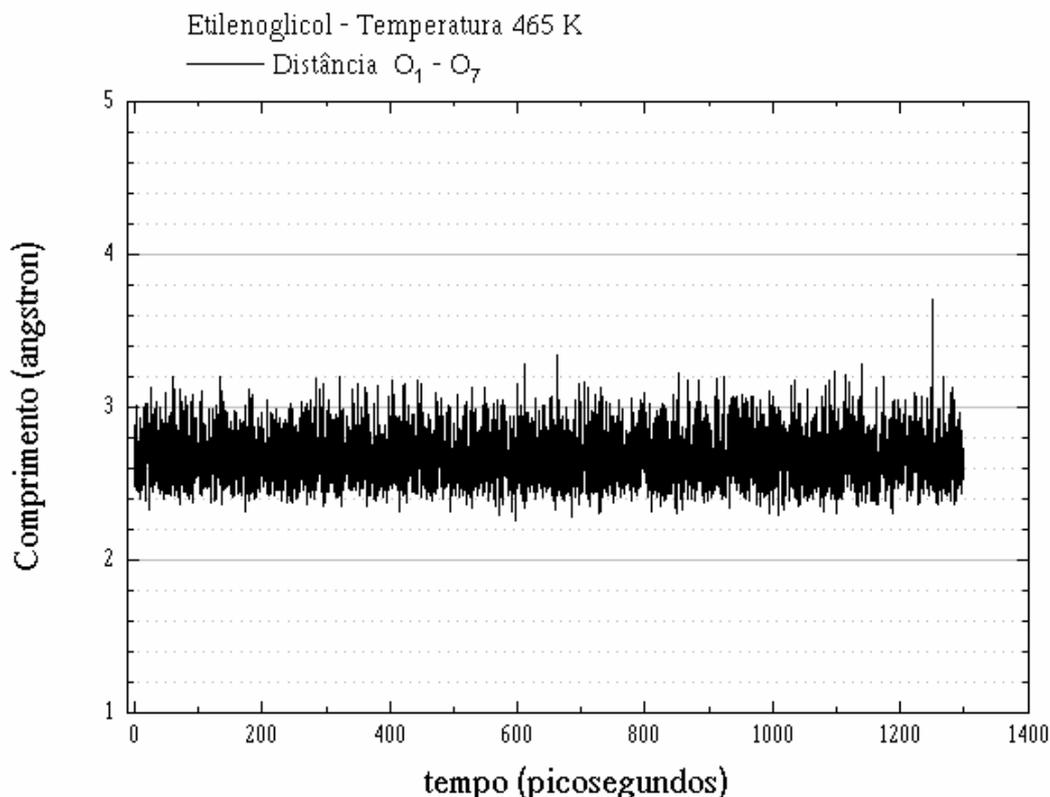


FIGURA 32 – Evolução da distância entre os átomos O₁ e O₇ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

O mesmo comportamento dinâmico observado para os diedros ocorre também com as ligações de hidrogênio quando se aumenta a temperatura.

5.1.3 - Distribuição da População de Diedros

As distribuições nas populações de diedros apresentados nas próximas páginas mostram as proporções entre eles, mas não entre as conformações. Todavia esta informação pode ser útil em alguns casos, como para o diedro pesado da molécula (O₁-C₂-C₄-O₇). Primeiro é possível descartar a presença da conformação trans (T), em todas as temperaturas, pela simples inspeção nos gráficos com histogramas para este diedro. Isto elimina (9) das (27) conformações possíveis. Segundo, fornece outras informações qualitativas, como a dispersão em torno do ângulo médio, a forma qualitativa da distribuição e da própria proporção de visitas aos ângulos que os diedros realizam.

No caso das figuras desta subseção verifica-se que as curvas das distribuições não são suaves (lisas), o que pode ser explicado, porque existem várias conformações com ângulos de equilíbrio diferentes, além do que já se verificou que existem vários exemplares para cada conformação. A questão é: Será que esta estrutura se mantém se o espaço de configurações amostrado aumentar?

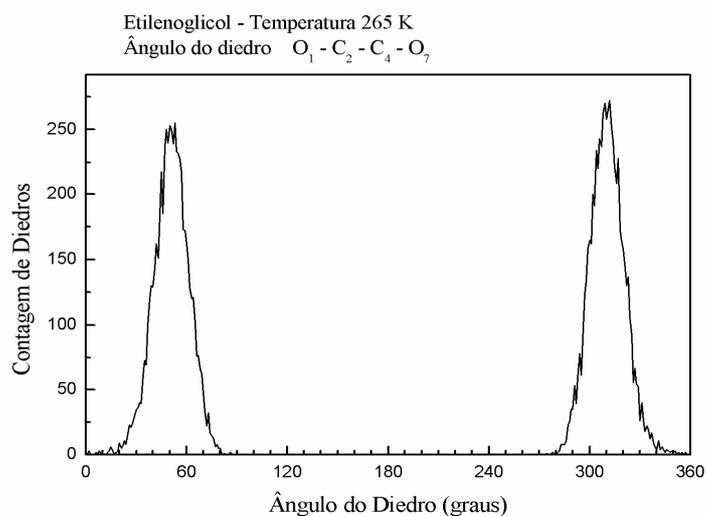


FIGURA 33 – Função de distribuição para o diedro $O_1 - C_2 - C_4 - O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

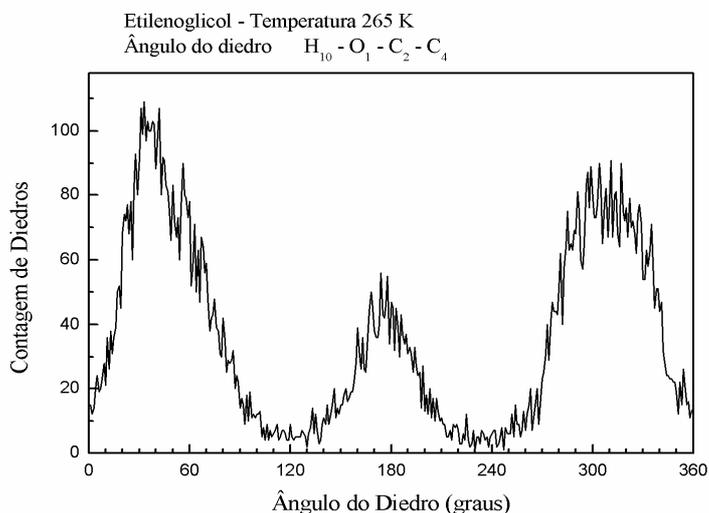


FIGURA 34 – Função de distribuição para o diedro $H_{10} - O_1 - C_2 - C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

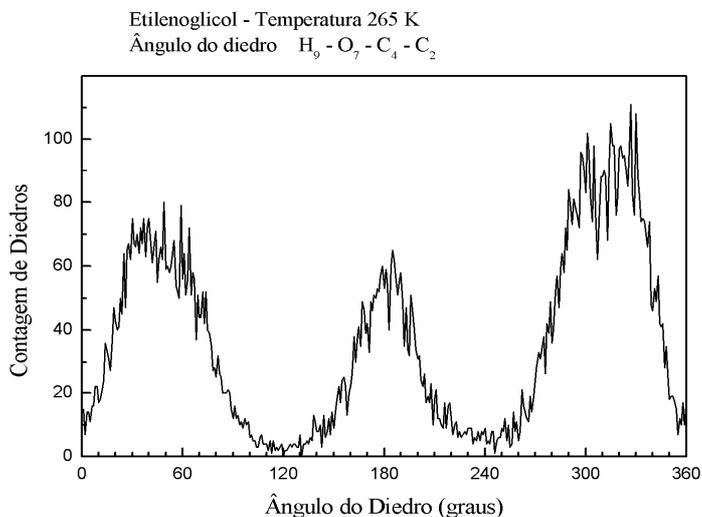


FIGURA 35 – Função de distribuição para o diedro $H_9 - O_7 - C_4 - C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 265 K.

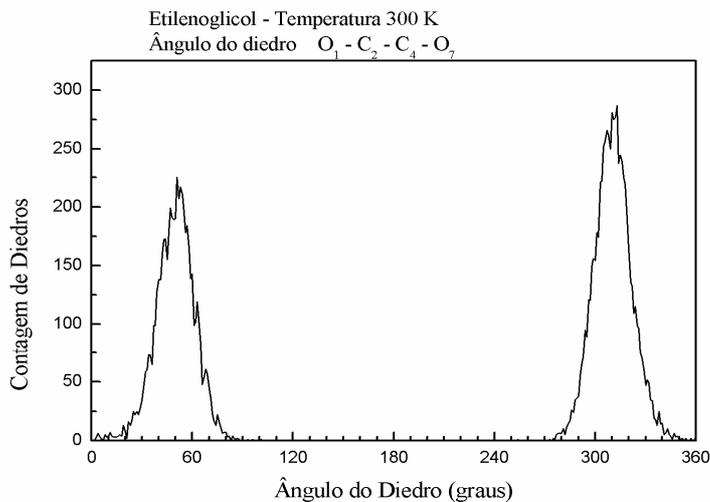


FIGURA 36 – Função de distribuição para o diedro $O_1 - C_2 - C_4 - O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

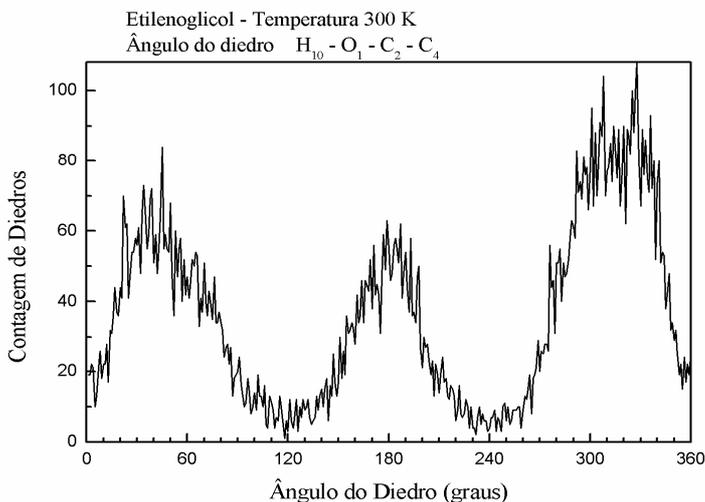


FIGURA 37 – Função de distribuição para o diedro $H_{10} - O_1 - C_2 - C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

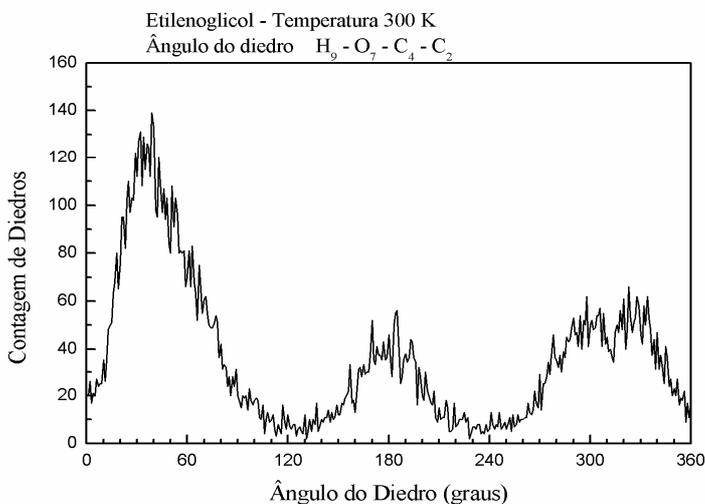


FIGURA 38 – Função de distribuição para o diedro $H_9 - O_7 - C_4 - C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

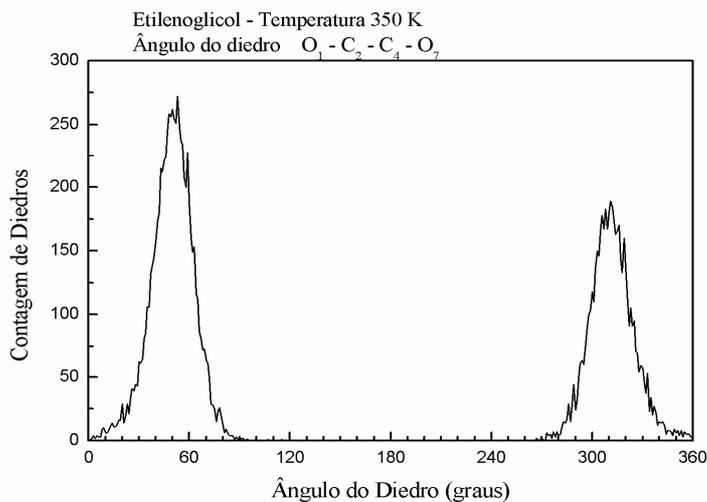


FIGURA 39 – Função de distribuição para o diedro $O_1 - C_2 - C_4 - O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

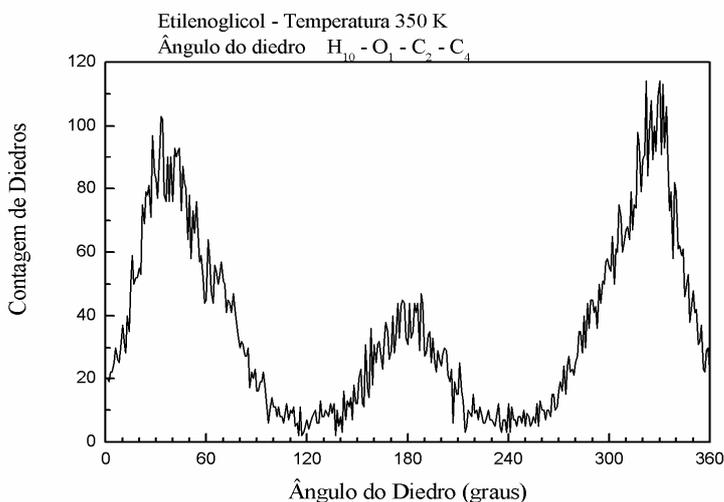


FIGURA 40 – Função de distribuição para o diedro $H_{10} - O_1 - C_2 - C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

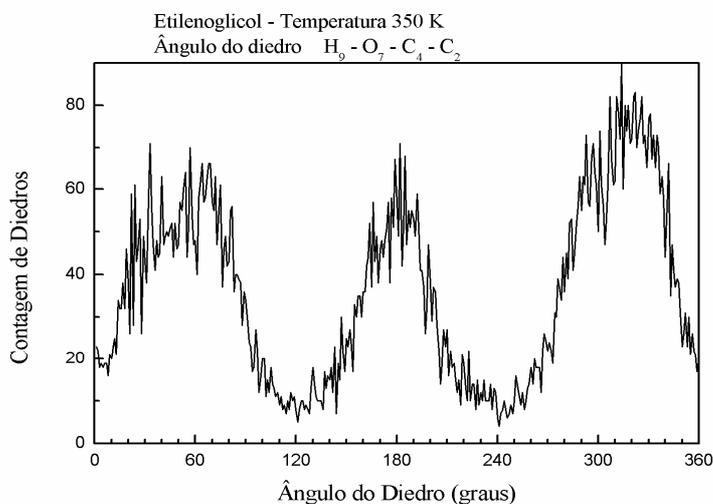


FIGURA 41 – Função de distribuição para o diedro $H_9 - O_7 - C_4 - C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 350 K.

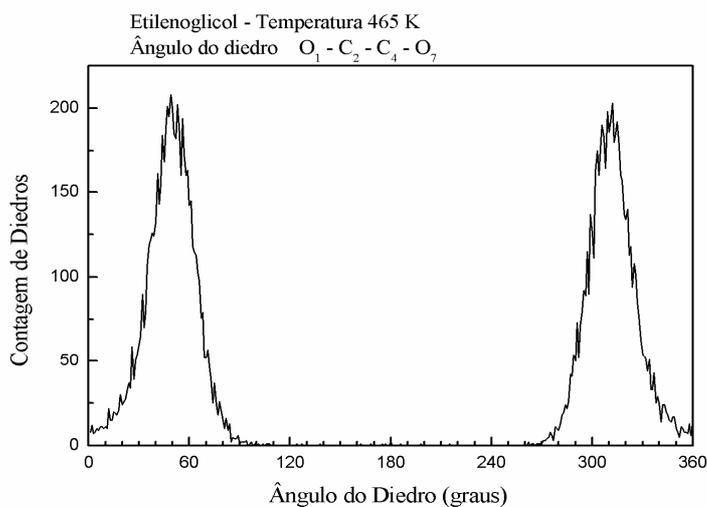


FIGURA 42 – Função de distribuição para o diedro $O_1 - C_2 - C_4 - O_7$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

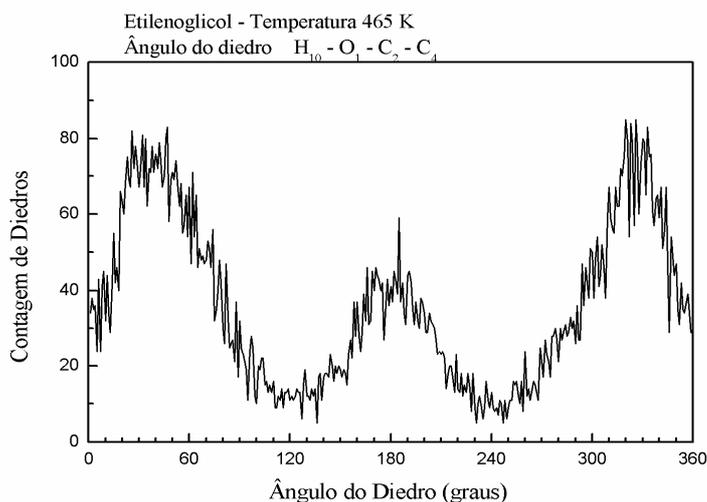


FIGURA 43 – Função de distribuição para o diedro $H_{10} - O_1 - C_2 - C_4$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

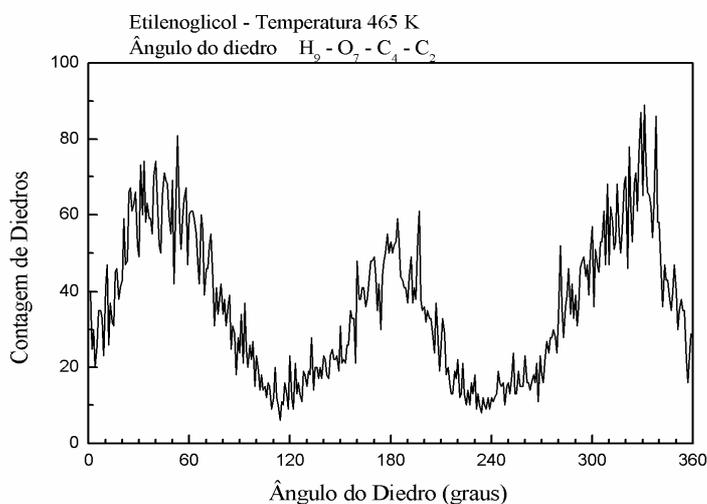


FIGURA 44 – Função de distribuição para o diedro $H_9 - O_7 - C_4 - C_2$ da molécula número um de etilenoglicol em seu próprio líquido à temperatura de 465 K.

5.1.4 – Distribuição Radial de Pares

A função distribuição radial de pares foi calculada para as quatro temperaturas de simulação do líquido etilenoglicol, $T = 265$ K, 300 K, 350 K e 465 K. Na figura abaixo é apresentado o gráfico para as quatro temperaturas, da distribuição entre o hidrogênio da hidroxila e o oxigênio. Observa-se que o primeiro máximo ocorre com regularidade para cada temperatura na posição de 1,8 angstroms aproximadamente, e que esta distribuição depende fortemente da temperatura. Pode-se observar também a presença dos átomos ligados covalentemente na posição próxima de 0,95 angstroms.

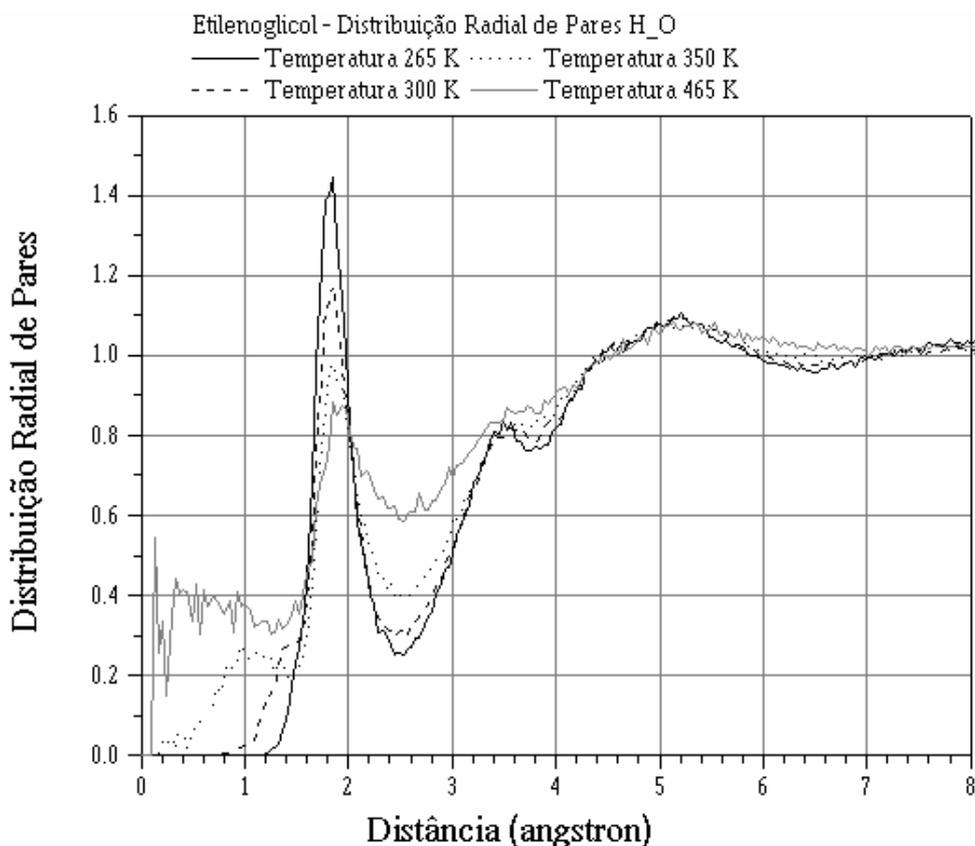


FIGURA 45 – Funções distribuição radial de pares para os átomos hidrogênio de hidroxila e oxigênio obtidas nas simulações do líquido etilenoglicol efetuadas nas temperaturas de 265 K, 300 K, 350 K e 400 K.

Na próxima figura é apresentado o gráfico para as quatro temperaturas, da função distribuição radial de pares entre os átomos de oxigênio. Observa-se que o primeiro máximo também ocorre com regularidade na posição de 2,8 angstroms aproximadamente, e que esta distribuição também depende fortemente da temperatura do líquido.

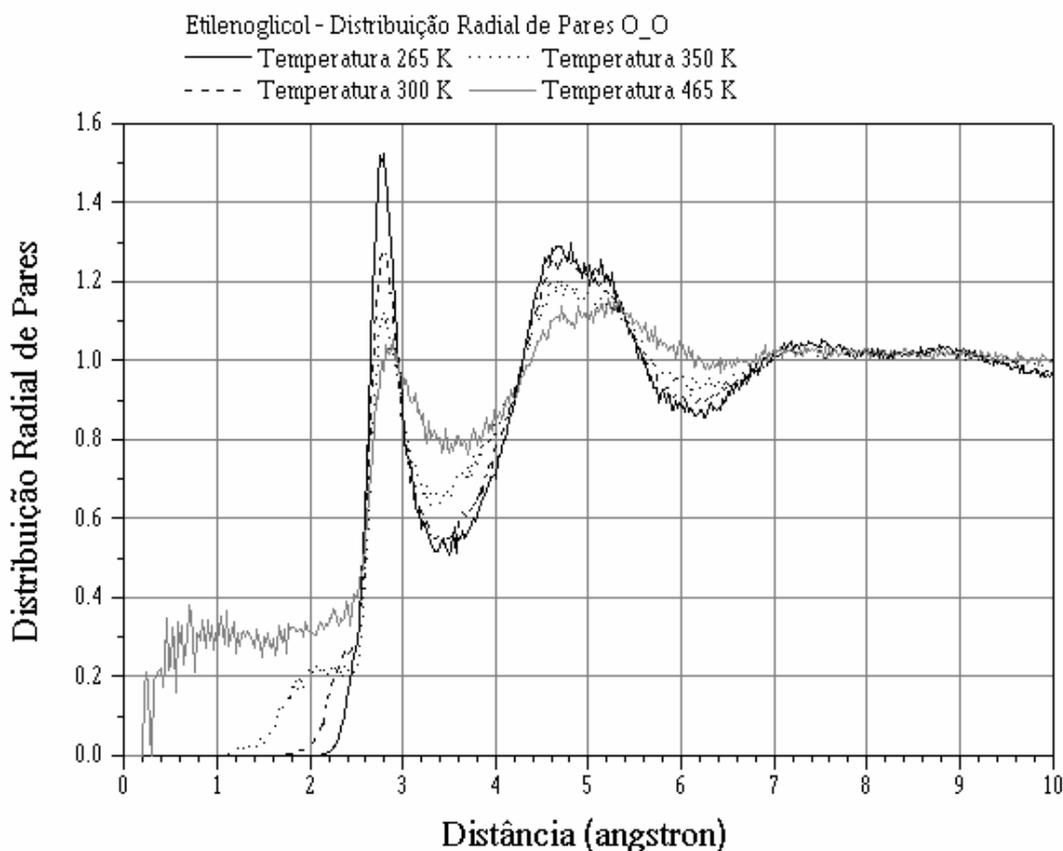


FIGURA 46 – Funções distribuição radial de pares para os átomos de oxigênio obtidas nas simulações do líquido etilenoglicol efetuadas nas temperaturas de 265 K, 300 K, 350 K e 400 K.

A diferença de aproximadamente $1,0 \text{ \AA}$ na distância entre um átomo de hidrogênio participante de uma ligação de hidrogênio e os dois átomos (O e H) de outra hidroxila é um forte indicativo de que o posicionamento entre estes três átomos é quase linear, desde que a distância típica da ligação O-H é cerca de $0,96 \text{ angstroms}$ (TEPPEN *et al.*, 1994).

5.1.5 – Resultados Termodinâmicos

As propriedades termodinâmicas apresentadas na TABELA 13 foram calculadas através das expressões definidas no capítulo de metodologia. Foram obtidos os valores para cada temperatura da simulação embora apenas os valores para a temperatura ambiente (20°C) serão comparados aos encontrados na literatura

Ao contrário das propriedades estruturais que foram calculadas com apenas $1,3 \cdot 10^4$ configurações, as propriedades termodinâmicas foram calculadas com todas as configurações geradas, cerca de $3,25 \cdot 10^6$ configurações. Assim, os procedimentos devem apresentar um resultado com confiabilidade.

Os gráficos com as demais temperaturas serão apresentados no Apêndice C.

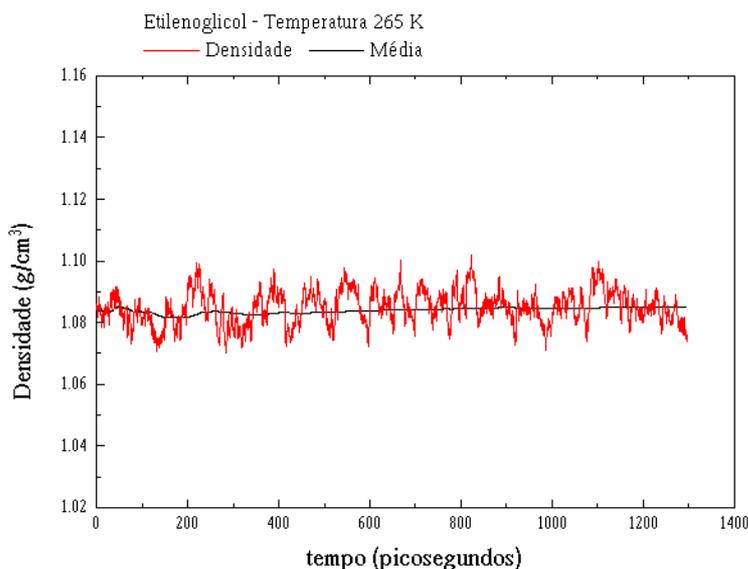


FIGURA 47 – Evolução da densidade do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.

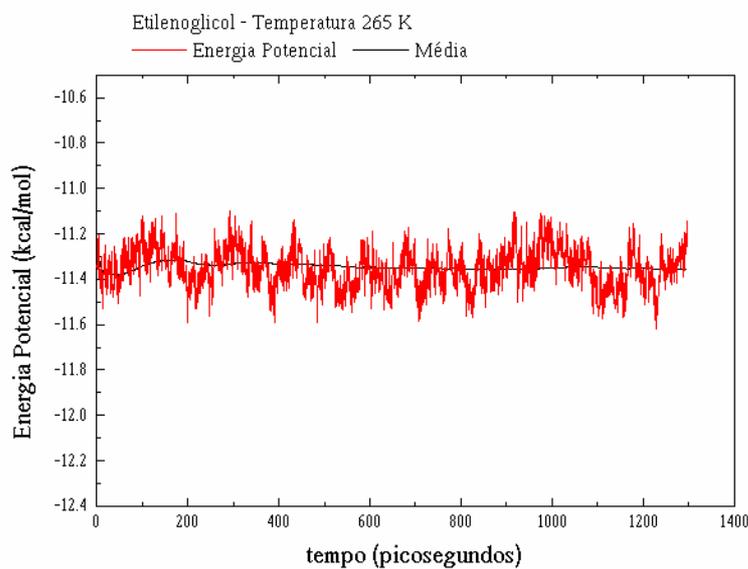


FIGURA 48 – Evolução da energia potencial do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.

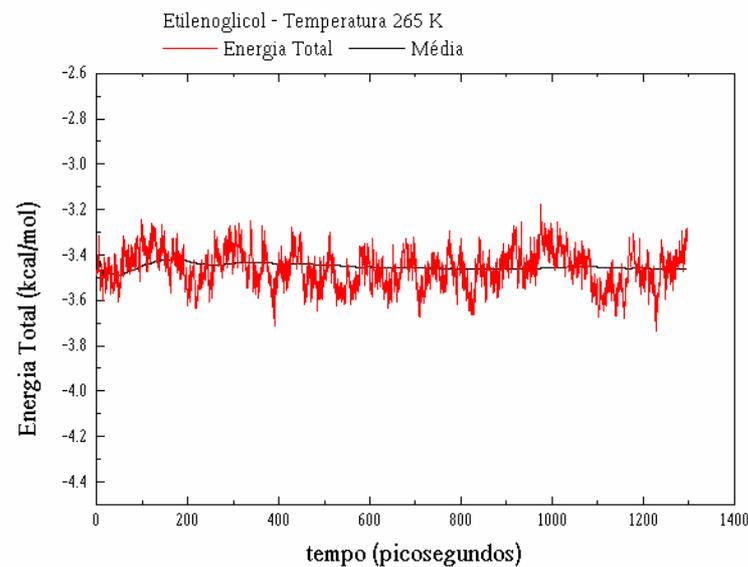


FIGURA 49 – Evolução da energia total do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.

Os gráficos apresentados na página anterior mostram a evolução temporal de algumas das grandezas físico-químicas monitoradas durante a simulação. Pode-se observar a convergência dos valores indicando que a simulação atingiu o equilíbrio. A partir destas grandezas calculam-se os valores da próxima tabela:

Resultados Termodinâmicos				
Temperatura	265 K	300 K	350 K	465 K
Grandezas obtidas pela média sobre os dados				
$\langle \rho \rangle / g . cm^{-3}$	1,08482	1,04600	0,99629	0,86368
$\langle V_M \rangle / cm^3 mol^{-1}$	57,22	59,34	62,30	71,87
$\langle I \rangle / kcal mol^{-1}$	-15.0914	-14.1969	-13.1026	-10.5640
$\langle E_T \rangle / kcal mol^{-1}$	-3.4677	-0.7323	3.0246	11.6818
$\langle E_C \rangle / kcal mol^{-1}$	7.8941	8.9368	10.4262	13.8520
$\langle E_P \rangle / kcal mol^{-1}$	-11.3618	-9.6691	-7.4016	-2.1702
$\langle \Delta H_{vap} \rangle / kcal mol^{-1}$	15,62	14,80	13,80	11,49
Grandezas obtidas pela flutuação dos dados				
$C_p / cal K^{-1} mol^{-1}$	28,78	26,31	22,25	14,66
$\alpha_p (10^{-3}) / K^{-1}$	0,6433	21,0369	0,5016	0,3513
$\kappa_T (10^{-8}) / atm^{-1}$	6,6879	6,6929	8,2395	11,4324

TABELA 13 – Propriedades termodinâmicas calculadas para o etilenoglicol a partir da simulação do seu líquido nas temperaturas de 265 K, 300 K, 350 K e 465 K.

Algumas grandezas são obtidas através de médias efetuadas sobre dados armazenados nos arquivos de saída do programa, outras grandezas sobre flutuações destes mesmos dados. As incertezas associadas a esses resultados são maiores que os associados às médias como: densidade e calor de vaporização.

5.2 - Resultados para o Glicerol

Nesta seção será efetuada para o glicerol a mesma apresentação realizada para o etilenoglicol na seção anterior, pois os resultados foram obtidos de maneira idêntica e possuem os mesmos significados.

5.2.1 - Evolução Temporal dos Diedros

A estrutura do glicerol é muito complexa em relação ao tamanho da molécula, e portanto, a análise de sua conformação será mais difícil do que aquela efetuada na seção anterior para o etilenoglicol. A conformação do esqueleto estrutural da molécula no líquido a 300 K é obtida através da combinação dos diedros das FIGURA 50 e da FIGURA 51.

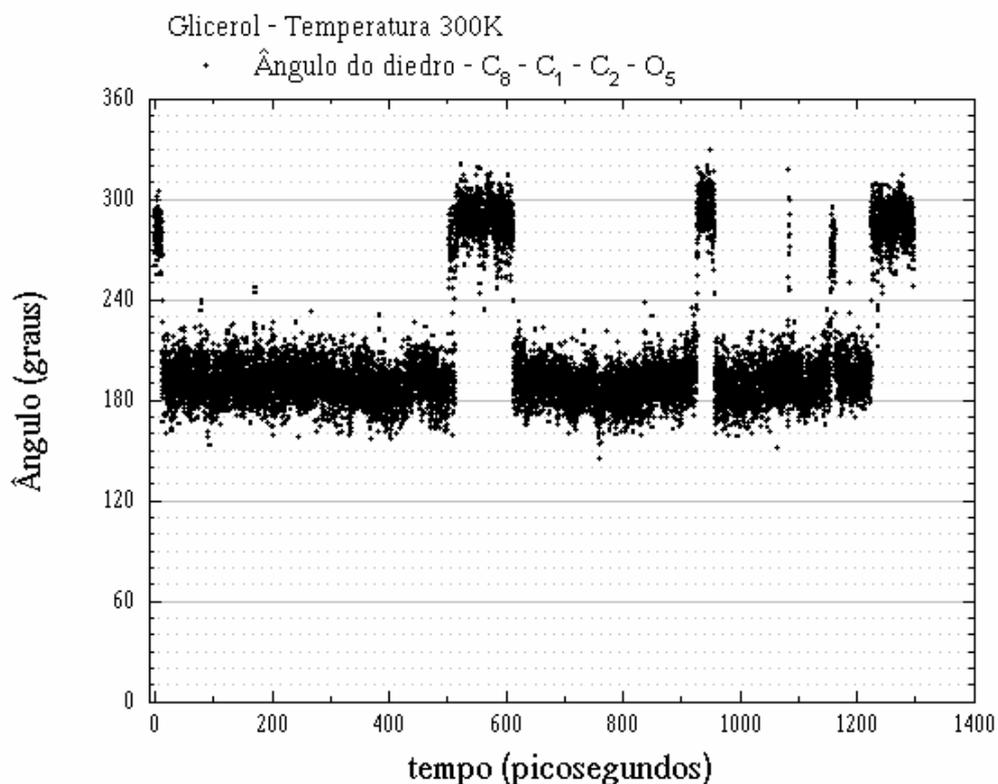


FIGURA 50 – Evolução temporal do diedro C₈-C₁- C₂-O₅ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

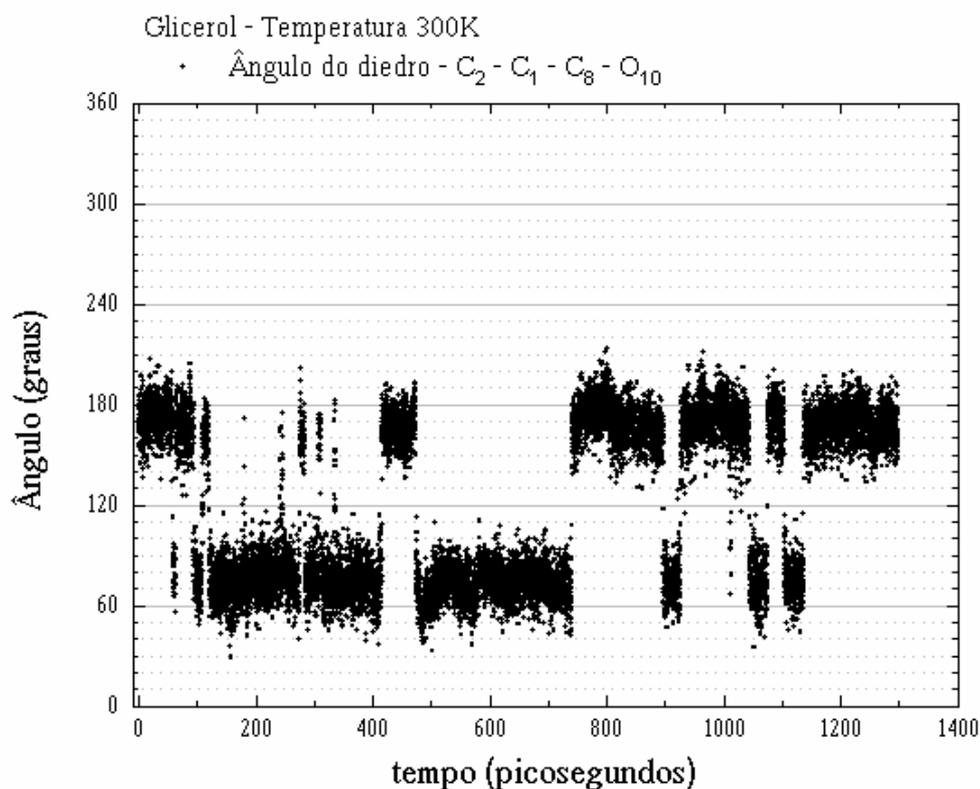


FIGURA 51 – Evolução temporal do diedro C₂-C₁- C₈-O₁₀ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

Quando o diedro $C_8-C_1-C_2-O_5$ está acima de 240° no gráfico da FIGURA 50 implica na conformação γ , e quando está próximo de 180° implica na conformação α . No gráfico da FIGURA 51 o diedro $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ próximo de 180° implica na conformação α e abaixo de 120° implica na conformação γ . Observa-se que não há conformação β presente.

A partir destes gráficos seria possível obter a TABELA 14, que indica a ocorrência destas conformações na simulação, entretanto ela foi obtida após a análise do conjunto das conformações para maior segurança.

300 K	
Confôrmeros	Porcentagem (%)
$\alpha\alpha$	39,3
$\alpha\gamma + \gamma\alpha$	52,3
$\gamma\gamma$	8,4
$\alpha\beta + \beta\alpha$	0
$\beta\gamma + \gamma\beta$	0
$\beta\beta$	0

TABELA 14 – Distribuição da população de confôrmeros do esqueleto estrutural no líquido glicérol obtidos à temperatura de 300 K.

Na próxima página são apresentados os dois diedros envolvendo os átomos de oxigênio da molécula, cujos valores são mais importantes para determinar a conformação completa da molécula. Obviamente, existe um vínculo entre a conformação do esqueleto estrutural e estes diedros.

Uma inspeção na FIGURA 52 e na FIGURA 53 mostram que não existe correlação entre os movimentos destes dois diedros. Isto é melhor verificado na FIGURA 55.

A mesma observação pode ser feita na FIGURA 54 para os diedros que fornecem a estrutura do esqueleto estrutural.

Os dados apresentados nos gráficos dos diedros envolvendo os átomos de hidrogênio das hidroxilas apresentados nas FIGURAS 56 a 59 permitem completar a determinação das conformações com ocorrência na simulação.

A mesma análise dos gráficos dos diedros, em função de tempo, efetuadas para o etilenoglicol são feitas para o glicérol, a malha fina é construída e os exemplares de conformações encontrados são classificados e colocados na TABELA 16. Os modelos para as conformações são baseados na TABELA 15 explicada no capítulo 4. Os resultados finais com a distribuição de conformações com ocorrência na simulação são contabilizados na TABELA 17.

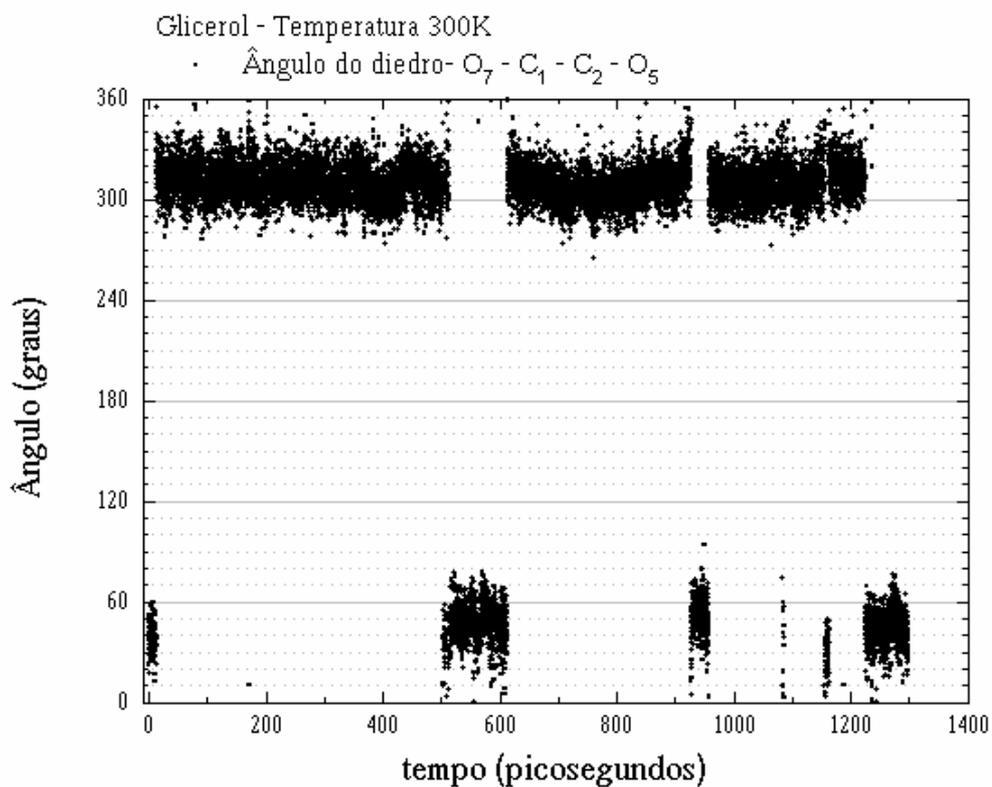


FIGURA 52 – Evolução temporal do diedro O₇-C₁- C₂-O₅ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

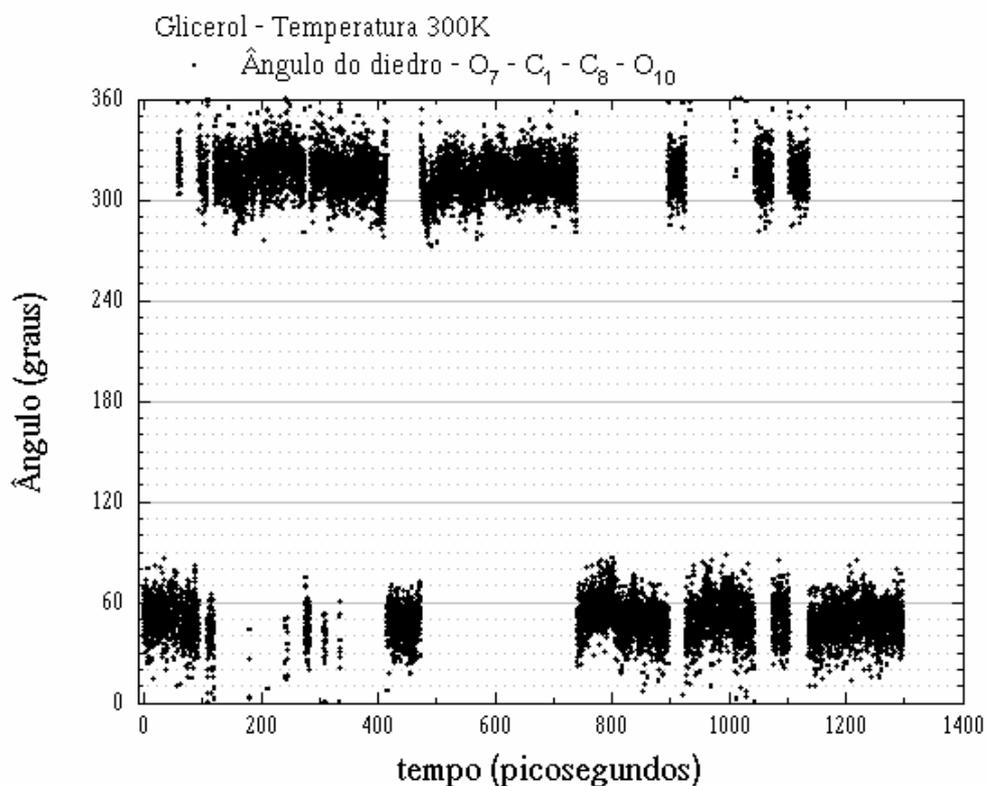


FIGURA 53 – Evolução temporal do diedro O₇-C₁-C₈-O₁₀ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

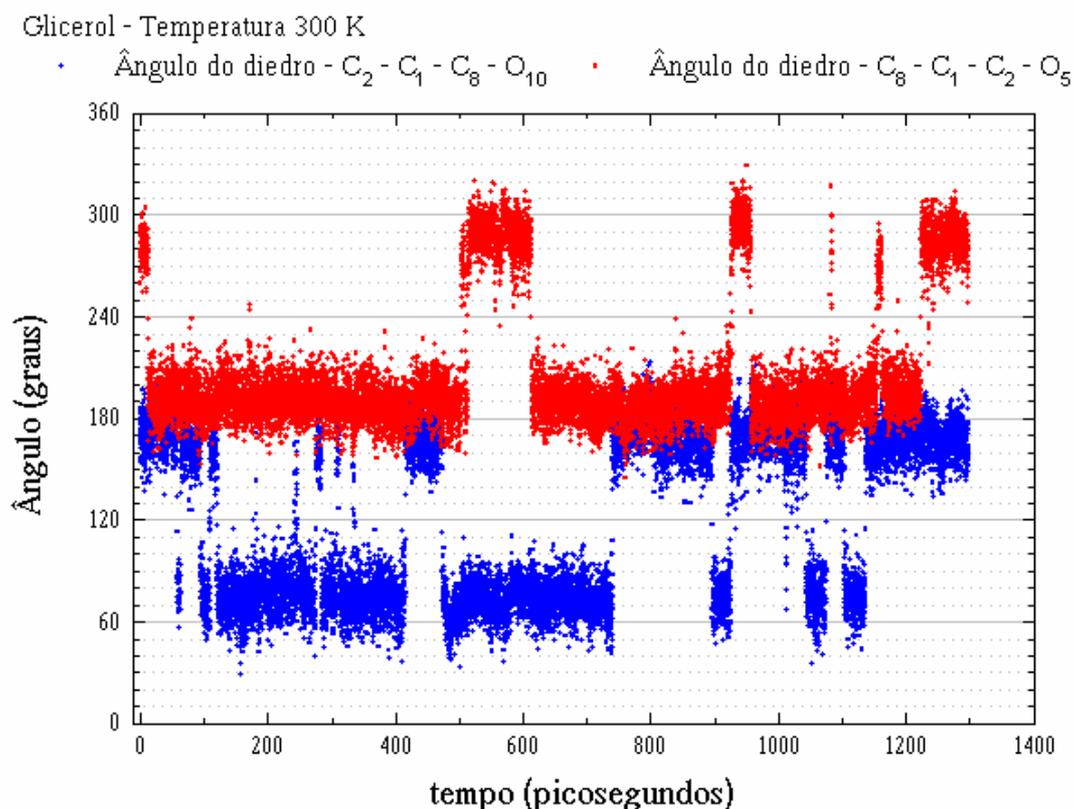


FIGURA 54 – Evolução temporal dos diedros $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ e $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

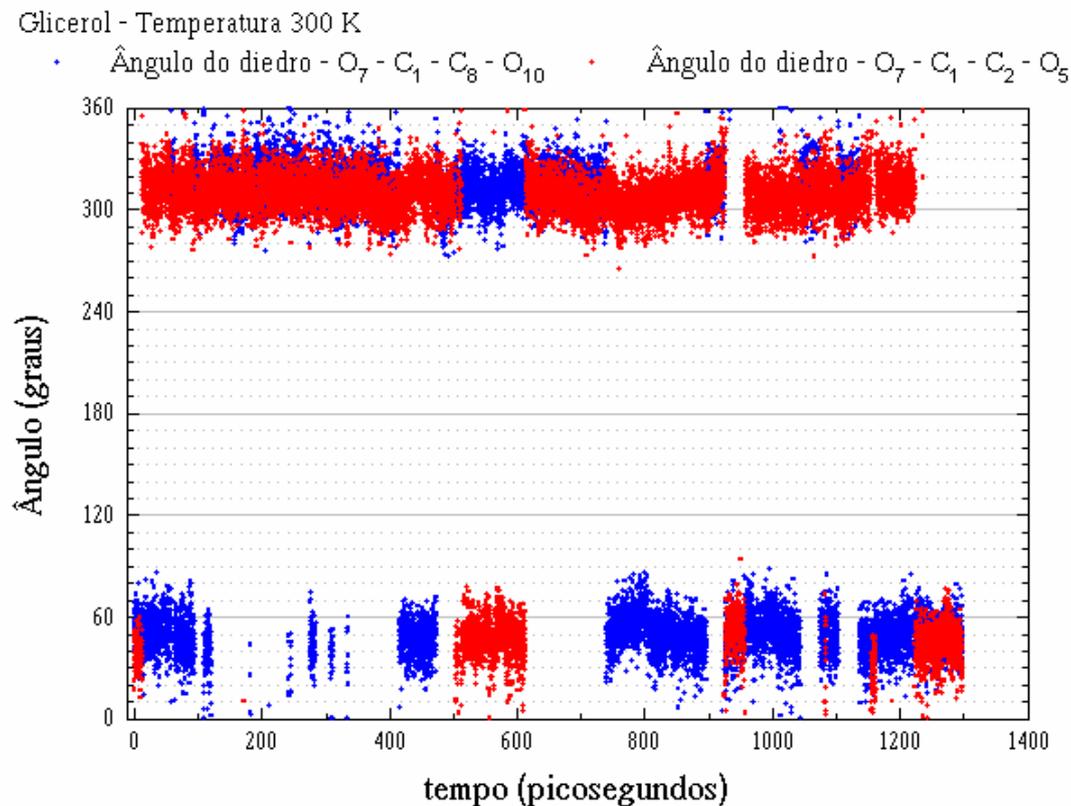


FIGURA 55 – Evolução temporal dos diedros $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ e $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

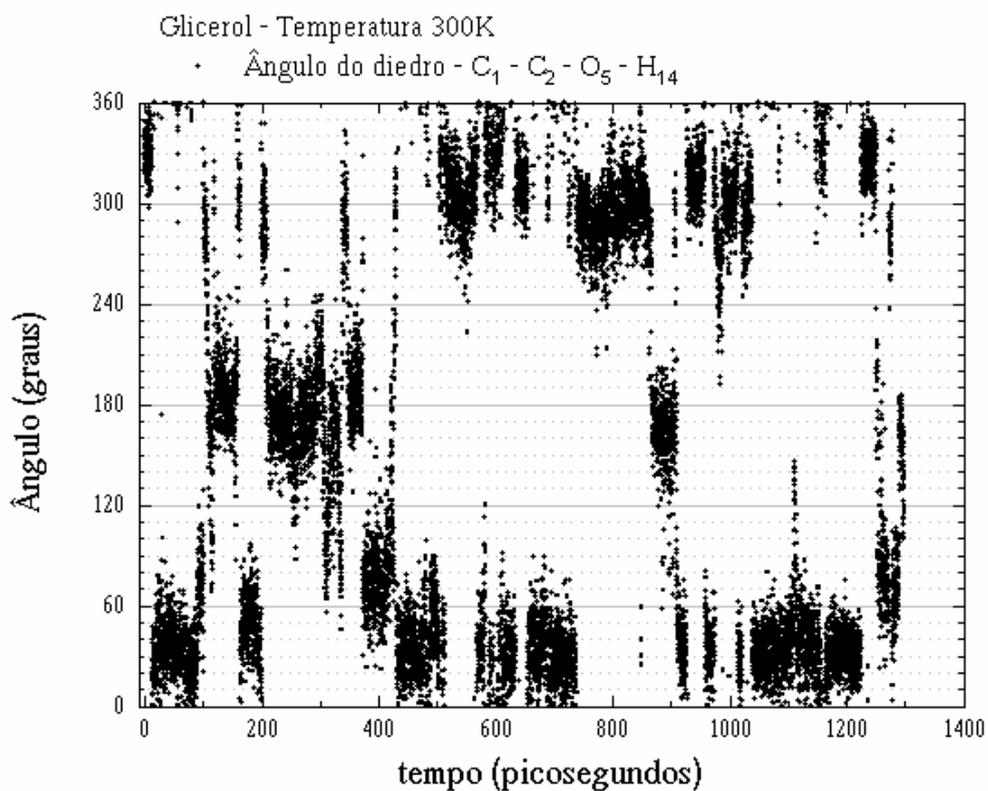


FIGURA 56 – Evolução temporal do diedro C₁-C₂-O₅-H₁₄ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

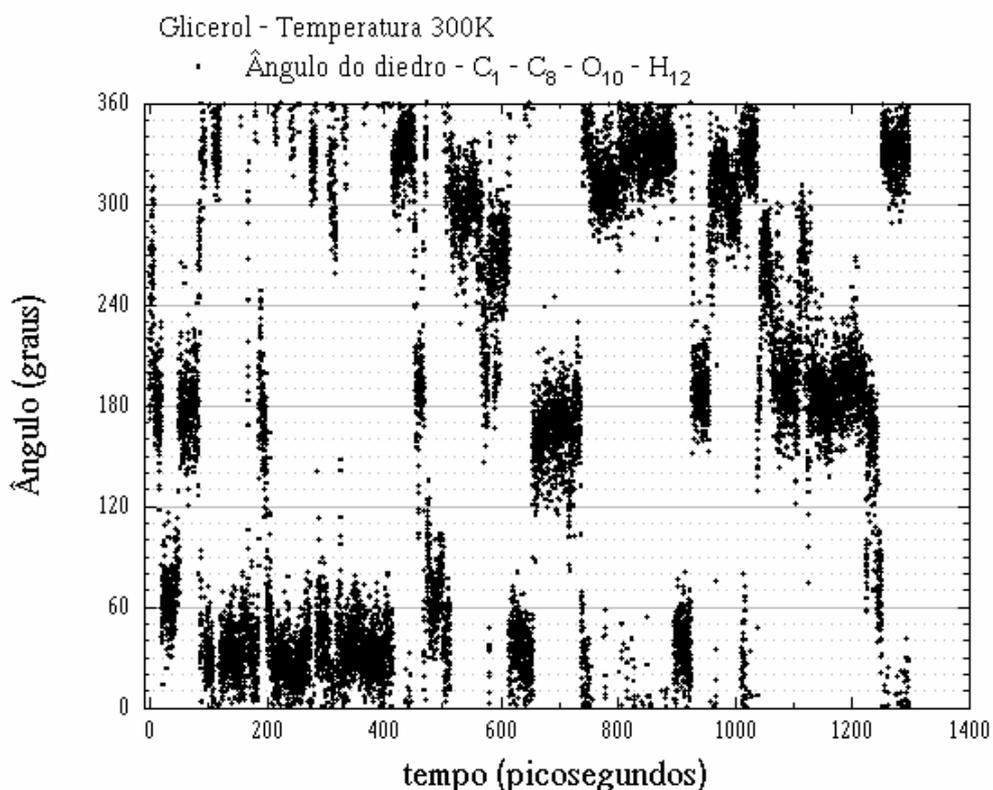


FIGURA 57 – Evolução temporal do diedro C₁-C₈-O₁₀-H₁₂ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

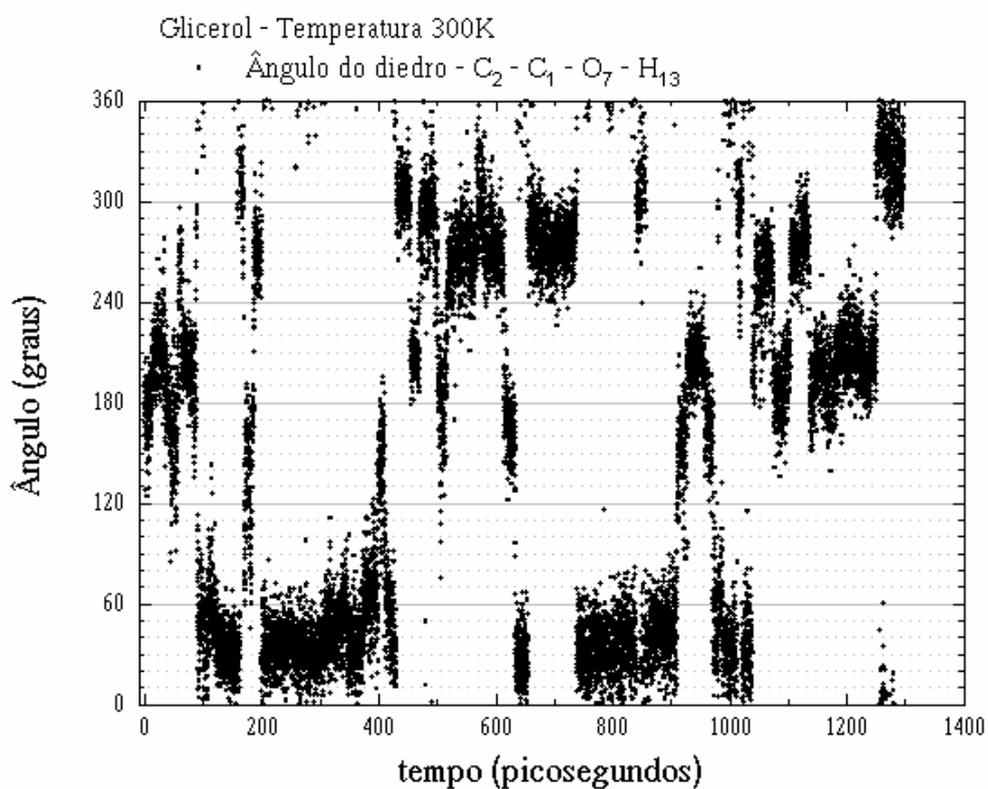


FIGURA 58 – Evolução temporal do diedro C₂-C₁-O₇-H₁₃ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

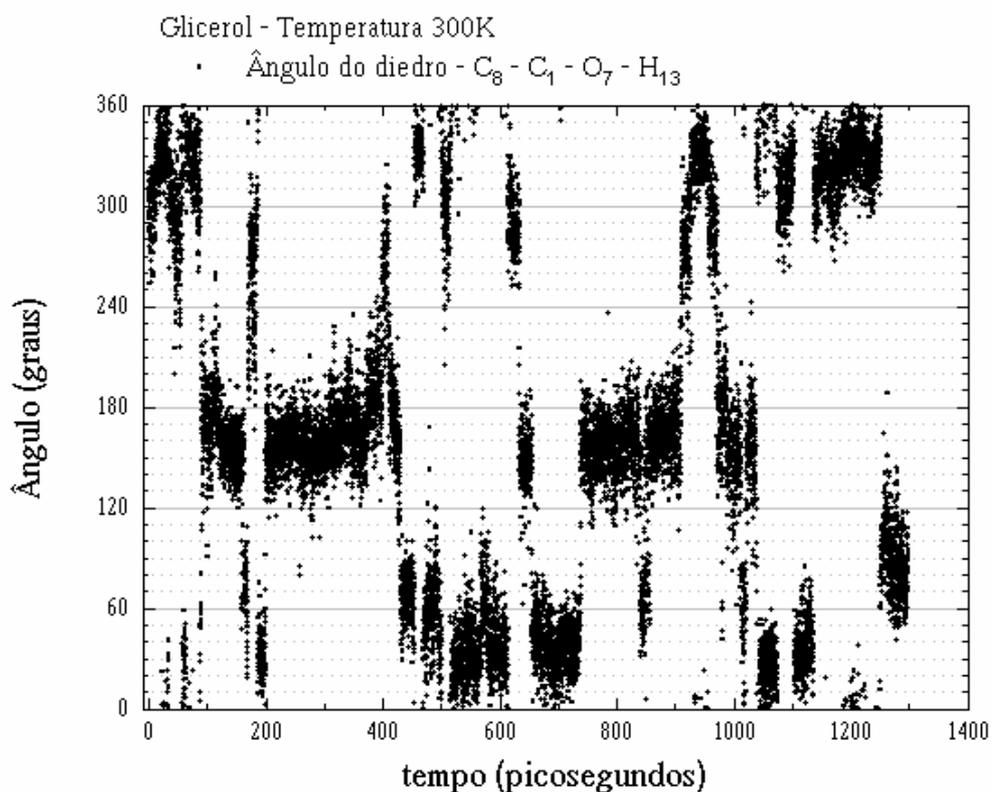


FIGURA 59 – Evolução temporal do diedro C₈-C₁-O₇-H₁₃ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

N°	TEPP	Confômeros			
		Modelo	Simétrico Modelo	Enantiômero	Simétrico Enantiômero
1		$g^-G^+t; g^-G^+g^-$	$g^-G^+g^-; tG^+g^-$	$g^+G^-g^+; tG^-g^+$	$g^+G^-t; g^+G^-g^+$
2	2	$g^-G^+t; g^-G^+t$	$tG^+g^-; tG^+g^-$	$tG^-g^+; tG^-t$	$tG^-g^+; tG^-g^+$
3	8	$g^+G^-t; g^-G^+t$	$tG^+g^-; tG^-g^+$	$tG^-g^+; tG^+g^-$	$g^+G^-t; g^+G^-t$
4	7	$g^+G^-t; g^-G^+g^+$	$g^+G^+g^-; tG^-g^+$	$g^-G^-g^+; tG^+g^-$	$g^-G^+t; g^+G^-g^-$
5		$g^+G^-t; g^-G^+g^-$	$g^-G^+g^-; tG^-g^+$	$g^+G^-g^+; tG^+g^-$	$g^-G^+t; g^+G^-g^+$
6	3	$g^-G^-g^+; tG^-g^+$	$g^+G^-t; g^+G^-g^-$	$g^-G^+t; g^-G^+g^+$	$g^+G^+g^-; tG^+g^-$
7		$g^+G^-g^-; g^+G^-g^+$	$g^+G^-g^+; g^-G^-g^+$	$g^-G^+g^-; g^+G^+g^-$	$g^-G^+g^+; g^-G^+g^-$
8	5	$g^+G^-g^-; g^+G^-t$	$tG^-g^+; g^-G^-g^+$	$tG^+g^-; g^+G^+g^-$	$g^-G^+g^+; g^-G^+t$
9		$g^+G^-g^+; tG^-g^-$	$g^-G^-t; g^+G^-g^+$	$g^-G^+t; g^-G^+g^-$	$g^-G^+g^-; tG^+g^-$
10	10	$g^+G^-g^-; g^+G^+g^-$	$g^-G^+g^+; g^-G^-g^+$	-	-
11		$g^+G^-g^-; g^+G^+g^+$	$g^+G^+g^+; g^-G^-g^+$	$g^-G^-g^-; g^+G^+g^-$	$g^-G^+g^+; g^-G^-g^-$
12	6	$g^+G^-t; g^-G^-g^+$	$g^+G^-g^-; tG^-g^+$	$g^-G^+g^+; tG^+g^-$	$g^-G^+t; g^+G^+g^-$
13		$g^-G^+t; g^-G^-g^+$	$g^+G^-g^-; tG^+g^+$	$g^-G^+g^+; tG^-g^+$	$g^+G^-t; g^+G^+g^-$
14		$g^-G^+t; g^-G^-g^-$	$g^-G^-g^-; tG^+g^-$	$g^+G^+g^+; tG^-g^+$	$g^+G^-t; g^+G^+g^+$
15	1	$g^-G^+g^-; g^+G^-g^-$	$g^-G^-g^+; g^-G^+g^-$	$g^+G^+g^-; g^+G^-g^+$	$g^+G^-g^+; g^-G^+g^+$
16	9	$g^+G^-g^-; g^+G^-g^-$	$g^-G^-g^+; g^-G^-g^+$	$g^+G^+g^-; g^+G^-g^+$	$g^-G^+g^+; g^-G^+g^+$
17		$g^-G^-g^+; tG^-g^-$	$g^-G^-t; g^+G^-g^-$	$g^+G^+t; g^-G^+g^+$	$g^+G^+g^-; tG^+g^+$
18		$g^-G^-g^-; g^+G^-g^-$	$g^+G^+g^-; g^-G^-g^-$	$g^+G^+g^-; g^+G^+g^+$	$g^+G^+g^+; g^-G^+g^+$

TABELA 15 – Alguns exemplos (70) de confômeros do glicerol entre as 486 conformações possíveis baseados na TABELA 4 do capítulo 4.

1	$g^-G^-g^+; g^-G^+g^-$					
	$O_7C_1C_8O_{10}$	$O_5C_2C_1O_7$	$H_{12}O_{10}C_8C_1$	$H_{13}O_7C_1C_2$	$H_{14}O_5C_2C_1$	ps
TEPP	-47,67	58,01	-57,72	-103,47	-62,80	-
Ex 1	-47,63	47,87	-62,63	-93,75	-55,92	51,2
2	$tG^+g^-; tG^+g^-$					
TEPP	53,28	56,96	-161,14	-160,29	-49,55	-
Ex 1	52,35	39,21	-178,16	-173,47	-32,17	4,9
Ex 2	53,26	54,32	-166,45	-178,59	-45,84	29,9
Ex 3	48,05	33,50	-168,92	-157,35	-29,39	7,5
3	$g^+G^+g^-; tG^+g^-$					
TEPP	50,55	57,76	71,01	-155,35	-50,17	-
Ex 1	48,05	44,93	148,85	-157,35	-36,69	19,8
Ex 2	48,05	44,93	68,99	-157,35	-36,69	7,7

5	$g^-G^+g^+; g^-G^+t$					
TEPP	55,13	57,49	-45,01	-45,41	-162,57	-
Ex 1	48,05	44,93	-30,04	-36,93	-152,93	20,7
6	$g^-G^+t; g^+G^+g^-$					
TEPP	59,75	54,89	-51,39	-178,49	-46,61	-
Ex 1	47,63	49,57	-67,97	-178,46	-68,28	2,4
Ex 2	47,63	47,29	-64,18	-178,46	-37,21	4,7
Ex 3	47,63	52,2	-42,96	-165,51	-35,74	19,2
Ex 4	47,1	52,2	-43,90	-178,49	-41,21	15,9
7	$g^+G^+g^-; tG^-g^+$					
TEPP	54,55	-58,09	70,38	-164,43	49,83	-
Ex 1	52,35	-49,57	67,56	-173,47	43,86	29,2
Ex 2	47,43	-49,57	50,03	-149,86	43,86	2,7
8	$tG^+g^-; tG^-g^+$					
TEPP	58,19	-58,45	-163,71	-171,58	48,39	-
Ex 1	52,35	-49,57	-178,16	-173,47	43,86	8,0
Ex 2	52,35	-49,57	-179,18	-173,47	43,86	5,3
Ex 3	52,35	-49,57	-179,18	-149,86	43,86	2,9
Ex 4	47,43	-49,57	-179,18	-149,86	43,86	21,4
Ex 5	46,67	-49,57	-170,74	-151,68	40,86	11,2
Ex 6	53,26	-54,32	-166,45	-178,59	45,84	0,6
Ex 7	50,01	-53,15	-163,45	-169,09	43,65	28,3
Ex 8	48,05	-53,15	-168,92	-157,35	49,45	10,8
Ex 9	48,05	-46,23	-168,92	-157,35	36,67	20,0
9	$g^-G^+g^+; g^-G^+g^+$					
TEPP	52,47	51,73	-42,42	-39,12	76,71	-
Ex 1	48,05	44,93	-41,88	-36,93	95,52	20,8
10	$g^-G^+g^+; g^-G^-g^+$					
TEPP	57,32	-57,34	-42,73	-63,19	42,73	-
Ex 1	46,67	-49,57	-40,22	-110,7	40,86	23,8
Ex 2	46,67	-49,57	-47,86	-74,53	40,86	3,4
Ex 3	53,26	-53,15	-78,33	-70,6	29,27	7,5

TABELA 16 – Alguns exemplares de conformações encontradas na simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K.

Os números de classificação TABELA 16 na são os mesmos que o da TABELA 15 pois devido a necessidade de mostrar as conformações obtidas por TEPPEN *et al.* (1994), esta foi numerada segundo os modelos destes autores. Contudo, na TABELA 15 é possível estabelecer a correspondência entre ambas as numerações.

A distribuição de população das conformações obtida é mostrada na TABELA 17. Estão apresentadas todas as dezoito (18) conformações não equivalentes encontradas na análise da simulação do glicerol a 300 K.

Ocorrências de Confôrmeros – Glicerol 300 K							
	TEPP	Modelo	Simétrico Modelo	Enant.	Simétrico Enant.	Total	%
1		92		411		503	3,9
2	2	423		1734		2157	16,6
3	8	1500		626		2126	16,4
4	7	314		1721		2035	15,7
5		171		250		421	3,2
6	3	296		267		563	4,3
7		344	273	51		668	5,1
8	5	1270		207		1477	11,8
9		39				39	0,3
10	10	347				347	2,7
11		9		24		33	0,25
12	6	422				422	3,2
13		30				30	0,2
14		55	30			85	0,7
15	1	512				512	3,9
16	9	336		51		387	3,0
17		229				229	1,8
18		9		8		17	0,1

TABELA 17 – Distribuição da população de confôrmeros encontradas na simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K.

A seguir serão apresentados de forma continua os resultados das simulações para as temperaturas de 400 K e 555 K. A análise estrutural e dinâmica para estas temperaturas ainda não foi efetuada pelo mesmo motivo apresentado na seção de discussão para o etilenoglicol.

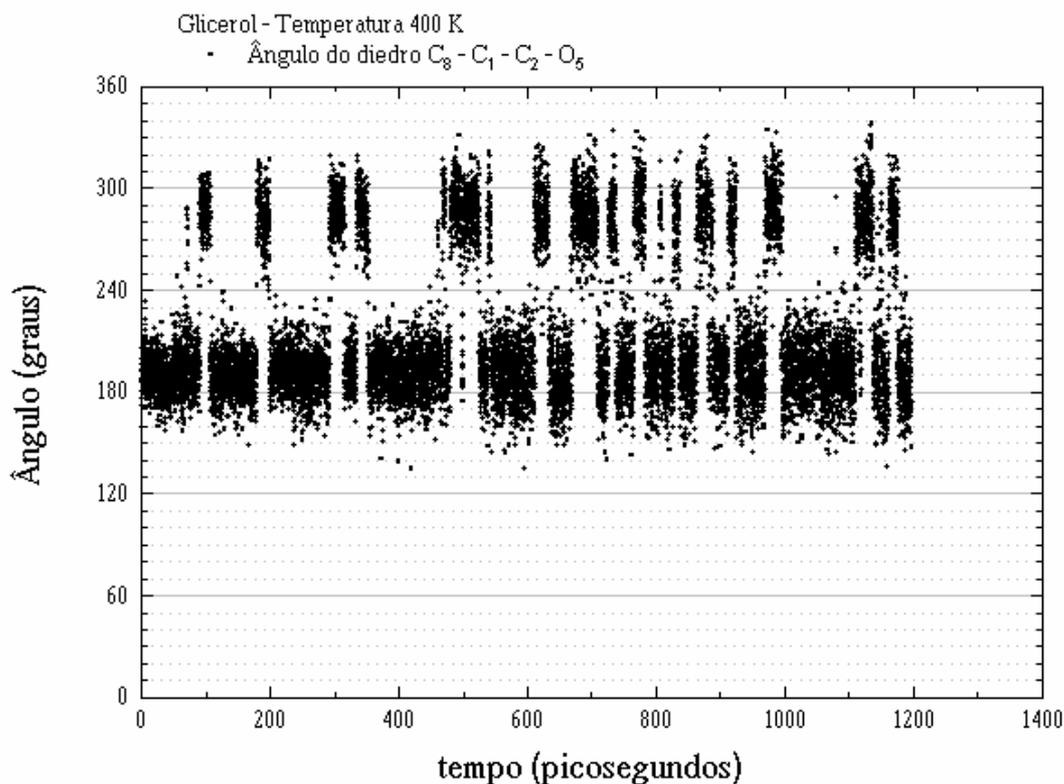


FIGURA 60 – Evolução temporal do diedro $C_8 - C_1 - C_2 - O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

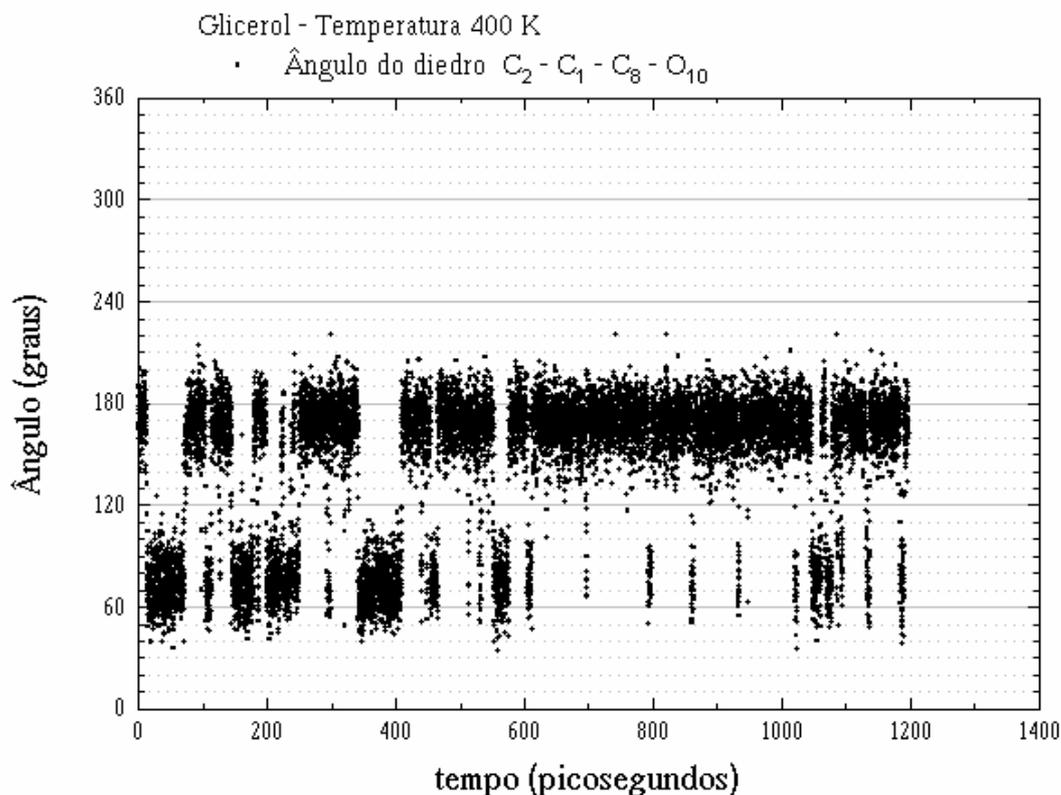


FIGURA 61 – Evolução temporal do diedro $C_2 - C_1 - C_8 - O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

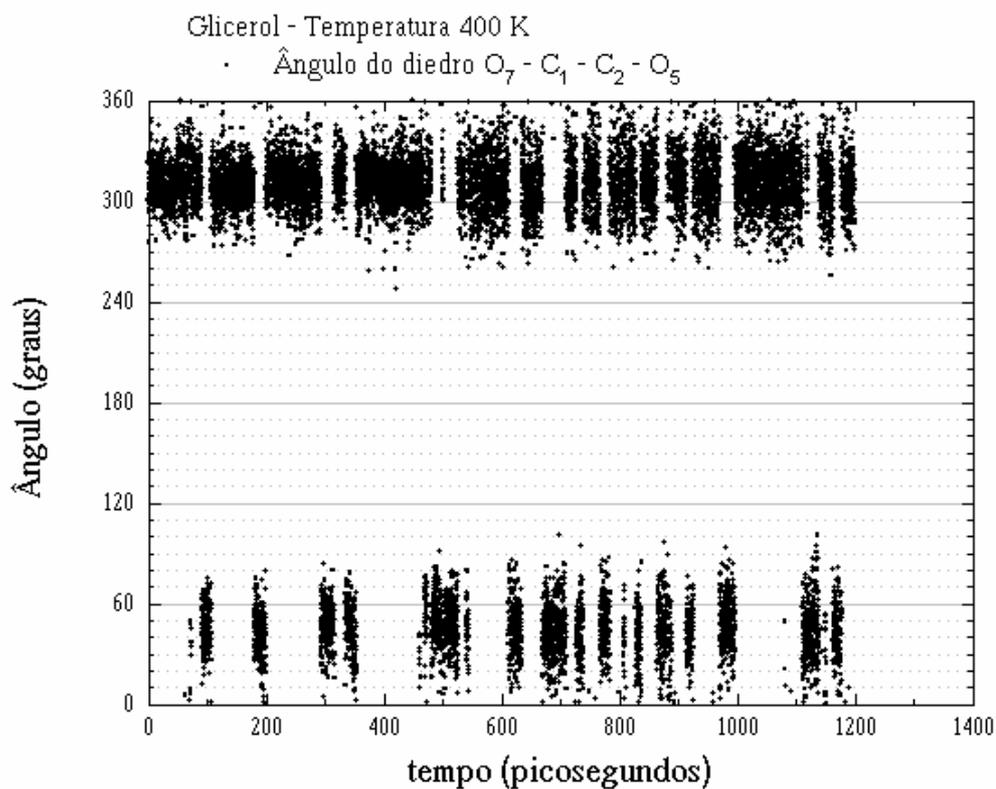


FIGURA 62 – Evolução temporal do diedro $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

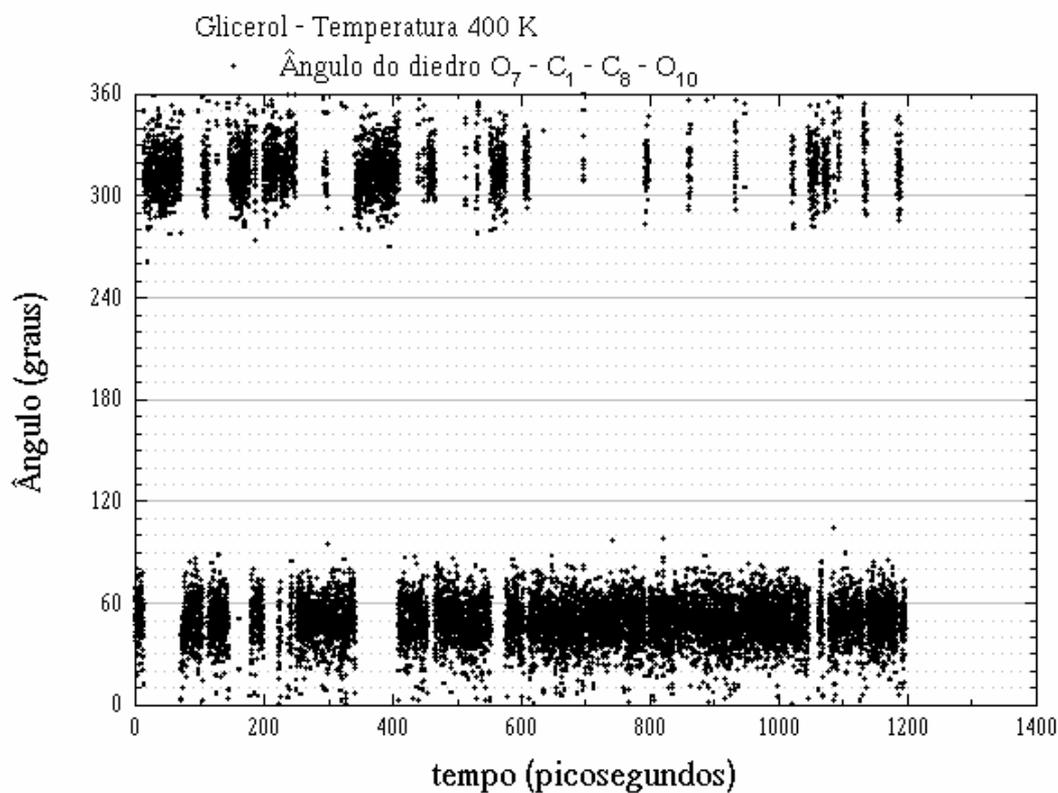


FIGURA 63 – Evolução temporal do diedro $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

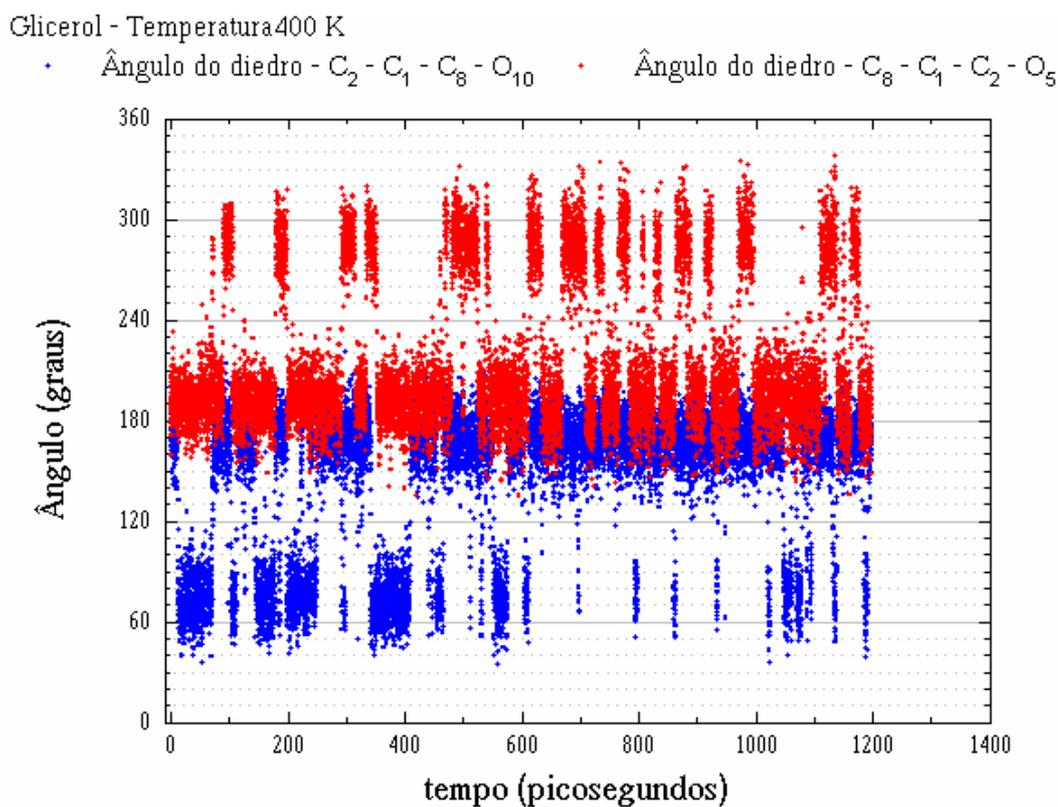


FIGURA 64 – Evolução temporal dos diedros $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ e $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

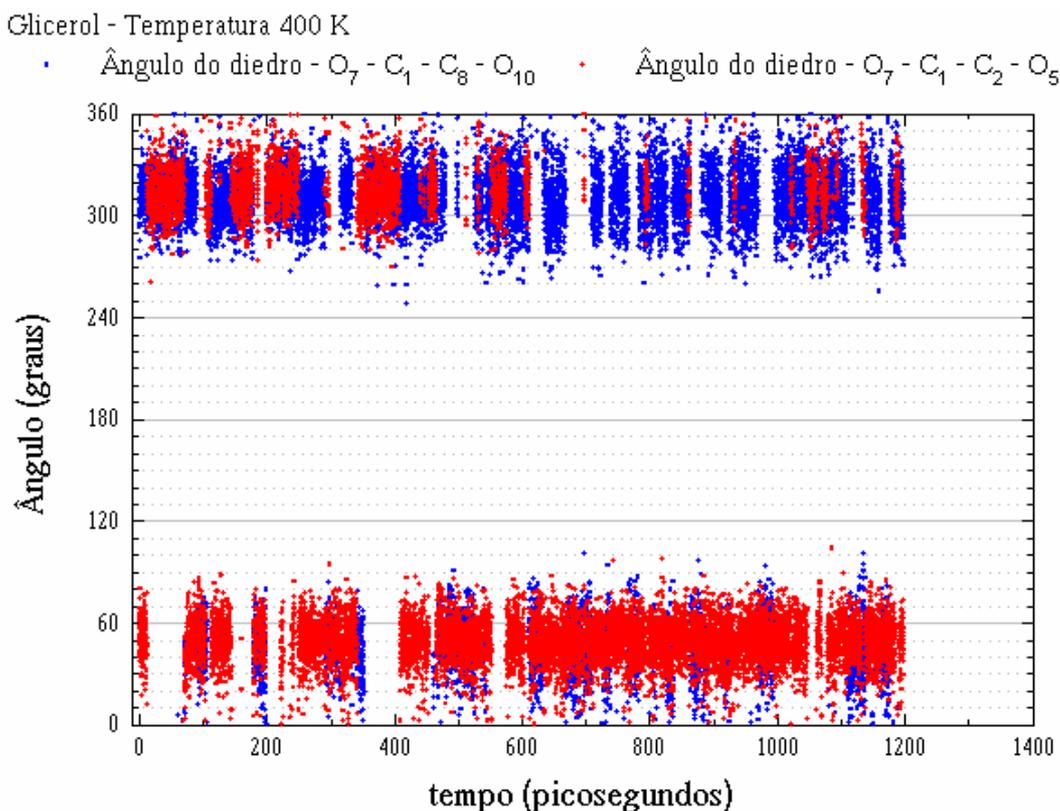


FIGURA 65 – Evolução temporal dos diedros $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ e $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

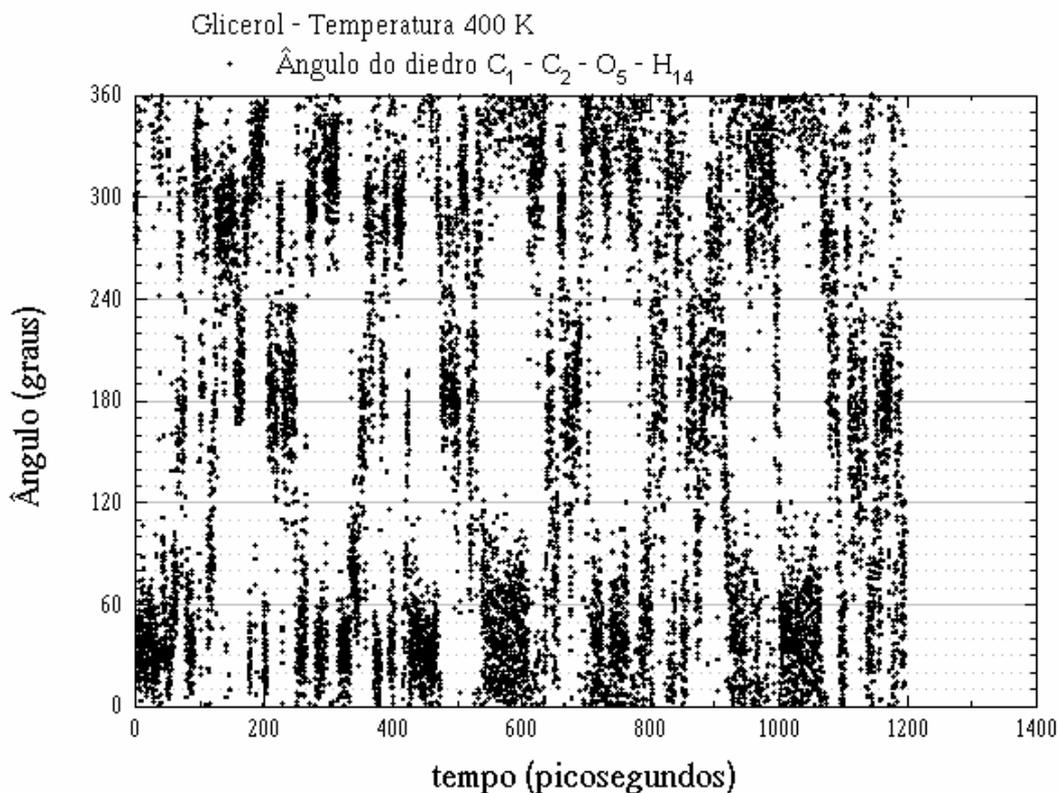


FIGURA 66 – Evolução temporal do diedro $C_1-C_2-O_5-H_{14}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

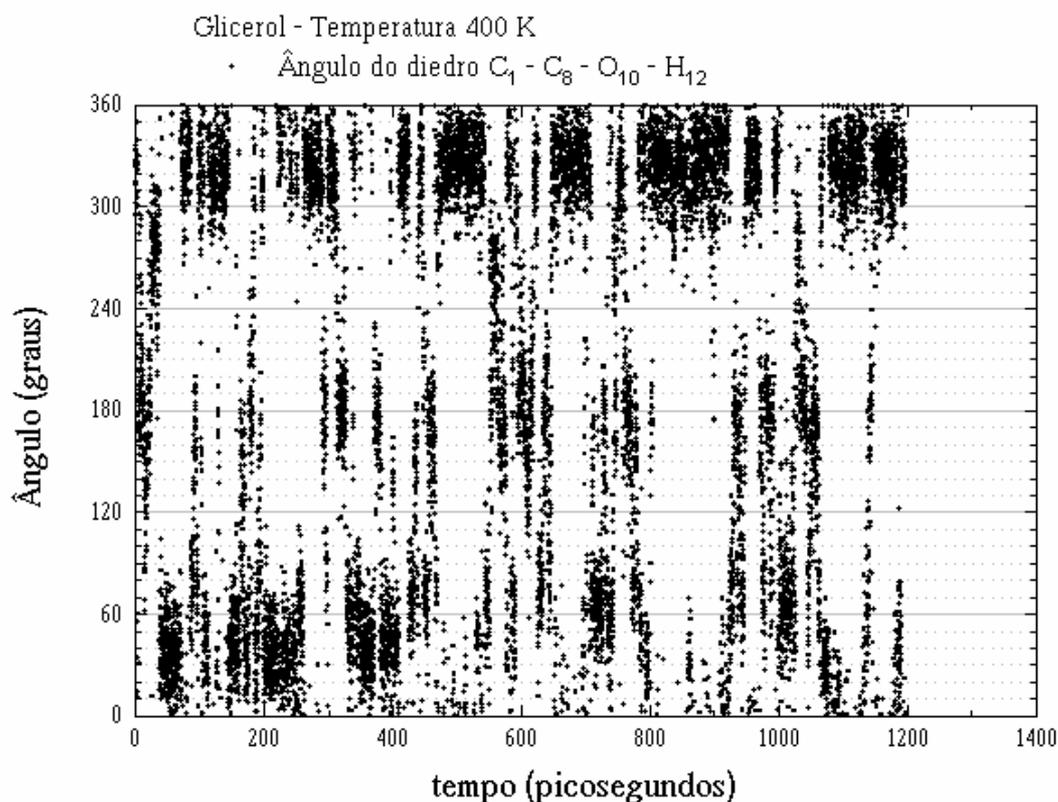


FIGURA 67 – Evolução temporal do diedro $C_1-C_8-O_{10}-H_{12}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

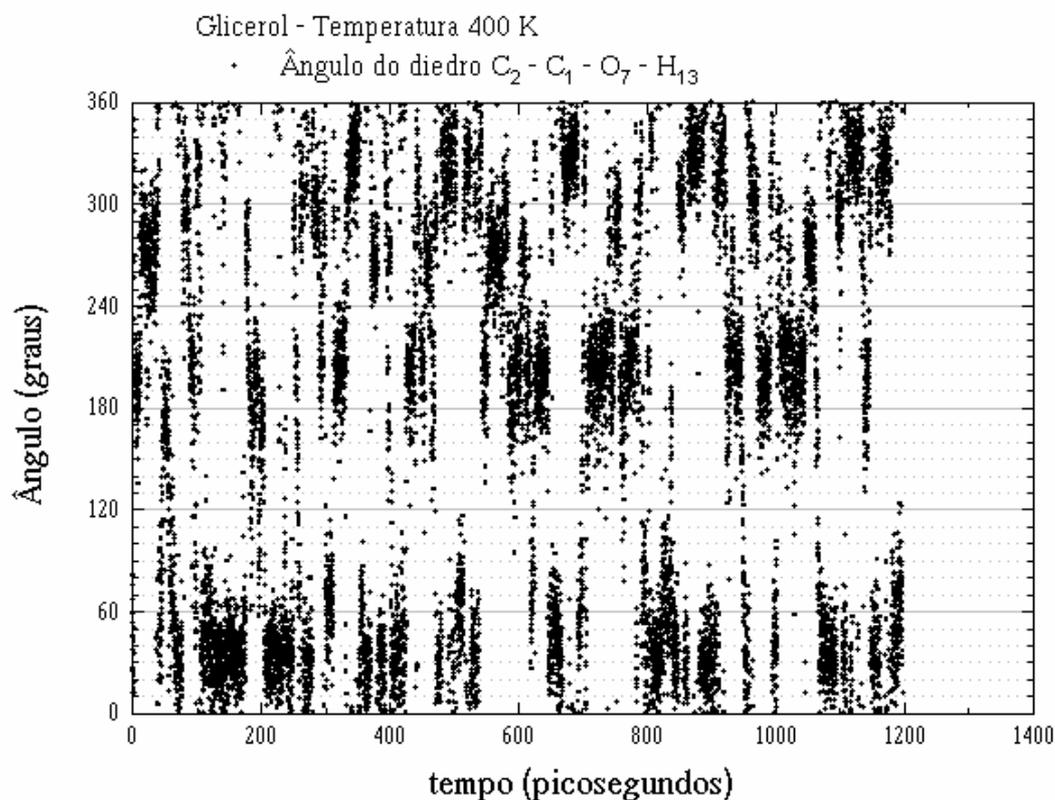


FIGURA 68 – Evolução temporal do diedro $C_2-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

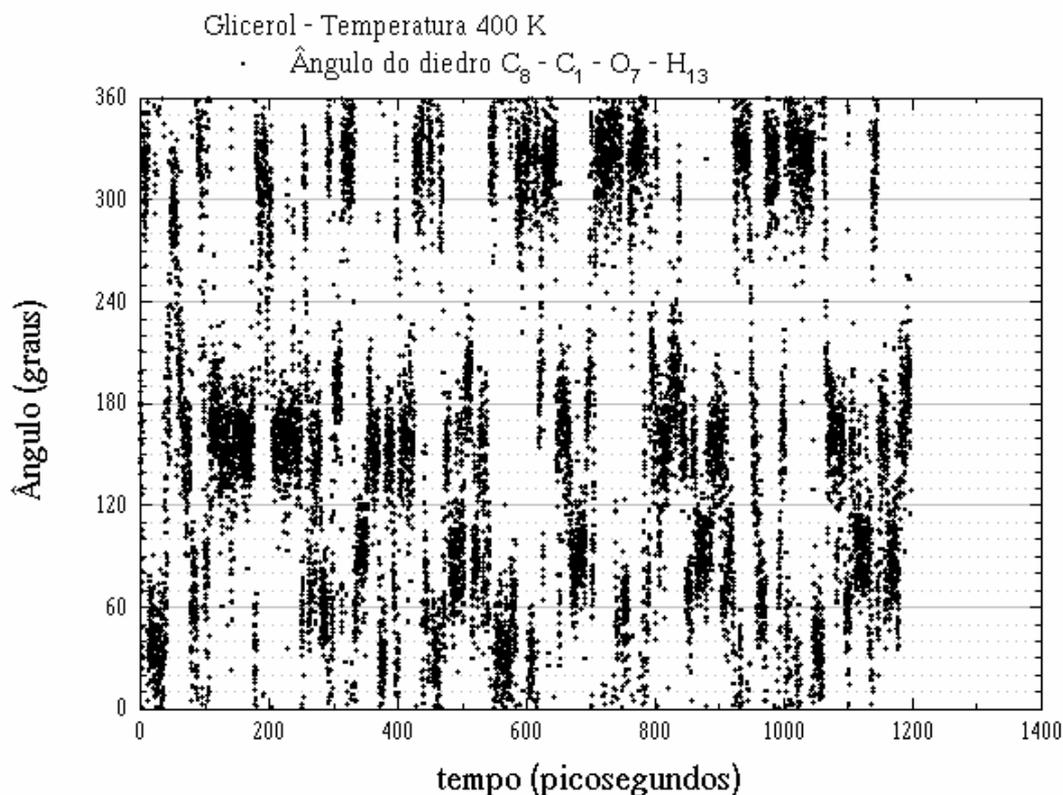


FIGURA 69 – Evolução temporal do diedro $C_8-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

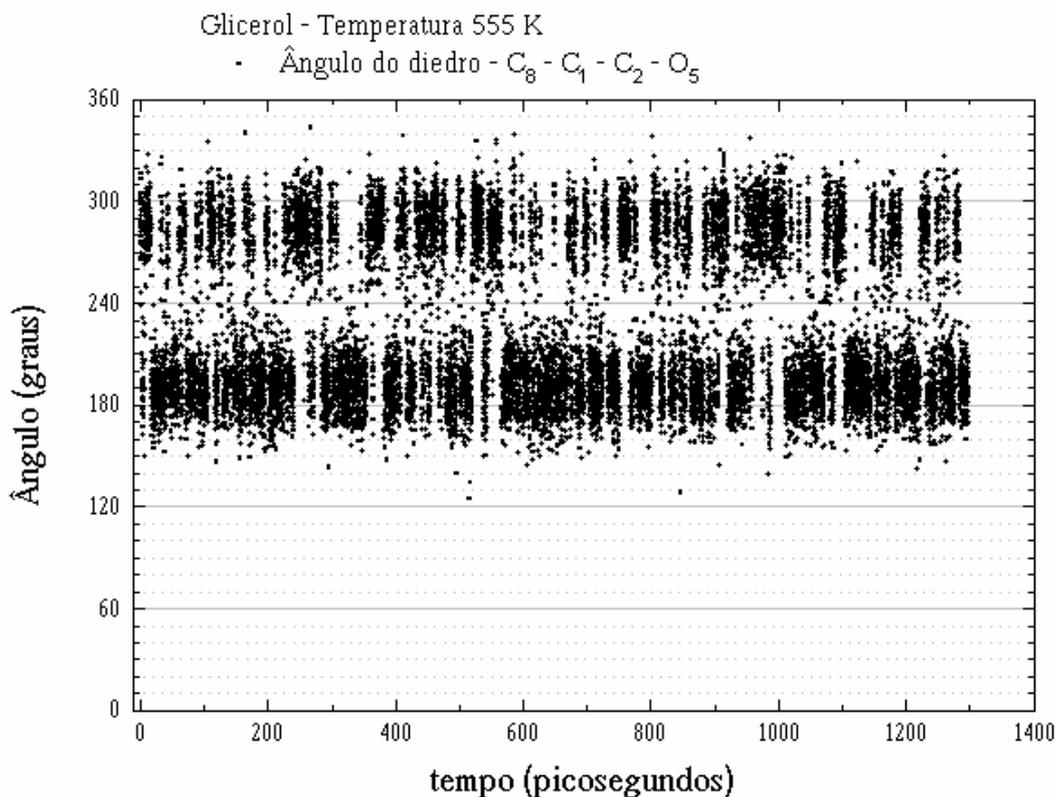


FIGURA 70 – Evolução temporal do diedro C₈-C₁- C₂-O₅ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

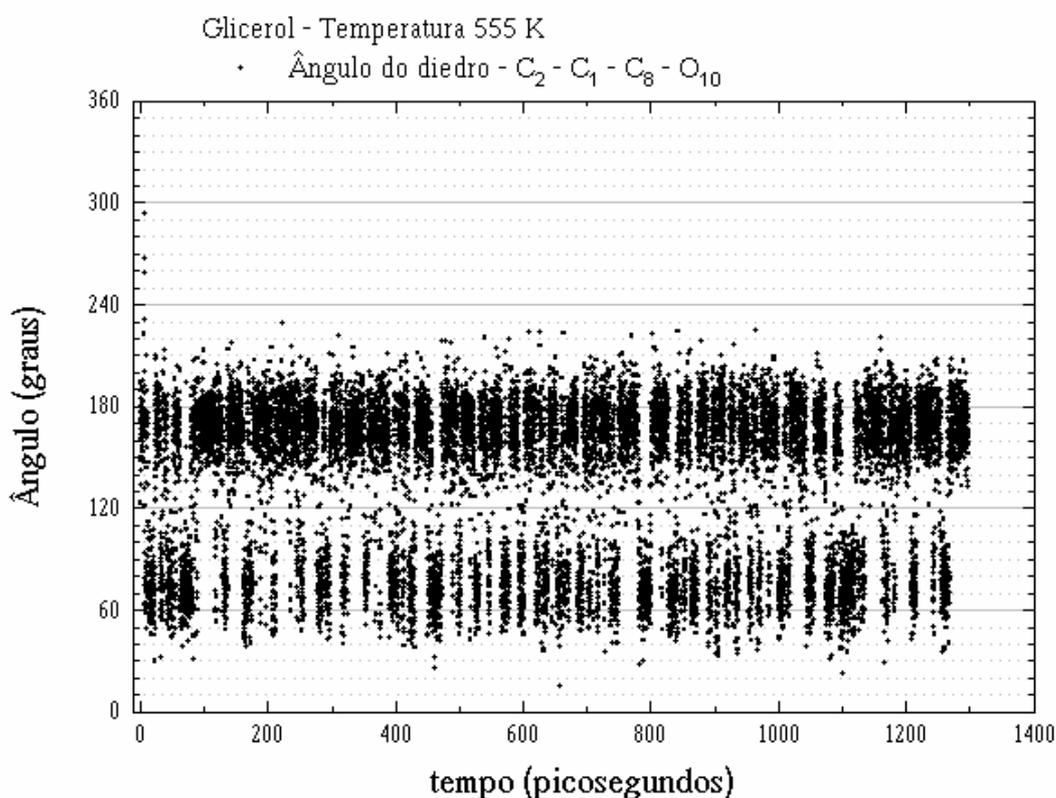


FIGURA 71 – Evolução temporal do diedro C₂-C₁- C₈-O₁₀ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

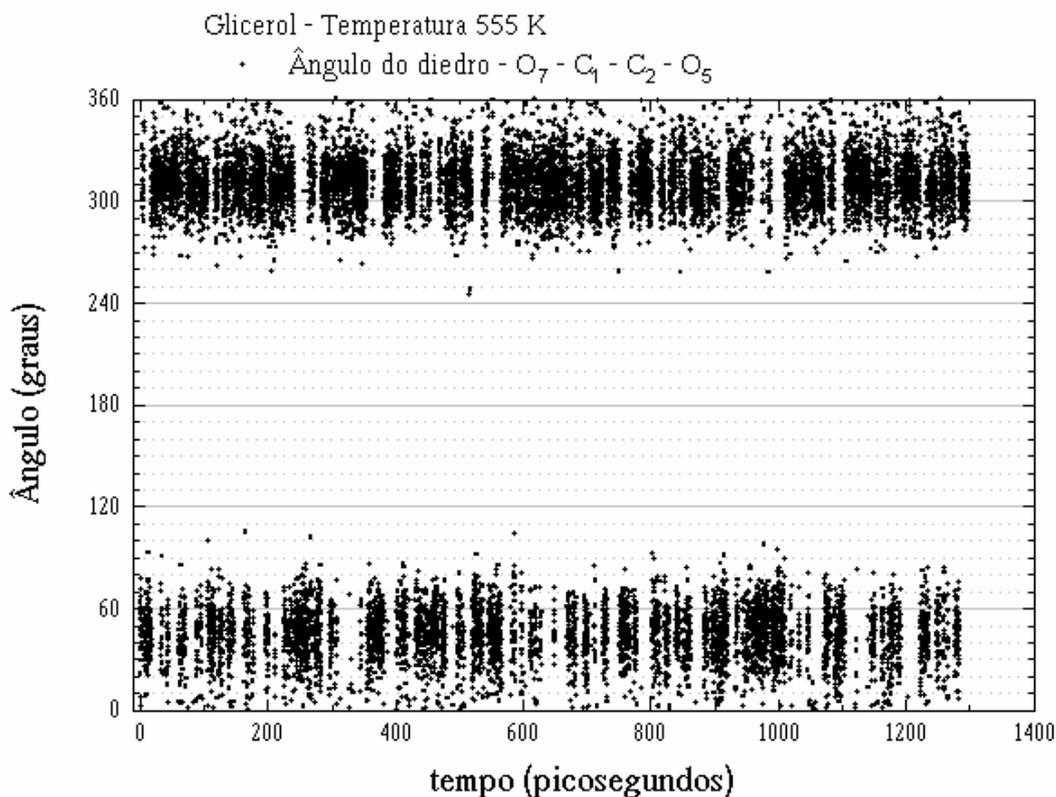


FIGURA 72 – Evolução temporal do diedro O₇-C₁- C₂-O₅ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

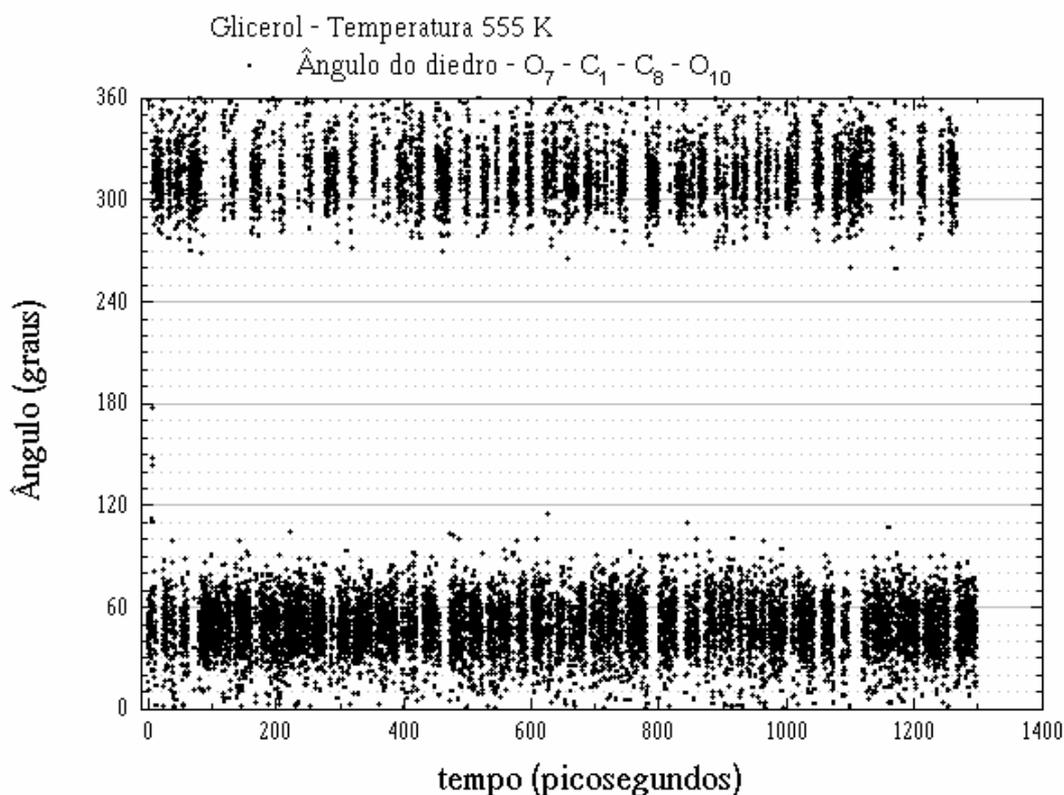


FIGURA 73 – Evolução temporal do diedro O₇-C₁-C₈-O₁₀ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

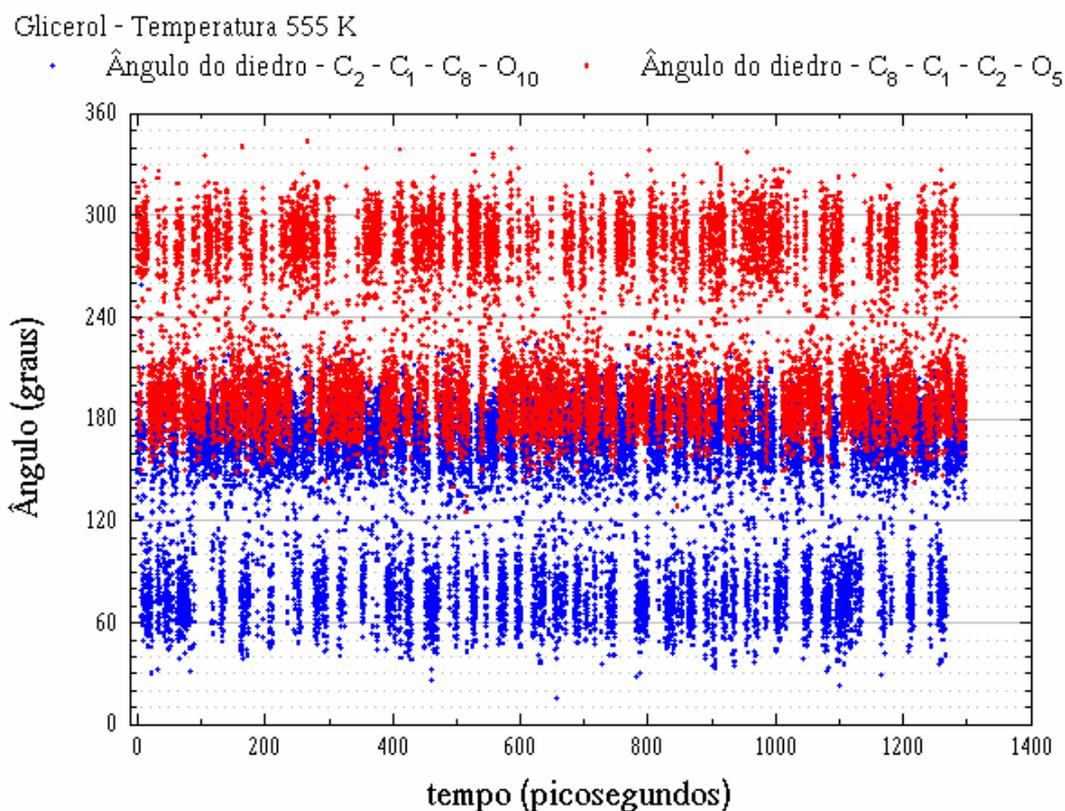


FIGURA 74 – Evolução temporal dos diedros $C_2-C_1-C_8-O_{10}$ e $C_8-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol no seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

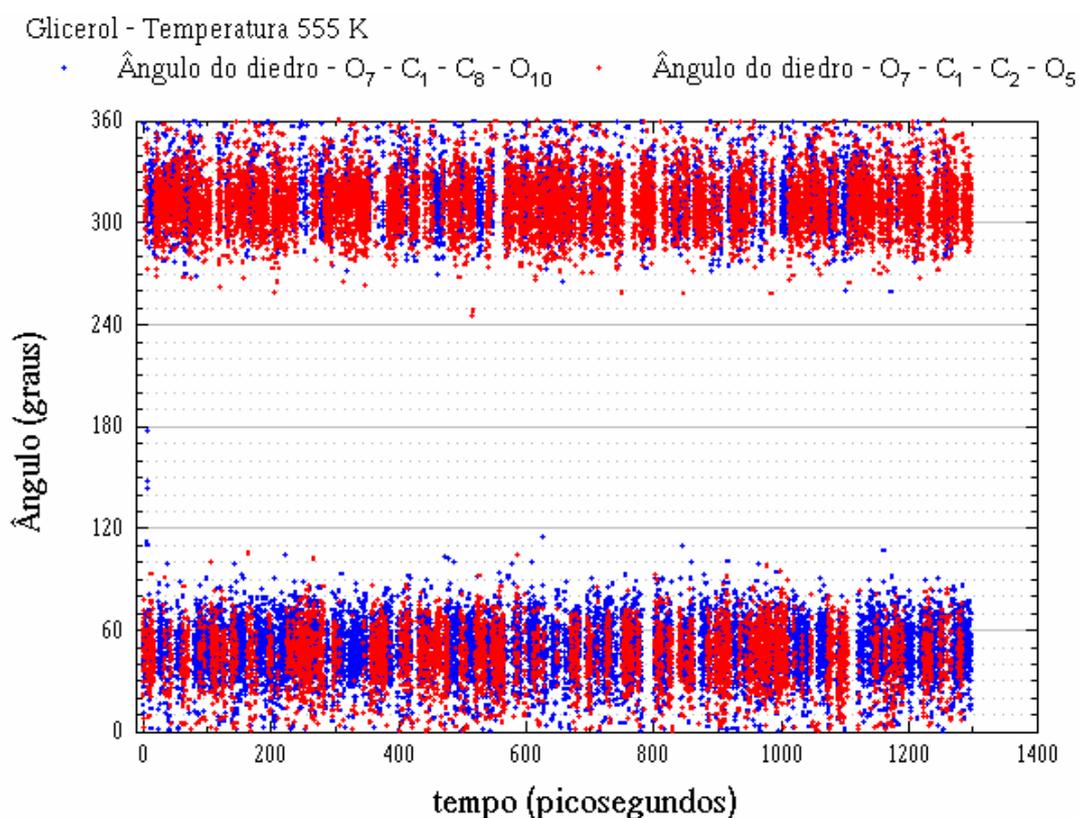


FIGURA 75 – Evolução temporal dos diedros $O_7-C_1-C_8-O_{10}$ e $O_7-C_1-C_2-O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

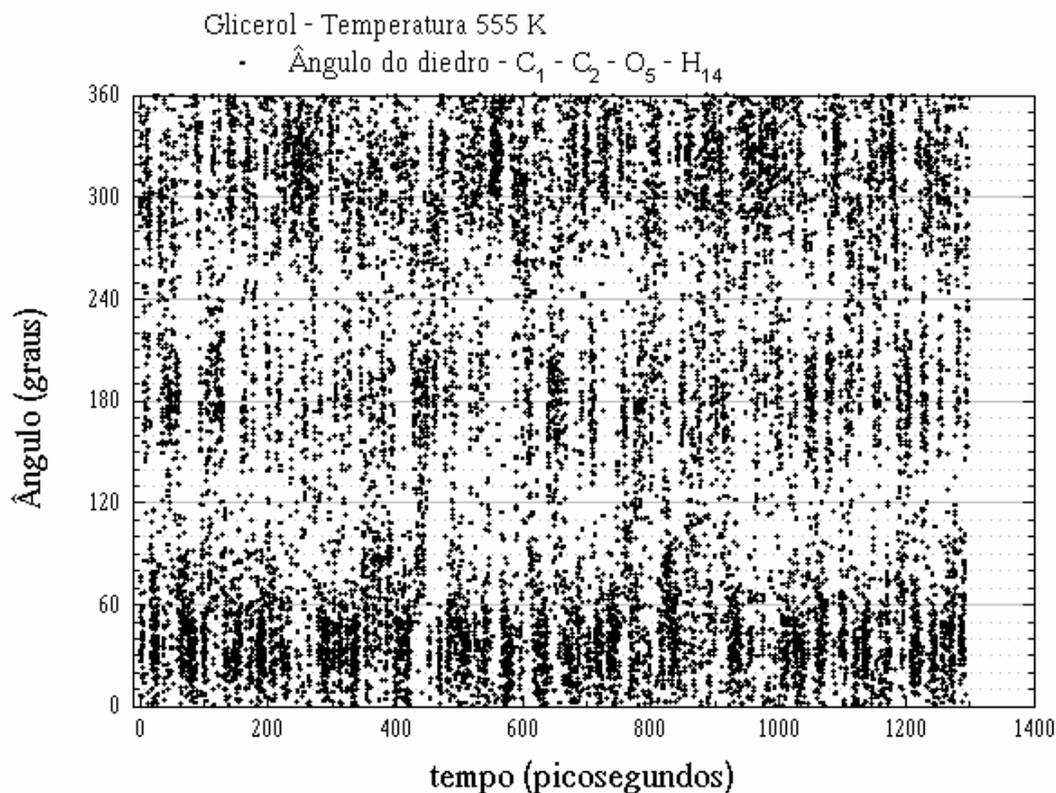


FIGURA 76 – Evolução temporal do diedro C₁-C₂-O₅-H₁₄ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

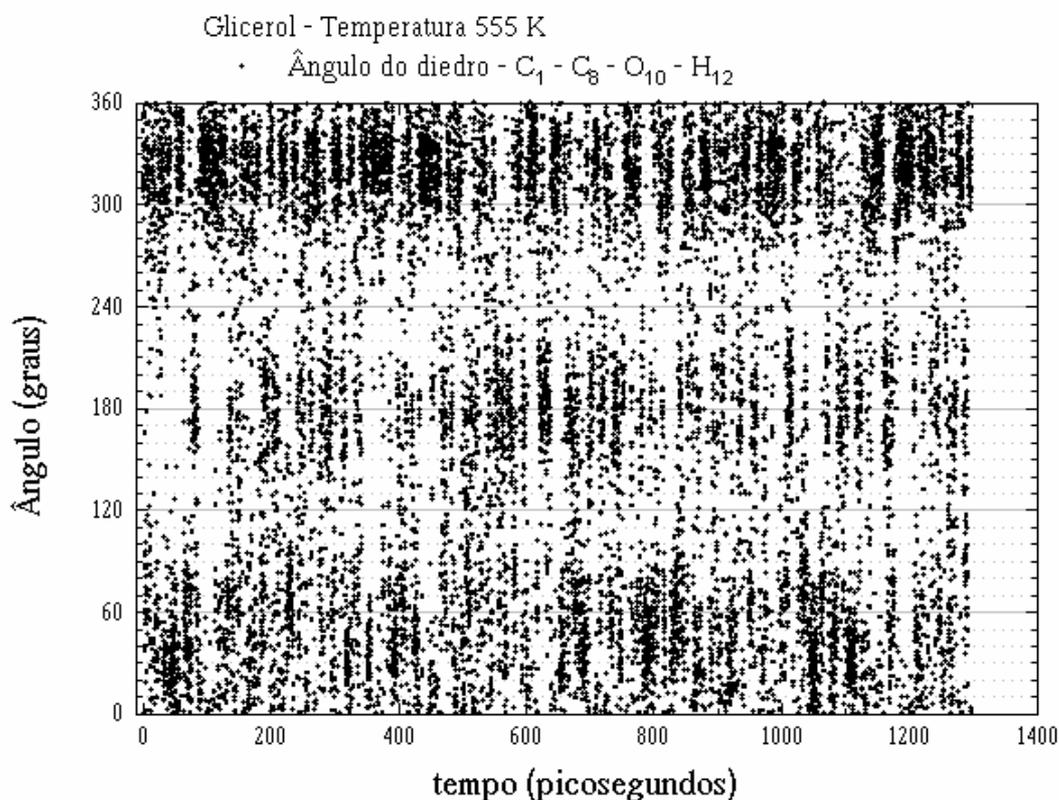


FIGURA 77 – Evolução temporal do diedro C₁-C₈-O₁₀-H₁₂ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

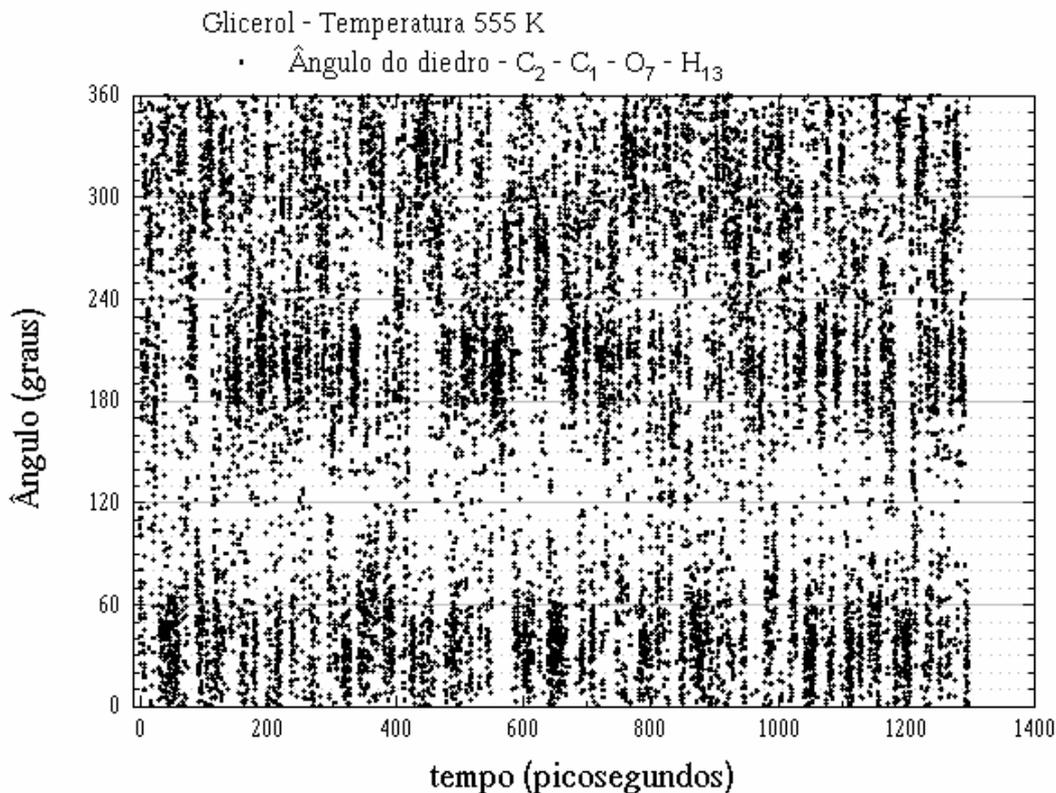


FIGURA 78 – Evolução temporal do diedro C₂-C₁-O₇-H₁₃ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

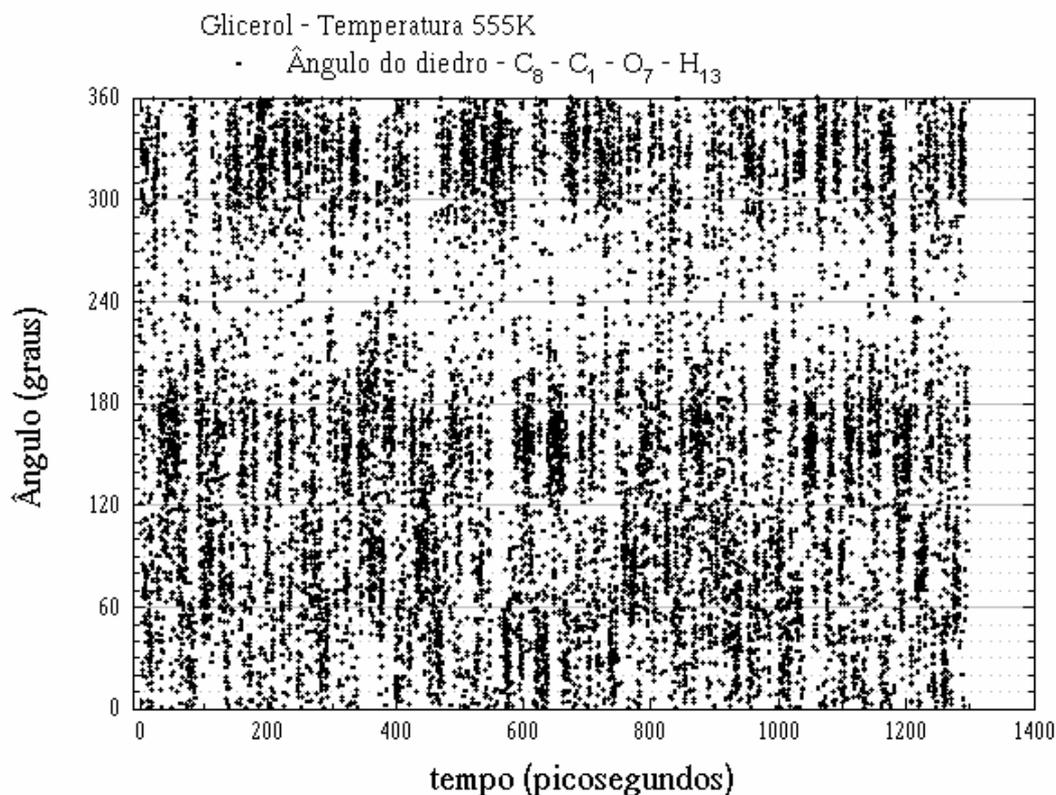


FIGURA 79 – Evolução temporal do diedro C₈-C₁-O₇-H₁₃ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

400 K		
Confôrmeros	CHELLI	Presente
$\alpha\alpha$	44 (3)	47,4
$\alpha\gamma + \gamma\alpha$	45 (2)	46,6
$\gamma\gamma$	6 (1)	2,0
$\alpha\beta + \beta\alpha$	3,8 (9)	0
$\beta\gamma + \gamma\beta$	1,2 (5)	0
$\beta\beta$	0.01 (1)	0

TABELA 18 – Distribuição da população de confôrmeros do esqueleto estrutural para o líquido glicerol obtidos à temperatura de 400 K.

Para a simulação do líquido glicerol à temperatura de 400 K foi possível analisar a distribuição de população das conformações do esqueleto estrutural da molécula. Os resultados estão apresentados na TABELA 18, e como existem resultados para comparação nesta temperatura, este fato foi muito adequado.

5.2.2 - Análise das Ligações de hidrogênio

A seguir são apresentados os gráficos com a evolução das ligações de hidrogênio, da mesma forma que foram apresentados na seção anterior.

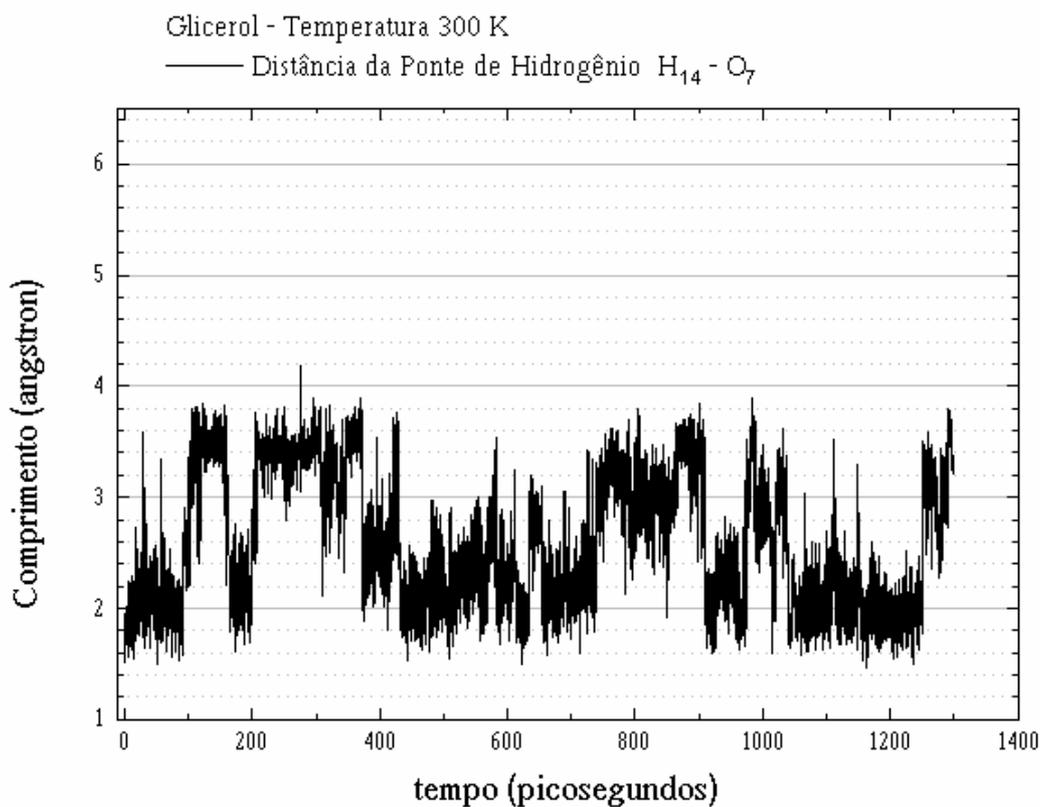


FIGURA 80 – Evolução da distância entre os átomos H_{14} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K.

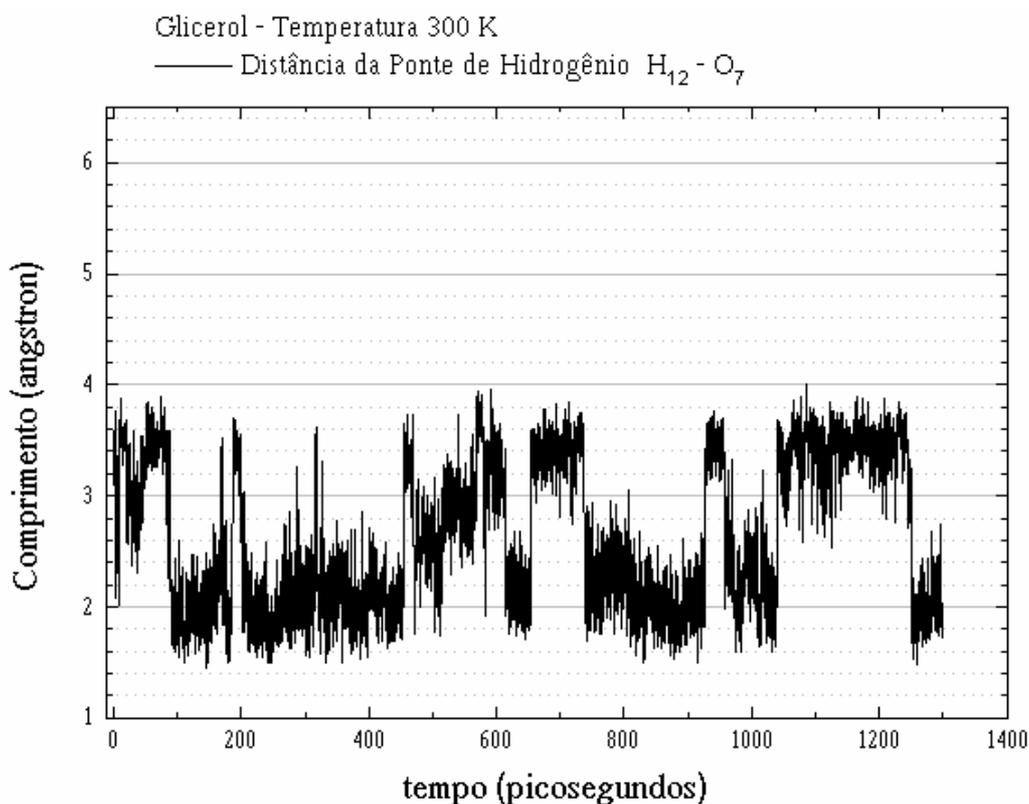


FIGURA 81 – Evolução da distância entre os átomos H_{12} e O_7 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K.

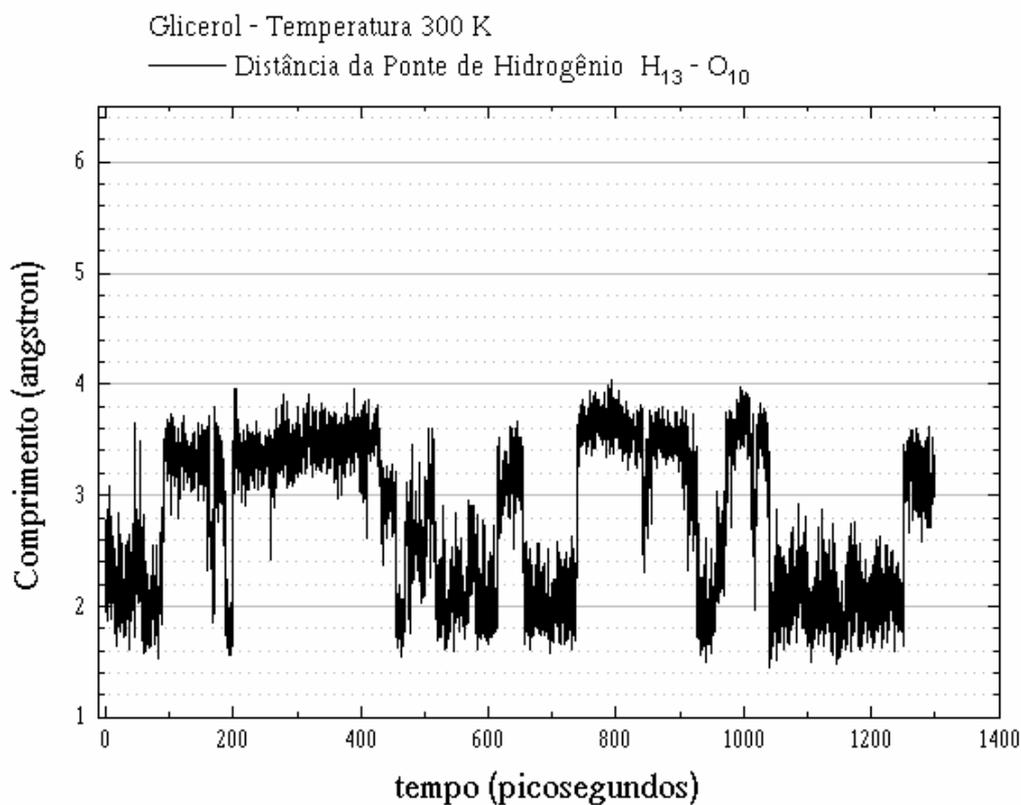


FIGURA 82 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K.

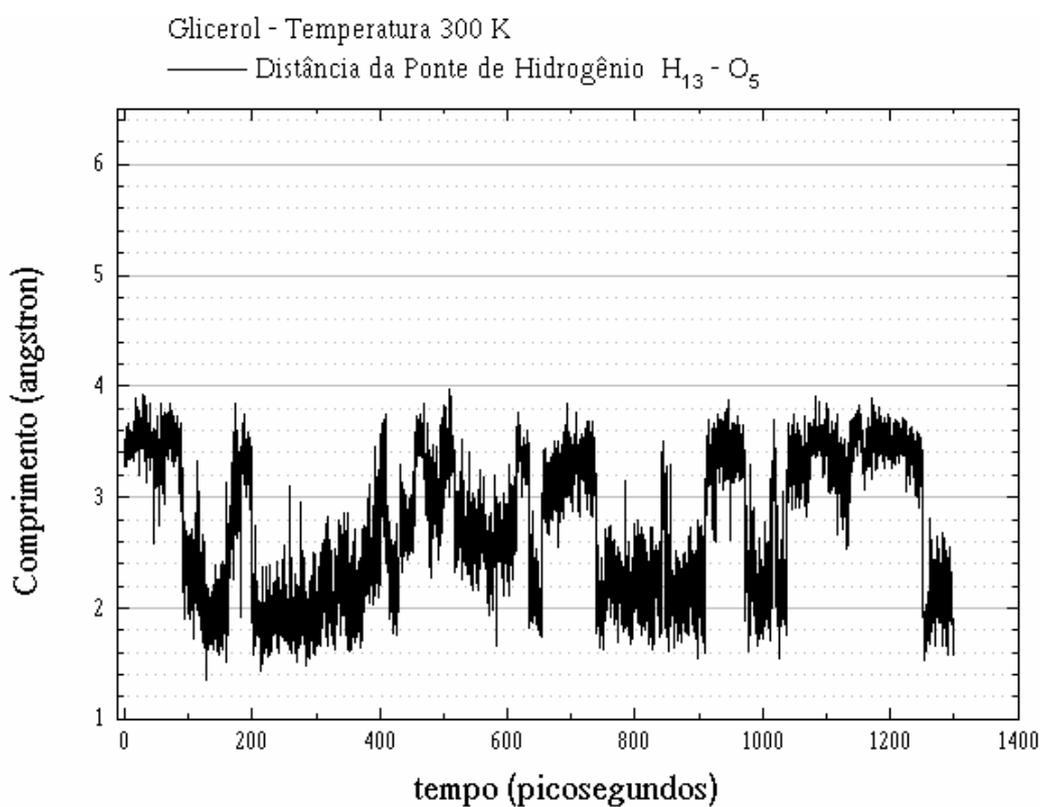


FIGURA 83 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K.

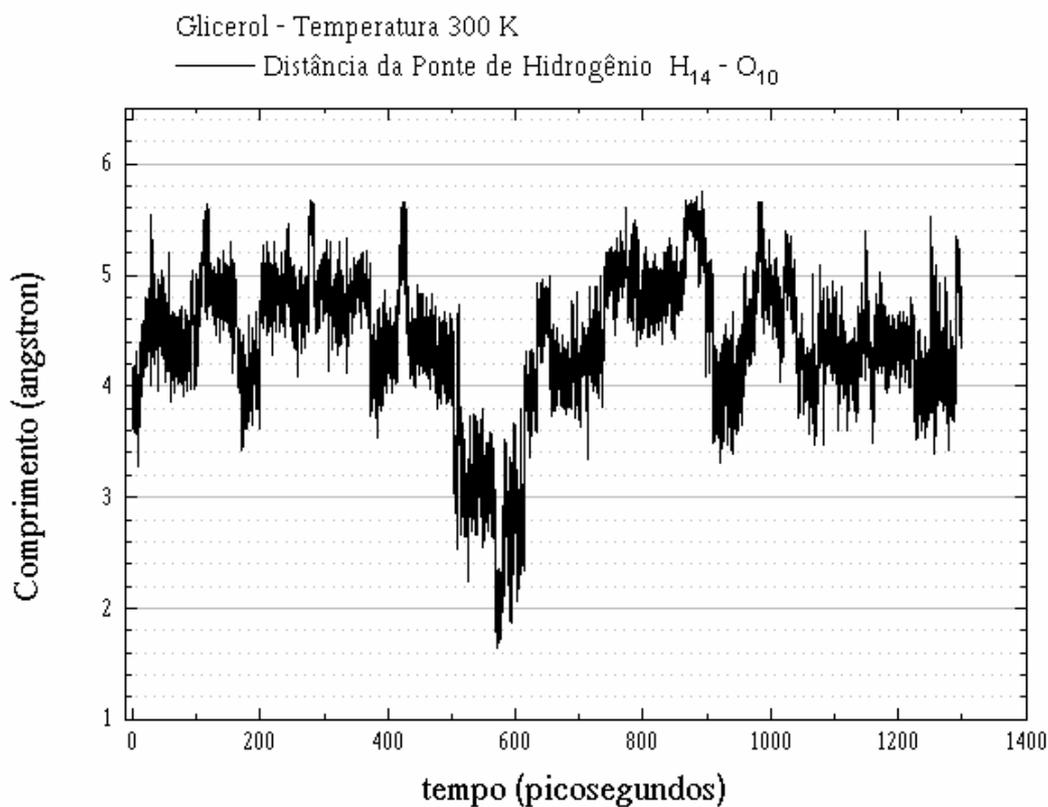


FIGURA 84 – Evolução da distância entre os átomos H₁₄ e O₁₀ de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K.

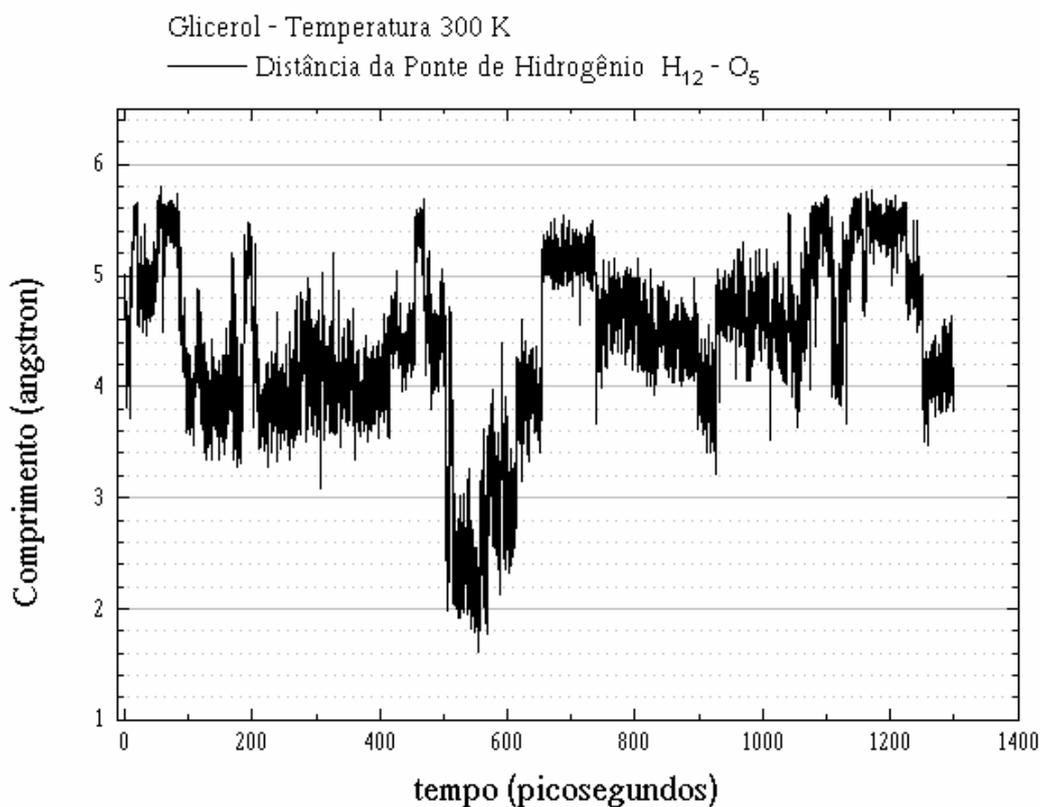


FIGURA 85 – Evolução da distância entre os átomos H₁₂ e O₇ de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K.

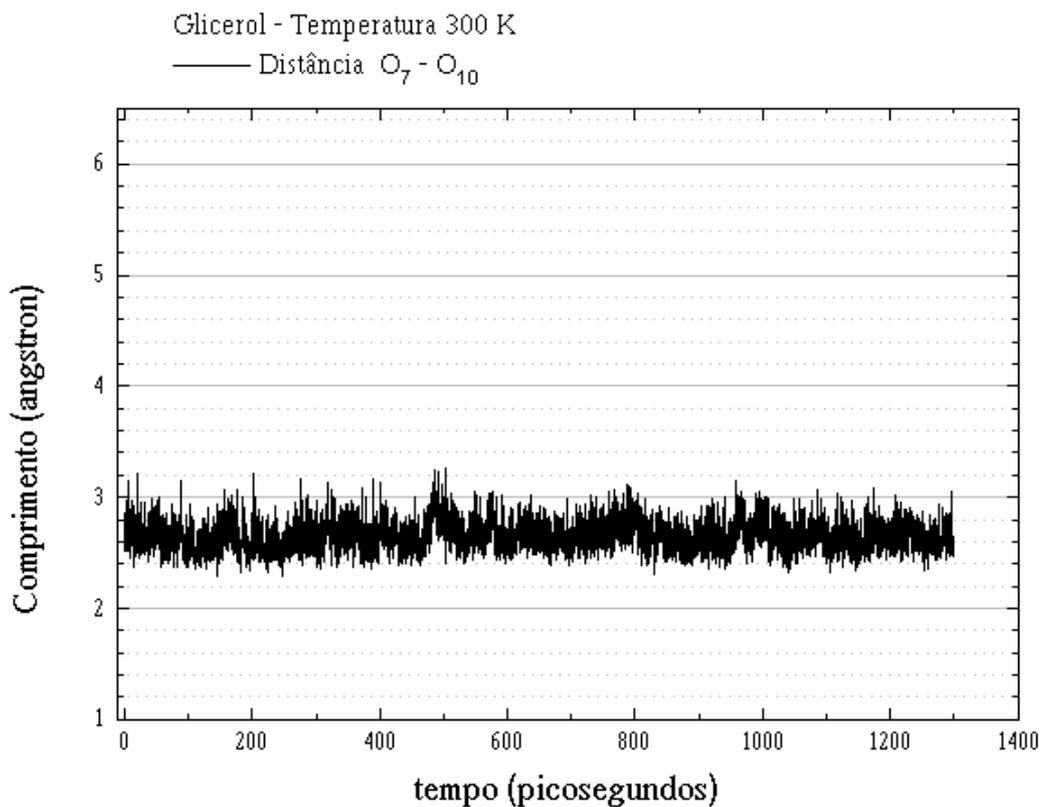


FIGURA 86 – Evolução da distância entre os átomos O_7 e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K.

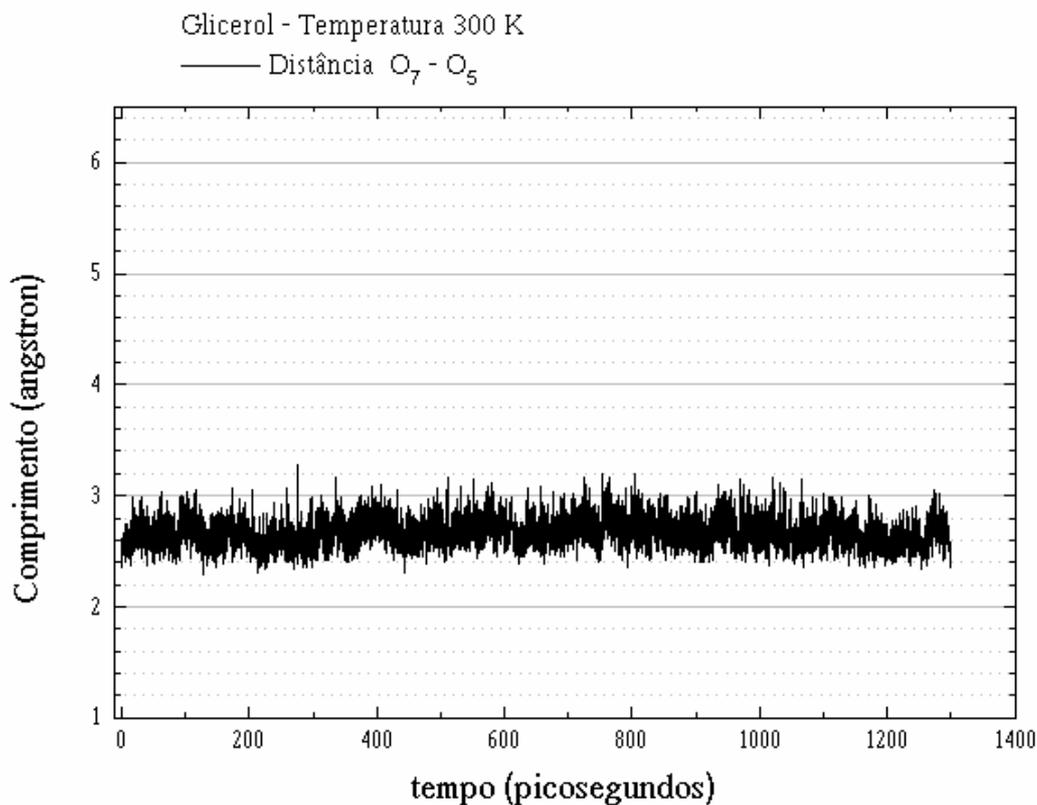


FIGURA 87 – Evolução da distância entre os átomos O_7 e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K.

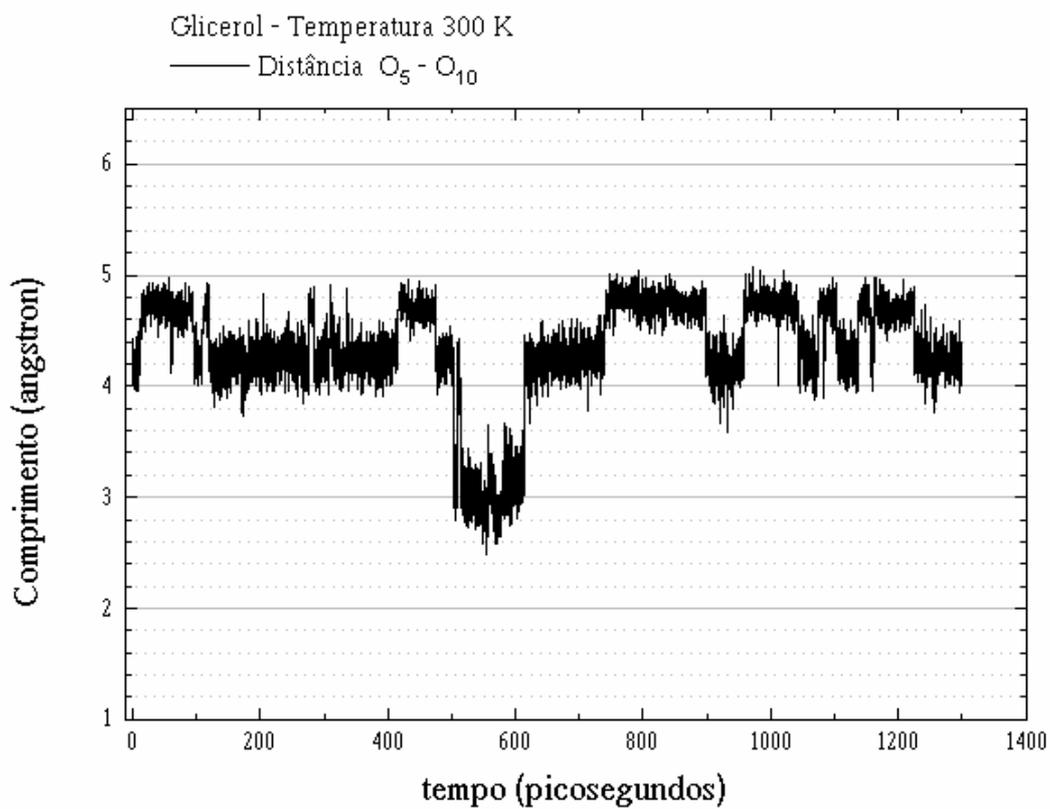


FIGURA 88 – Evolução da distância entre os átomos O_5 e O_{10} de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 300 K.

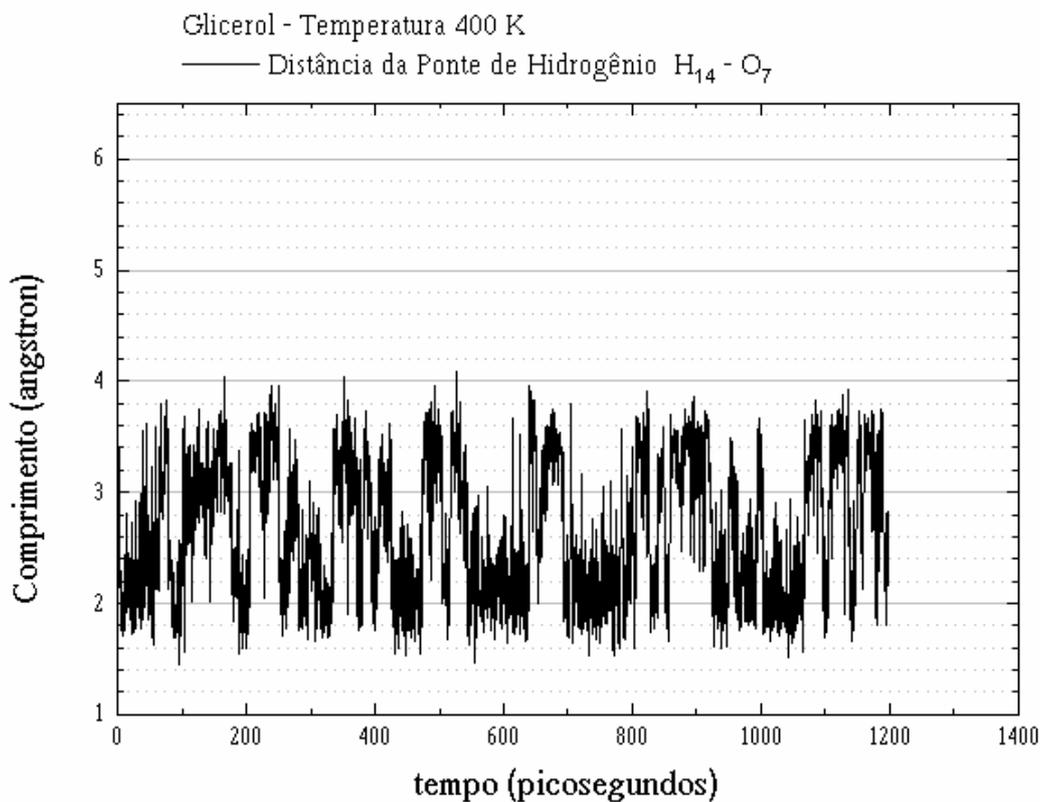


FIGURA 89 – Evolução da distância entre os átomos H₁₄ e O₇ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.

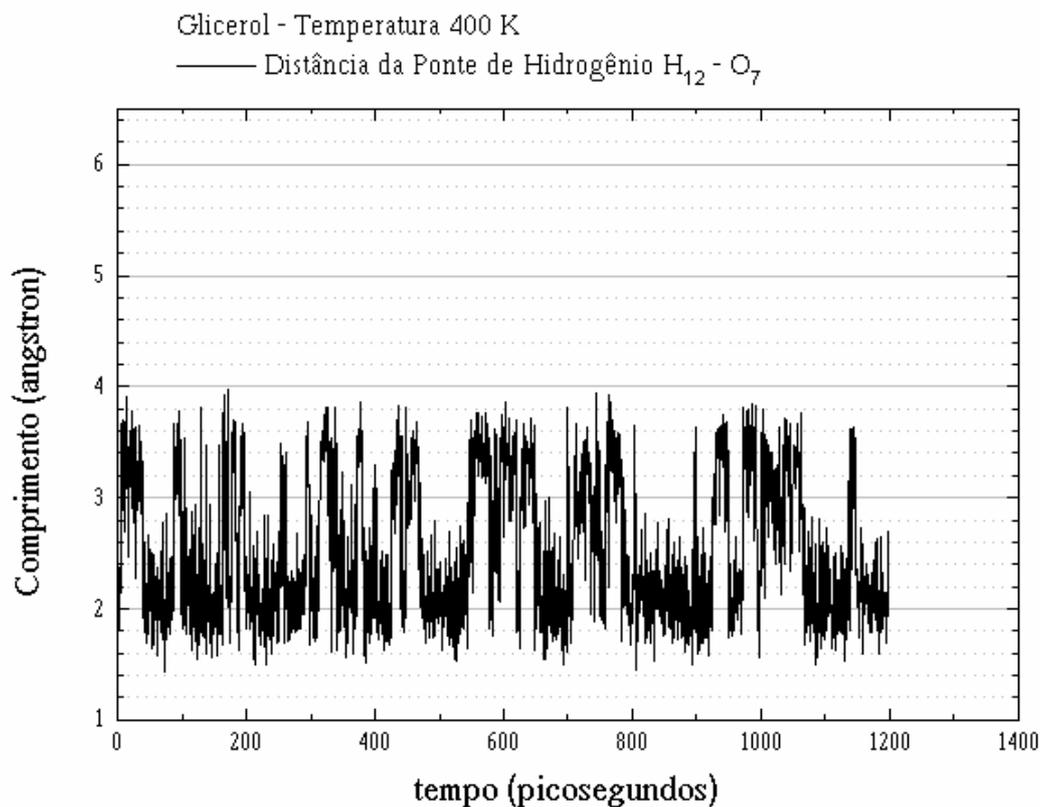


FIGURA 90 – Evolução da distância entre os átomos H₁₂ e O₇ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.

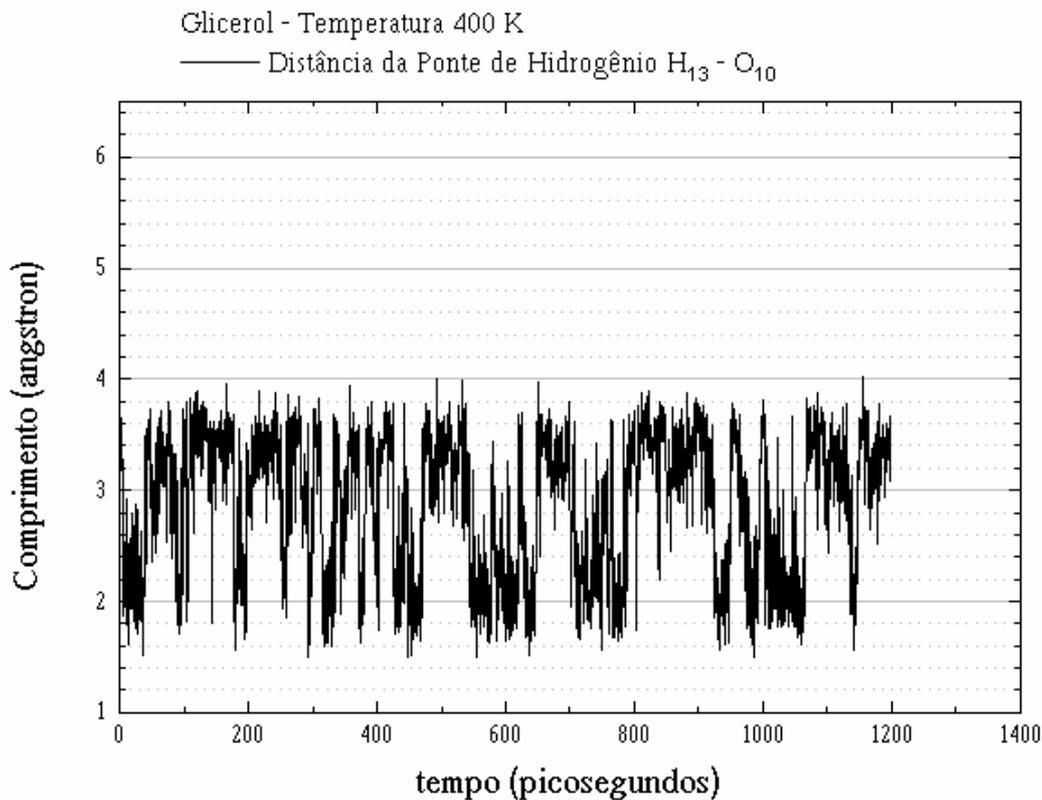


FIGURA 91 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.

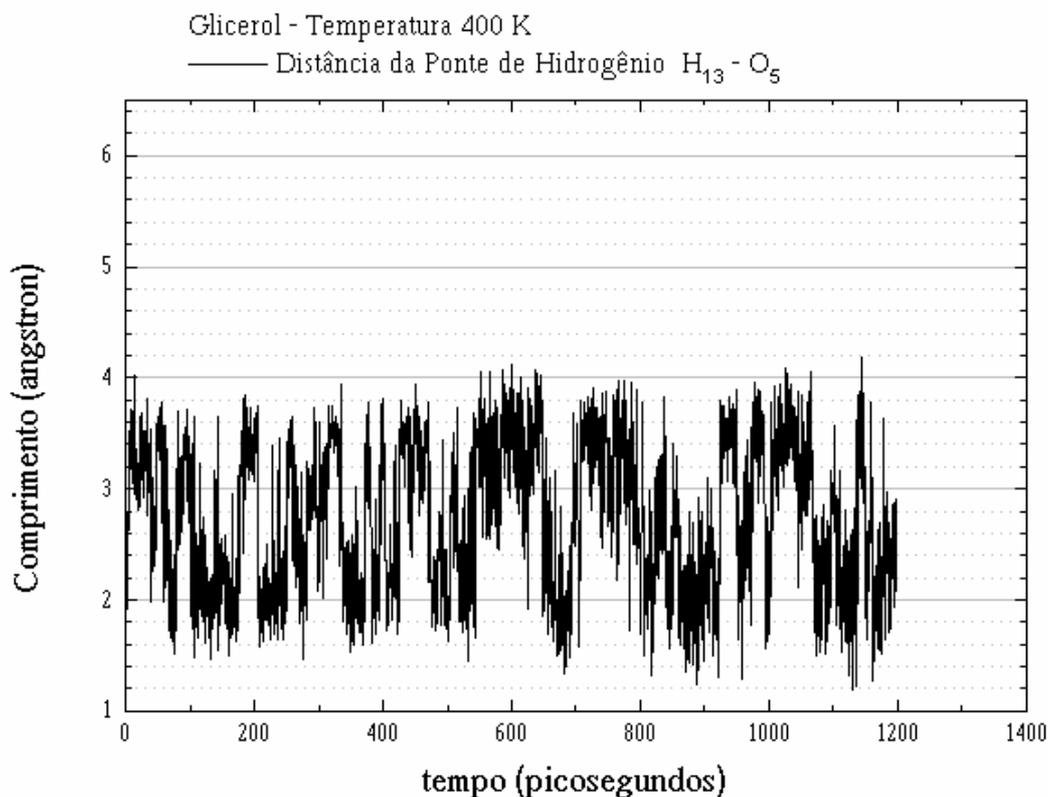


FIGURA 92 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.

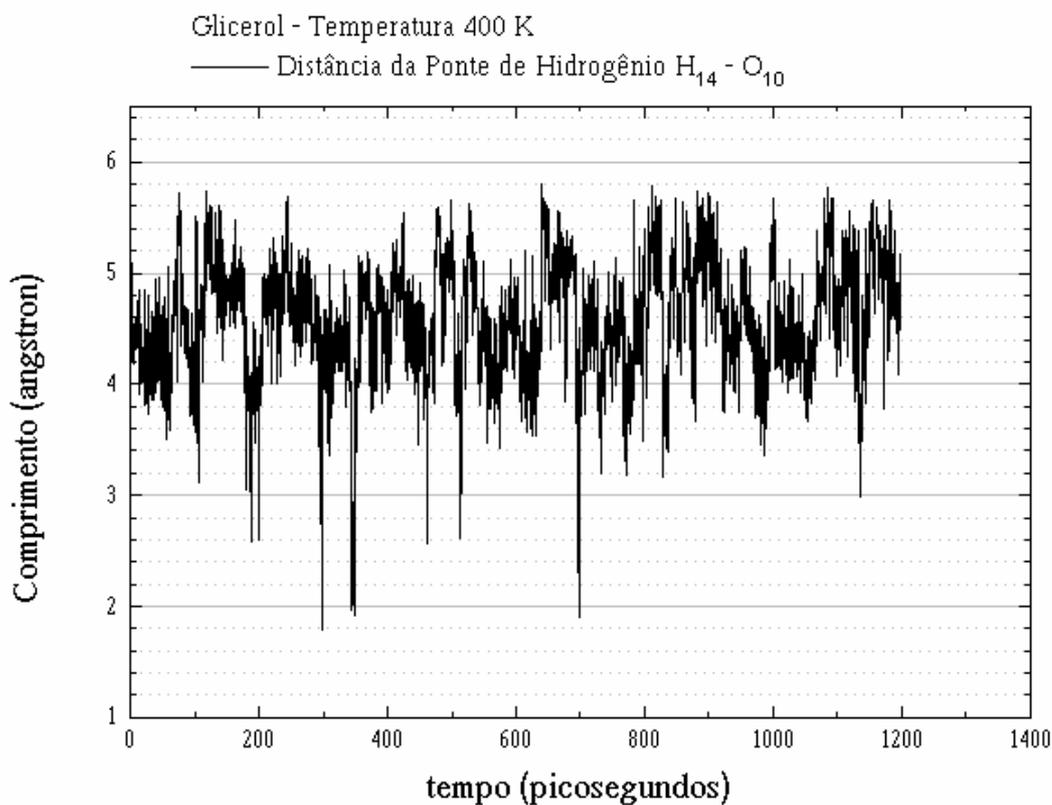


FIGURA 93 – Evolução da distância entre os átomos H₁₄ e O₁₀ de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.

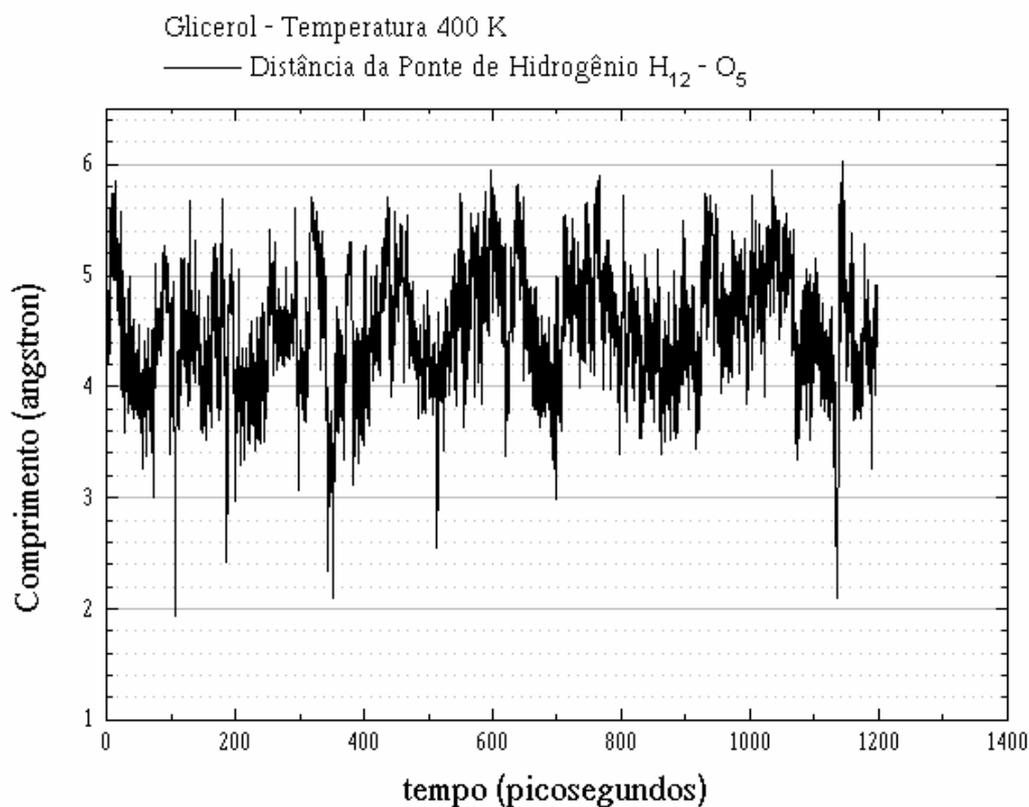


FIGURA 94 – Evolução da distância entre os átomos H₁₂ e O₅ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.

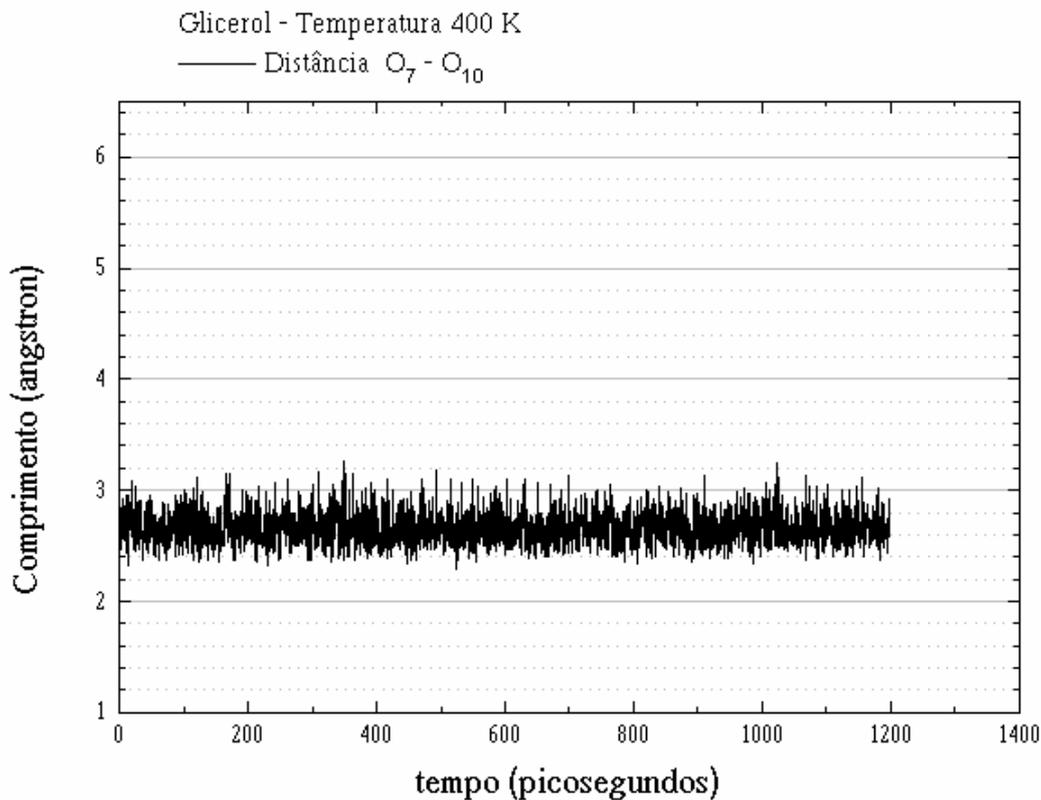


FIGURA 95 – Evolução da distância entre os átomos O₇ e O₁₀ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.

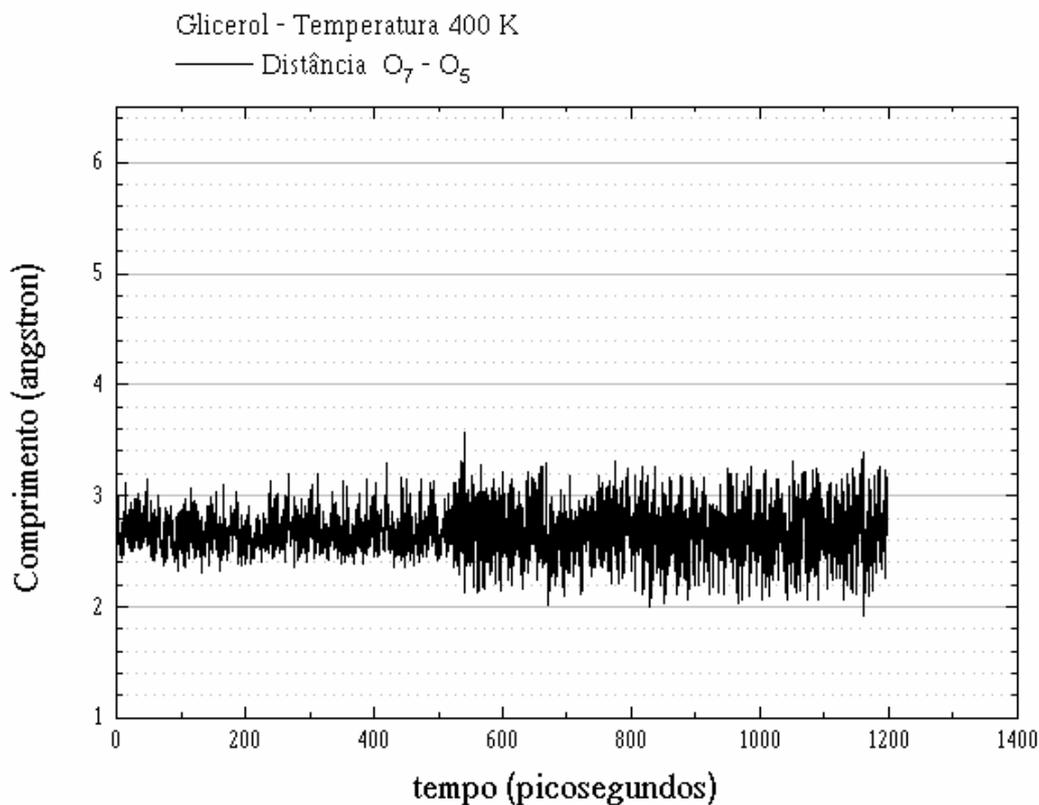


FIGURA 96 – Evolução da distância entre os átomos O₇ e O₅ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.

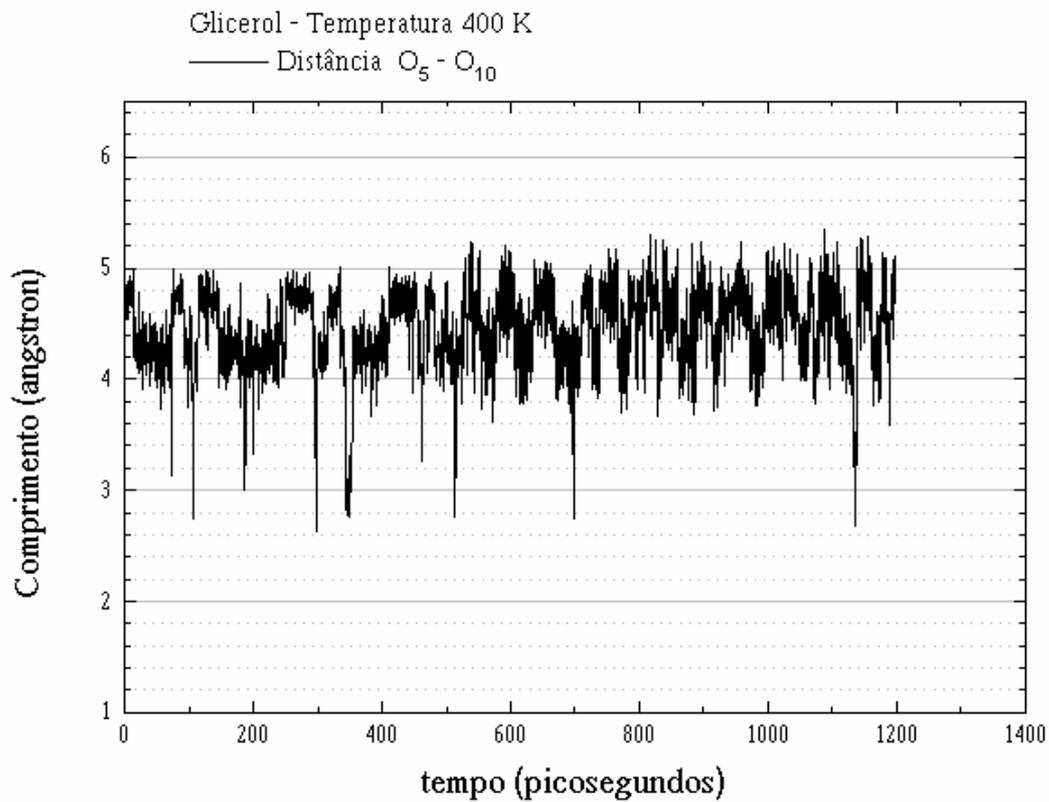


FIGURA 97 – Evolução da distância entre os átomos O_5 e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 400 K.

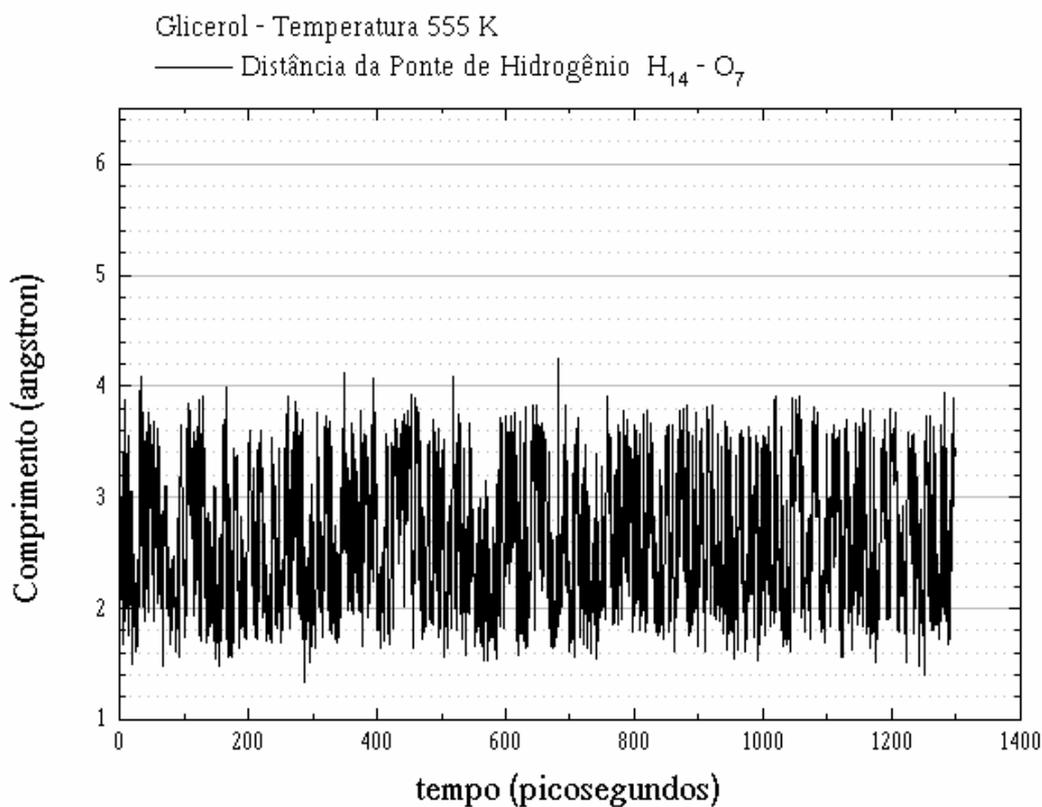


FIGURA 98 – Evolução da distância entre os átomos H₁₄ e O₇ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.

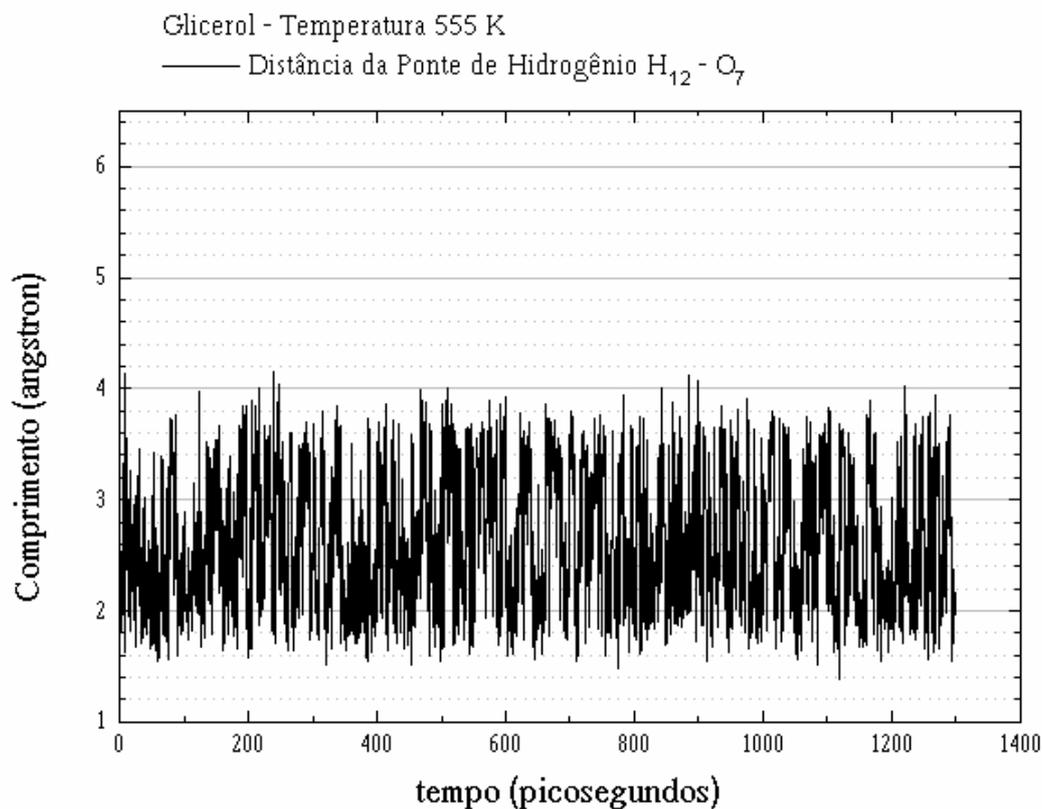


FIGURA 99 – Evolução da distância entre os átomos H₁₂ e O₇ de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.

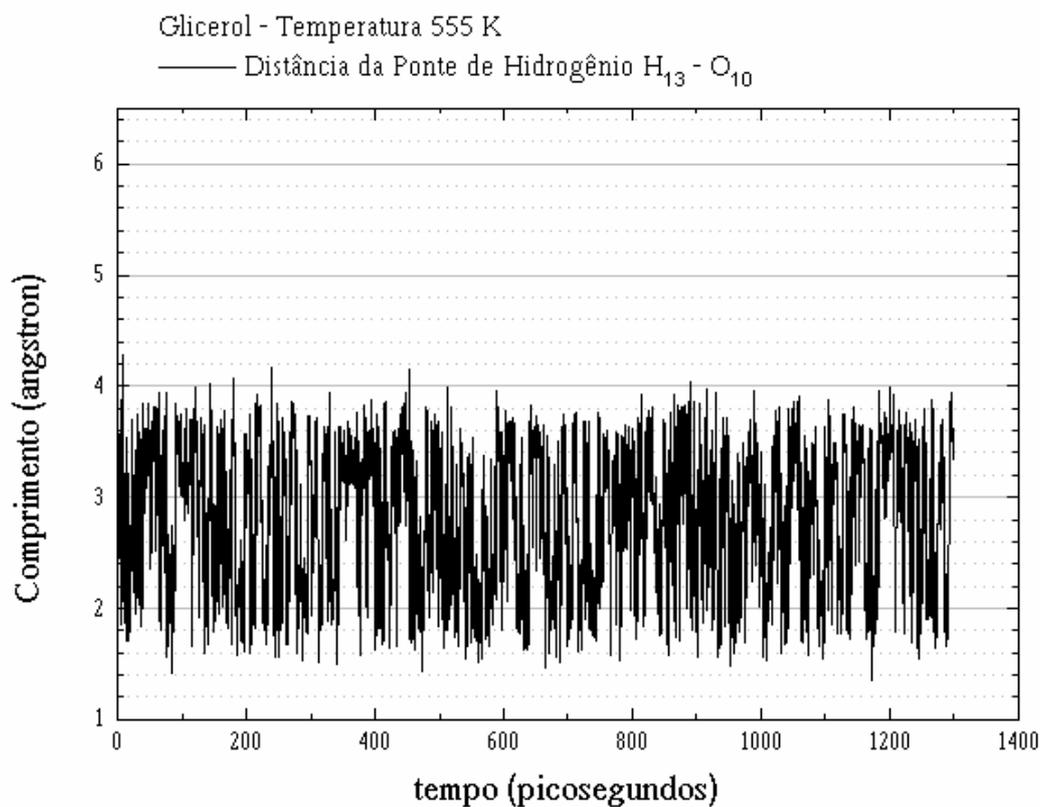


FIGURA 100 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.

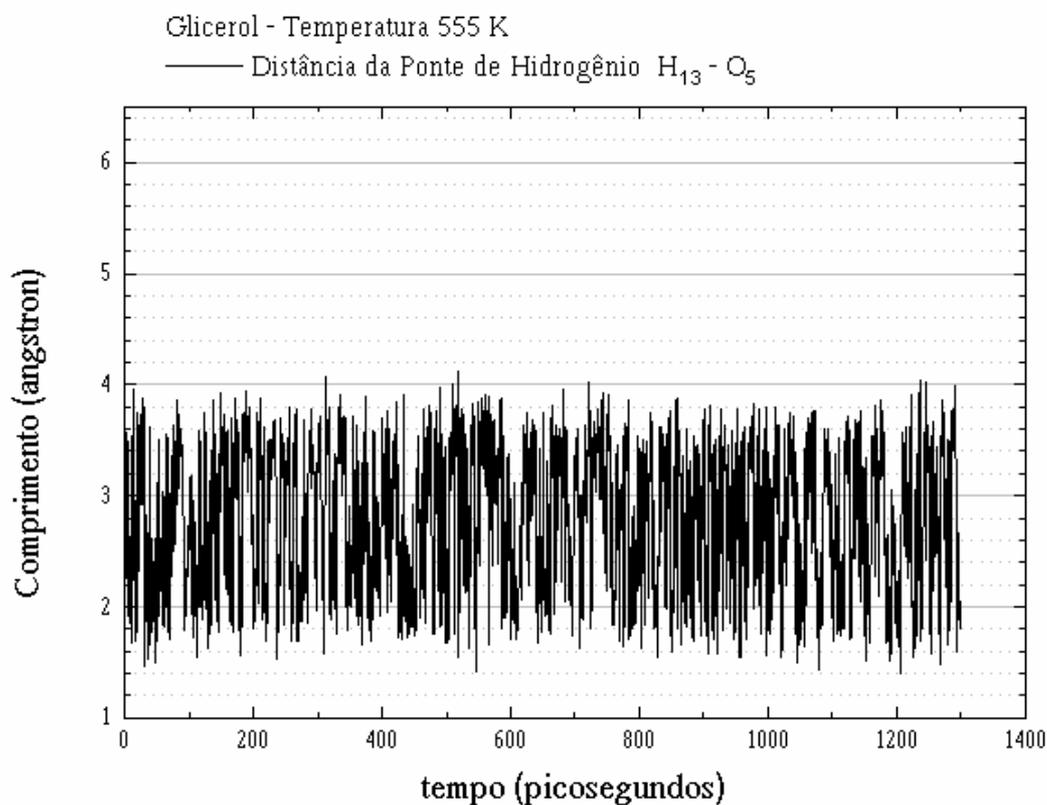


FIGURA 101 – Evolução da distância entre os átomos H_{13} e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.

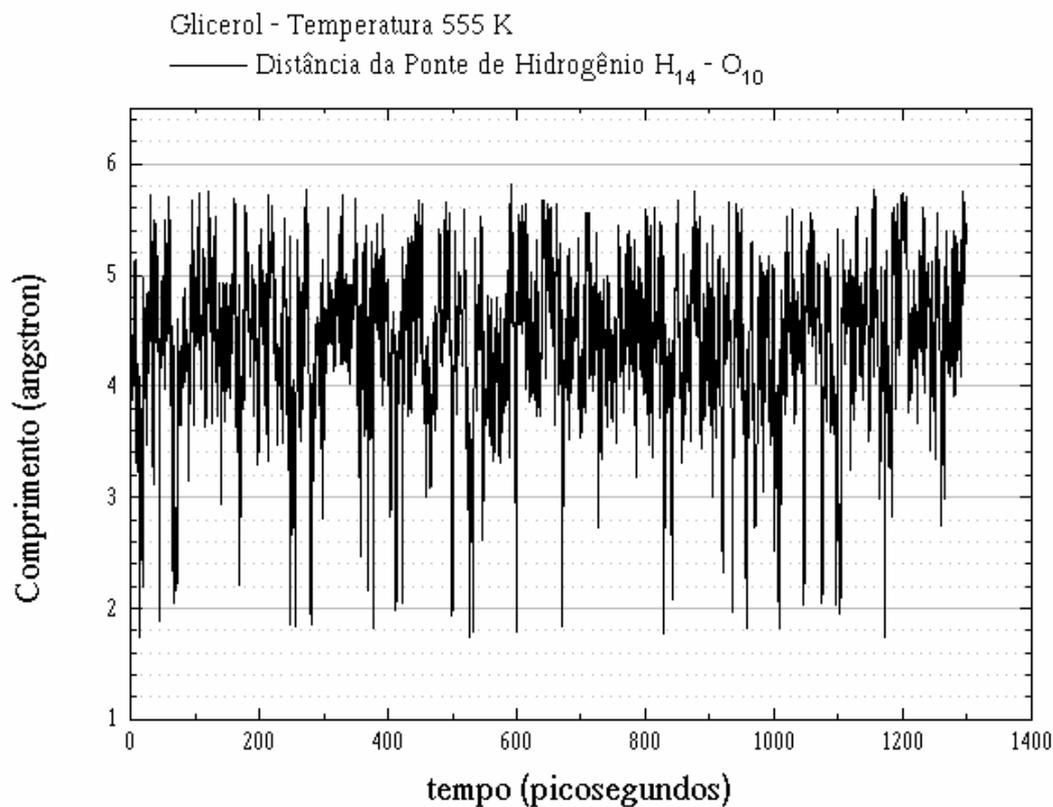


FIGURA 102 – Evolução da distância entre os átomos H₁₄ e O₁₀ de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.

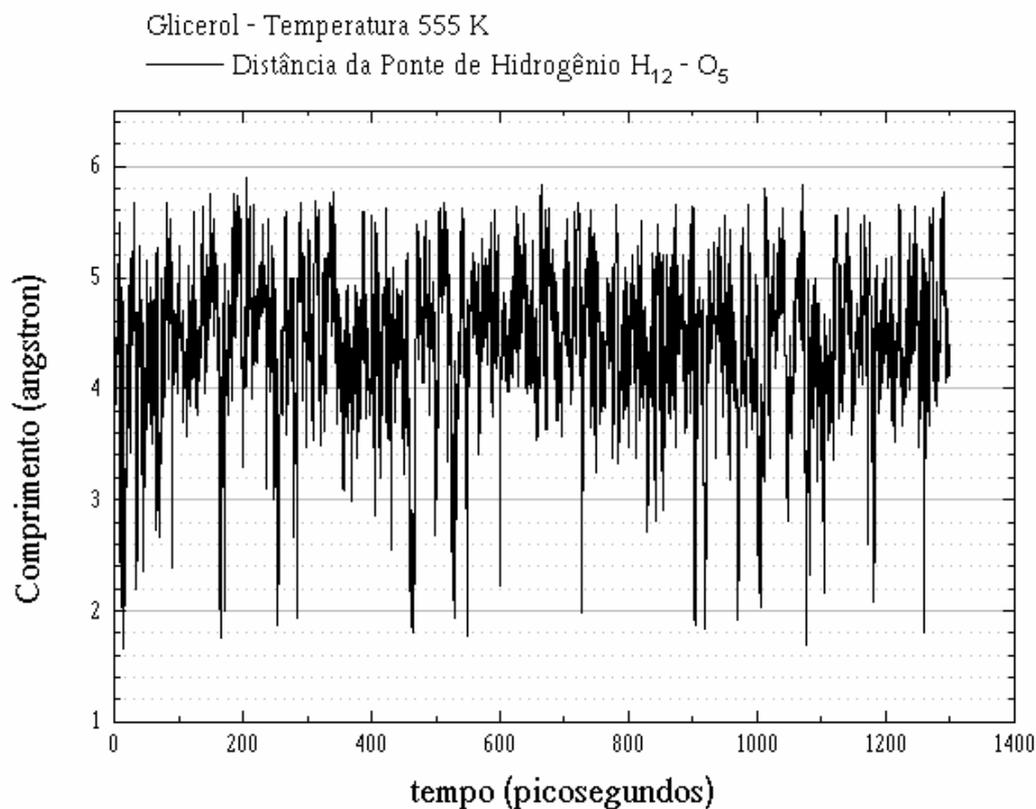


FIGURA 103 – Evolução da distância entre os átomos H₁₂ e O₅ de hidroxilas terminais na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.

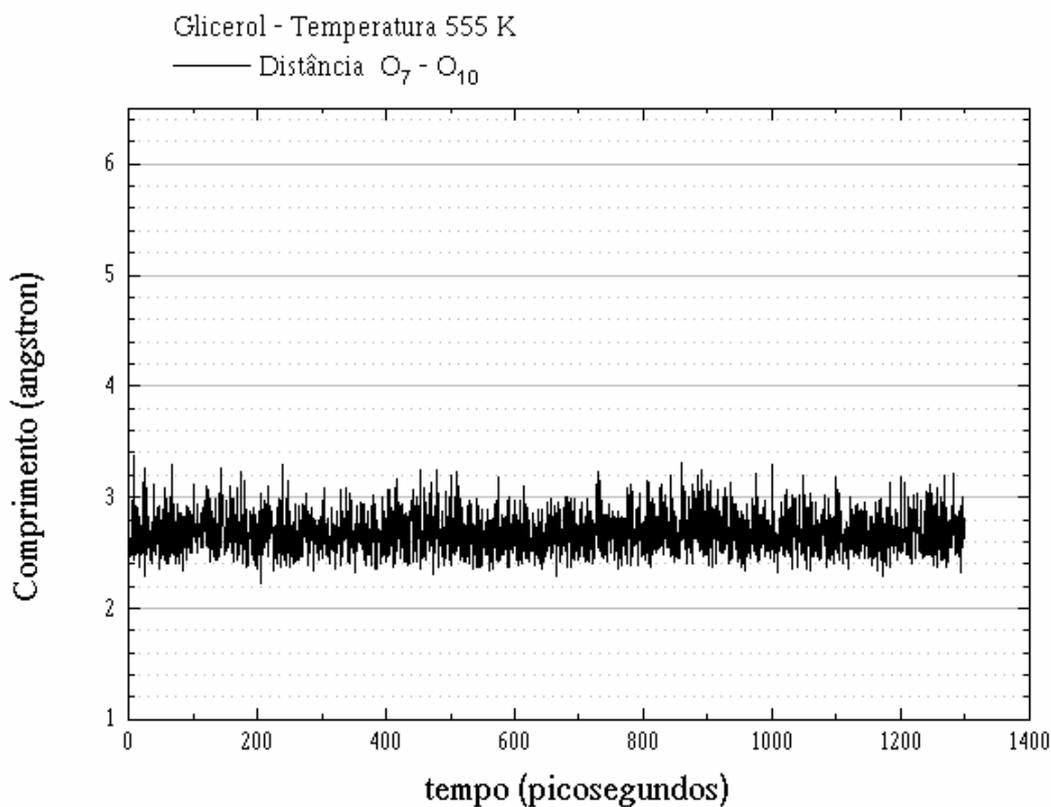


FIGURA 104 – Evolução da distância entre os átomos O_7 e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.

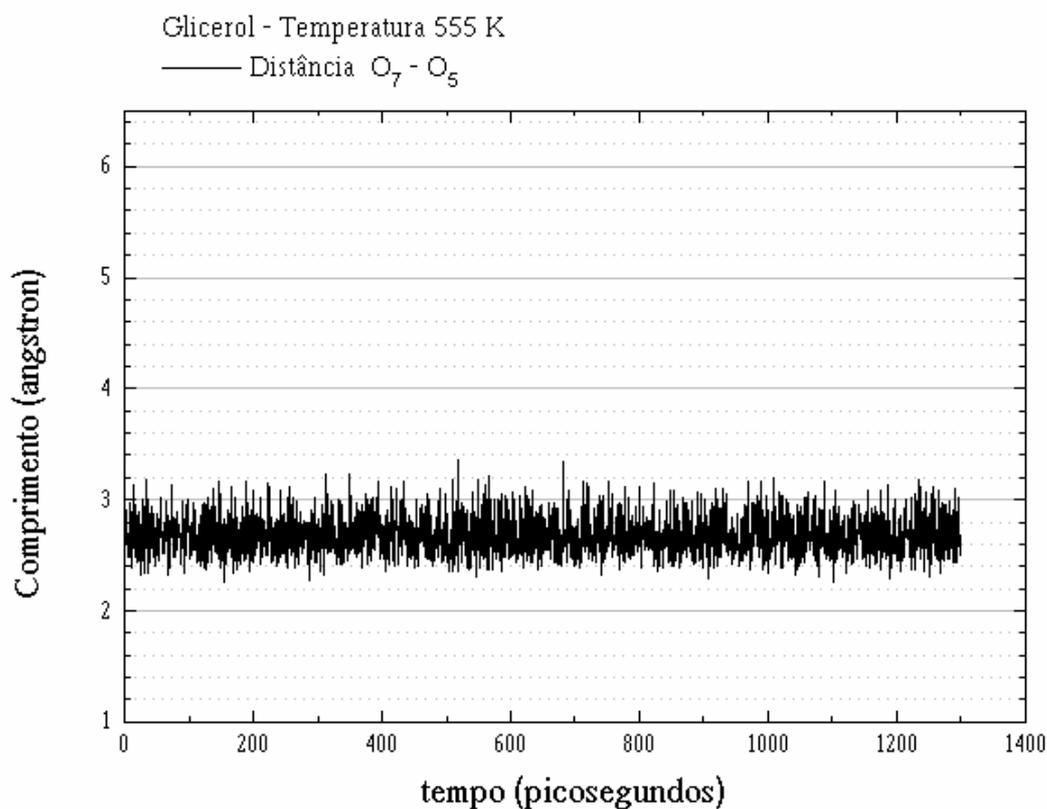


FIGURA 105 – Evolução da distância entre os átomos O_7 e O_5 de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.

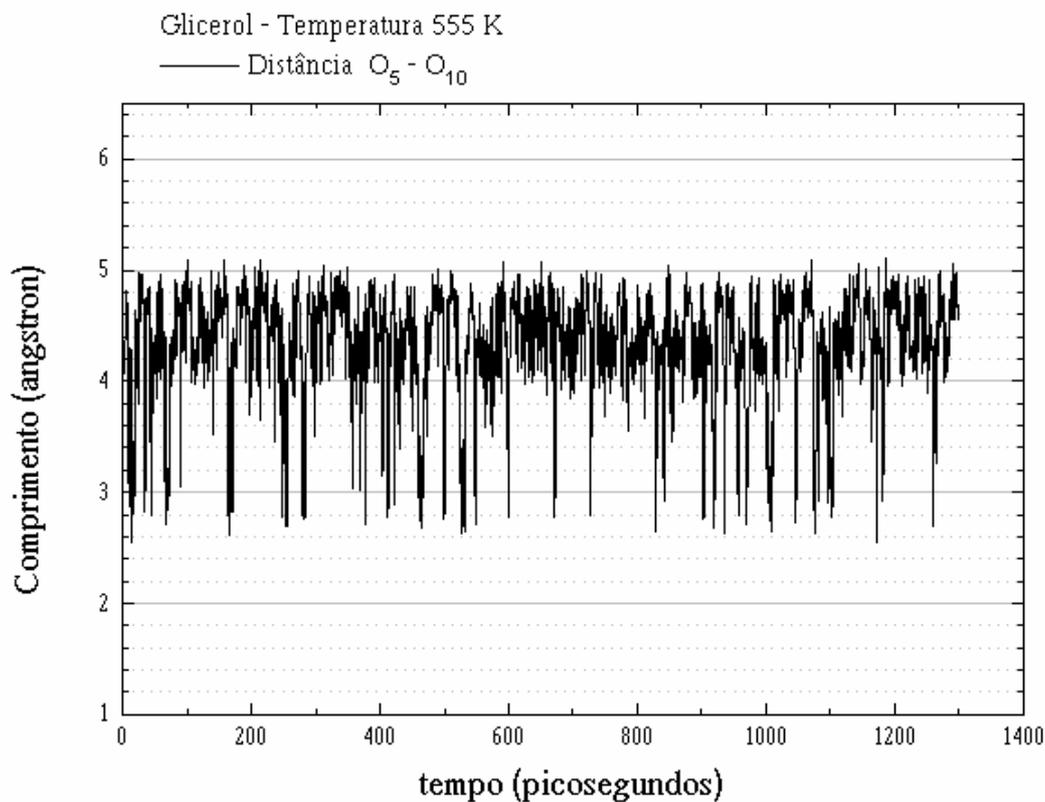


FIGURA 106 – Evolução da distância entre os átomos O_5 e O_{10} de hidroxilas vizinhas na molécula número um de glicerol em seu próprio líquido a 555 K.

Observa-se que a medida em que a temperatura aumenta se torna mais difícil analisar os gráficos.

5.2.3 - Distribuição da População de Diedros

A distribuição de diedros é apresentada da mesma maneira que na seção anterior, mas alguns gráficos são apresentados juntos por uma questão de espaço e melhora na compreensão.

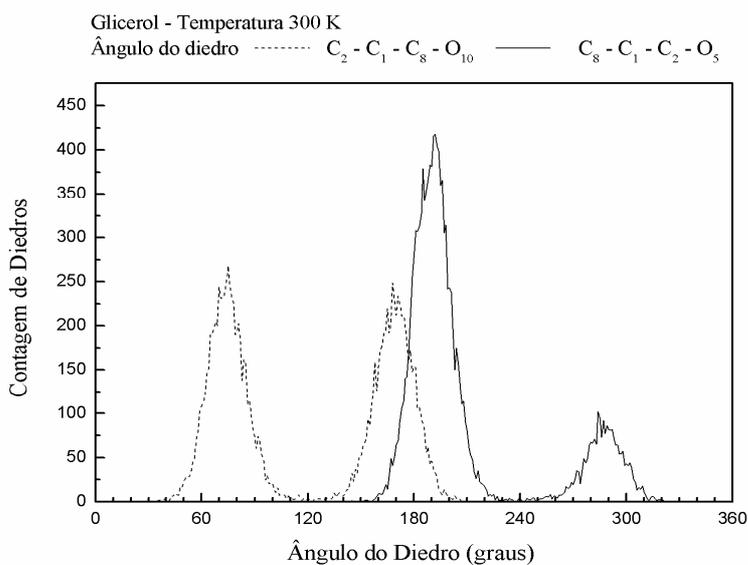


FIGURA 107 – Funções de distribuição para os diedros $C_2 - C_1 - C_8 - O_{10}$ e $C_8 - C_1 - C_2 - O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

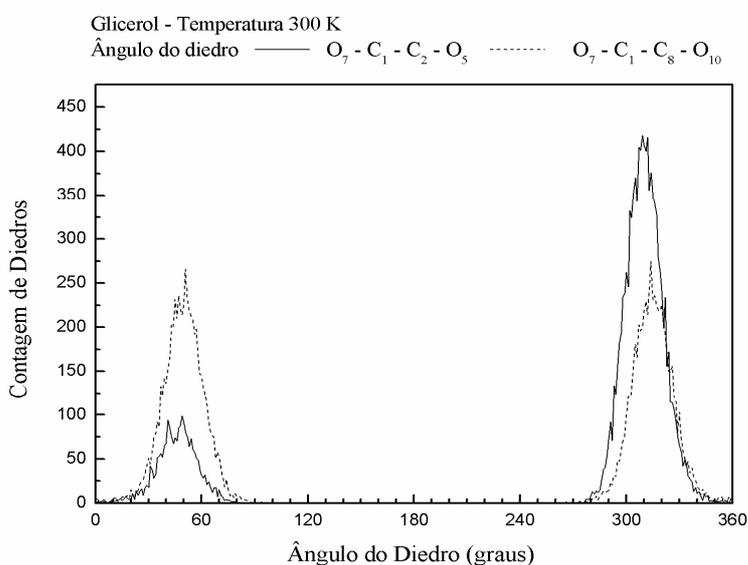


FIGURA 108 – Funções de distribuição para os diedros $O_7 - C_1 - C_2 - O_5$ e $O_7 - C_1 - C_8 - O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

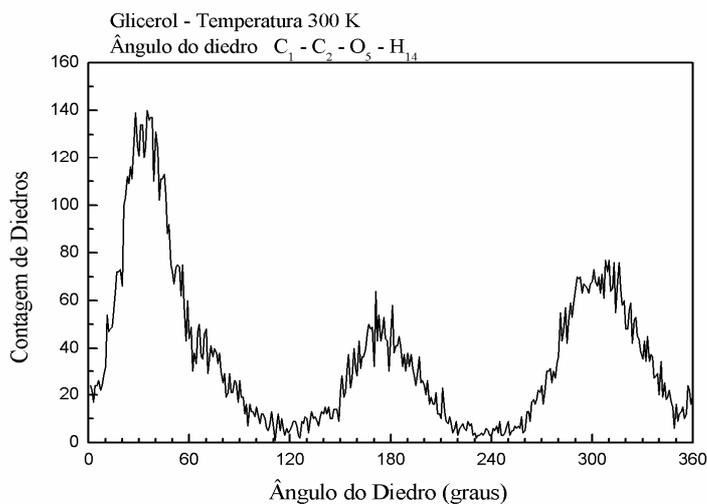


FIGURA 109– Funções de distribuição para o diedro $C_1-C_2-O_5-H_{14}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

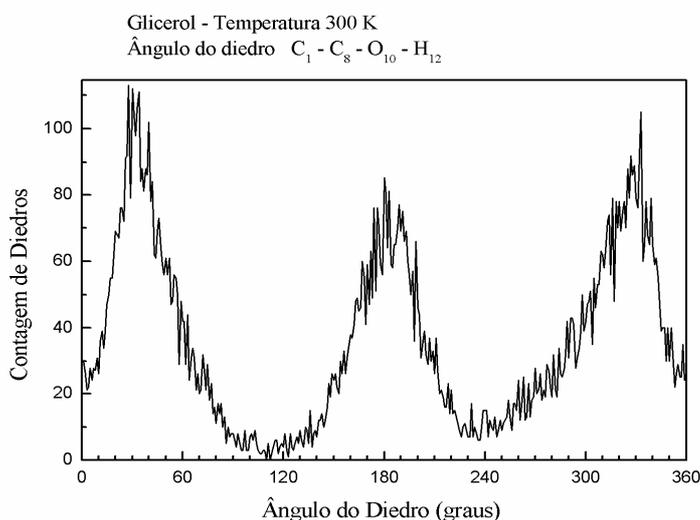


FIGURA 110– Funções de distribuição para o diedro $C_1-C_8-O_{10}-H_{12}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

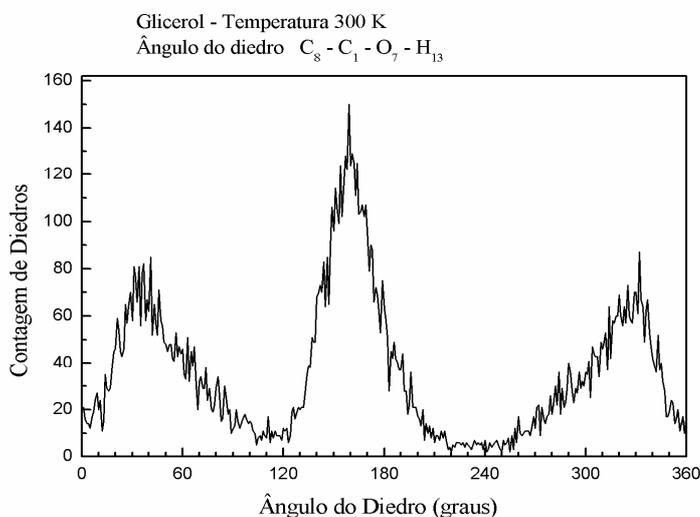


FIGURA 111– Funções de distribuição para o diedro $C_8-C_1-O_7-H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 300 K.

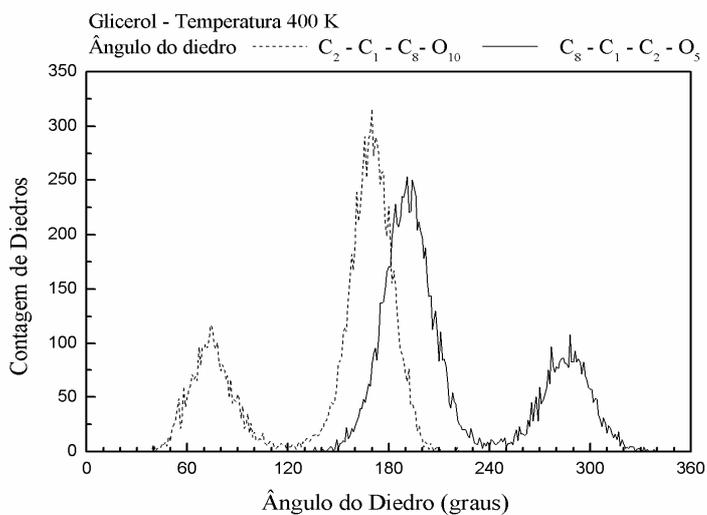


FIGURA 112 – Funções de distribuição para os diedros $C_2 - C_1 - C_8 - O_{10}$ e $C_8 - C_1 - C_2 - O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

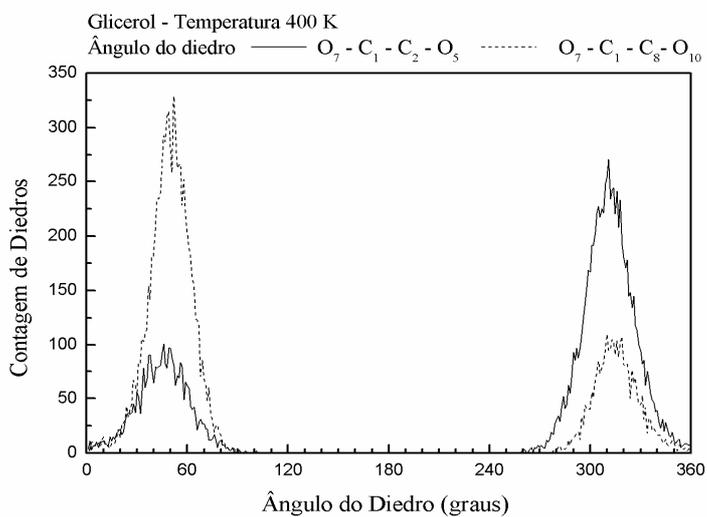


FIGURA 113 – Funções de distribuição para os diedros $O_7 - C_1 - C_2 - O_5$ e $O_7 - C_1 - C_8 - O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

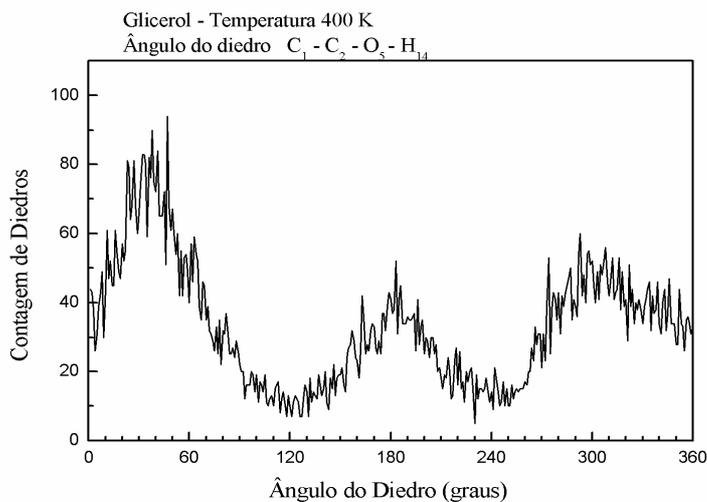


FIGURA 114 – Função de distribuição para o diedro $C_1 - C_2 - O_5 - H_{14}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

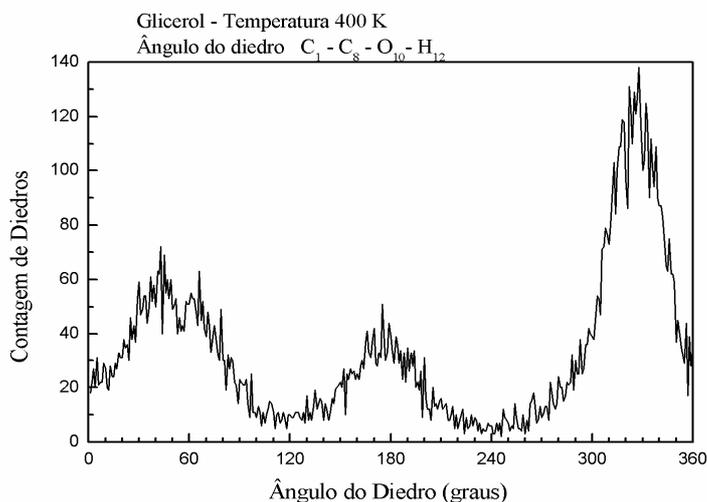


FIGURA 115 – Função de distribuição para o diedro $C_1 - C_8 - O_{10} - H_{12}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

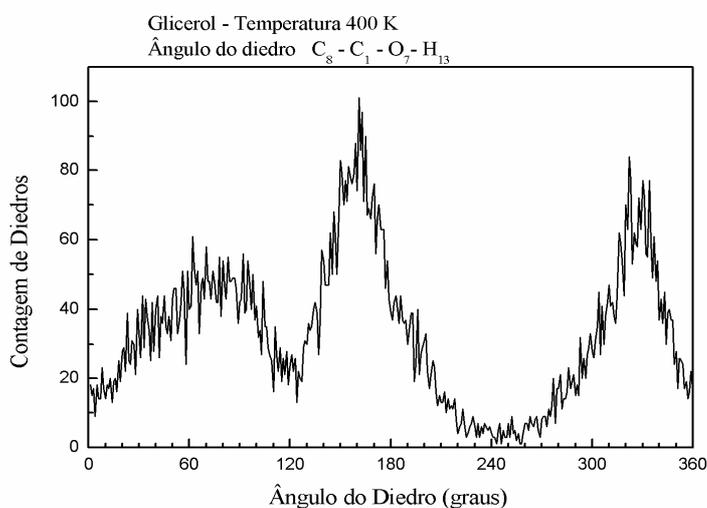


FIGURA 116 – Funções de distribuição para o diedro $C_8 - C_1 - O_7 - H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 400 K.

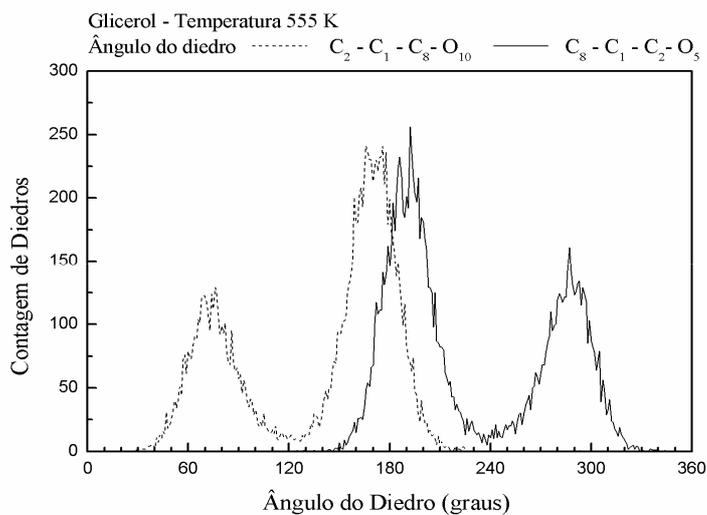


FIGURA 117 – Funções de distribuição para os diedros $C_2 - C_1 - C_8 - O_{10}$ e $C_8 - C_1 - C_2 - O_5$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

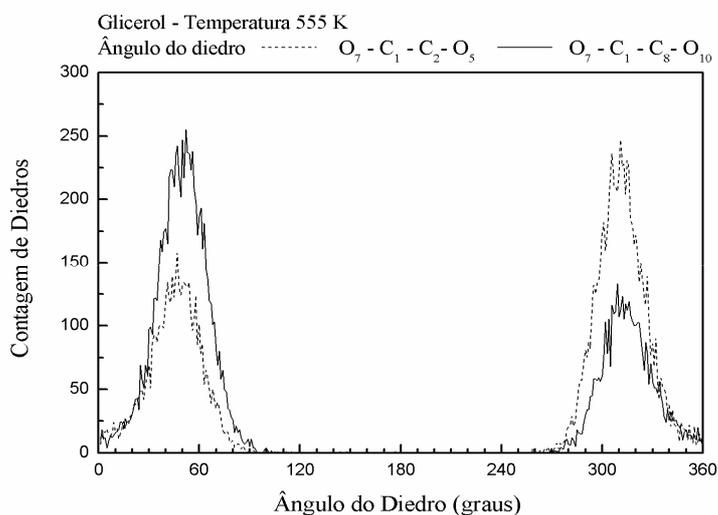


FIGURA 118 – Funções de distribuição para os diedros $O_7 - C_1 - C_2 - O_5$ e $O_7 - C_1 - C_8 - O_{10}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

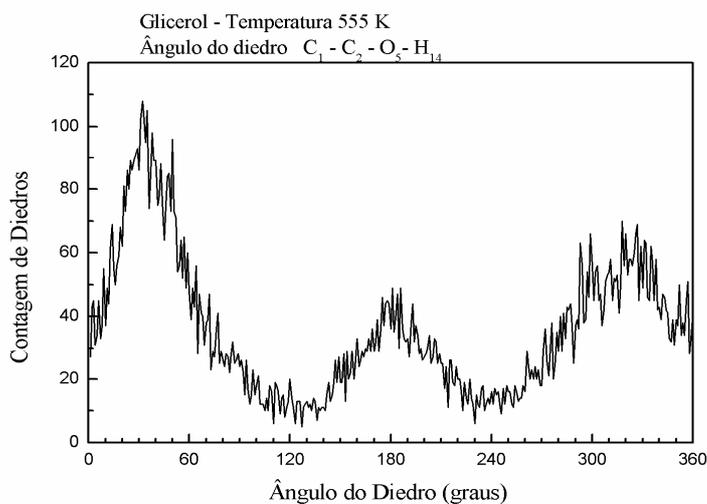


FIGURA 119 – Função de distribuição para o diedro $C_1 - C_2 - O_5 - H_{14}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

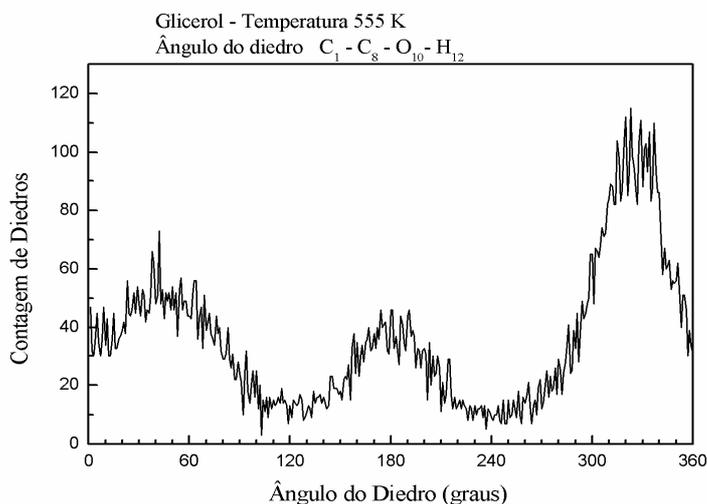


FIGURA 120 – Função de distribuição para o diedro $C_1 - C_8 - O_{10} - H_{12}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

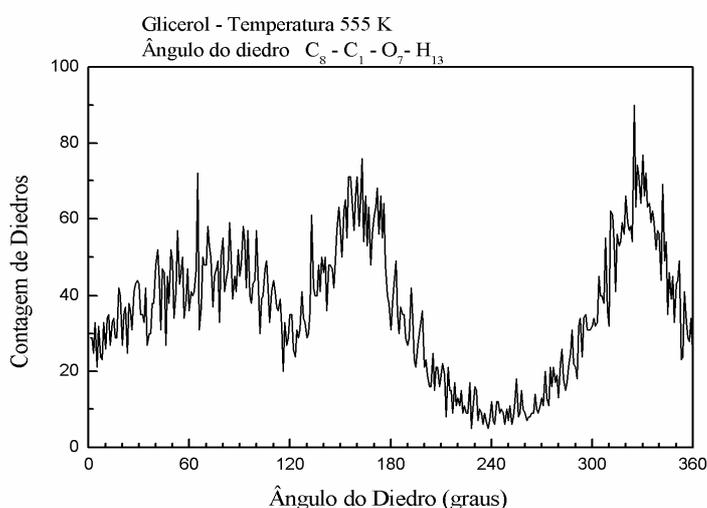


FIGURA 121 – Função de distribuição para o diedro $C_8 - C_1 - O_7 - H_{13}$ da molécula número um de glicerol em seu próprio líquido à temperatura de 555 K.

5.2.4 - Distribuição Radial de Pares

A função distribuição radial de pares foi calculada para as três temperaturas de simulação do líquido glicerol, $T = 300\text{ K}$, 400 K e 555 K . Na figura abaixo é apresentado o gráfico para as três temperaturas, da distribuição entre o hidrogênio da hidroxila e o oxigênio. Observa-se que o primeiro máximo ocorre com regularidade na posição de $1,8$ angstroms aproximadamente, e que esta distribuição depende fortemente da temperatura.

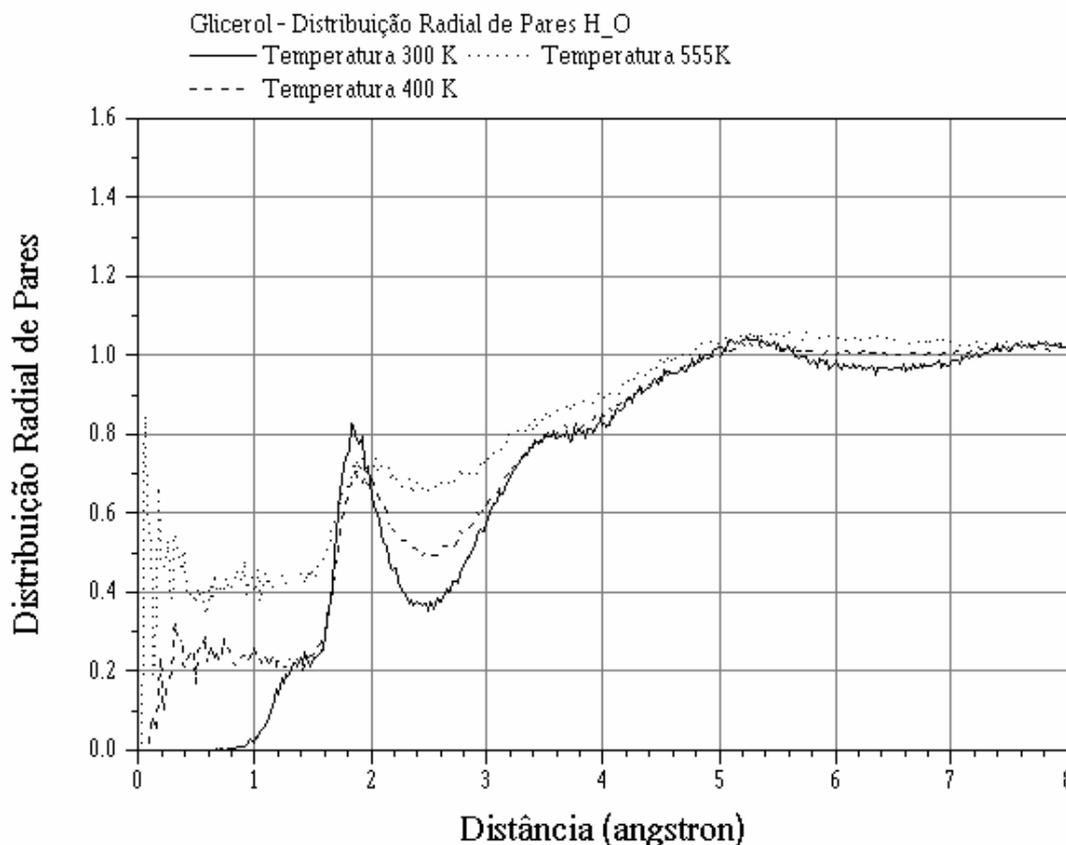


FIGURA 122 – Funções distribuição radial de pares para átomos hidrogênio de hidroxila e oxigênio obtidas nas simulações do líquido glicerol efetuadas nas temperaturas de 300 K , 400 K e 555 K .

Na próxima figura é apresentado o gráfico da função distribuição radial de pares entre os átomos de oxigênio, para as três temperaturas. Observa-se que o primeiro máximo ocorre com regularidade na posição de $2,8$ angstroms aproximadamente, e que esta distribuição também depende fortemente da temperatura do líquido.

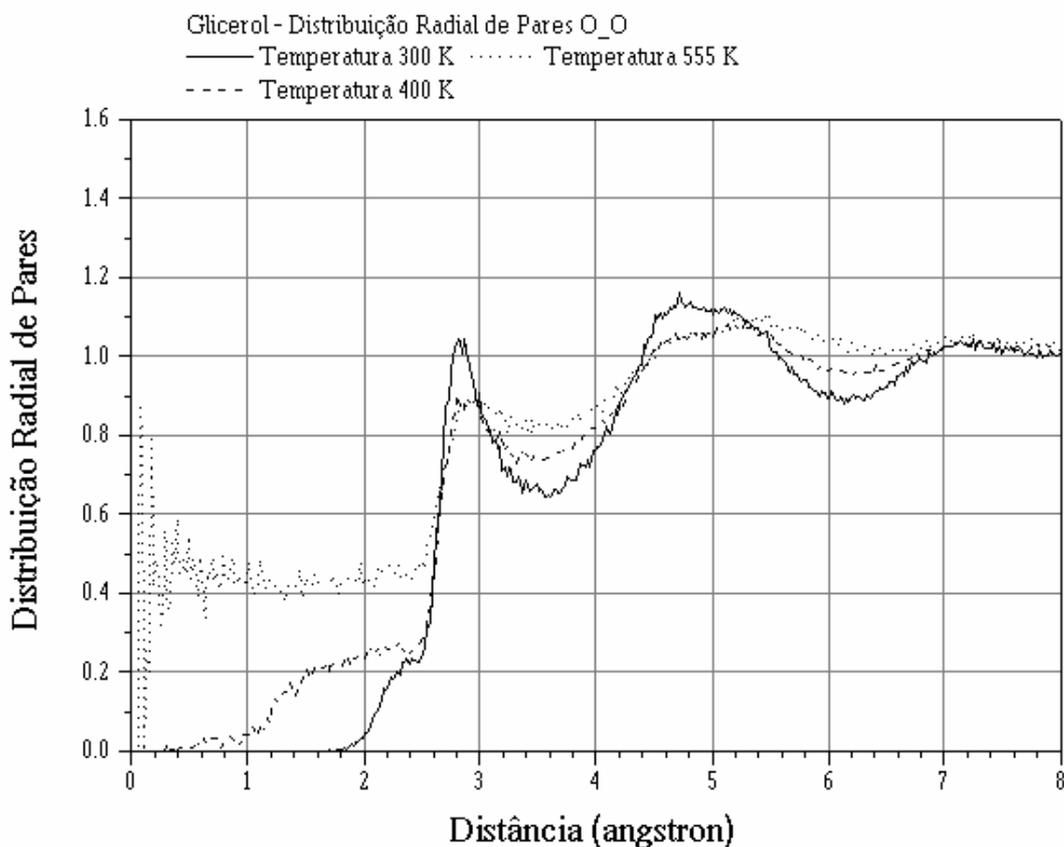


FIGURA 123 – Funções distribuição radial de pares para os átomos de oxigênio obtidas nas simulações do líquido glicerol efetuadas nas temperaturas de 300 K, 400 K e 555K..

Da mesma forma em que foi observado para o etilenoglicol, ocorre também para o glicerol que, a diferença de aproximadamente 1,0 angstrom na distância entre um átomo de hidrogênio participante de uma ligação de hidrogênio e os dois átomos (O e H) de outra hidroxila, indica de que o posicionamento entre estes três átomos é quase linear, desde que a distância típica da ligação O-H é cerca de 0,96 angstroms (TEPPEN *et al.*, 1994).

5.2.5 - Resultados Termodinâmicos

Na próxima página são apresentados os gráficos das evoluções temporais de grandezas físico químicas monitoradas durante a simulação para o líquido glicerol à temperatura de 300 K. Observa-se que a convergência não é completa para esta temperatura, se comparados aos gráficos para as demais temperaturas no apêndice B. As prováveis razões para isto serão discutidas no próximo capítulo.

A partir destas grandezas são calculados os valores de grandezas termodinâmicas da TABELA 19.

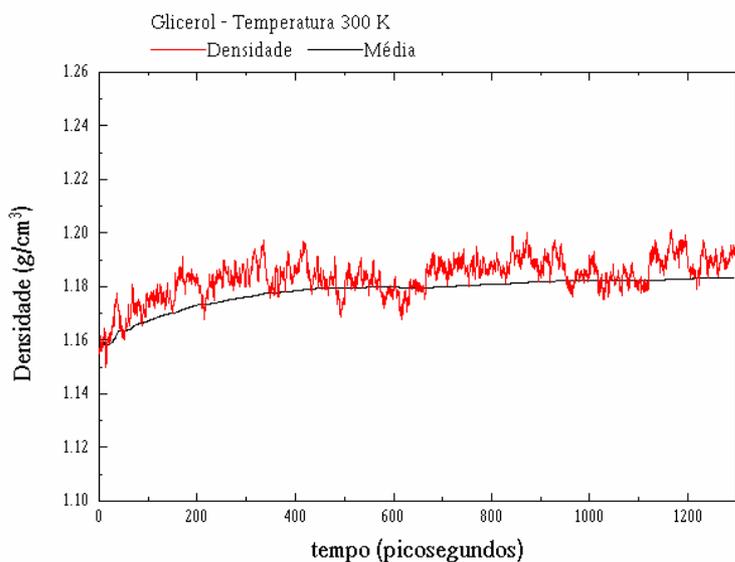


FIGURA 124 – Evolução temporal da densidade para o líquido glicerol à temperatura de 300 K.

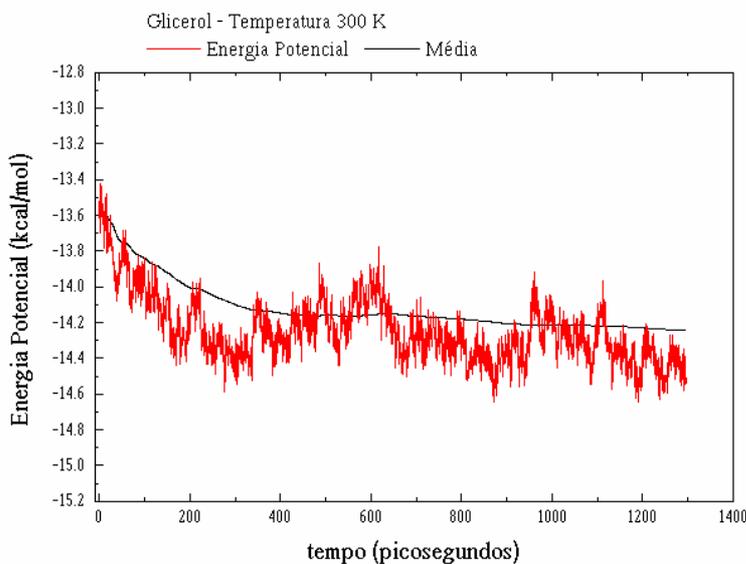


FIGURA 125 – Evolução temporal da energia potencial para o líquido glicerol à temperatura de 300 K.

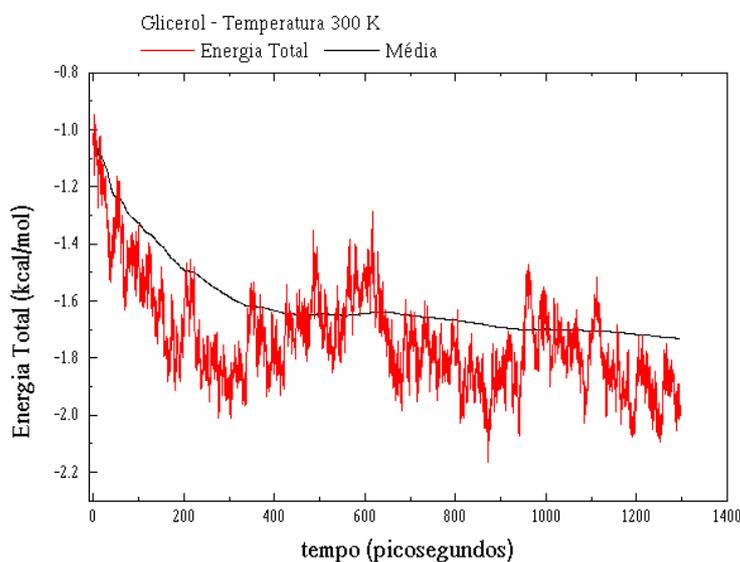


FIGURA 126 – Evolução temporal da energia total para o líquido glicerol à temperatura de 300 K.

Os gráficos apresentados na página anterior mostram a evolução temporal de algumas das grandezas físico químicas monitoradas durante a simulação. Pode-se observar que a convergência dos valores ainda não está completa, embora esteja próxima disto. A simulação necessita ser continuada até atingir o equilíbrio. Contudo, a partir destas grandezas pode-se calcular os valores da próxima tabela:

Temperatura	300 K	400 K	555 K
Grandezas obtidas pela média			
$\langle \rho \rangle / g . cm^{-3}$	1,18339	1,08515	0,92575
$\langle V_M \rangle / cm^3 mol^{-1}$	77,82513	84,86974	99,48591
$\langle I \rangle / kcal mol^{-1}$	-19.5607	-16.6188	-12.8412
$\langle E_T \rangle / kcal mol^{-1}$	-1.7862	8.9073	24.7827
$\langle E_C \rangle / kcal mol^{-1}$	12.5130	16.6838	23.1493
$\langle E_P \rangle / kcal mol^{-1}$	-14.2992	-7.7766	1,6456
$\langle \Delta H_{vap} \rangle / kcal mol^{-1}$	20,16	17,41	13,94
Grandezas obtidas pela flutuação da média			
$C_p / cal K^{-1} mol^{-1}$	79,89	26,40	17,27
$\alpha_p (10^{-3}) / K^{-1}$	1,7602	0,4217	0,3164
$\kappa_T (10^{-8}) / atm^{-1}$	14,5438	7,6269	11,5792

TABELA 19 – Propriedades termodinâmicas calculadas para o glicerol a partir da simulação do seu líquido nas temperaturas de 300 K, 400 K e 555 K.

Os gráficos com as convergências dessas grandezas para as temperaturas 300 K e 555 K serão apresentados no apêndice C.

6 - Discussão dos Resultados

Os resultados obtidos neste trabalho serão avaliados nesse capítulo, que será separado em apenas duas partes:

- ◆ Discussão para o Etilenoglicol.
- ◆ Discussão para o Glicerol

As características dinâmicas e estruturais serão discutidas antes, e seguidas das propriedades termodinâmicas.

6.1 - Discussão para o Etilenoglicol

As estruturas que uma molécula de etilenoglicol pode assumir no meio líquido estão apresentadas na TABELA 11. Estas estruturas foram obtidas em uma temperatura específica, de 265 kelvins, mas espera-se que seu comportamento seja representativo do líquido de um modo geral, com pequenas variações nas populações relativas de exemplares, se houver. Entretanto, uma análise detalhada do efeito da temperatura na estrutura destes exemplares e, em suas populações, somente poderá ser efetuado após a conclusão de um programa para tratar sistematicamente os dados acumulados.

As tabelas com o resultados do capítulo anterior serão reproduzidas neste capítulo para facilitar análise.

	Confôrmeros			
	Modelo	Simétrico Mod.	Enantiômero	Simétr. Enanti.
1	t G⁺g⁻	g⁻G⁺t	tG⁻g⁺	g⁺G⁻t
2	g⁺G⁺g⁻	g⁻G⁺g⁺	g⁻G⁻g⁺	g⁺G⁻g⁻
3	g⁻G⁺g⁻	–	g⁺G⁻g⁺	–
4	g⁺Tg⁻	–	g⁻Tg⁺	–
5	g⁺Tg⁺	–	g⁻Tg⁻	–
6	g⁺G⁺g⁺	–	g⁻G⁻g⁻	–
7	t Tg⁻	g⁻T t	t Tg⁺	g⁺T t
8	t T t	–	–	–
9	t G⁺t	–	t G⁻t	–
10	t G⁺g⁺	g⁺G⁺t	t G⁻g⁻	g⁻G⁻t

TABELA 20 – Redundâncias e equivalências nas conformações da molécula de etilenoglicol.

Apenas os confôrmeros assinalados em negrito foram encontrados na simulação. Os confôrmeros de menor energia, modelos 1, 2 e 3, estão de

acordo com o esperado. O confôrmero 6 ainda consegue uma pequena fração da população.

A ausência dos confôrmeros 4, 5, 6 e 7 pode ser explicada de uma maneira simples, pois no líquido, ao contrário do que em um gás as moléculas estão muito próximas, empacotadas mesmo. Mas estes confôrmeros apresentam o diedro O₁-C₂-C₄-O₇ como trans, que faz o volume da molécula aumentar, e os coloca em uma situação desfavorável em termos energéticos. Por outro lado, estes confôrmeros não formam ligações de hidrogênio, mas apenas um alinhamento de dipolos favorável que minimiza sua energia, portanto são moléculas flexíveis, com graus de liberdade suficientes para garantir uma população maior na partição da energia do sistema. Se isto não acontece é por uma forte restrição estérica.

Frequência dos Confôrmeros – Temperatura 265 K						
Nº	Modelo	Sim. do modelo	Enant.	Sim. do enant.	Total	%
1	1572	1207	379	1212	4370	33,6
2	1617	681	2478	2051	6827	52,6
3	621	–	410	–	1031	7,9
6	94	–	288	–	382	2,9
4,5,7-10	–	–	–	–	–	–

TABELA 21 – Número de ocorrências de cada confôrmero durante a simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.

O resultado da apuração de ocorrências de confôrmeros durante a simulação, discriminados por tipo e somas parciais, está apresentado na TABELA 21. Esse resultado é bastante coerente de um modo geral.

Os trabalhos experimentais encontrados entretanto não podem confirmar se esta distribuição está correta devido as grandes dificuldades relatadas no capítulo 4. A espectroscopia no infravermelho foi utilizada por (TAKEUCHI e TASUMI, 1983) (PARK e TASUMI, 1991) que mostram apenas evidências de que os confôrmeros t G⁺g⁻ (modelo 1), g⁺G⁺g⁻ (modelo 2) e g⁻G⁺g⁻ (modelo 3), sejam aqueles de maior abundância. Um resultado apenas qualitativo portanto. O mesmo acontece com artigos de BASTIANSEN (1949) com difração de elétrons, indicando que apenas as conformações G⁺ e G⁻ estão presentes, eliminando 4 de 10 possibilidades conformacionais. Adicionalmente KRISTIANSEN *et al.*(1987) com espectroscopia de microondas, BAKÖ *et al* (2003) com difração de nêutrons e raios-X e CHIDICHIMO *et al.* (1988) através de RMN, relatam apenas resultados qualitativos. Esses trabalhos no entanto possuem importantes informações estruturais, que serão utilizadas mais adiante.

Os trabalhos teóricos não fornecem a distribuição de população de confôrmeros, embora apresentem grande quantidade de informação, energéticas e estruturais, que será utilizada mais adiante.

Os resultados da TABELA 21, até onde sabemos, são inéditos, assim como são os resultados da TABELA 22. Houve intensa busca na literatura realizada recentemente com este propósito, mas nada foi encontrado.

Para o etilenoglicol foram determinados os valores dos ângulos diedros para cada exemplar de conformação encontrada na simulação. Estes ângulos são comparados aos valores teóricos obtidos para a molécula isolada por TEPPEN *et al.*, (1994), incluídos na tabela abaixo. As conformações obtidas por TEPPEN estão ilustradas no Apêndice B.

1	$t G^+ g^-$			
	$O_1-C_2-C_4-O_7$	$H_9-O_7-C_4-C_2$	$H_{10}-O_1-C_2-C_4$	Tempo / ps
TEPPEN	60,90	-49,80	161,80	-
KRISTIANSEN	53,4 (g)	-	-	-
Exemplar 1	51,46	-42,50	168,36	28,7
Exemplar 2	45,17	-36,90	168,36	51,9
Exemplar 3	44,42	-45,34	171,83	34,6
Exemplar 4	53,13	-46,02	161,54	40,7
Exemplar 5	53,13	-46,02	165,38	1,3
2	$g^+ G^+ g^-$			
TEPPEN	57,00	-43,10	68,80	-
KRISTIANSEN	53,9 (g)	-	-	-
Exemplar 1	51,46	-29,7	65,34	7,7
Exemplar 2	51,46	-42,5	69,25	65,8
Exemplar 3	51,46	-42,5	101,0	8,5
Exemplar 4	51,46	-42,5	63,32	9,8
Exemplar 5	51,46	-42,5	55,92	8,5
Exemplar 6	50,57	-56,0	53,77	32,9
Exemplar 7	53,13	-46,0	65,0	17,9
Exemplar 8	53,13	-46,0	80,71	5,5
3	$g^- G^+ g^-$			
TEPPEN	56,80	-75,90	-78,40	-
Exemplar 1	51,46	-42,50	-51,26	4,2
Exemplar 2	50,57	-56,0	-42,00	5,2
Exemplar 3	49,39	-130,9	-49,51	8,4
Exemplar 4	53,13	-65,9	-43,34	29,2

6	$g^+G^+g^+$			
TEPPEN	51,30	47,50	47,60	-
Exemplar 1	51,46	51,13	65,34	1,3
Exemplar 2	51,46	68,44	42,46	5,1
Exemplar 3	51,46	68,44	25,72	0,8
Exemplar 4	51,46	68,44	17,42	0,9
Exemplar 5	51,46	68,44	69,25	2,6

TABELA 22 – Exemplos de conformações encontradas na simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 265 K.

Alguma diferença entre as estruturas é esperada pois no líquido as interações intermoleculares devem distorcer a molécula alterando estes ângulos. Os exemplares apresentados na TABELA 22 mostram que esta expectativa é correta. A existência destes exemplares distintos para cada conformação, com a estabilidade que apresentaram, indica influências externas diferenciadas sobre a molécula.

Antes do tratamento dos dados atribuíam-se esta pequena variação do ângulo do diedro a alguma transição em outra parte da molécula, o que levaria a uma nova conformação com mudança na estrutura global da molécula. Entretanto vimos que, cada vez que uma conformação ocorre, surge com uma estrutura ligeiramente diferente.

As ligações de hidrogênio intermoleculares são candidatas ao efeito provocado. Entretanto, Além das ligações de hidrogênio as conformações das moléculas são determinadas por efeitos de des-localização de elétrons, interações estéricas e interações eletrostáticas (multipolares em geral), algumas destas são estabilizantes enquanto outras são des-estabilizantes (RADOM *et al.*, 1971, 1972, 1973).

Embora não tenha sido possível obter as distribuições de população para as temperaturas de 300 K, 350 K e 465 K até o momento, pode-se constatar, por inspeção direta nas FIGURAS 9, 13 e 17 que as conformações com diedro trans ($O_1-C_2-C_4-O_7$) também estão ausentes. Deste fato pode-se esperar apenas uma mudança nas distribuições de população das conformações, mas nenhuma estrutura nova entre as conformações.

Os gráficos que mostram a evolução temporal da distância entre os átomos protagonistas de ligações de hidrogênio, o hidrogênio e o oxigênio, esclarecem não somente se houve a formação, ou não, da ligação mas também fornecem as distâncias em que ocorrem.

As distribuições de populações de diedro permitem uma avaliação da qualidade estatística dos dados, pois se espera que algumas populações sejam iguais, enquanto outras não, os gráficos do capítulo anterior mostram que ampliar a amostragem estatística dos dados utilizados é aconselhável, pois estes gráficos apresentam ligeiras flutuações nas populações. Embora também indiquem que os resultados já representam bem do comportamento do líquido.

A função distribuição radial de pares apresentada na FIGURA 45 mostra uma alta intensidade dos picos em aproximadamente 1,8 Å para as distâncias entre os átomos de oxigênio e hidrogênio da hidroxila, e em aproximadamente 2,8 Å para a distância entre os dois átomos oxigênio, na FIGURA 46. Estes resultados revelam uma clara evidência da formação de fortes ligações de hidrogênio, pois os átomos envolvidos na sua formação estão muito próximos.

Os resultados obtidos estão em bom acordo com os obtidos no trabalho teórico de PADRÓ *et al.* (1997), embora os resultados deste autor tenham sido obtidos com um modelo mais restrito.

As curvas da distribuição radial mostram uma forte dependência com a temperatura, evidenciando que as distâncias deixam de ser regulares a medida em que a temperatura aumenta. O alargamento do pico e um leve deslocamento para distâncias maiores significam que as pontes formadas em média se tornaram mais fracas. A intensidade do pico também diminui e isto reflete uma presença menor de ligações de hidrogênio no líquido, o que é razoável pois com agitação térmica e a disponibilidade de energia, as taxas de formação e de extinção das pontes mudaram e a rede de conexões através destas pontes encontrará um novo ponto de equilíbrio.

A função distribuição radial de pares mostra indiscriminadamente as correlações entre dois átomos (sítios) selecionados da molécula. Infelizmente o programa disponível para este fim é padronizado, trabalhando com tipos de átomos e não com seus números, e portanto não tem recursos para investigação mais detalhada da estrutura. Como estas moléculas possuem três hidroxilas as funções distribuição geradas são superposições destas correlações. Além disso, não é possível discriminar entre ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.

Medidas feitas através de espectrometria de microondas na fase gasosa, a temperatura ambiente e baixa pressão (KRISTIANSEN *et al.*, 1987) resultaram em medidas para o ângulo diedro O-C-C-O dos seguintes confôrmeros de etilenoglicol (deuterado): 1 (g^-G^+t) com ângulo de 53,4(6)° e 2 ($g^-G^+g^+$) com ângulo de 53,9(6)°.

Resultados Termodinâmicos					
Temperatura	265 K	Experim.	300 K	350 K	465 K
Grandezas obtidas pela média sobre os dados					
$\langle \rho \rangle / g . cm^{-3}$	1,08482	1,1088	1,04600	0,99629	0,86368
$\langle V_M \rangle / cm^3 mol^{-1}$	57,22	55,99	59,34	62,30	71,87
$\langle I \rangle / kcal mol^{-1}$	-15.0914	-	-14.1969	-13.1026	-10.5640
$\langle E_T \rangle / kcal mol^{-1}$	-3.4677	-	-0.7323	3.0246	11.6818
$\langle E_C \rangle / kcal mol^{-1}$	7.8941	-	8.9368	10.4262	13.8520
$\langle E_P \rangle / kcal mol^{-1}$	-11.3618	-	-9.6691	-7.4016	-2.1702
$\langle \Delta H_{vap} \rangle / kcal mol^{-1}$	15,62	14,03	14,80	13,80	11,49
Grandezas obtidas pela flutuação dos dados					
$C_p / cal K^{-1} mol^{-1}$	28,78	36,07	26,31	22,25	14,66
$\alpha_p (10^{-3}) / K^{-1}$	0,6433	0,6180	21,0369	0,5016	0,3513
$\kappa_T (10^{-5}) / atm^{-1}$	$6,69 \cdot 10^{-3}$	3,83	$6,69 \cdot 10^{-3}$	$8,24 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$

TABELA 23 – Comparação entre propriedades termodinâmicas calculadas para o etilenoglicol a partir da simulação do seu líquido nas temperaturas de 265 K, 300 K, 350 K e 465 K, e entre valores experimentais a 298 K.

A densidade obtida, a temperatura de 300 kelvins, está próxima do valor experimental a temperatura ambiente (298 K), com erro de 5,6 %. O calor de vaporização está superestimado em 5,3 %. A capacidade calorífica apresenta o maior erro, com 28,3 % menor. Estas grandezas são calculadas pela média de valores obtidos diretamente dos cálculos de grandezas físico-químicas executados pelo programa durante a simulação.

Os valores obtidos pela flutuação da média são de convergência mais lenta. Porém, estão dentro da mesma ordem de grandeza, e isto é um resultado comum em simulação de líquidos. Com exceção apenas para a compressibilidade isotérmica, κ_T , com erro de três (3) ordens de grandeza, contudo esta é a propriedade de mais difícil convergência.

Os artigos de teóricos, utilizando dinâmica molecular para o etilenoglicol (PADRÓ *et al.*, 1997) (GUÀRDIA *et al.*, 2002), encontrados não apresentam as propriedades termodinâmicas do líquido simulado.

Os gráficos das FIGURAS 47, 48 e 49, e aquelas do apêndice C, mostram a boa convergência das propriedades monitoradas durante a simulação, e qualquer melhora adicional nestas propriedades levará um tempo excessivo. Contudo, estes valores podem ser melhorados em um processo de refinamento de parâmetros.

6.2 - Discussão para o Glicerol

Os resultados apresentados no capítulo anterior mostram que a simulação produziu a seguinte distribuição de população dos confôrmeros do esqueleto estrutural:

	300 K	400 K
Confôrmeros	Percentagem (%)	Percentagem (%)
$\alpha\alpha$	39,3	47,4
$\alpha\gamma + \gamma\alpha$	52,3	46,6
$\gamma\gamma$	8,4	2,0
$\alpha\beta + \beta\alpha$	0	0
$\beta\gamma + \gamma\beta$	0	0
$\beta\beta$	0	0

TABELA 24 – Distribuição da população de confôrmeros do esqueleto estrutural no líquido glicerol obtidos nas temperaturas de 300 K e 400 K.

Comparando estes resultados com aqueles encontrados na literatura, verifica-se estarem em muito boa concordância para os valores de maior concentração. Em nosso trabalho não foram encontradas conformações em menores concentrações, indicando que o número de configurações utilizadas na análise estatística deve ser aumentado pela inclusão das 249 moléculas restantes.

Contudo, todos os trabalhos comparados na TABELA 25 são teóricos, não havendo disponível na literatura trabalhos experimentais, que sejam de nosso conhecimento, com resultados equivalentes. Os trabalhos experimentais realizados com espectroscopia no infravermelho (CHELLI *et al.*, 2000a) e conduzem a evidências de que as confôrmeros $\alpha\alpha$ e $\alpha\gamma$ apresentem maior concentração, mas terminam por fornecer apenas resultados qualitativos.

A estrutura conformacional do glicerol na fase líquida e mesmo na fase gasosa é uma questão que exige mais estudo. Os resultados obtidos até ao presente momento, mesmo depois dos trabalhos de CHELLI *et al.* (1999a, 1999b, 2000a, 2000b) ainda precisam ser confirmados. A pesquisa experimental encontrada, assim como a teórica, são ambas contraditórias e ainda deixam dúvidas sobre os resultados encontrados. A estrutura conformacional do glicerol foi identificada sem ambigüidades somente para a sua fase de cristal, onde a difração de raios X mostra uma estrutura $\alpha\alpha$ (KONINGSVELD, 1968) citado por (CHELLI *et al.*, 2000a).

	300 K			400 K		
Confor -Mêro	CHELLI <i>et alli</i> <i>ab initio</i> (298 K)	CHELLI <i>et alli</i> <i>Dinâmica</i> <i>molecular</i>	Nosso Trabalho <i>Dinâmica</i> <i>Molecular</i>	CHELLI <i>et alli</i> <i>ab initio</i> (423 K)	CHELLI <i>et alli</i> <i>Dinâmica</i> <i>molecular</i>	Nosso Trabalho <i>Dinâmica</i> <i>Molecular</i>
$\alpha\alpha$	40,49	48 (1)	39,3	38,90	44 (3)	47,4
$\alpha\gamma + \gamma\alpha$	45,50	46,0 (6)	52,3	44,01	45 (2)	46,6
$\gamma\gamma$	12,09	4,4 (6)	8,4	11,52	6 (1)	2
$\alpha\beta + \beta\alpha$	00,44	1,4 (4)	0	1,41	3,8 (9)	0
$\beta\gamma + \gamma\beta$	0,94	0,2 (1)	0	2,69	1,2 (5)	0
$\beta\beta$	0,52	0	0	1,48	0.01 (1)	0

TABELA 25 – Comparação entre as distribuições de populações no líquido glicerol encontradas em dois trabalhos teóricos de outros autores e nesse trabalho.

Resultados *ab initio* da literatura mostram (DEN ENDEN *et al.*, 1983) (ALSENOY *et al.*, 1985) (TEPPEN *et al.*, 1994) que a estrutura mais estável do glicerol tem conformação $\gamma\gamma$, além disso entre as dez mais estáveis se encontram apenas conformações $\gamma\gamma$, $\alpha\gamma$ e $\alpha\alpha$. Esses resultados são válidos para a molécula isolada, mas implicariam que na fase gasosa um resultado parecido fosse encontrado. Pelo menos um resultado experimental (MACCAFERRI *et al.*, 1997) está de acordo com esse raciocínio. Mas os resultados de CHELLI *et al.* (1999b) para a fase gasosa mostram que as conformações $\alpha\alpha$ e $\alpha\gamma$ dividem cerca de 90% da população de confôrmeros em temperaturas entre 300 e 400 K, com a conformação mais estável representando menos que 10% da população. O que leva a uma situação contraditória para a fase gasosa portanto. A resposta surgiu um ano depois em um artigo teórico do próprio CHELLI *et al.*, (2000b) onde se mostra que a distribuição de população levando-se em conta as conformações, sua degenerescência e sua função de partição incluindo todos os graus de liberdade, conduz ao mesmo resultado. O motivo básico da baixa concentração da conformação $\gamma\gamma$ na fase gasosa se deve a sua estrutura rígida e compacta, com pequena função de partição rotacional e vibracional comparada aos confôrmeros mais abertos e menos rígidos $\alpha\alpha$ e $\alpha\gamma$.

No cristal somente a conformação $\alpha\alpha$ existe, mas no líquido $\alpha\alpha$ e $\alpha\gamma$ foram identificados (KONINGSVELD, 1968) citado por (CHELLI *et al.*, 1999a) (BASTIANSEN, 1949) (GARAWI *et al.*, 1987) (CHAMPENEY *et al.*, 1986), embora outros confôrmeros estejam presentes em menor quantidade. A evidencia de outras conformações provavelmente estabilizadas por ligações de hidrogênio intermoleculares foi proposto por DAWIDOWISK *et alli* (1996), mas a rede de interações intermoleculares, através das ligações de hidrogênio do glicerol nunca foram realmente estudados, até os trabalhos de CHELLI *et alli* (1999a, 1999b, 2000a, 2000b).

A tabela abaixo apresenta os exemplares de conformações encontradas na simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K, os valores estruturais de TEPPEN *et al.* também estão presentes para comparação, assim como os tempos de residência de cada exemplar.

1	$g^-G^-g^+; g^-G^+g^-$					
	$O_7C_1C_8O_{10}$	$O_5C_2C_1O_7$	$H_{12}O_{10}C_8C_1$	$H_{13}O_7C_1C_2$	$H_{14}O_5C_2C_1$	ps
TEPP	-47,67	58,01	-57,72	-103,47	-62,80	-
Ex 1	-47,63	47,87	-62,63	-93,75	-55,92	51,2
2	$tG^+g^-; tG^+g^-$					
TEPP	53,28	56,96	-161,14	-160,29	-49,55	-
Ex 1	52,35	39,21	-178,16	-173,47	-32,17	4,9
Ex 2	53,26	54,32	-166,45	-178,59	-45,84	29,9
Ex 3	48,05	33,50	-168,92	-157,35	-29,39	7,5
3	$g^+G^+g^-; tG^+g^-$					
TEPP	50,55	57,76	71,01	-155,35	-50,17	-
Ex 1	48,05	44,93	148,85	-157,35	-36,69	19,8
Ex 2	48,05	44,93	68,99	-157,35	-36,69	7,7
5	$g^-G^+g^+; g^-G^+t$					
TEPP	55,13	57,49	-45,01	-45,41	-162,57	-
Ex 1	48,05	44,93	-30,04	-36,93	-152,93	20,7
6	$g^-G^+t; g^+G^+g^-$					
TEPP	59,75	54,89	-51,39	-178,49	-46,61	-
Ex 1	47,63	49,57	-67,97	-178,46	-68,28	2,4
Ex 2	47,63	47,29	-64,18	-178,46	-37,21	4,7
Ex 3	47,63	52,2	-42,96	-165,51	-35,74	19,2
Ex 4	47,1	52,2	-43,90	-178,49	-41,21	15,9
7	$g^+G^+g^-; tG^-g^+$					
TEPP	54,55	-58,09	70,38	-164,43	49,83	-
Ex 1	52,35	-49,57	67,56	-173,47	43,86	29,2
Ex 2	47,43	-49,57	50,03	-149,86	43,86	2,7
8	$tG^+g^-; tG^-g^+$					
TEPP	58,19	-58,45	-163,71	-171,58	48,39	-
Ex 1	52,35	-49,57	-178,16	-173,47	43,86	8,0
Ex 2	52,35	-49,57	-179,18	-173,47	43,86	5,3
Ex 3	52,35	-49,57	-179,18	-149,86	43,86	2,9
Ex 4	47,43	-49,57	-179,18	-149,86	43,86	21,4
Ex 5	46,67	-49,57	-170,74	-151,68	40,86	11,2
Ex 6	53,26	-54,32	-166,45	-178,59	45,84	0,6
Ex 7	50,01	-53,15	-163,45	-169,09	43,65	28,3
Ex 8	48,05	-53,15	-168,92	-157,35	49,45	10,8
Ex 9	48,05	-46,23	-168,92	-157,35	36,67	20,0

9	$g^-G^+g^+; g^-G^+g^+$					
TEPP	52,47	51,73	-42,42	-39,12	76,71	-
Ex 1	48,05	44,93	-41,88	-36,93	95,52	20,8
10	$g^-G^+g^+; g^-G^-g^+$					
TEPP	57,32	-57,34	-42,73	-63,19	42,73	-
Ex 1	46,67	-49,57	-40,22	-110,7	40,86	23,8
Ex 2	46,67	-49,57	-47,86	-74,53	40,86	3,4
Ex 3	53,26	-53,15	-78,33	-70,6	29,27	7,5

TABELA 26 – Alguns exemplares de conformações encontradas na simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K.

Os resultados totais da avaliação da simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K estão resumidos na TABELA 27:

Ocorrências Glicerol 300 K							
	TEPP	Modelo	Simétrico Modelo	Enant.	Simétrico Enant.	Total	%
1		92		411		503	3,9
2	2	423		1734		2157	16,6
3	8	1500		626		2126	16,4
4	7	314		1721		2035	15,7
5		171		250		421	3,2
6	3	296		267		563	4,3
7		344	273	51		668	5,1
8	5	1270		207		1477	11,8
9		39				39	0,3
10	10	347				347	2,7
11		9		24		33	0,25
12	6	422				422	3,2
13		30				30	0,2
14		55	30			85	0,7
15	1	512				512	3,9
16	9	336		51		387	3,0
17		229				229	1,8
18		9		8		17	0,1

TABELA 27 – Distribuição de população de confôrmeros encontradas na simulação do líquido glicerol à temperatura de 300 K.

Os resultados mostrados na TABELA 27 são inéditos, pelo nosso conhecimento, não havendo na literatura uma distribuição da população de confôrmeros no líquido. Embora CHELLI *et al.*, (2000b) apresentem uma distribuição de população em fase gasosa, obtida com o método de funcional de

densidade (efetuada para simular espectros de infravermelho) que é muito parecida.

As conformações obtidas por TEPPEN *et al.* para o glicerol, com métodos de primeiros princípios, estão apresentadas no apêndice B.

A função distribuição radial de pares apresentada na FIGURA 122 e FIGURA 123 mostra uma alta intensidade dos picos em aproximadamente 1,8 Å para as distâncias entre os átomos de oxigênio e hidrogênio da hidroxila, e em aproximadamente 2,8 Å para a distância entre os dois átomos oxigênio. Estes resultados revelam uma clara evidência da formação de fortes ligações de hidrogênio, pois os átomos envolvidos na sua formação estão muito próximos.

Os resultados obtidos estão em ótimo acordo com os obtidos por CHELLI *et al.*, (1999a), e com o resultado experimental de CHAMPENEY *et al.*(1986) onde ele apresenta uma curva de distribuição radial de pares com um pico muito bem definido em 1,8 Å. Seus resultados também mostram uma oscilação, de três ou mais ordens, na função de distribuição radial até a distância de 20 Å. Apresentando assim evidências de extensa rede de conexões através de ligações de hidrogênio. As medidas foram obtidas com difração de nêutrons no líquido D-glicerol (deuterado) a temperatura de 296 K.

As mesmas conclusões a respeito do comportamento da distribuição radial de pares com a temperatura feitas na seção anterior para o etilenoglicol valem também para o glicerol. Mas aqui corroboradas pelos resultados de SOLTWISCH e STEFFEN (1981) com medidas experimentais de raios-X no líquido glicerol entre 250 e 350 K e de CHAMPENEY *et al.*(1986). Apesar deste último autor ressaltar que a variação na temperatura não muda as relações estruturais no líquido.

As propriedades termodinâmicas obtidas de um modo geral estão satisfatórias. As comparações com os valores experimentais mostram que os resultados estão em razoável concordância. Os valores experimentais correspondem à temperatura de 298 K.

Temperatura	Experim.	300 K	400 K	555 K
Grandezas obtidas pela média				
$\langle \rho \rangle / g . cm^{-3}$	1,2613	1,18339	1,08515	0,92575
$\langle V_M \rangle / cm^3 mol^{-1}$	73,01	77,82513	84,86974	99,48591
$\langle I \rangle / kcal mol^{-1}$	-	-19.5607	-16.6188	-12.8412
$\langle E_T \rangle / kcal mol^{-1}$	-	-1.7862	8.9073	24.7827
$\langle E_C \rangle / kcal mol^{-1}$	-	12.5130	16.6838	23.1493
$\langle E_P \rangle / kcal mol^{-1}$	-	-14.2992	-7.7766	1,6456
$\langle \Delta H_{vap} \rangle / kcal mol^{-1}$	18,19	20,16	17,41	13,94
Grandezas obtidas pela flutuação da média				
$C_p / cal K^{-1} mol^{-1}$	53,26	79,89	26,40	17,27
$\alpha_p (10^{-3}) / K^{-1}$	0,494	1,7602	0,4217	0,3164
$\kappa_T (10^{-5}) / atm^{-1}$	2,48	$14,54 \cdot 10^{-3}$	$7,63 \cdot 10^{-3}$	$11,6 \cdot 10^{-3}$

TABELA 28 – Comparação entre propriedades termodinâmicas calculadas para o glicerol a partir da simulação do seu líquido nas temperaturas de 300 K, 400 K e 555 K, e entre valores experimentais a 298 K.

A densidade obtida, à temperatura de 300 K, está próxima do valor experimental à temperatura ambiente (298 K), com erro de 6,2 %. O calor de vaporização está subestimado em 10,8 %.

A capacidade calorífica apresenta o maior erro, com 43 % menor, porém ainda dentro da mesma ordem de grandeza. Porém, dentro da mesma ordem de grandeza. O mesmo acontece para o coeficiente de expansão isobárica, α_p , e novamente a compressibilidade isotérmica, κ_T , é o pior resultado com três ordens de grandeza.

O trabalho de CHELLI *et al.*, realizado com dinâmica molecular, apresenta uma única propriedade termodinâmica, o calor de vaporização, com valor subestimado de $\Delta H_{vap} = 17,4 kcal / mol$, e erro de 4,1 % .

7 - Conclusões e Perspectivas Futuras

Os objetivos propostos no início deste trabalho, o qual eram, estudar a dinâmica conformacional de moléculas de Etilenoglicol e Glicerol no estado líquido e em função da temperatura, foram atingidos. Resultados estruturais e termodinâmicos foram obtidos e compararam-se, em geral, muito bem com outros dados teóricos e experimentais da literatura. Em particular, dados obtidos para a densidade, calor de vaporização e capacidade calorífica, estão em ótimo acordo com dados experimentais disponíveis. Esta concordância indica a qualidade do campo de força utilizado para representar as interações intermoleculares. Dados obtidos para o coeficiente de expansão isobárica estão em acordo razoável com os dados experimentais disponíveis. Porém, dados obtidos para a compressibilidade isotérmica estão em desacordo com os resultados experimentais disponíveis. Mas, deve-se ressaltar que estas grandezas são calculadas com a teoria das flutuações, e em geral a convergência nestes casos é muito lenta. A literatura aponta que a obtenção da ordem de grandeza correta para o resultado pode ser considerado um sucesso do modelo. No presente caso, situação semelhante é obtida para coeficiente de expansão isobárica.

Foram apresentadas informações estruturais inéditas para o comportamento dinâmico da estrutura molecular na fase líquida e em função da temperatura. Avaliações do comportamento de diversos ângulos diédricos em função do tempo mostram quais conjuntos de átomos conferem rigidez à estrutura molecular. Em geral, observou-se que ângulos diédricos formados por O-C-C-O conferem uma certa estabilidade à estrutura molecular, uma vez que estes átomos permanecem longo período de tempo oscilando em torno de um ângulo de equilíbrio. Em geral, observou-se para este conjunto de átomos preferências para conformações g^+ e g^- . Ângulos diédricos formados pelo conjunto de átomos H-O-C-C, e geral, apresentam um comportamento dinâmico com oscilações entre conformações g^+ , trans e g^- em curtos intervalos de tempo. Estas oscilações permitem inferir que a posição do ângulo diédrico é fortemente influenciada pela realização de ligações de hidrogênio com moléculas da vizinhança. Ao contrário dos ângulos diédricos formados somente por átomos pesados, estas oscilações são fortemente dependentes da temperatura. Estes resultados permitem uma análise do comportamento de ligações de hidrogênio em função do meio e da temperatura.

As funções de distribuição radial de pares obtidas mostram inequivocamente a formação de uma extensa rede de conexões através de ligações de hidrogênio. Os resultados obtidos concordam muito bem, tanto com resultados teóricos, quanto com experimentais disponíveis.

A avaliação geral dos resultados produzidos mostra que estes são muito satisfatórios. Caber ressaltar que os dados estatísticos apresentados para o comportamento estrutural da molécula no líquido foram obtidos analisando-se a

trajetória de uma única molécula escolhida arbitrariamente na caixa de simulação. Dado a isotropia do sistema, esta estatística pode ser refinada aumentando-se o número de trajetórias no cálculo de algumas médias. Ressalta-se que as trajetórias calculadas estão armazenadas em disco, podendo então ser acessadas para o complemento das análises efetuadas, bem como para a inclusão de aspectos não abordados no texto atual.

Um aspecto importante a ser ressaltado refere-se ao comportamento da energia total em função da temperatura. Os dados obtidos para a energia potencial, que descreve a coesão intermolecular, estão em acordo qualitativo e quantitativo com dados experimentais e teóricos disponíveis. Logo, infere-se que o campo de força representa adequadamente a interação intermolecular a diferentes temperaturas. Entretanto, para temperaturas mais altas, foram obtidos valores positivos para a energia total, indicando um crescimento acentuado da energia cinética. Estes dados podem indicar um comportamento inadequado da energia cinética de átomos ou grupos de átomos na estrutura molecular. Esta observação remete à necessidade de novos estudos para avaliar a adequação das diferentes superfícies de energia para movimentos intramoleculares nestes líquidos. Entretanto, esta falha deve ser relevada, tendo-se em conta que, em geral, parâmetros do campo de força são otimizados para a reprodução de dados em uma pequena faixa de temperaturas.

Estudos futuros serão realizados para melhorar a estatística dos dados apresentados neste trabalho, incluindo novas trajetórias. Além destes, também serão realizados cálculos para o comportamento estrutural de peptídeos dissolvidos em etilenoglicol, em face da sua utilização como solvente em experimentos com ressonância nuclear magnética.

Apêndice A

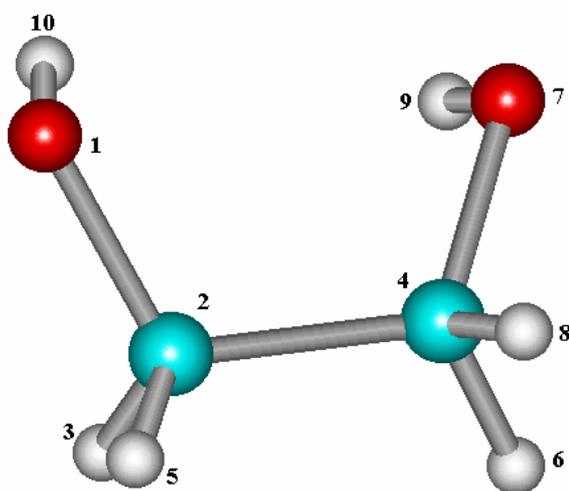


FIGURA A1 - Representação da molécula de etilenoglicol com a numeração dos átomos adotada neste trabalho.

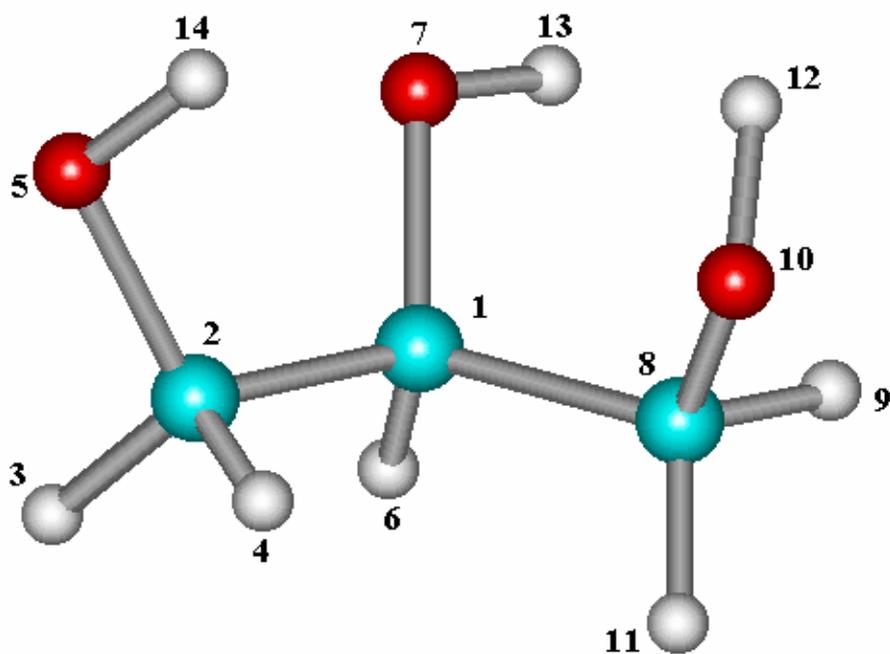


FIGURA A2 - Representação da molécula de glicerol com a numeração dos átomos adotada neste trabalho.

Apêndice B

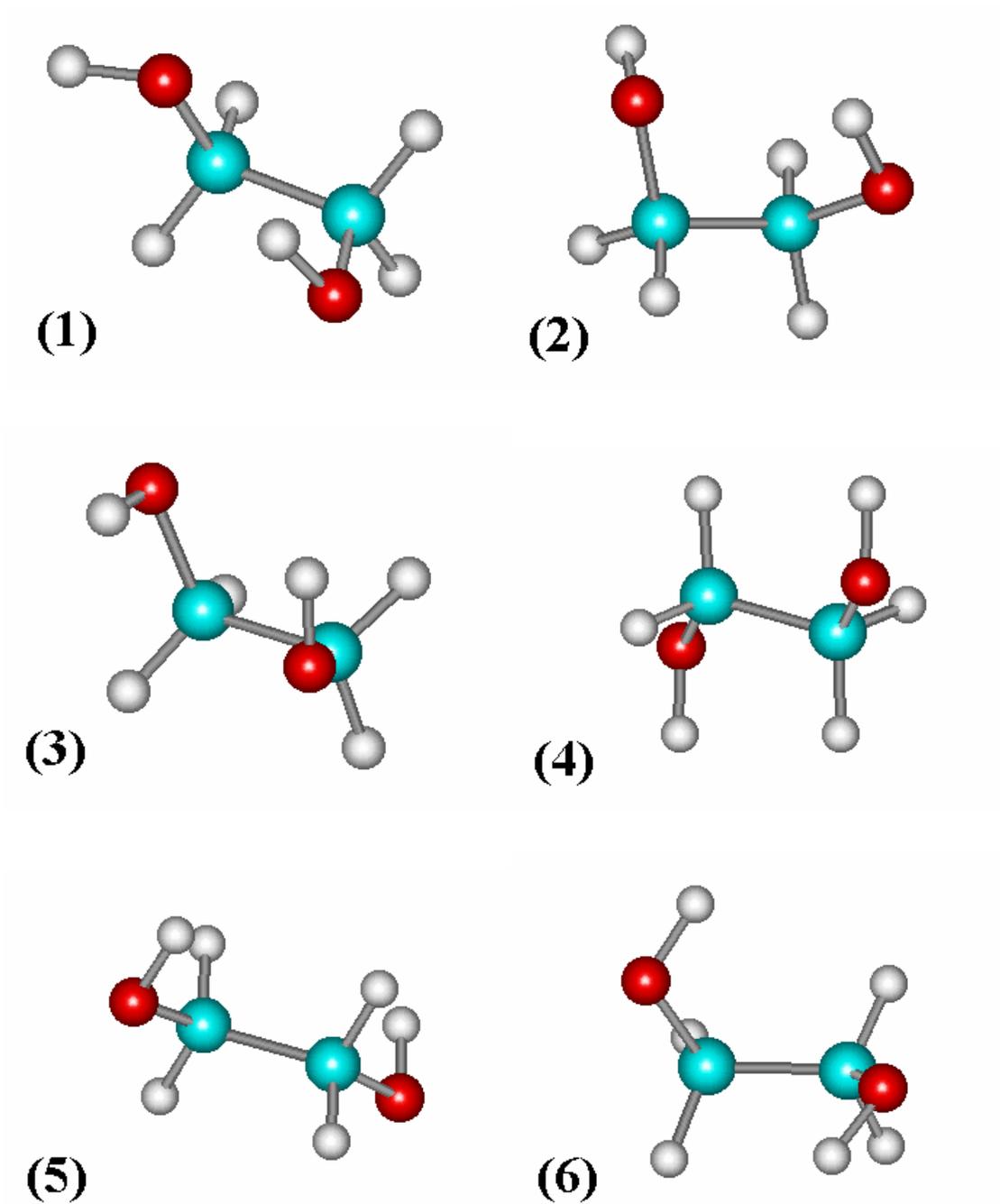


FIGURA B1 - As seis conformações de menor energia obtidas por TEPPEN *et al.* para o etilenoglicol, utilizando métodos de primeiros princípios.

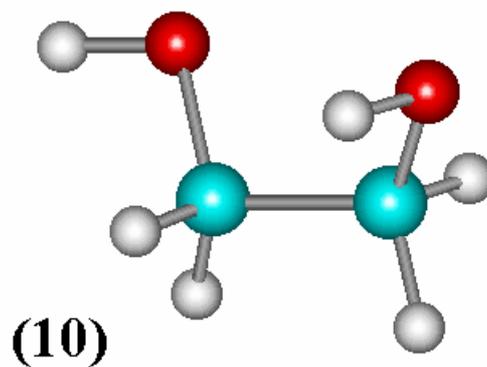
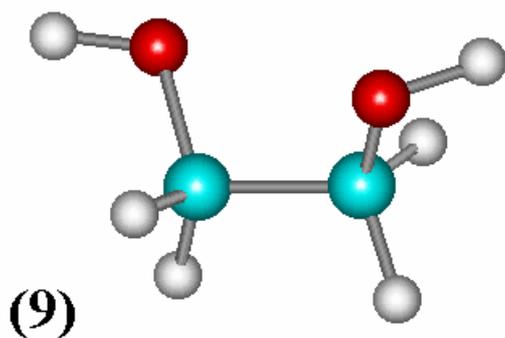
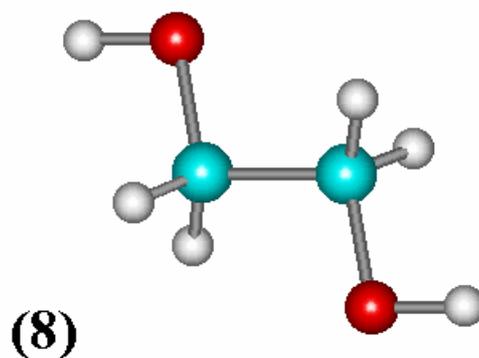
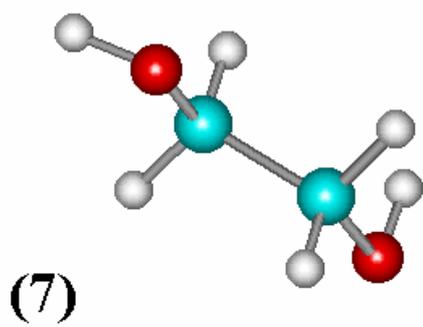


FIGURA B2 - As quatro últimas, em termos de energia, conformações obtidas por TEPPEN *et al.* para o etilenoglicol, com métodos de primeiros princípios

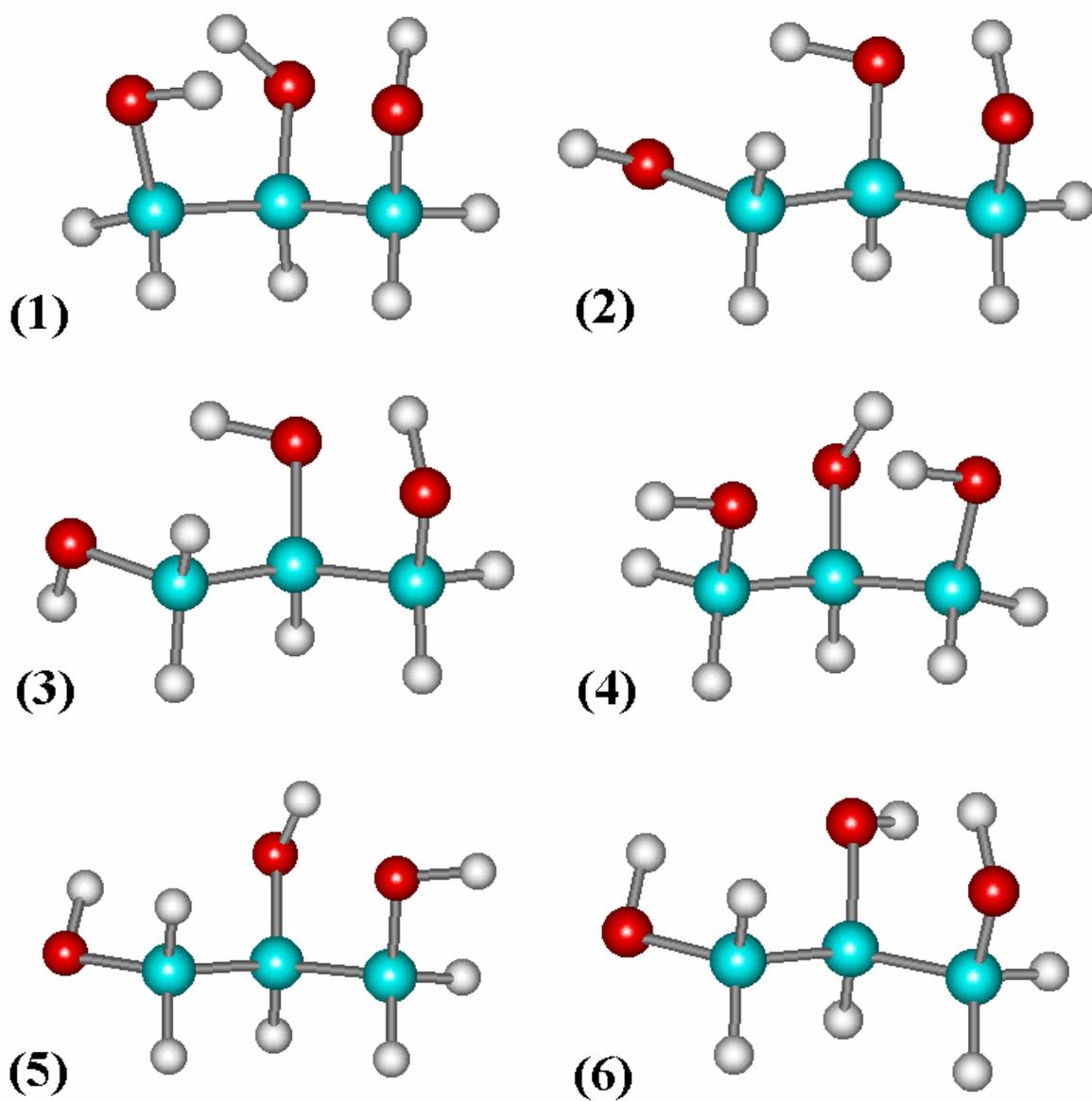


FIGURA B3 - As seis conformações de menor energia obtidas por TEPPEN *et al.* para o glicerol, utilizando métodos de primeiros princípios.

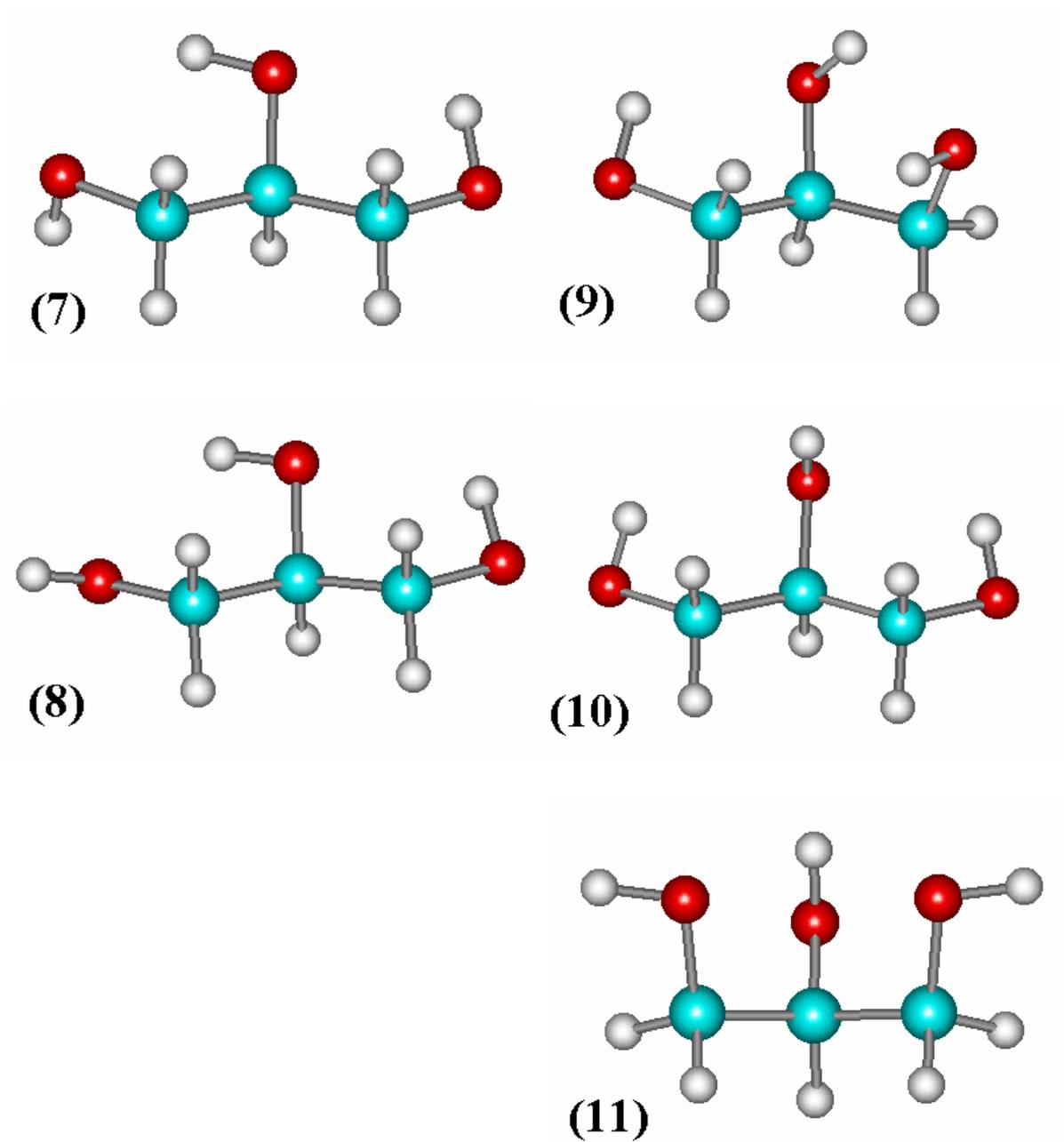


FIGURA B4 - As cinco últimas, em termos de energia, conformações obtidas por TEPPEN *et al.* para o glicerol, com métodos de primeiros princípios

Apêndice C

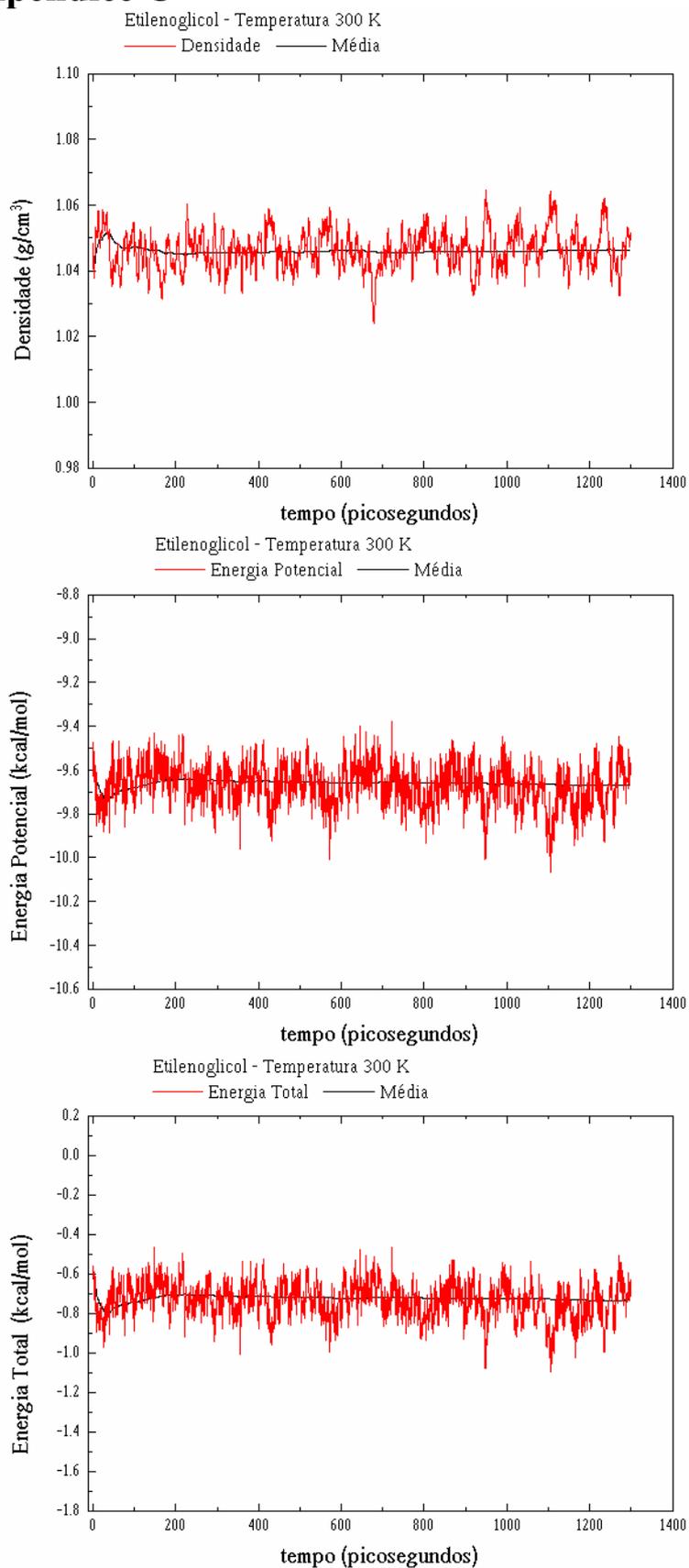


FIGURA C1 - Convergência das propriedades físico-químicas para a simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 300 K.

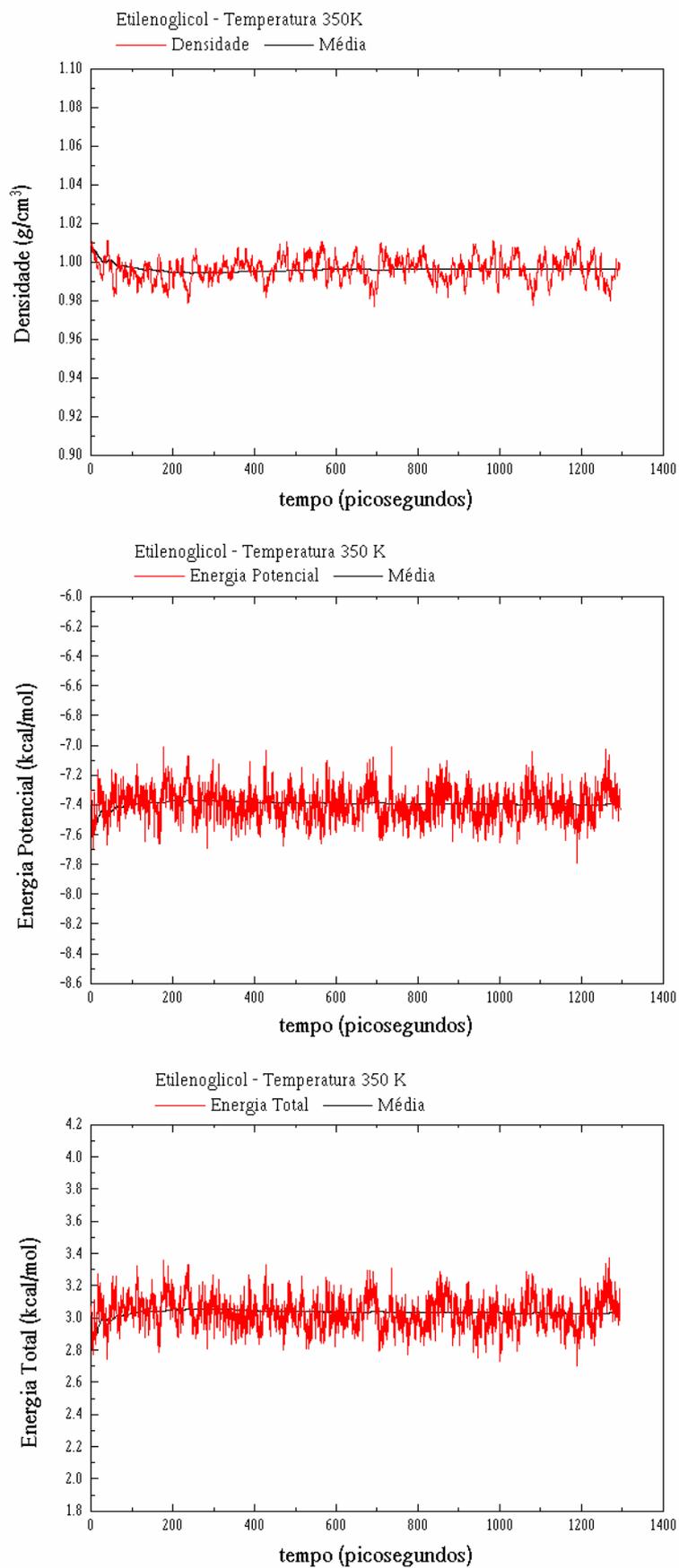


FIGURA C2 - Convergência das propriedades físico-químicas para a simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 350 K.

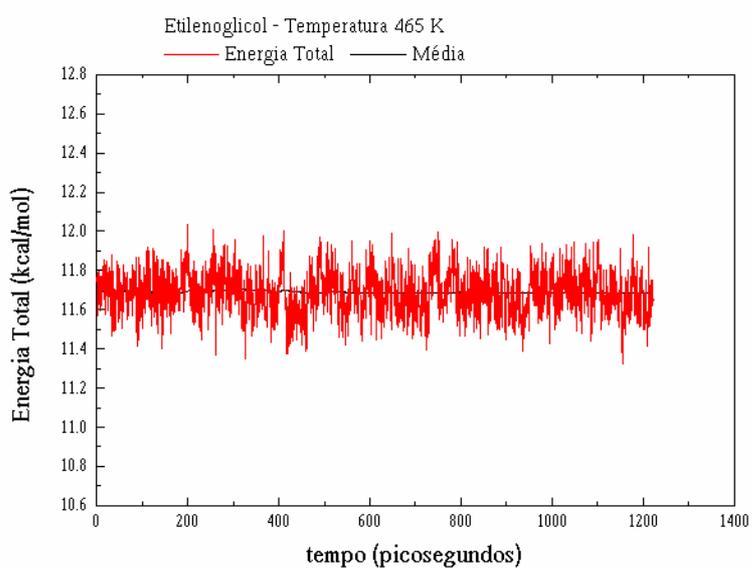
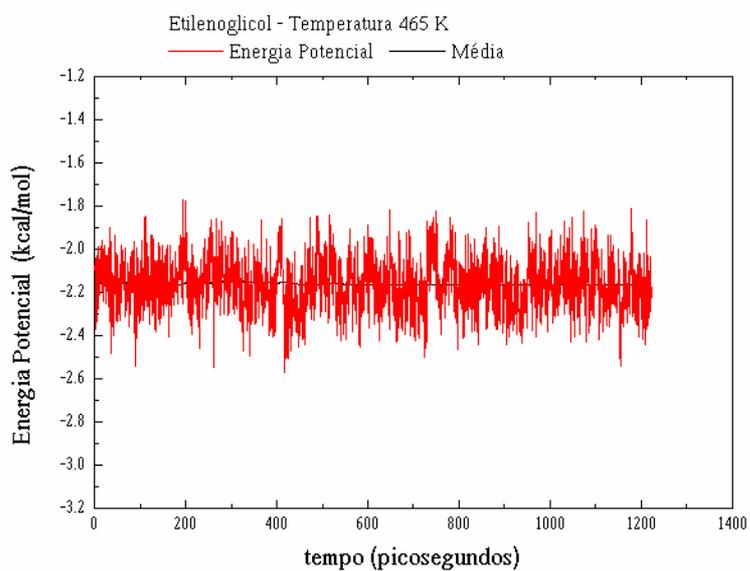
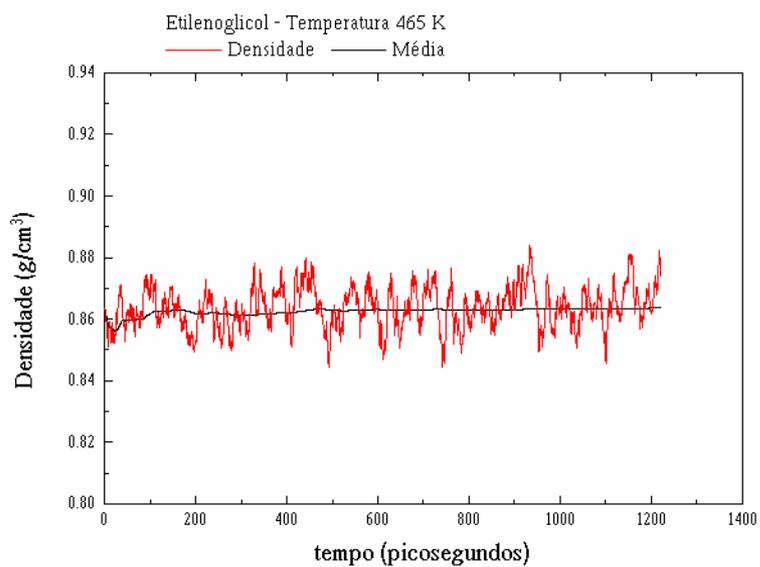


FIGURA C3 - Convergência das propriedades físico-químicas para a simulação do líquido etilenoglicol à temperatura de 465 K.

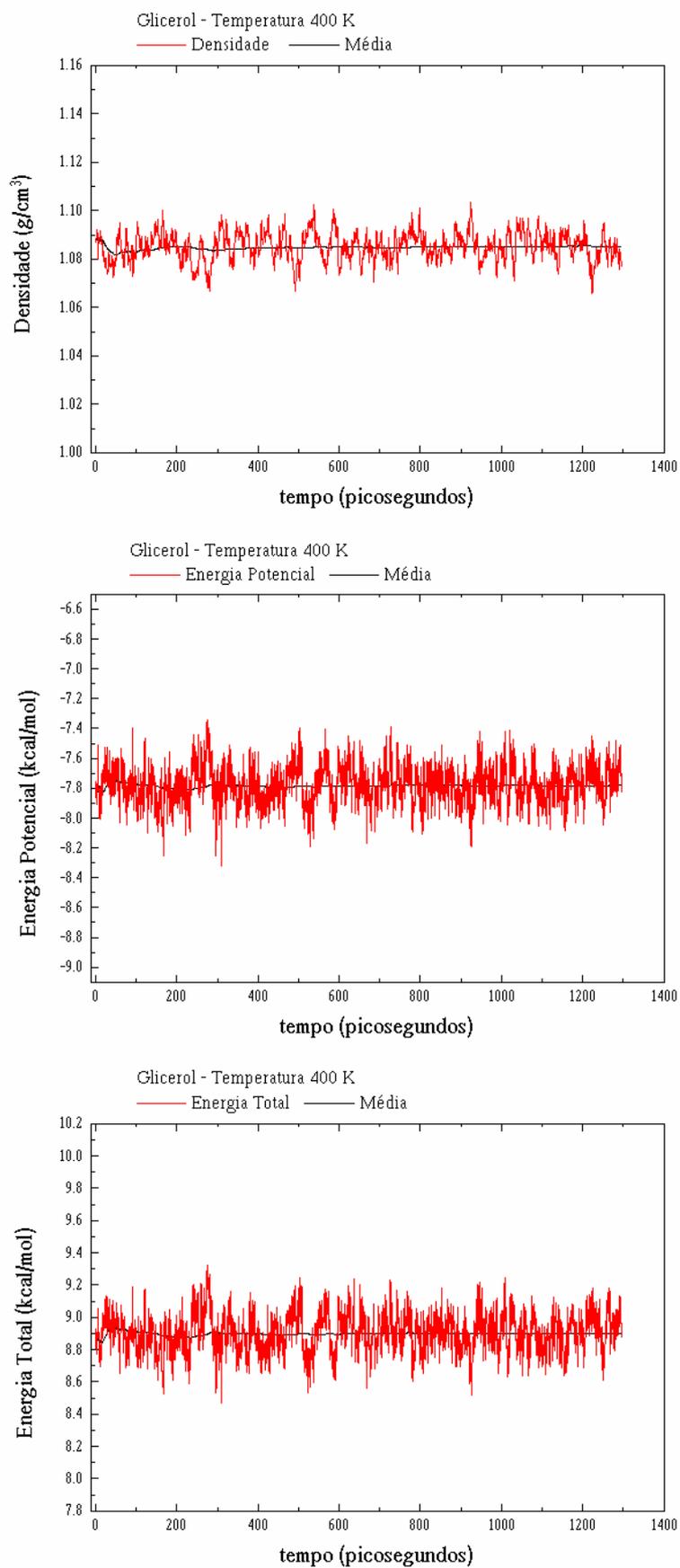


FIGURA C4 - Convergência das propriedades físico-químicas para a simulação do líquido glicerol à temperatura de 400 K.

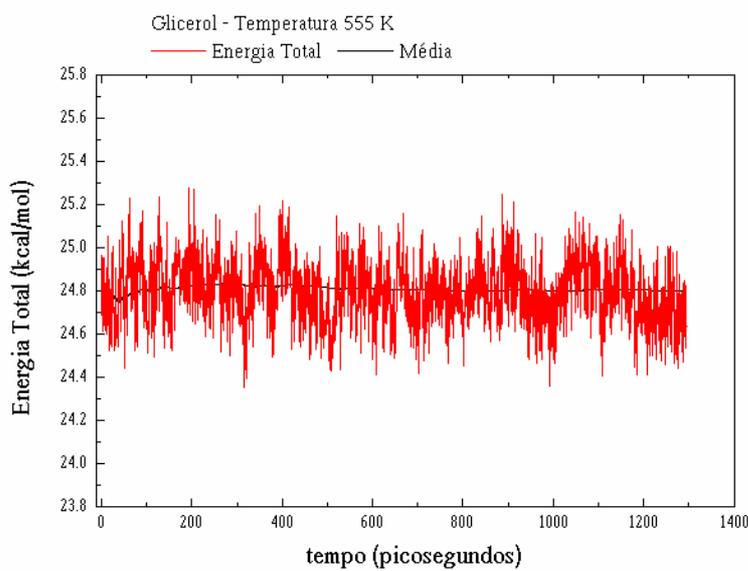
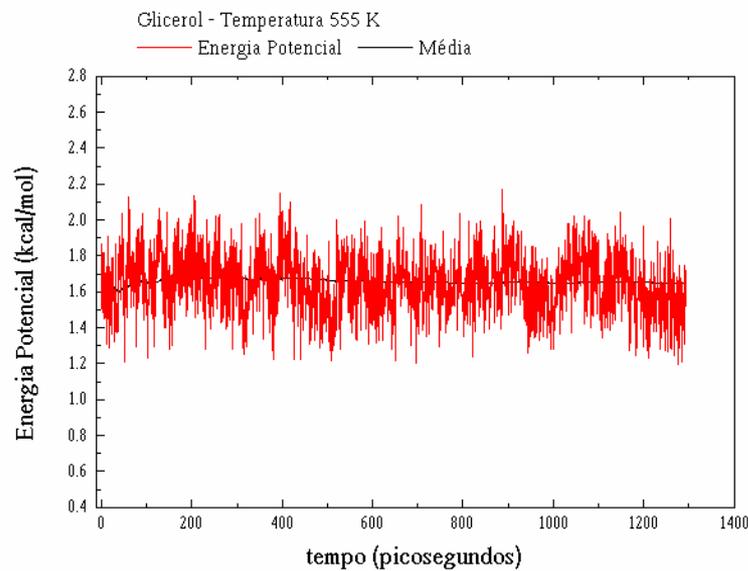
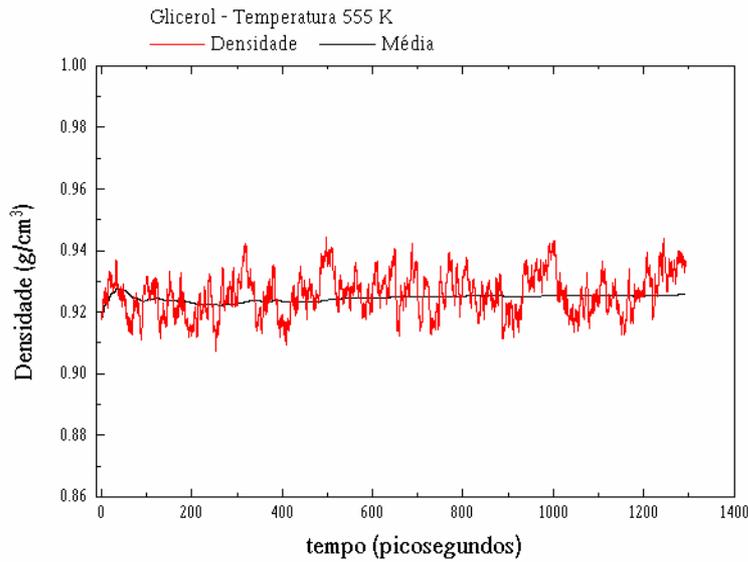


FIGURA C5 - Convergência das propriedades físico-químicas para a simulação do líquido glicerol à temperatura de 555 K.

Referências Bibliográficas

1. ALAGONA, G. & GHIO, C. "Conformational properties of ethanediol in aqueous solution as described by the continuous model of the solvent". *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 254: 287, 1992.
2. ALDER, B. J. & WAINWRIGHT, T. E. "Phase Transition for a Hard Sphere System". *J. Chem. Phys.*, 27: 1208, 1957.
3. ALDER, B. J. & WAINWRIGHT, T. E. "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method". *J. Chem. Phys.*, 31: 459, 1959.
4. ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. J. "*Computer Simulation Liquids*". Clarendon, Oxford, 1987.
5. ALSENOY, C van; DEN ENDEN, L. van & SCHÄFER, L. "Ab Initio studies of structural features not easily amenable to experiment Part 31. Conformational analysis and molecular structures of ethylene glycol". *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 108: 121, 1984.
6. ALSENOY, C van; KLIMKOWSKI, V. J.; EWBANK, J. D. & SCHÄFER, L. "Ab Initio studies of structural features not easily amenable to experiment Part 41. Molecular geometries of hydrogen-bonded six-membered ring structures of glycerol". *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 121: 153, 1985.
7. ALVARENGA, M.; BRAZ FILHO, R.; BROCKSON, T.; GOTTLIEB, O. R.; OLIVATO, P. R. & RIVEROS, J. M. "*Química Orgânica, Volume 2*". Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1977.
8. ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 5^a ed., Oxford, 1994.
9. BAKÓ, I.; GRÓSZ, T.; PÁLINKÁ, G.; BELLISSENT-FUNEL, M. C. "Ethylene glycol dimers in the liquid phase: A study by x-ray and neutron diffraction". *J. Chem. Phys.*, 118: 3215, 2003.
10. BARLETTE, V. E. *Estudo de Líquidos Puros, Misturas Binárias e Soluções utilizando o Método de Monte Carlo*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física – UFScar, 1996. Tese de doutorado, 97 p.
11. BASTIANSEN, O. "Intra-Molecular Hydrogen Bonds in Ethylene Glycol, Glycerol, and Ethylene Chlorohydrin". *Acta Chem. Scand.* 3: 415, 1949.
12. BENJAMIN, I.; WILSON, M. & POHORILLE, A. "Scattering of Ne from the liquid-vapor interface of glycerol: A molecular dynamics study". *J. Chem. Phys.*, 100: 6500, 1994.
13. BLACKMORE, P. F.; WILLIAMS, J. F. & CLARK, M. G. . *J. Chem. Educ.*, 50: 55, 1973.
14. BÖHMER, R. & HINZE, G. "Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuteron nuclear magnetic resonance spectroscopy". *J. Chem. Phys.*, 109: 241, 1998.
15. BROOKS, B. R.; BRUCOLERI, R. E.; OLAFSON, B. D.; SLATER, D. J.; SWAMINATHAN, S.; KARPLUS, M. ; *J. Comput. Chem.* 4: 187, 1983.
16. BURKERT, U. & ALLINGER, N. L. "Molecular Mechanics". *American Chemical Society: Washington, DC* (1982).

17. CABRAL, B. J. C.; ALBUQUERQUE, L. M. P. C. & FERNANDES, F. M. S. S. "Ab initio study of the conformational equilibrium of ethylene glycol". *Theor. Chim. Acta*, 78: 271, 1991.
18. CALLAM, C. S.; SINGER, S. J.; LOWARY, T. L. & HADAD, C. M. "Computational Analysis of the Potential Energy Surfaces of Glycerol in the Gas and Aqueous Phases: Effects of Level of Theory, Basis Set, and solvation on Strongly Intramolecularly Hydrogen-Bonded Systems". *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 11743, 2001.
19. CARPENTER, M. R.; DAVIES, D. B. & MATHESON, A. J. . *J. Chem. Phys.*, 46: 2451, 1967.
20. CHAMPENEY, D. C. , JOARDER, R. N., DORE, J. C. . "Structural studies of liquid D-glycerol by neutron diffraction". *Mol. Phys.* 58: 337, 1986.
21. CHAMPENEY, D. C. & KADDOUR, F. O. . *Mol. Phys.*, 52: 509, 1984.
22. CHELLI, R.; PROCACCI, P.; CARDINI, G.; DELLA VALLE, R. G. & CALIFANO, S. "Glycerol Condensed Phases Part I. A Molecular Dynamics Study". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1: 871, 1999.
23. CHELLI, R.; PROCACCI, P.; CARDINI, G.; CALIFANO, S. "Glycerol Condensed Phases Part II. A Molecular Dynamics Study of the Conformation Structure and Hydrogen Bonding". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1: 879, 1999.
24. CHELLI, R.; GERVASIO, F. L.; GELLINI, C.; PROCACCI, P.; CARDINI, G. & SCHETTINO, V. "Density Functional Calculation of Structural and Vibrational Properties of Glycerol". *J. Phys. Chem. A* 104: 5351, 2000.
25. CHELLI, R.; GERVASIO, F. L.; GELLINI, C.; PROCACCI, P.; CARDINI, G. & SCHETTINO, V. "Conformational Distribution of Gas-phase Glycerol". *J. Phys. Chem. A* 104: 11220, 2000.
26. CHIDICHIMO, G.; IMBARDELLI, D.; LONGERI, M. & SAUPE, A. "Conformational of Ethylene Glycol Dissolved in a Nematic-Lyotropic solution : an N.M.R. analysis". *Molecular Phys.*, 65: 1143, 1988.
27. CLARK, M.; CRAMER, R. D.; OPPENBOSCH, N. van ; *J. Comput. Chem.* 10: 982, 1989.
28. COOK, R. L.; KING Jr., H. E.; HERBST, C. A. & HERSCHBACH D. R. "Pressure and temperature dependent viscosity of two glass forming liquids: Glycerol and dibutyl phthalate". *J. Chem. Phys.*, 100: 5178, 1994.
29. CORNELL, W. D.; CIEPLAK, P.; BAYLY, C. I.; GOULD, I. R.; MERZ Jr., K. M.; FERGUSON, D. M.; SPELLMEYER, D. C.; FOX, T.; CALDWELL, J. W. & KOLLMAN, P. A. "A Second Generation Force Field for the Simulations of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules". *J. Amer. Chem. Soc.*, 117: 5179, 1995.
30. DAVIES, D. B.; MATHESON, A. J. & GLOVER, G. M. . *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 69: 305, 1973.
31. DAWIDOWSKI, J.; BERMEJO, F. J.; FAYOS, R.; PEREA, R. F.; BENNINGTON; S. M. & CRIADO, A. "Coherent neutron scattering response from glassy glycerol". *Phys. Review E*, 53: 5079, 1996.

32. De MARÉ, G. R.; YURII, N. P. & ABRAMENKOV, A. V. "Effect of Molecular Geometry Relaxation on the Potential Energy Function of Internal Rotation". *J. Phys. Chem.*, 96: 2111, 1992.
33. DEN ENDEN, L. van; ALSENOY, C. van; SCARSDALE, J. N. & SCHÄFER, L. "Ab Initio studies of structural features not easily amenable to experiment Part 26. Conformational analysis and study of the self-induced molecular asymmetry of glycerol". *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 104: 471, 1983.
34. EISBERG, R. & RESNICK, R. *Física Quântica*. 4a ed. Rio de Janeiro, Editora Campus LTDA., 1986.
35. ERCOLESSI, F. *A molecular dynamics primer*. Trieste, Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, 1997. (<http://www.sissa.it/furio/>)
36. GARAWI, M. & DORE, J. C. "Structural studies of liquid D-glycerol II. Molecular conformation and long range correlations". *Mol. Phys.* 62: 475, 1987.
37. GARBUJO, F. L. L. *Estudo da estrutura de líquidos via simulação computacional*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFScar, 1996. Dissertação de mestrado, 152 p.
38. GRUBBS, W. T. & MacPHAIL, R. A. "Dynamics in supercooled glycerol by high resolution stimulated Brillouin gain spectroscopy". *J. Chem. Phys.*, 100: 2561, 1994.
39. GUÀRDIA, E.; MARTÍ, J.; PADRÓ, J. A.; SAIZ L. & KOMOLKIN, A. V. "Dynamics in hydrogen bonded liquids: water and alcohols". *Journal of Molecular Liquids*, 96-97: 3, 2002.
40. GUNSTEREN, W. F. van; *Molecular dynamics and stochastic dynamics simulation: A primer, Computer Simulation of Biomolecular System: Theoretical e experimental Applications*, Vol. 2, pp 3-36. Escon Science Publisher B. V. 1993.
41. GUNSTEREN, W. F. van; BERENDSEN, H. J. C. ; *Groningen Molecular Simulations (GROMOS) Library Manual*; Biomos: Groningen, 1987.
42. *Handbook of Chemistry and Physics* WEAST, R. C.. 56th edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1975-1976.
43. HANSEN, J. P. & McDONALD, I. R. *Theory of Simple Liquids*. London, Academic Press, 1986.
44. HEERMANN, D. W. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1986.
45. HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. v.R. & POPLE, J. A. *Ab Initio Molecular Theory*. Wiley-Interscience, 1986.
46. HILL, T. E. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover, New York, 1986.
47. HOOK, A. V. *Crystallization Theory and Practice*. Reinhold Press, New York, 1961.

48. JEONG, Y. H.; NAGEL, S. R. & BHATTACHARYA, S. "Ultrasonic investigation of the glass transition in glycerol". *Phys. Review A*, 34: 602, 1986.
49. JORGENSEN, W. L. & McDONALD, N. A. "Development of an all-atom force field for heterocycles. Properties of liquid pyridine and diazenes". *J. of Molecular Structure*, 424: 145, 1998.
50. JORGENSEN, W. L. & TIRADO-RIVES, J. "The OPLS Potential Functions for Proteins. Energy Minimizations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin". *J. Amer. Chem. Soc.*, 110: 1657, 1988.
51. JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S. & TIRADO-RIVES, J. "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids". *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 11225, 1996.
52. KAMINSKI, G.; DUFFY, E. M.; MATSUI, T.; JORGENSEN, W. L. *J. Phys. Chem.*, 98: 13077, 1994.
53. KIRILLOV, S. A.; PEROVA, T. S.; NIELSEN, O. F.; PRAESTGAARD, E.; RASMUSSEN, U.; KOLOMIYETS, T. M.; VOYIATZIS, G. A.; ANASTASIADIS, S. H. "Fitting the low-frequency Raman spectra to boson peak models: glycerol, triacetin and polystyrene". *J. Mol. Struct.*, 479: 271, 1999.
54. KITTEL, C. *Elementary Statistical Physics 2^a* ed John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.
55. KOHLRAUSCH, K. W. F. & KÖPPL, F. *Monatsh.*, 65: 185, 1935.
56. KOJIMA, S. "Low-frequency Raman investigation of the liquid-glass transition in glycerol". *Phys. Review B*, 47: 2924, 1993.
57. KONINGSVELD, H. van ; *Rec. Trav. Chim.*, 87: 243, 1968.
58. KRISTIANSEN, PER-E.; MARSTOKK, K.-M. & MØLLENDAL, H. "Microwave Spectrum of HOCH₂CD₂OH, and the Assignment of a Second Hydrogen-Bonded Conformation of Ethylene Glycol". *Acta Chemica Scandinavica A*, 41: 403, 1987.
59. LEACH, A. R. "Molecular Modeling Principles and Applications" Addison Wesley Longman Limited, Edinburgh Gate, 1996.
60. MACCAFERRI, G.; CAMINATI, W. & FAVERO, P. G. "Free jet investigation of the rotational spectrum of glycerol". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93: 4115, 1997.
61. MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. & JORGENSEN, W. L. "A Comprehensive Study of the Rotational Energy Profiles of Organic Systems by *Ab Initio* MO Theory, Forming a Basis for Peptide Torsional Parameters". *J. of Computational Chem.*, 16: 984, 1995.
62. MENON, N. & NAGEL, S. R. "Evidence for a Divergent Susceptibility at the Glass Transition". *Phys. Review Let.*, 74: 1230, 1995.
63. METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSEMBLUTH, M. N.; TELLER, A. H. & TELLER, E. "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines". *J. Chem. Phys.*, 21: 1087, 1953.

64. MOMANY, F. A.; KLIMKOWSKI, V. J. & SCHÄFER, L. "On the Use of Conformationally Dependent Geometry Trends from *Ab Initio* Dipeptide Studies to Refine Potentials for the Empirical Force Field CHARMM". *J. Comp. Chem.*, 11: 654, 1990.
65. MOOIJ, W. T. M.; EIJK, B. P. van & KROON, J. "Ab Initio Crystal Structure Predictions for Flexible Hydrogen-Bonded Molecules". *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 3500, 2000.
66. MURCKO, M. A. & DIPOLA, R. A. "Ab Initio Molecular Orbital Conformational Analysis of Prototypical Organic Systems. 1. Ethylene Glycol and 1,2-Dimethoxyethane". *J. Am. Chem. Soc.* 114: 10010, 1992.
67. NAGY, P. I.; DUNN III, W. J.; ALAGONA, G. & GHIO, C. "Theoretical Calculations on 1,2-Ethandiol. Gauche-Trans Equilibrium in Gas-Phase and Aqueous Solution". *J. Am. Chem. Soc.* 113: 6719, 1991.
68. NAGY, P. I.; DUNN III, W. J.; ALAGONA, G. & GHIO, C. "Theoretical Calculations on 1,2-Ethandiol. 2. Equilibrium of the Gauche Conformers with and without an Intramolecular Hydrogen Bond in Aqueous Solution". *J. Am. Chem. Soc.* 114: 4752, 1992.
69. PADRÓ, J. A.; SAIZ, L. & GUÀRDIA, E. "Hydrogen Bonding in liquid alcohols: A Computer Simulation Study". *J. Mol. Struct.* 416: 243, 1997.
70. PARK, C. G. & TASUMI, M. "Reinvestigation of Infrared-Induced Conformational Isomerizations of 1,2-Ethandiol in Low-Temperature Ar Matrices and Reverse Reaction in the Dark". *J. Phys. Chem.* 95: 2757, 1991.
71. PEROVA, T. S.; CHRISTENSEN, D. R.; RASMUSSEN, U.; VIJ, J. K.; NIELSEN, O. F. "Far-infrared spectra of highly viscous liquids: glycerol and triacetin glycerol triacetate". *Vibrational Spectroscopy*, 18: 149, 1998.
72. PROCACCI, P.; DARDEN, T. A.; PACI, E. & MARCHI, M. . *J. Comput. Chem.*, 18: 1848, 1997.
73. RADOM, L.; HEHRE, W. J. & POPLE, J. A. "Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. VII. A Systematic Study of Energies, Conformations, and Bond Interactions". *J. Am. Chem. Soc.* 93: 289, 1971.
74. RADOM, L.; HEHRE, W. J. & POPLE, J. A. "Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. XIII. Fourier Component Analysis of Internal Rotation Potential Functions in Saturated Molecules". *J. Am. Chem. Soc.* 94: 2371, 1972.
75. RADOM, L.; LATHAN, W. A.; HEHRE, W. J. & POPLE, J. A. "Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. XVII. Internal Rotation in 1,2-Disubstituted Ethanes". *J. Amer. Chem. Soc.*, 95: 693, 1973.
76. RAJESWARI, M. & RAYCHAUDHURI, A. K. "Specific-heat measurements during cooling through the glass-transition region". *Phys. Review B*, 47: 3036, 1993.
77. REIF, F., "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", McGraw-Hill Internationals Editions, Singapore, 1985.

78. RIZZO, R. C. & JORGENSEN, W. L. "OPLS All-Atom Model for Amines: Resolution of the Amine Hydration Problem". *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 4827, 1999.
79. ROOT, L. J. & STILLINGER, F. H. "Short-range order in glycerol. A molecular dynamics study". *J. Chem. Phys.*, 90: 1200, 1989.
80. ROOT, L. J. & STILLINGER, F. H. "Molecular-dynamics computer simulation applied to nonphotochemical hole-burning processes: Resorufin in glycerol". *Phys. Review B*, 41: 2348, 1990.
81. ROOT, L. J. & BERNE, B. J. "Effect of pressure on hydrogen bonding in glycerol: A molecular dynamics investigation". *J. Chem. Phys.*, 107: 4350, 1997.
82. SAKSENA, B. D. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 10: 333, 1939.
83. SIAM, K.; NEWTON, S. Q.; SCHÄFER, L. "Ab Initio studies of structural features not easily amenable to experiment Part 73. Structure-conformation relations in some substituted ethane derivatives". *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 236: 1, 1991.
84. SOLTWISCH, M. & STEFFEN, B. "The x-ray structure factor of liquid glycerol". *Zeitschrift Fur Naturforschung Section A-A J. of Phys. Scien.* 36: 1045, 1981.
85. TAKEUCHI, H. & TASUMI, M. "Infrared-induced Conformational Isomerization of Ethylene Glycol in a Low-Temperature Argon Matrix". *Chem. Phys.*, 77: 21, 1983.
86. TEPPEN, B. J.; MILLER, D. M.; CAO, M.; FREY, R. F.; NEWTON, S. Q.; MOMANY, F. A.; RAMEK, M. & SCHÄFER, L. "Investigation of electron correlation effects on molecular geometries". *J. of Molecular Structure*, 311: 9, 1994.
87. TEPPEN, B. J.; CAO, M.; FREY, R. F.; ALSENOY, C. van; MILLER D. M. & SCHÄFER, L. "An investigation into intramolecular hydrogen bonding: impact of basis set and electron correlation on the ab initio conformational analysis of 1,2-ethanediol and 1,2,3-propanetriol". *J. of Molecular Structure*, 314: 169, 1994.
88. *Tinker Software Tools for Molecular Design* Version 4.0, PONDER, J. W. 2003.
89. TUCKERMAN, M.; BERNE, B. J. & MARTYNA, G. J. "Reversible multiple time scale molecular dynamics". *J. Chem. Phys.*, 97: 1990, 1992.
90. VENUTI, V.; CRUPI, V.; GALLI, G.; MAJOLINO, D. & MIGLIARDO, P. "Diffusional and vibrational dynamics of confined ethylene glycol and homologous systems: a light and neutron scattering investigation". *J. Mol. Struct.*, 615: 83, 2002.
91. WEINER, S. J.; KOLLMAN, P. A.; CASE, D. A.; SINGH, U. C.; GHIO, C.; ALAGONA, G.; PROFETA, S., Jr.; WEINER, P. ; *J. Am. Chem. Soc.* 106: 765, 1984.
92. WEINER, S. J.; KOLLMAN, P. A.; NGUYEN, D. T.; CASE, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* 7: 230, 1986.

93. WIBERG, K. B.; HADAD, C. M.; LePAGE, T. J.; BRENEMAN, C. M. & FRISCH, M. J. "Analysis of the Effect of Electron Correlation on Charge Density Distributions". *J. Phys. Chem.*, 96: 671, 1992.
94. WUTTKE, J.; PETRY, W. & POUGET, S. "Structural relaxation in viscous glycerol: Coherent neutron scattering". *J. Chem. Phys.* 105: 5177, 1996.
95. WUTTKE, J.; HERNANDEZ, J.; LI, G.; CODDEMS, G.; CUMMINS, H. Z.; FUJARA, F.; PETRY, W. & SILLESCU, H. "Neutron and Light Scattering Study of Supercooled Glycerol". *Phys. Review Let.*, 72: 3052, 1994.
96. ZANH, C. T. *Phys. Z.*, 33: 525, 1932.
97. ZEMANSKY, M. W. *Calor e Termodinâmica* 5^a ed., Edi. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1978.