

# Controle da Adiabaticidade Quântica da Simulação por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello da Molécula do Dimetilcarbonato

Antonio S. N. Aguiar & Solemar S. Oliveira

A dinâmica molecular de Car-Parrinello é uma ferramenta que vem sendo aplicada com grande frequência, uma vez que ela realiza simulações de sistemas moleculares dinâmicos em nível *Ab initio*. Neste trabalho, foi realizado um estudo da estrutura da molécula do dimetilcarbonato para a verificação do controle da adiabaticidade do sistema resultante da simulação através da dinâmica molecular de Car-Parrinello. Inicialmente, as propriedades estruturais da molécula do DMC foram verificadas através de cálculos *Ab initio*, pelo pacote de programas Gaussian 2003, em que foram utilizados o conjunto de base 6-31G\* e o funcional de correlação e troca B3LYP. As simulações foram realizadas pelo pacote de programas QuantumEXEPRESSO, em que variou-se a massa fictícia, mantendo-se o tamanho do passo fixo e, em seguida, mantendo-se a massa fictícia fixa e variando o tamanho do passo de tempo.

**Palavras-chave:** *Car-Parrinello; dimetilcarbonato; adiabaticidade.*

Car-Parrinello Molecular Dynamics is a tool that has been applied with great frequency since it performs simulations of dynamic molecular systems at *Ab initio* level. In this work, a study of the structure of the dimethylcarbonate molecule was carried out to verify the control of the adiabaticity of the system resulting from the simulation through the Car-Parrinello molecular dynamics. Initially, the structural properties of the DMC molecule were verified through *Ab initio* calculations by the Gaussian 2003 program package, using the 6-31G\* base set and the B3LYP correlation and exchange functional. The simulations were performed by the QuantumEXEPRESSO software package, where the dummy mass was varied by keeping the size of the fixed step and then keeping the dummy mass fixed and varying the size of the time step.

**Keywords:** Car-Parrinello; dimethyl carbonate; adiabaticity.

## Introdução

A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello<sup>1</sup> foi um método desenvolvido, em 1985, por Roberto Car e Michelle Parrinello para o estudo da evolução temporal de um conjunto de partículas de um sistema molecular, com a finalidade de calcular as propriedades de equilíbrio e transporte de sistemas de muitos corpos através das equações de movimento<sup>2</sup>. O movimento de partículas é descrito pelas equações de movimento mecânico-quânticas, vindas da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi_i = E_i \psi_i \quad (1)$$

em que H opera sobre a função de onda fornecendo a energia  $E_i$ . O operador hamiltoniano H descreve a energia cinética eletrônica, a energia cinética nuclear, a energia potencial correspondente à repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo e a energia potencial correspondente à atração elétron-núcleo.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2)$$

O termo repulsivo  $e^2/|r_i - r_j|$  dificulta a resolução analítica do hamiltoniano. Um dos métodos utilizados na resolução deste problema, para a obtenção da estrutura eletrônica de átomos e moléculas, é a Teoria do Funcional Densidade (DFT), desenvolvida por Hohenberg, Kohn e Sham<sup>3,4</sup>.

O método de Car-Parrinello combina a Dinâmica Molecular Clássica ao cálculo da estrutura eletrônica, resultando na Dinâmica Molecular Ab Initio. A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (CPMD – Car-Parrinello Molecular Dynamics) calcula as propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e desordenados em nível de cálculo de estrutura eletrônica e realiza simulações, utilizando a mecânica clássica para descrever o movimento iônico e a aproximação de Born-Oppenheimer<sup>5,6</sup> para separar as coordenadas nuclear e eletrônica.

O método de Car-Parrinello foi baseada na Lagrangiana estendida

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}(\{\psi_i\}, \{R_I\}) + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \quad (3)$$

O primeiro termo é a energia cinética eletrônica, em que  $\mu$  é um parâmetro de massa fictícia para os graus de liberdade eletrônico, utilizado no controle da adiabaticidade para evitar a troca de energia entre os subsistemas eletrônico e iônico<sup>7</sup>. O termo  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$  corresponde à integral do produto escalar e as funções de onda  $\psi_i$  são campos clássicos. O segundo termo é a energia cinética nuclear, em que  $M_I$  é a massa atômica real e  $R_I$  é a coordenada iônica.

O terceiro termo denota o funcional densidade de Khon-Sham. Quando o sistema se encontra no estado fundamental, gera funções de onda que minimizem o funcional, levando a soluções autoconsistentes para as equações de Khon-Sham:

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = E_{KS} \psi_i(r), \quad (4)$$

com

$$\hat{h}^{KS} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r), \quad (5)$$

Em que  $E_{KS}$  é o autovalor de Khon-Sham;  $-(\hbar^2/2m) \nabla^2$  é a energia cinética eletrônica;  $V_{ion}$  é o potencial repulsivo entre os núcleos;  $V_H$  é o potencial de Hartree para os elétrons.

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (6)$$

e

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc} \rho(r)}{\delta \rho(r)} \quad (7)$$

é o potencial de correlação e troca, dado pela derivada de correlação e troca. A otimização do funcional energia de Khon-Sham é resolvida pelo Recozimento Simulado<sup>6</sup>. No método de Car-Parrinello, a Lagrangiana é baseada na aproximação da densidade local (LDA)<sup>3,4</sup>, de modo que é

possível que os elétrons executem uma dinâmica fictícia adiabática, com o movimento nuclear.

O quarto termo corresponde à restrição de ortonormalidade orbital  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , de maneira que as restrições na função de onda, leva a “restrições de força” nas equações de movimento<sup>5,8</sup>, cuja propriedade é fazer com que o movimento eletrônico seja forçado para a hipersuperfície. A matriz  $\Lambda_{ij}$  é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que garantem as restrições de ortonormalidade. Se a Lagrangiana apresenta valores reais, esta matriz é Hermitiana<sup>9</sup>.

## AS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

As equações de movimento do sistema dinâmico são derivadas da Lagrangiana, a partir das equações associativas de Euler-Lagrange, para as posições orbitais e nuclear, resulta nas equações de movimento, nuclear

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} = F_I \quad (8)$$

e eletrônica

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = - \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j. \quad (9)$$

Pela Teoria do Funcional Densidade, a quantidade  $\delta E_{KS} / \delta \psi_i^*$  é escrita como

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(t)} = \hat{h}^{KS} \psi_i(t). \quad (10)$$

As equações de movimento geradas pelo método de Car-Parrinello conservam energia

$$E_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (11)$$

enquanto que a energia física do sistema corresponde à diferença entre a energia conservada e a energia cinética eletrônica

$$E_{fis} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}). \quad (12)$$

A integração das equações de movimento inicialmente empregadas por Car e Parrinello foram auxiliadas pelo algoritmo *Verlet*<sup>5,10</sup>. Substituindo  $\dot{\psi}_i(t)$  da equação de movimento eletrônica no algoritmo *Verlet*, resulta na equação

$$\psi_i(t + \Delta t) = 2\psi_i(t) - \psi_i(t - \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{\mu} [\hat{h}^{KS} - \Lambda_i] \psi_i(t), \quad (13)$$

onde,  $\Delta t$  é o tamanho do passo;  $\psi_i(t)$  é o valor do estado eletrônico no tempo  $t$

$\psi_i(t - \Delta t)$  é o valor do estado eletrônico no passo anterior.

A solução dos multiplicadores de Lagrange nas equações de movimento forçadas foi modelada na aproximação de Ryckaert<sup>11</sup>. As equações de movimento iônicos são também integradas pelo algoritmo *Verlet*, em que, substituindo  $\ddot{\mathbf{R}}_I$  da equação de movimento iônico, obtém-se

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{M_I} \frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (14)$$

Na Teoria do Funciona Densidade, o fator  $\partial E_{KS} / \partial \mathbf{R}_I$  é a força de Hellmann-Feynman.

Em 1994, o algoritmo *Velocity-Verlet*<sup>5,12</sup> foi implementado no método de Car-Parrinello para a integração das equações de movimento. Este algoritmo requer uma maior quantidade de operações e maior armazenamento de dados em relação ao algoritmo *Verlet*. Contudo, ele permite o acoplamento fácil dos termostatos de Nosé-Hoover<sup>13,14</sup>, além de satisfazer à restrição de ortonormalidade. No algoritmo *Velocity-Verlet* tanto os orbitais  $\psi_i(t)$  quanto as velocidades orbitais  $\dot{\psi}_i(t)$  são preditos pela força

$$\psi_i(t + \Delta t) = \psi_i(t) + \Delta t \dot{\psi}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \hat{h}^{KS} \psi_i(t) \quad (15)$$

em que  $\hat{h}^{KS} \psi_i(t)$  é a força no orbitais.

## OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA

A minimização da energia é um processo iterativo que gera um conjunto de coordenadas, levando o sistema a um mínimo de energia potencial. Com isso, as posições atômicas, as distorções nas ligações químicas e nos ângulos entre as ligações, e os contatos de Van der Waals são relaxados. A minimização do funcional energia de Kohn-Sham pode ser realizada com o auxílio dos algoritmos Steepest Descent, Damp e Conjugate Gradient<sup>5,6,15</sup>.

Para a realização da dinâmica molecular de Car-Parrinello, são seguidos os caminhos: é importante que a geometria do sistema tenha uma energia tão próxima quanto possível do estado fundamental. A integração das equações de movimento se inicia, dadas as condições iniciais para  $\psi_i(r,0)$  e  $R_i(0)$  e as condições iniciais adequadas para as velocidades, de modo que a energia cinética eletrônica fictícia seja pequena o suficiente. Se a massa fictícia  $\mu$  é pequena o bastante e, contanto que a energia cinética eletrônica fictícia seja muito pequena, as trajetórias iônicas resultantes se aproximam do movimento iônico adiabático e, assim podem-se avaliar as medidas estatísticas adequadas, como na dinâmica molecular microcanônica usual.

Os desvios da aproximação adiabática quântica são esperados sempre que a diferença no espectro de excitação eletrônica é tal que as frequências das transições eletrônicas se tornam iguais ou menores que as frequências típicas do movimento iônico<sup>7,16,17</sup>. O controle da adiabaticidade do sistema molecular é realizado através do parâmetro de massa fictícia  $\mu$ , ou ajustando o tamanho do passo na integração das equações de movimento. Um passo muito grande na dinâmica molecular pode levar a um resultado não-físico, enquanto que um passo muito pequeno pode aumentar consideravelmente o custo computacional.

## CONJUNTO DE BASE DE ONDAS PLANAS

O método de Car-Parrinello foi aplicado originalmente usando conjuntos de base de ondas planas<sup>1,5</sup>, empregando-se condições de contorno periódicas em conjunção com os pseudopotenciais<sup>1</sup>,

por apresentarem uma formulação matemática particularmente simples e por serem deslocalizadas no espaço, não sendo influenciadas pelas ondas planas de átomos vizinhos, não havendo a necessidade de uma correção nos cálculos, graças ao erro na sobreposição do conjunto de base (BSSE – Basis Set Superposition Error). As ondas planas atuam na expansão da parte periódica dos orbitais, de maneira que os orbitais  $\psi_i(r)$  tornam-se funções de Bloch  $\psi_{ik}(r)$ <sup>5,18</sup>.

Uma das dificuldades associadas ao uso do conjunto de ondas planas é que o número de estados de base muda descontinuamente com a energia de corte  $E_{\text{cut}}$ . Outro problema é que, se  $E_{\text{cut}}$  for mantido fixo durante a simulação, qualquer variação no tamanho ou no formato da cela unitária causará uma descontinuidade no conjunto de base de ondas planas. Contudo, este problema pode ser reduzido parcialmente usando conjuntos densos de pontos  $k$ , de maneira que o peso ligado a algum estado de base de onda plana particular seja reduzido.

As equações de Kohn-Sham assumem uma forma particularmente simples, quando as ondas planas são usadas como um conjunto de base para as funções de onda eletrônica, de maneira que a energia cinética é diagonal e as variações dos potenciais são descritas em termos de suas Transformadas de Fourier.

## PSEUDOPOTENCIAIS

A aproximação do pseudopotencial<sup>19,20</sup> permite a expansão das funções de onda eletrônica usando um número muito pequeno de estados de base de ondas planas, substituindo os potenciais de Coulomb da interação elétron-núcleo em um sistema. A adição dos pseudopotenciais, remove os elétrons do caroço dos cálculos e as funções de onda de valência reais são substituídas por pseudofunções de onda, minimizando o custo computacional<sup>21,22,23</sup>.

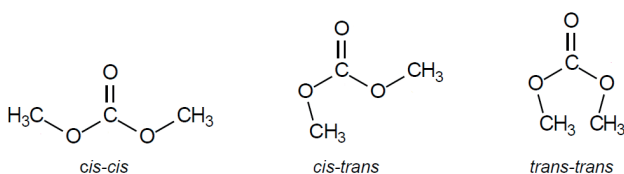
Uma propriedade dos pseudopotenciais é a sua transferibilidade<sup>23</sup>, isto é, pseudopotenciais construídos para algum ambiente específico pode ser usado para as mesmas espécies atômicas, mas em um ambiente quimicamente diferente.

Na versão original do método de Car-Parrinello, os pseudopotenciais de norma-conservada<sup>22</sup> foram usados em sua forma completamente separável e, em 1993<sup>24</sup>, foram implementados os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt<sup>25</sup> na estrutura deste método. Vanderbilt propôs o relaxamento da condição de norma-conservada dos pseudopotenciais, de forma que as pseudo-funções de onda se tornem suaves na região do caroço, reduzindo drasticamente a energia de corte requerida pela introdução de uma condição de ortonormalidade generalizada.

### A MOLÉCULA DO DIMETILCARBONATO

O dimetilcarbonato (DMC) é uma substância química com amplas aplicações em diversos ramos da indústria, podendo ser utilizado como aditivo em combustíveis para o aumento da octanagem, solvente (em baterias recarregáveis de íon-lítio), rotas sintéticas (como na síntese de policarbonatos), dentre outras.

O dimetilcarbonato apresenta três estruturas conformacionais<sup>28</sup>: cis-cis-dimetilcarbonato com simetria C<sub>2v</sub>, cis-trans-dimetilcarbonato com simetria CS e trans-trans-dimetilcarbonato com simetria C<sub>2v</sub> (Esquema 1).



**Esquema 1.** Ilustração de três estruturas conformacionais do dimetilcarbonato.

Estas estruturas diferem entre si apenas pela rotação interna do grupo metila ao redor da ligação C-O<sup>26</sup>, de maneira que a barreira para esta rotação é muito menor em relação a outras moléculas, como por exemplo, moléculas dos ésteres, devido à grande deslocalização eletrônica.<sup>27</sup> O conformero cis-cis-DMC corresponde à estrutura mais estável e o trans-trans-DMC, a menos estável.

## Metodologia

### A ESTRUTURA CONFORMACIONAL DO DIMETILCARBONATO

Na primeira etapa deste trabalho, foram estudadas as três estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato. Estas estruturas foram construídas com o auxílio dos programas HyperChem Release 7.5 e GausView. Em seguida, foi utilizado o pacote de programas Gaussian 2003, em que foram utilizados o conjunto de base 6-31G\* e o funcional de correlação e troca B3LYP. Os resultados foram avaliados com o auxílio do programa GaussView.

Os momentos de dipolo elétrico foram calculados. As cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático foram avaliadas, utilizando-se o método ChelpG. As superfícies dos orbitais de fronteira, também, foram avaliadas para se conhecerem os tipos de ligações que acontecem em cada uma das estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato.

### O PARÂMETRO DE MASSA FICTÍCIA E O TAMANHO DO PASSO

Para a realização da Simulação, através da dinâmica Molecular de Car-Parrinello, foram utilizadas as massas fictícias 300, 500, 800 e 1500 u.a., com uma massa de corte de 2,5 Ry. O tamanho do passo  $\Delta t$  foi mantido fixo a 0,12 fs. A molécula ficou alojada em uma caixa cúbica de 10 angströms. As funções de onda foram expandidas com o auxílio do conjunto de base de ondas planas, cuja energia cinética de corte foi de 40 Ry. Para a descrição dos efeitos de correlação e troca, foi utilizado o funcional de Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP). Para a descrição das interações núcleo-elétron de valência, foram utilizados os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt, do tipo blyp-van ak.

Foram realizadas, em seguida, simulações do sistema mantendo-se uma massa fictícia  $\mu = 800$  u.a. fixa e variando o tamanho do passo  $\Delta t$  nos valores 0,12, 0,10, 0,07 e 0,06 fs, utilizando-se o mesmo nível teórico que nos sistemas do parágrafo anterior.

A minimização dos sistemas foi realizada com o auxílio dos algoritmos Steepest Descent e Damp nos subsistemas eletrônico e iônico e, em seguida, as equações de movimento eletrônica e iônica foram integradas com o algoritmo Verlet, todos implementados no pacote de programas Quantum-ESPRESSO.

### TERMOSTATOS DE NOSÉ-HOOVER

Com a finalidade de verificar a influência dos termostatos de Nosé-Hoover sobre a simulação, foram utilizados quatro sistemas sob as mesmas condições daqueles utilizados no

Teste I do item 2, com a diferença da inserção de termostatos no subsistema iônico, cuja temperatura do sistema foi mantida fixa a 27°C durante a simulação. Na simulação do Teste I do item 2, os sistemas não tinham um controle de temperatura.

Todos os resultados para a propriedade estrutural da molécula nos sistemas avaliados foram obtidos com o auxílio dos programas Visual Molecular Dynamics 1.8.6 (VMD) e SciLab 5.0.2, e tabelados, enquanto que os gráficos foram confeccionados com o auxílio do programa Origin 6.0 Professional.

Tabela 1. Resumo das simulações dos sistemas.

Teste I	Massa Fictícia, $\mu$ (u.a.)	Tamanho do Passo, $\Delta t$ (fs)	Temperatura
Sistema 1	300	0,12	Não controlada
Sistema 2	500	0,12	
Sistema 3	800	0,12	
Sistema 4	1500	0,12	
Teste II	Massa Fictícia $\mu$ (u.a.)	Tamanho do Passo $\Delta t$ (fs)	Temperatura
Sistema 5	800	0,12	Não controlada
Sistema 6	800	0,10	
Sistema 7	800	0,07	
Sistema 8	800	0,06	
Teste III	Massa Fictícia, $\mu$ (u.a.)	Tamanho do Passo, $\Delta t$ (fs)	Temperatura (°C)
Sistema 9	300	0,12	27
Sistema 10	500	0,12	
Sistema 11	800	0,12	
Sistema 12	1500	0,12	

## Resultado e Discussão

### A ESTRUTURA CONFORMACIONAL DO DIMETILCARBONATO

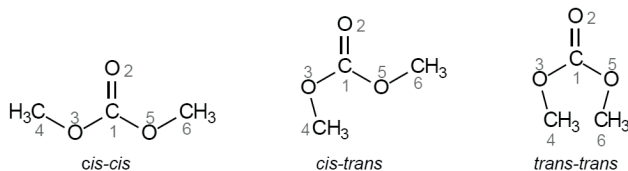
Os cálculos *ab initio*, realizados para a estrutura da molécula do dimetilcarbonato, mostraram que o confômero cis-cis-dimetilcarbonato apresenta uma estrutura mais estável em relação ao cis-trans-dimetilcarbonato (com uma energia 2,64 kcal.mol<sup>-1</sup> menor), enquanto que o confômero trans-trans-

dimetilcarbonato corresponde à estrutura menos estável (com uma energia 17,04 kcal.mol<sup>-1</sup> maior em relação ao cis-trans). BORODIN e SMITH[29] demonstram este resultado por outra metodologia. Estes resultados são devidos ao impedimento estérico nas conformações da molécula do DMC: no confômero cis-cis, a nuvem eletrônica dos grupamentos metila se encontra a uma distância geométrica relativamente grande em relação, por exemplo, ao confômero trans-trans, o que resulta em um aumento na energia desta última.

Tabela 2. Propriedades Estruturais do DMC por cálculo *Ab initio*.

Propriedades Estruturais		Conformação		
		<i>cis-cis</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-trans</i>
Comprimento de Ligação (angstrom)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub>	1,2242	1,2182	1,2138
	C <sub>1</sub> - O <sub>3</sub>	1,3611	1,3601	1,3762
	C <sub>1</sub> - O <sub>5</sub>	1,3610	1,3729	1,3762
	O <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	1,4527	1,4554	1,4483
	O <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	1,4528	1,4553	1,4483
Ângulo de Ligação (°)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> - O <sub>3</sub>	126,4477	122,4354	118,2666
	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> - O <sub>5</sub>	126,4506	125,6369	118,2666
	C <sub>1</sub> - O <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	113,9622	119,4075	128,9701
	C <sub>1</sub> - O <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	113,9856	113,8875	126,9701

Os cálculos *ab initio* mostraram que na estrutura do *cis-cis*-dimetilcarbonato e do *trans-trans*-dimetilcarbonato, as ligações OC-O e O-CH<sub>3</sub>, assim como os ângulos de ligação O=C-O e OC-O-CH<sub>3</sub> são semelhantes, graças à simetria destas estruturas. Já para o conformero *cis-trans*-dimetilcarbonato, as ligações C<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> e C<sub>1</sub>-O<sub>5</sub> apresentam uma ligeira diferença (cerca de 1%) enquanto que os ângulos de ligação O<sub>2</sub>=C<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> e O<sub>2</sub>=C<sub>1</sub>-O<sub>5</sub> diferem em cerca de 4,6%. Essas diferenças ocorrem devido ao posicionamento dos grupamentos metila, que provocam tensões diferentes na estrutura do *cis-trans*. Os cálculos *ab initio* apontaram, também, que o *cis-trans*-dimetilcarbonato corresponde à estrutura conformacional mais polar da molécula (Esquema 2).



Esquema 2. Ilustração dos cálculos *ab initio* indicando o *cis-trans* dimetilcarbonato corresponde à estrutura conformacional mais polar da molécula.

## SIMULAÇÃO COM PASSO FIXO

Os sistemas moleculares foram simulados sob duas condições: um no ensemble microcanônico (NVE) e outro no ensemble canônico (NVT), respectivamente, mantendo-

se fixo o tamanho do passo ( $\Delta t=0,12$  fs) e alterando-se o valor do parâmetro de massa fictícia. Os resultados obtidos para as simulações mostraram que os valores dos comprimentos de ligação, assim como os valores dos ângulos de ligação oscilaram em torno dos valores obtidos para os cálculos *ab initio*, para a molécula do dimetilcarbonato. Observou-se que o conformero *cis-trans* é predominante no ensemble microcanônico, enquanto que no ensemble canônico, a estrutura favorecida é a *cis-cis*.

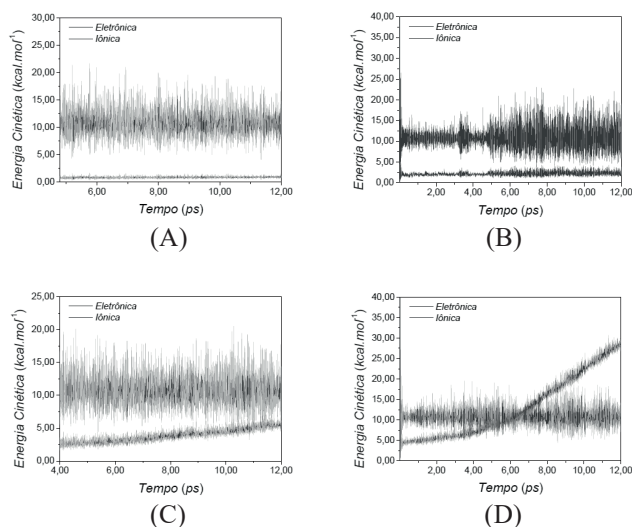


Figura 1. Energias cinéticas dos subsistemas eletrônico e iônico para massas fictícias. (a) 300 u.a., (b) 500 u.a., (c) 800 u.a. e (d) 1500 u.a., com um passo de tamanho 0,12 fs.

Como resultado da dinâmica molecular, observou-se que, para os ensembles microcanônico e canônico, o controle da adiabaticidade foi perdido com o aumento do valor do parâmetro de massa fictícia. No entanto, para o sistema microcanônico a energia cinética iônica diminuiu devido à diminuição da temperatura do sistema; já no ensemble canônico, a energia cinética se manteve oscilando de forma constante durante a simulação. Ao absorver a energia do subsistema iônico os elétrons do sistema molecular saem do estado fundamental, ou da superfície de Born-Oppenheimer, em direção ao estado de excitação.

A inserção dos pseudopotenciais na dinâmica molecular resultaram em uma diminuição nas energias dos sistemas estudados em cerca de 20% dos valores obtidos pelos cálculos *ab initio*, uma vez que os elétrons do caroço iônico são retirados do cálculo. A energia total produzida no *ensemble* microcanônico é menor que a energia total produzida no *ensemble* canônico, o que era esperado pois o primeiro trabalha à energia constante enquanto que o segundo, não. A diferença entre a maior e a menor energia total no *ensemble* microcanônico é cerca de 25,1 kcal.mol<sup>-1</sup> e a diferença entre a energia média total em ambos os ensembles é de 33,0%.

Os sistemas com massa fictícia 300 e 500 u.a. conservam energia, enquanto que os sistemas com massas fictícias 800 e 1500 u.a. não conservam energia. Marx e Hutter[5] mostram que, em geral, o parâmetro de massa fictícia ideal para simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello se encontram na faixa de 500 a 800 u.a., com o passo mantido fixo.

### SIMULAÇÃO COM MASSA FICTÍCIA FIXA

Nesta etapa de simulações, a massa fictícia foi fixada a um valor de 800 u.a., enquanto que o tamanho do passo  $\Delta t$  foi variado nos valores de 0,12, 0,10, 0,07 e 0,06 fs, no *ensemble* microcanônico. A escolha desta massa fictícia, uma vez que os resultados anteriores mostraram que a adiabaticidade do sistema, foi mantida e o subsistema iônico se manteve em equilíbrio térmico; porém, foi a massa limite para a perda da adiabaticidade.

Nas simulações realizadas, observou-se que as propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato não se alteram de modo significativamente importante nas condições analisadas, comparando-se aos resultados anteriores. Os desvios padrão relativos foram 0,13, 0,43 e 0,63 % para as ligações C = O, OC – O e O – CH<sub>3</sub>, respectivamente. No entanto, os valores dos ângulos de ligação O<sub>2</sub> = C<sub>1</sub> – O<sub>3</sub> e O<sub>2</sub> = C<sub>1</sub> – O<sub>5</sub> mostram que a molécula do dimetilcarbonato assume uma conformação cis-trans nos sistemas com os passos de 0,12, 0,07 e 0,06 fs.

Observou-se, comparando-se os resultados das simulações desta seção com as da seção anterior, que a molécula assume a conformação menos estável, uma vez que a temperatura na cela é mantida alta. Com isso, o controle

da adiabaticidade do sistema ficou comprometido. No entanto, nos sistemas com tamanho do passo de 0,12 e 0,07 fs as energias cinéticas eletrônica tem um comportamento semelhante, quanto à adiabaticidade. Contudo, a oscilação do subsistema eletrônico tem range menor no primeiro sistema, enquanto que no segundo, a energia cinética é mais estável. Já os sistemas, cujo tamanho do passo é de 0,10 e 0,06 fs, perderam o controle da adiabaticidade, em que se observou uma queda na energia cinética iônica em ambos os sistemas. Isso é, os elétrons absorveram energia do subsistema iônico passando para o estado excitado e saindo da superfície de Born-Oppenheimer.

Os valores encontrados para a energia total dos sistemas estudados não sofreram uma variação consideravelmente alta, o que era esperado, uma vez que as simulações destes sistemas à uma energia fixa, sendo a maior diferença compreendida nos sistemas com tamanho do passo de 0,12 e 0,06 fs, mas chegando a 0,02%; uma diferença insignificante. No entanto, as energias destes sistemas se mostraram com certa dificuldade de se manterem estáveis ao longo da simulação, o que mostra a não conservação de energia.

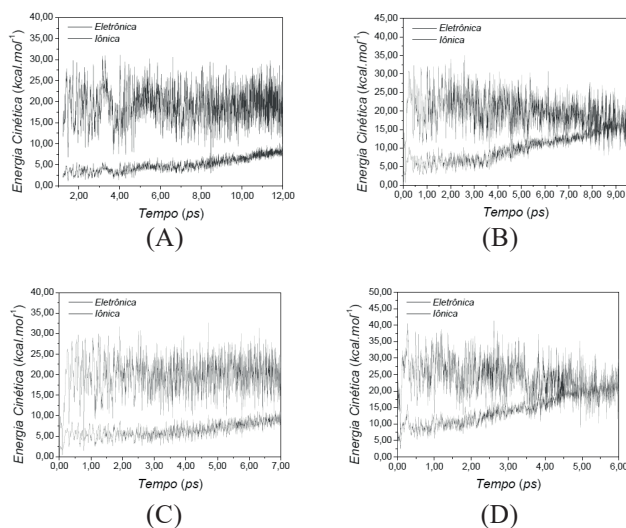


FIGURA 2 – Energias cinéticas dos subsistemas eletrônico e iônico com massa fictícia 800 u.a. e passo com tamanho (a) 0,12 fs, (b) 0,10 fs, (c) 0,07 fs e (d) 0,06 fs.



## Conclusão

As simulações pela dinâmica molecular de Car-Parrinello mostraram que a estrutura conformacional mais observada foi o cis-cis-dimetilcarbonato. No entanto, quando a temperatura da cela de simulação é mantida à uma temperatura mais amena, a molécula do dimetilcarbonato busca o seu estado de menor energia, enquanto que o confômero cis-trans foi observado à temperaturas acima de 50 °C.

A escolha correta do valor do parâmetro de massa fictícia,  $\mu$ , e do tamanho do passo de tempo de simulação,  $\Delta t$ , implica uma importância fundamental, no que diz respeito à separação adiabática das energias cinéticas iônica e eletrônica. Esta separação é importante, por outro lado, para garantir que os elétrons permaneçam oscilando na região do estado fundamental e produzir resultados físicos satisfatórios ao sistema.

O aumento do parâmetro de massa fictícia, para a simulação de um sistema molecular, gera uma transferência de energia do subsistema iônico para o subsistema eletrônico, resultando na perda do controle da adiabaticidade, podendo levar a resultados errôneos à respeito das propriedades físicas e químicas do sistema em estudo.

Neste trabalho, comprovou-se que a melhor faixa para o estudo da estrutura da molécula do dimetilcarbonato é 300 a 500 u.a., em que valores superiores acarretam na perda do controle da adiabaticidade, resultando em valores não confiáveis para os dados estruturais e termodinâmicos do sistema.

Os termostatos de Nosé-Hoover não desempenham um papel importante no controle da adiabaticidade do sistema, mantendo apenas a temperatura do subsistema iônico controlada. No entanto, os termostatos podem auxiliar nas simulações, cuja temperatura do sistema deve ser controlada, como por exemplo, na verificação do comportamento de um determinado sistema na fusão e na ebulição e até mesmo em reações químicas controladas energeticamente.

A inserção dos termostatos no subsistema eletrônico, porém poderia manter a temperatura fictícia (e assim a energia cinética eletrônica) oscilando na região do estado fundamental

ou na superfície de Born-Oppenheimer. Contudo, termostatos neste subsistema são extremamente sensíveis, o que poderia levar a resultados não-físicos do sistema.

## Referências

1. Car, R. e Parrinello, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, vol. 55, pág. 2471, **1985**.
2. Alder, B. J. e Wainwright, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *Journal Chemical Physics*, vol. 27, pág. 1208, **1957**.
3. Hohenberg, P; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, vol. 136, pág. B864, **1964**.
4. Kohn, W. e Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation Effects. *Physical Review*, Vol. 140, pág. A1133, **1965**.
5. Marx, D. e Hutter, J. *Ab Initio Molecular Dynamics – Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, **2009**.
6. Kirkpatrick, S.; Gelett, C. D. e Vecchi, M. P. Optimization by simulated annealing. *Science*, vol. 220, pág. 671, **1983**.
7. Tangney, P. On the theory underlying the Car-Parrinello method and the role of the fictitious mass parameter. *The Journal Chemical Physics*, vol. 124, pág. 044111, **2006**.
8. Fois, E. S.; Penman, J. I.; Madden, P. A. Control of the adiabatic electronic state in ab initio molecular dynamics. *Journal Chemical Physics*, vol. 98, pág. 6361, 1993.
9. Tuckerman, M. E. e Parrinello, M. Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques. *Journal Chemical Physics*, vol. 101, pág. 1302, **1994**.
10. Verlet, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, vol. 159, pág. 98, **1967**.
11. Ryckaert, J., Ciccotti, G. e Berendsen, J. C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes. *Journal Computational Physics*, vol. 23, pág. 327, **1977**.
12. Tuckerman, M. E. e Parrinello, M. Integrating the Car-Parrinello equations. II. Multiple time scale techniques. *Journal Chemical Physics*, vol. 101, pág. 1316, **1994**.
13. Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, vol. 52, pág. 255, **1984**.

14. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physics Review A*, vol. 31, pág. 1695, **1985**.
15. Payne, M. C. et. al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Review of Modern Physics*, vol. 64, pág. 1045, **1992**.
16. Pastore, G.; Smargiassi, E.; Buda, F. Theory of ab initio molecular-dynamics calculations. *Physical Review A*, vol. 44, pág. 6334, **1991**.
17. Blöchl, P. E.; Parrinello, M. Adiabaticity in first-principle molecular dynamics. *Physical Review B*, vol. 45, pág. 9413, **1992**.
18. Payne, M. C. et. al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Review of Modern Physics*, vol. 64, pág. 1045, **1992**.
19. Phillips, J. C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Physical Review*, vol. 112, pág. 685, **1958**.
20. Yin, M. T. e Cohen, M. L. Theory of ab initio pseudopotential calculations. *Physical Review B*, vol. 25, pág. 7403, **1982**.
21. Starkloff, T. e Joannopoulos, J. D. Local pseudopotential theory for transition metal. *Physical Review B*, vol. 16, pág. 5212, **1977**.
22. Hamann, D. R.; Schlüter, M. e Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letter*, vol. 43, pág. 1494, **1979**.
23. Goedecker, S. e Maschke, K. Transferability of pseudopotentials. *Physical Review A*, vol. 45, pág. 88, **1992**.
24. Laasonen, K. et. al. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, vol. 47, pág. 142, **1993**.
25. Vanderbilt, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, vol. 32, pág. 8412, **1985**.
26. Katon, J. E. e Cohen, M. D. The Vibrational Spectra and Structure of Dimethyl carbonate and Its Conformational Behavior. *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 53, pág. 1378, **1975**.
27. Jones, G. I. L. e Owen, N. L. Molecular Structure and Conformation of Carboxylic Esters. *Journal of Molecular Structure*, vol. 18, pág. 1, **1973**.
28. Collingwood, B.; Lee, H. e Wilmshurst, J. K. The structure and vibrational spectra of methyl chloroformate and dimethyl carbonate. *Australian Journal of Chemistry*, vol. 19, pág. 1637, **1966**.
29. Borodin, O. e Smith, G. D. Quantum chemistry and molecular dynamics simulation study of dimethyl carbonate: ethylene carbonate Doped with LiPF<sub>6</sub>. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pág. 1763, **2009**.

---

## Antonio S. N. Aguiar<sup>1</sup> & Solemar S. Oliveria<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Anhanguera Educacional de Anápolis, 75040-080, Anápolis, GO, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Goiás, 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

\*E-mail: solemar@ueg.br