



Desenvolvimento de campos de forças para 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano e 1,2-difluoreto a partir de cálculos *ab initio*

Palavras-Chave: etanos substituídos, potenciais de primeiros princípios, dinâmica molecular

Thiago Ferrazin Fernandes^{†1}, Emerson Parazzi Lyra¹, Luís Fernando Mercier Franco¹

[†]t206224@dac.unicamp.br, ¹Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP

RESUMO:

O cálculo de propriedades de solventes é essencial para o projeto, a operação, e mesmo o desenvolvimento de processos de separação na indústria química. As técnicas computacionais de simulação molecular permitem o cálculo de propriedades termodinâmicas desde que o potencial de interação entre as partículas do sistema seja conhecido. A este potencial de interação dá-se o nome de Campo de Forças. Neste trabalho, desenvolveu-se uma metodologia, através de cálculos *ab initio*, para a obtenção de parâmetros do potencial ligado de Campos de Forças para os solventes 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano e 1,2-difluoreto. Ademais, obtiveram-se novos parâmetros para o potencial eletrostático (não-ligado), os quais foram derivados pelo método CHELPG (*CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method*). Embora parâmetros estejam disponíveis na literatura para o potencial de segunda geração PCFF (*Polymer Consistent Force Field*), que é capaz de representar de forma efetiva moléculas halogenadas, sua execução é computacionalmente custosa. Desta forma, testaram-se novos parâmetros de Campos de Forças com os parâmetros do potencial de van der Waals (não-ligado) do potencial PCFF e comparou-se com o potencial original PCFF. Com o novo potencial ligado obtido que é de equacionamento mais simples e computacionalmente menos oneroso, foi possível ainda manter, através de simulações de dinâmica molecular, uma reprodutibilidade comparável ao potencial original PCFF para valores da literatura de propriedades de matéria condensada (e.g., densidade) dos três solventes estudados.

INTRODUÇÃO:

Dentre as operações nas indústrias químicas, os processos de separação ainda apresentam, de forma geral, o maior custo das plantas químicas. Ter uma compreensão mais aprofundada sobre as propriedades de solventes tem um impacto relevante no projeto, na operação, e no desenvolvimento de processos industriais. A mecânica estatística apresenta-se como o possível caminho para se obter tais propriedades com um maior refinamento, uma vez que é possível relacionar as propriedades dos materiais com os parâmetros moleculares [1]. O advento das ferramentas de simulação molecular (seja Dinâmica Molecular ou Monte Carlo), que consistem na solução numérica de problemas de mecânica estatística, tem permitido o cálculo de propriedades e a compreensão de mecanismos para sistemas complexos a partir dos Campos de Forças [1].

Os Campos de Forças podem ser obtidos tanto pelo ajuste de propriedades macroscópicas, quanto a partir de cálculos *ab initio*, *i.e.*, cálculos de primeiros princípios que visam a resolver a equação de Schrödinger numericamente considerando uma série de aproximações para o sistema em questão (Hartree-

Fock) ou por uma aproximação na Função de Onda, em que os observáveis passam a ser baseados em uma densidade eletrônica (DFT) [1]. Uma vez obtidos, estes Campos de Forças podem ser utilizados para a realização de simulações de sistemas compostos de milhares de moléculas, por exemplo, usando a técnica de dinâmica molecular.

Em dinâmica molecular, denomina-se Campo de Forças um conjunto completo de potenciais capaz de reproduzir simplificada e eficientemente as interações entre partículas em nível molecular. Um Campo de Forças é uma expressão matemática que descreve a dependência da energia total do sistema, V_{total} ; em função das coordenadas de suas partículas [2, 3], tal como descrito pela Eq. (1):

$$F_{i(t)} = - \frac{\partial V_{total}(r_1, \dots, r_N)}{\partial r_i} \quad (1)^*$$

*em que $F_{i(t)}$ é a força que atua sobre a partícula i em um determinado tempo t ; $V(r_1, \dots, r_N)$ é a função da energia potencial a qual uma partícula i está sujeita, e que é dependente das posições, r_i , das N partículas que compõem o sistema; r_i é o vetor posição da partícula i .

A energia potencial é função das contribuições do potencial ligado (V_{ligado}) e não ligado ($V_{n\grave{a}o-ligado}$), vide Eq. (2). Considerando a literatura contemporânea [4], o potencial ligado (V_{ligado}) é descrito pelas contribuições do estiramento da ligação química entre dois núcleos de átomos adjacentes; da deformação angular entre três núcleos de átomos adjacentes; da torção diedral verificada entre quatro núcleos de átomos adjacentes; e da torção imprópria, também, verificada entre quatro núcleos de átomos adjacentes, conforme apresentado pela Eq. (3). Em se tratando do potencial não-ligado ($V_{n\grave{a}o-ligado}$), de acordo com a Eq. (4), tem-se que a equação mais comum advém das contribuições dos potenciais de van der Waals e de Coulomb.

$$V_{total} = V_{ligado} + V_{n\grave{a}o-ligado} \quad (2)^*$$

$$V_{ligado} = \sum_{\text{ligações}} V_{\text{ligações}}(k_b) + \sum_{\text{ângulos}} V_{\text{ângulos}}(k_\theta) + \sum_{\text{diedros}} V_{\text{diedros}}(k_\psi) + \sum_{\text{impróprios}} V_{\text{impróprios}}(k_\xi) \quad (3)^*$$

$$V_{n\grave{a}o-ligado} = V_{\text{van der Waals}} + V_{\text{Coulomb}} \quad (4)^*$$

*em que V_{total} é a energia total; V_{ligado} é o potencial ligado; $V_{n\grave{a}o-ligado}$ o potencial não-ligado; k_b , k_θ , k_ψ e k_ξ são constantes do estiramento de ligação, flexão angular, torção diedral e torção imprópria, respectivamente; $V_{\text{van der Waals}}$ é o potencial das contribuições dos potenciais de van der Waals; V_{Coulomb} o potencial das contribuições dos potenciais de Coulomb.

METODOLOGIA:

A metodologia empregada neste trabalho compreende a execução de 4 macro tópicos: (i) Revisão bibliográfica, (ii) Cálculos de Mecânica Quântica, (iii) Parametrização dos campos de forças e (iv) Validação dos campos de forças. A rotina desempenhada em cada um dos macro tópicos é descrita em ordem lógica na **Figura 1**.

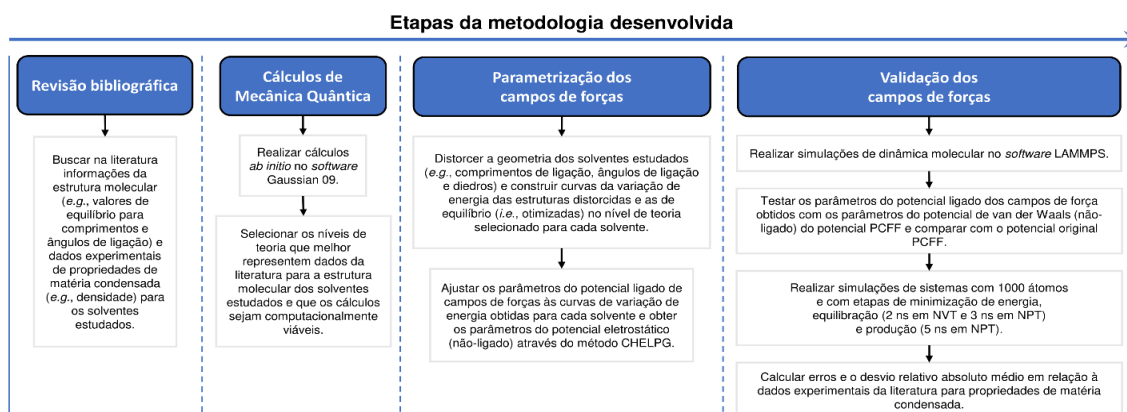


Figura 1. Fluxograma das etapas aplicadas na metodologia desenvolvida neste trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O conjunto de Eqs. (5)–(6) representa, respectivamente, o potencial ligado e não-ligado considerado neste trabalho. Desta forma, obtiveram-se os novos parâmetros do potencial ligado ($k_{bn,ij}$, $k_{\theta n,ijk}$, $k_{\psi n,ijkl}$) e os novos parâmetros do potencial eletrostático (q_i), emprestando-se os parâmetros do potencial de van der Waals do potencial PCFF original. Nota-se que o equacionamento proposto neste trabalho é mais simples que o potencial PCFF original [5].

$$V_{ligado} = \sum_{\text{ligações}} \sum_{n=2}^4 k_{bn,ij} (b_{ij} - b_{ij}^0)^n + \sum_{\text{ângulos}} \sum_{n=2}^4 k_{\theta n,ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^n + \frac{1}{2} \sum_{\text{diedros}} \sum_{n=1}^4 k_{\psi n,ijkl} [1 + \cos(n\psi_{ijkl})] \quad (5)^*$$

$$V_{\text{não-ligado}} = \sum_{\text{pares}} \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{\text{pares}} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (6)^*$$

*em que b é o comprimento de ligação; θ é o ângulo de ligação; ψ é o ângulo do diedro; σ representa a distância em que o potencial entre partículas é zero; ε é poço de energia potencial entre partículas; r é a distância entre partículas não ligadas; q é a carga elétrica; ε_0 é a constantes de permissividade de vácuo; i, j, k e l representam partículas; 0 representa a condição de equilíbrio.

Respeitando-se a metodologia proposta na **Figura 1** anteriormente apresentada, determinou-se que para representar as moléculas de solvente 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano e 1,2-difluoreto os níveis de teoria B3LYP/6-311G(2d,2p), HF/6-31G(2d,p) e B3LYP/6-31G(2d,p), respectivamente, foram os mais adequados e utilizados para os cálculos de obtenção do potencial ligado e eletrostático (não-ligado).

A **Tabela 1** demonstra os parâmetros de potencial ligado para ligações, ângulos e diedros dos três solventes estudados no trabalho conforme descrito no conjunto de Eqs. (5)–(6), considerando-se o conjunto de equações que melhor ajustou aos valores de energia.

Tabela 1. Parâmetros do potencial ligado para as moléculas de solvente 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano e 1,2-difluoreto.

Molécula	Ligação i-j	$k_{b2,ij}$ (kcal/(mol.Å ²))	$k_{b3,ij}$ (kcal/(mol.Å ³))	$k_{b4,ij}$ (kcal/(mol.Å ⁴))	b_{ij}^0 (Å)
1,2-dicloroetano	C-H	391.3509	-782.702	913.1521	1.0842
	C-C	325.0991	-650.198	758.5645	1.5106
	C-Cl	214.7126	-429.425	500.9962	1.8178
1,2-dibromoetano	C-H	434.7432	-869.487	1014.401	1.0774
	C-C	373.5416	-747.083	871.5971	1.5104
	C-Br	224.3038	-448.608	523.3756	1.9447
1,2-difluoreto	C-H	374.2346	-748.469	873.214	1.0956
	C-C	318.9103	-637.821	744.1239	1.5194
	C-F	408.8766	-817.753	954.0453	1.3829
Molécula	Ângulo i-j-k	$k_{a2,ijk}$ (kcal/(mol.rad ²))	$k_{a3,ijk}$ (kcal/(mol.rad ³))	$k_{a4,ijk}$ (kcal/(mol.rad ⁴))	θ_{ijk}^0 (°)
1,2-dicloroetano	H-C-H	52.6221	-8.0278	1.347	109.996
	H-C-C	61.0893	-15.2331	6.9553	111.9239
	H-C-Cl	62.1491	-13.1687	7.4586	106.8357
	C-C-Cl	79.4371	-50.4552	50.4442	109.062
1,2-dibromoetano	H-C-H	59.7419	-7.7847	0.7681	110.0368
	H-C-C	70.2843	-16.5376	6.9025	111.9110
	H-C-Br	67.2316	-12.4199	9.5854	106.7881
	C-C-Br	91.5051	-68.0595	65.0142	109.1395
1,2-difluoreto	H-C-H	64.3411	-8.5614	1.5978	109.2502
	H-C-C	61.1653	-14.9725	6.8732	110.5716
	H-C-F	89.2293	-21.3766	12.5797	108.9355
	C-C-F	85.2028	-46.4817	44.4046	108.3696
Molécula	Diedro i-j-k-l	$k_{d1,ijkl}$ (kcal/mol)	$k_{d2,ijkl}$ (kcal/mol)	$k_{d3,ijkl}$ (kcal/mol)	$k_{d4,ijkl}$ (kcal/mol)
1,2-dicloroetano	H-C-C-H	-2.5985	-0.3465	-3.6152	0.4356
	H-C-C-Cl	0.1891	-1.1698	-3.446	-0.5611
	Cl-C-C-Cl	-2.9416	-0.673	-3.627	0.7539
1,2-dibromoetano	H-C-C-H	-3.4012	-0.2586	-4.5899	0.3564
	H-C-C-Br	0.3328	-1.78	-4.3721	-0.6191
	Br-C-C-Br	-3.7944	-0.6991	-4.6458	0.7769
1,2-difluoreto	H-C-C-H	-0.2435	-1.3493	-2.8763	0.852
	H-C-C-F	-0.1457	0.6857	-2.944	-0.6847
	F-C-C-F	-0.3179	-1.3382	-2.8994	0.8742

Além do potencial ligado, os parâmetros do potencial eletrostático foram determinados para os três solventes utilizados considerando o método CHELPG [6] nos níveis de teoria selecionados e anteriormente

descritos. Desta forma, podem-se verificar na **Tabela 2**, as cargas encontradas para cada átomo de cada molécula estudada, considerando-se o critério de manutenção da eletroneutralidade em cada estrutura química. Paralelamente, também são apresentadas as cargas consideradas pelo potencial PCFF original disponibilizadas no *software* LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [7], o qual também apresenta um arquivo com os demais parâmetros para este potencial que foram considerados neste trabalho.

Tabela 2. Parâmetros do potencial eletrostático (não-ligado) para o potencial PCFF original e os calculados pelo método CHELPG para as moléculas de solvente 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano e 1,2-difluoretano.

Molécula	Átomo i	q_i PCFF (u. a.)	q_i CHELPG (u. a.)
1,2-dicloroetano	C	-0.032	0.078
	H	0.105	0.053
	Cl	-0.178	-0.184
1,2-dibromoetano	C	0.057	0.054
	H	0.065	0.053
	Br	-0.187	-0.160
1,2-difluoretano	C	0.155	0.144
	H	0.042	0.053
	F	-0.239	-0.250

Para avaliar e validar a reprodutibilidade dos parâmetros do potencial PCFF original e os obtidos no trabalho frente a representação de dados experimentais de densidade, foram realizadas simulações de dinâmica molecular no *software* LAMMPS [7]. Assim, construíram-se sistemas para os três solventes estudados de 1000 átomos (*i.e.*, 125 moléculas), os quais foram submetidos a etapas (i) de minimização energética, (ii) equilíbrio (2 ns no conjunto NVT e 3 ns no conjunto NPT) e (iii) produção de resultados (5 ns no conjunto NPT). Então, realizaram-se três estudos de caso (i) utilizou-se os parâmetros do potencial PCFF original, (ii) substituiu-se ao potencial PCFF original o potencial ligado apresentado neste trabalho e (iii) substituíram-se os potenciais ligados e eletrostático determinados neste trabalho ao potencial PCFF original. A **Figura 2** apresenta uma análise gráfica dos resultados obtidos para os três conjuntos de parâmetros citados anteriormente frente aos dados experimentais obtidos de diversas fontes da literatura.

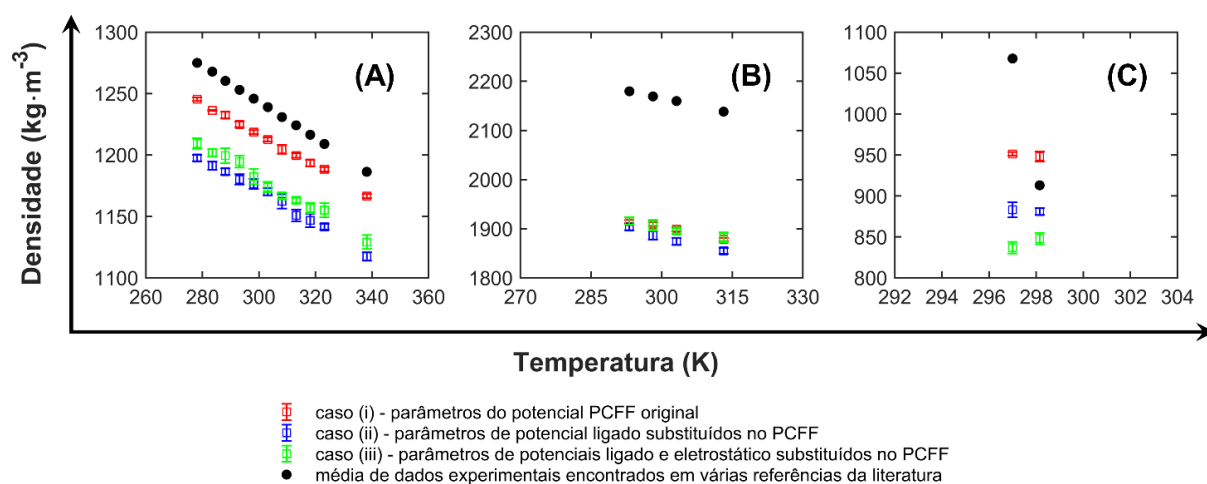


Figura 2. Densidade em função da temperatura à 1 atm das moléculas (A) 1,2-dicloroetano, (B) 1,2-dibromoetano e (C) 1,2-difluoretano para os estudos envolvendo (i) parâmetros do potencial PCFF original, (ii) parâmetros de potencial ligado substituídos no PCFF e (iii) parâmetros de potenciais ligado e eletrostático substituídos no PCFF.

Complementarmente, calculou-se o desvio relativo absoluto médio (AARD – *Average absolute relative deviation*) para os três conjuntos de parâmetros de potencial simulados e apresentados na **Figura 1**, em que os valores são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Valores do desvio relativo absoluto médio, AARD (%), para os três conjuntos de parâmetros de potencial simulados e apresentados na Figura 1.

Caso	1,2-dicloroetano	1,2-dibromoetano	1,2-difluoreto
(i) potencial PCFF original	2.11	12.09	5.64
(ii) parâmetros de potencial ligado substituídos no PCFF	5.78	13.04	7.66
(iii) parâmetros de potenciais ligado e eletrostático substituídos no PCFF	4.96	12.10	10.30

Analisando os valores de AARD (%) é possível dizer, ainda que com uma abordagem matemática mais simples para o potencial de interações entre partículas, as simulações dos casos (ii) e (iii) para as três moléculas tiveram desempenho similar ao potencial PCFF original, o qual remete ao caso (i).

CONCLUSÕES:

Com a metodologia empregada neste trabalho, foi possível obter um potencial ligado, o qual advém de cálculos *ab initio*, capaz de gerar parâmetros coerentes com aqueles encontrados em potenciais consolidados e com maior complexidade matemática como o PCFF. A proposição de uma alteração em um Campo de Forças consistente como o PCFF indicou a capacidade de se garantir, com certa exatidão, a reprodução de dados experimentais de densidade para as três moléculas de solvente estudadas via simulações de dinâmica molecular. Vale ressaltar que ainda seria possível melhorar a reprodução dos dados experimentais considerados neste trabalho pelo refinamento dos parâmetros do potencial de van der Waals (não-ligado) para todos os casos discutidos. Outra possibilidade interessante de estudo seria avaliar a substituição do potencial de van der Waals do tipo Lennard-Jones 9-6 do PCFF pelo potencial 12-6, que é computacionalmente mais barato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GONZÁLEZ, M.A. Force fields and molecular dynamics simulations. *JDN*, v. 12, p. 169–200, 2011.
- [2] MAGINN, E. J.; ELLIOTT, J. R. Historical perspective and current outlook for molecular dynamics as a chemical engineering tool. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 7, p. 3059–3078, 2010.
- [3] TUCKERMAN, M. E.; MARTYNA, G. J. Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 2, p. 159–178, 2000.
- [4] XU, P. et al. Perspective: Ab initio force field methods derived from quantum mechanics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 148, n. 9, p. 090901, 2018.
- [5] SUN, H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase Applications Overview with details on alkane and benzene compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 102, n. 38, p. 7338–7364, ago. 1998.
- [6] BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. the need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 11, n. 3, p. 361–373, abr. 1990.
- [7] PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995.