

UNICAMP

# INTRODUÇÃO À DINÂMICA MOLECULAR DE ZEÓLITOS

## Estudo preliminar: Simulações de Al<sup>3+</sup> em água

Tatiana M. C. Faro\* (bolsista PIBIC/CNPq) e Munir S. Skaf (orientador), g046587@iqm.unicamp.br  
Instituto de Química – UNICAMP

Palavras-chave: Dinâmica Molecular – Zeólitos – Química Teórica

### Introdução

Dinâmica molecular (MD) é uma técnica de simulação computacional utilizada para se determinar propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas de um sistema mecânico-estatístico atômico-molecular. A técnica consiste em resolver as equações newtonianas de movimento das partículas para gerar sucessivas configurações de um sistema (ensemble) no estado termodinâmico desejado a partir de potenciais de interação entre os átomos (“campos de força”).

Neste projeto, pretendemos estudar a dinâmica de cátions trocáveis em zeólitos. Durante o processo de familiarização com as técnicas de simulação, realizamos um estudo preliminar de íons Al<sup>3+</sup> em solução aquosa. Embora o comportamento desses íons em solução aquosa seja importante em vários contextos, não se encontra na literatura um potencial de interação entre Al<sup>3+</sup> e água suficientemente simples para uso efetivo em simulações atomísticas clássicas por MD. Neste trabalho, estudamos por MD um sistema com um íon Al<sup>3+</sup> em água SPC/E com o intuito de testar um potencial simples (termo de Lennard-Jones mais potencial de Coulomb) para descrever as interações íon-água.

### Metodologia

Foram realizadas simulações de MD no ensemble NVE de um sistema contendo 1 íon Al<sup>3+</sup> e 500 moléculas de água SPC/E, a partir de configurações termalizadas a 295 K. Nessas simulações, utilizamos  $\epsilon = 0.21958333$  kJ/mol e  $\sigma = 2.2466$  Å como parâmetros de interação de Lennard-Jones entre o íon Al<sup>3+</sup> e a água. Tais parâmetros foram determinados testando-se vários valores de  $\epsilon$  e  $\sigma$  e escolhendo aqueles que reproduziram melhor os dados experimentais de  $g(r)$  do sistema em questão. Todas as simulações foram feitas com o programa DL\_POLY.

### Resultados e Discussão

A) Propriedades estruturais:

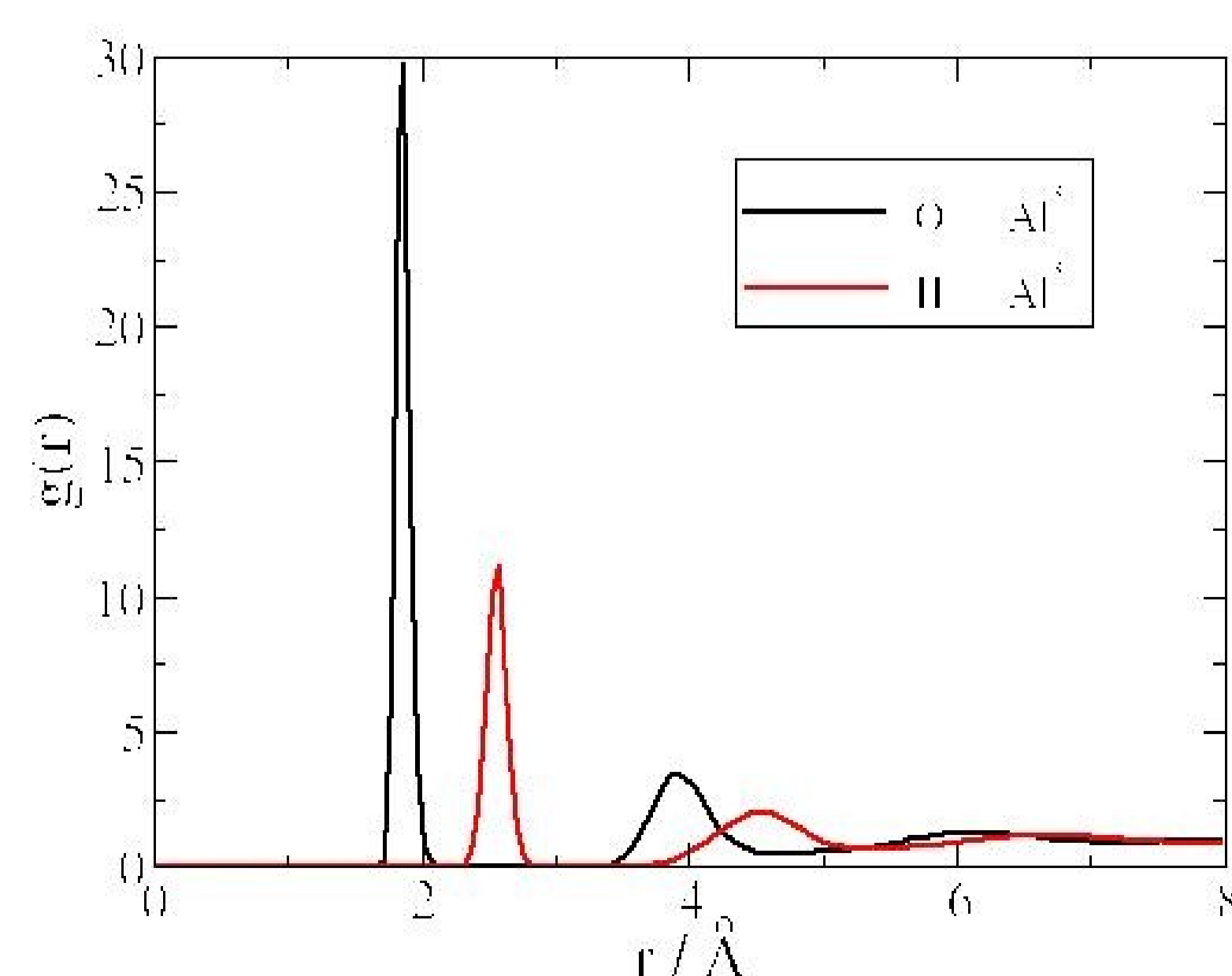


Figura 1. Funções de distribuição de pares:  $g(r)$ .

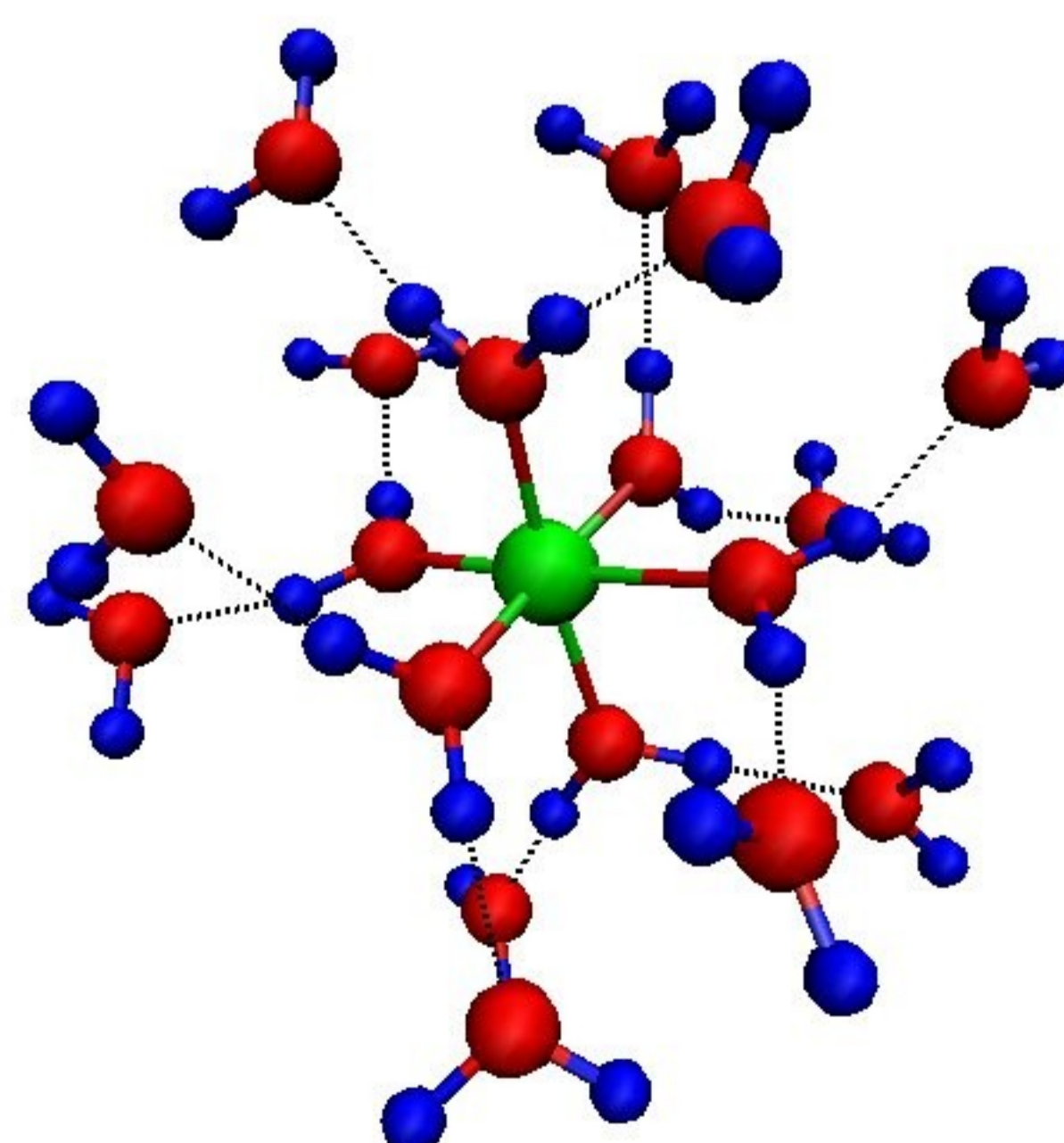


Figura 2. Primeira e segunda camadas de hidratação do íon alumínio

$g_{\alpha\beta}(r) = N_{\alpha\beta}(r) / 4\pi r^2 \Delta r \rho_{\beta}$ , onde  $N_{\alpha\beta}(r)$  é o número médio de átomos  $\beta$  situados a uma distância entre  $r$  e  $r+\Delta r$  do átomo  $\alpha$  e  $\rho_{\beta}$  é a densidade média de átomos  $\beta$ . Nosso modelo descreve bem as camadas de hidratação do Al<sup>3+</sup>, mostrando concordância com a estrutura obtida experimentalmente e por Car-Parrinello MD. Não há na literatura um potencial clássico capaz disso.

B) Difusão:

Computou-se o deslocamento médio quadrático, a partir do qual calculou-se o coeficiente de difusão  $D$  do complexo  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Obteve-se  $D = 0.61 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, valor que está dentro da faixa experimental ( $0.53 \times 10^{-5} - 0.71 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s).

C) Funções de correlação:

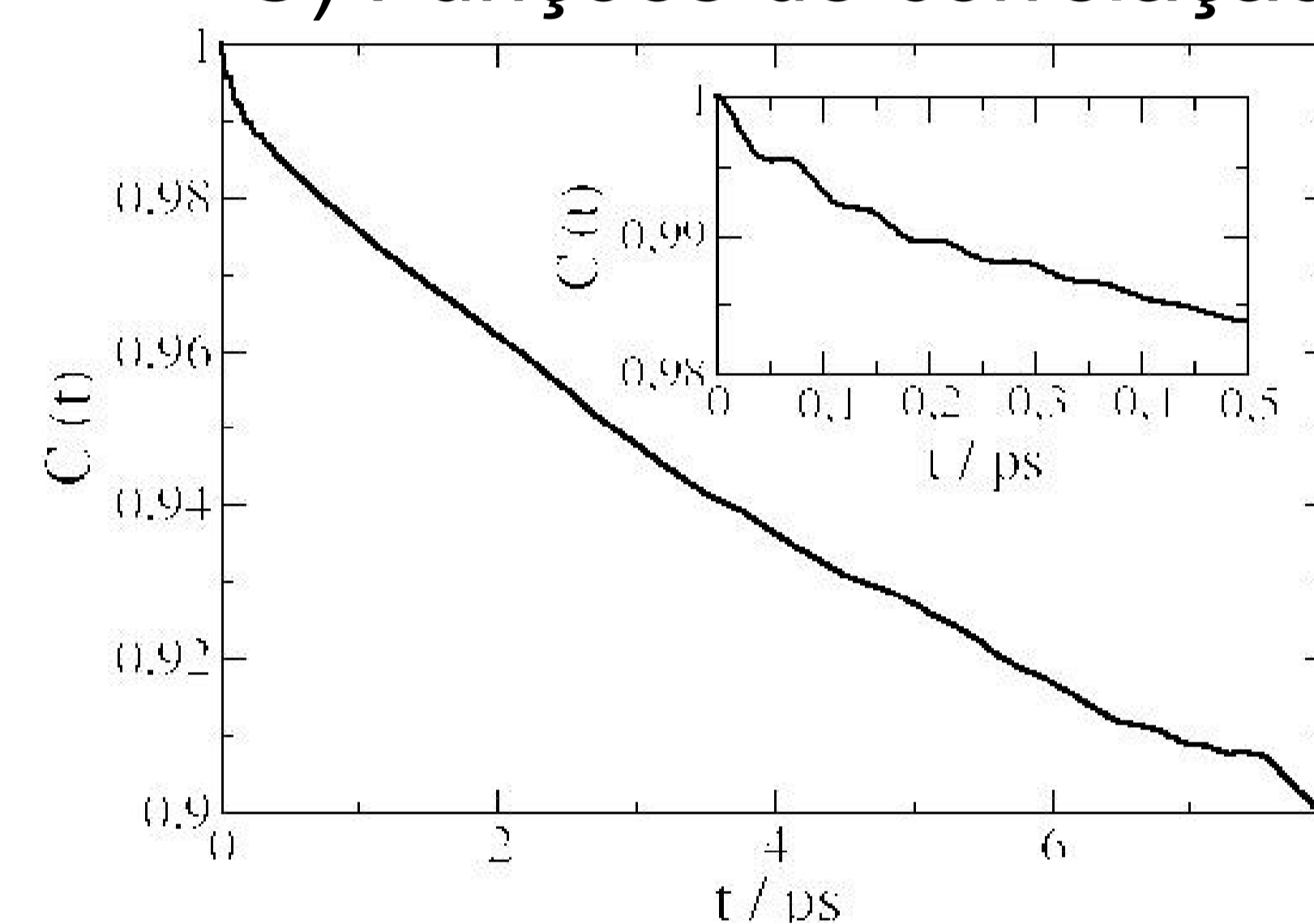


Figura 3. Função de correlação orientacional  $C(t)$  para o complexo  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . As oscilações refletem os movimentos libracionais do complexo (rotações impedidas de baixa amplitude).

$C(t) = \langle \mathbf{u}(t_0) \cdot \mathbf{u}(t_0+t) \rangle$ , sendo  $\mathbf{u}(t)$  um vetor unitário que define a orientação de um eixo molecular no tempo  $t$ . O tempo reorientacional do complexo é da ordem de 387 ps. A transformada de Fourier de  $C(t)$  apresenta um pico intenso em 450 cm<sup>-1</sup>.

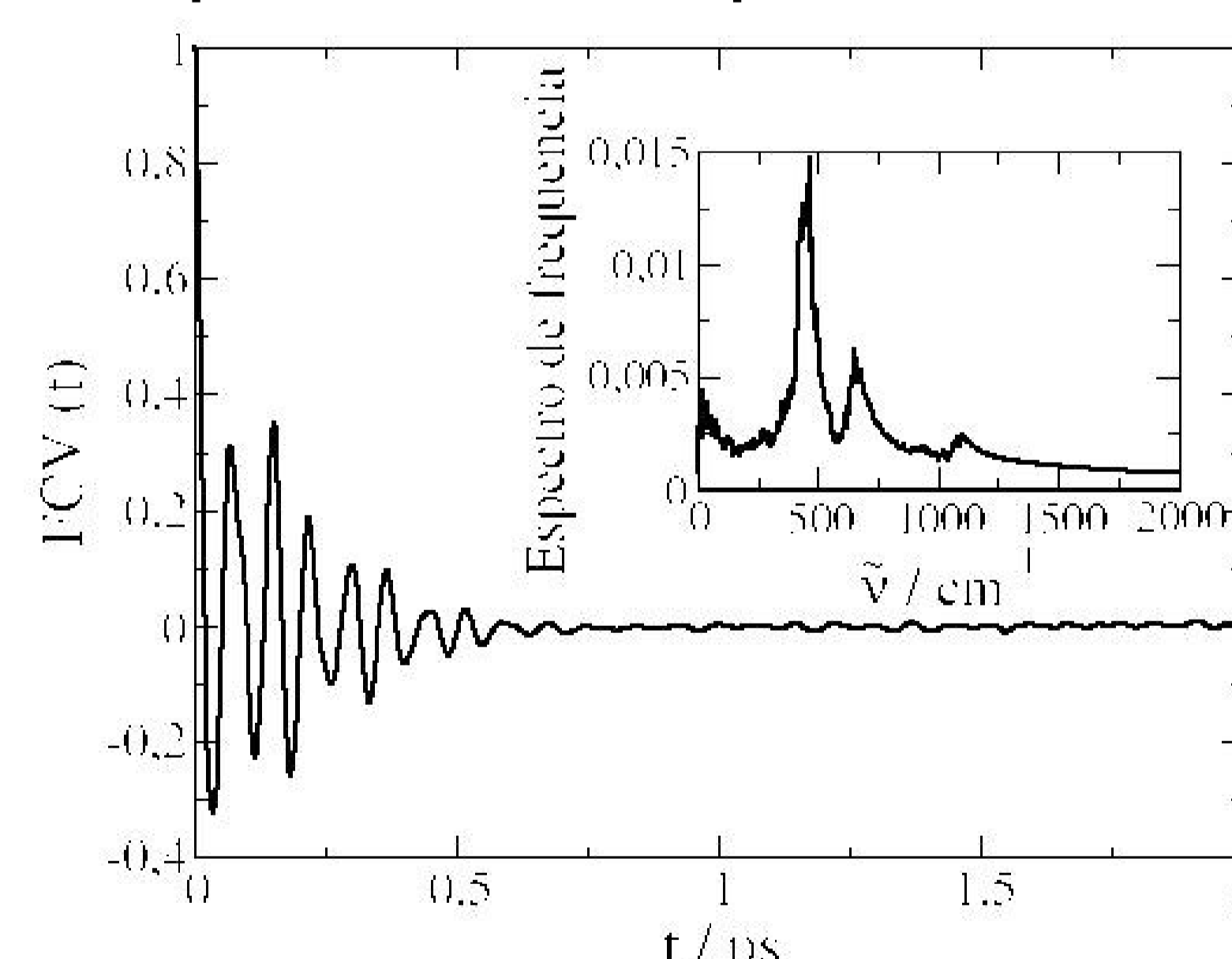


Figura 4. Função de correlação de velocidades FCV do Al<sup>3+</sup> e sua transformada de Fourier. O espectro vibracional obtido pela transformada de Fourier apresenta um acordo qualitativo com o espectro experimental.

$\text{FCV}(t) = \langle \mathbf{v}_j(t_0) \cdot \mathbf{v}_j(t_0+t) \rangle / \langle |\mathbf{v}_j(t_0)|^2 \rangle$ , onde  $\mathbf{v}_j$  é o vetor velocidade de um sítio  $j$  em um tempo  $t$ .

### Conclusões

O modelo proposto conseguiu descrever com sucesso o comportamento do íon Al<sup>3+</sup> em água. Mostra-se assim que os parâmetros utilizados aqui podem ser implementados em programas de simulação por dinâmica molecular para estudar sistemas nos quais se tenha o íon Al<sup>3+</sup> em solução.

### Agradecimentos

CNPq