

IMPLEMENTAÇÃO DA QUÍMICA COMPUTACIONAL: A APRENDIZAGEM DE INTERAÇÕES INTERMOLECULARES NO ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA

José de B. M. Neto- UEMA¹; Rafaela G. Faustino- UEMA²; Luana V. A. dos Santos- UEMA³; Anna B. V. Pavão- UEMA⁴; Raquel M. T. Fernandes- UEMA⁵; Alamgir Khan- UEMA⁶.

britomonteiro712@gmail.com¹; rafaela.faustino27@gmail.com²; luana.v.santos02@gmail.com³; bia.pavao133@gmail.com⁴; raquelfernandes@professor.uema.br⁵; alamgir@cecen.uema.br⁶.

Palavras-Chave: Química Computacional; Físico-química; Gaussian.

Introdução

O progresso das pesquisas em Química Computacional (QC) tem contribuído para o desenvolvimento de diversas áreas além da Química. A Química Quântica e os métodos computacionais tem adquirido cada vez mais destaque na comunidade científica, a partir do desenvolvimento tecnológico provocado por uma grande expansão no século XXI, que proporcionou aumento do poder computacional, redução dos custos na aquisição dos materiais e equipamentos eletrônicos, e o acesso à informação (ALCAMÍ, MÓ e YÀÑEZ, 2001, p. 196).

Com isso, os estudos realizados com QC, são orientados por metodologias bem definidas e com finalidades específicas, conforme os sistemas em análise. Os métodos Empíricos e Semi-Empíricos (SE) são desenvolvidos a partir de parâmetros experimentais derivados da Química Quântica, Mecânica Estatística, Mecânica Clássica, dentre outras. Já os métodos não empíricos, conhecidos como *ab initio*, são desenvolvidos exclusivamente com base em dados teóricos, não apresentando informações experimentais (GILBERT, SMITH e KENNY, 2007, p. 167). Os métodos *ab initio* descrevem precisamente pequenos sistemas (com poucos átomos, elétrons), no entanto seu uso não é apropriado para o cálculo de macromoléculas (proteínas, ácidos nucleicos, polímeros), devido de um alto custo computacional (tempo de cálculo).

Por outro lado, o método conhecido por Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) realiza cálculos baseados na estrutura eletrônica do sistema, descrevendo com boa precisão grandes sistemas, sem a necessidade de uma alta demanda computacional (ATKINS, PAULA e FRIEDMAN, 2009, p. 588). Diante disso, a escolha de um método apropriado para um determinado tipo de problema é um trabalho que requer conhecimento científico da área, tornando-se às vezes uma tarefa complexa. O custo computacional associado à metodologia escolhida também deve ser levado em consideração, pois determina o tempo de processamento e arquitetura computacional necessária para a realização dos cálculos (ATKINS, PAULA e FRIEDMAN, 2009, p. 588).

Tais métodos e parâmetros de cálculo podem ser aplicados com o auxílio de ferramentas como softwares computacionais que utilizam algoritmos na execução das ações para a solução dos problemas. Atualmente existe uma grande variedade de softwares em QC disponíveis nas versões pagas e gratuitas. Os pacotes computacionais apresentam ferramentas apropriadas para cada tipo de investigação, com programas desenvolvidos para cálculos,

edição e análise de dados, e visualização gráfica de estruturas e propriedades químicas (MORGON, 2001, p. 678).

A partir dos resultados gerados no ambiente computacional, é possível definir as propriedades geométricas, eletrônicas e energéticas dos íons, átomos e moléculas, dentre elas o calor de formação, a entalpia, a energia eletrônica, a entropia, a energia livre de Gibbs, os orbitais de fronteira Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) e Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO), a energia de ionização, a afinidade eletrônica, a densidade eletrônica, as cargas atômicas, o momento dipolo, etc (COHEN et al., 1990).

Portanto a compreensão e aplicação dos softwares de modelagem molecular são de grande relevância para a comunidade científica que trabalham com as aplicações em QC e nas áreas correlacionadas, permitindo a execução de cálculos complexos e a obtenção de propriedades físico-químicas com o auxílio de recursos computacionais. Os resultados obtidos podem e devem ser interpretados e associados aos conhecimentos teóricos e práticos disponíveis na literatura (ARAUJO e VEIT, 2004 p. 179).

O objetivo deste estudo é ajudar os alunos da disciplina de equilíbrio químico e cinético químico da Universidade Estadual do Maranhão a aprender sobre o potencial de ionização e energia de interação, realizando cálculos ponto a ponto de energia, energia de interação e potencial de ionização e comparando e classificando os diferentes métodos de cálculo.

Com base na análise dos resultados obtidos no estudo de De Sá et al. (2021), entende-se que os estudantes do curso de Licenciatura em Química, podem adquirir uma melhor compreensão dos conceitos e dos cálculos termodinâmicos quando associam as aulas teóricas com as atividades práticas computacionais, proporcionando uma melhor interpretação dos dados teóricos ao relacioná-los com os experimentais. Portanto, a modelagem molecular pode ser uma ferramenta útil para estudantes, professores e pesquisadores, contudo, é necessário que o operador tenha conhecimentos sobre os detalhes químicos e computacionais do sistema (DE SÁ et al., 2021).

Material e Métodos

Inicialmente, a primeira etapa do desenvolvimento da prática do potencial de ionização e energia de interação, foi a realização do levantamento bibliográfico sobre os métodos empregados na química computacional, além dos dados experimentais, pelo foi selecionado a fonte dados da NIST- National Institute of Standards and Technology.

Ao longo das atividades realizadas por alunos da Universidade Estadual do Maranhão em equilíbrio químico e cinético químico, os softwares Gaussian 09W e GaussView 06 foram necessários para modelagem e cálculos de moléculas relacionadas aos cálculos de interação e ionização da disciplina.

Contudo, inicialmente modelagem foi realizada com a criação da molécula de H₂O, com valores experimentais, logo a distância de ligação hidrogênio-oxigênio de 0,958 angstrom e ângulo de ligação hidrogênio-oxigênio-hidrogênio de 104,477°, em seguida foi gerado um arquivo de entrada, para realização do cálculo de energia com métodos HF, DFT - B3LYP e DFT – PBEPBE.

Após a realização dos primeiros cálculos, usou o mesmo arquivo para gerar outro com molécula uma carga de +1, ativando a função unrestricted, que indica ao programa que a molécula apresenta um spin desemparelhado, dessa forma foi executado no programa Gaussian 09W, assim gerando o segundo arquivo.

A última modelagem foi a criação do Dímero da água, com os mesmo parâmetros de ligação do átomo H₂O anterior, tendo em vista distância entre as moléculas de água de 1,5 angstrom e com variação dos ângulos para um lado a variação de 180° a 90°, com intervalo de 30°, repetiu - se a mesma etapa por outro lado a variação de 180° a 190° , com intervalo de 30° e especificou - se no ficheiro para fazer o cálculo da energia, para cada um ângulo, com o método de cálculo, funções de base e com os comandos utilizados anteriormente.

Ao finalizar os cálculos, os dados obtidos foram salvos em tabelas criadas no software Excel, para comparação de entre valores teóricos e experimentais.

Resultados e Discussão

Os cálculos realizados permitiram uma excelente comparação entre métodos teóricos e experimentais, evidenciando que a energia do íon é menor que a da água, pois ele é menos estável devido à presença de um elétron desemparelhado. Em todos os três métodos, foram utilizados os mesmos orbitais atômicos para a construção dos orbitais moleculares, conforme mostrado na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: tabela com os valores com os valores da energia da água e do íon em que se usaram os três métodos de cálculo, usando a função de base 6-31+G e do potencial de ionização (energia de ionização) que foi convertida em kj/mol e convertida para kcal/mol.

Método	Energia Água	Energia do Íon	Energia de ionização (diferença)	Kcal/mol	Kj/mol
HF	-75,99124	-75,581130	0,41011	257,173	1076,73
B3LYP	-76,3995480	-75,9282350	0,47131	295,550	1237,41
PBEPBE	-76,313894	-75, 843561	0,47033	294,937	1234,84
Experimental	-----	-----	-----	290,821	1217,61

Fonte: Autor 2024

Como pode ser visto rapidamente na tabela, os resultados que o método DFT deu comparados com os valores retirados da literatura, com o método DFT-PBEPBE, deram o valor mais correto. Por sua vez, o método HF deu mais de 140 kJ/mol, especificamente 140,88 kJ/mol, então o método DFT é mais preciso. De fato, nota-se que esta é a razão pela qual os métodos DFT, e especialmente os cálculos, são tão amplamente usados e aceitos; eles são muito mais rápidos para cálculos de potencial de ionização e forneceram valores muito próximos dos experimentais.

Os cálculos do dímero trazem ainda mais à tona as observações dos alunos, identificando uma diferença de energia nas direções horária e anti-horária, crescendo com o ângulo reduzido. As diferenças resultantes em energia tornam-se maiores no sentido horário, independentemente do sentido. Isso ocorre porque, localmente, a energia de interação será maior, dado que a rotação é causada pelo O₂ que interage diretamente com outra molécula de água, mantendo uma distância de 1,5 Å. No sentido anti-horário, a rotação é pelos hidrogênios que não têm interação direta com a outra molécula de água, portanto menor a diferença de energia, como podemos notar na tabela 2 na página seguinte.

Nos cálculos anteriores o método DFT foi o que chegou mais próximo dos resultados

experimentais, já nesta prática foi realizado os cálculos para energia de interação para o dímero da água, e o método o HF é o que chega mais perto dos valores experimentais, no cálculo da energia de ionização que foi da etapa anterior, o DFT foi o melhor e o HF ficou mais distante dos valores experimentais, por isso neste cálculo o método HF foi o escolhido, porque ele é o mais apropriado, os resultados chegam mais próximos dos experimentais, se usasse o método DFT teria que utilizar funções de base mais apropriadas

Tabela 2: Tabela com os valores das energias nos sentidos horário e anti-horário da molécula e valores da diferença em hartree convertidos para kcal/mol.

Rotação horário			Anglo	Rotação anti-horário		
Kcal/mol	Diferença (H)	Energia		Energia	Diferença (H)	Kcal/mol
0	0	-149,928905	180	-149,928905	0	0,000000
4,24683	0,006741	-149,922164	150	-149,926369	0,002536	1,59768
19,7568	0,031360	-149,897545	120	-149,908246	0,020659	13,0152
81,75762	0,129774	-149,799131	90	-149,823293	0,105612	66,5356
444,71133	0,705891	-149,223014	60	-149,283432	0,645473	406,648

Fonte: Autor 2024

Como mostrado na tabela 2, a energia altera um pouco a partir do ângulo de 150° comparando as diferenças, logo percebe-se que os valores da energia no sentido horário comparando com o sentido anti-horário nesse ângulo (150°) varia 0,004205, no ângulo de 180° a energia em ambos os sentidos é igual a -149,928905.

Conclusões

A ciência a cada dia que passa está avançando, então é muito importante que um profissional da área tenha noções de química computacional, e a mesma serve como ferramenta de apoio, na análise e interpretação de dados que muitas das vezes não são possíveis experimentalmente. A química computacional é a prova que o tubo de ensaio e o computador são importantes para o desenvolvimento da química atualmente, porque observa-se um grande avanço envolvendo ciência e tecnologia gerando mudanças que possibilitaram o desenvolvimento de ambas.

O avanço da ciência e tecnologia permite que a gente, consiga realizar várias atividades que alguns anos atrás demoramos horas até dias para realizar. Estes métodos computacionais estão sendo muito utilizados na área de ciência, tais como desenvolvimento de novas drogas, na modelagem das reações de oxidação de hidrocarbonetos, por isso é muito importante que nós alunos de ciências já devemos começar a nos familiarizar com estas ferramentas.

Enfim o resultado da ionização de energia deixou mais claro o conceito de instabilidade da molécula em relação a sua energia, devido à presença de um elétron desemparelhado, a energia do íon é menor que a da água. Os dímeros apresentaram os resultados esperados, pois a diferença de energia nas instruções horárias e anti-horárias aumenta com o especificado.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão ao programa PIBIC da UEMA, ao Laboratório de Físico-Química e Núcleo de Ensino de Química Teórica e Aplicada (NEQTA). Agradeço a Deus e à minha família por tudo.



Referências

ALCAMÍ, Manuel; MÓ, Otilia; YÁÑEZ, Manuel. Química computacional: Uma ferramenta útil (às vezes obrigatória) em estudos de espectrometria de massa. **Mass Spectrometry Reviews** , v. 20, n. 4, p. 195-245, 2001..

ARAUJO, Ives Solano; VEIT, Eliane Angela. Uma revisão da literatura sobre estudos relativos a tecnologias computacionais no ensino de Física. **Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências**, v. 4, n. 3, 2004.

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio; FRIEDMAN, Ronald. **Quanta, matéria e mudança: uma abordagem molecular à físico-química** . Oxford University Press, EUA, 2009.

COHEN, N. Claude et al. Software e métodos de modelagem molecular para química medicinal. **Journal of medicinal chemistry** , v. 33, n. 3, p. 883-894, 1990.

DE SÁ, Ézio Raul A. et al. **Introdução aos Cálculos Quânticos Computacionais em Sistemas Iônicos e Moleculares**. Revista de Ciência e Tecnologia, v. 2, pág. 100-110, 2021. Disponível em: <https://revista.ufr.br/rct/article/download/6416/3120/25909>. Acesso em: 21 conjuntos. 2024.

GILBERT, Christopher A.; SMITH, Roger; KENNY, Steven D. Modelagem ab-initio de defeitos em MgO. **Instrumentos e métodos nucleares em pesquisa em física, seção B: Interações de feixes com materiais e átomos**, v. 255, n. 1, p. 166-171, 2007.

MORGON, Nelson Henrique. Computação em química teórica: informações técnicas. **Química nova**, v. 24, pág. 676-682, 2001.