

Simulação Atomística

Prof. James Moraes de Almeida



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon:
 - É simplesmente a interação Coulombiana:
 - $V = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:

- Íon-Dipolo:

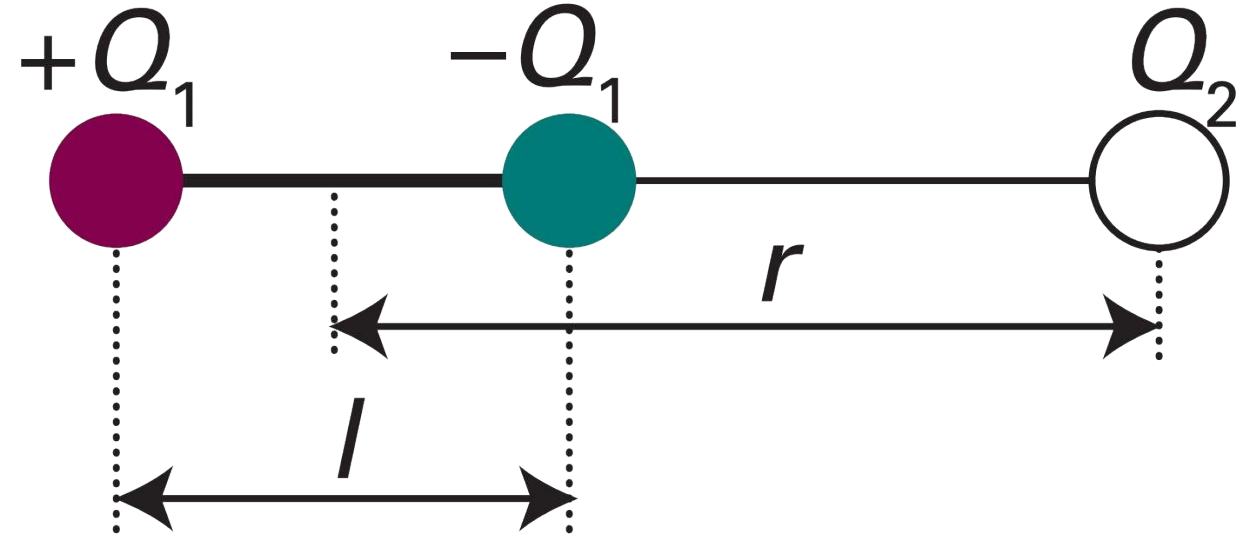
- Dipolo formado por $+Q_1$ e $-Q_1$:

- $\mu_1 = Q_1 l$

- Interação íon-dipolo:

- $V = -\frac{\mu_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

- Para ser válido é necessário que $l \ll r$.



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:

- Íon-Dipolo:

- Dipolo formado por $+Q_1$ e $-Q_1$:

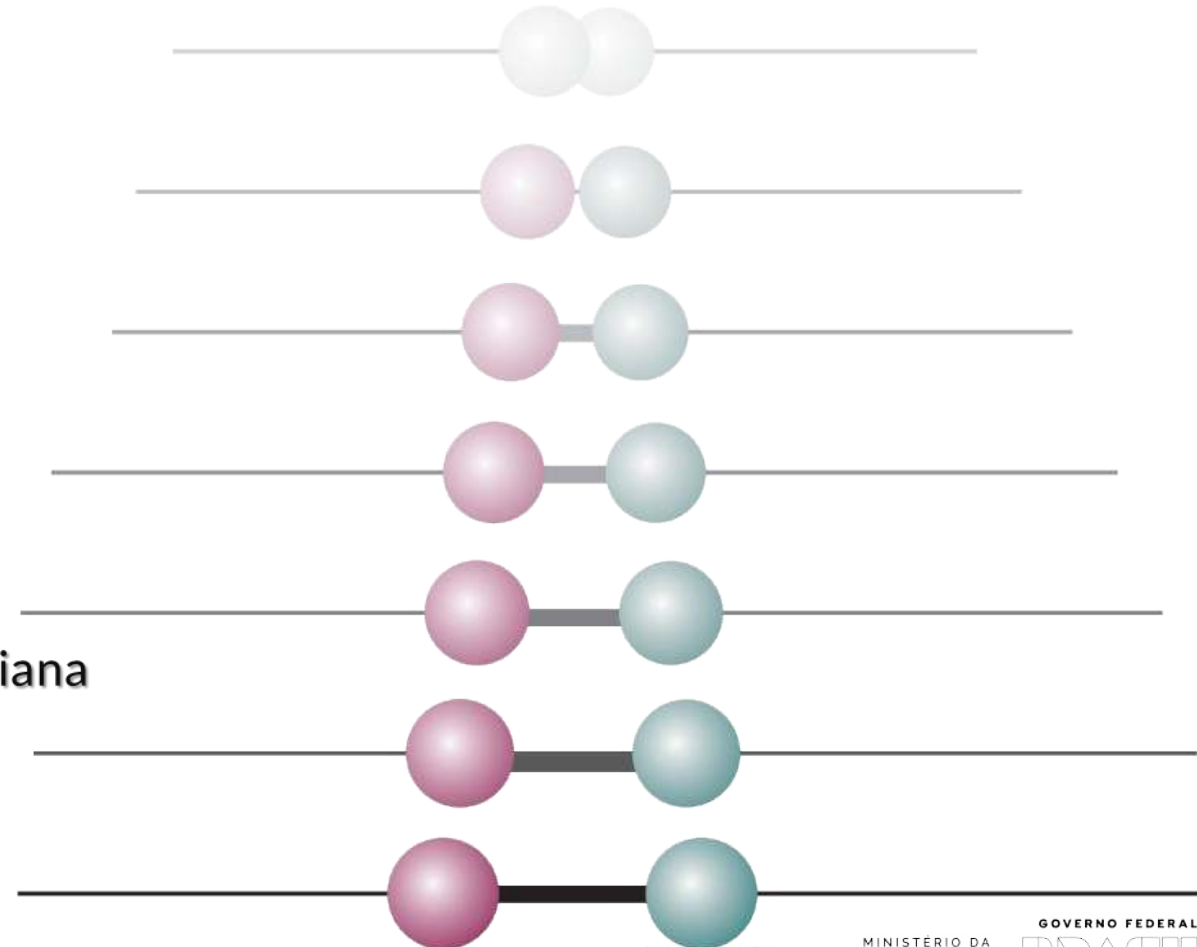
- $\mu_1 = Q_1 l$

- Interação íon-dipolo:

- $V = -\frac{\mu_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

- Para ser válido é necessário que $l \ll r$.

- Decai mais rápido que a interação Coulombiana



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

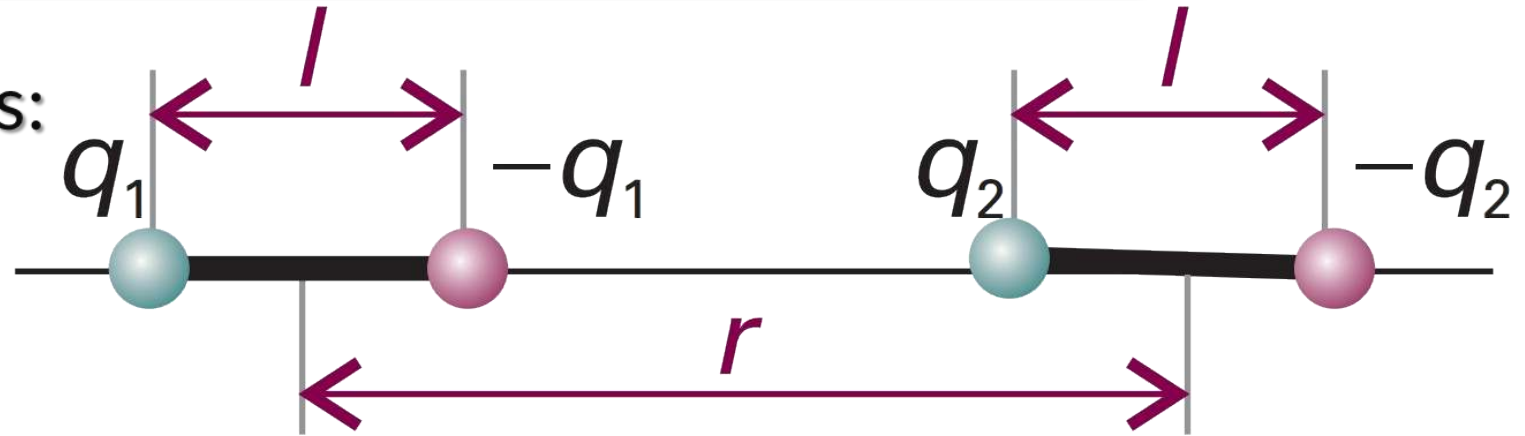
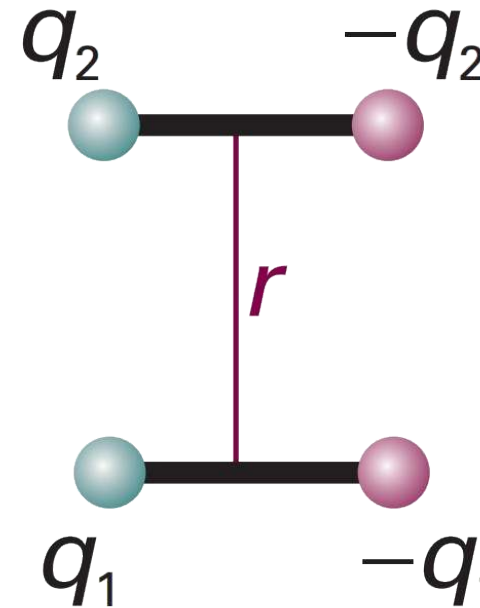
Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:

- Dipolo-Dipolo.

- $V = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:

- Dipolo-Dipolo.

- $V = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$

- Podemos expandir para interações de multipolos:

- $V = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^{n+m-1}}$

- n é a ordem do primeiro dipolo.

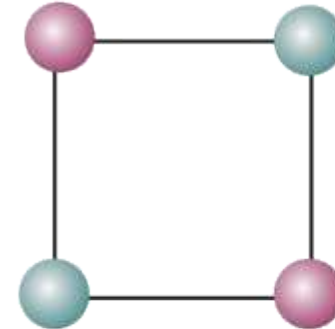
- m é a ordem do segundo dipolo.



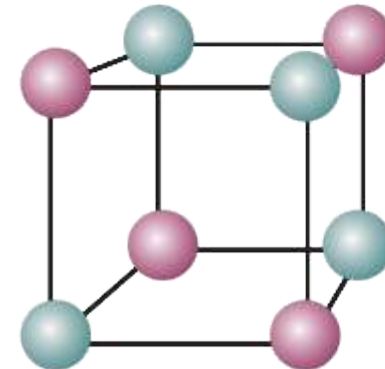
Monopole



Dipole



Quadrupole

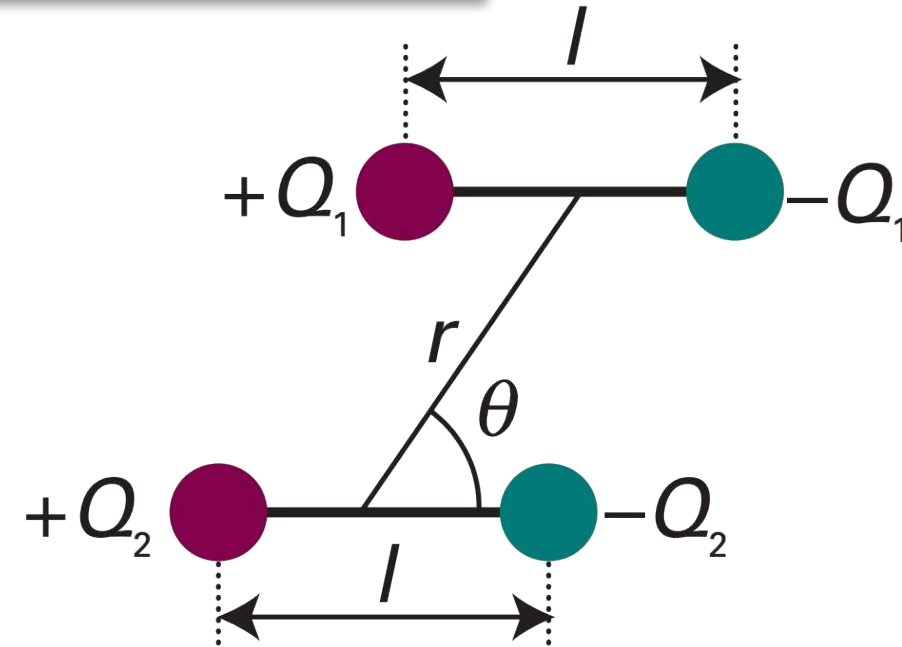


Octupole

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Dipolo-Dipolo.
 - Mas, se tivermos um ângulo?
 - $V = -\frac{\mu_1 \mu_2 f(\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3}$
 - $f(\theta) = 1 - 3 \cos^2 \theta$
 - Válido para moléculas fixas!



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Dipolo-Dipolo.
 - E se as moléculas giram?
 - O ângulo irá mudar.
 - Keesom propôs a seguinte aproximação, com uma média sobre os ângulos:
 - $\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}$
 - $C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2kT}$
 - Essa é a chamada interação de Keesom.
 - Primeira das interações de van der Waals.

Interações Intermoleculares

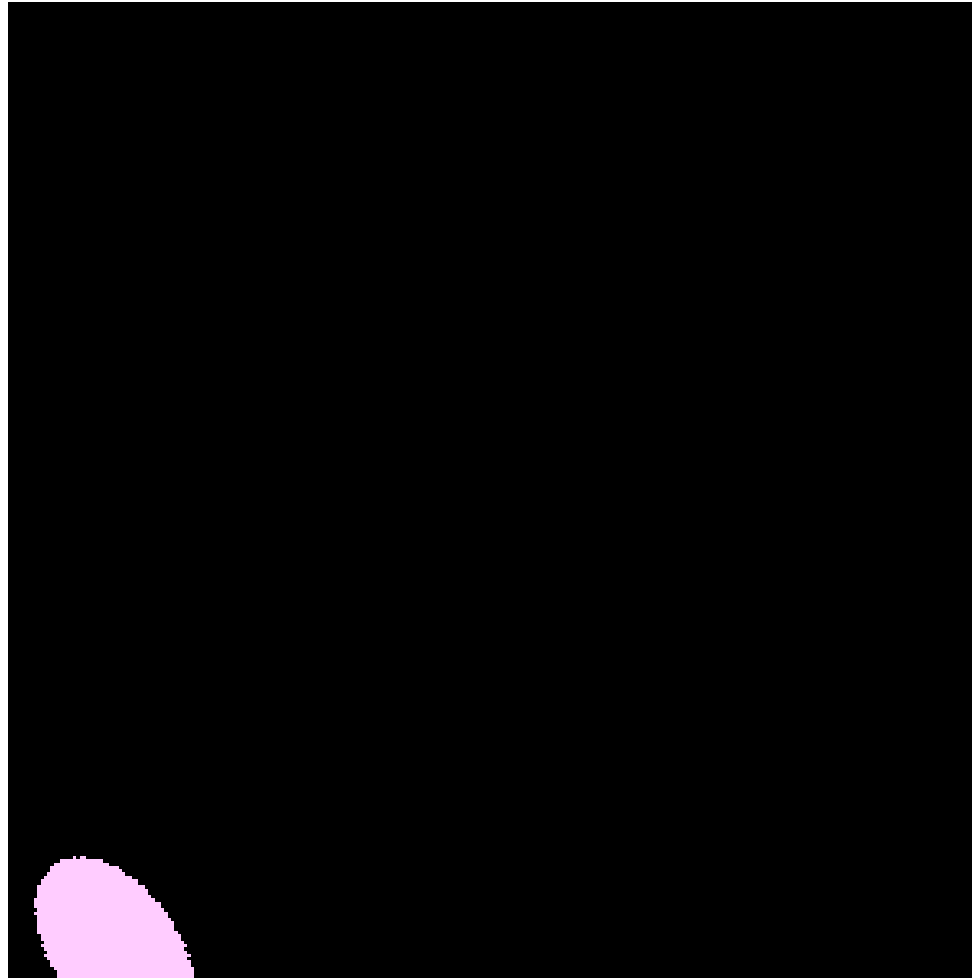


- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - **Dipolo-Dipolo induzido.**
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares



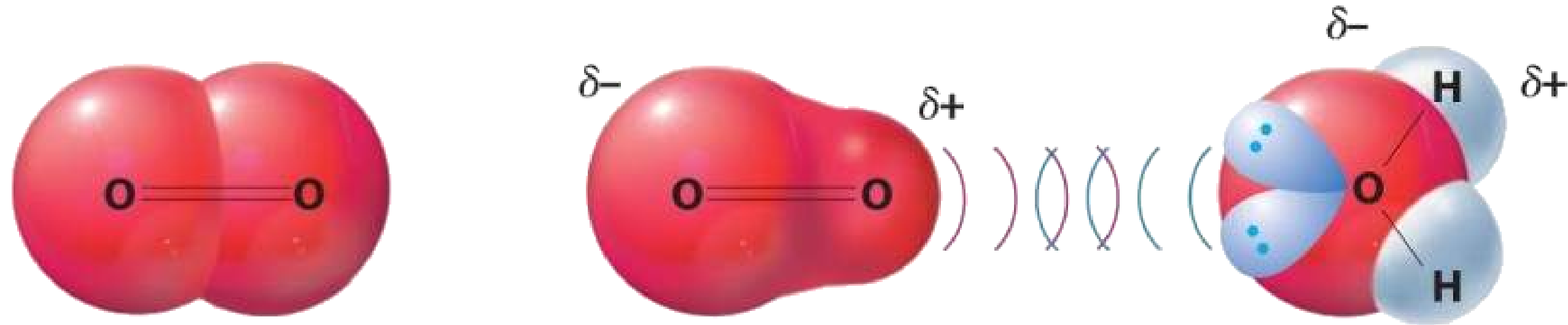
- Interações intermoleculares:
 - Dipolo-Dipolo induzido:



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Dipolo-Dipolo induzido:



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:

- Dipolo-Dipolo induzido:

- $V = -\frac{C}{r^6}$

- $C = \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}$

- Lembrando que α'_2 é a polarizabilidade da molécula 2.

- É a segunda interação do tipo van der Waals.

Interações Intermoleculares

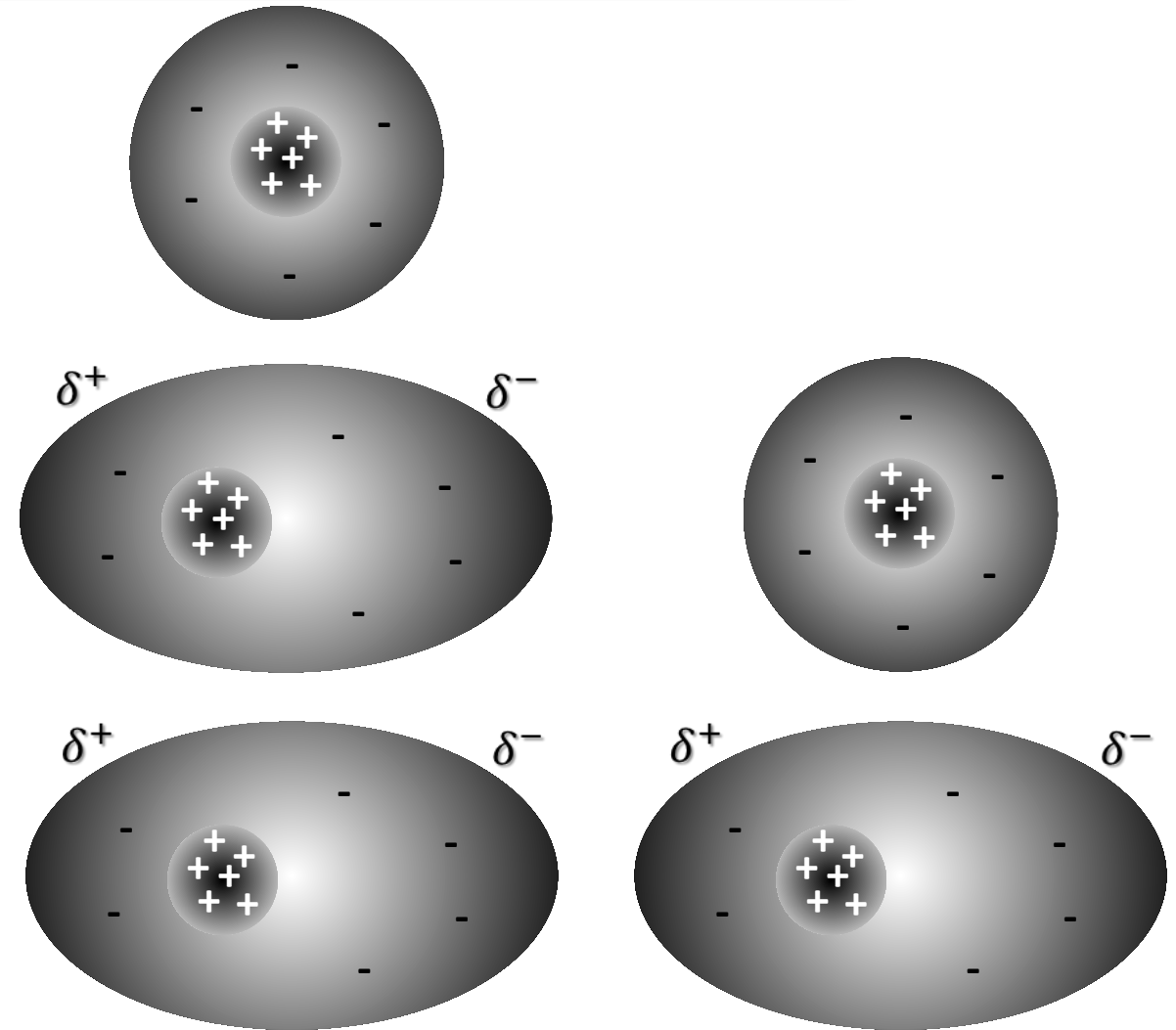


- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido:
 - $V = -\frac{C}{r^6}$
 - $C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$
 - I são as energias de ionização
 - Terceira interação do tipo van der Waals.



Interações Intermoleculares

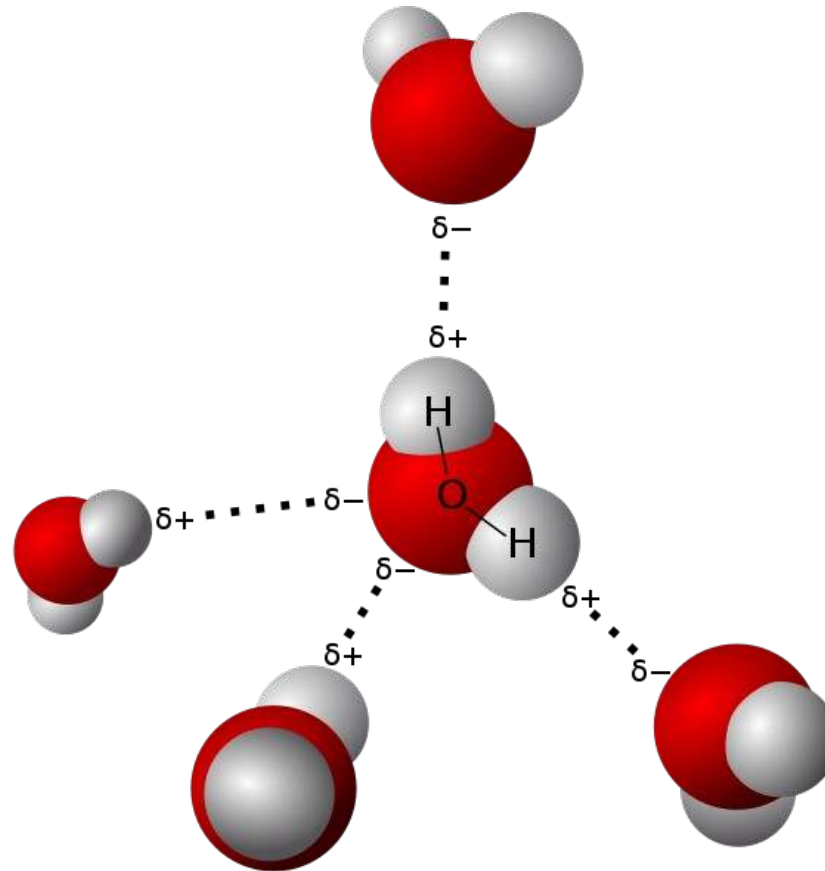


- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Ligações de hidrogênio:



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Ligações de hidrogênio:

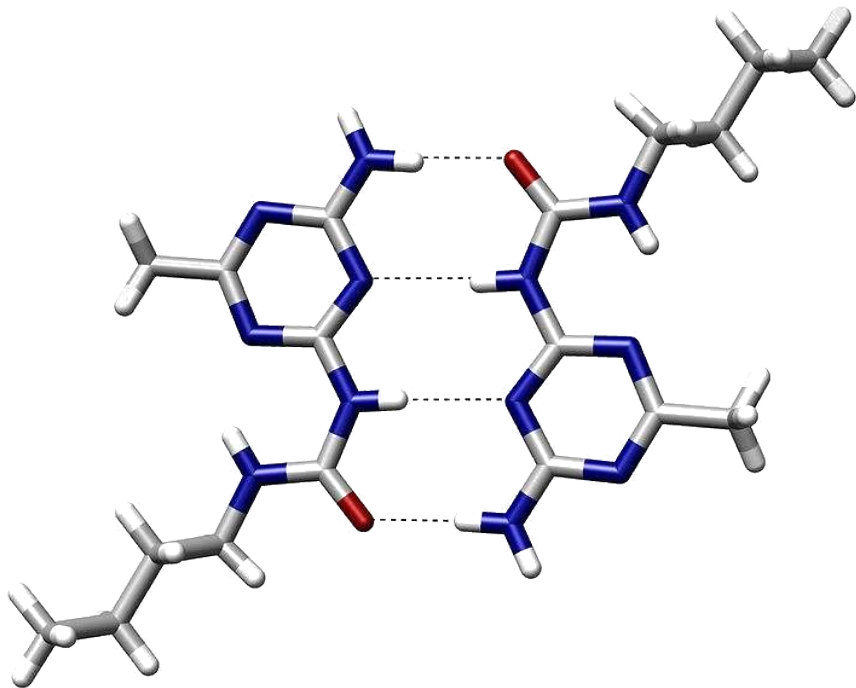
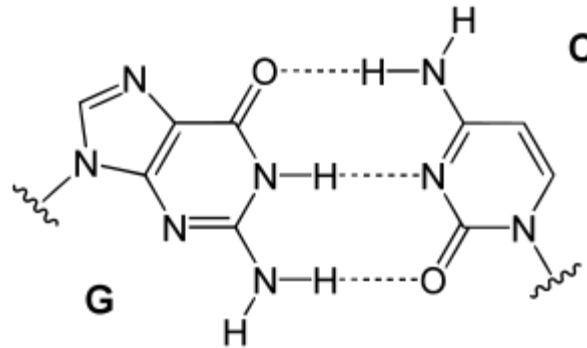
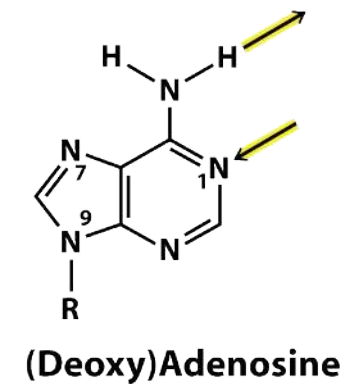
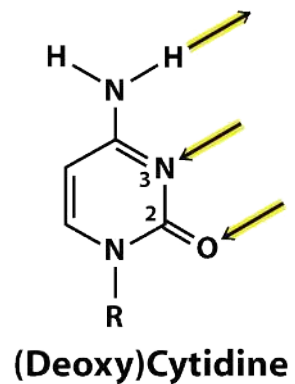
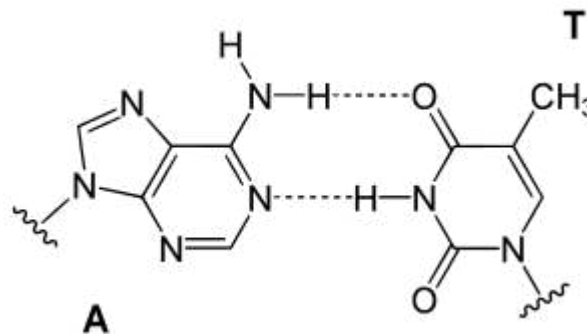
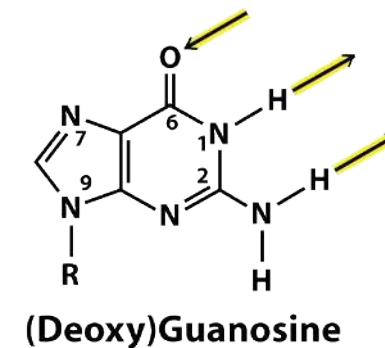
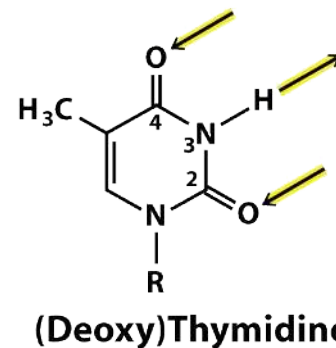


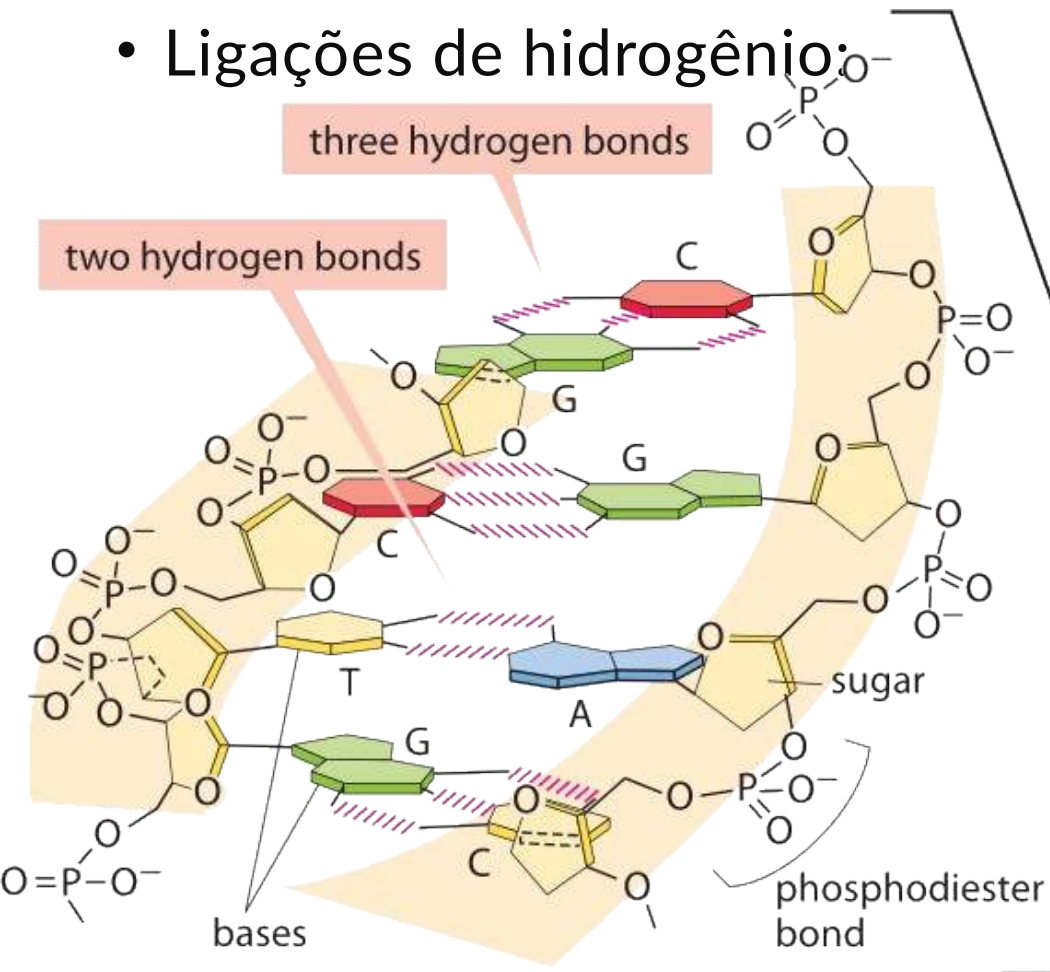
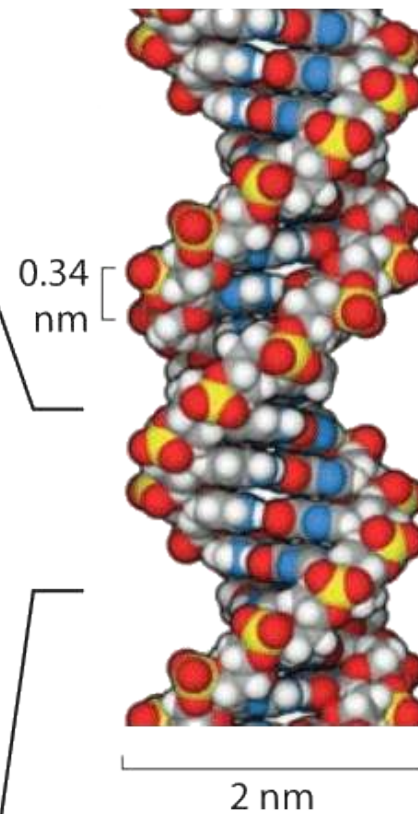
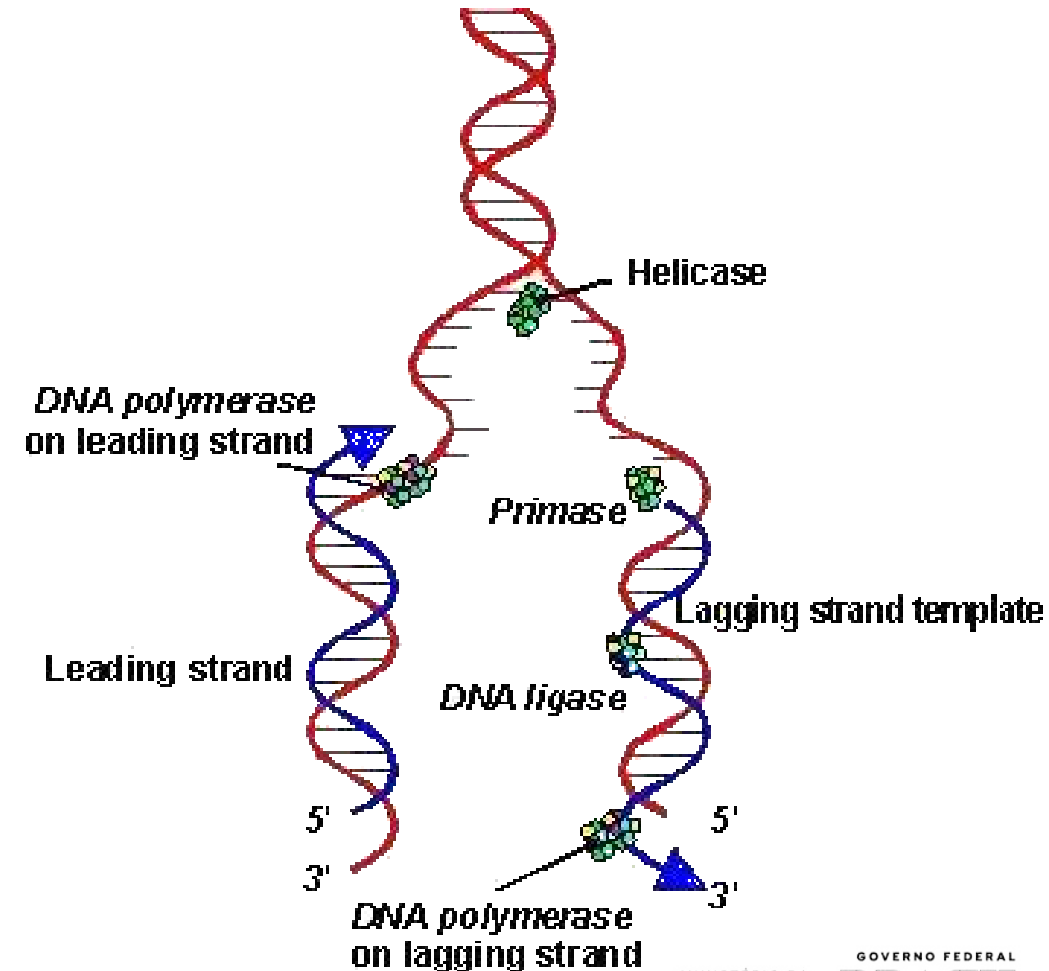
Figure 19-6 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:

- Ligações de hidrogênio:



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:

- Ligações de hidrogênio:

Ligação	Energia Máxima (eV)	Energia Mínima (eV)
F–H⋯:F	1,67	0,40
O–H⋯:N	0,30	0,07
O–H⋯:O	0,22	0,05
N–H⋯:N	0,13	0,03
N–H⋯:O	0,08	0,02

- Não há maneira simples de descrever a ligação de hidrogênio.

- Métodos bastante avançados falham.

Interações Intermoleculares

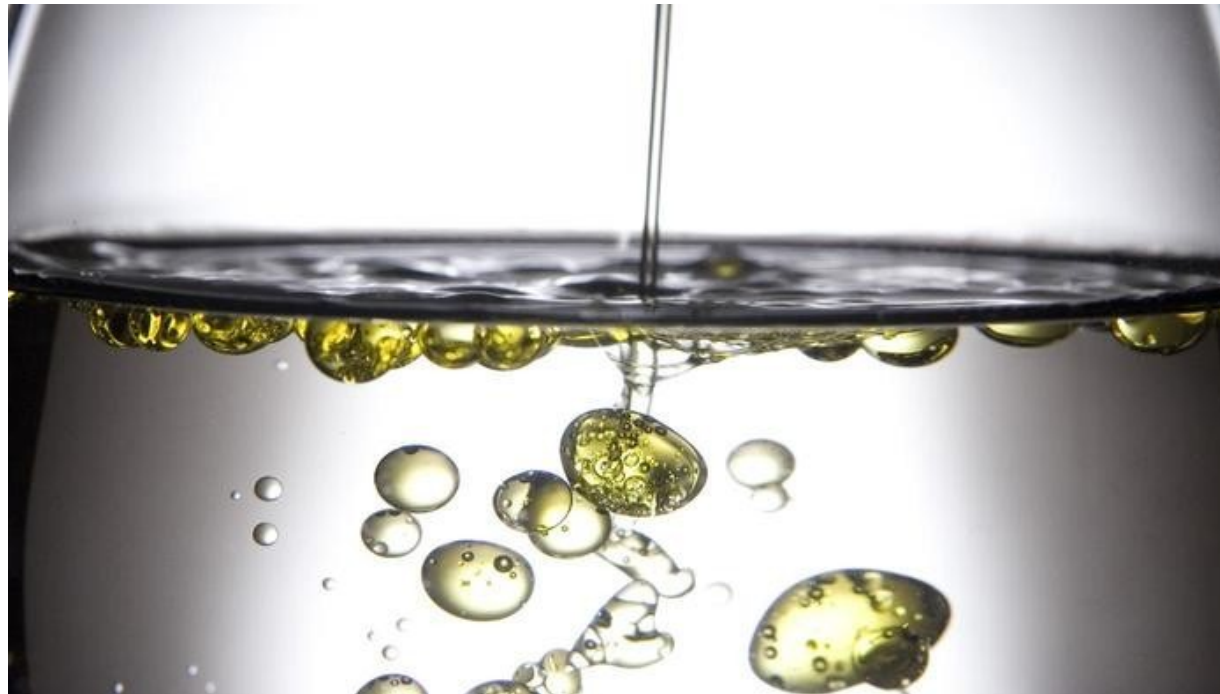


- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

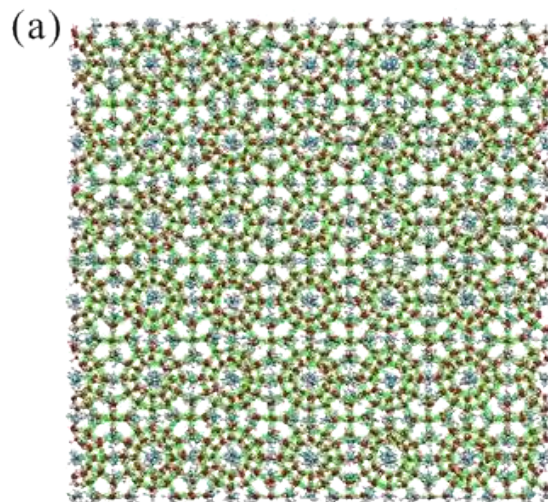
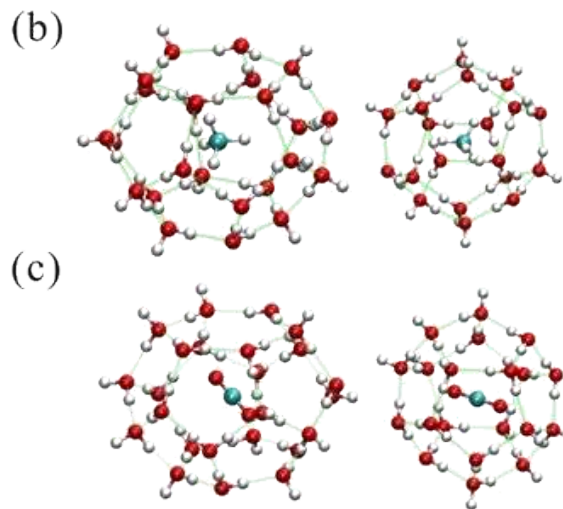
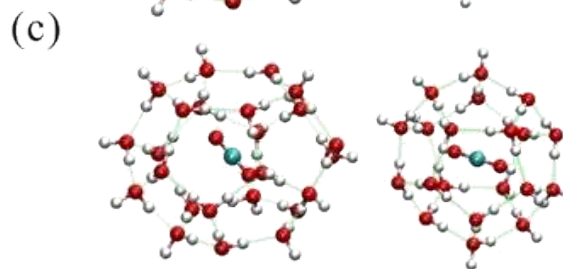
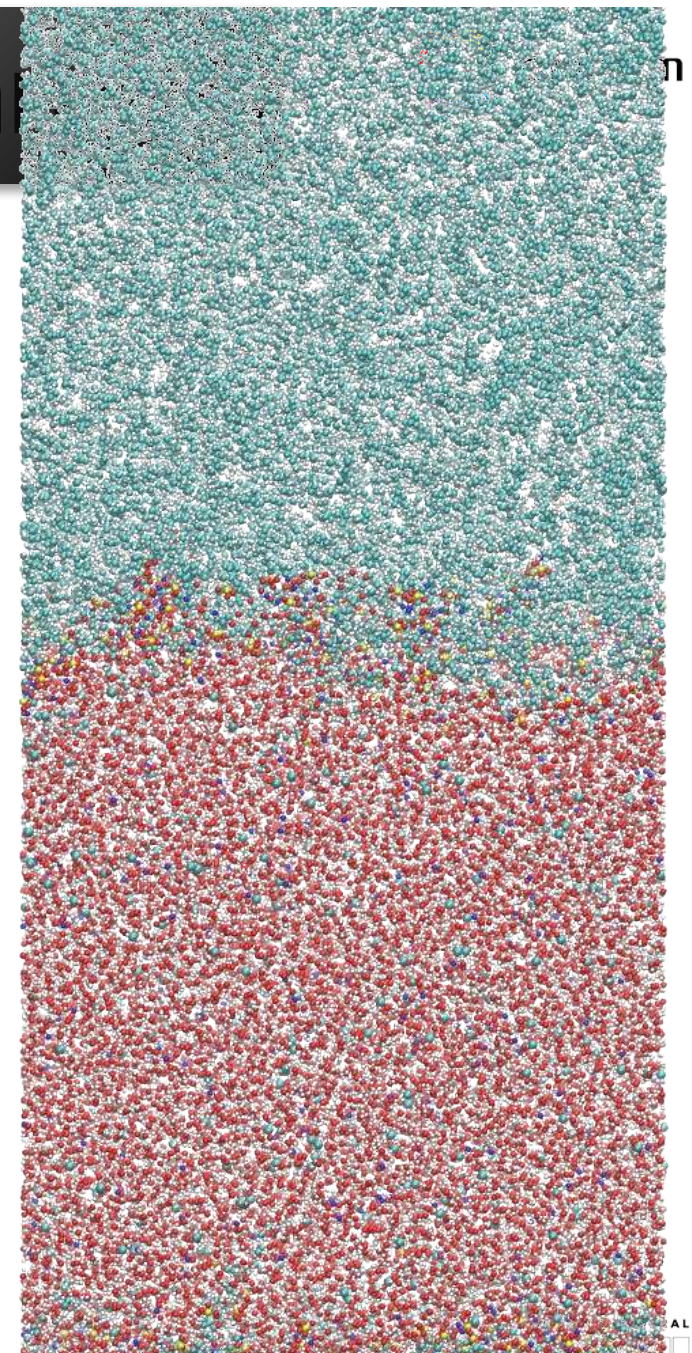


- Interações intermoleculares:
 - Interação hidrofóbica:
 - Moléculas polares não interagem com moléculas apolares.
 - Ou seja, não se misturam:



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Interação hidrofóbica:
 - Moléculas polares não interagem com moléculas apolares.
 - Ou seja, não se misturam.
 - Mas, na escala atômica o mundo não se comporta tão bem.
 - Há uma pequena solubilidade de moléculas apolares na água.



Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Interação hidrofóbica:
 - Moléculas polares não interagem com moléculas apolares.
 - Ou seja, não se misturam.
 - Mas, na escala atômica o mundo não se comporta tão bem.
 - Há uma pequena solubilidade de moléculas apolares na água.
 - Constante de hidrofobicidade:
 - $\pi = \log \frac{S}{S_0}$
 - S é a solubilidade da molécula no octanol.
 - S_0 é a solubilidade da molécula na água.

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Interação hidrofóbica:
 - Constante de hidrofobicidade:
 - $\pi = \log \frac{S}{S_0}$
 - Negativo é hidrofílico.
 - Positivo é hidrofóbico.
 - Moléculas do tipo $R - A$.
 - $R = CH_3, \pi = 0.5$
 - $R = CH_2CH_3, \pi = 1.0$
 - $R = (CH_2)_2CH_3, \pi = 1.5$
 - $R = (CH_2)_3CH_3, \pi = 2.0$
 - $R = (CH_2)_4CH_3, \pi = 2.5$

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

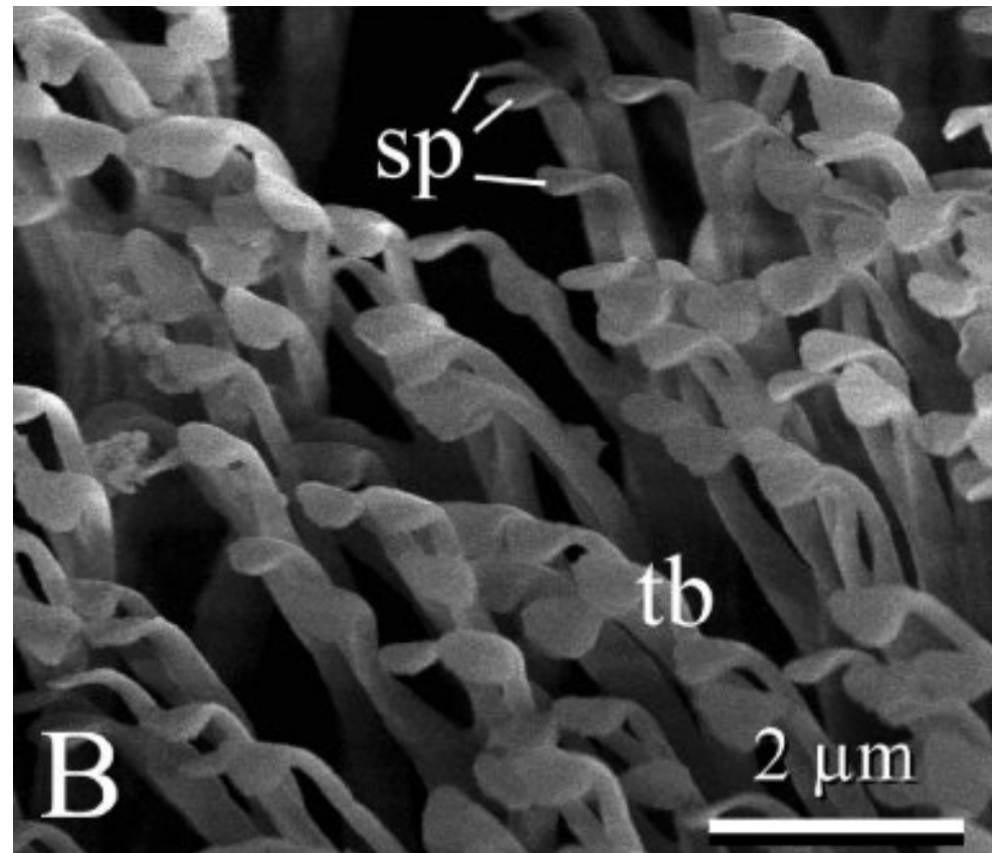
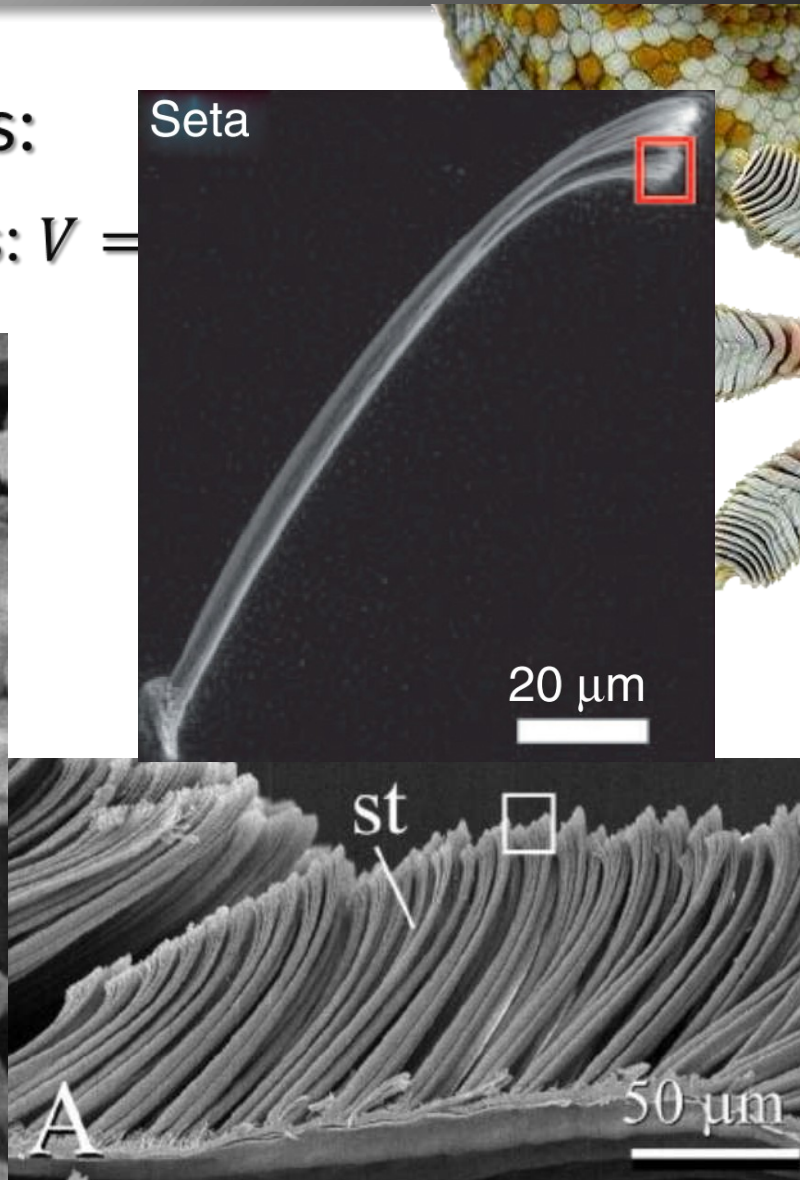


- Interações intermoleculares:
 - Interação atrativa total:
 - A soma das interações do tipo van der Waals.
 - A escrita é van der Waals, pois o nome do pesquisador é Johannes Diderik van der Waals.
 - As três interações van der Waals tinham a forma:
 - $V = -\frac{C_6}{r^6}$
 - Válido para pares de moléculas.

Interações Intermoleculares



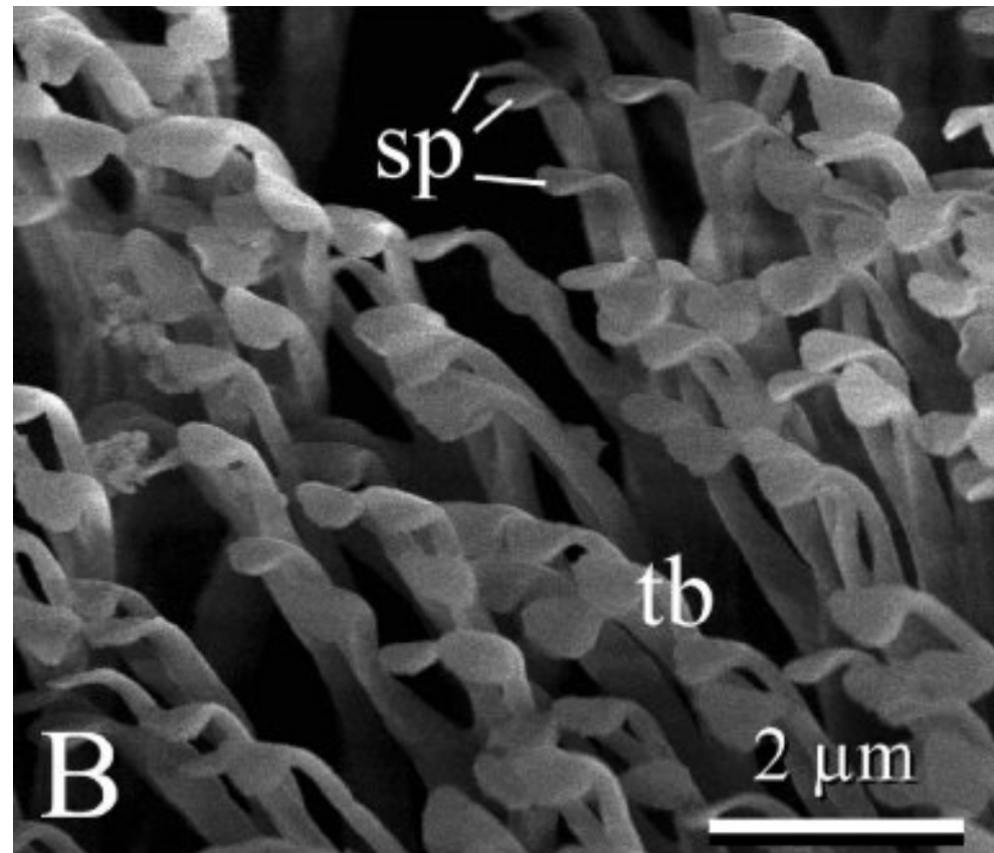
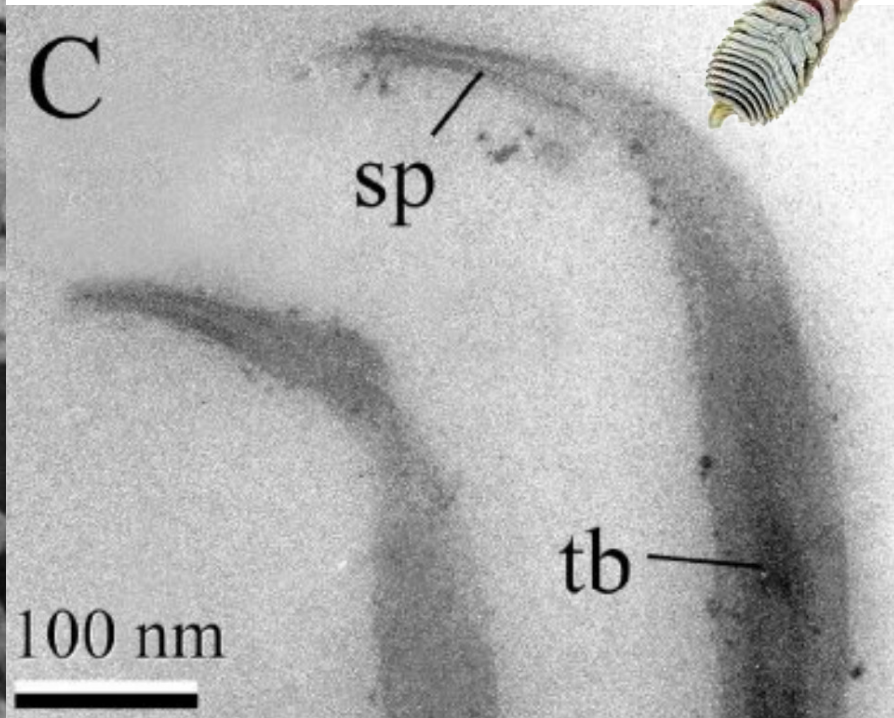
- Interações intermoleculares:
 - Interações de van der Waals: $V =$



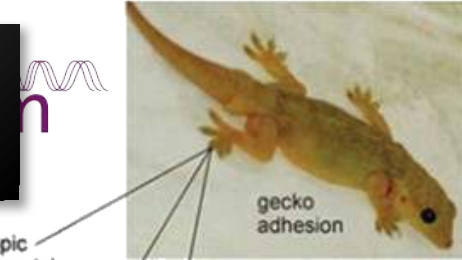
Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Interações de van der Waals: $V = -\frac{C_6}{r^6}$

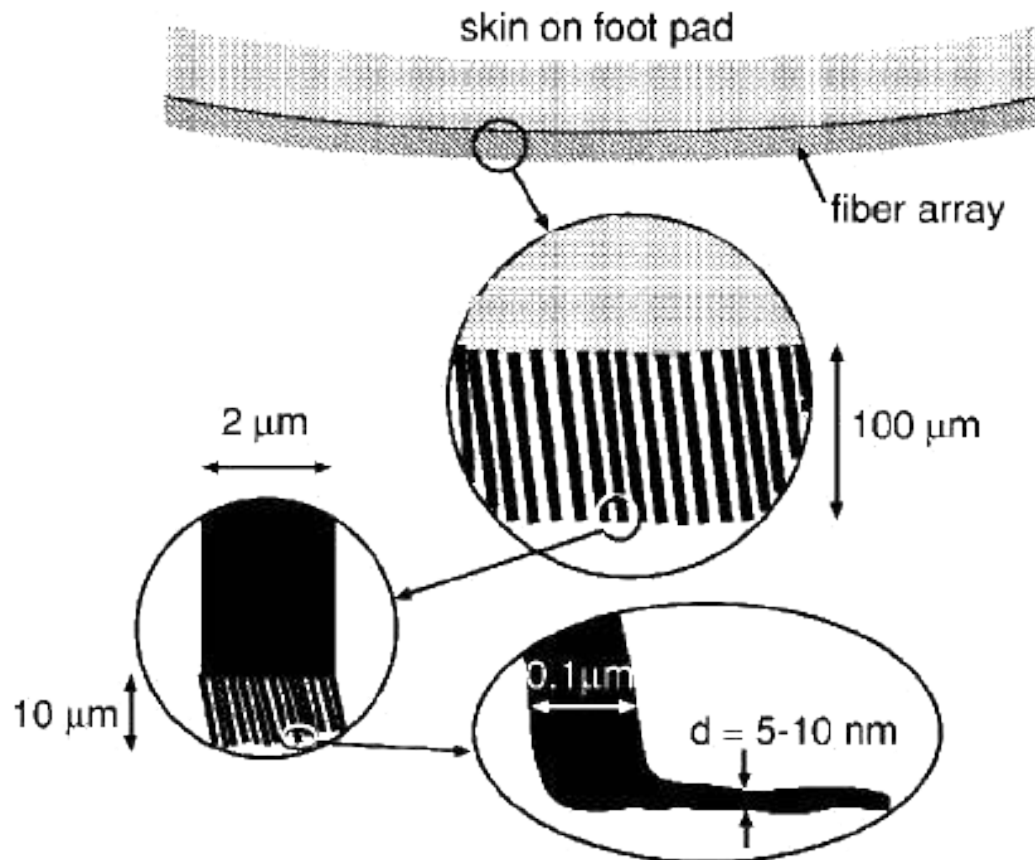
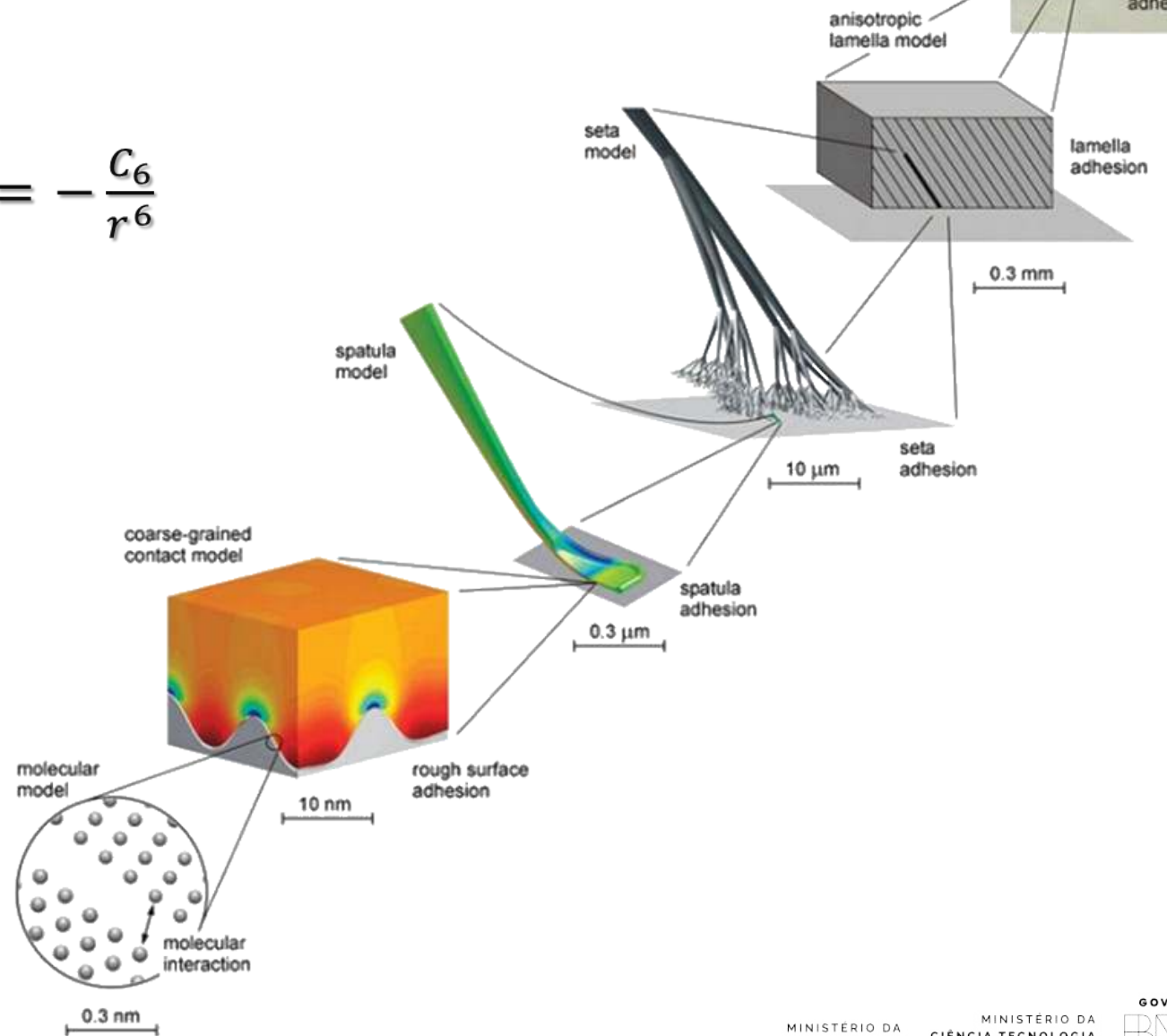


Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:

- Interações de van der Waals: $V = -\frac{C_6}{r^6}$



Interações Intermoleculares

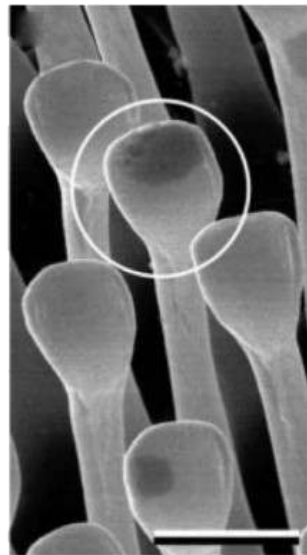


- Interações intermoleculares:

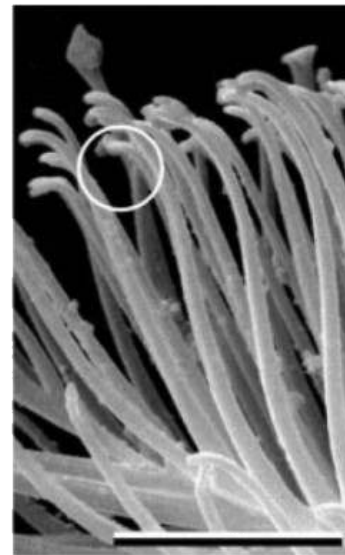
- Interações de van der Waals: $V = -\frac{C_6}{r^6}$
body mass $\longrightarrow$



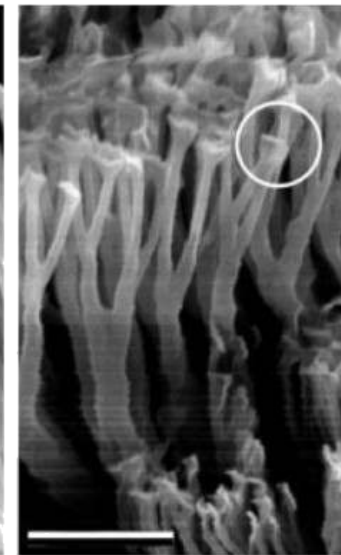
beetle



fly



spider



gecko

Interações Intermoleculares



- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

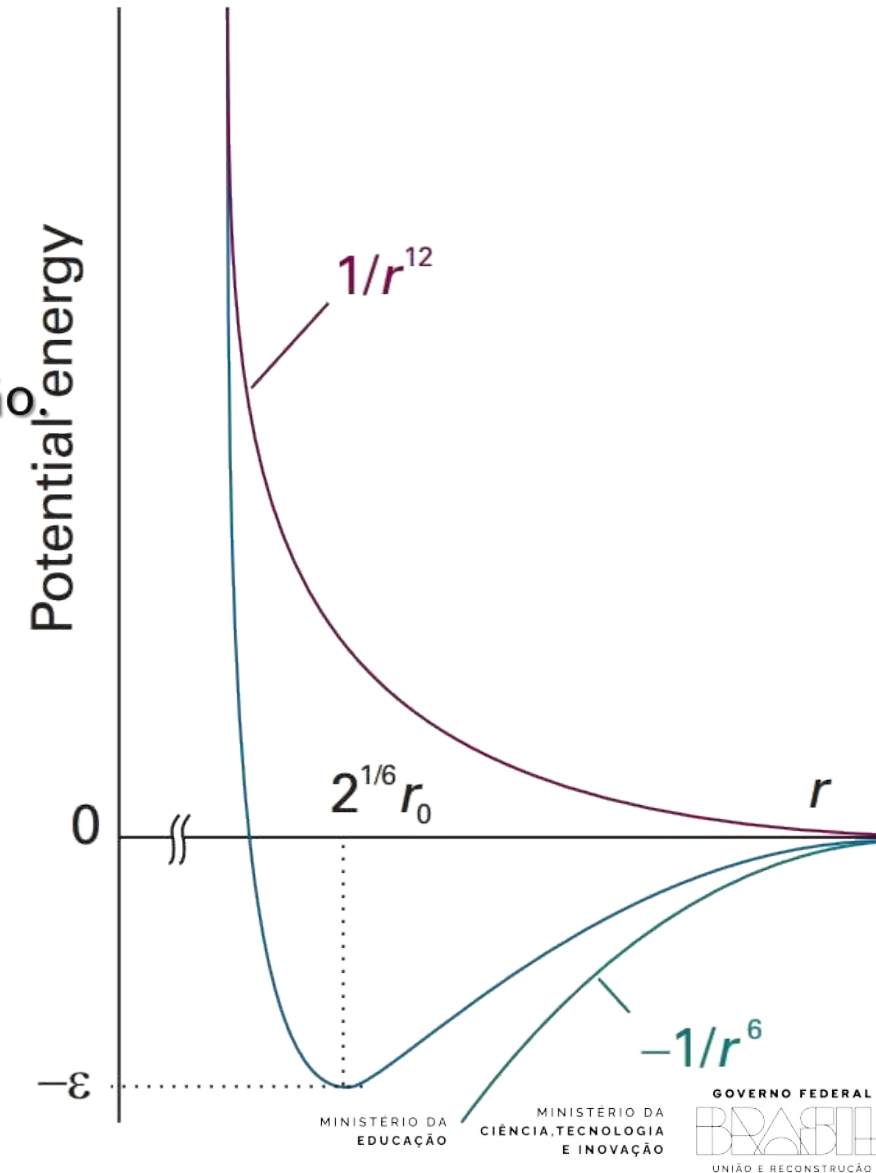


- Interações intermoleculares:
 - Interações repulsivas:
 - Por enquanto tratamos apenas interações atrativas.
 - Quando aproximamos muito dois núcleos, ocorre repulsão.
 - O potencial de Lennard-Jones descreve isto:

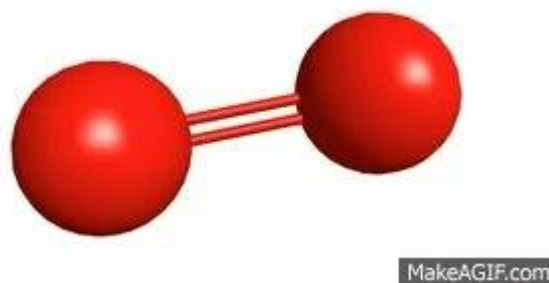
$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Repulsivo

Atrativo, vdW



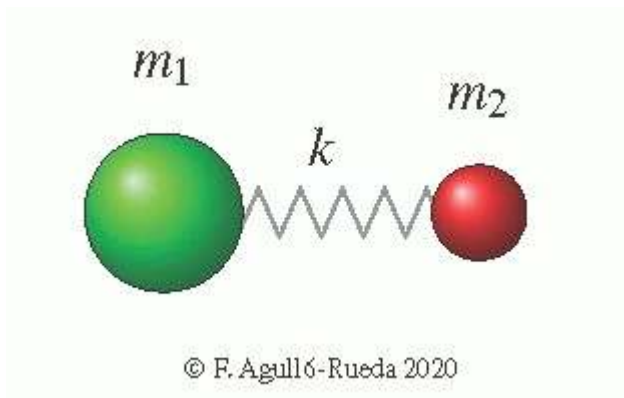
- Ótimo, agora representamos nosso gás nobre classicamente!
 - O que estamos perdendo com essa aproximação?
 - Apenas o vdW e a repulsão nuclear estão sendo descritos.
 - E se tivermos uma molécula que tenha dois átomos?



- Como descrever essa vibração intramolecular?

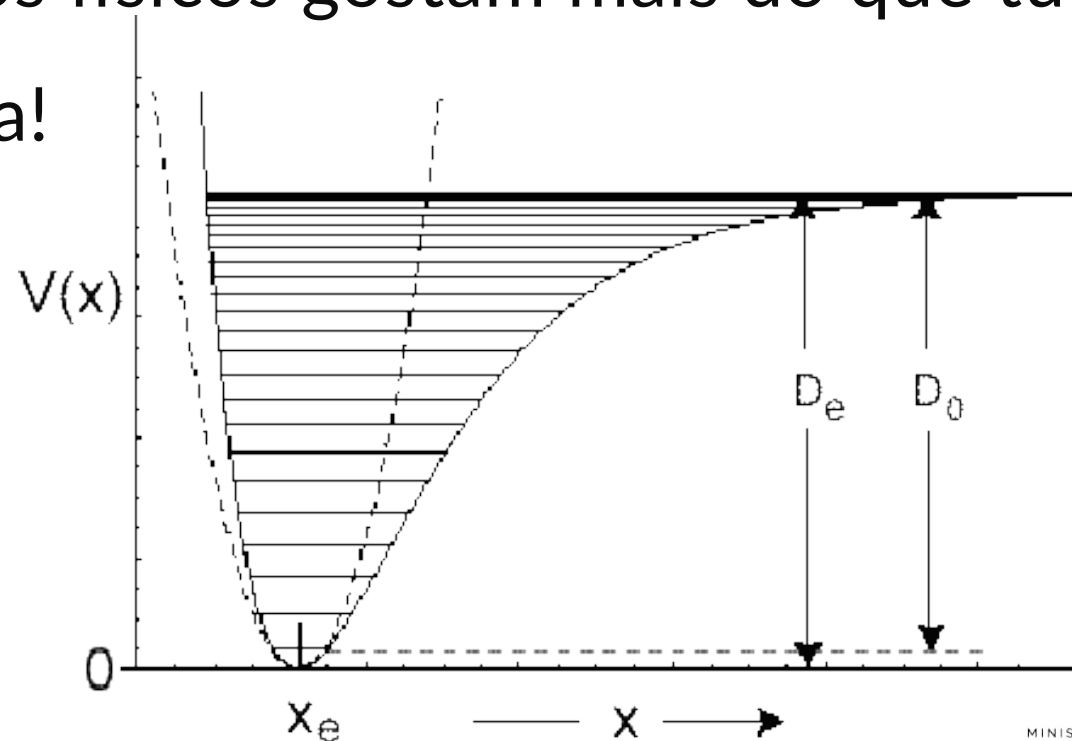
Interações Intramoleculares

- Como descrever essa vibração intramolecular?
 - Não queremos usar a mecânica quântica...
 - Vamos aproximar! O que os físicos gostam mais do que tudo?
 - Aproximação harmônica!



Interações Intramoleculares

- Como descrever essa vibração intramolecular?
- Não queremos usar a mecânica quântica...
- Vamos aproximar! O que os físicos gostam mais do que tudo?
 - Aproximação harmônica!

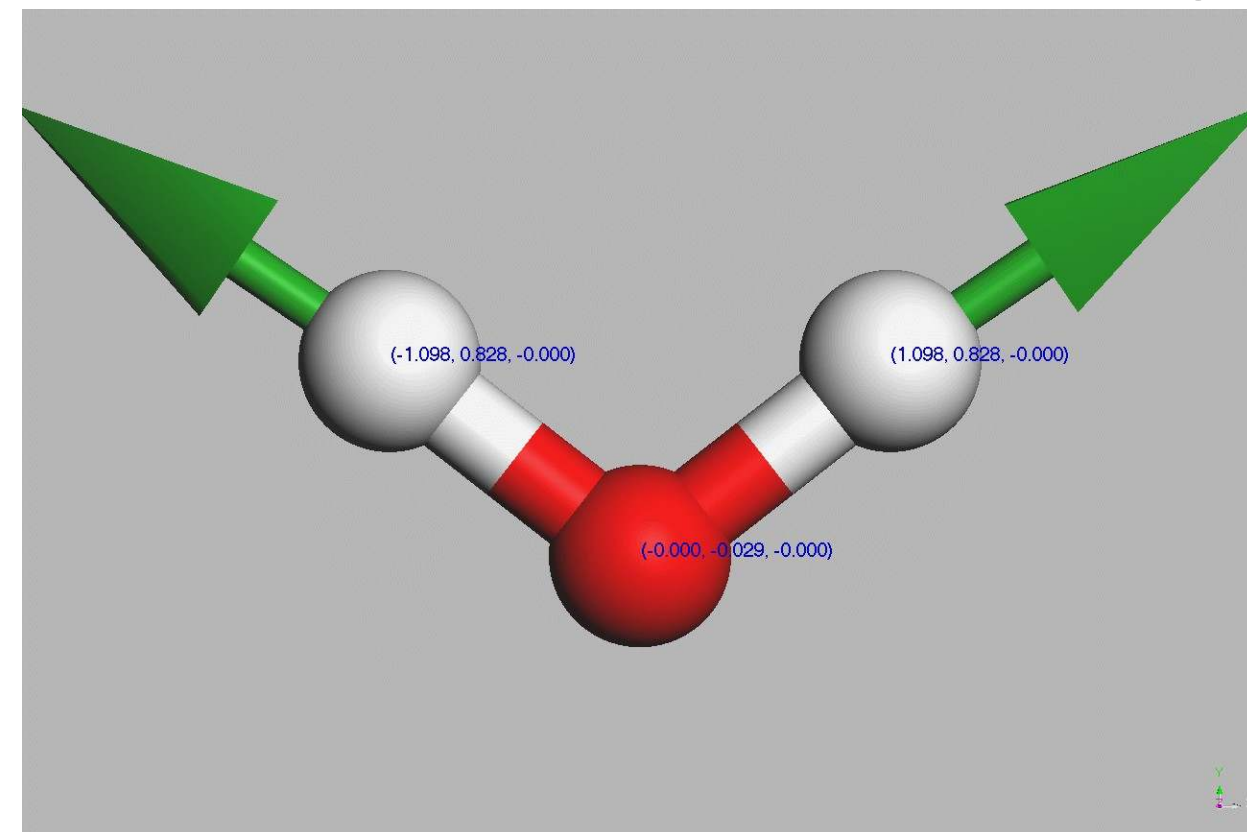
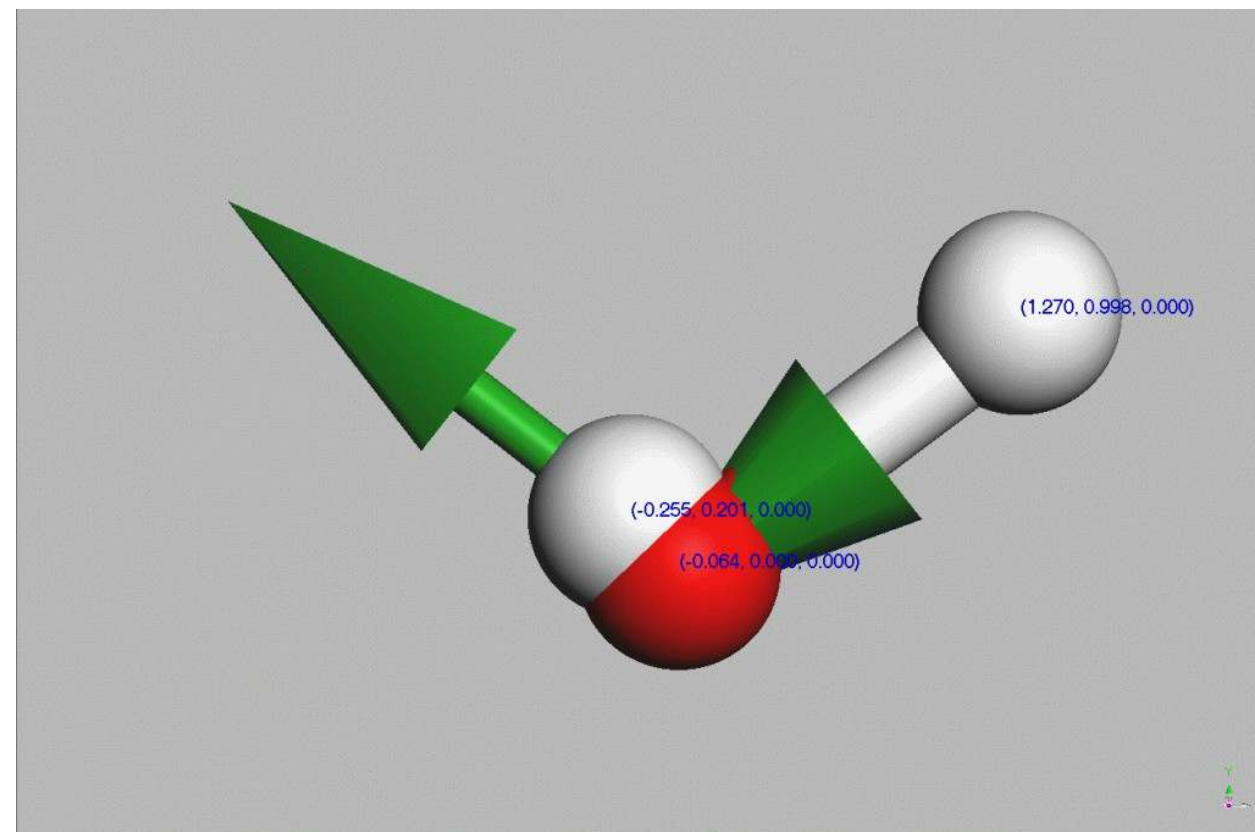


Interações Intramoleculares

- Como descrever essa vibração intramolecular?
 - Não queremos usar a mecânica quântica...
 - Vamos aproximar! O que os físicos gostam mais do que tudo?
 - Aproximação harmônica!
 - $V_{bond} = k(\vec{r} - \vec{r}_0)^2$

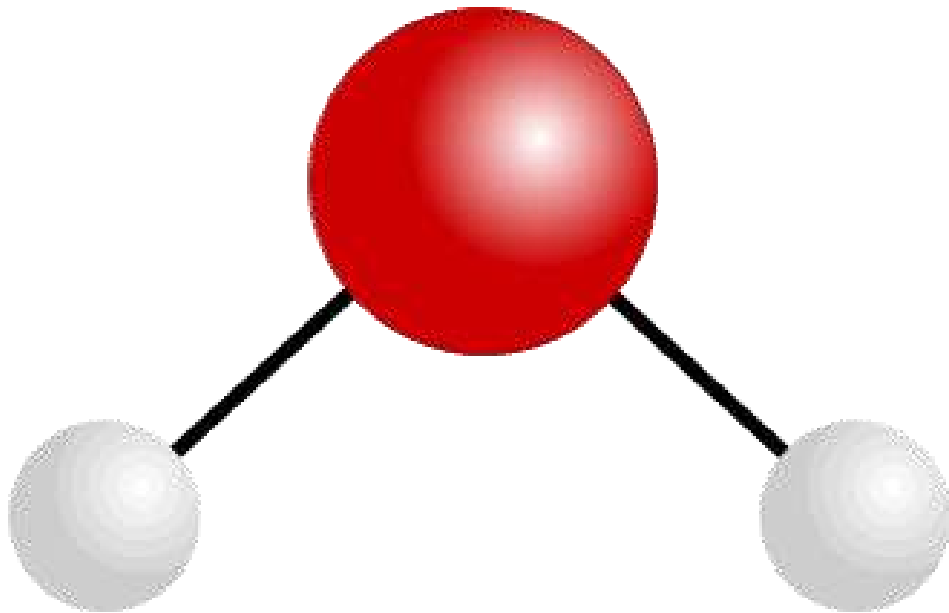
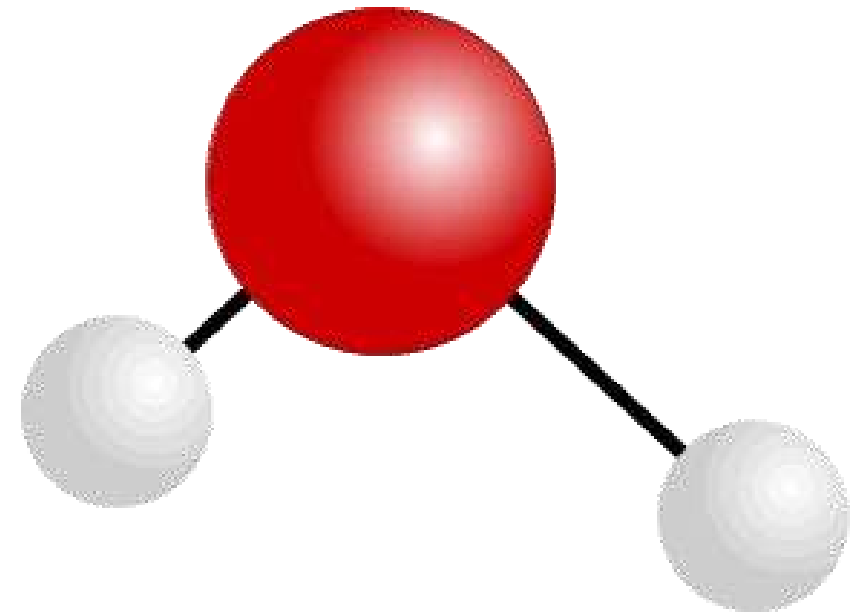
Interações Intramoleculares

- E para uma molécula de água?
- Estiramento é descrito pelas ligações.



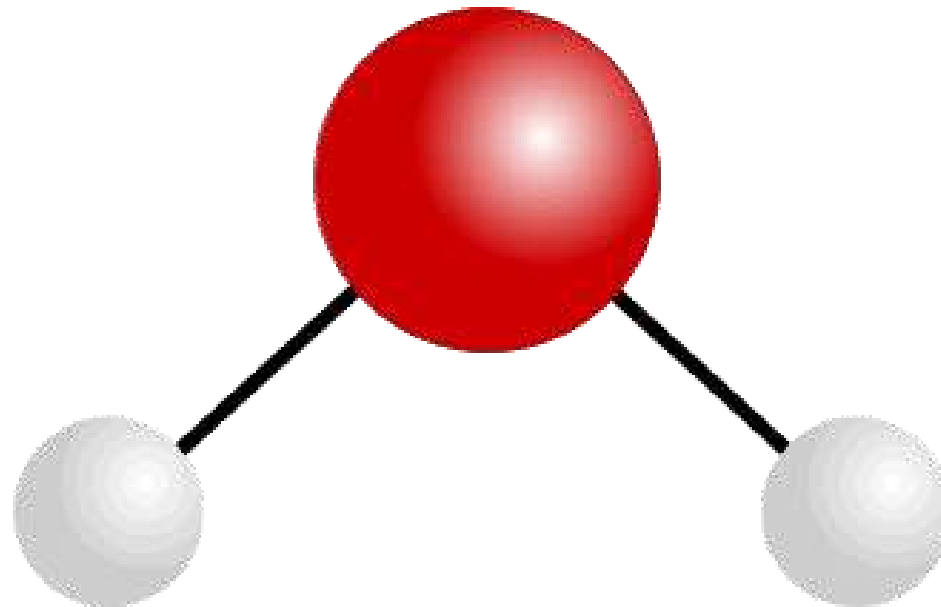
Interações Intramoleculares

- E para uma molécula de água?
- Estiramento é descrito pelas ligações.



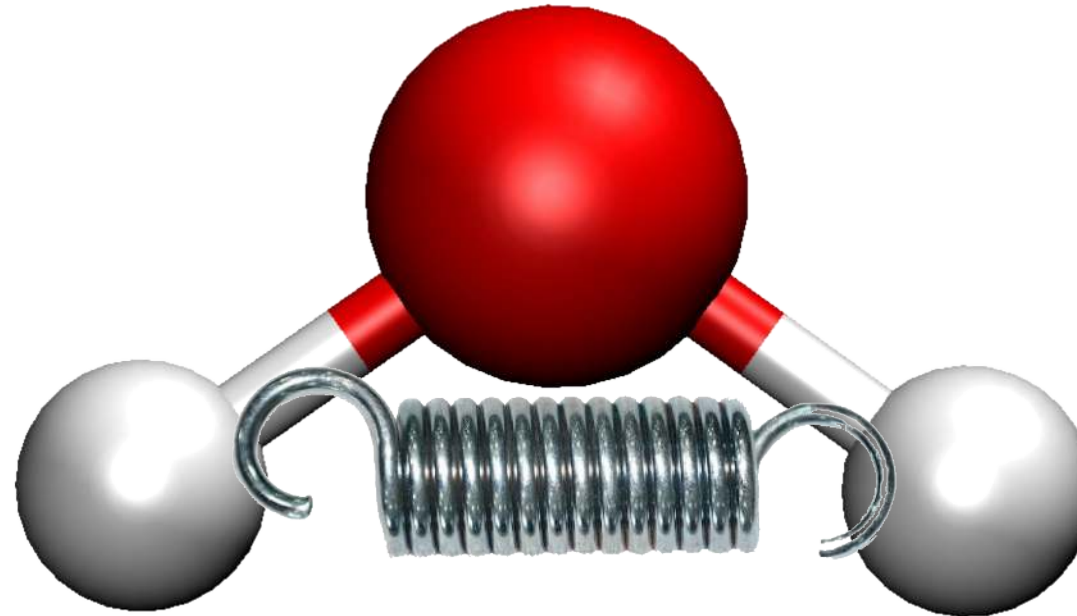
Interações Intramoleculares

- E os ângulos?



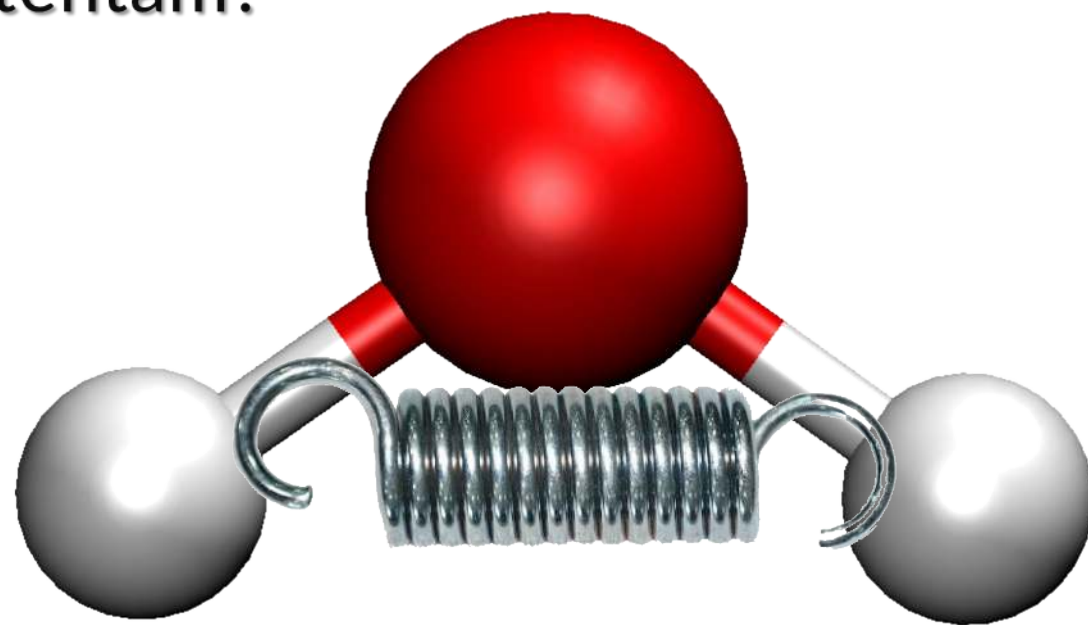
Interações Intramoleculares

- E os ângulos?
 - Qual a primeira coisa que os físicos tentam?
 - Mola! Aproximação harmônica!



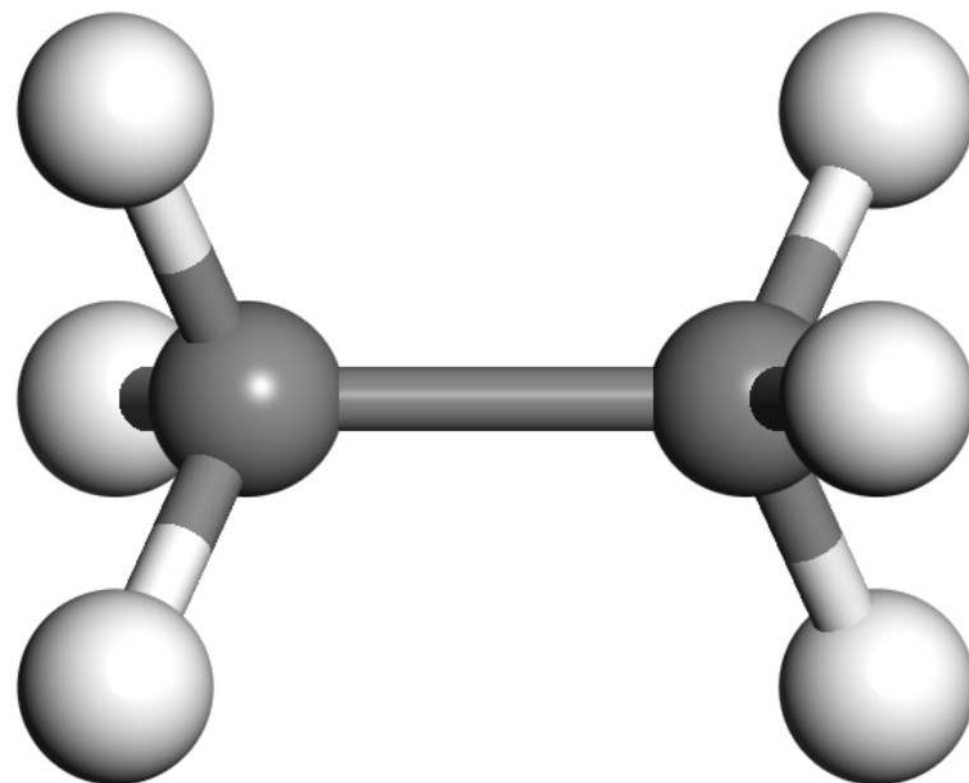
Interações Intramoleculares

- E os ângulos?
 - Qual a primeira coisa que os físicos tentam?
 - Mola! Aproximação harmônica!
 - $V_{angle} = k(\theta - \theta_0)^2$



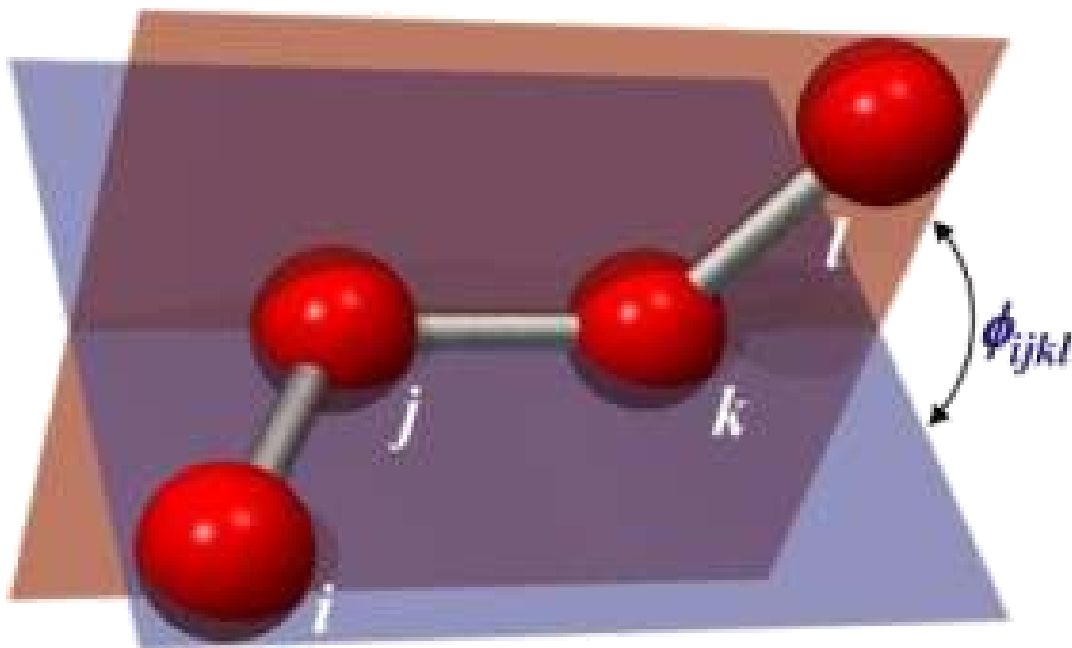
Interações Intramoleculares

- E moléculas com mais átomos?
 - Vamos conferir o etano:
 - Observação uma torção diedral.



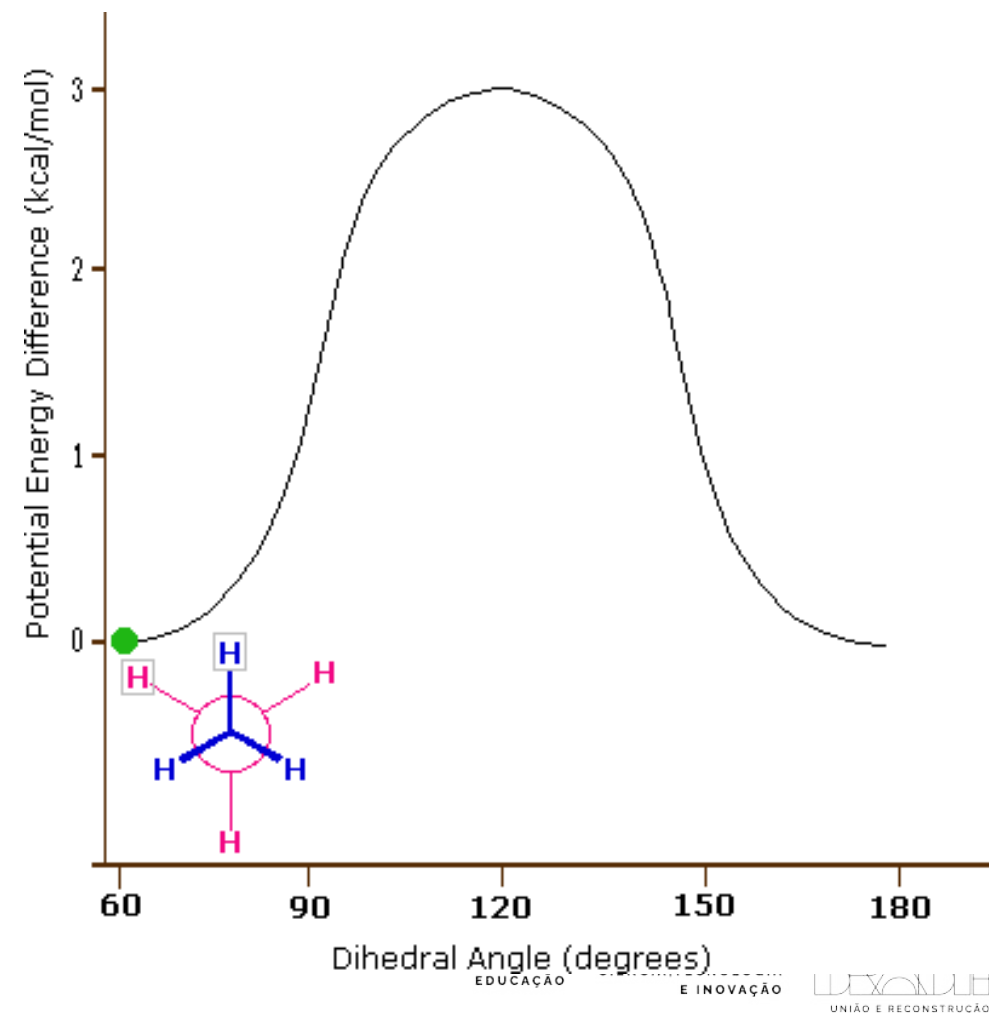
Interações Intramoleculares

- E moléculas com mais átomos?
 - Vamos conferir o etano:
 - Observação uma torção diedral.



Interações Intramoleculares

- E moléculas com mais átomos?
 - Vamos conferir o etano:
 - Observação uma torção diedral.

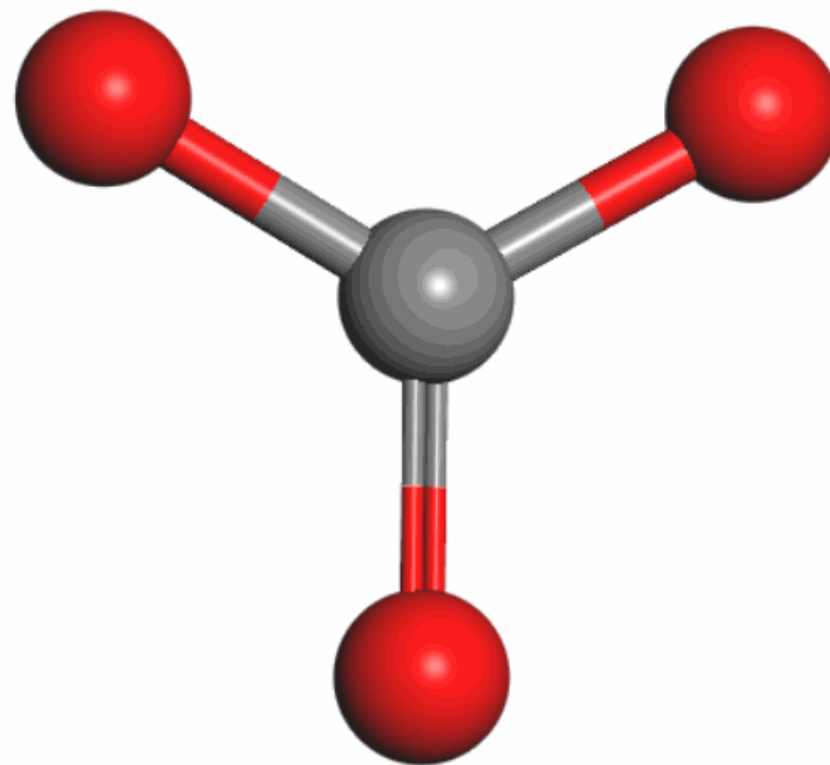


Interações Intramoleculares

- E moléculas com mais átomos?
 - Vamos conferir o etano:
 - Observação uma torção diedral.
 - Formas funcionais de diedros:
 - $V_{dihe} = \frac{k}{2} [\phi - \phi_0]^2$
 - $V_{dihe} = k[1 + d\cos(n\phi)]$
 - $V_{dihe} = k[1 + \cos(n\phi - d)]$

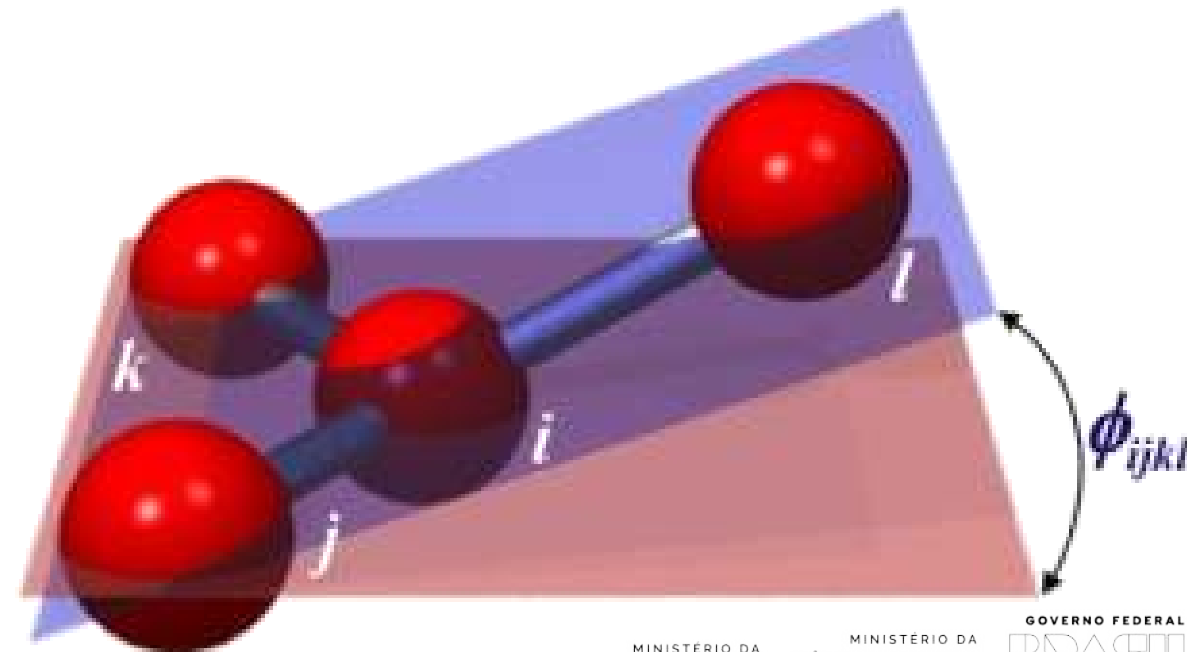
Interações Intramoleculares

- E os sistemas com mais átomos?
 - Vejamos o carbonato:
 - Há também torções impróprias:



Interações Intramoleculares

- E os sistemas com mais átomos?
 - Vejamos o carbonato:
 - Há também torções impróprias:
 - Harmonica:
 - $V_{imp} = k[\phi - \phi_0]^2$



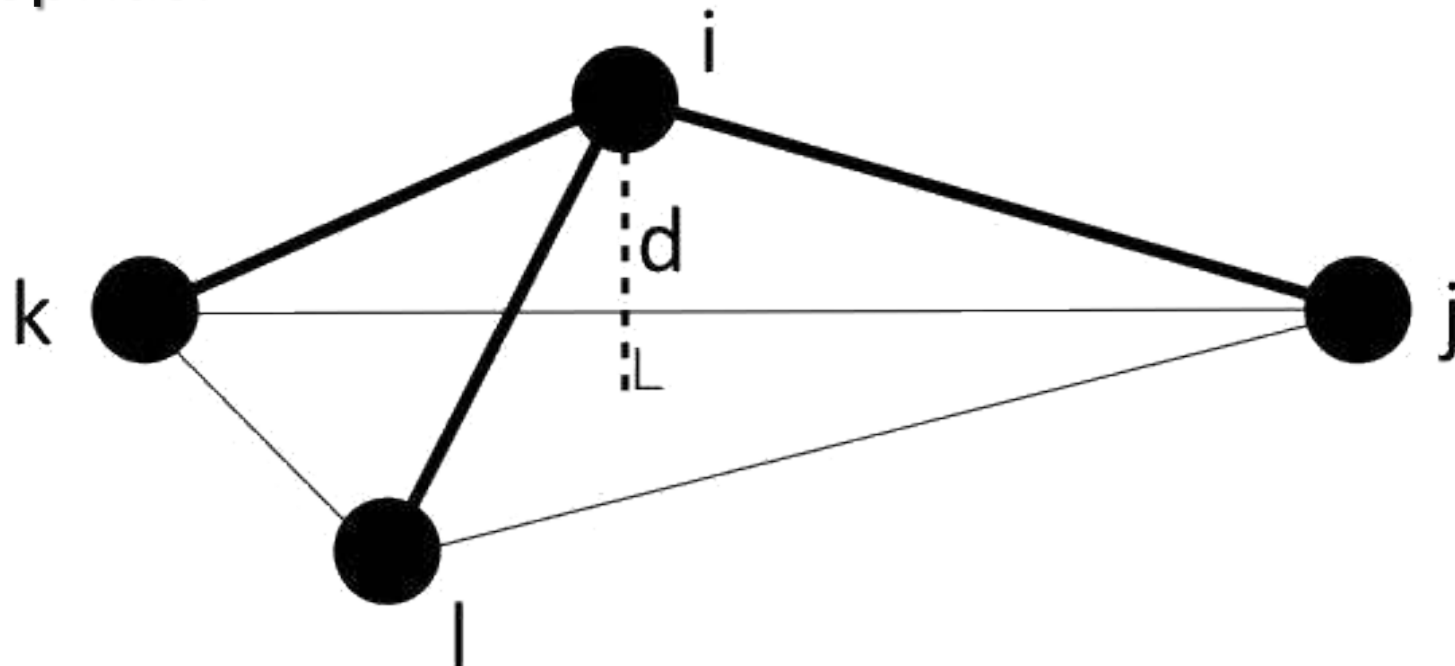
- E os sistemas com mais átomos?

- Vejamos o carbonato:

- Há também torções impróprias:

- Distância:

- $V_{imp} = k_2 d^2 + k_4 d^4$



OBRIGADO

James Moraes de Almeida



ilum.cnpem.br



MINISTÉRIO DA
EDUCAÇÃO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO



MINISTÉRIO DA
EDUCAÇÃO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO

