

# SUMÁRIO

## PREFÁCIO 9

## 1 DINÂMICA MOLECULAR DE BORN-OPPENHEIMER: METODOLOGIA E APLICAÇÕES EM MECANISMOS E SELETIVIDADES DE REAÇÕES QUÍMICAS 13

Miguel Angelo F. de Souza e Ricardo L. Longo

### 1.1 INTRODUÇÃO 15

### 1.2 BREVE INTRODUÇÃO À METODOLOGIA BOMD 16

1.2.1 Integrando as equações de movimento 18

1.2.2 Algoritmo predictor-corrector com base na aproximação harmônica local 18

1.2.3 Comparações entre algoritmos de propagação 21

### 1.3 SELECIONANDO A SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL 23

1.3.1 Métodos de estrutura eletrônica 24

1.3.2 Métodos pós-HF 25

1.3.3 Métodos alternativos 26

1.3.4 Métodos para simulação de trajetórias quase clássicas em dinâmica direta 28

1.3.5 Condições iniciais das trajetórias 30

1.3.6 Reações unimoleculares 31

1.3.7 Reações bimoleculares 34

1.3.8 Amostragem a partir do estado de transição (TS) 35

1.3.9 Crítica à literatura: dinâmica *ab initio* 37

1.3.10 Comparações com a dinâmica quântica: limitações da BOMD 38

1.3.11 Programas para simulações BOMD 38

### 1.4 EXPLORANDO MECANISMOS E SELETIVIDADES DE REAÇÕES QUÍMICAS 39

1.4.1 Reação de desidratação do álcool pinacolílico protonado: mecanismo dirigido pela dinâmica 41

1.4.2 Resultados da superfície de energia potencial 42

1.4.3 Resultados das simulações de BOMD 42

1.4.4 Comportamento estático *versus* dinâmico 47

1.4.5 A reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ : seletividade dirigida pela dinâmica	48
1.4.6 Resultados da superfície de energia potencial combinados com cálculos RRKM	50
1.4.7 Resultados das simulações BOMD	51
1.4.8 Comportamento fora das condições estatísticas na reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$	55
1.4.9 Conclusão e perspectivas	55
REFERÊNCIAS	56

## **2 ALGORITMOS PARA O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO: O AJUSTE VARIACIONAL 63**

Rogério Custódio

2.1 INTRODUÇÃO	65
2.2 DESCRIÇÃO GERAL DO MCV	67
2.3 UTILIZANDO O ALGORITMO DE METROPOLIS	70
2.4 DEFININDO A FUNÇÃO DE ONDA TENTATIVA	73
2.5 CONSTRUINDO DETERMINANTES DE SLATER	76
2.6 FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO EXPLÍCITAS	78
2.7 EXPRESSÕES PARA O CÁLCULO DA ENERGIA CINÉTICA	80
2.8 O GRADIENTE E O LAPLACIANO DE UM DETERMINANTE DE SLATER	84
2.9 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DAS FUNÇÕES DE ONDA	86
2.10 PERSPECTIVAS E APLICAÇÕES DO MCV	90
REFERÊNCIAS	93

## **3 ESTUDO DE ESTRUTURA DE LÍQUIDOS PELO MÉTODO EPSR 99**

João Manuel Marques Cordeiro

3.1 INTRODUÇÃO	101
3.2 EMPIRICAL POTENTIAL STRUCTURE REFINEMENT	103
3.3 EPSR EM N-METILFORMAMIDA	107
3.4 EPSR NA MISTURA N-METILFORMAMIDA-DIMETILSULFÓXIDO	111
3.5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	115
REFERÊNCIAS	115

## **4 DESENVOLVIMENTO DE NANODISPOSITIVOS BASEADOS EM BIOMOLÉCULAS: ABORDAGENS COMPUTACIONAIS 117**

Eduardo de Faria Franca, Guedmiller Souza de Oliveira, Jéssica Cristiane Magalhães Ierich, Ana Carolina Araújo Víg, Caroline P. Brandini, Ariana de Souza Moraes e Fábio de Lima Leite

4.1 INTRODUÇÃO	119
4.2 NANOBIOSENSORES E APLICABILIDADE	120
4.2.1 Microscopia de tunelamento	120
4.2.2 Microscopia de força atômica	122
4.2.3 Desenvolvimento de nanobiossensores: imobilização de biomoléculas em nanossuperfícies	124

4.2.4	Técnicas computacionais aplicadas ao estudo e à representação de compostos imobilizados	124
4.2.5	Modelagem por homologia	127
4.2.6	Docking molecular	134
4.2.7	Dinâmica molecular	137
4.2.8	Cálculos híbridos de mecânica quântica e mecânica molecular	138
4.2.9	Steered Molecular Dynamics (SMD)	140
<b>4.3</b>	<b>APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS COMPUTACIONAIS NOS ESTUDOS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA E PANORAMA ATUAL DAS PESQUISAS</b>	<b>142</b>
<b>4.4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>145</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>146</b>

## **5 MODELAGEM COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS IÔNICOS 157**

Luciano T. Costa e Eudes Eterno Fileti

<b>5.1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>159</b>
<b>5.2</b>	<b>METODOLOGIAS COMPUTACIONAIS</b>	<b>161</b>
<b>5.3</b>	<b>DINÂMICA MOLECULAR ATOMÍSTICA</b>	<b>162</b>
<b>5.4</b>	<b>CÁLCULO DE PROPRIEDADES</b>	<b>163</b>
5.4.1	Estruturais	163
5.4.2	Dinâmicas	165
<b>5.5</b>	<b>DINÂMICA MOLECULAR COARSE-GRAINED</b>	<b>169</b>
<b>5.6</b>	<b>MODELAGEM DE LÍQUIDOS IÔNICOS: APLICAÇÕES</b>	<b>170</b>
5.6.1	Solvatação em líquidos iônicos	170
5.6.2	Captura e separação de gases	173
<b>5.7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>178</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>179</b>

## **6 ESTUDO COMPUTACIONAL DE NANOTUBOS DE $[(\text{SnO}_2)_n]_m$ 185**

José Divino Santos e Júnio César Fonseca Silva

<b>6.1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>187</b>
<b>6.2</b>	<b>METODOLOGIA E MÉTODOS</b>	<b>188</b>
<b>6.3</b>	<b>ANÁLISES DE RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>198</b>
<b>6.4</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>224</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>225</b>

## **7 SIMULAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR DA ENZIMA CRUZAÍNA DO *TRYPANOSOMA CRUZI* 227**

Osmair Vital de Oliveira

<b>7.1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>229</b>
<b>7.2</b>	<b>DOENÇA DE CHAGAS</b>	<b>230</b>
<b>7.3</b>	<b>PROTOCOLO DE DINÂMICA MOLECULAR</b>	<b>233</b>

<b>7.4 ANÁLISES DE DINÂMICA MOLECULAR</b>	<b>235</b>
7.4.1 Análise estrutural	235
7.4.2 Ligações de hidrogênio	238
7.4.3 Análise do sítio ativo	239
7.4.4 Geração de <i>ensemble docking</i>	240
<b>7.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>241</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>242</b>