

Respostas dinâmicas da polarizabilidade do dimetilsulfóxido e propriedades estruturais e dinâmicas de misturas metanol-dimetilsulfóxido

Sérgio Modesto Vechi

Tese apresentada como parte dos requisitos à obtenção do título de
Doutor em Ciências, Área Química

Prof. Dr. Munir Salomão Skaf (orientador)



1150056525



T/UNICAMP V494r 1

Instituto de Química

UNICAMP

Campinas

julho de 2003

UNIDADE	ICQ
Nº CHAMADA	16.124/03
V	EX
TOMBO BCI	56525
PROC.	16.124/03
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	07/11/03
Nº CFD	

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

V494r

Vechi, Sérgio Modesto.

Respostas dinâmicas da polarizabilidade do dimetilsulfóxido e propriedades estruturais e dinâmicas de misturas metanol-dimetilsulfóxido / Sérgio Modesto Vechi. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Munir Salomão Skaf

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Dinâmica molecular. 2. Estrutura e dinâmica de líquidos. 3. Dimetilsulfóxido. 4. Misturas dimetilsulfóxido-metanol. I. Skaf, Munir Salomão. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

” The imagination is more important than knowledge”

Albert Einstein

Dedicada à

Bandit, Iuna e Sabrina

Agradecimentos

Várias pessoas contribuíram direta ou indiretamente na elaboração desta Tese, e expresso aqui minha admiração e gratidão:

* ao Prof. Munir, pela amizade e orientação.

* aos amigos que encontrei no IQ, Aline, Anselmo, Beto, Cleber, Fabiana, Frank, Hermes, João, Leandro, Luciana, Lucimara, Luis, Milton, Ney, Paiva, Roberto, Sayuri, Teresa, pelas discussões profissionais, por me aturarem e darem um suporte indispensável em alguns momentos mas principalmente pelo prazer da companhia.

* aos amigos de Campinas e Ribeirão Preto, Alex, Juracyr, Lu, Danilo, Luísa, Fátima, Tales, Ana Laura, Edu, Dna. Teresa, Sr. Gilberto, Lu e Guiga pelos momentos de descontração e grande amizade.

* aos amigos do CENAPAD/SP, André, Ana Dru, Ana Seixas, Cidinha, Edmundo, Fernando, SAS & Cia. com quem tive o prazer de me divertir e trabalhar em um ambiente saudável e cooperativo.

* aos Profs. José de Alencar Simoni (Cajá), Lauro Euclides Soares Barata, Paulo José Samenho Moran, Pedro Luiz Onófrío Volpe, Ronaldo Aloise Pilli, com quem trabalhei nos programas PECD e PED, sempre acessíveis e companheiros.

* ao pessoal da Seção de Pós-Graduação do Instituto de Química, Bel, André, Celi e Rodrigo, pela competência, simpatia e paciência no convívio diário.

* aos Profs. Rogério Custódio e Roy E. Bruns, pela amizade.

* à Iuna, Bandit e Sabrina, pelo apoio incondicional.

* à minha Mãe Clélia e minha irmã Viviani, pelo amor, força e todo apoio.

* à Pat, que me acompanha pelos caminhos suaves e árduos, pelo amor, compreensão e apoio.

* à Fapesp e FAEP/UNICAMP pelo suporte financeiro e ao CNPq pela bolsa de Doutorado.

SÉRGIO MODESTO VECHI

Curriculum vitae

Formação acadêmica

- Doutorado em Química (1998-2003). *Respostas dinâmicas da polarizabilidade do dimetilsulfóxido e propriedades estruturais e dinâmicas de misturas metanol-dimetilsulfóxido*. Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP.
- Mestrado em Físico-Química (1995-1997). *Seletividade de canais iônicos: estrutura e energia dos íons Na⁺ e K⁺ em microporos cilíndricos*. Depto. de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto (DQ/FFCLRP), USP, Ribeirão Preto - SP.
- Bacharelado em Química (1990-1994). DQ/FFCLRP, USP, Ribeirão Preto - SP.

Experiência profissional

CENAPAD

- Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo, Campinas - SP. Dezembro de 2001 a agosto de 2002. Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico e Industrial (DTI/CNPq).

Ensino superior

- Programa de Estágio Docente (PED). Disciplina: Físico-Química I (QF-632). Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP, 2º semestre de 2000.
- Programa de Estágio de Capacitação Docente (PECD). Disciplina: Química Orgânica II (QO-327). Instituto de Química - UNICAMP, Campinas - SP, 1º semestre de 2000.

Trabalhos publicados

- M. S. Skaf and S. M. Vechi (2003), *Polarizability anisotropy relaxation in pure and aqueous dimethylsulfoxide*, J. Chem. Phys., **119**, 2181.
- S. M. Vechi and M. S. Skaf (2002), *Collision-induced effects on the dielectric properties of liquid dimethylsulfoxide*, J. Braz. Chem., **13**, 583.
- L. Degrève, S. M. Vechi and C. Q. Júnior (1996), *The hydration structure of the Na⁺ and K⁺ ions and the selectivity of their ionic channels*, Biochimica et Biophysica Acta **1274**, 149-156.

Participação em reuniões científicas

Congressos com apresentação de trabalho

- S. M. Vechi and M. S. Skaf (2003), 4th Congress of Pharmaceutical Sciences, Ribeirão Preto-SP, de 29 de junho a 2 de julho, Painel MM09, *in*: Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, **39**, supl. 2, 189.
- S. M. Vechi and M. S. Skaf (2001), XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu-MG, de 18 a 21 de novembro, Painel 307.
- S. M. Vechi e M. S. Skaf (1999), X Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu-MG, de 21 a 24 de novembro, Painel 203.
- E. C. Meurer, E. Borges, S. M. Vechi, M. N. Eberlin e P. A. M. Vazquez (1999), X Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu-MG, de 21 a 24 de novembro, Painel 345.
- S. M. Vechi e L. Degrève (1997), IX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu-MG, de 16 a 19 de novembro, p. 156.
- S. M. Vechi e L. Degrève (1997), XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu-MG de 10 a 14 de junho, p. 105.
- S. M. Vechi e L. Degrève (1995), VIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu-MG, de 19 a 22 de novembro, p. 49.

-
- S. M. Vechi e L. Degrève (1995), Instituto de Química, Unesp, Araraquara-SP, de 17 a 18 de novembro, p.76.
 - L. Degreve, S. M. Vechi and C. Q. Júnior (1995), Snowdonia Conference on Electrified Interfaces: Dynamics and Structure, Snowdonia, England, session 1, poster 6.
 - S. M. Vechi, C. Quintale Jr. e L. Degrève (1994), II Simpósio de Iniciação Científica da USP, São Paulo-SP, de 13 a 17 de setembro, PE39.
 - D. Profeti, E. A. Kawakami, F. L. B. da Silva, L. Degrève, S. M. Vechi e V. P. Nunes (1994), 46a Reunião anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, de 17 a 22 de junho, p. 681.
 - D. Profeti, E. A. Kawakami, F. L. B. da Silva, L. Degrève, S. M. Vechi e V. P. Nunes (1994), 46a Reunião anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, de 17 a 22 de junho, p. 682.

Outros eventos

- *I Workshop em modelagem molecular de Ribeirão Preto* (2002), Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto - SP, 06 de setembro.
- *I Simpósio de Profissionais do Ensino de Química* (2001), Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP, de 10 a 11 de novembro.
- *Workshop on Computer Simulation of Condensed Molecular Systems* (1999), Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP, de 25 a 26 de novembro.

Atividades de extensão universitária

- Participei, na qualidade de Corretor, da Correção da prova de Química na 2ª Fase do Vestibular UNICAMP 2000, no período de 12 a 26 de janeiro de

2000.

- Presidi a sessão de painéis da seção D.2.4 - Química (1994), 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - ES, 19 de julho.

Cursos ministrados

- *Introdução à Química Computacional II: Dinâmica Molecular* - CENAPAD/SP
 - (i) 12 a 15 de agosto de 2002 / Carga horária: 15 horas
 - (ii) 8 a 12 de março de 2002 / Carga horária: 12 horas
- *Introdução ao Sistema Operacional Unix* - CENAPAD/SP
18 a 20 de março de 2002 / Carga horária: 9 horas

Cursos extracurriculares

- *Desenvolvimento de Cursos On-Line Utilizando WebCT (WWW Course Tools)* (2002), 3 horas, Centro de Computação, UNICAMP.
- *Introdução a Química Computacional* (2000), 15 horas, CENAPAD, UNICAMP.
- *Integração Windows e Linux com Samba* (2000), 6 horas, Centro de Computação, UNICAMP.
- *Arquitetura TCP/IP* (2000), 6 horas, Centro de Computação, UNICAMP.
- *Arquitetura de microcomputadores* (1999), 9 horas, Centro de Computação, UNICAMP.
- *Unix Básico* (1998), 12 horas, Centro de Computação, UNICAMP.
- *Introdução à astronomia e astrofísica* (1993), 40 horas, Instituto Astronômico e Geofísico, USP.

RESPOSTAS DINÂMICAS DA POLARIZABILIDADE DO DIMETILSULFÓXIDO E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DINÂMICAS DE MISTURAS METANOL-DIMETILSULFÓXIDO

Resumo

Esta Tese relata estudos teóricos por simulação computacional de Dinâmica Molecular (DM) de sistemas compostos por dimetilsulfóxido (DMSO) líquido e misturas binárias de DMSO e metanol, varrendo toda a faixa de composição a 298 K. Para o DMSO puro, foram investigadas as propriedades de relaxação dielétrica e da anisotropia da polarizabilidade (efeito Kerr). Para as misturas DMSO-metanol, o foco incide sobre as propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas. No estudo da relaxação dielétrica do DMSO, foram incluídos efeitos de indução com o objetivo de investigar as contribuições da polarizabilidade molecular sobre estas propriedades. Dentre os resultados mais significativos, encontramos que o máximo da banda libracional do espectro infravermelho longinquo obtido das simulações está em boa concordância com medidas espectroscópicas da dinâmica intermolecular deste líquido, mas a dinâmica em tempos longos (regime de difusão rotacional) obtida por DM é consideravelmente mais rápida que a relaxação dielétrica experimental. Na relaxação da anisotropia da polarizabilidade, foi dado enfoque na resposta nuclear do efeito Kerr nos domínios de tempo e frequência. O espectro Kerr obtido das simulações apresenta um pico ao redor de 53 cm^{-1} , em ótima concordância com recentes resultados experimentais. Com respeito às misturas DMSO-metanol, foram investigadas a energia interna de mistura, funções de distribuição radial de pares, distribuição de ligações de hidrogênio, coeficiente de difusão, funções de correlação reorientacionais e os respectivos espectros de frequência. Foram detectados agregados moleculares de estequiometria 1DMSO:1metanol estabilizados por ligações de hidrogênio. Para misturas ricas em metanol, apenas uma pequena fração ($\sim 10\%$) de DMSO forma agregados de estequiometria 1DMSO:2metanol, similares aos agregados anteriormente detectados em simulações de misturas DMSO-água.

DYNAMICAL RESPONSES OF THE POLARIZABILITY OF DIMETHYLSULFOXIDE AND STRUCTURAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF METHANOL- DIMETHYLSULFOXIDE MIXTURES

Abstract

This Thesis reports molecular dynamics (MD) simulations of liquid DMSO and mixtures of DMSO-methanol, spanning the entire composition range at 298 K. For neat DMSO, we investigated dielectric relaxation and polarizability anisotropy relaxation (Kerr effect). For DMSO-methanol mixtures, the focus was on the thermodynamic, structural, and dynamical properties. In the dielectric relaxation studies, the induced dipole contributions were included in order to investigate the effects of the molecular polarizability upon DMSO's dielectric behavior. One of the main results is that the maximum of the MD simulated far-infrared spectrum is in good agreement with recent spectroscopic measurements, but the long-time dynamics (rotational-diffusion regime) of the model is considerably faster than the experimental dielectric relaxation. In the studies of the polarizability anisotropy relaxation of DMSO, the focus has been on the nuclear response associated with the dynamical Kerr effect in both time and frequency domains. The MD Kerr spectrum exhibits a peak at 53 cm^{-1} , in excellent agreement with recent experiments. With respect to the DMSO-methanol mixtures, we have investigated the internal energy of mixing, the radial distribution functions, the distribution of Hydrogen bonding, the self diffusion coefficients, the reorientational time correlation functions, and the respective frequency spectra. We have found molecular H-bond aggregates of stoichiometry 1DMSO:1methanol for all mixtures. For methanol rich mixtures, only a small fraction ($\sim 10\%$) of DMSO molecules form aggregates of type 1DMSO:2methanol, similar to those previously found in simulations of DMSO-water mixtures.

Lista de Figuras

1.1	Representação do DMSO: híbrido de ressonância.	2
2.1	Esquema simplificado de um diagrama de fases $P \times T$ de um único componente.	10
2.2	Simulação: uma ponte entre teoria e experimento.	13
2.3	Condições periódicas em duas dimensões. As moléculas podem entrar e sair das caixas por quaisquer dos quatro lados. Em uma caixa tridimensional (cubo), as moléculas têm 6 faces para atravessar. . . .	15
2.4	Interação de pares em um modelo de sítios de interação de uma molécula diatômica.	19
4.1	Média cumulativa quadrática do dipolo permanente coletivo $\Psi^{00}(0)$. . .	41
4.2	(a) Resultados da dinâmica molecular para a função de correlação temporal do dipolo coletivo total, $\Psi(t)$ (linha sólida), contribuições dos dipolos permanente, $\Psi^{00}(t)$ (linha tracejada), correlações cruzadas entre dipolos permanentes e induzidos, $\Psi^{0I}(t)$ (linha tracejada-pontilhada) e autocorrelações dos dipolos induzidos, $\Psi^{II}(t)$ (linha pontilhada). (b) Funções de correlação temporal do item (a) normalizadas pelos seus respectivos valores a $t = 0$. O estilo das linhas segue o do item (a).	43

4.3	Funções de correlação temporal das variáveis projetadas. A função de correlação reorientacional e a de autocorrelação induzida por colisão, $\Psi^R(t)$ e $\Psi^\Delta(t)$ são representadas pela linhas tracejada e pontilhada respectivamente. A função de correlações cruzadas entre as variáveis projetadas $\Psi^X(t)$ é dada pela linha tracejada-pontilhada. As funções $\Psi^\Delta(t)$ e $\Psi^X(t)$ foram escalonadas pelos fatores 400 e 100 para serem observadas na escala da figura.	44
4.4	Dispersão entre as partes real, $\varepsilon'(\omega)$, e imaginária, $\varepsilon''(\omega)$, da permissividade dielétrica dependente da frequência ("Cole-Cole plot"). Resultados da simulação para os casos polarizável e não-polarizável dos dipolos coletivos são representados pelas linhas sólida e pontilhada, respectivamente. Para comparação, foram incluídos os resultados experimentais de Kaatze <i>et al.</i> (linha tracejada), ref. [18], e Puranik <i>et al.</i> (linha tracejada-pontilhada), ref. [19].	47
4.5	Espectro FIR simulado para o DMSO líquido. É apresentado o espectro total e os termos relativos à autocorrelação entre os dipolos permanente e induzido e correlações cruzadas (permanente-induzido). Estes espectros correspondem às funções de correlação temporal normalizadas para 1 em $t = 0$. A contribuição relativa de cada termo ao espectro total é obtida do valor da função de correlação temporal não-normalizada de acordo com a tabela 4.2 a $t = 0$	48
5.1	Relaxação da anisotropia da polarizabilidade do DMSO. Função de correlação total $\Gamma_{xy}(t)$ (linha sólida). Termos molecular, $\Gamma_{xy}^{MM}(t)$ (linha tracejada), induzido, $\Gamma_{xy}^{II}(t)$ (linha pontilhada) e correlações cruzadas entre os termos molecular e induzido, $\Gamma_{xy}(t)^{MI}$ (linha tracejada-pontilhada).	57
5.2	Resposta nuclear do efeito Kerr obtida para o DMSO com os esquemas DID e XDID. Na figura estão indicados os termos referentes às contribuições permanente (molecular), induzida e correlações cruzadas.	59

5.3	Espectros de frequências OKE obtido via simulação de DM (linha sólida). O espectro experimental (símbolos), ref. [13], com o componente difusivo restaurado é apresentado para comparação, a curva pontilhada é um ajuste feito sobre o dado experimental para auxiliar na visualização. As contribuições molecular (permanente) e induzida da polarizabilidade são representadas pela linhas tracejada-pontilhada e tracejada, respectivamente.	60
6.1	Densidade da mistura DMSO-MeOH, d_{mix} em g/cm^3 , como função da fração molar de MeOH, X_M . Os pontos referem-se aos dados experimentais [6], a linha sólida foi obtida a partir de um ajuste de curva utilizando um polinômio de grau 10.	70
6.2	(a) Energia interna de mistura obtida através da simulação de DM, ΔU_{mis} , e (b) Entalpia de mistura experimental [14], ΔH_{mis} , em função da fração molar de MeOH. Os pontos correspondem aos dados originais e as curvas a ajustes feitos aos pontos para facilitar a visualização.	73
6.3	Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para o MeOH na mistura: (a) $C - O$, (b) $C - H$ e (c) $C - C$. A curva relativa ao MeOH puro foi incluída na figura para comparação.	75
6.4	Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para o MeOH na mistura: (a) $O - O$, (b) $O - H$ e (c) $H - H$. A curva relativa ao MeOH puro foi incluída na figura para comparação.	76
6.5	Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para o DMSO na mistura: (a) $O - O$, (b) $O - S$ e (c) $O - C$. A curva relativa ao DMSO puro foi incluída na figura para comparação.	77
6.6	Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para o DMSO na mistura: (a) $S - S$, (b) $S - C$ e (c) $C - C$. A curva relativa ao DMSO puro foi incluída na figura para comparação.	78
6.7	Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para a mistura DMSO-MeOH: (a) $O_D - O_M$, (b) $O_D - H_M$ e (c) $O_D - C_M$	80
6.8	Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para a mistura DMSO-MeOH: (a) $S_D - O_M$, (b) $S_D - H_M$ e (c) $S_D - C_M$	81

6.9	Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para a mistura DMSO-MeOH: (a) $C_D - O_M$, (b) $C_D - H_M$ e (c) $C_D - C_M$	82
6.10	Imagem instantânea do complexo formado entre DMSO e MeOH na mistura $X_M = 0,75$ obtida na simulação de DM. As outras moléculas foram omitidas para facilitar a visualização.	83
6.11	Representação esquemática da estrutura em forma de cadeia linear do MeOH líquido puro.	85
6.12	Funções de correlação temporal (a) $C_1(t)$ e (b) $C_2(t)$ para o MeOH puro e nas misturas contendo DMSO. A região ampliada em (c) mostra os detalhes da função $C_2(t)$ para tempos inferiores a 0,6 ps.	89
6.13	Funções de correlação temporal (a) $C_1(t)$ e (b) $C_2(t)$ para o DMSO puro e nas misturas contendo MeOH.	90
6.14	ω^2 vezes os espectros de freqüências das funções de correlação temporal (a) $C_1(t)$ e (b) $C_2(t)$ para MeOH puros e nas diferentes misturas estudadas. Os círculos cheios representam o espectro infravermelho longinquo experimental do MeOH [15].	92
6.15	ω^2 vezes os espectros de freqüências das funções de correlação temporal (a) $C_1(t)$ e (b) $C_2(t)$ para DMSO puros e nas diferentes misturas estudadas.	93

Lista de Tabelas

3.1	Valores da polarizabilidade molecular média, $\bar{\alpha}$, experimentais e calculados.	32
4.1	Parâmetros do potencial P2. Os parâmetros σ e ϵ entre os termos cruzados foram determinados utilizando a média geométrica e aritmética respectivamente.	39
4.2	Propriedades dielétricas estáticas obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular. A força dipolar para o sistema simulado é $y = 5,79$.	40
4.3	Parâmetros obtidos no ajuste biexponencial das TCFs normalizadas para $t > 0,8 ps$	46
6.1	Parâmetros do potencial OPLS para DMSO e MeOH. Os parâmetros σ e ϵ entre os termos cruzados foram determinados utilizando a média geométrica e aritmética respectivamente. A geometria molecular do DMSO é mantida fixa com os seguintes comprimentos de ligação: OS=1,53 Å e SC=1,80 Å; e com os seguintes ângulos: $\widehat{OSC}=107,75^\circ$ e $\widehat{CSC}=97,4^\circ$. Já para o MeOH têm-se os comprimentos de ligação: OH=0,945 Å e CO=1,43 Å ; o ângulo de ligação é $\widehat{COH}=108,5^\circ$. O grupo Metil é representado por um único sítio centrado no átomo de Carbono.	68
6.2	Dados referentes à mistura DMSO-MeOH utilizados na simulação. Fração molar referente ao MeOH, X_M , número de moléculas de MeOH (N_M) e DMSO (N_D), lado da caixa de simulação, L , densidade experimental da mistura, d , e volume molar da mistura, V_m	69

6.3	Valores da energia potencial média, U , obtidos das simulações de DM para cada mistura e volume molar de mistura, ΔV_{mis}	72
6.4	Dados obtidos a partir das funções de distribuição radial calculadas a partir das simulações de DM onde N_C é o número de coordenação da primeira e segunda camadas de coordenação sendo o número entre parênteses (r_{min}) a posição do mínimo no $g(r)$ utilizado na integração e r_{max} a posição do primeiro máximo no $g(r)$ sendo o número entre parênteses o valor de $g(r)$. Na tabela ainda são indicados os pares de sítios apresentados.	79
6.5	Distribuição de ligações de Hidrogênio (LH) nas misturas DMSO-MeOH, onde: X_M é a fração molar do MeOH, n_{LH} é o número de ligações de Hidrogênio observadas, $f(O_D - H_M)$ é fração de moléculas de DMSO que atuam como receptor, $f(O_M - H_M)$ é a fração de moléculas de MeOH que atuam como receptor e $f(M - D)$ é a fração de moléculas de MeOH ligadas ao DMSO.	86
6.6	Distribuição de ligações de Hidrogênio (LH) nas misturas DMSO-MeOH, onde: X_M é a fração molar do MeOH, n^d é o número de ligações de Hidrogênio nas quais o MeOH atua como doador em relação ao DMSO, n^r número de ligações de Hidrogênio nas quais o MeOH atua como receptor em relação ao MeOH, f é fração de moléculas de MeOH.	86
6.7	Valores obtidos para os coeficientes de difusão, D , nas simulações de DM para DMSO e MeOH líquidos puros e nas misturas de diferentes composições.	87
6.8	Tempos de relaxação τ_1 e τ_2 obtidos a partir da integração numérica das funções de correlação temporal $C_1(t)$ e $C_2(t)$ obtidas para DMSO e MeOH puros e nas diferentes misturas estudadas.	89
6.9	Valores dos máximos obtidos no espectro de frequências de DMSO e MeOH. Os valores experimentais relativos ao MeOH estão incluídos na tabela para comparação.	94

Sumário

1	Introdução	1
	Referências Bibliográficas	6
2	Experimentos em computador	8
2.1	O estado líquido	9
2.2	Método da Dinâmica Molecular	11
2.2.1	Fundamentos da Dinâmica Molecular	13
2.2.1.1	Movimentação das partículas	15
2.2.1.2	Algoritmo de Verlet	15
2.2.1.3	Estrutura básica de um programa de DM	17
2.3	Mecânica Clássica	18
2.3.1	Potencial de Interação Intermolecular	18
2.3.2	Soma de Ewald	20
2.4	Mecânica Estatística	21
	Referências Bibliográficas	23
3	Modelo de polarizabilidade molecular para o DMSO	25
3.1	Modelo de Thole	27
3.1.1	Teoria	27
3.2	Cálculo quântico	30
3.3	Resultados	31
3.4	Conclusões	32
	Referências Bibliográficas	33

4	Contribuições induzidas por colisão às propriedades dielétricas do DMSO líquido	35
4.1	Teoria	36
4.2	Detalhes computacionais	38
4.2.1	Potencial de interação e simulações	38
4.3	Resultados e discussão	39
4.3.1	Propriedades estáticas	39
4.3.2	Comportamento dinâmico	42
4.3.3	Dependência da frequência	46
4.4	Conclusões	49
	Referências Bibliográficas	52
5	Relaxação da anisotropia da polarizabilidade do DMSO	54
5.1	Teoria	55
5.2	Resultados e discussão	57
5.3	Conclusões	60
	Referências Bibliográficas	62
6	Propriedades estruturais e dinâmicas de misturas contendo metanol e dimetilsulfóxido	64
6.1	Teoria	65
6.1.1	Propriedades termodinâmicas	65
6.1.2	Propriedades estruturais	66
6.1.2.1	Função de distribuição de pares	66
6.1.2.2	Distribuição das ligações de Hidrogênio	67
6.1.3	Propriedades dinâmicas	67
6.1.3.1	Coefficiente de autodifusão	67
6.1.3.2	Função de autocorrelação temporal	67
6.1.3.3	Espectros de frequência	68
6.2	Detalhes computacionais	68
6.2.1	Potencial de interação e simulações	68
6.3	Resultados e discussão	69

6.3.1	Termodinâmica	71
6.3.2	Estrutura	72
6.3.2.1	Distribuição radial de pares	72
6.3.2.2	Distribuição de ligações de Hidrogênio	84
6.3.3	Dinâmica	87
6.3.3.1	Coefficiente de difusão	87
6.3.3.2	Função de correlação temporal	88
6.3.3.3	Espectro de frequências	88
6.4	Conclusões	94
	Referências Bibliográficas	95
7	Considerações finais	97
	Apêndice	99
A	Constantes físicas	99
B	Teoria da resposta linear	100

Capítulo 1

Introdução

O dimetil sulfóxido (DMSO) é um solvente dipolar aprótico¹ de alta polaridade ($\mu \cong 4,3 D$), com constante dielétrica igual a 46,4 a 25°C, que permanece no estado líquido em uma ampla faixa de temperatura (de 18°C a 189°C). Estas propriedades o tornam um excelente solvente que pode solubilizar compostos orgânicos e inorgânicos geralmente insolúveis em outros líquidos com diversas aplicações químicas, bioquímicas e farmacológicas [1, 2, 3]. Por exemplo, o DMSO é utilizado como agente crioprotetor em tecidos biológicos prevenindo o congelamento da água no interior das células, como auxiliar no transporte de drogas através de biomembranas devido sua alta permeabilidade e baixa toxicidade, atua como anti-inflamatório, analgésico, anti-viral, anti-bactericida, etc. É comum encontrar na literatura o termo “super-solvente” associado ao DMSO. Uma visão geral e atualizada sobre os efeitos farmacológicos, celulares, moleculares e toxicológicos do DMSO é apresentada nas referências [3, 4]. Embora estas propriedades tenham sido amplamente documentadas nos últimos 50 anos, sendo o DMSO citado em cerca de 40.000 trabalho científicos segundo a ref. [4], pouco se conhece sobre os mecanismos moleculares associados às diversas propriedades deste solvente.

Muitas das propriedades características do DMSO estão associadas a sua estru-

¹Solvente dipolar aprótico é aquele que apresenta constante dielétrica (>15) e momento de dipolo elevados ($>2,5 D$). Os átomos de hidrogênio encontram-se fortemente ligados e o solvente não pode atuar como doador de prótons. As moléculas de tais solventes, em geral, possuem um par de elétrons livre que é capaz de se coordenar com átomos, moléculas ou íons que apresentem propriedades receptoras.

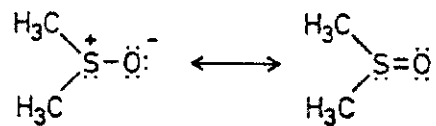


Figura 1.1: Representação do DMSO: híbrido de ressonância.

tura molecular e eletrônica: a molécula do DMSO é piramidal com as arestas da pirâmide ocupadas pelos dois átomos de carbono, pelo átomo de oxigênio e pelo átomo de enxofre. Enquanto a ligação $C - S$ pode ser descrita como uma ligação covalente normal simples, a ligação SO é melhor representada por um híbrido de ressonância (figura 1.1) entre uma ligação dupla semipolar e uma ligação dupla do tipo $(p \rightarrow d)_\pi$. Estas formas canônicas do híbrido estão em concordância com as propriedades físicas e a reatividade do DMSO [1]. A ligação SO é altamente polar, sendo o átomo de O a parte mais eletronegativa desta ligação. Estas considerações, explicam o alto momento dipolar do DMSO (4,3 D). No entanto, o comprimento da ligação SO é o esperado para uma ligação dupla (1,48 Å) bem como o espectro infra-vermelho também apresenta uma banda característica de dupla ligação em torno de 1102 cm^{-1} .

Diversos campos de força têm sido propostos na literatura e submetidos a simulações de Dinâmica Molecular, com o objetivo de modelar o DMSO e algumas de suas propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas. Um estudo comparativo das propriedades termodinâmicas, estruturais, dinâmicas e dielétricas de 5 modelos não polarizáveis de DMSO, disponíveis na literatura, é apresentado na referência [15]. Os resultados deste trabalho indicam que três destes campos de força (OPLS, VG e P2) melhor representam um maior número de propriedades. Estes modelos são do tipo *united atoms* o que significa dizer que nem todos os átomos da molécula são representados explicitamente, neste caso, o grupo metil é representado por um único sítio. Há também um modelo flexível [6] do tipo *all atoms* onde todos os átomos são representados, incluindo os hidrogênios. Este trabalho mostra que a inclusão da flexibilidade e de todos os átomos no modelos não levou a mudanças significativas nas propriedades estruturais e dinâmicas.

O DMSO forma misturas com a água em todas as proporções à temperatura

ambiente apresentando propriedades bioquímicas importantes devido às fortes interações intermoleculares que ocorrem nestes sistemas [1, 2]. O comportamento de soluções aquosas de DMSO tem atraído grande interesse devido aos desvios da idealidade observados em diversas propriedades físico-químicas. Funções termodinâmicas de excesso [7], densidade [8], viscosidade [8] e constante dielétrica [9] apresentam um mínimo ou um máximo na região de 33% de DMSO, o que sugere a formação de associações moleculares de proporções bem definidas.. Estudos espectroscópicos evidenciam a formação de ligação de hidrogênio entre água e DMSO, sendo que o DMSO atua como um forte receptor de próton em ligação de hidrogênio. A maioria destas anomalias é associada a formação de agregados moleculares DMSO-água de estequiometria 1DMSO:2água. Este agregado molecular foi observado em simulações de Dinâmica Molecular [1, 13, 11, 12].

Embora, algumas das propriedades físico-químicas do DMSO estejam descritas na literatura, pouco se conhece a respeito de sua relaxação dielétrica (RD). O interesse no comportamento dielétrico de líquidos está relacionado à sua relação com a resposta do solvente a uma alteração na distribuição de cargas do soluto, fenômeno associado à dinâmica de solvatação e reações de transferência de carga. Assim, a primeira parte deste trabalho é dedicada ao estudo dos processos moleculares relacionados a RD do DMSO nos regimes de microondas e infravermelho longínquo. Um tratamento adequado deste problema, em fases condensadas, deve utilizar modelos que considerem flutuações na distribuição de cargas devido às interações intermoleculares, ou seja, devem incluir efeitos de polarizabilidade que levem em conta a deformação da nuvem eletrônica. Este estudo levou à publicação de um trabalho [9].

A segunda parte, motivada por medidas experimentais recentes de espectroscopia do efeito Kerr no DMSO [13], consiste no cálculo desta propriedade para o modelo em estudo. O efeito Kerr pode ser definido como sendo uma mudança no índice de refração da amostra devido à aplicação de um campo elétrico externo. O espectro simulado apresenta boa concordância com o análogo experimental. Este trabalho, somado a outra parte desenvolvida pelo Prof. Munir relativo à misturas DMSO-H₂O foi aceito para publicação e está no prelo [16].

Em trabalho recente desenvolvido no grupo do Prof. Munir, mais especificamente na tese de doutorado de Ivana A. Borin [1, 11], detectou-se a partir de simulações de DM, a existência de um complexo 2DMSO-H₂O para misturas ricas em DMSO; um dos resultados importantes daquele trabalho foi a identificação de uma dinâmica libracional distinta das moléculas de água na presença de tal agregado, o que sugere sua detecção experimental por espectroscopia no infravermelho longínquo. Metanol (MeOH) e água são solventes dipolares e próticos² mas substancialmente diferentes: a água forma uma estrutura de rede tetraédrica, enquanto o MeOH forma estruturas de cadeias lineares que contêm em média 6 moléculas de MeOH e ainda podem apresentar um certo grau de ramificação lateral [17, 18, 19]. O fato de que misturas binárias de MeOH e DMSO devem apresentar interações semelhantes às soluções aquosas de DMSO, motivou uma terceira parte deste trabalho: o estudo de misturas DMSO-MeOH com o intuito de observar se em tal sistema ocorre a formação de agregados similares aos detectados anteriormente. Nesta última etapa foram realizadas as simulações referentes às misturas em diferentes composições. Algumas medidas experimentais têm sido realizadas em misturas DMSO-MeOH [20, 21] sem, no entanto, analisar as interações intermoleculares presentes nestes sistemas. Um trabalho experimental baseado em medidas do deslocamento químico observadas no sinal de RMN de próton sugere ser possível a existência de agregados moleculares 1DMSO-1MeOH e 1DMSO-2MeOH [22]. Embora estas medidas sugiram a formação de agregados DMSO-MeOH, sua estrutura e sua possível influência nas propriedades físico-químicas destas misturas permanecem inexploradas até então.

Esta Tese está organizada na seguinte sequência: no capítulo 2 são fornecidos os fundamentos básicos da Dinâmica Molecular empregada na simulação e estudo do estado líquido; no capítulo 3 é apresentado o modelo de Thole utilizado na determinação da polarizabilidade molecular do DMSO, bem como os resultados obtidos para a polarizabilidade molecular do DMSO que são empregados nos estudos dos capítulos 4 e 5; no capítulo 4 tem-se a inclusão dos efeitos de indução no cálculo das

²Solvente prótico é aquele que contém grupos no qual o átomo de hidrogênio encontra-se ligado a um átomo eletronegativo ($-OH$, $-NH$, HF). Este átomo de hidrogênio “ácido” permite que o solvente atue como doador de prótons em ligações de hidrogênio.

propriedades dielétricas do DMSO líquido; no capítulo 5 é apresentada a relaxação da polarizabilidade anisotrópica do DMSO, cujo resultado apresenta uma concordância muito boa com o dado experimental; no capítulo 6 são apresentadas as propriedades estruturais e dinâmicas de misturas DMSO-MeOH; no capítulo 7 são apresentadas as considerações finais sobre o trabalho; o Apêndice A traz os fatores de conversão e as constantes utilizadas no texto; o Apêndice B fornece os fundamentos mais básicos e mais gerais da Teoria da Resposta Linear apenas para propiciar ao leitor uma visão geral e tornar a leitura mais clara.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Martin e H. Hanthal, *Dimethyl Sulfoxide*, Wiley, NY (1975).
- [2] *Biological Actions of Dimethyl Sulfoxide*; New York Academy of Science, vol. **243**, S. W. Jacob e R. Herschler (eds.), NY (1975).
- [3] N. Santos, J. Figueira-Coelho, J. Martins-Silva e C. Saldanha, *Biochem. Pharmacol.*, **65**, 1035 (2003).
- [4] S. Jacob, *DMSO*, in: <http://www.dmsso.org/index.html>.
- [5] M. S. Skaf, *J. Chem. Phys.*, **107**, 7996 (1997).
- [6] M. L. Strader e S. E. Feller, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1074 (2002).
- [7] C. M. Kinart, W. J. Kinart e L. Skulski, *Pol. J. Chem.*, **60**, 879 (1986).
- [8] J. M. G. Cowie e P. M. Toporowski, *Can. J. Chem.*, **39**, 2240 (1964).
- [9] E. Tommila e A. Pajunen, *Suomen Kemistil. B*, **41**, 172 (1969)
- [10] I. A. Borin, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Unicamp (1999).
- [11] I. A. Borin e M. S. Skaf, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6412 (1999).
- [12] I. A. Borin e M. S. Skaf, *Chem. Phys. Letters*, **296**, 125 (1998)
- [13] M. S. Skaf, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10719 (1999).
- [14] S. M. Vechi e M. S. Skaf, *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**, 583 (2002).
- [15] P. P. Wiewiór, H. Shirota e E. W. Castner Jr., *J. Chem. Phys.*, **116**, 4643 (2002).

-
- [16] M. S. Skaf. e S. M. Vechi, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2181 (2003).
- [17] M. Haughney, M. Ferrario e I. R. McDonald, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4934 (1987).
- [18] M. Matsumoto e K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1981 (1990).
- [19] W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1276 (1986).
- [20] K. M. Chapman e D. D. MacDonald, *J. Chem. Thermodynamics*, **8**, 675 (1976)
- [21] G. Dawber, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80**, 2133 (1984).
- [22] S. J. Romanowski, C. M Kinart e W. J. Kinart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**,. 65 (1995).

Capítulo 2

Experimentos em computador

Atualmente, experimentos realizados em computador (simulações) ocupam um lugar de grande importância nas pesquisas científicas básica e aplicada. No início deste século, havia de um lado os experimentos nos quais um sistema era submetido a certas medidas fornecendo resultados na forma numérica e de outro lado havia a teoria que elaborava um modelo do sistema, expresso em equações matemáticas. O modelo era então sujeito à validação devido sua habilidade de descrever o comportamento do sistema em casos simplificados comparados à complexidade do sistema real. A partir da década de 50, o desenvolvimento de computadores acrescentou um novo elemento neste cenário de teoria e experimento, ou seja, os experimentos realizados em computadores. Na simulação, o modelo provém da teoria, mas os cálculos são realizados em um computador através de algoritmos implementados numa dada linguagem de programação. Esta abordagem tem possibilitado uma descrição mais detalhada dos sistemas estudados, além de permitir também o estudo de modelos cada vez mais complexos.

O surgimento das simulações aproximou a relação entre teoria e experimento, uma vez que impôs um teste mais rigoroso aos modelos teóricos, podendo fornecer também subsídios para melhora destes modelos. Algumas vezes os resultados obtidos das simulações podem ser comparados diretamente com aqueles provenientes dos experimentos, sendo uma ferramenta muito importante na compreensão dos fenômenos a nível microscópico; outras vezes, experimentos difíceis de serem realizados podem ser testados previamente pela simulações (*e.g.*, experimentos à altas

pressões).

Este capítulo trata da realização de experimentos em computador ou simulações aplicadas no estudo do estado líquido bem como os fundamentos da metodologia empregada neste estudo, ou seja, a Dinâmica Molecular.

2.1 O estado líquido

O estado líquido encontra-se em uma pequena região no diagrama de fases $P \times T$ (figura 2.1), *i.e.*, se encontra entre os estados sólido e de vapor, abaixo do ponto crítico e acima do ponto tríplice. A estrutura de um líquido, que representa o arranjo geométrico existente entre suas moléculas, tem caracter aleatório a longo alcance, mas apresenta uma certa ordem a curta distância. Líquidos podem ser tratados classicamente [10, 2] se o comprimento de onda térmico de De Broglie, Λ , dividido pela separação média, $a = (1/\rho)^3$, entre as partículas vizinhas for muito menor que a unidade, *i.e.*, $\Lambda/a \ll 1$, com,

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (2.1)$$

sendo, ρ a densidade do líquido, h a constante de Planck, m a massa da partícula, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. No limite de temperaturas elevadas e massas moleculares típicas, temos $\Lambda/a \ll 1$. Em outras palavras, os efeitos quânticos diminuem quando o comprimento de onda térmico de De Broglie torna-se pequeno. Como exemplo, os valores de Λ/a para H_2 e CCl_4 líquidos são respectivamente iguais a 0,97 e 0,017.

O tratamento clássico permite separar as contribuições da Hamiltoniana do sistema devido ao movimento térmico das interações entre as partículas. Esta separação sugere um caminho simplificado para caracterizar o estado líquido considerando as energias cinética, E_C , e potencial, E_P , totais do sistema de N partículas através da relação E_C/E_P . Deste modo, temos:

líquido	gás (baixa densidade)	sólido(baixa temperatura)
$E_C \simeq E_P$	$E_C \gg E_P$	$E_C \ll E_P$

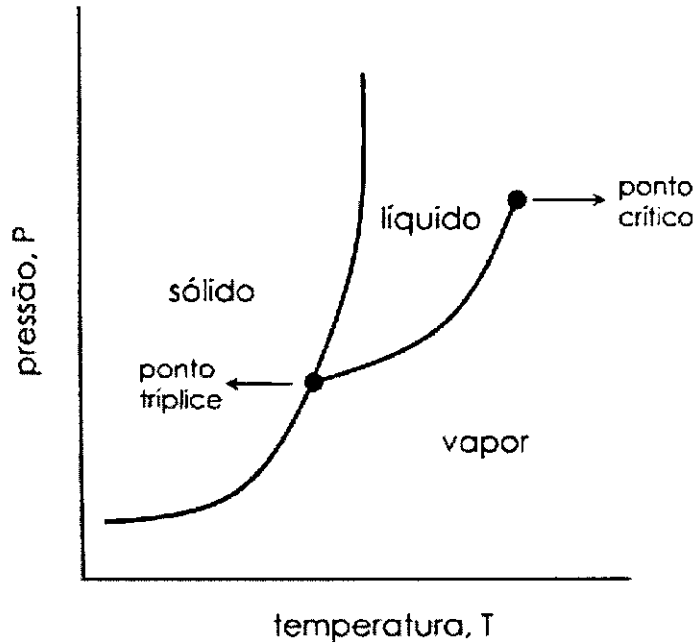


Figura 2.1: Esquema simplificado de um diagrama de fases $P \times T$ de um único componente.

A dificuldade no tratamento teórico do estado líquido reside no fato de não haver um modelo idealizado na teoria de líquidos comparável ao do gás perfeito e ao do sólido cristalino que podem ser tratados com exatidão. Há algum tempo, o estado líquido era tratado como um estado intermediário entre o gás através de expansões de densidade e o sólido via teorias de rede. Isto levava ou a uma teoria de gases imperfeitos ou a uma ênfase naquelas características que são mais típicas de sólidos. Por outro lado, há as teorias analíticas aproximadas para o estado líquido provenientes da Mecânica Estatística que, no entanto, são mais úteis no estudo de líquidos simples, ou seja, moléculas esféricas e quimicamente inertes.

O desenvolvimento dos computadores nos últimos 50 anos, possibilitou o desenvolvimento de métodos numéricos que permitem tratar este problema de muitos corpos (o estado líquido) de maneira mais adequada. Os métodos [8, 4, 5] que vêm sendo amplamente empregados no estudo de líquidos e suas propriedades nas últimas décadas são Monte Carlo (MC) e Dinâmica Molecular (DM). O método de MC

é probabilístico e permite o cálculo de propriedades como médias das configurações¹ amostradas aleatoriamente no espaço de fase² segundo critérios previamente estabelecidos. O método de DM é determinístico e permite o cálculo de propriedades como médias no tempo da trajetória do sistema no espaço de fase através da resolução numérica das equações de Newton para todas as partículas do sistema. Neste trabalho, utiliza-se simulações de Dinâmica Molecular no estudo de propriedades de sistemas de interesse como será descrito em detalhes nos próximos capítulos.

2.2 Método da Dinâmica Molecular

A simulação computacional foi desenvolvida durante a segunda guerra mundial, onde foi utilizada como uma ferramenta na criação de armas nucleares e na quebra de códigos secretos. Entretanto, o marco desta nova disciplina remonta à década de 50 quando os computadores começaram a se tornar parcialmente disponíveis para uso não militar. As primeiras simulações de DM descritas na literatura foram:

- 1956: Alder e Wainwright [7], primeira simulação de DM de um sistema de esferas rígidas.
- 1959: Vineyard [8], primeira simulação de DM de materiais (estudo de efeitos de radiação em cobre cristalino).
- 1964: Rahman [9], primeira simulação de DM de um líquido Lennard-Jones (argônio líquido).

Desde então, a rápida evolução tecnológica dos computadores tem permitido a realização de simulações em sistemas cada vez mais complexos, como por exemplo, simulações de DM de proteínas em solução aquosa e formação de agregados micelares.

¹Por configuração entende-se todas as coordenadas (x , y e z) das N partículas em um dado instante de tempo.

²Espaço de fase é um espaço $6N$ dimensional formado pelas $3N$ coordenadas e $3N$ momentos (velocidades) das N partículas de um sistema. A localização de um ponto no espaço de fase especifica por completo o estado clássico do sistema em um dado tempo t .

Dinâmica Molecular (DM) [8, 4, 5, 10] é um método numérico utilizado para simular as propriedades estruturais e dinâmicas de sistemas clássicos de muitos corpos tais como líquidos. Sua implementação envolve a integração numérica das equações de Newton e o termo *clássico* significa que o movimento das partículas do sistema é descrito pelas leis da Mecânica Clássica. Esta aproximação é válida para uma ampla faixa de sistemas líquidos sendo que efeitos quânticos devem ser considerados quando forem importantes os movimentos translacional ou rotacional de átomos ou moléculas leves (*e.g.*, He, H₂, D₂, etc), ou ainda, quando o movimento vibracional com uma frequência, ν , tal que $h\nu \gg k_B T$.

A implementação do método de DM é similar a um experimento real sob diversos aspectos. Ao realizar-se um experimento prepara-se a amostra que se deseja estudar, conecta-se a amostra a um instrumento de medida (termômetro, etc.) e mede-se a propriedade durante certo intervalo de tempo. Se a medida é sujeita a erros, aumentando-se a amostragem pode-se tornar a medida mais precisa. Na simulação de DM segue-se a mesma abordagem: primeiro prepara-se a amostra selecionando um determinado modelo para representar a molécula de interesse (constituído por N partículas ou moléculas) e resolve-se as equações de Newton para este sistema até que as propriedades de interesse não mais variem com o tempo (etapa denominada *equilíbrio* ou *termalização*). Após a equilíbrio, realizam-se as medidas propriamente ditas (etapa denominada *produção*). Até mesmo alguns erros comuns ao experimento real podem ser cometidos em uma simulação: preparação incorreta da amostra, tempo curto de medida, ocorrência de mudanças irreversíveis do sistema no decorrer do experimento e ainda pode-se "não medir o que se pensa". A simulação computacional pode ser empregada na comparação com experimentos reais na tentativa de se explicar os resultados experimentais, na predição do comportamento de propriedades de espécies conhecidas e desconhecidas, simulação de processos de alto risco e no teste de teorias. Uma ilustração de alguns dos papéis da simulação é apresentada na figura 2.2.

Para se medir uma propriedade qualquer através da DM deve-se primeiramente conseguir expressá-la como uma função das posições e momentos (velocidades) de todas as partículas do sistema. Por exemplo, uma definição conveniente de tem-

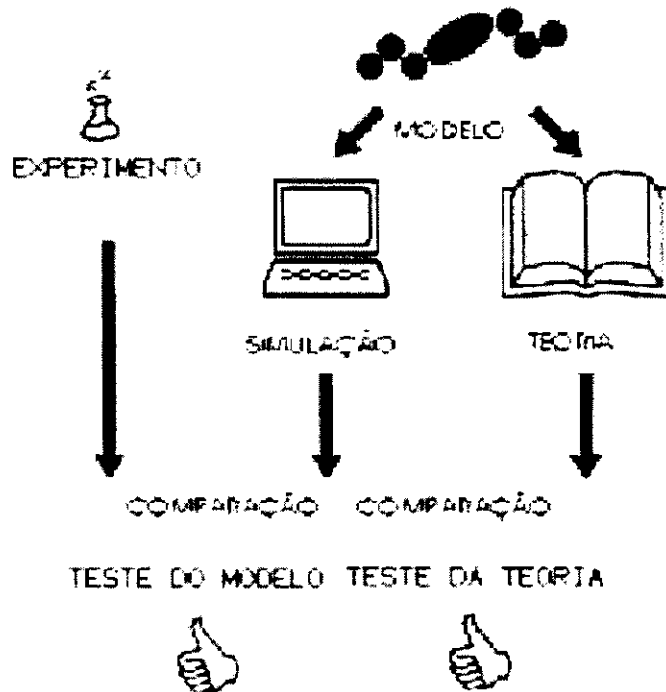


Figura 2.2: Simulação: uma ponte entre teoria e experimento.

peratura em um sistema clássico utiliza o teorema da equipartição de energia sobre todos os graus de liberdade dos termos quadráticos da Hamiltoniana do sistema (velocidades). Em particular, para a energia cinética média, $\langle E_c \rangle$, por grau de liberdade tem-se: $\langle E_c \rangle = \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$. Na prática, mede-se a $\langle E_c \rangle$ do sistema e divide-se pelo número total de graus de liberdade $N_f = 3N - 3$. Como a E_c total do sistema flutua, o mesmo ocorre com a temperatura em um dado instante t ,
$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{kN_f}.$$

2.2.1 Fundamentos da Dinâmica Molecular

As simulações de DM são realizadas com um número finito e pequeno³ de moléculas, em geral $10^2 \leq N \leq 10^5$. Estas N partículas interagem através de determinadas forças (derivadas de um *potencial de interação intermolecular*). Então, uma vez

³ N é pequeno quando comparado ao número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$). Esta limitação de tamanho deve-se principalmente à velocidade de execução do programa, por exemplo, o tempo gasto no cálculo das forças, uma etapa determinante na simulação, é proporcional a N^2 . Por outro lado, N tem um valor elevado quando comparado a métodos quânticos.

conhecendo-se o potencial de interação, as posições e velocidades destas partículas em um determinado instante de tempo, pode-se calcular a evolução temporal do sistema utilizando técnicas numéricas de integração. Deste modo, as informações obtidas e devidamente analisadas podem ser utilizadas na descrição do líquido.

Agora, como um sistema finito pode representar um sistema real que apresenta um número praticamente infinito de partículas como um líquido? Uma solução é dispor as N partículas no interior de uma caixa cúbica, deste modo, previne-se que ocorra uma “evaporação”; outras geometrias também podem ser empregadas. No entanto, esta abordagem ainda não é suficiente para sistemas com número infinito de partículas e assim necessita-se de mais um artifício. Uma segunda aproximação é fazer com que uma molécula ao deixar a caixa por um dos lados (após uma mudança de posição) entre com sua imagem pelo lado oposto da caixa sendo que a velocidade da molécula não é alterada neste processo. Esta técnica denominada *condição periódica* elimina a influência das paredes sobre o sistema simulado. Desta maneira, é como se o sistema fosse constituído pela caixa inicial (central) mais suas réplicas periódicas e infinitas em todas as direções no espaço (figura 2.3) e cada réplica contém N partículas. O conteúdo e a dinâmica de cada célula são idênticos em um certo intervalo de tempo e, dentro de determinadas restrições, as partículas podem movimentar-se livremente entre as células. As condições periódicas permitem, portanto, a simulação de um líquido que contém infinitas partículas a partir de um sistema com um número finito e pequeno de partículas⁴.

Juntamente com as condições periódicas aplica-se também a técnica da *imagem mínima* onde as interações entre pares de partículas no interior da caixa central de simulação são substituídas pelas interações entre as imagens mais próximas das partículas. Por exemplo, na figura 2.3 a molécula C (caixa central) interage com as moléculas que se encontram no interior do círculo: moléculas B (caixa central), A (imagem de A, caixa 6) e D (imagem de D, caixa 6). O círculo representa o *raio de corte* da interação, ou seja, no cálculo de interações de pares só são consideradas as

⁴No tratamento das forças de curta distância (tipo Lennard-Jones) basta considerar as interações entre as partículas presentes na caixa central, entretanto, no caso de forças de longo alcance (tipo forças de Coulomb) deve-se considerar as interações entre todas as imagens.

moléculas cujos centros estão contidos no interior deste círculo cujo raio é igual a metade do lado da caixa.

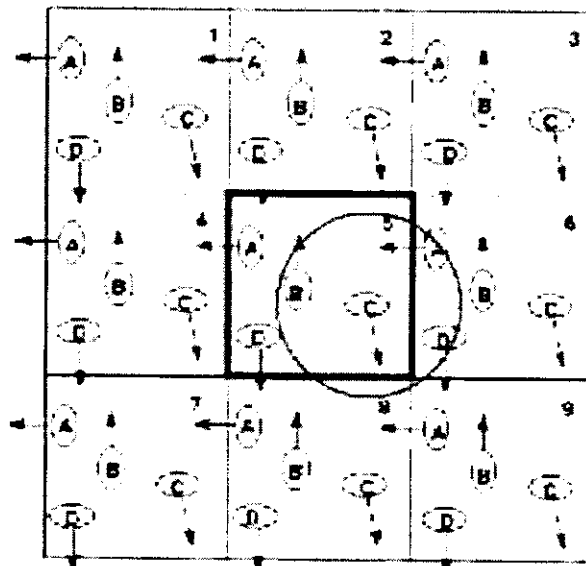


Figura 2.3: Condições periódicas em duas dimensões. As moléculas podem entrar e sair das caixas por quaisquer dos quatro lados. Em uma caixa tridimensional (cubo), as moléculas têm 6 faces para atravessar.

2.2.1.1 Movimentação das partículas

2.2.1.2 Algoritmo de Verlet

Uma vez definido o tipo de interação intermolecular deve-se gerar um grande número de configurações no espaço de fase resolvendo-se as equações de Newton para cada partícula contida na caixa de simulação em intervalos regulares e consecutivos de tempo. Um método freqüentemente utilizado na solução das equações diferenciais é o da *diferença finita*. A idéia consiste em uma vez dadas as posições e velocidades moleculares em um certo instante t , resolve-se as equações acopladas de diferença finita para obter novas posições e velocidades em um tempo posterior $t + \delta t$. As equações são resolvidas passo a passo e o valor de δt (incremento de tempo) é, em geral, bem menor que o tempo gasto pela molécula para se deslocar uma distância igual ao seu comprimento.

Há vários algoritmos que podem ser utilizados na implementação deste método. Entretanto, aqui será mencionado apenas o de Verlet por ser este amplamente uti-

lizado em DM. O algoritmo de Verlet é uma combinação de duas expansões em séries de Taylor. Seja $\mathbf{r}_i(t)$ a posição do centro de massa da molécula i no tempo t , as posições $\mathbf{r}_i(t + \delta t)$ em um tempo $t + \delta t$ são obtidas expandindo-se $\mathbf{r}_i(t)$ em séries de Taylor,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) \cong \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}_i(t). \quad (2.2)$$

Do mesmo modo, as posições $\mathbf{r}_i(t - \delta t)$ em um tempo $t - \delta t$ são obtidas expandindo-se $\mathbf{r}_i(t)$ em séries de Taylor,

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) \cong \mathbf{r}_i(t) - \delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}_i(t). \quad (2.3)$$

Somando estas duas expressões têm-se

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) \cong 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}_i(t). \quad (2.4)$$

O valor utilizado para t é da ordem de fentosegundos (10^{-15} s), sendo seu valor exato determinado empiricamente em cada simulação. Embora a velocidade não apareça na equação anterior, seu valor pode ser útil no cálculo da energia cinética. Uma estimativa das velocidades das partículas pode ser obtida pela equação,

$$\mathbf{v}_i(t) \cong \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t}, \quad (2.5)$$

sendo necessário que haja memória suficiente para armazenar $9N$ variáveis correspondentes à posição, velocidade e aceleração definidas em três dimensões. O uso deste algoritmo implica no conhecimento prévio das posições nos instantes t e $t - \delta t$ além das acelerações no instante t . A atribuição das posições iniciais, no instante t , pode ser aleatória. Contudo, é conveniente iniciar o sistema com uma configuração de sólido (evitando-se sobreposições entre as partículas) para depois atingir uma configuração de líquido. Uma configuração comumente utilizada é o retículo cúbico de faces centradas (cfc). Já para as velocidades iniciais, atribuem-se valores aleatórios a partir de uma distribuição uniforme cuja magnitude é ajustada de acordo com a temperatura do sistema. Por fim, deve-se ajustar as velocidades para que o momento total do sistema seja nulo.

Em simulações de DM são utilizados modelos moleculares de sítios de interação, sendo que cada sítio da molécula correspondente a um átomo ou grupo de átomos. Estes modelos são em geral rígidos, ou seja os comprimentos e ângulos de ligação são mantidos fixos. Cada sítio é considerado separadamente no cálculo das forças, sendo necessário manter a geometria de cada molécula durante a movimentação da mesma. Em nosso programa a geometria molecular é preservada empregando-se o método de vínculos denominado SHAKE [9], que consiste em inserir nas equações de movimento relativas aos sítios termos de força que atuam de modo a manter o comprimento das ligações entre os sítios.

O programa de DM utilizado nesta tese foi desenvolvido no grupo do Prof. Munir S. Skaf partindo de um programa do projeto *CCP5* [11] do Laboratório de Daresbury (Inglaterra). Uma de minhas atividades de pesquisa também envolveu programação computacional no que se refere aos códigos para análise e tratamento das trajetórias de DM. Entretanto, há diversos *softwares* gratuitos (disponíveis para *download*) e proprietários utilizados na realização de simulações de DM entre os quais pode-se citar alguns exemplos⁵: Tinker, NWChem, MD_POLY, MDynaMyx, etc.

2.2.1.3 Estrutura básica de um programa de DM

Em linhas gerais, um programa simples de DM deve conter os seguintes procedimentos:

1. Leitura dos parâmetros que definem o sistema e as condições da simulação, por exemplo, número de partículas, densidade, temperatura, etc..
2. Inicialização do sistema: atribuição arbitrária de posições e velocidades iniciais a todas as partículas. Como mencionado anteriormente, é conveniente inicializar o sistema colocando suas partículas em posições similares às de um sólido, neste caso de um retículo cúbico de faces centradas. Já para as velocidades, atribui-se primeiramente valores aleatórios provenientes de uma

⁵Tinker, *in*: <http://dasher.wustl.edu/tinker/>
NWChem, *in*: <http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/nwchem/nwchem.html>
DL_POLY, *in*: http://www.dl.ac.uk/TCSC/Software/DL_POLY/main.html
MDynaMix, *in*: http://www.fos.su.se/physical/sasha/md_prog.html

distribuição uniforme (por exemplo, entre -0,5 e 0,5), depois ajusta-se os valores das velocidades para que os momentos do sistema sejam iguais a zero e por fim escala-se as velocidades resultantes para que a $\langle E_c \rangle$ tenha um valor correspondente à temperatura desejada.

3. Cálculo de forças sobre todas as partículas.
4. Integração das equações do movimento.
5. Cálculo de médias temporais.

2.3 Mecânica Clássica

Para nossos objetivos será útil lembrar rapidamente que para forças conservativas, a força líquida \mathbf{F}_i sobre uma dada partícula i é igual ao gradiente negativo da energia potencial em relação à posição desta partícula i , ou seja, $\mathbf{F}_i = -\nabla_i V(\mathbf{R})$. Aqui, $V(\mathbf{R})$ é a energia potencial do sistema em função das posições das N partículas, \mathbf{R} especifica as $3N$ coordenadas em três dimensões de todas as N partículas do sistema. O cálculo de forças está entre as principais rotinas empregadas no decorrer de uma simulação de DM.

Uma vez que a mecânica clássica é determinística, dadas as posições e velocidades de todas as partículas do sistema em um dado tempo juntamente com o potencial de interação intermolecular, $V(\mathbf{R})$, pode-se calcular os estados futuros ou passados (posições e velocidades) de todas as partículas do sistema em qualquer tempo. A evolução temporal das posições e velocidades das partículas do sistema é denominada *trajetória do sistema*.

2.3.1 Potencial de Interação Intermolecular

O potencial de interação intermolecular frequentemente utilizado em simulações de DM tem a forma de um *potencial efetivo de pares* que considera apenas interações entre dois corpos (moléculas, átomos, etc.) e o termo efetivo indica que as interações de muitos corpos estão incluídas implicitamente. A molécula por sua vez, é

considerada rígida com comprimentos de ligação e ângulos fixos⁶ que definem a geometria molecular representada utilizando-se um modelo de sítios de interação onde um átomo ou grupo de átomos da molécula é representado por um sítio centrado, aproximadamente, na posição que o núcleo do átomo ocuparia na molécula. A figura 2.4 ilustra a interação de pares entre duas moléculas diatômicas. Um exemplo de modelo de sítios de interação para a molécula de água, utilizado em simulações de DM, é o SPC [12] (*simple point charge*) que apresenta três sítios (dois hidrogênios e um oxigênio). Os parâmetros do modelo como cargas parciais (q), distância e ângulo de ligação, bem como ϵ e σ são obtidos a partir de cálculos quânticos (*ab initio* ou semi-empíricos) e depois são modificados empiricamente em uma série de simulações até que algumas propriedades termodinâmicas experimentais sejam reproduzidas. Em geral, o parâmetro σ é ajustado para reproduzir a densidade e o parâmetro ϵ a entalpia de vaporização do líquido.

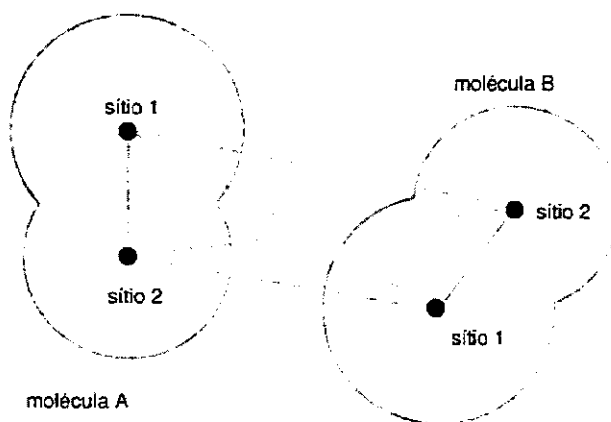


Figura 2.4: Interação de pares em um modelo de sítios de interação de uma molécula diatômica.

A interação total é a soma do potencial (E_P) devido às contribuições de todos os pares distintos formados entre os sítios da moléculas A e B,

$$V(r) = \sum_{i=1, N}^{molécula A} \sum_{j>i}^{molécula B} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\}, \quad (2.6)$$

⁶Atualmente é possível a utilização de modelos mais sofisticados que permitem a variação do comprimento e do ângulo da ligação. Há ainda modelos polarizáveis que permitem a inclusão de efeitos de distorção da nuvem eletrônica durante a simulação, entre outros exemplos. Entretanto, muitas propriedades não são alteradas incluindo-se a flexibilidade no modelo.

sendo r_{ij} é a distância entre os sítios i e j de moléculas distintas. Os parâmetros energéticos e geométricos entre moléculas de compostos diferentes são obtidos aplicando-se as regras de combinação de Lorentz-Berthelot: média geométrica, $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj})^{1/2}$ e média aritmética, $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$. O primeiro termo do lado direito na equação 2.6 corresponde à parte Lennard-Jones do potencial entre os sítios i e j de moléculas distintas, q_i e q_j as cargas parciais nos sítios i e j respectivamente e ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo. O segundo termo na equação 2.6 representa a interação coulômbica entre o sítios.

2.3.2 Soma de Ewald

As forças de curto alcance (Lennard-Jones) do potencial intermolecular decaem rapidamente com a separação intermolecular, sendo suficiente considerar apenas as interações entre as partículas presentes na caixa central. Já as forças de Coulomb são de longo alcance o que torna necessário incluir no potencial intermolecular as contribuições de todas as réplicas da caixa original. A soma de Ewald [8, 4] é uma técnica adequada à soma da interação entre uma carga e todas suas imagens periódicas. A energia potencial pode ser escrita como:

$$V_{qq} = \frac{1}{2} \sum_n^* \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|}, \quad (2.7)$$

sendo q_i é a carga sobre o átomo i e L o lado da caixa de simulação. A soma é aplicada sobre todos os vetores inteiros \mathbf{n} e o asterisco indica que termos com $i = j$ são omitidos quando $\mathbf{n} = 0$, isto é, um determinado átomo pode interagir com suas imagens mas não com ele mesmo.

Esta soma é condicionalmente convergente, ou seja, o resultado depende da ordem de adição dos termos. Uma escolha natural para essa soma é iniciar com as caixas próximas à caixa central: o primeiro termo tem $|\mathbf{n}| = 0$ ($\mathbf{n} = (0, 0, 0)$); o segundo termo $|\mathbf{n}| = L$, é composto pelas 6 caixas centradas em $\mathbf{n} = (\pm L, 0, 0)$, $\mathbf{n} = (0, \pm L, 0)$ e $\mathbf{n} = (0, 0, \pm L)$; e assim por diante. Conforme os termos são adicionados, constrói-se um sistema infinito em camadas aproximadamente esféricas [8, 4], sendo necessário especificar a natureza do meio que envolve tal esfera. A

soma de Ewald é baseada na reorganização desta soma de réplicas em uma soma de camadas esféricas concêntricas, assumindo-se a neutralidade de cargas. A energia potencial final é apresentada na equação 2.8, cujo valor de α é de $5/L$.

$$V_{qq} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij}|)}{|\mathbf{r}_{ij}|} - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{j=1}^N q_j^2 + \frac{1}{2\pi L} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{n}|^2} e^{\left(-\frac{\pi^2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}}{L^2 \alpha^2}\right)} \left| \sum_{j=1}^N q_j e^{\left(\frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j\right)} \right|^2. \quad (2.8)$$

2.4 Mecânica Estatística

Embora a simulação computacional permita o estudo de diversas propriedades de sistemas de muitos corpos, deve-se ressaltar que nem sempre tais propriedades podem ser medidas diretamente na simulação e, ainda, algumas propriedades obtidas na simulação nem sempre correspondem às propriedades medidas experimentalmente. Por exemplo, em uma simulação de metanol líquido obtém-se diretamente as posições e velocidades de todas moléculas presentes no sistema. Contudo, este tipo de informação não pode ser comparado diretamente com dados experimentais uma vez que nenhum experimento real fornece tal informação. Um experimento real mede uma propriedade como uma média sobre muitas partículas. A ligação entre os resultados “brutos” da simulação e grandezas experimentais é realizada pela Mecânica Estatística [2]. Em linhas gerais, pode-se dizer que a Mecânica Estatística faz a ligação entre a descrição microscópica do sistema (através das posições e velocidades das partículas) e as propriedades macroscópicas como volume, temperatura, etc..

De acordo com a Mecânica Estatística, a probabilidade de ocupação no equilíbrio de um dado estado com energia E mantendo número de partículas N , volume V e temperatura T constantes (ensemble⁷ canônico⁸) é proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-E/kT}$. O valor de qualquer propriedade observável O no equilíbrio, é obtido

⁷Imagine um número muito grande de N sistemas isolados dispostos em uma variedade de estados microscópicos, porém em um mesmo estado termodinâmico, por exemplo, mesmas variáveis N , V e E . Esta coleção de sistemas é denominada ensemble.

⁸Pode-se construir diferentes tipos de ensemble, outros exemplos comuns são: microcanônico (NVE), grand-canônico (μVT) e isobárico (NpT).

como uma média sobre todos os estados acessíveis do sistema atribuindo-se o peso de cada estado com o fator de Boltzmann.

Classicamente, um estado é especificado pelas posições e velocidades (momentos, \mathbf{p}) de todas as partículas do sistema, sendo que estes podem assumir qualquer valor. A média sobre os estados, no limite clássico, é feita integrando-se sobre todas estas variáveis contínuas, sendo as integrais realizadas sobre todo o espaço de fase,

$$\langle O \rangle = \frac{\int O e^{-E/kT} d\mathbf{p}d\mathbf{r}}{\int e^{-E/kT} d\mathbf{p}d\mathbf{r}}. \quad (2.9)$$

Uma vez que a energia total é a soma das energias cinética (E_C) e potencial, $E = E_C + E_P$, se a propriedade for independente da velocidade as integrais sobre os momentos podem ser canceladas,

$$\langle O \rangle = \frac{\int e^{-E_C/kT} d\mathbf{p}d\mathbf{r} \int O e^{-E_P/kT} d\mathbf{r}}{\int e^{-E_C/kT} d\mathbf{p}d\mathbf{r} \int e^{-E_P/kT} d\mathbf{r}} = \frac{\int O e^{-E_P/kT} d\mathbf{r}}{\int e^{-E_P/kT} d\mathbf{r}}. \quad (2.10)$$

Referências Bibliográficas

- [1] J. P. Hansen e I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London (1986).
- [2] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, NY (1976).
- [3] M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [4] D. Frenkel e B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego (1996).
- [5] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, John Wiley, NY (1992).
- [6] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [7] B. J. Alder e T. E. Wainwright, *Molecular Dynamics by electronic computers*, in: *Proc. of the Int. Symp. on Statistical Mechanical Theory of Transport Processes* (Brussels, 1956, Editor: I. Prigogine), Interscience, Wiley, NY, 97 (1958).
- [8] J. B. Gibson, A. N. Goland, M Milgran e G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, **120**, 1229 (1960).
- [9] A. Rahman, *Phys. Rev.*, **136**, A405 (1964).
- [10] G. Ciccotti e J.-P. Ryckaert, *Comput. Phys. Rep.*, **4**, 345 (1986).
- [11] CCP5, *Collaborative Computational Project 5: The Computer Simulation of Condensed Phases*, in: <http://www.ccp5.ac.uk/>.

-
- [12] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren e J. Hermans, *in*:
Intermolecular Forces (B. Pullmann, ed.), Reidel, Dordrecht (1981), 331.

Capítulo 3

Modelo de polarizabilidade molecular para o DMSO

Com o objetivo de aprofundar nosso conhecimento no papel dos dipolos induzidos sobre as propriedades dielétricas do DMSO, tratamos os efeitos de indução de um modo mais explícito, ou seja, consideramos as contribuições devidas aos dipolos induzidos na polarização coletiva do sistema [9]. Este tratamento foi aplicado *a posteriori*, quer dizer, as forças de indução não foram incluídas nas equações do movimento [5, 6]. Neste esquema, o campo elétrico em cada molécula obtido ao longo da trajetória de DM gerada para o potencial não polarizável referente ao DMSO [12], é utilizado para calcular o dipolo induzido de acordo com,

$$\boldsymbol{\mu}_i^I = \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{E}_i, \quad (3.1)$$

sendo que $\boldsymbol{\alpha}_i$ é o tensor polarizabilidade da molécula i ao qual foi aplicada um rotação sobre o eixo de referência do laboratório; \mathbf{E} é o campo elétrico no centro da molécula i originado por todas as outras moléculas do sistema. Os dipolos induzidos $\boldsymbol{\mu}_i$, portanto, flutuam com o tempo.

O uso desse esquema, representado na equação 3.1, implica no conhecimento *a priori* do tensor polarizabilidade molecular do DMSO, uma vez que o campo elétrico é obtido diretamente na simulação de DM. Para modelar o tensor polarizabilidade molecular têm-se algumas possibilidades:

1. Utilizar o valor experimental do tensor polarizabilidade molecular, α , porém este dado não foi encontrado disponível na literatura e sim apenas seu valor médio [5, 6, 7, 8, 9]. Os valores encontrados foram $\bar{\alpha} = 8,00 \text{ \AA}^3$ [8] e $\bar{\alpha} = 7,97 \text{ \AA}^3$ [9].
2. Realizar cálculo *ab initio* envolvendo determinação de frequências e assim obter o tensor α para a molécula em fase gasosa. Entretanto, estamos tratando um líquido (fase condensada) onde as interações intermoleculares são de importância fundamental. Este cálculo foi realizado, mas apenas para efeito de comparação.
3. Aplicar o modelo de Thole [10, 11, 12] na determinação de α . Esta foi a opção escolhida devido à simplicidade do modelo, implementação relativamente fácil, ótima concordância com diversos dados experimentais, consideração do "ambiente químico" dos átomos (vizinhança) e uso difundido em cálculos de DM [13, 6].

Um tratamento ideal em simulações de propriedades dielétricas de líquidos, deveria utilizar modelos de potenciais que permitissem a flutuação na distribuição de cargas devido às interações intermoleculares. Entretanto, o uso de Hamiltonianas polarizáveis no tratamento deste problema de muitos corpos implica em simulações de alto custo computacional, isto explica a escassez de cálculos de propriedades dielétricas a partir de potenciais polarizáveis. Por outro lado, campos de força não polarizáveis, como o modelo de sítios de interação empregado para o DMSO [12] (modelo P2¹) são amplamente utilizados devido sua redução a um problema de potencial de pares. O sucesso de modelos não polarizáveis na descrição de propriedades dielétricas se deve principalmente a uma melhoria no momento de dipolo do P2 com $\mu = 4,48 D$, enquanto que, em fase gasosa, tem-se $\mu = 3,93 D$.

Neste capítulo será descrito o método de Thole e os resultados obtidos com este método, além do resultado fornecido pelo cálculo quântico. O valor do tensor

¹O DMSO, no P2, é representado por 4 sítios: 2 relativos aos átomos de Oxigênio e Enxofre e 2 relativos ao grupo Metil ($Me = -CH_3$) onde os átomos de Hidrogênio e Carbono são representados por um único sítio ("united atom model"). Os parâmetros deste modelo estão descritos no capítulo seguinte.

polarizabilidade molecular obtido com o método de Thole é aplicado no estudo da relaxação dielétrica do DMSO abordado no próximo capítulo.

3.1 Modelo de Thole

A idéia básica deste modelo é que a polarizabilidade molecular pode ser expressa como resultado das polarizabilidades atômicas interagentes. Em termos gerais, a polarizabilidade exprime o quanto uma distribuição de carga será deformada devido à aplicação de um campo elétrico. Neste esquema, é conveniente que o momento de dipolo induzido da molécula seja construído a partir dos momentos de dipolo induzidos atômicos, onde as polarizabilidades atômicas exibem um alto grau de transferabilidade entre diferentes moléculas. A maior dificuldade do modelo é que as polarizabilidades atômicas devem interagir na molécula para que seja possível distinguir entre moléculas de mesma composição mas geometria diferente.

3.1.1 Teoria

Considere a molécula como um arranjo de N átomos sendo que cada um destes apresenta uma polarizabilidade atômica centrada em seu respectivo núcleo. Se o tensor de polarizabilidade atômica de um átomo i é α_i , então o momento de dipolo induzido μ_i (um vetor coluna) do átomo i é dado por,

$$\mu_i = \alpha_i \left[\mathbf{E}_i - \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{T}_{ij} \mu_j \right], \quad (3.2)$$

sendo \mathbf{E}_i (um vetor coluna) é o campo elétrico aplicado no átomo i e \mathbf{T}_{ij} é o tensor dipolar cuja forma é:

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} - \frac{3}{r_{ij}^5} \begin{bmatrix} x^2 & xy & xz \\ yx & y^2 & yz \\ zx & zy & z^2 \end{bmatrix}, \quad (3.3)$$

sendo r_{ij} a distância entre os átomos i e j e x , y e z os componentes de um vetor que aponta do átomo i para o átomo j em um sistema de coordenadas cartesianas fixo

em relação à molécula, $\mathbf{1}$ é um tensor unitário 3×3 . A expressão entre colchetes na equação 3.2 é vista como o campo elétrico total no átomo i e consiste de um campo aplicado mais os campos de todos os outros dipolos induzidos na molécula. A utilização do tensor dipolar na equação 3.2 permite considerar as diferenças existentes na geometria molecular.

Podemos rearranjar a equação 3.2 como:

$$\alpha_i^{-1} \mu_i + \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{T}_{ij} \mu_j = \mathbf{E}_i. \quad (3.4)$$

A equação 3.4 é um sistema de N equações matriciais equivalentes a

$$\begin{bmatrix} \alpha_1^{-1} & \mathbf{T}_{12} & \cdots & \mathbf{T}_{1N} \\ \mathbf{T}_{21} & \alpha_2^{-1} & \cdots & \mathbf{T}_{2N} \\ \vdots & & & \\ \mathbf{T}_{N1} & \cdots & \cdots & \alpha_N^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \vdots \\ \mu_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{E}_1 \\ \mathbf{E}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{E}_N \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

Podemos escrever a equação 3.5 na sua forma reduzida:

$$\tilde{\mathbf{A}} \tilde{\boldsymbol{\mu}} = \tilde{\mathbf{E}}, \quad (3.6)$$

sendo $\tilde{\mathbf{A}} = (\tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{-1} + \tilde{\mathbf{T}})$ é uma matriz $3N \times 3N$ que contém o inverso do tensor polarizabilidade atômica ao longo da diagonal da equação 3.5 associado com o tensor dipolar; $\tilde{\boldsymbol{\mu}}$ e $\tilde{\mathbf{E}}$ são os vetores colunas $3N \times 1$ correspondentes.

A inversão de $\tilde{\mathbf{A}}$ resulta em $\tilde{\mathbf{B}} = \tilde{\mathbf{A}}^{-1}$ onde $\tilde{\mathbf{B}}$ representa uma matriz particionada com $\tilde{\mathbf{B}}_{ij}$ do tipo 3×3 ,

$$\tilde{\mathbf{B}} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} & \cdots & \mathbf{B}_{1N} \\ \mathbf{B}_{21} & \mathbf{B}_{22} & \cdots & \mathbf{B}_{2N} \\ \vdots & & & \\ \mathbf{B}_{N1} & \cdots & \cdots & \mathbf{B}_{NN} \end{bmatrix}. \quad (3.7)$$

A partir da equação 3.6 pode-se escrever

$$\tilde{\boldsymbol{\mu}} = \tilde{\mathbf{B}}\tilde{\mathbf{E}}. \quad (3.8)$$

Isto é equivalente a N equações matriciais

$$\boldsymbol{\mu}_i = \sum_{j=1}^N \mathbf{B}_{ij}\mathbf{E}_j. \quad (3.9)$$

Aplicando-se um campo uniforme à molécula tal que $\mathbf{E}_j = \mathbf{E}$ para todo j a equação 3.9 torna-se:

$$\boldsymbol{\mu}_i = \left[\sum_{j=1}^N \mathbf{B}_{ij} \right] \mathbf{E}. \quad (3.10)$$

O coeficiente de \mathbf{E} na equação 3.10 é visto como uma polarizabilidade efetiva (ou melhor, aditiva) do átomo i . O momento total induzido na molécula $\boldsymbol{\mu}_{mol}$ é:

$$\boldsymbol{\mu}_{mol} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i = \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{B}_{ij} \right] \mathbf{E}. \quad (3.11)$$

Assim, tem-se que a polarizabilidade molecular é obtida pela contração de $\tilde{\mathbf{B}}$ em um tensor 3×3

$$\boldsymbol{\alpha}_{mol} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{B}_{ij}. \quad (3.12)$$

Diagonalizando-se $\boldsymbol{\alpha}_{mol}$ obtém-se os três componentes principais da polarizabilidade: α_1 , α_2 e α_3 .

Nesta aproximação, a polarizabilidade molecular é obtida resolvendo-se as equações acopladas implicadas na equação 3.2, pela contração da matriz $3N \times 3N$ (a qual soma as polarizabilidades atômicas e suas interações) e diagonalizando-se a matriz resultante. Os modelos anteriores [14] usavam o tensor dipolar assumindo polarizabilidades pontuais. A parametrização era feita ao representar o comportamento dos componentes dos tensores de polarizabilidade atômica, α_i . A contribuição de Thole ao modelo foi a percepção que na realidade as entidades clássicas não representam propriedades pontuais, mas sim propriedades coletivas e, portanto, apresentam uma extensão no espaço. Quando dois átomos se aproximam as distribuições de cargas se

sobrepõem originando uma interação que é modificada em relação ao que ela seria se os átomos fossem verdadeiramente pontuais. Deste modo, Thole estudou um grande número de formas realísticas para distribuições de cargas atômicas e calculou um tensor de interação dipolo-dipolo modificado para elas, mantendo a polarizabilidade isotrópica. As polarizabilidades moleculares resultantes ainda são tidas como tendo forma puntual, sendo o seu efeito sobre outros átomos que é modificado. O tensor dipolar modificado por Thole tem seus elementos calculados pela expressão:

$$\begin{aligned}
 T_{ij} &= (4v^3 - 3v^4) \delta_{ij}/r_{ij}^3 - 3v^4(r_i r_j / r_{ij}^5) \quad \text{para } r_{ij} < s_{ij} \\
 s_{ij} &= a(\alpha_i \alpha_j)^{1/6} \quad v_{ij} = r_{ij}/s_{ij} \quad , \quad (3.13) \\
 T_{ij} &= \delta_{ij}/r_{ij}^3 - 3r_i r_j / r_{ij}^5 \quad \text{para } r_{ij} > s_{ij}
 \end{aligned}$$

sendo δ_{ij} é o delta de Kronecker, a um parâmetro associado à distribuição de carga e α_i e α_j são as polarizabilidades atômicas efetivas calculadas para uma série de compostos diferentes.

O sucesso desta aproximação em relação a trabalhos anteriores [14] foi a enorme redução nos parâmetros necessários para se obter uma boa concordância entre os valores calculado e observado da polarizabilidade molecular. Tudo que foi necessário: um polarizabilidade atômica para cada tipo de átomo, independente do tipo de ligação química, e um parâmetro de escalonamento para a função. A correlação entre as polarizabilidades experimentais e as obtidas pelo modelo de Thole apresenta uma concordância muito boa considerando a ampla faixa de diferentes tipos de compostos utilizados.

3.2 Cálculo quântico

O cálculo da polarizabilidade por métodos *ab initio* é baseado em uma expansão de Taylor da energia total da molécula \mathcal{E} ao redor do campo elétrico \mathbf{E} . Considerando-se o campo na direção z por simplicidade,

$$\mathcal{E}(E) = \mathcal{E}_0 - \mu_z^{(0)} E - \frac{1}{2} \alpha_{zz} E^2 - \frac{1}{3!} \beta_{zzz} E^3 - \dots \quad , \quad (3.14)$$

sendo \mathcal{E}_0 é a energia do sistema não perturbado, α é a polarizabilidade e β a primeira hiperpolarizabilidade da molécula.

Os cálculos quânticos [15] *ab initio* foram efetuados com o programa Gaussian 98 [16] em estações de trabalho IBM RS/6000. A polarizabilidade e a primeira hiperpolarizabilidade molecular foram calculadas a partir de derivadas numéricas de segunda e terceira ordem respectivamente da energia molecular utilizando o método da teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset do tipo MP2(FC) "frozen core" com funções de base 6-311++G(d,p). Estes cálculos foram realizados na geometria otimizada com o mesmo método e função de base.

3.3 Resultados

O tensor α_i (unidades de Å^3) expresso nos eixos de coordenadas da molécula calculado utilizando-se o modelo de Thole [10] e o cálculo quântico no nível MP2 é dado por,

$$\alpha_{Thole} = \begin{bmatrix} 7,601 & 0,705 & 0,000 \\ 0,705 & 7,006 & 0,000 \\ 0,000 & 0,000 & 8,676 \end{bmatrix} \quad \alpha_{MP2} = \begin{bmatrix} 7,871 & 0,568 & 0,000 \\ 0,568 & 6,445 & 0,000 \\ 0,000 & 0,000 & 7,768 \end{bmatrix}, \quad (3.15)$$

sendo o eixo das coordenadas da molécula são definidos com o eixo z ao longo da ligação SO enquanto o plano xy bisecta o ângulo \widehat{OSC} . Diagonalizando-se este tensor obtêm-se as polarizabilidades principais $\alpha_1 = 8,07 \text{ Å}^3$, $\alpha_2 = 8,68 \text{ Å}^3$ e $\alpha_3 = 6,54 \text{ Å}^3$. A polarizabilidade molecular média, $\bar{\alpha} = 1/3Tr\alpha = 7,76 \text{ Å}^3$, está em boa concordância com os valores experimentais de Miller [9] ($\bar{\alpha} = 7,97 \text{ Å}^3$) e Pacak [8] ($\bar{\alpha} = 8,00 \text{ Å}^3$).

Os valores de $\bar{\alpha}$ experimentais e calculados tanto pelo método de Thole quanto pelo cálculo quântico estão listados na tabela 3.1. Observa-se que o valor obtido segundo o método de Thole apresenta uma melhor concordância com os dados experimentais. O cálculo quântico foi realizado para que pudesse haver uma comparação com o método de Thole e também apresenta boa concordância com os resultados experimentais.

Tabela 3.1: Valores da polarizabilidade molecular média, $\bar{\alpha}$, experimentais e calculados.

origem	$\bar{\alpha}/\text{\AA}^3$
experimental [8]	8,00
experimental [9]	7,97
MP2(6-311++G(d,p))	7,36
Thole	7,76

Com o cálculo quântico foi também possível determinar os componentes não nulos do tensor hiperpolarizabilidade, β , que em unidades de $\text{\AA}^5/e$ são: $\beta_{xxx} = -4,6399$, $\beta_{xxy} = 0,0404$, $\beta_{xyy} = -1,3950$, $\beta_{yyy} = -0,3653$, $\beta_{xxz} = 0,0001$, $\beta_{xyz} = 0,0020$, $\beta_{yyz} = -0,0019$, $\beta_{zzz} = -1,3654$, $\beta_{yzz} = -0,8207$.

3.4 Conclusões

A inclusão de efeitos de indução na determinação de propriedades dielétricas do DMSO (assunto do próximo capítulo) requer o conhecimento prévio do tensor de polarizabilidade molecular, α , de acordo com o esquema representado pela equação 3.1. Optou-se por calcular seu valor utilizando o método de Thole, difundido em simulações de DM. O valor médio da polarizabilidade molecular do DMSO, $\bar{\alpha}$, calculado segundo Thole foi comparado com um cálculo *ab initio* e com os respectivos valores experimentais. O resultado obtido pela aproximação de Thole apresenta ótima concordância com dados experimentais disponíveis, bem como com o cálculo quântico.

Referências Bibliográficas

- [1] S. M. Vechi e M. S. Skaf, *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**, 583 (2002).
- [2] A. Luzar e D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8160 (1993).
- [3] D. M. Edwards, P. A. Madden e I. R. McDonald, *Mol. Phys.*, **51**, 1141 (1984).
- [4] M. S. Skaf, T. Fonseca e B. M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8929 (1993).
- [5] M. J. Aroney, L. R. Fisher e R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc.*, **september**, 4450 (1963).
- [6] K. Ramaswamy e S. Swaminathan, *Indian J. of Pure and Applied Phys.*, **7**, 671 (1969).
- [7] M. Gussoni, M. Rui e G. Zerbi, *J. Mol. Struc.*, **447**, 163 (1998).
- [8] P. Pacak, *J. Sol. Chem.*, **16**, 71 (1987).
- [9] K. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8533 (1990).
- [10] B. T. Thole, *Chem. Phys.*, **59**, 341 (1981).
- [11] A. H. de Vries, P. Th. van Duijnen, R. W. J. Zijlstra e M. Swart, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenomena*, **86**, 49 (1997).
- [12] P. Th. van Duijnen e M. Swart, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2399 (1998).
- [13] M. Paolantoni e B. M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3856 (2002).
- [14] J. Applequist, J. R. Carl e K-K. Fung, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2952 (1972).

- [15] Estes cálculos foram desenvolvidos com o auxílio do CENAPAD/SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo), projeto UNICAMP / FINEP - MCT.
- [16] Gaussian 98 (Revision A.11), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2001).

Capítulo 4

Contribuições induzidas por colisão às propriedades dielétricas do DMSO líquido

Propriedades como constantes e tempos de relaxação dielétricos e coeficientes de absorção no infra vermelho longínquo (FIR) são ingredientes chaves na descrição de fenômenos físico-químicos como dinâmica de solvatação e reações de transferência de carga [1]. Diferentemente do comportamento dielétrico estático (frequência zero) do DMSO, o qual tem sido bem descrito na literatura por simulações de DM [2], as propriedades de relaxação e dinâmica ainda não são amplamente estudadas. Em particular, o tempo de relaxação obtido a partir de simulações anteriores [3] utilizando o modelo não-polarizável P2 (~ 16 ps) é cerca de 30% inferior ao valor experimental e o espectro FIR subestima a banda libracional¹ característica do DMSO [4]. Embora estas discrepâncias entre experimento e simulação possam ser comuns para propriedades dielétricas devido à complexidade das interações moleculares, é altamente desejável explorar caminhos alternativos que possam levar a melhorias na modelagem destas propriedades.

Os campos de força disponíveis na literatura para o DMSO líquido são consti-

¹Referente a libração. Libração é um movimento de baixa amplitude, oscilatório e amortecido que um corpo rígido pode executar mediante a ação de torques externos exercidos pelas moléculas vizinhas.

tuídos por potenciais de interação rígidos e não-polarizáveis. Assim, um comportamento comum às simulações anteriores destes sistemas é a falta de efeitos induzidos por colisão os quais estão presentes no líquido real devido a polarizabilidade molecular. Em outros líquidos polares como por exemplo acetonitrila, metanol, água e sulfeto de carbonila (OCS), os efeitos de polarizabilidade têm sido um componente importante na descrição do comportamento dielétrico dinâmico incluindo o espectro FIR [5, 7, 6, 8]. Dentro deste contexto, uma questão a ser levantada é, em que extensão os dipolos induzidos contribuem para as propriedades dielétricas do DMSO? Na busca de uma solução para este problema, realizamos longas simulações de DM onde os efeitos da polarizabilidade molecular sobre as propriedades dielétricas do líquido são considerados dentro do contexto da teoria de perturbação de primeira ordem. Este procedimento é similar ao aplicado à acetonitrila, metanol e água. Nesta aproximação, as trajetórias de DM são geradas exclusivamente sobre o Hamiltoniano original não-polarizável. A cada intervalo de tempo o campo elétrico dado pelas cargas permanentes é utilizado na determinação dos dipolos induzidos assumindo um modelo para o tensor polarizabilidade molecular (modelo de Thole). Nosso objetivo primário é investigar de um modo geral os efeitos dos dipolos induzidos sobre a relaxação dielétrica e sobre o espectro FIR do DMSO [9].

4.1 Teoria

A permissividade dielétrica macroscópica dependente da frequência, de um sistema infinito e periódico, no contexto da Teoria de Resposta Linear (Apêndice B), é dada por [10],

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = 9y \left[\Psi(0) + i\omega \int_0^\infty dt \Psi(t) e^{i\omega t} \right], \quad (4.1)$$

sendo $y = N\mu^2/9Vk_B T\varepsilon_0$ a força dipolar e

$$\Psi(t) = \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle / (3Vk_B T\varepsilon_0) \quad (4.2)$$

a função de correlação temporal (*TCF*) não-normalizada do dipolo coletivo do sistema

$$\mathbf{M}(t) = \sum_i^N \{ \boldsymbol{\mu}_i^0(t) + \boldsymbol{\mu}_i^I(t) \} = \mathbf{M}^0(t) + \mathbf{M}^I(t), \quad (4.3)$$

constituído por termos relativos aos dipolos moleculares permanente, $\boldsymbol{\mu}_i^0$, e induzido, $\boldsymbol{\mu}_i^I$. Do mesmo modo, $\Psi(t)$ também apresenta contribuições das autocorrelações permanentes, $\Psi^{00}(t)$, e induzidas, $\Psi^{II}(t)$, assim como correlações cruzadas entre os termos permanente e induzido, $\Psi^{0I}(t)$:

$$\Psi(t) = \Psi^{00}(t) + \Psi^{0I}(t) + \Psi^{II}(t), \quad (4.4)$$

$$\Psi^{00}(t) = \langle \mathbf{M}^0(t) \cdot \mathbf{M}^0(0) \rangle / (3Vk_B T \epsilon_0), \quad (4.5)$$

$$\Psi^{0I}(t) = 2 \langle \mathbf{M}^0(t) \cdot \mathbf{M}^I(0) \rangle / (3Vk_B T \epsilon_0), \quad (4.6)$$

$$\Psi^{II}(t) = \langle \mathbf{M}^I(t) \cdot \mathbf{M}^I(0) \rangle / (3Vk_B T \epsilon_0). \quad (4.7)$$

Em um fluido altamente polar como o DMSO, o momento de dipolo $\boldsymbol{\mu}_i^I$ é induzido predominantemente pela coleção de dipolos permanentes $\boldsymbol{\mu}_i^0$. Assim, espera-se que a dinâmica do momento de dipolo induzido total, $\mathbf{M}^I(t)$, seja fortemente influenciada pelo permanente $\mathbf{M}^0(t)$. Este mecanismo de relaxação diferenciado, devido ao dipolos induzidos pela interação, pode ser estudado convenientemente projetando-se a parte de $\mathbf{M}^I(t)$ que relaxa como $\mathbf{M}^0(t)$. De acordo com Madden e Kivelson [10, 11], o dipolo coletivo induzido pode ser separado em duas contribuições: campo local (*local field*) e induzida por colisão (*collision induced*),

$$\mathbf{M}^I(t) = G\mathbf{M}^0(t) + \Delta\mathbf{M}(t), \quad (4.8)$$

sendo,

$$G = \langle \mathbf{M}^0(0) \cdot \mathbf{M}^I(0) \rangle / \langle |\mathbf{M}^0(0)|^2 \rangle \quad (4.9)$$

é a projeção estática do dipolo coletivo induzido sobre o dipolo permanente (é portanto uma medida da extensão da correlação estática entre estes termos). A

grandeza,

$$\Delta\mathbf{M}(t) = \mathbf{M}^I(t) - G\mathbf{M}^0(t) \quad (4.10)$$

representa as flutuações dos momentos de dipolo induzido ao redor do dipolo permanente coletivo renormalizado pelos efeitos induzidos. Deve-se ressaltar que diferentemente de $\mathbf{M}^I(t)$, o vetor $\Delta\mathbf{M}(t)$ é ortogonal a $\mathbf{M}^0(t)$ em qualquer tempo (*i.e.*, $\Delta\mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}^0(t) = 0$). Em termos de variáveis projetadas, a função de correlação total (equação 4.4) pode ser separada em uma parte puramente reorientacional (R) e outra induzida por colisão (C):

$$\Psi(t) = \Psi^R(t) + \Psi^C(t), \quad (4.11)$$

$$\Psi^R(t) = (1 + G)^2 \Psi^{00}(t), \quad (4.12)$$

$$\Psi^C(t) = \Psi^X(t) + \Psi^\Delta(t), \quad (4.13)$$

$$\Psi^X(t) = 2(1 + G) \langle \Delta\mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}^0(0) \rangle / (3Vk_B T \epsilon_0), \quad (4.14)$$

$$\Psi^\Delta(t) = \langle \Delta\mathbf{M}(t) \cdot \Delta\mathbf{M}^0(0) \rangle / (3Vk_B T \epsilon_0). \quad (4.15)$$

Nas equações acima, $\Psi^X(t)$ é a correlação cruzada entre o dipolo coletivo permanente renormalizado e o induzido por colisão. $\Psi^\Delta(t)$ é a autocorrelação dos dipolos coletivos induzidos por colisão. Observe que $\Psi^X(0) = 0$.

4.2 Detalhes computacionais

4.2.1 Potencial de interação e simulações

Utilizou-se o modelo de interação P2 para o DMSO líquido desenvolvido por Luzar e Chandler [12] que consiste de quatro sítios de interação representando os átomos de oxigênio (O), enxofre (S) e os dois grupos metil (CH_3), representados por um único sítio cada e centrados no átomo de carbono (*united atom model*). A geometria molecular é mantida fixa com os seguintes comprimentos de ligação: $OS = 1,53 \text{ \AA}$ e $SC = 1,80 \text{ \AA}$; e com os seguintes ângulos: $\widehat{OSC} = 107,75^\circ$ e $\widehat{CSC} = 97,4^\circ$. Este modelo tem sido utilizado em simulações anteriores tendo uma boa reprodutibilidade

Tabela 4.1: Parâmetros do potencial P2. Os parâmetros σ e ϵ entre os termos cruzados foram determinados utilizando a média geométrica e aritmética respectivamente.

sítio	$\sigma(\text{Å})$	ϵ/k_B (K)	carga (e)
S	3,40	120,0	0,139
CH ₃	3,80	147,9	0,160
O	2,80	35,99	-0,459

de várias propriedades físico-químicas do DMSO [12, 2]. Parâmetros adicionais do modelo P2 são fornecidos na tabela 4.1.

As simulações de DM foram realizadas no ensemble NVE com $N = 500$ moléculas de DMSO inseridas em uma caixa cúbica de lado $L = 38,974 \text{ Å}$, na densidade do líquido e à temperatura média de 298 K. Às forças de Lennard-Jones aplicou-se um corte esférico de raio igual a metade do lado da caixa de simulação; às forças de Coulomb aplicou-se o método da soma de Ewald [13]. As equações do movimento foram integradas utilizando o algoritmo *leap-frog* [8] com SHAKE [9], sendo o intervalo de tempo $\Delta t = 6 \text{ fs}$. A energia total do sistema foi conservada dentro de 0,2 % no decorrer de simulações de 24 ps. Aproximadamente 200 destas simulações foram utilizadas para análise dos dados, sendo que, entre cada uma destas era realizada uma simulação de 4 ps na qual as velocidades eram reescaladas à temperatura de 298 K. As trajetórias referentes a estas últimas simulações não foram consideradas na análise dos dados. A polarizabilidade molecular necessária para a determinação do dipolo induzido foi calculada de acordo com a metodologia descrita no capítulo anterior.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Propriedades estáticas

Ao iniciar esta discussão é importante ressaltar como as grandezas calculadas variam com a extensão das simulações. Isto é importante devido a convergência lenta das propriedades dielétricas estáticas obtidas a partir de simulações [16, 5]. Para tal, calculou-se a média cumulativa de $\Psi^{00}(0)$ como função do tempo de simulação (em unidades de ns), observando-se uma boa convergência dentro da extensão das sim-

Tabela 4.2: Propriedades dielétricas estáticas obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular. A força dipolar para o sistema simulado é $y = 5,79$.

$\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty$	$\Psi^{00}(0)$	$\Psi^{0I}(0)$	$\Psi^{II}(0)$	$\Psi^R(0)$	$\Psi^\Delta(0)$
68,5	0,800	0,457	0,069	1,328	0,0035

ulações realizadas (figura 4.1). O cálculo de propriedades dielétricas a partir de simulações de DM apresenta uma convergência lenta devido à natureza de longo alcance das interações Coulômbicas entre as moléculas, daí a necessidade de utilizar um grande número de moléculas para que a estrutura do líquido não seja influenciada pela periodicidade do sistema. Além disso, o tempo de simulação deve ser longo suficiente para que as médias obtidas sejam convenientemente amostradas.

Considerando apenas os dipolos permanentes, o valor de $\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty$ é igual a 41,7, apresentando boa concordância com o análogo experimental ($\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty = 42,7$) [18]. Ao introduzir efeitos de indução (equações 4.1,4.4-4.7), $\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty = 9y [\Psi^{00}(0) + \Psi^{0I}(0) + \Psi^{II}(0)]$ passa a ser igual a 68,5. Este valor, quase 50% maior que o experimental, era esperado uma vez que efeitos de indução já são incluídos implicitamente no potencial intermolecular (P2), já que este foi ajustado para reproduzir propriedades termodinâmicas e estruturais do DMSO líquido. Um valor menor, $\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty = 57,5$, é obtido se o momento de dipolo da fase gasosa é utilizado no cálculo dos dipolos coletivos. Isto equivale a escalonar $\Psi^{00}(0)$ com $(\mu^{gas}/\mu^{P2})^2$ e $\Psi^{0I}(0)$ com μ^{gas}/μ^{P2} (equações 4.1-4.7). Este valor de 57,5 para a constante dielétrica ainda é relativamente elevado em relação ao experimental, porém isto é inerente ao formalismo aplicado uma vez que a estrutura do líquido deriva de um modelo molecular cujo momento de dipolo corresponde ao valor da fase condensada. Observações semelhantes foram relatadas em outros trabalhos [5, 6, 7].

De acordo com a tabela 4.2, as correlações induzidas ($\Psi^{II}(0)$) correspondem a menos de 10% das correlações permanentes ($\Psi^{00}(0)$), enquanto que as correlações cruzadas ($\Psi^{0I}(0)$) equivalem a quase 50% de $\Psi^{00}(0)$. Isto indica que uma grande parte dos dipolos induzidos acompanha os permanentes. Em termos de variáveis projetadas, pode-se observar a partir das magnitudes de Ψ^R e Ψ^Δ , que o principal efeito do dipolos induzidos sobre as propriedades estáticas é reescalonar o valor de Ψ^{00} através de um fator de campo local $\mathcal{L} = (1 + G)^2 = 1,656$ (equação 4.12).

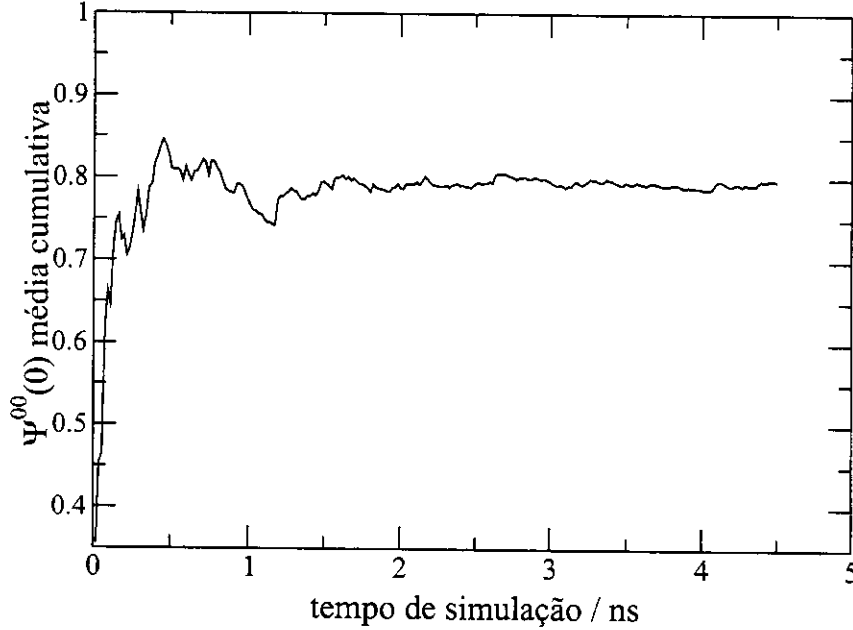


Figura 4.1: Média cumulativa quadrática do dipolo permanente coletivo $\Psi^{00}(0)$.

Observações semelhantes foram feitas em estudos de acetonitrila [5] e metanol [6].

Os resultados acima apresentados podem ser empregados no teste de teorias moleculares de propriedades dielétricas de fluidos polares polarizáveis. Na teoria de Madden e Kivelson [10], o fator de campo local é dado por

$$\mathcal{L} = \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2, \quad (4.16)$$

sendo é negligenciada a anisotropia no tensor polarizabilidade molecular, o que no presente caso é uma aproximação justificada. Utilizando o valor experimental $\varepsilon_\infty = 2,008$ para o DMSO, tomado como o quadrado do índice de refração óptico ($n = 1,417$), obtém-se da equação 4.16 o valor $\mathcal{L} = 1,785$. O resultado obtido das simulações está em boa concordância com o da teoria de Madden e Kivelson. Uma das implicações deste resultado, juntamente com a descoberta de que $\Psi^\Delta(t) \ll \Psi^{00}(t)$ (tabela 4.2) é que a fórmula de Kirkwood-Fröhlich,

$$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty][\varepsilon_\infty + 2\varepsilon(0)]}{\varepsilon_\infty} = \frac{N\mu^2}{Vk_B T \varepsilon_0} \mathcal{L} g_K, \quad (4.17)$$

freqüentemente utilizada por experimentalistas para estimar o fator reorientacional de Kirkwood, g_K , é justificada para o DMSO líquido. Observe que ao usar o dado experimental de Kaatze [18] nesta equação obtém-se $g_K = 1,04$ o que se pode comparar aproximadamente com o valor simulado de 1,60 discutido em outro trabalho [2].

4.3.2 Comportamento dinâmico

As contribuições dos dipolos induzidos e permanentes na relaxação de $M(t)$ no intervalo de 0 a 16 ps podem ser observadas na função de correlação não normalizada (figura 4.2a). As contribuições de $\Psi^{00}(t)$ são as maiores, sendo seguidas pelas correlações cruzadas, $\Psi^{0I}(t)$, e depois por $\Psi^{II}(t)$. Para tempos próximos a $t = 0$, $\Psi^{0I}(t)$ e $\Psi^{II}(t)$ contribuem com cerca de 50% e 10% para o valor de $\Psi^{00}(t)$ e a relaxação da função de correlação temporal dependente do dipolo induzido segue de perto aquela da função de correlação do dipolo permanente. Isto pode ser observado mais claramente na figura 4.2b onde são apresentadas as funções de correlação temporal normalizadas pelos seus respectivos valores a $t = 0$. Os dados mostram que uma parte principal de $M^I(t)$ projeta-se ao longo de $M^0(t)$ e então relaxam em uma taxa similar.

A relaxação dos dipolos coletivos descrita em termos de variáveis projetadas é apresentada na figura 4.3. Devido seu pequeno valor em $t = 0$ (tabela 4.2), de $\Psi^\Delta(t)$ e $\Psi^X(t)$ foram ampliadas (400 e 100 vezes respectivamente) para ficarem na mesma escala de $\Psi^R(t)$ para melhor visualização. Isto é mais uma indicação do fato de que o efeito principal dos dipolos induzidos é reescalonar os dipolos permanentes que na verdade dominam o mecanismo de relaxação no DMSO. As variáveis projetadas exibem comportamentos diferenciados em diferentes escalas temporais. $\Psi^R(t)$, assim como $\Psi^{00}(t)$, decai lentamente devido ao predominantemente papel do mecanismo de difusão-rotação presente na relaxação reorientacional dos dipolos coletivos. Diferentemente de líquidos associativos como metanol e água [5], as oscilações libracionais em tempos curtos não são aparentes em $\Psi^R(t)$. O dipolo induzido por colisão (a parte remanescente de $M^I(t)$ após a projeção, equação 4.10) relaxa em uma taxa muito mais rápida que os componentes permanente ou reorientacional. A função de autocorrelação induzida por colisão, $\Psi^\Delta(t)$, apresenta um

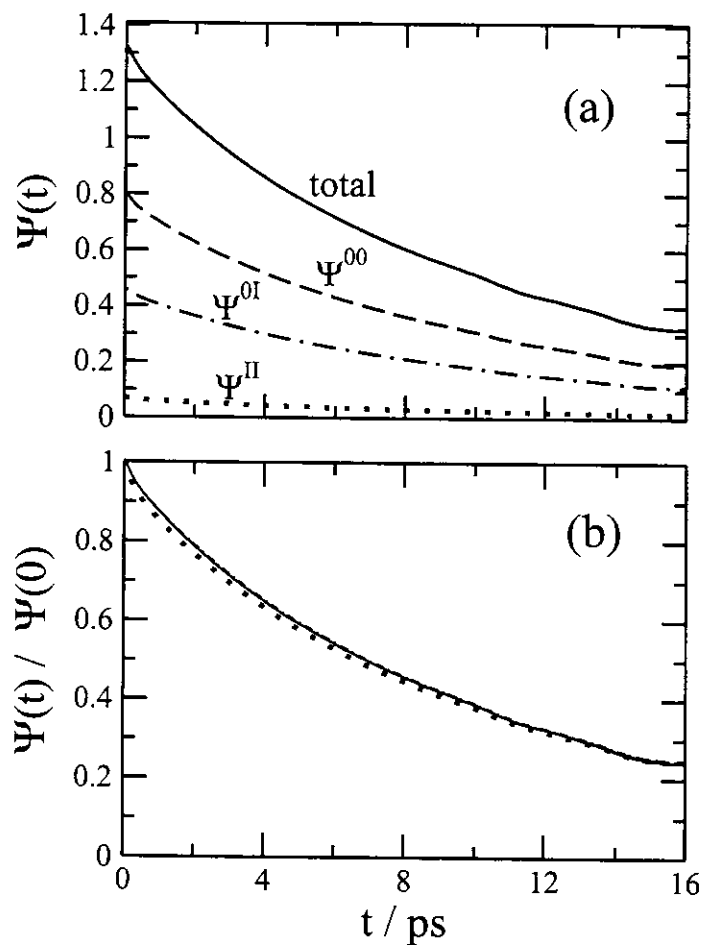


Figura 4.2: (a) Resultados da dinâmica molecular para a função de correlação temporal do dipolo coletivo total, $\Psi(t)$ (linha sólida), contribuições dos dipolos permanente, $\Psi^{00}(t)$ (linha tracejada), correlações cruzadas entre dipolos permanentes e induzidos, $\Psi^{0I}(t)$ (linha tracejada-pontilhada) e autocorrelações dos dipolos induzidos, $\Psi^{II}(t)$ (linha pontilhada). (b) Funções de correlação temporal do item (a) normalizadas pelos seus respectivos valores a $t = 0$. O estilo das linhas segue o do item (a).

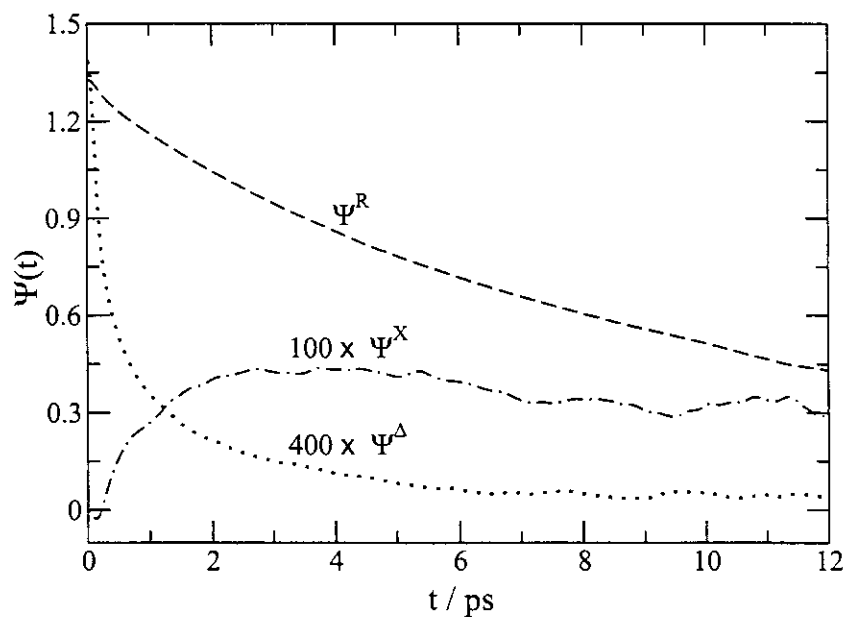


Figura 4.3: Funções de correlação temporal das variáveis projetadas. A função de correlação reorientacional e a de autocorrelação induzida por colisão, $\Psi^R(t)$ e $\Psi^\Delta(t)$ são representadas pela linhas tracejada e pontilhada respectivamente. A função de correlações cruzadas entre as variáveis projetadas $\Psi^X(t)$ é dada pela linha tracejada-pontilhada. As funções $\Psi^\Delta(t)$ e $\Psi^X(t)$ foram escalonadas pelos fatores 400 e 100 para serem observadas na escala da figura.

decaimento rápido, perdendo cerca de 80% de seu valor inicial dentro de aproximadamente 1,5 ps. A correlação cruzada entre os componentes induzido por colisão e reorientacional, $\Psi^X(t)$, exibe um decaimento rápido e transitório até cerca de 0,15 ps, para depois aumentar seu valor rapidamente até um máximo dentro de 2 a 3 ps; para escalas de tempo superiores, $\Psi^X(t)$ decai lentamente em uma escala de tempo comparada à relaxação rotacional.

O tempo de relaxação para o modelo simulado é obtido a partir do decaimento característico das funções de correlação temporal do dipolo coletivo no regime difusional. Líquidos polares, em particular os de baixa simetria molecular, podem apresentar múltiplas escalas de tempo em sua relaxação dielétrica, a qual é descrita por uma soma de exponenciais com diferentes constantes de tempos. Aqui, as TCFs normalizadas foram ajustadas por uma função biexponencial para $t > 0,8 ps$, da forma

$$\Psi(t)/\Psi(0) \sim a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_2}. \quad (4.18)$$

Seguindo a notação de trabalhos prévios, será utilizado $\Phi(t) \equiv \Psi(t)/\Psi(0)$ para as TCFs coletivas normalizadas. A equação 4.18 foi ajustada aos dados das funções $\Phi^{00}(t)$, $\Phi^{0I}(t)$ e $\Phi^{II}(t)$ (figura 4.2b). Os melhores parâmetros do ajuste desta equação biexponencial são apresentados na tabela 4.3. Os tempos de decaimento característicos, τ_1 e τ_2 são bem diferentes entre si o que indica a presença de mais de uma escala temporal na relaxação do dipolo coletivo. A magnitude dos fatores a_1 e a_2 sugere que o componente exponencial mais lento domina o decaimento, mas isto não permite que a relaxação dielétrica possa ser considerada do tipo Debye [20], exceto talvez para tempos relativamente maiores que τ_1 (*i.e.*, $t \gg 5 ps$). Uma comparação com dados experimentais disponíveis pode ser estabelecida através do decaimento assintótico das TCFs, isto é τ_2 , ou através do tempo total da relaxação dielétrica, τ_D , obtido pela integral das TCFs normalizadas. Os valores de τ_D calculados para a TCF normalizada do dipolo permanente, $\Phi^{00}(t) \equiv \Psi^{00}(t)/\Psi^{00}(0)$, e para a TCF normalizada total, $\Phi(t) \equiv \Psi(t)/\Psi(0)$ (equação 4.4), são $\tau_D = 13 ps$ e $\tau_D = 14 ps$ respectivamente. Estes valores estão cerca de 30% abaixo do tempo de relaxação experimental ($\tau_D = 21 ps$) [18, 19]. Além disso, observou-se que ao incluir as contribuições dos dipolos induzidos houve pouco impacto sobre a relaxação dielétrica do

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos no ajuste biexponencial das TCFs normalizadas para $t > 0,8 ps$.

TCF	a_1	τ_1 / ps	a_2	τ_2 / ps
$\Phi(t)$	0,160	3,63	0,812	12,94
$\Phi^{00}(t)$	0,290	4,69	0,682	16,75
$\Phi^{0I}(t)$	0,101	2,39	0,884	12,15
$\Phi^{II}(t)$	0,473	6,39	0,473	18,69

modelo de DMSO estudado. Por outro lado, este resultado não exclui a possibilidade de melhora na relaxação dielétrica em simulações de DM em relação aos experimentos através da inclusão *a priori* de forças de indução. Esta aproximação, no entanto, exige uma reparametrização completa do potencial intermolecular utilizado e está além do objetivo deste trabalho.

4.3.3 Dependência da frequência

Outra comparação com experimentos que consideram a relaxação dielétrica pode ser realizada através da caracterização da dependência da permissividade complexa, $\varepsilon(\omega)$, com a frequência. As partes real e imaginária da transformada de Fourier-Laplace (equação 4.1) das TCFs dos dipolos coletivos podem ser obtidas por integração numérica utilizando-se dos ajustes biexponenciais (descritos na seção anterior) para tempos longos. As partes real, $\varepsilon'(\omega)$, e imaginária, $\varepsilon''(\omega)$, da permissividade são representadas no plano complexo [20] (figura 4.4). Os resultados da simulação são mostrados para o modelo não-polarizável (*i.e.*, somente dipolos permanentes) e na presença de efeitos de indução juntamente com dados experimentais das referências [18] e [19]. A permissividade experimental à altas frequências considerada por Kaatze *et. al.*, $\varepsilon_\infty = 4,3$, é utilizada quando efeitos de indução são considerados e $\varepsilon_\infty=1$ para o caso não-polarizável. Observe que ε_∞ difere do verdadeiro valor óptico de 2,008 o qual é aplicado a frequências muito maiores das consideradas na figura 4.4. Os dados apresentados na figura 4.4 mostram o espectro dielétrico na região de microondas, embora os componentes de alta frequência ($> 10 cm^{-1}$) são observados apenas na origem. A forma geral dos dados é muito próxima às curvas experimentais indicando que os mecanismos de dispersão e absorção de radiação nesta faixa de frequência são bem descritos pelo modelo simulado. Ao

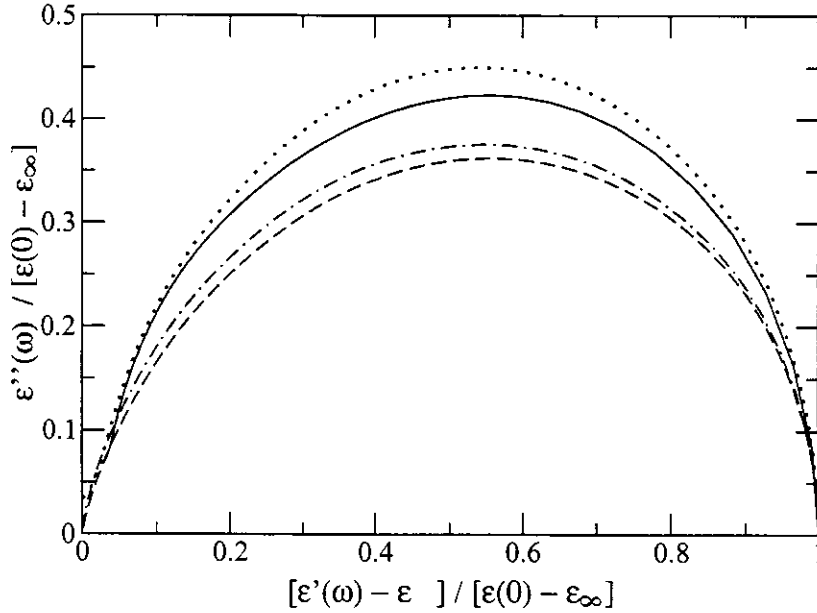


Figura 4.4: Dispersão entre as partes real, $\epsilon'(\omega)$, e imaginária, $\epsilon''(\omega)$, da permissividade dielétrica dependente da frequência ("Cole-Cole plot"). Resultados da simulação para os casos polarizável e não-polarizável dos dipolos coletivos são representados pelas linhas sólida e pontilhada, respectivamente. Para comparação, foram incluídos os resultados experimentais de Kaatz *et al.* (linha tracejada), ref. [18], e Puranik *et al.* (linha tracejada-pontilhada), ref. [19].

incluir os dipolos induzidos, a curva simulada desloca-se em direção às experimentais. Embora os efeitos sejam pequenos, isto sugere que as contribuições induzidas diminuem a taxa de relaxação dielétrica.

Os movimentos libracionais de alta frequência de líquidos polares podem ser detectados experimentalmente a partir de diversas técnicas espectroscópicas das quais a absorção no infravermelho longínquo (FIR) é a mais utilizada. O coeficiente de absorção FIR dependente da frequência está relacionado com a parte imaginária da permissividade por [20],

$$\alpha(\omega) = \frac{[\epsilon(0) - \epsilon_{\infty}]\omega}{n(\omega)c} \epsilon''(\omega), \quad (4.19)$$

sendo $n(\omega)$ é o índice de refração dependente da frequência e c a velocidade da luz

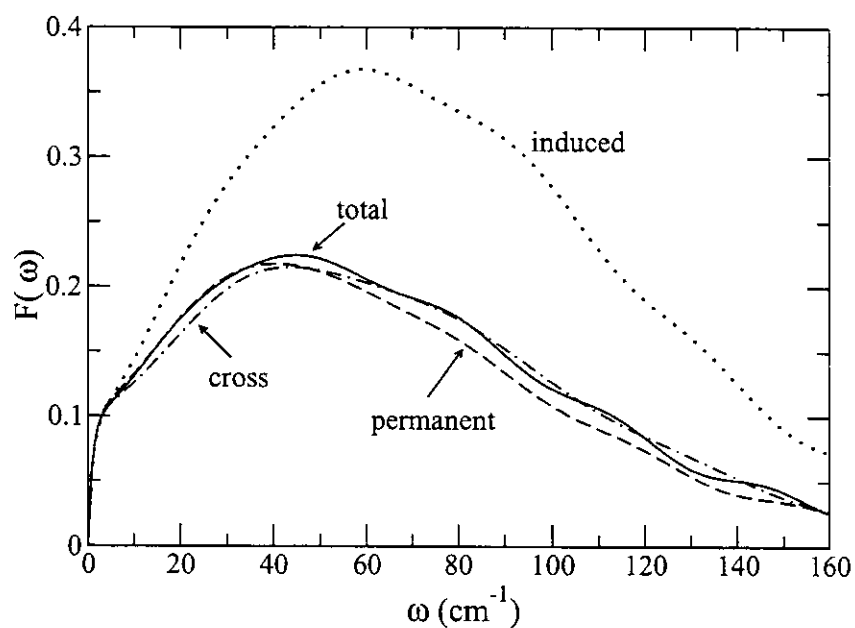


Figura 4.5: Espectro FIR simulado para o DMSO líquido. É apresentado o espectro total e os termos relativos à autocorrelação entre os dipolos permanente e induzido e correlações cruzadas (permanente-induzido). Estes espectros correspondem às funções de correlação temporal normalizadas para 1 em $t = 0$. A contribuição relativa de cada termo ao espectro total é obtida do valor da função de correlação temporal não-normalizada de acordo com a tabela 4.2 a $t = 0$.

no vácuo. O espectro FIR é mais convenientemente calculado com a função

$$F(\omega) = \frac{\alpha(\omega)n(\omega)}{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty} = \omega^2 \int_0^\infty \Phi(t)\cos(\omega t)dt. \quad (4.20)$$

O espectro $F(\omega)$ foi calculado para as TCFs total dos dipolos, $\Phi(t)$, dipolos permanentes, $\Phi^{00}(t)$, dipolos induzidos, $\Phi^{II}(t)$ e correlações cruzadas, $\Phi^{OI}(t)$. Os resultados são apresentados na figura 4.5, onde o ajuste biexponencial foi utilizado na obtenção do espectro. O espectro relativo à TCF dos dipolos permanente mais induzido (linha sólida) apresenta uma banda com pico em torno de 45 cm^{-1} com largura de meia banda de cerca de 100 cm^{-1} . A posição do pico da banda libracional é ligeiramente deslocada para a região do vermelho em relação a dados experimentais anteriores para o DMSO, os quais citam uma banda por volta de 85 cm^{-1} [21, 16]. Entretanto, um resultado experimental mais recente [13] da dinâmica intramolecular e intermolecular do DMSO utilizando espectroscopia de efeito Kerr indica uma banda libracional ao redor de 50 cm^{-1} , a qual está em boa concordância com o resultado obtido na simulação. Considerando-se apenas os dipolos permanentes (linha tracejada) o pico ocorre ao redor de 40 cm^{-1} , enquanto que o espectro relativo aos dipolos induzidos apresenta um pico em torno de 60 cm^{-1} . As formas e as larguras das bandas de todos os espectros são muito similares, o que é outra indicação do fato de que os dipolos induzidos tendem a seguir os permanentes. Contudo, a frequência característica da relaxação libracional é mais alta (rápida) para os componentes induzidos. Portanto, os dados mostram que os dipolos induzidos desempenham um importante papel no coeficiente de absorção na região de frequência dominada pela dinâmica libracional intermolecular e que os efeitos de indução trazem o pico do espectro FIR simulado para mais próximo de dados experimentais mais recentes.

4.4 Conclusões

Neste capítulo foi descrito o estudo da relaxação dielétrica e o espectro FIR do DMSO via simulação de DM [9]. Foram incluídos efeitos de indução utilizando teoria de perturbação de primeira ordem, a partir de metodologia empregada anteriormente em líquidos de polaridade semelhante como acetonitrila e metanol. Esta

aproximação requer o conhecimento prévio do tensor de polarizabilidade molecular que foi calculado a partir do método de Thole, e cujo valor médio para a polarizabilidade molecular apresenta ótima concordância com dados experimentais disponíveis e com cálculos quânticos. As trajetórias de DM foram geradas utilizando o modelo não-polarizável P2 para o DMSO cujas propriedades estruturais, termodinâmicas e dinâmicas estão descritas na literatura. O campo elétrico criado pelas cargas parciais permanentes dos sítios da molécula, durante cada passo da simulação de DM, juntamente com o tensor polarizabilidade molecular foram utilizados na determinação do dipolo induzido de cada molécula. Os dipolos coletivos (permanente e induzido) foram calculados em cada intervalo de tempo e armazenados para análise das propriedades dielétricas estáticas, relaxação dielétrica e espectro FIR.

Encontrou-se que o dipolo coletivo induzido é projetado ao longo do análogo permanente, tal que o efeito é renormalizar as flutuações no dipolo permanente através do fator de campo local. A constante dielétrica obtida na presença de efeitos de indução é relativamente maior que o valor experimental uma vez que efeitos de polarizabilidade são incluídos duplamente. Além disso, o fator de campo local obtido na simulação está em boa concordância com a teoria de Madden e Kivelson e indica que a fórmula de Kirkwood-Fröhlich é uma aproximação razoável para estimar experimentalmente o fator g_K de Kirkwood do DMSO líquido desde que $\epsilon(0)$ e ϵ_∞ sejam determinados.

Em relação à dinâmica, encontrou-se que a relaxação dipolar é dominada majoritariamente pelo movimento reorientacional dos dipolos permanentes com pequenas contribuições dos efeitos de indução. No regime de difusão rotacional, que caracteriza a perda dielétrica na região de microondas do espectro, encontramos que a relaxação é descrita por um decaimento bi-exponencial. O tempo de relaxação obtido para os dipolos permanentes (13 ps) é levemente aumentado ao incluir-se efeitos de polarizabilidade (14 ps), porém o valor experimental (21 ps) é significativamente maior. Na região de mais alta frequência do espectro dielétrico, caracterizada pelo coeficiente de absorção FIR, encontrou-se que as contribuições por indução são consideravelmente mais pronunciadas. Ao incluir-se efeitos de polarizabilidade, a posição do máximo da banda no espectro FIR é deslocada para frequências maiores

proporcionado uma melhor concordância com medidas experimentais recentes da dinâmica libracional do DMSO líquido.

Referências Bibliográficas

- [1] (a) F. O. Raineri, H. Resat, B.-C. Perng, F. Hirata e H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, **100**, 1477 (1994); (b) H. L. Friedman, F. O. Raineri, F. Hirata, e B.-C. Perng, *J. Stat. Phys.*, **78**, 239 (1995).
- [2] M. S. Skaf, *J. Chem. Phys.*, **107**, 7996 (1997); *Mol. Phys.*, **90**, 25 (1997).
- [3] M. S. Skaf, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10719 (1999).
- [4] D. Martin e H. Hanthall, *Dimethyl Sulfoxide*, Wiley, NY (1975).
- [5] D. M. Edwards, P. A. Madden e I. R. McDonald, *Mol. Phys.*, **51**, 1141 (1984).
- [6] M. S. Skaf, T. Fonseca e B. M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8929 (1993).
- [7] (a)B. Guillot, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1543 (1991); (b)B. Guillot e Y. Guissani, *In: Collision- and Interaction Induced Spectroscopy*; Tabisz, G. C., Neuman, M. N. (eds.); Kluwer: Amsterdam (1995).
- [8] (a)H. Stassen e T. Dorfmueller, *Chem. Phys.*, **187**, 337 (1994); (b)H. Stassen e W. A. Steele, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **394**, 227 (1997).
- [9] S. M. Vechi e M. S. Skaf, *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**, 583 (2002).
- [10] P. A. Madden e D. Kivelson, *Adv. Chem. Phys.*, **56**, 467 (1984).
- [11] D. M. Edwards, e P. A. Madden, *Mol. Phys.*, **51**, 1163 (1984).
- [12] A. Luzar e D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8160 (1993).

- [13] (a) S. W. de Leeuw, J. M. Perram e E. R. Smith, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **37**, 245 (1986); (b) *Proc. R. Soc. Lond. A*, **373**, 27 (1980); (c) *Proc. R. Soc. Lond. A*, **373**, 57 (1980).
- [14] M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [15] G. Ciccotti e J.-P. Ryckaert, *Comput. Phys. Rep.*, **4**, 345 (1986).
- [16] M. Neumann e O. Steinhauser, *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 508 (1983).
- [17] B. M. Landanyi e M. S. Skaf, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 335 (1993).
- [18] K. Kaatze, R. Pottel e M. Schäfer, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5623 (1989).
- [19] S. M. Puranik, A. C. Kumbharkhane e S. C. Mehrotra, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 433 (1992).
- [20] C. J. F. Böttcher e P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization II*; Elsevier, Amsterdam (1978).
- [21] B. J. Bulkin, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1348 (1969).
- [22] B. Guillot, P. Marteau e J. Obriot, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6148 (1990).
- [23] P. P. Wiewiór, H. Shirota e E. W. Castner Jr., *J. Chem. Phys.*, **116**, 4643 (2002).

Capítulo 5

Relaxação da anisotropia da polarizabilidade do DMSO

A dinâmica intermolecular de líquidos, dominada pelos movimentos libracionais das moléculas no domínio de altas frequências, pode ser caracterizada pelas alterações que ocorrem na polarizabilidade coletiva do sistema em função do tempo. A medida da relaxação da polarizabilidade coletiva do sistema é, portanto, uma das maneiras de se estudar a dinâmica de líquidos. No capítulo 3, demonstrou-se como foi obtida a polarizabilidade e a primeira hiperpolarizabilidade molecular do DMSO. Neste capítulo, serão apresentados os cálculos e resultados envolvendo as funções de correlação da polarizabilidade coletiva utilizando metodologia análoga ao capítulo anterior para o momento de dipolo coletivo do DMSO. Experimentalmente, o estudo da dinâmica de tempos curtos de líquidos pode ser realizado a partir de medidas espectroscópicas do efeito Kerr óptico (OKE) [1, 2]. A espectroscopia OKE é uma técnica resolvida no tempo e faz parte de uma classe de experimentos denominados *pump-probe* onde, é gerado um pulso laser intenso e rápido utilizado para excitar os elétrons e outro pulso menos intenso, defasado no tempo em relação ao primeiro, como sonda. Uma vez que propriedades ópticas dependem da ocupação dos estados eletrônicos, a geração de um pulso laser ultra-rápido provoca uma alteração na ocupação destes estados permitindo assim a medida destas propriedades. A espectroscopia OKE é baseada na medida da anisotropia da polarizabilidade, opticamente induzida na amostra. Em um meio opticamente transparente, esta anisotropia da polarizabilidade é for-

mada pela birrefringência. A resposta da birrefringência de um líquido apresenta um componente eletrônico instantâneo e um componente nuclear não-instantâneo relacionado a dinâmica reorientacional e a induzida por colisão. A dinâmica reorientacional, por sua vez, pode ser dividida a grosso modo em dois tipos de movimentos: difusivos e não-difusivos. Os movimentos não-difusivos incluem rotações inerciais e librações e contribuem para a resposta em tempos curtos (< 1 ps) do sinal da birrefringência. Os movimentos difusivos rotacionais determinam o decaimento de tempo longo do sinal da birrefringência. No contexto da dinâmica de líquidos polares, estudos experimentais e por simulação de DM têm sido realizados para a água, metanol, etanol, acetonitrila, formamida e N-metilformamida [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

5.1 Teoria

A grandeza medida experimentalmente no efeito Kerr pode ser relacionada com a função de correlação da polarizabilidade coletiva do sistema, $\Gamma(t)$, que pode ser calculada a partir de simulações de DM e é dada por,

$$\Gamma_{xy}(t) = \frac{15}{N\gamma^2} \langle \Pi_{xy}(t) \cdot \Pi_{xy}(0) \rangle, \quad (5.1)$$

sendo

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + (\alpha_{11} - \alpha_{33})^2 + (\alpha_{22} - \alpha_{33})^2], \quad (5.2)$$

é o quadrado da anisotropia da polarizabilidade da molécula, α_{ii} são os componentes principais do tensor polarizabilidade molecular, determinados com o método de Thole (capítulo 3), $\Pi_{xy}(t)$ é o termo fora da diagonal do tensor polarizabilidade coletiva do sistema, $\Pi(t)$. A grandeza $\Pi(t)$ é uma variável dinâmica relevante para diversas propriedades espectroscópicas baseadas em espalhamento de radiação [10, 11].

Em fases condensadas, $\Pi(t)$, assim como $\mathbf{M}(t)$, são constituídos por um termo molecular (permanente) e um induzido:

$$\Pi(t) = \Pi^M(t) + \Pi^I(t), \quad (5.3)$$

sendo,

$$\mathbf{\Pi}^M(t) = \sum_i^N \boldsymbol{\alpha}_i, \quad (5.4)$$

é a soma das polarizabilidades moleculares das N moléculas expressas no referencial do laboratório. Já $\mathbf{\Pi}^I(t)$ tem sua origem nas interações dos dipolos induzidos e é dada por:

$$\mathbf{\Pi}_{DID}^I(t) = \sum_i^N \sum_{j \neq i} \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \boldsymbol{\alpha}_j, \quad (5.5)$$

sendo \mathbf{T}_{ij} é o tensor dipolar, ou por,

$$\mathbf{\Pi}_{XDID}^I(t) = \sum_i^N \sum_{j \neq i} [\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \boldsymbol{\alpha}_j + \boldsymbol{\beta}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j], \quad (5.6)$$

sendo $\boldsymbol{\mu}_j = \boldsymbol{\mu}_j^0 + \boldsymbol{\mu}_j^I$.

A primeira aproximação denotada por *DID* (dipolo-induzindo-dipolo) considera apenas a polarizabilidade molecular no cálculo da polarizabilidade induzida coletiva do sistema. A segunda aproximação denotada por *XDID* (onde o *X* deriva do termo em inglês referente a estendido) inclui, além da polarizabilidade molecular, a primeira hiperpolarizabilidade molecular $\boldsymbol{\beta}$ determinada no capítulo 3.

Assim, do mesmo modo que a função de correlação do dipolo coletivo do sistema ($\Psi(t)$), $\Gamma(t)$ também apresenta contribuições das autocorrelações moleculares e induzidas bem como correlações cruzadas entre os termos molecular e induzido:

$$\Gamma_{xy}(t) = \Gamma_{xy}^{MM}(t) + \Gamma_{xy}^{MI}(t) + \Gamma_{xy}^{II}(t), \quad (5.7)$$

sendo,

$$\Gamma_{xy}^{MM}(t) = \frac{15}{N\gamma^2} \langle \mathbf{\Pi}_{xy}^M(t) \cdot \mathbf{\Pi}_{xy}^M(0) \rangle, \quad (5.8)$$

$$\Gamma_{xy}^{II}(t) = \frac{15}{N\gamma^2} \langle \mathbf{\Pi}_{xy}^I(t) \cdot \mathbf{\Pi}_{xy}^I(0) \rangle, \quad (5.9)$$

$$\Gamma_{xy}^{MI}(t) = \frac{15}{N\gamma^2} [\langle \mathbf{\Pi}_{xy}^M(t) \cdot \mathbf{\Pi}_{xy}^I(0) \rangle + \langle \mathbf{\Pi}_{xy}^M(0) \cdot \mathbf{\Pi}_{xy}^I(t) \rangle]. \quad (5.10)$$

5.2 Resultados e discussão

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos a partir de simulações de DM descritas no capítulo anterior no item Detalhes Computacionais.

A relaxação da anisotropia da polarizabilidade do DMSO (figura 5.1) tem contribuições das autocorrelações moleculares e induzidas e das correlações cruzadas entre os termos molecular e induzido (equações 5.7, 5.8, 5.9, 5.10). As contribuições do termos molecular e induzido são praticamente as mesmas, com $\Gamma^{II}(t)$ sendo cerca de 25% maior que $\Gamma^{MM}(t)$ em tempos curtos. A correlação cruzada, $\Gamma^{MI}(t)$, é negativa e representa apenas uma pequena fração da amplitude inicial da função de correlação temporal total, porém relaxa em uma taxa muito mais lenta. Para $t \geq 4 ps$, $\Gamma^{MM}(t)$ e $\Gamma^{MI}(t)$ têm uma taxa de relaxação semelhante e praticamente se cancelam, tornando $\Gamma(t)$ e $\Gamma^{II}(t)$ quase iguais. Este comportamento reflete o fato que Π^I é controlado pelas polarizabilidades moleculares coletivas (equação 5.5).

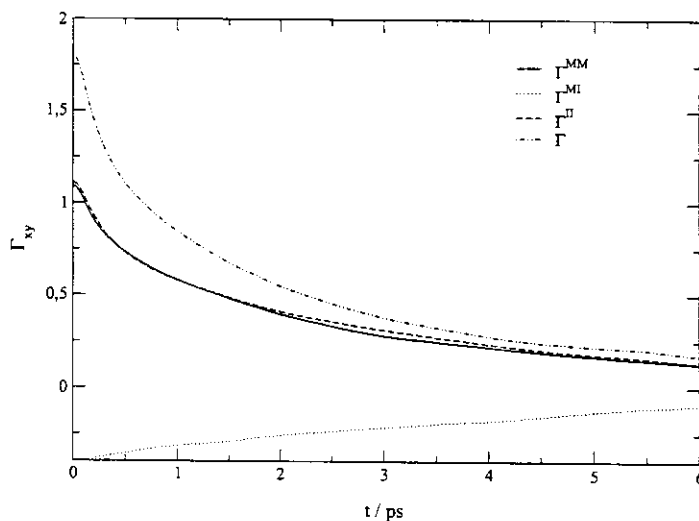


Figura 5.1: Relaxação da anisotropia da polarizabilidade do DMSO. Função de correlação total $\Gamma_{xy}(t)$ (linha sólida). Termos molecular, $\Gamma_{xy}^{MM}(t)$ (linha tracejada), induzido, $\Gamma_{xy}^{II}(t)$ (linha pontilhada) e correlações cruzadas entre os termos molecular e induzido, $\Gamma_{xy}(t)^{MI}$ (linha tracejada-pontilhada).

O sinal OKE no domínio temporal é uma fonte de informação importante sobre a dinâmica intermolecular através da função resposta nuclear, $R^{nuc}(t)$, que é obtida no

experimento OKE após a remoção da resposta eletrônica instantânea e deconvolução da função do instrumento. $R^{nuc}(t)$ é relacionado com a derivada da função $\Gamma_{xy}(t)$:

$$R^{nuc}(t) = \frac{\Theta(t)}{k_B T} \Gamma'_{xy}(t), \quad (5.11)$$

sendo, $\Gamma'_{xy}(t) = \delta\Gamma_{xy}(t)/\delta t$ e $\Theta(t)$ é a função degrau de Heaviside. A função resposta total (linha sólida superior) para o DMSO e suas contribuições relativas aos termos $\Gamma_{xy}^{MM}(t)$ (linha tracejada), $\Gamma_{xy}^{II}(t)$ e $\Gamma_{xy}^{MI}(t)$ (curva inferior) calculadas dentro do esquema XDID (equação 5.6) são apresentadas na figura 5.2. A participação das correlações cruzadas entre as polarizabilidades molecular e induzida em $R^{nuc}(t)$ é praticamente nula pois a função $\Gamma_{xy}^{MI}(t)$ varia lentamente com o tempo (figura 5.1). A função resposta nuclear e seus componentes R_{MM} e R_{II} alcançam rapidamente um valor máximo dentro dos primeiros 114 fs para logo após sofrer um decaimento monotônico que pode ser ajustado por uma curva biexponencial, $a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_2}$, cujos melhores parâmetros são $a_1 = 1,57$; $\tau_1 = 0,20$ ps; $a_2 = 0,24$; $\tau_2 = 2,53$ ps. A função $R^{nuc}(t)$ obtida das simulações, não apresenta um comportamento oscilatório associado aos rápidos movimentos reorientacionais que se observam em solventes próticos como água e metanol devido aos elevados momentos de inércia do DMSO e a ausência de fortes associações intermoleculares neste líquido [14, 15]. O decaimento OKE experimental apresenta um comportamento oscilatório rápido devido aos modos vibracionais intramoleculares que não são capturados pelas simulações realizadas uma vez que o modelo P2 para o DMSO é rígido.

Na figura 5.2 também pode ser observada a resposta nuclear calculada dentro do esquema DID (equação 5.5). Os resultados obtidos com os esquemas DID e XDID são essencialmente idênticos. Este comportamento está em concordância com resultado de outros trabalhos, ou seja, desprezar efeitos da hiperpolarizabilidade em fluidos não-associativos não compromete o resultado final [16]. Contudo, há um contraste marcante com os resultados de um trabalho publicado recentemente [8], no qual, as contribuições de “ $\alpha T \alpha$ ” e “ $\beta T \mu$ ” (equações 5.5 e 5.6) são igualmente importantes para os líquidos formamida e metilformamida. No caso da água, efeitos da hiperpolarizabilidade são importantes na descrição da espectroscopia do efeito

Kerr [3].

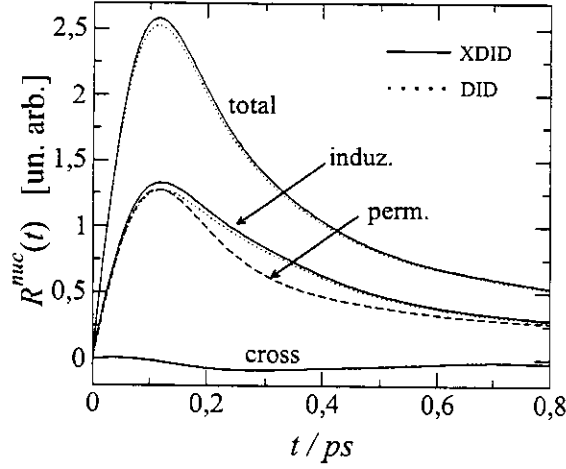


Figura 5.2: Resposta nuclear do efeito Kerr obtida para o DMSO com os esquemas DID e XDID. Na figura estão indicados os termos referentes às contribuições permanente (molecular), induzida e correlações cruzadas.

A comparação dos resultados obtidos nas simulações de DM com os dados experimentais é feita em termos do espectro de frequências. O espectro de interesse é obtido pela parte imaginária da transformada de Fourier da função resposta nuclear de acordo com,

$$\tilde{R}(\omega) = 2 \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{1 + e^{-\beta\hbar\omega}} \int_0^{\infty} \text{sen}(\omega t) R^{\text{nuc}}(t) dt, \quad (5.12)$$

sendo, $1/\beta = k_B T$ e o termo $2/(1 + e^{-\beta\hbar\omega})$ corresponde às correções quânticas ao espectro clássico [17]. Os resultados para $\tilde{R}(\omega)$ são apresentados na figura 5.3. O espectro total da resposta nuclear, normalizado por \tilde{R}_{max} (linha sólida) apresenta uma única banda ao redor de 53 cm^{-1} correspondente aos movimentos libracionais do DMSO. O espectro experimental, incluído na figura para comparação (linha com símbolos), foi obtido restaurando-se o componente difusivo reorientacional no dado original [13], como discutido em detalhe na ref. [17]. Isto foi realizado pela adição da componente difusiva da forma da linha,

$$F_d(\omega) = \frac{C}{2\pi c} \left[\frac{A_1 \omega}{\omega^2 + (2\pi c \tau_1)^{-2}} + \frac{A_2 \omega}{\omega^2 + (2\pi c \tau_2)^{-2}} \right], \quad (5.13)$$

sendo os parâmetros $C = 0,014$, $A_1 = 0,66$, $\tau_1 = 2,05 \text{ ps}$, $A_2 = 0,34$, $\tau_2 = 6,85 \text{ ps}$, determinados empiricamente para o espectro experimental apresentado na fig.

4 da ref. [13]. Na equação 5.13, c é a velocidade da luz e ω é dado em número de onda. De um modo geral, há boa concordância entre os resultados da DM e o dado experimental, com um certo desvio na região de baixa frequência do espectro.

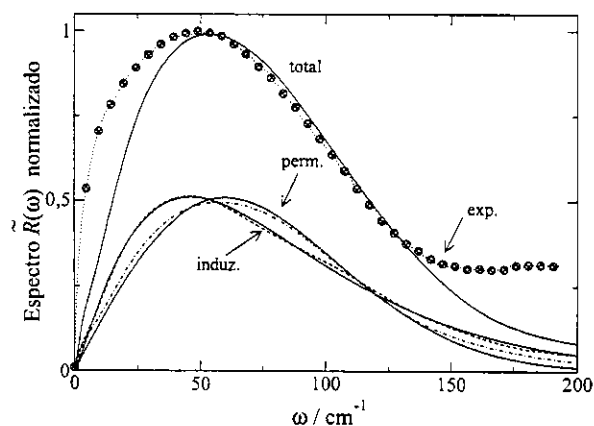


Figura 5.3: Espectros de frequências OKE obtido via simulação de DM (linha sólida). O espectro experimental (símbolos), ref. [13], com o componente difusivo restaurado é apresentado para comparação, a curva pontilhada é um ajuste feito sobre o dado experimental para auxiliar na visualização. As contribuições molecular (permanente) e induzida da polarizabilidade são representadas pela linhas tracejada-pontilhada e tracejada, respectivamente.

O fato da correlação cruzada praticamente não contribuir para a resposta nuclear implica que a forma da linha espectral do espectro OKE simulado é quase que completamente especificada pela soma dos termos induzido e permanente (reorientacional) representados pelas linhas tracejada e tracejada-pontilhada na figura 5.3, respectivamente.

5.3 Conclusões

Neste capítulo, foi descrito o estudo da relaxação da anisotropia da polarizabilidade do DMSO via simulação de DM com o enfoque na resposta nuclear do efeito Kerr nos regimes temporal e de frequências. As simulações requerem um modelo para a polarizabilidade coletiva que foi descrita em termos da soma das polarizabilidades moleculares individuais cuja obtenção é descrita no capítulo 3. Um certo grau de resposta eletrônica não-linear foi incorporado através do uso da primeira hiperpo-

larizabilidade molecular. A contribuição da hiperpolarizabilidade ao efeito Kerr é praticamente nula uma vez que as aproximações DID e XDID levam a resultados praticamente idênticos. A função resposta nuclear total, $R^{nuc}(t)$, apresenta uma única banda com um máximo em 114 ps com um decaimento difusivo lento caracterizado pelos tempos de relaxação $\tau_1 = 0,20$ ps e $\tau_2 = 2,53$ ps. A resposta nuclear do DMSO é dada praticamente pela soma das autocorrelações moleculares e induzidas. As correlações cruzadas entre as polarizabilidades molecular e induzida contribuem muito pouco para $R^{nuc}(t)$. O espectro OKE simulado apresenta um pico ao redor de 53 cm^{-1} em ótima concordância com o dado experimental. Este resultado é particularmente importante porque ele indica que os modelos adotados para a polarizabilidade coletiva e para as interações intermoleculares que subsidiam a DM, capturam bastante bem os processos de relaxação da espectroscopia Kerr do DMSO. Em particular, as funções resposta exibidas na figura 5.2 revelam mais claramente a dinâmica em tempos curtos das componentes intermoleculares do DMSO, as quais, devido à sobreposição das componentes vibracionais da molécula, não podem ser facilmente extraídas das medidas experimentais. Neste sentido, os resultados de DM apresentados aqui contribuem substancialmente para a compreensão da dinâmica do DMSO.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Mc Morrow, W. T. Lotshaw e G. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-24**, 443 (1988); S. J. Rosenthal, N. F. Scherer, M. Cho, X. Xie, M. E. Schmidt e G. R. Fleming, *in: Ultrafast Phenomena*, edited by J. -L. Martin, A. Migus, G. A. Mourou e A. H. Zewail, Springer, Berlin (1993).
- [2] R. Righini, *Science*, **262**, 1386 (1993).
- [3] B. D. Bursulaya e H. Kim, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4911 (1998).
- [4] B. M. Ladanyi e Y. Q. Liang, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6325 (1995).
- [5] M. Paolantoni e B. M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3856 (2002). B. M.
- [6] Ladanyi e S. Klein, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1552 (1996).
- [7] N. P. Ernsting, G. M. Photiadis, H. Hennig e T. Laurent, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9159 (2002).
- [8] H. Torii, *Chem. Phys. Lett.*, **353**, 431 (2002).
- [9] D. McMorrow e W. T. Lotshaw, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10395 (1991).
- [10] B. J. Berne e R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Dover, Mineola (2000).
- [11] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, NY (1999).
- [12] M. S. Skaf. e S. M. Vechi, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2181 (2003).
- [13] P. P. Wiewiór, H. Shirota e E. W. Castner Jr., *J. Chem. Phys.*, **116**, 4643 (2002).

- [14] R. L. Amey, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3358 (1968).
- [15] M. S. Skaf, *J. Chem. Phys.*, **107**, 7996 (1997).
- [16] L. C. Geiger e B. M. Landanyi, *J. Chem. Phys.*, **87**, 191 (1987); *Chem. Phys. Lett.*, **159**, 413 (1989); B. M. Landanyi, *ibid*, **121**, 351 (1985); P. A. Madden, *in: Ultrafast Phenomena*, vol. IV, edited by D. H. Auston e K. B. Eisenthal, Springer, Berlin, 244, (1985); T. L. Jansen, J. G. Snijders e K. Duppen, *J. Chem. Phys.*, **114**, 10910 (2001); K. Kiyohara, K. Kamada e K. Ohta, *ibid*, **112**, 6338 (2000); H. Stassen, Th. Dorfmueller e B. M. Landanyi, *ibid*, **100**, 6318 (1994); H. Stassen e W. A. Steele, *ibid*, **110**, 7382 (1999); O. F. Nielsen, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, **90**, 3 (1993).
- [17] M. Cho, M. Du, N. F. Scherer, G. R. Fleming e S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2410 (1993).

Capítulo 6

Propriedades estruturais e dinâmicas de misturas contendo metanol e dimetilsulfóxido

Na tese de doutorado de I. A. Borin [1, 2, 3], foram investigadas propriedades de estrutura e transporte em misturas binárias DMSO-H₂O. As simulações de soluções ricas em DMSO [1, 2], indicaram a existência de um novo tipo de agregado molecular formado por duas moléculas de DMSO ligadas a uma molécula de H₂O central por ligações de hidrogênio. As análises mostraram que esta associação molecular entre H₂O e DMSO é capaz de resolver diversos aspectos controversos da literatura a respeito da ordem local nestas soluções, explicando inclusive alguns resultados recentes de difração de neutrons [4], os quais ainda não haviam sido compreendidos com base nos modelos anteriores de associação molecular em tais misturas. Em particular, os espectros de absorção no infravermelho obtidos das simulações sugerem que técnicas espectroscópicas podem ser empregadas na verificação da existência destes agregados em misturas reais de DMSO-H₂O. Este trabalho, motivou o estudo de misturas de DMSO em metanol (MeOH). A mistura DMSO-MeOH é interessante uma vez que MeOH e H₂O apresentam comportamentos físico-químicos similares. Na verdade, MeOH e H₂O são os líquidos associativos (*i.e.*, cuja estrutura é dominada pela formação de ligações de Hidrogênio) mais estudados na literatura [5].

Em estudo relativamente recente [6], foram relatadas medidas experimentais de

desvios químicos de NMR, viscosidade e permissividade relativa de misturas binárias de DMSO-MeOH cobrindo toda a faixa de composição. Os desvios da idealidade observados em todas as propriedades consideradas, levaram os autores a sugerir a existência de complexos estáveis de composição 1DMSO:1MeOH e 1DMSO:2MeOH, similares àqueles encontrados nas misturas aquosas. Contudo, estas medidas experimentais não permitem uma identificação precisa das interações intermoleculares que determinam a estabilidade destes complexos, como também não fornecem detalhes de sua estrutura e de sua influência sobre as propriedades dinâmicas e espectroscópicas da mistura.

Assim, neste trabalho propõe-se estudar misturas de DMSO-MeOH varrendo toda a faixa de composição por simulação de DM. A abordagem é similar àquela empregada nos sistemas aquosos, procurando fornecer uma primeira análise microscópica das propriedades estruturais e dinâmicas e suas relações com associações moleculares que podem estar presentes nestes sistemas.

6.1 Teoria

6.1.1 Propriedades termodinâmicas

A determinação experimental e teórica de propriedades termodinâmicas de misturas consiste em um método de estudo das forças intermoleculares entre as moléculas das diferentes espécies presentes na mistura. A quantidade de calor envolvida em uma mudança de fase de uma substância está diretamente relacionada às interações intermoleculares. Considerando-se o processo de mistura de dois líquidos, a entalpia de mistura (ΔH_{mis}) é associada à variação da energia potencial do sistema, (ΔU_{mis}), que reflete a intensidade das interações moleculares. As variações de volume subsequentes ao processo de mistura são importantes. Em misturas binárias de líquidos polares ou apolares, a variação do volume da mistura, $\Delta V_{mis} = V_{mis}(X_M) - (X_M V_M + X_D V_D)$, é tipicamente da ordem de $10^{-6} m^3/mol$. O trabalho expansivo, $p\Delta V_{mis}$, é, portanto, da ordem de $10^{-4} kJ/mol$ ($p = 1 atm$), sendo desprezível com relação aos valores típicos de ΔU_{mis} ou ΔH_{mis} . Assim, ex-

perimentalmente, a energia interna da mistura pode ser determinada por

$$\Delta U_{mis} = \Delta H_{mis} - p\Delta V \cong \Delta H_{mis}, \quad (6.1)$$

uma vez que a entalpia de mistura é, em geral, a grandeza experimentalmente mais acessível por métodos calorimétricos usuais.

Por outro lado, em simulações no ensemble NVE a energia interna de mistura ΔU_{mis} é facilmente computada através da relação $\Delta U_{mis} = U_{mis}(X_M) - (X_M U_M + X_D U_D)$, sendo, $U_{mis}(X_M)$ a energia interna do sistema de composição X_M e U_D e U_M as energias internas dos líquidos puros.

6.1.2 Propriedades estruturais

6.1.2.1 Função de distribuição de pares

A função de distribuição de pares, $g_{\alpha\beta}(r)$, possibilita analisar a estrutura do líquido, ou seja, a disposição média das moléculas relativas umas às outras. A função $g_{\alpha\beta}(r)$ entre os átomos α e β de um par de moléculas é dada por

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{N_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_\beta} \quad (6.2)$$

sendo que, $N_{\alpha\beta}(r)$ corresponde ao número médio de átomos β localizados em uma camada esférica $(r, r + \Delta r)$ centrada no átomo α e $\rho_\beta = N_\beta/V$ é a densidade numérica média de átomos β do líquido. Considerando moléculas distintas, $g_{\alpha\beta}(r)4\pi r^2 \Delta r$ é proporcional à probabilidade de se encontrar um átomo β à distância r do átomo α .

O número de moléculas de coordenação, N_C , é calculado por,

$$N_C = 4\pi\rho \int_0^{r_{min}} g(r)r^2 dr \quad (6.3)$$

sendo r_{min} é a posição do primeiro mínimo no caso da primeira camada de coordenação.

6.1.2.2 Distribuição das ligações de Hidrogênio

A distribuição das ligações de Hidrogênio intermoleculares (DMSO-MeOH e MeOH-MeOH) são obtidas utilizando-se o seguinte critério geométrico [11]:

duas moléculas formam ligação de Hidrogênio entre si se a distância entre seus átomos de oxigênio ($O \cdots O$) for menor ou igual a 3,5 Å, a distância $O \cdots H$ for menor ou igual a 2,6 Å e o ângulo $H - \widehat{O \cdots O}$ for menor ou igual a 30°.

6.1.3 Propriedades dinâmicas

6.1.3.1 Coeficiente de autodifusão

O coeficiente de autodifusão de cada espécie é obtido através da relação de Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle}{2dt} \quad (6.4)$$

sendo $\mathbf{r}(t)$ é a posição do centro de massa da partícula no instante de tempo t , $\mathbf{r}(0)$ a posição no instante inicial e $d = 3$, a dimensão do sistema. Assim, o gráfico $\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \times t$ fornece uma curva cujo coeficiente angular calculado no limite assintótico $t \rightarrow \infty$, é 6 vezes o valor do coeficiente de difusão.

6.1.3.2 Função de autocorrelação temporal

Os movimentos rotacionais das moléculas podem ser caracterizados com a ajuda das funções de correlação orientacional [12, 13], $C_n(t)$, definidas por:

$$C_n(t) = \langle P_n[\mathbf{e}(t) \cdot \mathbf{e}(0)] \rangle \quad (6.5)$$

sendo P_n um polinômio de Legendre de grau n e \mathbf{e} um vetor unitário que determina a orientação de um eixo molecular qualquer em um dado instante t . Por exemplo, para o DMSO o vetor \mathbf{e} foi definido ao longo do momento de dipolo molecular e para o MeOH ao longo da ligação $O - H$.

6.1.3.3 Espectros de frequência

As transformadas de Fourier das funções $C_n(t)$ podem ser relacionadas ao espectro de absorção de radiação no infravermelho, $C_1(t)$, e Raman, $C_2(t)$. A transformada $\widehat{C}_n(\omega)$ é obtida a partir de:

$$\widehat{C}_n(\omega) = \int_0^{\infty} C_n(t) \cos(\omega t) dt \quad (6.6)$$

6.2 Detalhes computacionais

6.2.1 Potencial de interação e simulações

Utilizou-se o modelo OPLS [7] para o DMSO (4 sítios) e MeOH (3 sítios) líquidos (tabela 6.1). Estes modelos têm sido utilizados e citados na literatura com boa reprodutibilidade de várias propriedades fisico-químicas destes líquidos. A energia potencial entre as moléculas i e j é uma soma das interações de pares (sítio-sítio) e inclui os termos Lennard-Jones 6-12 e Coulômbico (equação 2.6, capítulo 2).

Tabela 6.1: Parâmetros do potencial OPLS para DMSO e MeOH. Os parâmetros σ e ϵ entre os termos cruzados foram determinados utilizando a média geométrica e aritmética respectivamente. A geometria molecular do DMSO é mantida fixa com os seguintes comprimentos de ligação: OS=1,53 Å e SC=1,80 Å; e com os seguintes ângulos: $\widehat{OSC}=107,75^\circ$ e $\widehat{CSC}=97,4^\circ$. Já para o MeOH têm-se os comprimentos de ligação: OH=0,945 Å e CO=1,43 Å; o ângulo de ligação é $\widehat{COH}=108,5^\circ$. O grupo Metil é representado por um único sítio centrado no átomo de Carbono.

sítio	$\sigma(\text{Å})$	ϵ/k_B (K)	carga (e)
S^{DMSO}	3,56	198,71	0,139
C^{DMSO}	3,81	80,49	0,160
O^{DMSO}	2,93	140,86	-0,459
H^{MeOH}	0,0	0,0	0,435
O^{MeOH}	3,07	85,60	-0,700
C^{MeOH}	3,775	104,23	0,265

As simulações das misturas DMSO-MeOH foram realizadas no ensemble NVE com número total de 500 moléculas (veja tabela 6.2 para maiores detalhes) inseridas em caixas cúbicas de dimensões escolhidas para reproduzir as densidades experimentais [6] destes sistemas à temperatura de 298 K e 1 atm. Os comprimentos

das caixas de simulação bem como as respectivas densidades experimentais das misturas líquidas nas diferentes composições estudadas são apresentadas na tabela 6.2. Às forças de Lennard-Jones aplicou-se um corte esférico de raio igual a metade do lado da caixa de simulação; às forças de Coulomb aplicou-se o método da soma de Ewald. As equações do movimento foram integradas utilizando o algoritmo *leap-frog* [8] com SHAKE [9], sendo o intervalo de tempo $\Delta t=6$ fs. A energia total do sistema foi conservada dentro de 0,2% no decorrer de simulações de 24 ps. Aproximadamente 20 destas simulações foram utilizadas em cada mistura para análise dos dados, sendo que entre cada uma destas era realizada uma simulação de 4 ps na qual as velocidades eram reescaladas para ajustar a temperatura em 298 K. As trajetórias referentes a estas últimas simulações não foram consideradas na análise dos dados.

Tabela 6.2: Dados referentes à mistura DMSO-MeOH utilizados na simulação. Fração molar referente ao MeOH, X_M , número de moléculas de MeOH (N_M) e DMSO (N_D), lado da caixa de simulação, L , densidade experimental da mistura, d , e volume molar da mistura, V_m .

X_M	N_M	N_D	$L / \text{Å}$	$d / g\text{ cm}^{-3}$	$V_m / 10^{-6} m^3\text{ mol}^{-1}$
0,00	0	500	38,97	1,0958	71,28
0,25	125	375	37,47	1,0511	63,35
0,50	250	250	35,84	0,9929	55,46
0,75	375	175	34,12	0,9106	47,83
0,85	425	75	33,41	0,8673	44,90
1,00	500	0	32,34	0,7872	40,75

6.3 Resultados e discussão

Os volumes molares, V_m , relativos às diferentes composições das misturas (eq. 6.7) estudadas foram calculados a partir das densidades experimentais destas misturas [6] e estão listados na tabela 6.2. Na figura 6.1 são apresentados os valores experimentais (pontos) para a densidade das misturas em função da fração molar de MeOH, bem como o ajuste de curva (linha sólida) utilizando um polinômio de grau 10 (eq. 6.8). O polinômio foi utilizado para obter os valores da densidade relativos às composições estudadas, uma vez que o dado experimental não corresponde exatamente

às composições de 25%, 50%, 75% e 85%, mas sim a valores intermediários.

$$V_m = \frac{(1 - X_M)MM_D + X_MMM_M}{d}, \quad (6.7)$$

sendo X_M é a fração molar do MeOH (de 0 a 1), MM é a massa molar da substância indicada e d a densidade da mistura.

$$y = \sum_{i=0}^{10} (-1)^i a_i x^i, \quad (6.8)$$

sendo y corresponde a densidade da mistura e x a fração molar do MeOH, os coeficientes são $a_0 = 1,0958$, $a_1 = 0,2532$, $a_2 = 3,0902$, $a_3 = 38,804$, $a_4 = 242,31$, $a_5 = 876,21$, $a_6 = 1940,5$, $a_7 = 2672,6$, $a_8 = 2232,3$, $a_9 = 1034,9$ e $a_{10} = 204,3$.

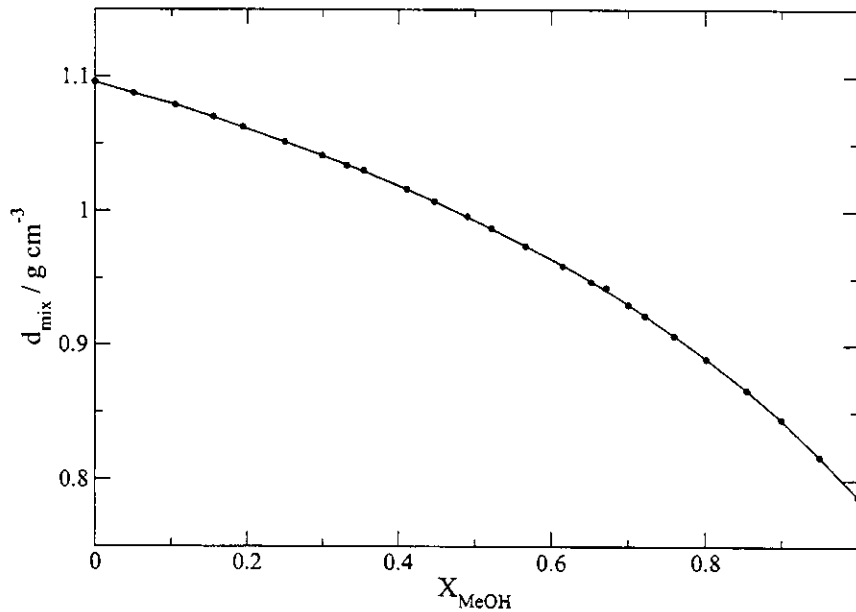


Figura 6.1: Densidade da mistura DMSO-MeOH, d_{mix} em g/cm^3 , como função da fração molar de MeOH, X_M . Os pontos referem-se aos dados experimentais [6], a linha sólida foi obtida a partir de um ajuste de curva utilizando um polinômio de grau 10.

6.3.1 Termodinâmica

A idealidade de uma solução é caracterizada pela similaridade de forças entre as diferentes espécies presentes no sistema. Os desvios da idealidade de soluções podem, geralmente, ser expressos mais claramente pelo cálculo das diferenças entre os valores de propriedades na solução real e os valores que apresentariam numa solução ideal de mesma composição. Estas diferenças são dadas pelas funções de excesso ou de mistura, cujo valor para uma solução ideal é definido como zero. Neste trabalho calculou-se a energia interna de mistura e o volume molar de mistura como discutido a seguir.

A energia potencial média, U , (tabela 6.3) obtida das simulações de DM para os diferentes sistemas estudados não apresenta mínimos ou máximos e sim um comportamento monotônico, praticamente linear. Com os valores de U , calculou-se a energia interna de mistura, $\Delta U_{mis} = U_{mis}(X_M) - (X_M U_M + X_D U_D)$, em função da composição de MeOH, onde $U_{mis}(X_M)$ é a energia interna do sistema de composição X_M , sendo U_D e U_M as energias internas dos líquidos puros. Similarmente, com os valores do volumes molares fornecidos na tabela 6.2 calculou-se o volume molar de excesso, $\Delta V_{mis} = V_{mis}(X_M) - (V_D X_D + V_M X_M)$, para a mistura em função da fração molar de MeOH. O volume molar de mistura, tabela 6.3, exibe um mínimo ao redor de $X_M = 0,6$ indicando uma contração de volume na mistura, provavelmente causado pelas interações por ligação de Hidrogênio entre DMSO e MeOH ausentes no DMSO puro.

A figura 6.2a mostra que a energia interna de mistura apresenta um máximo próximo à $X_M = 0,5$, diferente do sistema DMSO-H₂O, que exibe ($X_{H_2O} \cong 0,67$) um mínimo correspondente à formação do complexo 1DMSO:2H₂O. As interações intermoleculares no sistema DMSO-MeOH são menos intensas que aquelas existentes no sistema DMSO:2H₂O. Este fato é coerente com os dados sobre misturas DMSO-H₂O [2, 1, 3] que mostram que a interação DMSO-H₂O é mais intensa que a interação H₂O-H₂O. No caso da mistura DMSO-MeOH, a adição de DMSO interrompe a estrutura de cadeia linear do MeOH, causando uma diminuição nas suas ligações de Hidrogênio. Os dados experimentais da entalpia de mistura [14], ΔH_{mis} , são apresentados na figura 6.2b. Os valores de ΔH_{mis} experimental e ΔU_{mis} obtido da

simulação de DM têm sinais opostos, porém ambos são muito pequenos, sendo uma ordem de grandeza menor que a energia térmica do sistema ($k_B T \simeq 2,5 kJ/mol$). No sistema DMSO-MeOH o desvio da idealidade é muito menor que aquele encontrado em DMSO-H₂O [2].

Tabela 6.3: Valores da energia potencial média, U , obtidos das simulações de DM para cada mistura e volume molar de mistura, ΔV_{mis} .

X_M	$U/kJ mol^{-1}$	$\Delta V_{mis}/10^{-6} m^3$
0,00	-48,97	0,00
0,25	-45,44	-0,30
0,50	-42,09	-0,56
0,75	-38,88	-0,55
0,85	-37,63	-0,43
1,00	-35,78	0,00

6.3.2 Estrutura

6.3.2.1 Distribuição radial de pares

As funções de distribuição radial de pares referentes ao MeOH na mistura são apresentadas nas figuras 6.3 e 6.4. e as referentes ao DMSO na mistura são apresentadas nas figuras 6.5 e 6.6. Observando as figuras 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6 e a tabela 6.4, nota-se que a posição do máximo no $g(r)$ praticamente não é alterada em relação aos respectivos líquidos puros, a única mudança significativa é na altura dos picos que no caso do MeOH diminui com o aumento da fração molar de MeOH, X_M , e no caso do DMSO a altura do pico aumenta com o aumento da X_D . Isto ocorre devido à relação da composição com o V_m , que aumenta quando $X_M \rightarrow 0$ (tabela 6.2). De um modo geral, a estrutura de curto alcance dos dois líquidos não sofre mudanças significativas na mistura. O fato dos picos do $g(r)$ relativos ao MeOH aumentarem com o aumento da concentração de DMSO é devido ao aumento do potencial de força média entre as moléculas de MeOH, um efeito causado por moléculas grandes como o DMSO. Em misturas DMSO-H₂O [2, 1, 3] observa-se um comportamento diferente, *i.e.*, as funções $g(r)$ para DMSO e H₂O sofrem mudanças significativas na mistura devido à forte interação hidrofílica entre H₂O e DMSO.

As funções de distribuição radial de pares referentes a mistura DMSO-MeOH

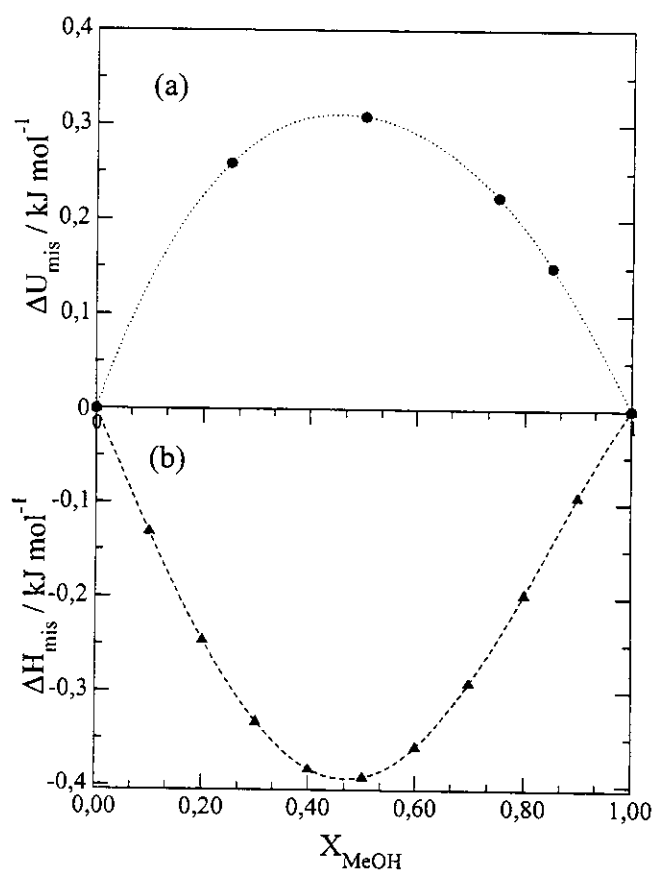


Figura 6.2: (a) Energia interna de mistura obtida através da simulação de DM, ΔU_{mis} , e (b) Entalpia de mistura experimental [14], ΔH_{mis} , em função da fração molar de MeOH. Os pontos correspondem aos dados originais e as curvas a ajustes feitos aos pontos para facilitar a visualização.

são apresentadas nas figuras 6.7, 6.8 e 6.9. Os picos altos e estreitos da primeira camada de solvatação observados nas distribuições $O_{DMSO}-O_{MeOH}$ (figura 6.7a em $r \cong 2,8 \text{ \AA}$) e $O_{DMSO}-H_{MeOH}$ (figura 6.7b em $r \cong 1,8 \text{ \AA}$) mostram que as moléculas de MeOH próximas ao DMSO estão ligadas ao O_{DMSO} por ligação de Hidrogênio. A diferença entre as distâncias $O_{DMSO}-O_{MeOH}$ e $O_{DMSO}-H_{MeOH}$ é de $1,0 \text{ \AA}$, ou seja, o comprimento da ligação $O-H$ na molécula do MeOH. Isto indica que a ligação de Hidrogênio entre DMSO e MeOH tem uma geometria média na qual os oxigênios que participam da ligação são colineares, do mesmo modo que ocorre entre moléculas de DMSO e H_2O [2, 1, 3]. Apesar das interações com moléculas de DMSO, as moléculas de MeOH continuam formando pontes de Hidrogênio entre si (figura 6.4b). O primeiro mínimo na distribuição $O_{DMSO}-H_{MeOH}$ encontra-se muito próximo de zero correspondendo a uma região próxima ao O_{DMSO} onde a probabilidade de se encontrar um átomo de H_{MeOH} é praticamente nula. Este fato mostra que as ligações de Hidrogênio entre moléculas de DMSO e MeOH devem ser relativamente rígidas. Contudo, pode ocorrer a rotação do grupo metil do MeOH ligado ao DMSO. A partir das distâncias $S_D - H_M \sim 3,2 \text{ \AA}$ e $O_D - H_M \sim 1,8 \text{ \AA}$ obtidas pelos $g(r)$ nas figuras 6.7(b) e 6.8(b) e do comprimento da ligação $O-S = 1,53 \text{ \AA}$ no DMSO, apresentado na tabela 6.1, computou-se o ângulo médio $S_D - \widehat{O_D} \cdots H_M$ obtendo-se um valor aproximadamente igual a 148° .

De um modo geral, variando-se a concentração das espécies presentes na mistura não faz com que os valores de r_{max} no $g(r)$ seja alterado significativamente, sugerindo que o aglomerado molecular formado deva ser o mesmo nas diferentes composições da mistura. A geometria da estrutura formada entre DMSO e MeOH, observada no $g(r)$ e discutida acima, pode ser visualizada na figura 6.10 que apresenta uma imagem instantânea da simulação.

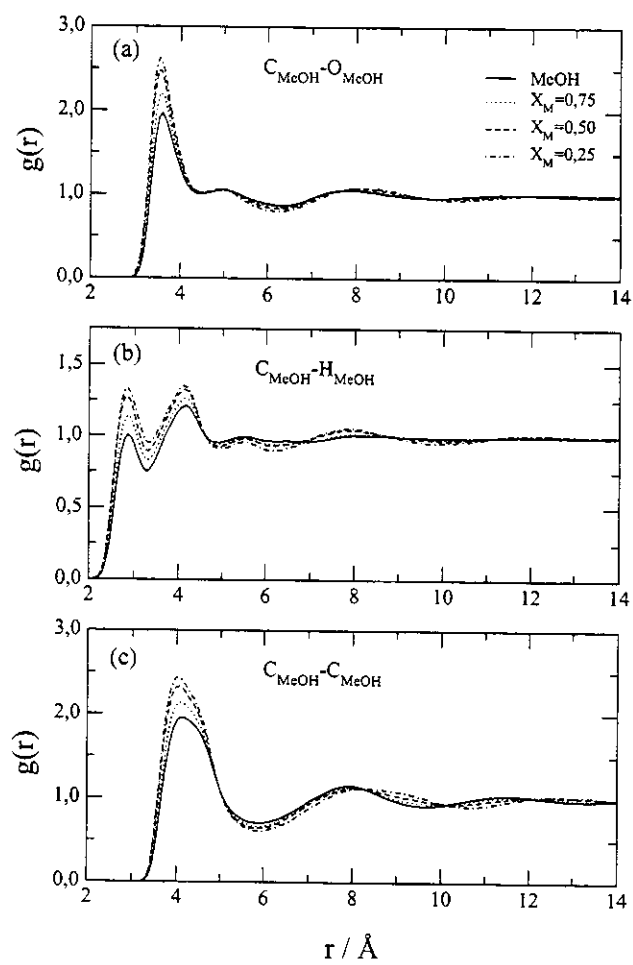


Figura 6.3: Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para o MeOH na mistura: (a) $C - O$, (b) $C - H$ e (c) $C - C$. A curva relativa ao MeOH puro foi incluída na figura para comparação.

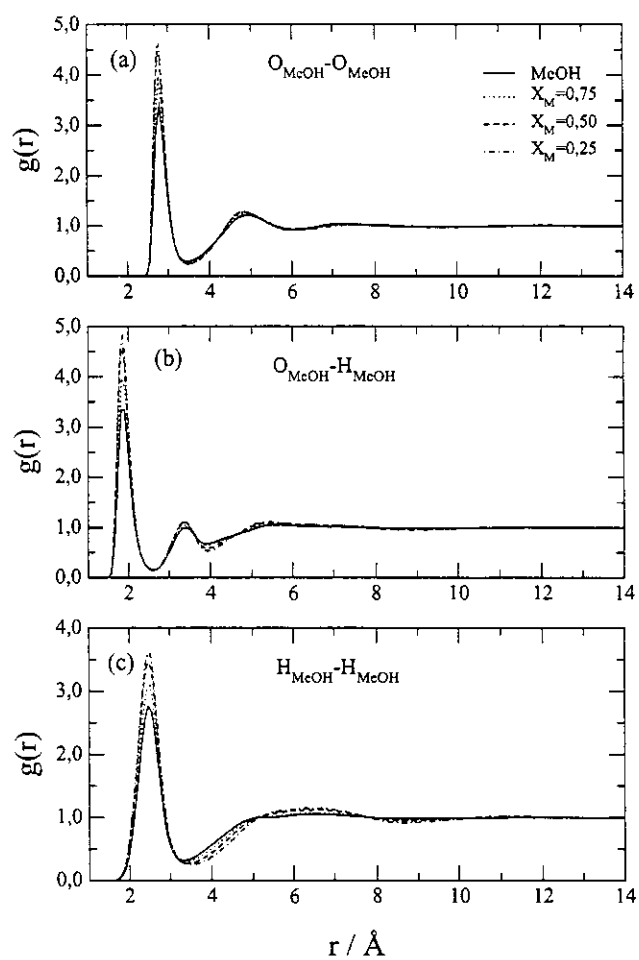


Figura 6.4: Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para o MeOH na mistura: (a) $O - O$, (b) $O - H$ e (c) $H - H$. A curva relativa ao MeOH puro foi incluída na figura para comparação.

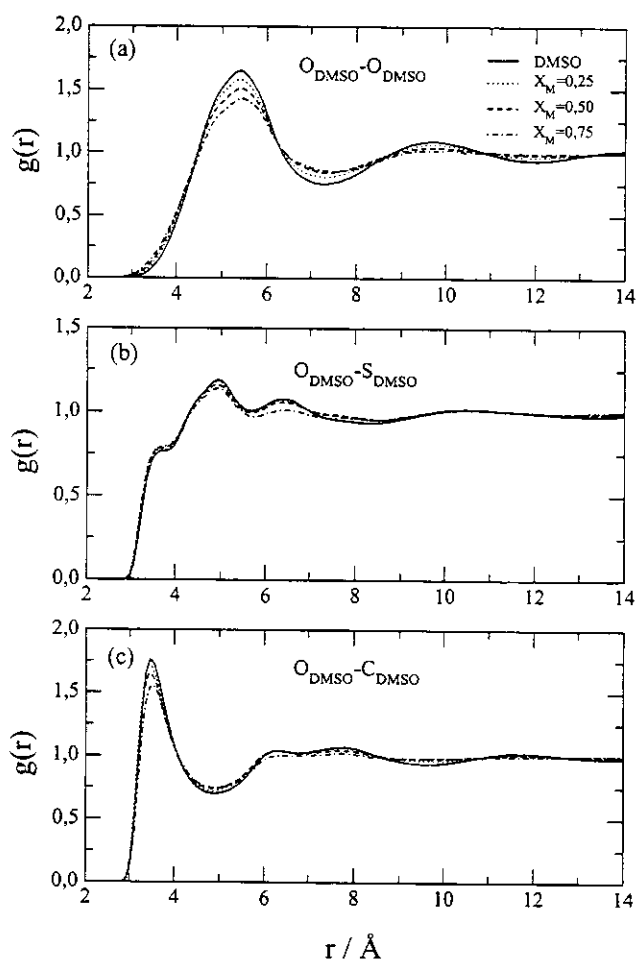


Figura 6.5: Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para o DMSO na mistura: (a) $O-O$, (b) $O-S$ e (c) $O-C$. A curva relativa ao DMSO puro foi incluída na figura para comparação.

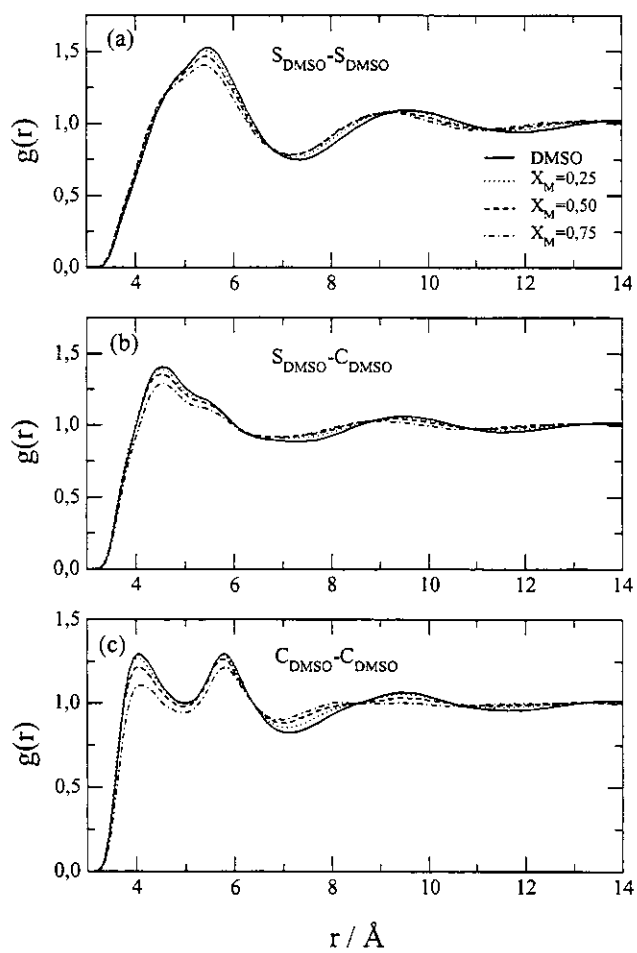


Figura 6.6: Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para o DMSO na mistura: (a) $S - S$, (b) $S - C$ e (c) $C - C$. A curva relativa ao DMSO puro foi incluída na figura para comparação.

Tabela 6.4: Dados obtidos a partir das funções de distribuição radial calculadas a partir das simulações de DM onde N_C é o número de coordenação da primeira e segunda camadas de coordenação sendo o número entre parênteses (r_{min}) a posição do mínimo no $g(r)$ utilizado na integração e r_{max} a posição do primeiro máximo no $g(r)$ sendo o número entre parêntes o valor de $g(r)$. Na tabela ainda são indicados os pares de sítios apresentados.

	N_C (r_{min} / Å)	N_C (r_{min} / Å)	r_{max} / Å ($g(r)$)
	1ª camada	2ª camada	
$O_M - O_M$			
X_M			
0,25	0,4 (3,49)	2,3 (6,21)	2,79 (4,6)
0,50	0,9 (3,47)	5,1 (6,12)	2,75 (4,4)
0,75	1,5 (3,45)	8,4 (6,10)	2,77 (3,9)
1,00	2,0 (3,44)	12,6 (6,02)	2,79 (3,4)
$O_M - H_M$			
X_M			
0,25	0,2 (2,65)	0,5 (3,96)	1,85 (4,8)
0,50	0,5 (2,62)	1,2 (3,96)	1,86 (4,6)
0,75	0,7 (2,60)	1,9 (3,97)	1,83 (4,0)
1,00	1,0 (2,63)	2,8 (3,92)	1,90 (3,3)
$O_D - O_M$			
X_M			
0,25	0,1 (3,44)	0,9 (8,08)	2,79 (2,9)
0,50	0,2 (3,43)	2,1 (8,18)	2,76 (2,7)
0,75	0,3 (3,45)	3,6 (8,23)	2,77 (2,3)
$O_D - H_M$			
X_M			
0,25	0,1 (2,88)	1,0 (8,22)	1,85 (6,1)
0,50	0,3 (2,84)	2,2 (8,27)	1,86 (5,5)
0,75	0,4 (2,86)	3,6 (8,14)	1,83 (4,5)

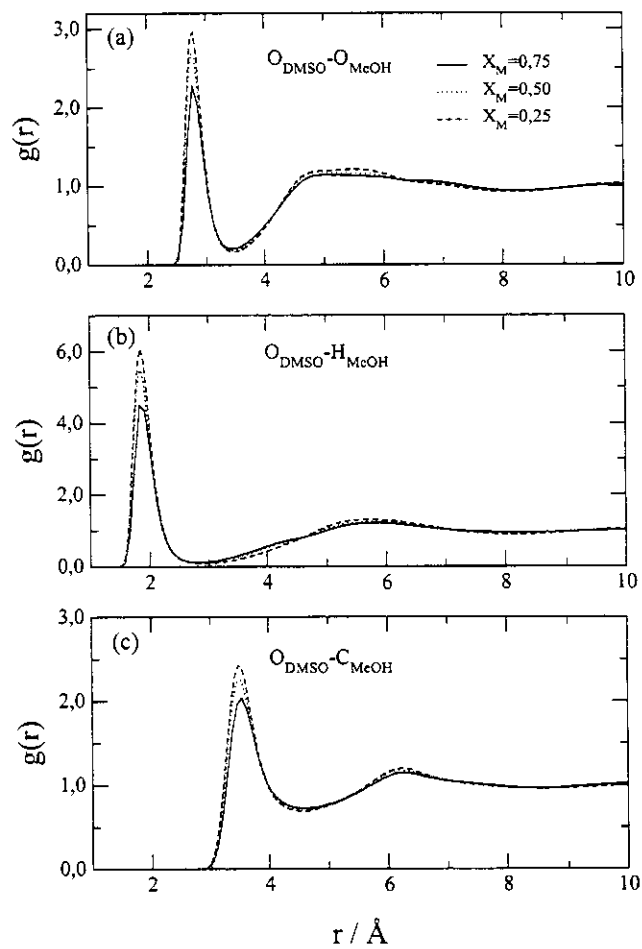


Figura 6.7: Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para a mistura DMSO-MeOH: (a) $O_D - O_M$, (b) $O_D - H_M$ e (c) $O_D - C_M$.

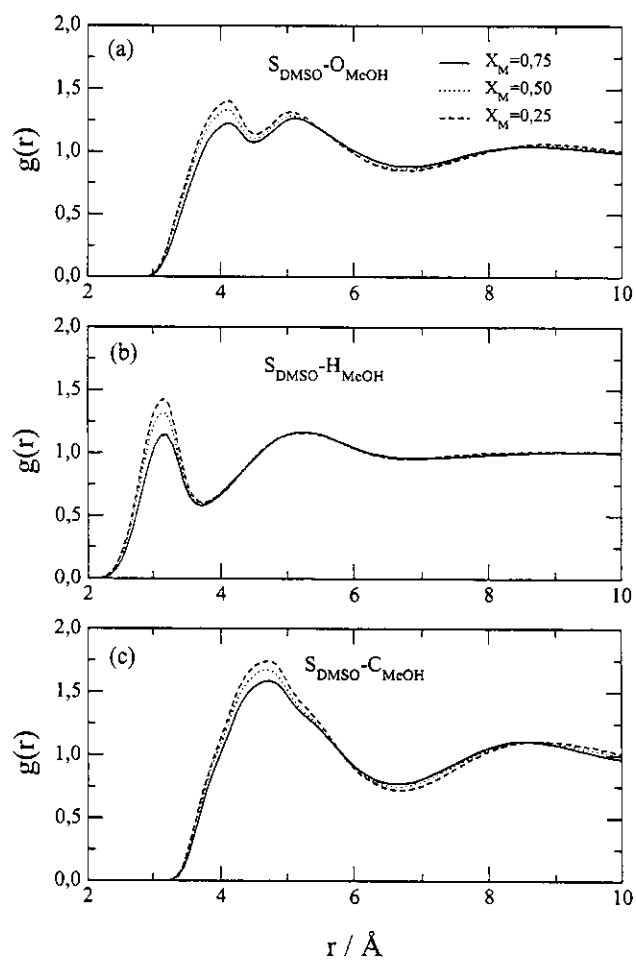


Figura 6.8: Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para a mistura DMSO-MeOH: (a) $S_D - O_M$, (b) $S_D - H_M$ e (c) $S_D - C_M$.

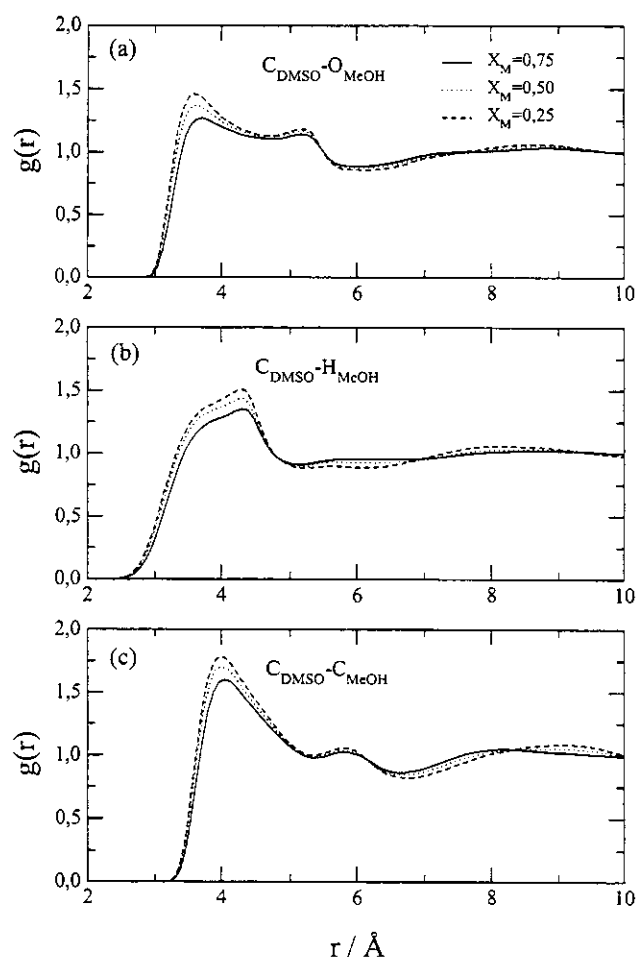


Figura 6.9: Função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para a mistura DMSO-MeOH: (a) $C_D - O_M$, (b) $C_D - H_M$ e (c) $C_D - C_M$.

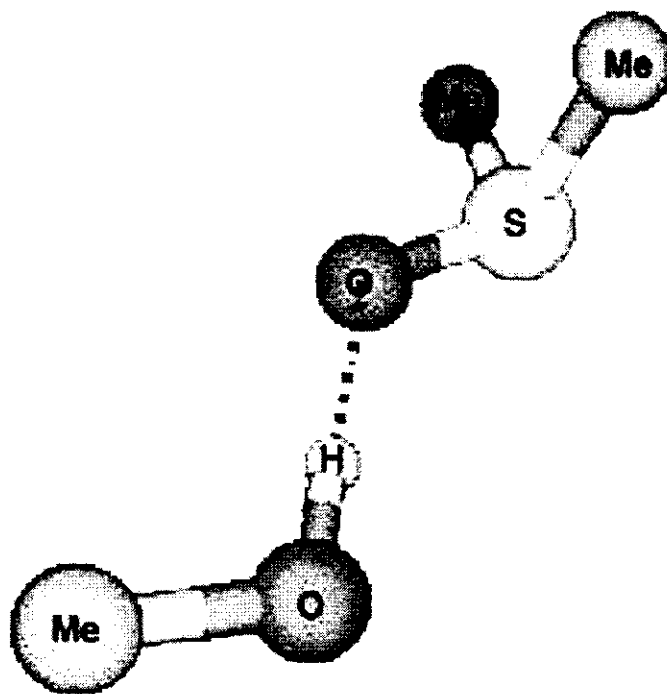


Figura 6.10: Imagem instantânea do complexo formado entre DMSO e MeOH na mistura $X_M = 0,75$ obtida na simulação de DM. As outras moléculas foram omitidas para facilitar a visualização.

6.3.2.2 Distribuição de ligações de Hidrogênio

Uma vez evidenciado a existência de estruturas características de ligação de Hidrogênio entre moléculas DMSO e MeOH pela função de distribuição radial de pares, $g(r)$, resolveu-se investigar o comportamento destas ligações existentes na mistura. Assim, calculou-se a distribuição das ligações de Hidrogênio na mistura utilizando-se os critérios mencionados na seção 6.1.2.2.

O doador (d) e o receptor (r) de ligação de Hidrogênio (LH) na mistura DMSO-MeOH são determinados escolhendo-se corretamente o átomo de referência. Considere-se centrado no átomo de oxigênio do MeOH, O_M , o número médio de átomos de Hidrogênios vizinhos capazes de formar a LH com o O_M , no caso apenas H_M , determina o número de LH nas quais o MeOH atua como receptor (n_M^r):

$$n_M^r = n(O_M \leftarrow H_M).$$

Do mesmo modo, o número de LH nas quais o MeOH atua como doador (n_M^d) é dado por:

$$n_M^d = n(H_M \rightarrow O_M) + n(H_M \rightarrow O_D).$$

O mesmo raciocínio é aplicado ao DMSO:

$$\begin{aligned} n_D^d &= 0 \\ n_D^r &= n(O_D \leftarrow H_M) \end{aligned}$$

Os resultados obtidos para distribuição de ligações de Hidrogênio na mistura são apresentados nas tabelas 6.5 e 6.6. Segundo a tabela 6.5, quanto maior a X_M , maior o número de moléculas de DMSO ligadas ao MeOH fazendo principalmente uma LH. O número de moléculas de DMSO que fazem duas ou mais LH com MeOH é muito pequeno. Na tabela 6.6 são apresentadas as frações de moléculas de MeOH que atuam na LH como doador (em relação ao DMSO) e como receptor (em relação ao MeOH). Em todas as misturas estudadas, observa-se uma fração praticamente constante de cerca de 10% de moléculas de MeOH que não participam na LH. No MeOH puro este número é aproximadamente igual a 2% segundo a ref. [7]. A fração

de moléculas de MeOH que atuam como receptor para outras moléculas de MeOH diminui com o aumento da concentração de DMSO. Já a fração de moléculas de MeOH que atuam como doador para outras moléculas de DMSO aumenta com a concentração de DMSO. O número de ligações de Hidrogênio realizadas, tanto como receptor como doador é igual a 1.

O MeOH é um líquido associativo, isto é, suas moléculas encontram-se ligadas através de LH. A estrutura do MeOH puro (figura 6.11) é constituída por cadeias lineares contendo em média 6 moléculas de MeOH, sendo que cada molécula participa de duas LH. Uma fração menor de moléculas de MeOH realiza 3 LH e corresponde a uma certa ramificação lateral desta cadeia linear, as moléculas que encontram-se nas extremidades da cadeia participam de apenas 1 LH [7]. Já o DMSO é um líquido não associativo podendo participar de LH apenas como receptor através do átomo de oxigênio.

A partir das informações obtidas a respeito da LH nas misturas estudadas conclui-se que DMSO e MeOH encontram-se ligados principalmente por apenas 1 LH. Assim, O DMSO pode ou entrar nas extremidades das cadeias do MeOH ou no meio da cadeia provocando uma ruptura da mesma. O fato da fração de moléculas que realizam duas LH ser muito pequena indica que as ramificações laterais observadas no MeOH puro são dificultadas pela presença do DMSO.

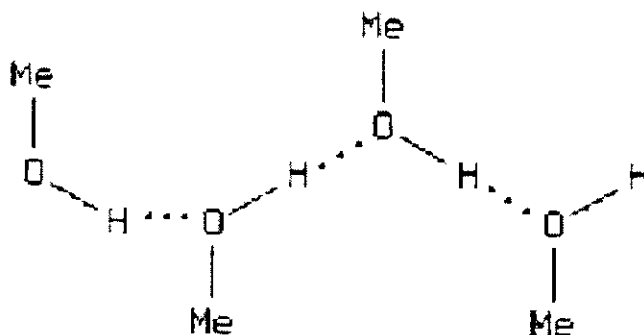


Figura 6.11: Representação esquemática da estrutura em forma de cadeia linear do MeOH líquido puro.

Tabela 6.5: Distribuição de ligações de Hidrogênio (LH) nas misturas DMSO-MeOH, onde: X_M é a fração molar do MeOH, n_{LH} é o número de ligações de Hidrogênio observadas, $f(O_D - H_M)$ é fração de moléculas de DMSO que atuam como receptor, $f(O_M - H_M)$ é a fração de moléculas de MeOH que atuam como receptor e $f(M - D)$ é a fração de moléculas de MeOH ligadas ao DMSO.

X_M	n_{LH}	$f(O_D - H_M)$	$f(O_M - H_M)$	$f(M - D)$
0,25	0	0,77	0,81	0,29
	1	0,22	0,19	0,70
	2	0,01	0,002	0,00
0,50	0	0,53	0,60	0,51
	1	0,45	0,40	0,49
	2	0,02	0,01	0,00
0,75	0	0,33	0,38	0,75
	1	0,60	0,60	0,25
	2	0,07	0,02	0,002
0,85	0	0,26	0,30	0,85
	1	0,64	0,67	0,15
	2	0,10	0,03	0,00

Tabela 6.6: Distribuição de ligações de Hidrogênio (LH) nas misturas DMSO-MeOH, onde: X_M é a fração molar do MeOH, n^d é o número de ligações de Hidrogênio nas quais o MeOH atua como doador em relação ao DMSO, n^r número de ligações de Hidrogênio nas quais o MeOH atua como receptor em relação ao MeOH, f é fração de moléculas de MeOH.

X_M	n^d	n^r	f
0,25	0	0	0,10
	0	1	0,19
	1	0	0,70
0,50	0	0	0,10
	0	1	0,41
	1	0	0,49
0,75	0	0	0,11
	0	1	0,64
	1	0	0,25
0,85	0	0	0,12
	0	1	0,73
	1	0	0,15

6.3.3 Dinâmica

Havendo formação de agregados estáveis entre moléculas de diferentes espécies em misturas líquidas, espera-se que a dinâmica translacional e rotacional dos líquidos seja alterada. Nesta seção, serão apresentados e analisados os dados obtidos na simulação de DM que podem conter informações sobre as propriedades dinâmicas dos sistemas estudados.

6.3.3.1 Coeficiente de difusão

À temperatura de 298 K, o coeficiente de difusão (D) do MeOH puro é maior que o do DMSO puro (tabela 6.7). Ao misturar os dois líquidos, o valor de D para o MeOH diminui enquanto o D do DMSO aumenta, o resultado final é que os coeficientes das duas substâncias praticamente se igualam na faixa de composição entre 25% e 75% de MeOH. Os valores de D para DMSO e MeOH aumentam com o aumento de X_{MeOH} sem apresentar anomalias como a presença de um máximo ou um mínimo. A alteração no coeficiente de difusão, é uma evidência de mudança na dinâmica translacional dos dois líquidos presentes na mistura devido às interações intermoleculares originadas entre DMSO e MeOH. A adição de DMSO, uma molécula receptora de LH, maior e mais pesada que o MeOH, faz com que o coeficiente de difusão para o MeOH diminua devido a formação de LH entre as duas espécies. Por outro lado, a dinâmica translacional do DMSO se torna mais rápida quando se adiciona MeOH ao sistema. É possível que este comportamento esteja associado ao menor empacotamento das moléculas nas misturas do que no DMSO puro.

Tabela 6.7: Valores obtidos para os coeficientes de difusão, D , nas simulações de DM para DMSO e MeOH líquidos puros e nas misturas de diferentes composições.

X_M	$D / 10^{-5} cm^2 s^{-1}$	
	DMSO	MeOH
0,00	1,0	-
0,25	1,3	1,3
0,50	1,7	1,8
0,75	1,9	2,0
1,00	-	2,6

6.3.3.2 Função de correlação temporal

As funções de correlação temporal podem fornecer informações sobre a dinâmica rotacional caso ocorra a formação de agregados moleculares. Nas figuras 6.12 e 6.13 são apresentadas as funções $C_1(t)$ e $C_2(t)$ para os líquidos MeOH e DMSO puros e na mistura. De um modo geral, observa-se que $C_2(t)$ decai mais rapidamente que $C_1(t)$ tanto para MeOH quanto para DMSO. Este comportamento é atribuído ao fato de que a função $C_2(t)$, relacionada ao espectro Raman, representa melhor o movimento rotacional livre quando comparada com a função $C_1(t)$ (relacionada ao espectro infra-vermelho). Para tempos maiores que 0.6 ps a relaxação de $C_1(t)$ e $C_2(t)$ para os dois líquidos tem a forma de uma curva bi-exponencial, cuja integral permite determinar o tempo de relaxação de cada líquido (ver tabela 6.8). Comparando-se o tempos de relaxação τ_1 , a dinâmica reorientacional, representada por $C_1(t)$, dos líquidos DMSO e MeOH torna-se mais lenta na mistura. No entanto, a função $C_2(t)$ do DMSO decai mais rapidamente nas misturas do que no DMSO puro, sugerindo que as moléculas do DMSO podem executar rotações impedidas de pequena amplitude (libração) mais livremente quando há menor empacotamento, ou seja, quando aumenta-se a fração molar de MeOH. Para tempos inferiores a 0.6 ps o decaimento é Gaussiano e reflete o movimento libracional. As diferenças observadas nas funções $C_1(t)$ e $C_2(t)$ quando se passa dos líquidos puros às misturas, são atribuídas ao fato das funções $C_1(t)$ e $C_2(t)$ serem mais sensíveis a diferentes aspectos da dinâmica: as contribuições dos processos de difusão-rotacional são mais proeminentes em $C_1(t)$, enquanto movimentos rápidos de libração são mais importantes para $C_2(t)$ [10].

A dinâmica nesta escala de tempo pode ser melhor observada nos espectros de frequência.

6.3.3.3 Espectro de frequências

A partir da transformada de Fourier das funções $C_1(t)$ e $C_2(t)$ (equação 6.6) obtêm-se os espectros de frequências apresentados na figuras 6.14 e 6.15. Os valores dos máximos das bandas observadas nestas figuras são apresentados na tabela 6.9. O espectro de infravermelho longínquo experimental do MeOH [15] também é apresentado na figura 6.14 para comparação. O espectro experimental foi multiplicado por

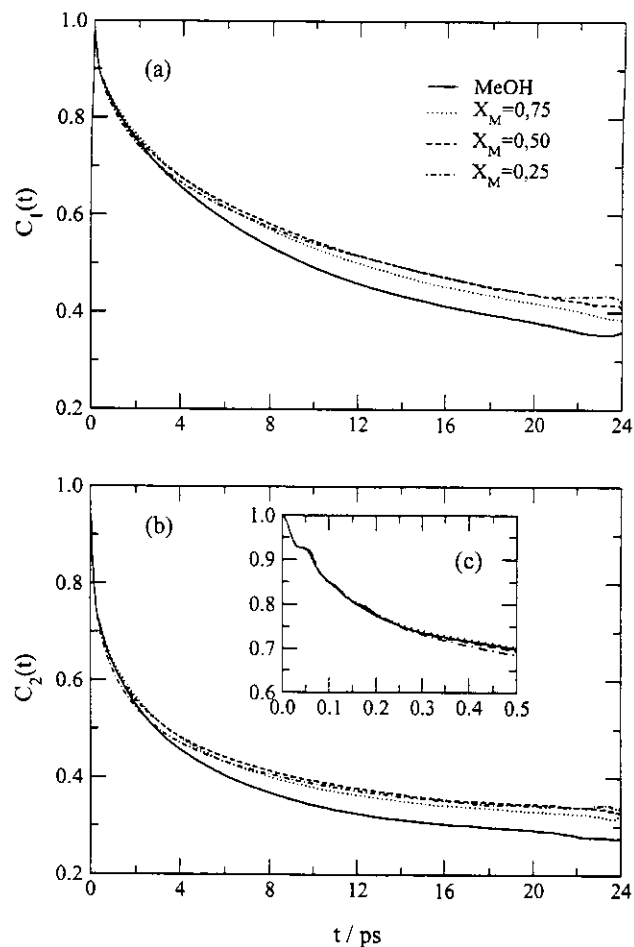


Figura 6.12: Funções de correlação temporal (a) $C_1(t)$ e (b) $C_2(t)$ para o MeOH puro e nas misturas contendo DMSO. A região ampliada em (c) mostra os detalhes da função $C_2(t)$ para tempos inferiores a 0,6 ps.

Tabela 6.8: Tempos de relaxação τ_1 e τ_2 obtidos a partir da integração numérica das funções de correlação temporal $C_1(t)$ e $C_2(t)$ obtidas para DMSO e MeOH puros e nas diferentes misturas estudadas.

X_M	DMSO		MeOH	
	τ_1 / ps	τ_2 / ps	τ_1 / ps	τ_2 / ps
0,00	7,4	3,3	-	-
0,25	8,4	3,0	13,2	9,8
0,50	8,9	3,1	13,3	9,9
0,75	8,8	2,9	13,0	9,7
1,00	-	-	12,2	8,9

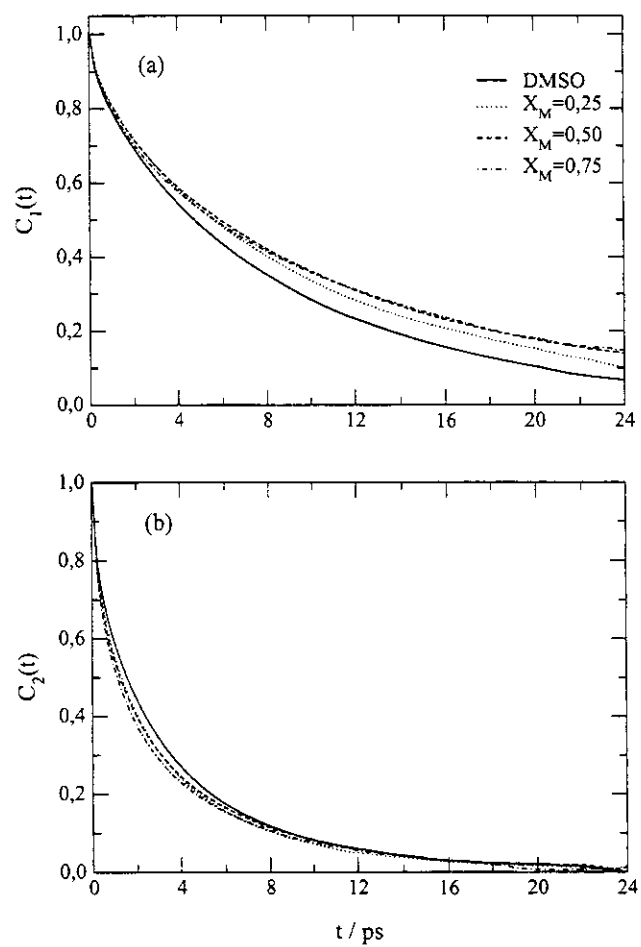


Figura 6.13: Funções de correlação temporal (a) $C_1(t)$ e (b) $C_2(t)$ para o DMSO puro e nas misturas contendo MeOH.

um fator arbitrário de escala de modo que a intensidade máxima coincidisse com o máximo do espectro de simulação. É importante ressaltar que o espectro de DM não corresponde exatamente ao espectro experimental, pois nas simulações foram consideradas funções de correlação de partícula única enquanto que a medida experimental envolve correlações de dipolo coletivo [5]. Deve ser ressaltado também que não foi aplicada nenhuma correção quântica aos espectros de frequência computados a partir das simulações de DM. Estas contribuições podem ser importantes para frequências acima de 200 cm^{-1} [5, 16].

Como pode ser observado na figura 6.14, o espectro do metanol apresenta 3 bandas cujas posições são apresentadas na tabela 6.9. A separação destas bandas pode ser relacionada aos diferentes momentos de inércia do MeOH [16]. A origem da banda em 576 cm^{-1} (espectro experimental) está associada com o movimento libracional do átomo de Hidrogênio do grupo $-OH$ ao redor do eixo da ligação $C-O$. Este eixo corresponde aproximadamente à direção do menor momento de inércia da molécula, o que implica em uma relaxação mais rápida para rotações ao redor deste eixo. A origem das outras duas bandas, menos intensas, é associada a processos reorientacionais ao redor dos outros eixos de inércia da molécula. A frequência das librações ao redor de um eixo principal é tanto menor quanto maior for o momento de inércia correspondente [17].

Os espectros do MeOH (figura 6.14) apresentam, devido a mistura, um deslocamento do máximo principal para uma região de menor frequência com a diminuição da fração molar de MeOH. Observa-se também um considerável estreitamento da banda libracional principal sob a adição de DMSO. Isto é atribuído à homogeneidade em relação a estrutura formada entre as espécies DMSO e MeOH causada pela ruptura da estrutura de cadeias lineares do MeOH, ramificadas ou não. Além disso, ao contrário do que ocorre em misturas DMSO- H_2O , não há um desdobramento da banda libracional principal do MeOH [2, 1, 3].

A alteração mais significativa que pode ser observada nos espectros do DMSO (figura 6.15) com a mistura é o deslocamento do máximo principal para uma região de menor frequência com a adição de MeOH. Este fato está de acordo com a observação feita em relação à função $C_2(t)$ do DMSO (seção anterior), em que as librações

do DMSO se tornam um pouco mais lentos sob adição de MeOH.

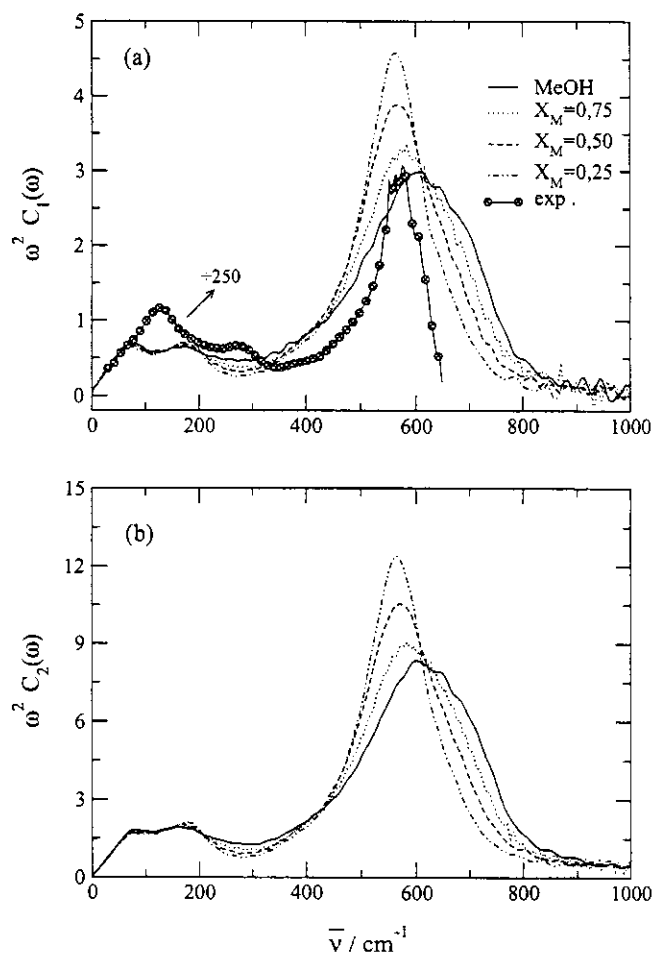


Figura 6.14: ω^2 vezes os espectros de freqüências das funções de correlação temporal (a) $C_1(t)$ e (b) $C_2(t)$ para MeOH puros e nas diferentes misturas estudadas. Os círculos cheios representam o espectro infravermelho longinquo experimental do MeOH [15].

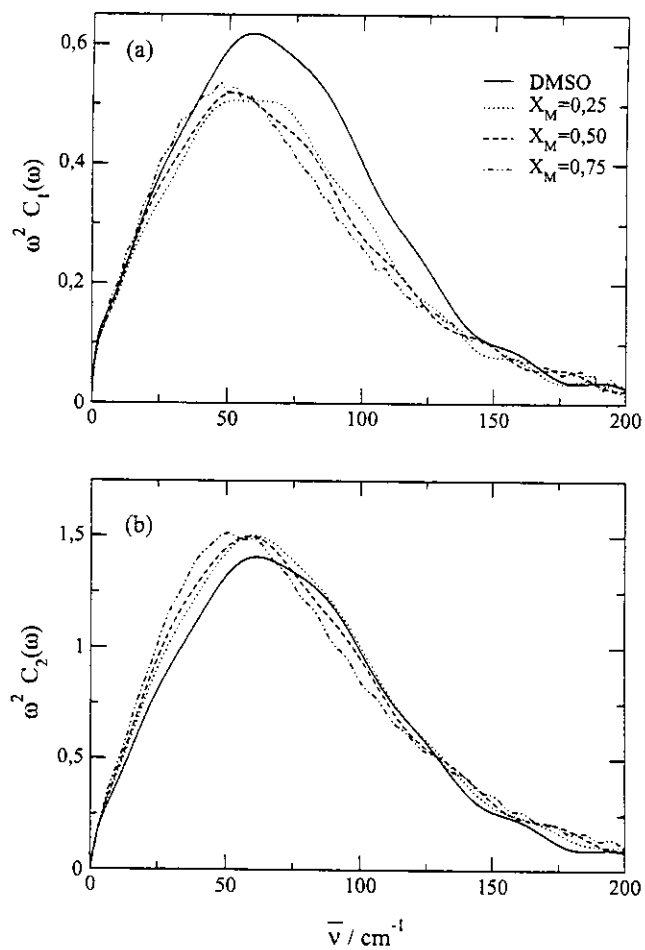


Figura 6.15: ω^2 vezes os espectros de frequências das funções de correlação temporal (a) $C_1(t)$ e (b) $C_2(t)$ para DMSO puros e nas diferentes misturas estudadas.

Tabela 6.9: Valores dos máximos obtidos no espectro de frequências de DMSO e MeOH. Os valores experimentais relativos ao MeOH estão incluídos na tabela para comparação.

	$\omega^2 C_1(\omega)/cm^{-1}$			$\omega^2 C_2(\omega)/cm^{-1}$		
X_M						
0,25	73	187	563	80	177	563
0,50	73	180	567	80	167	570
0,75	73	167	583	80	167	583
1,00	73	177	610	80	160	600
exp.	128	272	576	-	-	-
X_D						
0,25		47			51	
0,50		52			59	
0,75		53			60	
1,00		59			61	

6.4 Conclusões

Neste capítulo, apresentou-se um estudo de misturas contendo dimetilsulfóxido e metanol de diferentes composições à temperatura ambiente. As estruturas do DMSO e do MeOH puros, dadas pelas funções de distribuição radial, praticamente não foram alteradas nas misturas, em contraste com o que ocorre em misturas DMSO-H₂O. Foram detectados agregados moleculares de estequiometria 1DMSO:1MeOH estabilizados por ligações de Hidrogênio. Para misturas ricas em metanol, apenas uma pequena fração (~ 10%) de DMSO forma agregados de estequiometria 1DMSO:2MeOH, similares aos agregados predominantes em misturas DMSO-H₂O. Uma vez que o DMSO atua apenas como receptor em ligações de Hidrogênio, ele pode causar interrupções na estrutura de cadeias lineares observada no MeOH puro. A dinâmica reorientacional dos dois líquidos estudados torna-se mais lenta na mistura, como evidenciado pelas funções de correlação reorientacionais e respectivos espectros de frequência. Em termos gerais, a evidência das associações intermoleculares entre DMSO e MeOH é comprovada pelas modificações nas propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas calculadas. Entretanto, em comparação com as misturas aquosas, os sistemas DMSO-MeOH exibem desvios da idealidade menos proeminentes.

Referências Bibliográficas

- [1] I. A. Borin, Tese de Doutorado, IQ/Unicamp (1999).
- [2] I. A. Borin e M. S. Skaf, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6412 (1999).
- [3] I. A. Borin e M. S. Skaf, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 125 (1998).
- [4] A. K. Soper e A. Luzar, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1357 (1996).
- [5] B. M. Landanyi e M. S. Skaf, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 335 (1993).
- [6] S. Romanowski, C. M. Kinart e W. J. Kinart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 65 (1995).
- [7] W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1276 (1986).
- [8] M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [9] G. Ciccotti e J.-P. Ryckaert, *Comput. Phys. Rep.*, **4**, 345 (1986).
- [10] J. P. Hansen e I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London (1986).
- [11] M. Ferrario, M. Haughney, I. MacDonald e M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **93**, 5156 (1990).
- [12] P. A. Madden, in: *Molecular-Dynamics simulation simulation of statistical mechanical systems*, G. Ciccotti e W. G. Hoover (eds.), North Holland, Amsterdam (1986).
- [13] R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1307 (1965).

-
- [14] J. J. Christensen, R. W. Hanks e R. M. Izatt, *Handbook of heats of mixing*, John Wiley & Sons, NY, p. 1033/M339 (1982).
- [15] B. Guillot, Comunicação pessoal.
- [16] B. Guillot, P. Marteau e J. Obriot, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6148 (1990).
- [17] R. W. Impey, P. A. Madden e I. R. McDonald, *Mol. Phys.*, **46**, 513 (1982).

Capítulo 7

Considerações finais

A relaxação dielétrica e o espectro FIR do DMSO foram estudados via simulações de DM, sendo incluídos efeitos de indução *a posteriori* utilizando teoria de perturbação de primeira ordem. Esta aproximação requer o conhecimento prévio do tensor polarizabilidade molecular, o qual foi calculado a partir do método de Thole, produzindo um valor médio para a polarizabilidade molecular em ótima concordância com dados experimentais disponíveis e com cálculos quânticos. As trajetórias de DM foram geradas utilizando o modelo não-polarizável P2 para o DMSO, cujas propriedades estruturais, termodinâmicas e dinâmicas estão descritas na literatura. Embora esta abordagem não tenha modificado significativamente a relaxação dielétrica do DMSO, ela sugere que a inclusão dos efeitos de indução *a priori* (modelo polarizável) possa ser mais adequada. Esta alternativa, entretanto, requer um intenso trabalho de reparametrização do potencial para o DMSO, tarefa que poderá ser efetuada no futuro.

Os resultados da relaxação da anisotropia da polarizabilidade do DMSO via simulação de DM, onde um certo grau de resposta eletrônica não-linear foi incorporado através do uso da primeira hiperpolarizabilidade molecular, indicam que a contribuição da hiperpolarizabilidade ao efeito Kerr é praticamente nula para o DMSO. O espectro OKE obtido das simulações de DM apresenta ótima concordância com o dado experimental. Este resultado é particularmente importante porque ele indica que os modelos adotados para a polarizabilidade coletiva e para as interações intermoleculares que subsidiam a DM, capturam bastante bem os processos

de relaxação da espectroscopia Kerr do DMSO.

Através da análise de propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas de misturas contendo dimetilsulfóxido e metanol determinadas através de simulação por DM, foram detectados agregados moleculares de estequiometria 1DMSO:1MeOH estabilizados por ligações de Hidrogênio, sendo que apenas uma pequena fração ($\sim 10\%$) de DMSO em misturas ricas em MeOH forma agregados de estequiometria 1DMSO:2MeOH. Tais agregados são similares àqueles predominantes em misturas DMSO-H₂O. Embora a dinâmica reorientacional dos dois líquidos estudados é mais lenta na mistura, como evidenciado pelas funções de correlação reorientacionais e respectivos espectros de frequência, a dinâmica translacional do DMSO resulta ser mais rápida. Este comportamento do DMSO pode estar associado ao menor empacotamento das moléculas nas misturas do que no DMSO puro. Em comparação com as misturas aquosas, os sistemas DMSO-MeOH exibem desvios da idealidade menos proeminentes. Estes resultados fornecem, pela primeira vez, explicações microscópicas para o comportamento de misturas DMSO-metanol.

Apêndice A

Constantes físicas¹

e	carga elementar	$1,60217733 \times 10^{-19} C$
N_A	constante de Avogadro	$6,0221367 \times 10^{23} mol^{-1}$
k_B	constante de Boltzmann	$1,38658 \times 10^{-23} J K^{-1}$
R	constante dos gases	$8,314510 J mol^{-1} K^{-1}$
h	constante de Planck	$6,6260755 \times 10^{-34} J s$
ϵ_0	permissividade dielétrica no vácuo	$8,854187817 \times 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$
c	velocidade da luz	$2,99792458 \times 10^8 m s^{-1}$

¹E. R. Cohen e B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 1121 (1987).

Apêndice B

Teoria da resposta linear¹

Há situações onde uma certa grandeza dependente do tempo (*e.g.*, propriedades de um sistema) é influenciada por alguma variável externa também dependente do tempo (*e.g.*, amplitude da força externa). A Teoria da Resposta Linear [?, ?] tem seu interesse voltado para a relação entre estas duas quantias. Assim, a problemática desta teoria consiste em descrever a resposta de um sistema em equilíbrio devido a aplicação de uma força externa fraca (perturbação), ou seja, descrever as mudanças que possam ocorrer com esta força devido suas interações com o sistema em um regime onde a resposta varie linearmente com essa força aplicada. A resposta do sistema a essa perturbação externa pode ser descrita em termos de funções de correlação dependentes do tempo de variáveis termodinâmicas do sistema não perturbado, desde que, a perturbação seja suficientemente fraca. Muitas medidas experimentais são realizadas com o sistema de interesse em um dado estado de equilíbrio inicial, o qual é, então, submetido à ação de forças eletromagnéticas, gravitacionais, etc..

Para introduzir o assunto, suponha que um determinado instrumento de medida produza um certo sinal, $S(t)$, que é uma função do tempo e que na ausência de qualquer força externa este sinal seja nulo, $S(t) = 0$. A este sistema, é possível aplicar uma força, $F(t)$, que também é uma função do tempo. Assume-se que a resposta tenha as seguintes características:

- seja causal: S responde apenas após F ser aplicada.

¹R. Zwanzig, Ann. Rev. Phys. Chem., 16, 67 (1965).

- seja linear: (i) se uma ação $F(t)$ origina uma resposta $S(t)$ então a ação $\lambda F(t)$ produzirá uma resposta $\lambda S(t)$; (ii) se uma ação $F(t) = f_1(t)$ fornece uma resposta $S(t) = s_1(t)$ e uma ação $F(t) = f_2(t)$ leva a uma resposta $S(t) = s_2(t)$, tem-se que a ação $F(t) = f_1(t) + f_2(t)$ leva a $S(t) = s_1(t) + s_2(t)$.
- seja estacionária: o valor absoluto do tempo não interfere na resposta.

Uma relação geral entre $F(t)$ e $S(t)$ que obedece aos princípios acima é dada por:

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t-t') F(t) , \quad (\text{B.0.1})$$

sendo que $\chi(\tau)$ é uma função dependente do tempo sendo que $\chi(\tau) = 0$ para $\tau < 0$. χ é denominada função resposta.

Outra função importante é definida como a função de relaxação, $R(t)$, para tempos positivos, isto é, esta função descreve como o sinal relaxa para zero quando a força externa deixa de ser aplicada,

$$R(t) = \int_t^{\infty} dt' \chi(t') , \quad (\text{B.0.2})$$

assim,

$$R(t) = -\chi(t) , \quad (\text{B.0.3})$$

reescrevendo-se

$$\chi(t) = -R(t) . \quad (\text{B.0.4})$$

Esta equação fornece uma maneira de medir ou calcular a função resposta: ao sistema em equilíbrio aplica-se uma força externa e espera-se um longo tempo para o sistema atingir um novo estado de equilíbrio (o sinal será $a\chi'(0)$). Então, abruptamente deixa-se de aplicar a força externa em um tempo $t = 0$ e observa-se o decaimento do sinal até 0. A dependência temporal do decaimento é $aR(t)$ que dividindo-se por a , tomando-se a derivada e multiplicando-se por -1 obtém-se a função resposta, $\chi(t)$.

O próximo passo é o uso da Teoria da Resposta Linear na Mecânica Estatística de Equilíbrio. Para tal, considere um sistema em equilíbrio termodinâmico e a uma dada temperatura T no ensemble canônico onde os valores das propriedades mensuráveis são iguais às propriedades médias amostradas na função de distribuição deste ensemble.

O Hamiltoniano do sistema é $H_0(\Xi)$ e não exibe dependência temporal explícita. A função de distribuição canônica, correspondente a este sistema no equilíbrio sob a influência deste Hamiltoniano é

$$P_{eq}(\Xi) = (const.)e^{H_0(\Xi)/k_B T} . \quad (B.0.5)$$

Se no equilíbrio (tempo t_0) mede-se a propriedade A que corresponde a uma função Ξ , $A(\Xi)$, no tempo t , a média no ensemble canônico é

$$\langle A(t) \rangle_{eq} = \int d\Xi A(t, \Xi) P_0(\Xi) , \quad (B.0.6)$$

esta média é independente do tempo, e será denominada $\langle A \rangle_{eq}$.

Suponha agora que uma força externa dependente do tempo seja aplicada ao sistema. Com exemplo de tal força tem-se um campo elétrico. Como resultado deste campo externo, o Hamiltoniano do sistema apresentará um termo adicional,

$$H(\Xi, t) = H_0(\Xi) - g(t)B(\Xi) , \quad (B.0.7)$$

o campo interage com a propriedade B do sistema (B pode ser igual ou diferente de A). $g(t)$ é uma amplitude dependente do tempo.

Ao aplicar-se o campo o sistema não se encontra mais no equilíbrio. Segue que o valor medido para A no tempo t não é mais igual $\langle A \rangle_{eq}$,

$$A(t)_{exp} = A(t)_{calc} = \int d\Xi A(\Xi) P(\Xi) \quad (B.0.8)$$

$P(\Xi, t)$ é a função de distribuição em um tempo t e é influenciada pelo campo dependente do tempo e em geral é diferente de $P_0(\Xi)$. Para tempos t anteriores à aplicação da força externa $P(\Xi, t) = P_{eq}(\Xi, t)$.

Assim,

$$A(t)_{calc} - \langle A \rangle_{eq} = \int_{-\infty}^t dt' \chi(t-t') g(t') , \quad (\text{B.0.9})$$

a função resposta que aparece na última equação é melhor denotada por $\chi_{AB}(t)$ uma vez que ela fornece a resposta de A a um campo que acopla com B .

Assim, a função resposta pode ser escrita como,

$$\chi_{AB}(t) = \frac{1}{k_B T} \langle A(t) B(0) \rangle , \quad (\text{B.0.10})$$

a resposta de A a um campo que acopla com B é igual à derivada temporal da função de correlação de A e B na ausência do campo externo. Este é um resultado importante da aplicação da Teoria da Resposta Linear a um problema onde há a aplicação de um campo externo fraco a um sistema em equilíbrio.