



1160057784



T/UNICAMP M813e

Estudos Computacionais de Interfaces Líquido/ Líquido

Mestrando: Ney Henrique Moreira

Orientador: Prof. Dr. Munir S. Skaf

Instituto de Química
Universidade estadual de Campinas

UNIDADE ILH
Nº CHAMADA 1/Unicamp
M813e
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 57784
PROC 16-117-04
C _____ D 2
PREÇO 11,00
DATA 16/04/2004
Nº CPD _____

CM00196728-0

Bib id: 314767

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

M813e

Moreira, Ney Henrique.

Estudos computacionais de interfaces
líquido/líquido / Ney Henrique Moreira. -- Campinas,
SP: [s.n], 2003.

Orientador: Munir S. Skaf.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Química.

1. Simulação de dinâmica molecular.
2. Interfaces líquidas. 3. Microestrutura de líquidos.
I. Skaf, Munir S. II. Universidade Estadual de
Campinas. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus avós.

Agradecimentos

Aos meus pais por tornarem este dia possível. Não tenho palavras pra expressar o quanto vocês significam.

Ao Prof. Munir S. Skaf, *pela confiança, pelos ensinamentos, pela paciência e pela amizade. Valeu chefe! Valeu mesmo!*

Aos colegas de grupo: Sérgio, Lú, Milton, Leandro, Frank e Haiduke (esse não é exatamente do grupo), pelas valiosas discussões, pelo agradável ambiente de trabalho e principalmente pela amizade e sinceridade. Obrigado, gosto muito de todos vocês.

A todos os meus amigos: André (Kalango), Túlio, Pedro(Flash), Ricardo(Bujiu), Pri, Zé e Bira, Pessoa, Lecão, Gedeon, Paulão (97,98,99...), Mineiro, Martinez, Presuntinho, Aline, Lincon, Bete (Kawashi), Virgú, Gordinho .. e muitos outros. Em especial àquelas pessoas que me deram força em um dos piores momentos da minha vida: Alex (Burns), Henrique (Baiano), Chico, Osana, Fabiana, Bárbara, Sérgio (Bertazzo) e, é claro, ao Máx (meu amigão). Tem horas em que a vida parece não fazer muito sentido. Obrigada por vocês me fazerem lembrar que sempre vale a pena. Quando entrei na faculdade, achava que o maior tesouro de um homem era seu conhecimento. Hoje tenho certeza de que minha posse mais valiosa é a amizade de todos vocês.

A Jaqueline (Jaque). Sem comentários... você é muito especial. ([8^))

Finalmente ao CNPq, pela bolsa de estudos.

" A proposição de que todos os fenômenos naturais podem, em última análise, ser reduzidos a fenômenos mecânicos não pode ser encarada como hipótese útil de trabalho. É simplesmente um erro, que se manifesta claramente no fato de todas as equações da mecânica gozarem da propriedade de admitir a inversão de sinal nas quantidades temporais. Ou seja, em teoria, processos mecânicos perfeitos podem desenvolver-se igualmente bem, quer para frente, quer para trás no tempo. Por conseguinte, num universo estritamente mecânico a árvore poderia evoluir para um tronco e, de novo, para uma estaca, uma borboleta poderia regressar à larva, o homem idoso ao estado de criança. A doutrina mecânica não explica por que tal não ocorre, nem pode fazê-lo, por causa da propriedade fundamental das equações mecânicas. A irreversibilidade factual dos fenômenos naturais prova, pois, a existência de processos que não podem ser descritos pelas equações mecânicas, assim se estabelecendo um veredicto sobre o materialismo científico."

Deutsche Gesellschaft für Naturforscher und Ärzte, 1895, Friedrich Wilhelm Ostwald, importante químico alemão.

Ney Henrique Moreira

Experiência

- Janeiro 2002 **Instituto de Química – UNICAMP – Campinas –SP**
Participação no Programa de Estágio Docente (PED) atuando na disciplina de química Orgânica 2 (QO-432).
- Janeiro 2000 **Instituto de Química – UNICAMP – Campinas –SP**
Fevereiro 2003 Mestrado em Química (CNPq)
Projeto : Estudos Computacionais de Interfaces Líquido/Líquido
Orientador: Prof. Dr. Munir S. Skaf
- Março 2000 **Instituto de Química – UNICAMP – Campinas –SP**
Dezembro 2000 Iniciação Científica (FAPESP)
Projeto: Intensidades Vibracionais no Infravermelho, Energias de Ionização de Elétrons Internos e Cargas Atômicas em Fluoretanos
Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns
Apresentado na 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
- Agosto 1998 **Instituto de Química – UNICAMP – Campinas - SP**
Agosto 1999 Iniciação científica (CNPq)
Projeto: “Fosfatos de Cálcio Conformáveis para Bioimplantes ”
Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran
Apresentado no VII Congresso Interno de Iniciação Científica - UNICAMP, Campinas, São Paulo, 20-21 setembro, 1999.
- Janeiro 2000 **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – Campinas- SP- Participação no 9º Programa**
Fevereiro 2000 de Bolsas de Verão do LNLS. Projeto: Adaptação de sistema de aquecimento *in situ* para uma câmara de WAXS/SAXS da linha de SAXS do LNLS. Relatório aprovado e em disposição na biblioteca do LNLS. Pesquisadora responsável Prof. Dr. Íris Torriani (IFGW-UNICAMP)

Artigos

Moreira, N.H., Bassi, A. B. M. S. , *Sobre a Primeira Lei da Termodinâmica- Química Nova* nº 4, Vol. 24, pg 536. Agosto de 2001.

Trabalhos apresentados em Congressos e Simpósios

Kawachi, E. Y.; Bertran, C.A.; Moreira, N.H., "Biocerâmicas de fosfato de cálcio microestruturadas", São Carlos, SP, BRASIL, Simpósio sobre Ciência e Engenharia de Materiais no Mercosul, Resumos, v.s/i, 30-30, (1998).

Bertran, C.A.; Moreira, N.H.; Kawachi, E. Y., "Elaboração de precursores conformáveis para biocerâmicas de fosfato de cálcio", Poços de Caldas, MG, BRASIL, 22ª Reunião Anual da SBQ, Livro de Resumos QM-043, v.1, 43-43, (1999).

“ Fosfatos de Cálcio Conformáveis para Bioimplantes “ apresentado no 18º Encontro Nacional dos Estudantes de Química (ENEQUI)

Moreira, N.H.; Bertran, C.A., "Elaboração de precursores conformáveis para biocerâmicas de fosfato de cálcio", Campinas, SP, BRASIL, VII Congresso Interno de Iniciação Científica - UNICAMP, Livro de Resumos, v.s/i,-, (1999).

Moreira, N.H.; Bassi, A.B.M.S., "Sobre a energia interna", Poços de Caldas, MG, BRASIL, 23a Reunião Anual da SBQ, Livro de Resumos FQ-081, v.1, 81-81, (2000).

Moreira, N.H.; Bassi, A.B.M.S., "Sobre a primeira lei da termodinâmica", Poços de Caldas, MG, BRASIL, 23a Reunião Anual da SBQ, Livro de Resumos FQ-080, v.1, 80-80, (2000)

Silvam, R .V., Camilli J .A., Moreira N. H., Bertran C .A. “ O uso de hidroxiapatita e enxerto ósseo autógeno em falhas ósseas produzidas no crânio de ratos “ Goiânia, GO, BRASIL, IX Congresso Luso-Brasileiro de Anatomia / XXXV Reunião da Sociedade Portuguesa de Microscopia Eletrônica e Biologia Celular (2000)

Bruns R.E., Haiduke R., Moreira N.H. , *Energias de Ionização de Elétrons Internos e Cargas GAPT em Moléculas de Fluoretanos*", Poços de Caldas, MG, BRASIL, 23a Reunião Anual da SBQ

Souza M. T., Moreira N.H., *Quantum Parametrization of Fructose for use in Molecular Simulations* , international School on Computational Physics CIFMC-UnB Brasília (2001)

Moreira, N.H., Skaf, M.S. *Molecular Dynamics Simulation of Simple Liquid/Liquid Interface*. Caxambú , MG, BRASIL XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica (2001).

Formação Acadêmica

1997 (ingresso) UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas - SP
2000 Bacharel em Química pela UNICAMP

2003 Defesa de Dissertação de Mestrado

Disciplinas Eletivas Cursadas no IQ/UNICAMP

QF-932 2º semestre 1999 – Tópicos especiais em Físico-Química III “ Termodinâmica Moderna “ – Introdução a moderna termodinâmica dos meios contínuos / Docente: Prof. Dr. Adalberto B. M. S. Bassi

QA-910 1º semestre 2000 - Tópicos especiais em Química Analítica I “ Quimiometria “ – Docente : Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi

QF-934 2º semestre 2000 - Tópicos especiais em Físico-Química V “ Termodinâmica Estatística “ – Introdução a mecânica estatística Gibbsiana – Docente : Prof. Dr. Pedro Antonio Muniz Vazquez

Disciplinas Cursadas no Programa de Pós-Graduação/IQ/UNICAMP

MT809- Métodos de Matemática Aplicada – Matemática para Mecânica-Quântica

QP031- Química-Quântica I

QP399- Tópicos Especiais em Físico-Química IX- Fundamentos de Mecânica Estatística e Simulação Computacional

QP432- Fotofísica e Fotoquímica.

QP433 -- Tópicos Especiais em Físico Química I– Mecânica Estatística

Prêmios e Distinções

Ganhador da Medalha Lavoisier fornecida pelo CRQ-IV Região .

1º colocado no exame de ingresso no programa de Pós-Graduação do IQ/UNICAMP, 1º semestre de 2000.

Participação no X programa de Bolsas de Verão do LNLS. Janeiro-Fevereiro de 2000.

e-mail : ney@iqm.unicamp.br

Estudos Computacionais de Interfaces Líquidas

Resumo

Em virtude de suas óbvias implicações em diversas áreas da química de fase condensada e da biologia molecular, o entendimento em nível molecular dos fenômenos interfaciais tem sido assunto de um grande número de trabalhos científicos nos últimos anos.

A natureza não homogênea desses sistemas faz com que interfaces líquido/líquido sejam meios reacionais interessantes, desde que o comportamento estrutural e dinâmico das moléculas na interface pode ser completamente diferente daquele esperado no seio do líquido puro. Em nível molecular, questões como o quão dispersa é uma interface tornam-se importantes para elucidação de aspectos estruturais.

Apesar do desenvolvimento de novas técnicas experimentais estar permitindo extrair informações valiosas a cerca desses sistemas, a simulação por Dinâmica Molecular aparece em trabalhos científicos como uma ferramenta das mais adequadas ao estudo de propriedades moleculares em regiões interfaciais.

Neste trabalho, serão apresentados estudos sobre as propriedades estruturais e dinâmicas de interfaces líquidas formadas por água e CCL_4 , assim como alguma fundamentação teórica necessária a compreensão do trabalho. Nossa atenção é focada sobre as propriedades estruturais da interface, como seu perfil de densidades e, também, sobre o comportamento estrutural e dinâmico das moléculas de água em função de sua distância da interface.

Computational Studies on Liquid/Liquid Interfaces

Abstract

Because their obvious implications to several areas on condensed phase chemistry and molecular biology, a molecular level understanding of interfacial phenomena has been subject to a large number of scientific works in recent years.

The inhomogeneous nature of these systems makes liquid/liquid interfaces an interesting reactant media, since the dynamic and structural behavior of molecules at interface can be completely different from that expected in the bulk. At molecular level, questions such how dispersed is it the interface region becomes important for structural purposes.

Although the development of new experimental techniques has been made it possible to extract useful information about these systems, Molecular Dynamics simulation arises in scientific reports as the natural tool for the study of interfacial molecular level properties.

In this work, we report studies about the structural and dynamical properties on the water/carbon tetrachloride liquid/liquid interface and show some theoretical background useful to understanding it. We focus on the system's density profile, the orientation of molecules at the interface and in the dynamical behavior of water molecules as a function of their distance from the interface

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	8
2.1	Sistema de Coordenadas Generalizadas e Espaço Configuracional.....	10
2.2	Função Lagrangiana.....	11
2.3	Princípio de Hamilton e as Equações de Movimento de Lagrange.....	13
2.4	Função Hamiltoniana e as Equações de Movimento de Hamilton.....	16
2.5	A Natureza Temporal das Medidas.....	18
2.6	Ensembles.....	19
2.7	Densidade de Distribuições e Médias Sobre Ensembles.....	20
2.8	Teorema de Liouville.....	21
2.9	Ensemble Canônico e Ensemble Microcanônico.....	24
2.10	Conexão com a Termodinâmica.....	25
2.10.1	Interpretação da Entropia.....	26
2.10.2	A Distribuição de Boltzmann.....	27
3	Simulação Computacional de Dinâmica Molecular de Líquidos	36
3.1	O Algoritmo de Verlet.....	37
3.2	Condições Periódicas de Contorno.....	39
3.3	Convenção de Imagem Mínima.....	41
3.4	Modelos.....	42
3.4.1	Potencial de Lennard-Jones.....	42
3.4.2	Estiramento de Ligação e Deformação Molecular.....	44
3.4.3	Interações de Longa Distância.....	46
3.4.3.1	Soma de Ewald.....	47
3.5	Dinâmica Sujeita a Vínculos.....	49
3.6	Configuração Inicial e Detalhes de Simulação.....	49
4	Estrutura Geral da Interface H₂O/CCl₄	53
4.1	Perfis de Densidade Local.....	53
4.2	Espessura e Posição.....	56
5	Estrutura local	63
5.1	Orientação Molecular.....	63
5.2	Funções de Distribuição de Pares.....	67

6	Propriedades Dinâmicas	71
6.1	Dinâmica Translacional.....	71
6.2	Funções de Auto Correlação Temporal.....	75
6.3	Funções de Correlação de Velocidades.....	77
6.4	Dinâmica Reorientacional.....	78
7	Conclusões e etapas futuras	83

Capítulo 1

Introdução

Em diversos casos, as características do ambiente exercem forte influência sobre o comportamento de sistemas químicos. As velocidades de reações químicas, a estrutura e a dinâmica de biomoléculas, as propriedades espectroscópicas de moléculas orgânicas e as taxas de difusão de espécies moleculares, seja através de um líquido puro ou mesmo de uma membrana celular, são exemplos de propriedades físico-químicas que dependem fortemente da natureza do ambiente. A betaína-30 por exemplo, tem a energia de sua primeira transição $\pi \rightarrow \pi^*$ extremamente sensível a *polaridade* do meio, devido a grande diferença do momento dipolar entre o estado eletrônico fundamental e primeiro estado excitado¹. Espécies fluorescentes, como o corante conhecido como *Vermelho do Nilo*, tem tempos de decaimento de suas excitações e respostas de solvatação susceptíveis às propriedades mecânicas do solvente, tais como a viscosidade². Da mesma forma, os componentes de misturas orgânicas complexas podem ser separados devido às diferentes *afinidades* que apresentam por solventes distintos. Em última instância, os detalhes das interações entre todas as espécies que constituem um meio, incluindo possíveis adsorbatos ou solutos, determinam as propriedades físico-químicas do mesmo, e por esse motivo, compreender tal conjunto de interações é uma tarefa de importância científica fundamental.

Nesse contexto, a natureza heterogênea das interfaces do tipo líquido/líquido faz destes sistemas interessantes objetos de pesquisa³. Uma interface líquido/líquido é caracterizada pelo contato íntimo entre duas fases, uma aquosa e outra orgânica, por exemplo, que possuem pouca ou nenhuma afinidade entre si devido às diferenças de polaridade. Nesse ambiente peculiar, em que as duas fases se separam mutuamente, o comportamento estrutural e dinâmico das moléculas pode vir a ser completamente distinto daquele observado para moléculas no seio do líquido (*bulk*). Solutos imersos na região de uma interface líquida podem interagir com moléculas tanto da fase aquosa quanto da fase orgânica, o que deve permitir possibilidades de solvatação muito diferentes daquelas observadas em solventes puros, especialmente quando os solutos em questão apresentam características anfífilas. As próprias moléculas de água, quando situadas em uma interface, estão sujeitas a um conjunto de forças diferente daquele que experimentam no *bulk*, e, portanto, devem apresentar um comportamento igualmente distinto. Assim, interfaces líquidas constituem um ambiente de grande complexidade que certamente merece ser investigado.

Além do comportamento individual de moléculas em interfaces, questões interessantes como o quão rugosa ou espessa é uma determinada interface, remontam ao estudo da estrutura geral desse tipo de sistema. Por sua vez, a estrutura geral de uma interface é também uma consequência do comportamento coletivo das moléculas interfaciais, e das interações nas quais estão envolvidas.

Outros aspectos fazem com que a físico-química de sistemas interfaciais tenham despertado a atenção da comunidade científica. Interfaces estão relacionadas a problemas relevantes do ponto de vista ambiental, como os processos de separação e extração que ocorrem em misturas binárias ou ainda como a interação entre resíduos de solventes orgânicos e a água⁶. Estão também associadas a inovações tecnológicas como processos de extração supercrítica⁷, ou de formação de microemulsões⁸ utilizadas como *reatores* na síntese de nanopartículas⁸. Mais importante talvez, seja a relação que a formação de interfaces líquido/líquido mantém com a própria sustentação dos processos biológicos em nosso planeta. Interfaces do tipo líquido/líquido são sistemas relativamente raros na natureza, porém, que aparecem em organismos vivos sob a forma de membranas biológicas.⁹

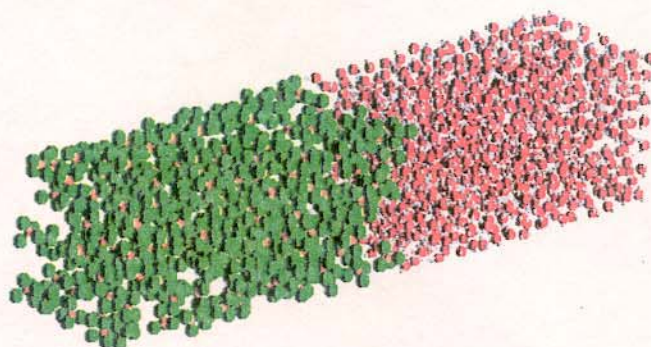
MOLDEN

Figura 1- Visão da caixa de simulação contendo uma interface líquida

Entretanto, interfaces líquidas são regiões onde o acesso experimental à propriedades moleculares é bastante difícil, sobretudo pela interferência que as moléculas no seio de cada uma das fases exercem em medidas espectroscópicas. Sondar as moléculas de água ou do solvente orgânico que constituem uma interface sem que as moléculas do *bulk* sejam sondadas ao mesmo tempo é uma tarefa praticamente impossível por meio de técnicas espectroscópicas convencionais¹⁰. Por esse motivo, a maior parte dos experimentos sobre interfaces líquidas realizados no passado foi focada em propriedades termodinâmicas e essencialmente macroscópicas, como a tensão superficial por exemplo. Por outro lado, descrições teóricas foram por muito tempo limitadas a modelos contínuos em virtude de limitações computacionais e da inerente complexidade do problema. Graças a recentes avanços tecnológicos, sobretudo nas áreas de espectroscopia não linear e no desenvolvimento de microprocessadores, esse quadro vem mudando. As técnicas de espectroscopia não linear conhecidas como SHG (*second harmonic generation*) e SFG (*sum frequency generation*) vem sendo utilizadas para medir diretamente propriedades microscópicas de regiões interfaciais^{9,10}. Além disso, os métodos de simulação computacional Monte Carlo (MC) e de Dinâmica Molecular (MD) aparecem na literatura como duas das

ferramentas mais adequadas ao estudo de detalhes moleculares sobre a estrutura de interfaces^{1, 3, 11-12}.

Embora as propriedades estruturais de sistemas bastante complexos, tais como interfaces contendo moléculas anfifílicas⁴ por exemplo, venham sendo bem exploradas, as propriedades dinâmicas de moléculas em região interfacial não tem recebido a mesma atenção. Apesar da coexistência de espécies com baixa afinidade e características mecânicas bem diferenciadas proporcionar um ambiente interessante, poucos trabalhos⁸ trazem alguma informação a cerca dos movimentos moleculares que ocorrem próximos a uma interface. Além disso, apesar de um grande número de sistemas já ter sido simulado, pouca correlação existe entre os resultados apresentados, não existindo estudos sistemáticos que comparem e correlacionem as propriedades de diferentes interfaces. A importância dos fenômenos que ocorrem em interfaces líquido/líquido, assim como o elevado número de possíveis composições desses sistemas certamente fazem do estudo de suas propriedades um promissor campo de pesquisa.



Figura 2 - Visão em perspectiva da caixa de simulação. A fase aquosa é apresentada em destaque.

Ao longo dos anos, nosso grupo de pesquisa vem se dedicando a compreender o comportamento de sondas espectroscópicas quando inseridas em diferentes meios reacionais. Entre eles pode-se destacar misturas binárias de líquidos polares, como água e metanol¹², por exemplo, e ambientes confinados, como cavidades zeolíticas¹³. Estudar as propriedades espectroscópicas de sondas imersas em interfaces líquidas é uma extensão natural do que vem sendo realizado no grupo até o presente momento. A possibilidade de estudar futuramente as propriedades espectroscópicas, de solvatação e de relaxação dielétrica de corantes orgânicos, como a betaina-30, por exemplo, quando imersos no meio interfacial constitui a maior motivação desse trabalho.

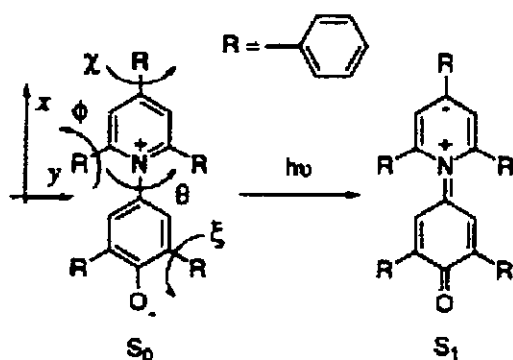


Figura 3 – Estrutura da Betaina-30

A interface H_2O/CCl_4 vem sendo freqüentemente utilizada em trabalhos científicos dedicados ao estudo de interfaces líquido/líquido^{1,3-5,10,14}, e vem sendo investigada tanto por métodos experimentais, de espectroscopia não-linear, quanto por métodos de simulação computacional. Certamente, a simplicidade estrutural da molécula de CCl_4 contribui fortemente para isso. Além disso, essa interface é um protótipo interessante para imitar o ambiente hidrofóbico das membranas biológicas, o que aumenta ainda mais a sua importância.

O objetivo deste trabalho é explorar, por meio da técnica de simulação computacional de Dinâmica Molecular, as propriedades estruturais de uma interface líquida simples, formada por H_2O e CCl_4 , bem como as propriedades estruturais e dinâmicas das moléculas de água quando imersas em tal região. A importância dos fenômenos interfaciais e a relação que estes mantêm com diversos outros problemas científicos fundamentais motivam em grande parte nossos estudos. Além disso, a experiência adquirida no curso deste trabalho

certamente será valiosa em estudos futuros a respeito das propriedades físico-químicas de outras interfaces líquido/líquido, das propriedades conformacionais, dinâmicas e de solvatação de sondas espectrocópicas inseridas em tais meios e de sistemas de interesse biológico/farmacêuticos como membranas biológicas por exemplo.

Referências

- 1 - S. R. Mente, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7704 (1999).
- 2 - M. M. G. Krishna, *J. Phys. Chem. A* **103**, 3589 (1999).
- 3 - Veja por exemplo: I. Benjamin, *Acc. Chem. Res.* **28**, 233 (1995); *Annu. Rev. Chem. Phys.* **48**, 407 (1997).
- 4 - K. J. Schweighofer, U. Essmann e M. Berkowitz, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10775 (1997)
- 5 - I. Benjamin, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1432 (1992).
- 6 - O. Massambani, F. L. T. Gonsalves, K. D. Beheng, W. Vautz, M. Schilling, M. C. Solci, V. Rocha e D. Klockow, *Atmospheric Environment*, **34**, 4113 (2000).
- 7 - S. R. P. Da Rocha, K. P. Johnston, R. E. Westacott, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. B* **105**, 12092 (2001).
- 8 - Veja por exemplo J. Faeder e B. M. Ladanyi *J. Phys. Chem. B* **104**, 103 (2000)
- 9 - Veja por exemplo o capítulo 11 de : D. Voet, J. G. Voet *Biochemistry*, Segunda edição, John Wiley & Sons (1995)
- 10 - K. Eiseenthal, *Chem. Rev.* **96**, 1343 (1996).
- 11 - G. L. Richmond, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **52**, 357 (2001).
- 12 - W.F van Gunsteren. e H. J. C. Berendsen., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **29**, 992 (1990).
- 13 - B. Ladanyi, M. S. Skaf, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 335 (1993).

14 - Projeto de Doutorado da aluna Lucimara R. Martins (em andamento).

15 - T Chang., L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **104**, 6772 (1996)

Capítulo 2

Fundamentação Teórica^{1,2,3,4}

Neste estudo foram empregados métodos de simulação computacional cujos fundamentos remontam à Mecânica Estatística. Sob certos aspectos, tanto a Mecânica Estatística quanto a simulação computacional de sistemas moleculares começaram a ser desenvolvidas com o mesmo propósito, o de estudar sistemas de muitos corpos.

Quando conhecemos completamente o estado mecânico de um sistema, as equações de movimento da mecânica analítica, desde que matematicamente tratáveis, nos possibilitam conhecer exatamente o estado mecânico desse sistema em qualquer instante futuro. Porém em Físico-Química, raramente conhecemos tanto a respeito das condições iniciais de qualquer sistema. As escalas de tempo envolvidas nos fenômenos que nos interessam, muitas vezes são inferiores à resolução temporal de que dispomos em nossos experimentos e, além disso, até o momento não se pode enxergar átomos ou moléculas corriqueiramente. Nesse contexto, a Mecânica Estatística fornece recursos para que se possa, ao invés de realizar previsões exatas, fazer previsões *razoáveis* sobre aqueles sistemas em que o estado inicial não pode ser determinado suficientemente bem.

O argumento principal da Mecânica Estatística consiste em substituir o estudo do comportamento exato de um único sistema pelo estudo do comportamento de uma coleção de sistemas independentes e estruturalmente similares àquele que nos interessa, distribuídos entre uma gama o mais larga possível de *estados mecânicos* (*microestados*), o que nos permite compreender o mundo físico através de seu *comportamento médio*, ou *mais provável*, por vezes facilitando muito a interpretação de certos fenômenos.

A escolha do *conjunto de sistemas* correto para cada estudo em particular pode ser ainda bastante facilitada por meio de aproximações adequadas. Obviamente, cada estado de agregação da matéria admite aproximações distintas. Em gases diluídos, as interações intermoleculares podem ser negligenciadas fazendo com que possamos tratar o sistema como um conjunto de moléculas individuais, e em cristais simples, como metais, por exemplo, a simetria do sistema permite que as interações entre as partículas sejam substituídas por potenciais simples e artificiais, que restrinjam as posições de cada espécie. Entretanto, existem sistemas de natureza estrutural bem mais complexa do que gases diluídos ou cristais simples, onde, como veremos no próximo capítulo, outro tipo de abordagem deve ser utilizada.

Este capítulo tem por objetivo, prover ao leitor os fundamentos de Mecânica Estatística necessários a compreensão de nosso estudo sobre interfaces líquidas, bem como dos métodos de simulação computacional utilizados.

2.1 Sistema de Coordenadas Generalizadas e Espaço Configuracional^{1,2}

Problemas de natureza mecânica se apresentam sob diversas formas de *simetria*, e para cada uma dessas formas existe um sistema de coordenadas que se mostra mais adequado ao tratamento teórico. O sistema Cartesiano, por exemplo, é muito adequado para descrever o movimento linear de uma partícula esférica livre no espaço, entretanto, não é a melhor escolha quando se deseja descrever o movimento circular de um pêndulo. Nesse caso, o sistema de coordenadas polares seria a escolha natural. Entretanto, tanto a partícula em movimento linear quanto o pêndulo podem, em princípio, ser descritos por ambos os sistemas de coordenadas, Cartesiano ou polar, podem ainda ser descritos em outros conjuntos de coordenadas. Porém, a opção pelo conjunto de coordenadas "certo" pode facilitar muito a resolução de um problema. De modo geral, o conjunto de coordenadas

mais adequado é aquele em que o número mínimo de variáveis é usado para descrever o sistema. Quando nesse conjunto mínimo todas as coordenadas podem ser variadas independentemente, o sistema mecânico em questão é dito *holonômico*.

Se por um lado a utilização de um conjunto de coordenadas especial pode facilitar o estudo de um determinado sistema mecânico, por outro lado, uma teoria mecânica geral pode descrever um sistema mecânico de forma satisfatória, seja qual for o conjunto de coordenadas adotado. Sob esse aspecto é conveniente pensar em termos de um conjunto de *coordenadas generalizadas*. Existem diversas maneiras de definir um sistema de coordenadas generalizadas e, de fato, podemos transformar um conjunto qualquer, $q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_n$ por exemplo, em um outro conjunto $r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_m$ diferente, mediante transformações do tipo:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_1(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \\ r_2 &= r_2(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \\ r_3 &= r_3(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \\ &\dots \\ r_m &= r_m(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n). \end{aligned}$$

As m funções r são conhecidas como equações de transformação das variáveis q em r , e da mesma forma, deve existir um conjunto de n equações q fazem a transformação das variáveis r em q . Em resumo, todos os sistemas de coordenadas possíveis devem manter uma relação entre si, e em todos eles a mecânica que rege um sistema deve ser a mesma.

À cada conjunto de coordenadas generalizadas associa-se um conjunto de *velocidades generalizadas*, que definem a taxa com que cada uma das coordenadas q_i varia no tempo em que um sistema mecânico evolui de um estado para outro. Em outras palavras, a velocidade $\dot{q}_i$ de um sistema mecânico é definida como:

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt}.$$

Utilizando a idéia de coordenadas generalizadas, podemos especificar a configuração instantânea de um sistema mecânico simples como sendo um *ponto* em um espaço Cartesiano multi-dimensional, chamado de *espaço configuracional* do sistema, onde cada um dos eixos perpendiculares corresponde ao valor de uma das coordenadas generalizadas.

A maneira mais simples de explicar a natureza do espaço configuracional é através de um exemplo. Imagine um sistema mecânico simples, composto por uma única partícula que se move ao longo de apenas uma direção. O espaço configuracional desse sistema é um espaço Cartesiano de uma dimensão, que corresponde justamente à posição da partícula ao longo da direção de seu movimento, sendo que cada ponto contido nesse espaço corresponde a um estado mecânico distinto do sistema. Da mesma forma, se tivermos um sistema de N partículas se movimentando ao longo das três direções do espaço físico Cartesiano, o espaço configuracional desse sistema será um hiperespaço Cartesiano de $3N$ dimensões, no qual cada ponto também corresponde a um estado mecânico distinto.

2.2 Função Lagrangiana^{1,2}

A função Lagrangiana é aquela que especifica toda a natureza mecânica de um sistema, contendo em si os detalhes sobre a estrutura, como a massa dos corpos envolvidos, por exemplo, e também sobre o conjunto de interações que caracterizam esse sistema. Formalmente, define-se a função Lagrangiana como sendo a diferença entre as energias cinética T e potencial V do sistema:

$$L(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, t) = T(\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n) - V(q_1, \dots, q_n, t),$$

ou simplesmente[#]:

$$L(q, \dot{q}, t) = T(\dot{q}) - V(q, t)$$

ou

$$L = T - V$$

[#] Nesse trabalho os símbolos q e $\dot{q}$, quando não especificados em contrário, significam os conjuntos $\{q_i\}$ e $\{\dot{q}_i\}$, respectivamente

Nota-se que a energia potencial V depende das coordenadas generalizadas do sistema e possivelmente do tempo. Nos casos em que a dependência temporal da energia potencial é explícita, o sistema é dito *não conservativo*. No que diz respeito a esse trabalho, trataremos apenas os sistemas em que a Lagrangiana não possui dependência explícita do tempo, ou seja, trataremos apenas dos sistemas ditos *conservativos*. Neste caso a força generalizada sobre as partículas é obtida do gradiente de V . Um dos principais atributos dos sistemas conservativos é a conservação da energia total para trajetórias que satisfaçam as equações de movimento.¹

2.3 Princípio de Hamilton e as Equações de Movimento de Lagrange¹

Conforme dito anteriormente, o estado mecânico de um sistema é representado por um ponto no seu espaço configuracional, e podemos estudar a evolução temporal desse sistema apenas observando a trajetória que ele descreve através desse espaço. Nos casos de potenciais conservativos, tal trajetória no espaço configuracional pode ser estabelecida com o auxílio do chamado *Princípio de Hamilton*.

O Movimento de um sistema mecânico de um tempo t_1 um tempo t_2 ocorre da forma com que a integral de linha

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt$$

tenha um valor estacionário. Sendo que S é a grandeza conhecida como funcional ação associada ao movimento do sistema.

Dizer que S assume um valor estacionário é o mesmo que dizer que a *variação* do valor de S , ao longo do percurso entre t_1 e t_2 , é nula, ou seja :

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, t) dt = 0.$$

Na igualdade acima, as variáveis q_i e também velocidades associadas $\dot{q}_i$ são funções paramétricas do tempo (t), o que nos permite calcular a variação δS representando as coordenadas q_i e $\dot{q}_i$ através das seguintes equações:

$$\begin{aligned} q_1 &= \mathbf{q}_1(t, \alpha) = \mathbf{q}_1(t, 0) + \alpha \boldsymbol{\eta}_1(t) \\ &\vdots \\ q_n &= \mathbf{q}_n(t, \alpha) = \mathbf{q}_n(t, 0) + \alpha \boldsymbol{\eta}_n(t) \\ \dot{q}_1 &= \dot{\mathbf{q}}_1(t, \alpha) = \dot{\mathbf{q}}_1(t, 0) + \alpha \boldsymbol{\eta}_{n+1}(t) \\ &\vdots \\ \dot{q}_n &= \dot{\mathbf{q}}_n(t, \alpha) = \dot{\mathbf{q}}_n(t, 0) + \alpha \boldsymbol{\eta}_{2n}(t), \end{aligned}$$

onde $\boldsymbol{\eta}_1, \boldsymbol{\eta}_2, \text{etc.}$, são funções do tempo e α é um parâmetro arbitrário que especifica o desvio de uma possível trajetória, em relação à *trajetória real* que o sistema descreve durante sua evolução no espaço configuracional. Nota-se que as funções $\boldsymbol{\eta}_1, \boldsymbol{\eta}_2, \text{etc.}$, são independentes entre si, porém, tendo em comum a propriedade de serem nulas nos pontos extremos t_1 e t_2 . Assim sendo, a variação em S pode ser escrita como:

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} d\alpha = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left(\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \alpha} d\alpha \right) dt. \quad (1)$$

Executando uma pequena mudança de variáveis:

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} = u, \text{ e } \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \alpha} dt = \frac{\partial^2 q_i}{\partial \alpha \partial t} dt = dv,$$

e aplicando o método de integração por partes,

$$\int u dv = uv - \int v du,$$

temos que o segundo termo na somatória da integral em (1) pode ser representado como:

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial^2 q_i}{\partial \alpha \partial t} dt = \left. \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial q_i}{\partial \alpha} \right|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial q_i}{\partial \alpha} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) dt.$$

O primeiro termo à esquerda da igualdade acima é nulo, pois nos valores extremos de tempo t_1 e t_2 , todas as curvas passam por pontos fixos onde a variável q_i não depende de α . Dessa forma, a variação $\delta \mathbf{I}$ pode ser expressa como:

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left(\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i dt,$$

onde

$$\delta q_i = \left(\frac{\partial q_i}{\partial \alpha} \right) d\alpha.$$

Como as n variáveis q_i são todas independentes, as variações δq_i são também independentes entre si. Logo, a condição para que δS seja nula é que os coeficientes de δq_i sejam todos nulos ao mesmo tempo, ou seja:

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, n.$$

O conjunto de equações acima corresponde às *equações de movimento de Lagrange*, que descrevem o movimento de um sistema mecânico em seu espaço configuracional. Nota-se que, quando as coordenadas generalizadas correspondem ao sistema Cartesiano, as equações de movimento de Lagrange se reduzem às equações de movimento de Newton. Entretanto, a formulação Lagrangiana do movimento, apresenta como vantagem o fato de possuir sempre a mesma forma, independentemente do sistema de coordenadas adotado.

2.4 Função Hamiltoniana e as Equações de Movimento de Hamilton^{1,2}

Apresentadas na formulação Lagrangiana, as equações de movimento para um sistema com n graus de liberdade formam um conjunto de n equações diferenciais homogêneas de segunda ordem. Entretanto, existe uma formulação alternativa, que descreve o movimento do mesmo sistema através de um conjunto de $2n$ equações diferenciais de primeira ordem, expressas em termos de $2n$ *variáveis independentes*. O formalismo de Hamilton não é uma forma superior ao formalismo de Lagrange para a solução de problemas de natureza estritamente mecânica, mas sim um formalismo diferente, que em muitos casos pode fornecer um ponto de vista mais interessante. De fato, a formulação Hamiltoniana da mecânica exerce forte influência sobre diversas áreas da física, em especial sobre as Mecânicas Estatística e Quântica, que foram desenvolvidas através da mesma linguagem usada pelo formalismo Hamiltoniano.

Assim como ocorre na formulação Lagrangiana, a descrição Hamiltoniana do movimento de um sistema consiste em observar a trajetória de seu *ponto representativo* através de seu *espaço de fases*. Por espaço de fases entende-se o hiperespaço Cartesiano que tem como eixos o conjunto de coordenadas generalizadas q_i e também o conjunto de *momentos generalizados* p_i , definidos da seguinte forma:

$$p_i = \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n.$$

Nota-se que, como a formulação Hamiltoniana descreve o movimento de um sistema através de um conjunto de equações duas vezes maior do que aquele encontrado na formulação Lagrangiana, a dimensão do espaço de fases deve também ser duas vezes maior do que a do espaço configuracional Lagrangiano.

Formalmente, apesar de não constituir o espaço configuracional, as velocidades generalizadas $\dot{q}_i$ são tratadas como variáveis distintas no formalismo de Lagrange. Assim sendo, a passagem para o formalismo de Hamilton corresponde a um problema de mudança de variáveis nas funções mecânicas, que pode ser resolvido através do procedimento conhecido como *transformação de*

Legendre. O primeiro passo da transformação é definir uma nova função mecânica, a Hamiltoniana do sistema:

$$\mathbf{H}(q, p, t) = \sum_i \dot{q}_i p_i - \mathbf{L}(q, \dot{q}, t),$$

onde q e p representam, respectivamente, as coordenadas $\{q_i\}$ e momentos $\{p_i\}$.

Considerando $\mathbf{H}$ como função de q , p e t apenas, o diferencial $d\mathbf{H}$ assume a forma:

$$d\mathbf{H} = \sum_i \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} dt. \quad (2)$$

Por outro lado, da definição da função Hamiltoniana, segue que $d\mathbf{H}$ pode também ser escrito como:

$$d\mathbf{H} = \sum_i \dot{q}_i dp_i + \sum_i p_i d\dot{q}_i - \sum_i \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i - \sum_i \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial t} dt \quad (3)$$

onde os termos em $d\dot{q}$ se cancelam em função da definição de momento generalizado. Das equações de movimento de Lagrange segue que:

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial q_i} = \dot{p}_i,$$

sendo possível escrever (3) como:

$$d\mathbf{H} = \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \dot{p}_i dq_i - \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial t} dt. \quad (4)$$

Comparando (4) com (2) chegamos ao conjunto de $2n + 1$ equações de movimento de Hamilton:

$$\begin{aligned}
\dot{q}_i &= \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_i}, \\
-\dot{p}_i &= \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_i}, & n = 1, 2, 3, \dots, n \\
-\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial t} &= \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}.
\end{aligned}$$

Veremos mais adiante que essas equações assumem grande importância no desenvolvimento teórico da Mecânica Estatística, na demonstração do teorema de Liouville.

Vale ressaltar que, em muitos casos, a função energia potencial de um sistema depende apenas das coordenadas generalizadas, enquanto que a energia cinética depende apenas do quadrado das velocidades generalizadas. Nesses casos, a função Hamiltoniana corresponde exatamente à função que descreve a energia total do sistema.

2.5 A Natureza Temporal das Medidas^{1,2,3}

Propriedades mecânicas como energia cinética ou pressão, por exemplo, são grandezas que dependem do estado mecânico em que o sistema se encontra. Com o auxílio das equações de movimento, podemos estudar a evolução temporal de um sistema e, por consequência, calcular o comportamento exato de qualquer uma de suas propriedades mecânicas. Em última instância, todas as propriedades mecânicas de um sistema são funções que dependem, de forma implícita ou explícita, do tempo.

Entretanto, quando usamos uma abordagem experimental, o grau de precisão de nossa descrição de um sistema depende da velocidade com que esse varia o seu estado mecânico no tempo, e também dos instrumentos de medida de que dispomos. Quando a propriedade mecânica que estudamos, varia a uma taxa maior do que a resolução temporal do instrumento utilizado, o resultado da medida necessariamente retrata o comportamento médio da propriedade, durante o

intervalo de tempo em que a medida é realizada. Em outras palavras, o resultado da medida é uma *média temporal* dos valores instantâneos da propriedade.

A idéia acima pode ser estabelecida de uma forma um pouco mais precisa. Se uma propriedade mecânica A é função do estado mecânico do sistema, o seu valor $\langle A \rangle$, observado em uma medida, pode ser expresso como a integral de linha:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} A(q_i, p_i) dt, \quad (5)$$

onde as variáveis do espaço de fases, q_i e p_i , são funções paramétricas do tempo, e os tempos t_1 e t_2 correspondem aos instantes inicial e final da medida, respectivamente. Desta forma, se formos capazes de descrever teoricamente a trajetória de um sistema através de seu espaço de fases, somos automaticamente capazes de calcular o valor esperado para a medida de uma propriedade que dependa da configuração mecânica do sistema.

O fato é que, muitas vezes, conhecemos o funcionamento do mundo natural através dos valores temporais médios das propriedades que estudamos. Isso parece particularmente verdadeiro quando estamos interessados em fenômenos relacionados diretamente à natureza microscópica da matéria, nos quais as escalas de tempo envolvidas são bastante diminutas.

Além da resolução temporal dos experimentos, outro fator contribui para que, salvo raras exceções, medidas físicas de propriedades microscópicas representem o comportamento médio do sistema. A natureza macroscópica de uma amostra, ou de partes dela, que contribuem em uma medida experimental, faz com que sempre sondemos, simultaneamente, um conjunto de sistemas distribuídos em vários estados mecânicos, o que induz a noção Boltzmaniana de *ensemble*, apresentada a seguir.

2.6 Ensembles

Como vimos, tanto as equações de movimento de Lagrange quanto as de Hamilton são capazes de descrever a evolução temporal de um sistema mecânico.

Além disso, vimos que podemos utilizar a *trajetória mecânica* de um sistema para calcular suas propriedades sob a forma de médias temporais. Entretanto, para que possamos proceder dessa maneira, é preciso que a *configuração inicial* do sistema seja especificada de maneira suficientemente completa. No caso de um sistema com n graus de liberdade, devem ser especificadas, no mínimo, $2n$ condições iniciais, como as posições e velocidades de todos os corpos que compõe o sistema, por exemplo.

Porém, em muitos casos, as informações de que dispomos a respeito de um sistema são insuficientes para que possamos especificar satisfatoriamente um conjunto de condições iniciais. Nesses casos, a abordagem possível consiste em observar o comportamento de um *ensemble*, que nada mais é do que *um conjunto de sistemas similares e independentes*, distribuídos por diversos estados mecânicos distintos. Por serem independentes, cada um desses sistemas deve evoluir de uma maneira própria, e isso nos permite inferir ao ensemble um comportamento médio, ou mais provável. Em um ensemble, cada sistema corresponde a uma amostra independente, e assim a sua confiabilidade é tanto maior quanto o número de sistemas que o compõem.

Cabe ressaltar que é possível construir um ensemble de virtualmente qualquer coisa que se deseje estudar, não só de objetos físicos reais como conjuntos de moléculas, por exemplo. Quando desejamos estudar a evolução temporal de alguma propriedade de um sistema mecânico, podemos, ao menos em princípio, criar um *ensemble de trajetórias* desse sistema mecânico, e a partir disso estimar o comportamento médio da propriedade que nos interessa.

2.7 Densidade de Distribuições e Médias Sobre Ensembles

Cada um dos sistemas que compõem um ensemble pode ter seu estado mecânico especificado em qualquer instante pela posição do ponto que o representa em um espaço de fases adequado. Então, ao projetarmos sobre o mesmo espaço os pontos que representam o estado mecânico de todos os componentes de um ensemble, o resultado será uma *nuvem de pontos representativos* que caracteriza o estado do ensemble como um todo. Se o número

de pontos significativos for suficientemente grande, podemos representar a sua distribuição por uma *função densidade de pontos do espaço de fases* :

$$\rho(q, p, t),$$

podendo o número total de sistemas no ensemble ser expresso como a integral dessa função :

$$N = \int \dots \int \rho(\{q_i\}, \{p_i\}, t) \prod_i dq_i dp_i ,$$

ou

$$N = \int \dots \int \rho(q, p, t) dq dp$$

A função $\rho(q, p, t)$ pode ser interpretada como a densidade de probabilidade de um sistema específico se encontrar em um determinado estado mecânico caracterizado pelas coordenadas q e p . Dessa forma, qualquer propriedade A que seja função do estado mecânico de um sistema, pode ter seu valor médio, esperado em uma medida, calculado como sendo:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \int \dots \int A(q, p) \rho(q, p, t) dq dp , \quad (6)$$

onde o valor médio $\langle A \rangle$, calculado como na igualdade acima, é chamado de uma *média sobre um ensemble*.

2.8 Teorema de Liouville^{1,2,4}

Uma média sobre um ensemble deve, em princípio, corresponder ao valor médio temporal de uma propriedade, que foi por sua vez definido através da equação (5). Entretanto, isso só pode ser verdade se a função $\rho(q_i, p_i, t)$ permanecer constante no tempo.

Se por um lado, a variação temporal na densidade de pontos, em um volume ω do espaço de fases, pode ser expressa como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho(q_i, p_i, t) dq_i dp_i, \quad (7)$$

por outro, o fluxo de pontos representativos através de uma superfície σ , que determina os limites do volume ω , é descrito pela integral de linha:

$$\int_{\sigma} \rho(q_i, p_i, t) [\bar{\mathbf{v}}(q_i, p_i) \cdot \bar{\mathbf{n}}(q_i, p_i, t)] d\sigma, \quad (8)$$

onde $\bar{\mathbf{v}}$ é o campo vetorial que define com que velocidade um ponto representativo varia sua posição no espaço de fases, e $\bar{\mathbf{n}}$ é um campo de vetores unitários normais à superfície σ .

Do teorema de Gauss, podemos rescrever (8) como:

$$\int_{\omega} \nabla \cdot \bar{\xi}(q_i, p_i, t) dq_i dp_i, \quad (9)$$

onde

$$\bar{\xi}(q_i, p_i, t) = \rho(q_i, p_i, t) [\bar{\mathbf{v}}(q_i, p_i) \cdot \bar{\mathbf{n}}(q_i, p_i, t)].$$

Assim sendo, podemos escrever a igualdade :

$$\int_{\omega} \nabla \cdot \bar{\xi}(q_i, p_i, t) dq_i dp_i = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho(q_i, p_i, t) dq_i dp_i \quad (10)$$

Ao restringirmos todo o volume ω a apenas um único ponto no espaço de fases, podemos rescrever a equação (10) como:

$$\nabla \cdot \bar{\xi}(q_i, p_i, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \rho(q_i, p_i, t). \quad (11)$$

Resolvendo o divergente em (11), temos que:

$$\sum_i \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \rho(q_i, p_i, t) \dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i} \rho(q_i, p_i, t) \dot{p}_i \right) = - \frac{\partial}{\partial t} \rho(q_i, p_i, t) , \quad (12)$$

de onde, se desenvolvermos o primeiro termo, chegamos à forma :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(q_i, p_i, t) + \sum_i \left(\frac{\partial \rho(q_i, p_i, t)}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho(q_i, p_i, t)}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \sum_i \rho(q_i, p_i, t) \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (13)$$

Em (13), onde o último termo é nulo, em consequência das equações de movimento de Hamilton:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial q_i \partial p_i} \equiv \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial p_i \partial q_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} ,$$

e assim sendo, a soma que resta da equação (13) corresponde justamente ao diferencial total da função $\rho(q_i, p_i, t)$ com relação ao tempo, ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(q_i, p_i, t) + \sum_i \left(\frac{\partial \rho(q_i, p_i, t)}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho(q_i, p_i, t)}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 , \quad (14)$$

ou simplesmente :

$$\frac{d \rho(q_i, p_i, t)}{dt} = 0$$

A importância da equação (14) vem do fato dela estabelecer que, a cada ponto do espaço de fases, a variação da função $\rho(q_i, p_i, t)$ com relação ao tempo é nula, assegurando portanto que as médias obtidas sobre o comportamento de ensembles, definidas pela equação (6), de fato correspondem às médias temporais definidas através da equação (5) para um sistema em equilíbrio estatístico.

2.9 Ensemble Canônico e Ensemble Microcanônico²

Embora tenhamos demonstrado o teorema de Liouville, nada ainda foi falado a respeito da forma da função $\rho(q, p, t)$. Na verdade, a natureza de um ensemble é completamente determinada pela forma que essa função assume, pois é ela que delimita a região do espaço de fases pelo qual os pontos representativos podem transitar. Existem diversas possibilidades de definir um ensemble, sendo que entre elas, duas tem particular interesse para esse trabalho e, portanto, serão brevemente descritas.

O *ensemble microcanônico* tem como característica o fato de manter sempre constantes: o *número de corpos*, o *volume* e a *energia total* de cada sistema que o compõe. Por essa razão, esse ensemble é também conhecido como NVE.

Definido um valor de energia E para um ensemble microcanônico, a forma da função $\rho(q, p, t)$ que o caracteriza é dada por:

$$\rho(q, p, t) = \text{constante} \quad \text{quando} \quad E \leq E(q, p) \leq E + \delta E \quad \text{e}$$

$$\rho(q, p, t) = 0 \quad \text{quando } E(q, p) \text{ está fora da faixa de energia especificada,}$$

onde δE representa um desvio infinitesimal do valor de E . Dessa forma, a região do espaço de fases que pode ser percorrida por pontos representativos corresponde a uma *casca*, ou a uma superfície formada pelos estados mecânicos de mesma energia.

Já o *ensemble canônico* é caracterizado por serem sempre constantes : o número de corpos, o volume e a *temperatura* de cada sistema que o compõe, o que faz com que seja também conhecido como ensemble NVT. A forma desse tipo de distribuição no espaço de fases pode ser escrita como:

$$\rho = N e^{\frac{\psi - E}{\theta}},$$

onde N é o número total de sistemas no ensemble e, tanto ψ quanto θ , parâmetros com dimensão de energia, sendo que θ mantém relação com a temperatura absoluta do sistema. Dessa forma, a distribuição de estados nesse ensemble

funciona como se cada sistema estivesse imerso em um reservatório térmico que regula sua temperatura.

2.10 Conexão com a Termodinâmica

A forma que $\rho(q, p, t)$ assume está relacionada com o tipo de restrições físicas impostas ao sistema, pois essa é a função que expressa quais são os estados mecânicos, ou *Microestados*, acessíveis ao mesmo. Cada ponto no espaço de fases de um sistema corresponde a um único Microestado, que pode ser permitido, caso o valor de $\rho(q, p, t)$ seja não nulo em suas coordenadas, ou proibido, se $\rho(q, p, t)$ for nula em suas coordenadas.

Como vimos antes, os sistemas mecânicos evoluem no tempo e têm a sua configuração mecânica alterada a cada instante, em consequência da movimentação dos corpos e das interações nas quais estes estão envolvidos. Sabemos também que podemos, em princípio, calcular as propriedades macroscópicas de um sistema observando a sua trajetória pelo espaço de fases ou gerando um ensemble de configurações que respeitem os vínculos do sistema. Seja qual for o caso, o estado macroscópico de um sistema, ou o seu *Macroestado*, deve ser compreendido como o reflexo do seu comportamento *microfísico* médio, ou ainda como o resultado das rápidas transições que ocorrem entre os Microestados permitidos.

De fato, a maioria das grandezas que caracterizam um Macroestado (como a sua energia total ou pressão, por exemplo) já era bem compreendida em termos da microfísica do sistema mesmo antes do desenvolvimento da Mecânica Estatística, sendo o caso da Entropia uma notável exceção a essa regra. A Entropia foi introduzida na termodinâmica de uma maneira bastante abstrata, como uma função variacional utilizada para determinar estados de equilíbrio através de um princípio matemático de extremos. No formalismo resultante de tal procedimento, a própria Entropia apareceu como uma grandeza extensiva, juntamente com a energia, volume, número de mols e etc...Curiosamente, de todas essas grandezas extensivas, ela, a Entropia, era a única que não possuía uma interpretação mecânica clara e fundamental. Hoje, pode-se considerar o surgimento de tal interpretação como uma das maiores vitórias da Mecânica Estatística, pois isso possibilitou a compreensão plena da termodinâmica a partir de idéias mecânicas fundamentais.

2.10.1 Interpretação da Entropia

Sabemos que um gás diluído ocupa o volume de seu container, ou recipiente, de maneira uniforme, sem que haja gradientes de densidade no equilíbrio, e a termodinâmica nos fala que isso ocorre porque dessa forma a entropia é a máxima possível dentro das fronteiras estabelecidas para o sistema. Observemos agora esse fato sobre um ponto de vista microscópico.

Usando uma aproximação grosseira, podemos pensar no volume que contém um gás como sendo uma coleção de pequenas “gavetas”, com espaço suficiente para alocar uma única molécula. Essas “gavetas” corresponderiam a “unidades de alocação” em que as moléculas poderiam se situar dentro do container, ou ainda a uma “possibilidade de localização” de moléculas. Dessa forma, se um sistema gasoso é composto por N partículas, o número de configurações possíveis, para que se arranjem essas partículas no espaço, e dado pela fórmula:

$$A_{MN} = \frac{M!}{(M - N)!},$$

onde M é o número de unidades de alocação de que o gás dispõe para ocupar. Nota-se que, se o gás se distribui uniformemente pelo container, todas as unidades de alocação estão disponíveis e que, portanto, o valor de M é o máximo possível. Claramente, o mesmo não ocorre se o gás se concentrar em uma dada região do container. Observando a relação acima, é fácil perceber que A_{MN} aumenta com o valor de M e que, portanto, o número de arranjos possíveis para nosso sistema será tão maior quanto o volume real ocupado pelo gás. Da definição de A_{MN} , perceberemos que quando esse sistema hipotético se encontra no estado de equilíbrio (i.e. ocupando todo o volume do container) o valor de A_{MN} será o máximo dentro das fronteiras estabelecidas para o sistema.

É importante perceber que A_{MN} mantém uma correspondência clara com o número de microestados possíveis ao sistema, uma vez que essa grandeza sobrepõe-se justamente à região permitida do subespaço das posições no espaço de fases do sistema. Assumindo tal correspondência, fica claro que o sistema no equilíbrio se encontra na situação que maximiza a região permitida do seu espaço de fases, fazendo com que, portanto, o número de microestados acessíveis seja o

máximo possível. Em outras palavras, o estado macroscópico de equilíbrio de um sistema corresponde àquele que, de todos aqueles que respeitam as fronteiras físicas a ele impostas, comporta o maior número de microestados possível.

A existência de uma relação entre Entropia e o número de Microestados permitidos ao sistema é evidente a esse ponto. Entretanto, essa correspondência não pode se dar de forma direta. A dificuldade surge quando lembramos que a Entropia aparece como uma grandeza extensiva, computada sempre em termos de somas, e que o número de Microestados de um sistema, por sua vez, deve ser expressa em termos de um produtório.

Para ilustrar o parágrafo acima cabe um exemplo simples: Se um sistema é composto por duas partes isoladas, então a sua entropia será justamente a soma das entropias dessas partes. Já o número de microestados possíveis no sistema completo deve ter ser calculado, aplicando-se o princípio fundamental da contagem, como o produto do número de microestados acessíveis em cada uma das partes.

Tendo essa diferença em vista e com objetivo de solucionar o impasse, Boltzmann propôs que a entropia absoluta de um sistema deveria ser calculada através da expressão:

$$S = k_B \ln \Omega$$

onde S é a entropia do sistema, Ω é o número de microestados permitidos e k_B é a constante de proporcionalidade que determina a escala de S , conhecida como constante de Boltzmann.

A relação acima, conhecida como equação de Boltzmann, foi postulada tendo em mente um sistema contido sob condições adiabáticas, e por esse motivo o cômputo da entropia é feito em termos de Ω . Tal procedimento equivale a fixar um macroestado mecânico específico (i. e. com energia, volume e número de corpos constantes) e a partir disso contar o número de microestados compatíveis com tal configuração, ou ainda, a gerar um ensemble microcanônico de configurações.

Se as fronteiras adiabáticas são removidas, as flutuações na energia do sistema devem ser levadas em consideração e, portanto, a sua entropia não pode ser calcula simplesmente contando o número de microestados compatíveis com

um dado valor de energia total. Nesse caso, todas as possibilidades de energia total do sistema devem ser levadas em consideração e a entropia absoluta deve ser computada através de uma variante da equação de Boltzman

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right),$$

onde Q é a chamada função de partição canônica:

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V)/k_B T},$$

no caso de sistemas com estados discretos de energia, ou ainda:

$$Q(N, V, T) = \int e^{-E(N, V)/k_B T} dE,$$

na forma integral para sistemas onde a energia é uma variável contínua. No caso de existirem estados degenerados de energia a função de partição canônica deve conter um termo que expresse a multiplicidade dos mesmos, sendo então escrita sob a forma:

$$Q(N, V, T) = \int \Omega(N, V, E) e^{-E(N, V)/k_B T} dE.$$

Nessa última representação, fica claro que a representação canônica é, de certa forma, uma extensão natural da representação microcanônica, pois contém em sua função de partição a função Ω . O termo exponencial, por sua vez, está relacionado com a função conhecida como distribuição de Boltzmann:

$$P_i = C e^{-E_i/k_B T},$$

e expressa a probabilidade de existência de um estado de energia E_i a uma temperatura T , dado que C é uma constante. A origem dessa distribuição, na qual a temperatura do sistema aparece como um fator que pondera a probabilidade de cada estado em função de sua energia, será explorada a partir de agora.

2.10.2 – A Distribuição de Boltzmann

A distribuição de Boltzmann aparece naturalmente no desenvolvimento do formalismo canônico da mecânica estatística. Considere um ensemble cujos componentes tenham o mesmo volume e número de moléculas, contidas sob paredes rígidas, impermeáveis e diatérmicas. Além disso, considere que esse ensemble esteja contido em um reservatório térmico de forma que seus componentes se mantenham em equilíbrio térmico com o meio que os rodeia e que tal reservatório seja limitado por fronteiras adiabáticas, mantendo-se isolado do resto do universo. Ao fixarmos Volume, Número de Moléculas e Temperatura dos componentes do ensemble, fica claro que estamos interessados em construir um ensemble do tipo canônico, ou NVT. Entretanto, nossa construção desse ensemble tem uma particularidade interessante: Se o reservatório térmico está isolado do resto do universo, então a energia total nele contida deve ser constante no tempo. Em outras palavras, as paredes diatérmicas dos componentes do ensemble permitem que estes troquem calor entre si livremente, fazendo com que suas energias flutuem constantemente, entretanto, estando o ensemble isolado do restante do universo, a soma das energias de seus componentes permanece necessariamente constante, o que pode ser expresso através de uma equação de vínculo:

$$E_T = \sum_i n_i E_i, \quad (15)$$

onde E_T é a energia total do ensemble e n_i representa o número componentes do ensemble que possuem energia E_i . Por sua vez, as restrições de paredes impermeáveis e de que o número de moléculas contidas em um objeto do ensemble seja igual em todos eles, implicam em que a soma dos *números de ocupação* n_i seja também constante, o que pode ser expresso pela equação:

$$N_T = \sum_i n_i. \quad (16)$$

De maneira semelhante ao que acontece no ensemble microcanônico, a distribuição de estados mais provável é aquela que apresenta o maior número de possibilidades dentre aquelas que respeitam os vínculos impostos ao sistema. Posto desta forma, o problema de encontrar tal distribuição de estados corresponde ao de maximizar o número de arranjos W , de N_T objetos distinguíveis do ensemble, em i possíveis estados de energia E_i , sujeitando essa maximização

aos vínculos (15) e (16). Isso pode ser matematicamente sumarizado da seguinte forma: Sendo a distribuição de estados no ensemble dada por:

$$W = \frac{N_T!}{\prod_i n_i!},$$

a maximização de W sujeita aos vínculos (15) e (16) é definida pela expressão:

$$\sum_j \frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{N_T!}{\prod_i n_i!} - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i E_i \right) = 0 \quad (17)$$

onde α e β são parâmetros variacionais conhecidos como multiplicadores indeterminados de Lagrange, que permitem que as variáveis n_i sejam tratadas como se fossem independentes.

O número de componentes no ensemble considerado pode ser, ao menos em teoria, tão grande quanto arbitrariamente desejarmos. Por esse motivo, torna-se conveniente maximizar, ao invés de W , o seu logaritmo natural $\ln(W)$, que possui máximo no exato mesmo ponto de suas coordenadas $\{n_i\}$, apresentando a vantagem de permitir um tratamento mais claro dos termos em fatorial na definição de W , através da bem conhecida aproximação de Stirling:

$$\lim_{A \rightarrow \infty} [\ln(A!) = A \ln(A) - A]$$

Substituindo W por $\ln(W)$ em (17) e aplicando a aproximação de Stirling para os termos em fatorial, (17) passa a ser escrita como:

$$\sum_j \frac{\partial}{\partial n_j} \left(N_T \ln(N_T) - N_T - \sum_h (n_h \ln(n_h) - n_h) - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i E_i \right) = 0,$$

ou, desenvolvendo os termos:

$$\sum_j \frac{\partial}{\partial n_j} \left(N_T \ln(N_T) - \sum_h n_h \ln(n_h) - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i E_i \right) = 0.$$

Resolvendo então a derivada parcial para cada termo na equação acima, chegamos finalmente a um conjunto de i expressões de forma:

$$-\ln(n_i) - 1 - \alpha - \beta E_i = 0,$$

ou ainda, chamando $\alpha' = (-1 - \alpha)$:

$$\ln(n_i) = -\alpha' - \beta E_i,$$

o que é completamente equivalente ao conjunto de i equação do tipo:

$$n_i = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_i},$$

de onde podemos concluir que:

$$N_i = \sum_i n_i = e^{-\alpha'} \sum_i e^{-\beta E_i}.$$

Relacionando essas duas últimas expressões, obtemos a probabilidade P_j de ocorrência de um estado de n_j de energia E_j :

$$P_j = \frac{n_j}{N_i} = \frac{e^{-\alpha'} e^{-\beta E_j}}{e^{-\alpha'} \sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}.$$

Por analogia, já é possível perceber que o termo $\sum_i e^{-\beta E_i}$ corresponde a função de partição canônica citada no item anterior. Entretanto, embora já sejamos capazes de calcular a probabilidade de ocorrência de um estado em função de sua energia, a conexão do ensemble canônico com a termodinâmica é feito através da determinação do multiplicador de Lagrange β .

Se estamos aptos a calcular a probabilidade relativa de ocupação de um determinado estado de energia, então estamos imediatamente aptos a calcular o valor médio de qualquer propriedade mecânica média do sistema. A energia média do sistema, por exemplo, pode ser calculada através da equação:

$$\bar{E} = \bar{E}(N, V, \beta) = \frac{\sum_j E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}}, \quad (18)$$

e a pressão como :

$$\bar{p} = \sum_j p_j \mathbf{P}_j = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}}, \quad (19)$$

pois da termodinâmica conhece a relação:

$$p_j = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_N.$$

Se derivarmos a equação (18) com relação ao volume, mantendo constante o número de partículas e o parâmetro β , obtemos automaticamente a expressão:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{N, \beta} = -\bar{p} + \beta \overline{E p} - \beta \bar{E} \bar{p}, \quad (20)$$

onde :

$$\overline{E p} = \frac{\sum_j p_j E_j e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}} = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N E_j e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}},$$

e :

$$\bar{E}\bar{p} = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_i e^{-\beta E_i(N,V)}} \cdot \frac{\sum_j p_j e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_i e^{-\beta E_i(N,V)}}.$$

Da mesma forma, podemos derivar (19) com relação ao parâmetro β para obter:

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \bar{E}\bar{p} - \bar{E}p. \quad (21)$$

Somando as equações (20) e (21), obtemos:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{N,\beta} + \beta \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta} \right)_{N,V} = -\bar{p}.$$

Finalmente, comparamos essa ultima equação com uma bem conhecida da termodinâmica clássica:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,T} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{N,V} = -p,$$

ou, em outra forma mais conveniente:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial 1/T} \right)_{N,V} = -p.$$

De onde é fácil perceber que o parâmetro β é proporcional ao inverso da temperatura do sistema:

$$\beta \propto \frac{1}{T}$$

ou

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

onde, de fato, a constante k aparece como sendo a constante de Boltzman k_b .

A partir da identificação do parâmetro β e da definição da função de partição canônica, torna-se possível a derivação de diversas relações termodinâmicas embasadas no comportamento estatístico de ensembles dos mais variados tipos, incluindo os aqui citados canônico e microcanônico. De qualquer forma, tais relações não serão demonstradas ou citadas aqui, pois isso fugiria completamente do objetivo desse capítulo. As referências citadas com certeza podem suprir completamente a curiosidade do leitor a esse respeito.

A finalidade de demonstrar o desenvolvimento do formalismo canônico da Mecânica Estatística, bem como de sua ligação com a termodinâmica através da distribuição de Boltzmann, era ilustrar o fato de que hoje dispomos das ferramentas necessárias para compreender o mundo macroscópico em termos de sua microfísica e de transmitir algumas das idéias fundamentais da mecânica estatística. Os trabalhos de Boltzmann e Gibbs, assim como de vários outros, nos mostraram que a nossa percepção do mundo físico pode ser bem mais detalhada e precisa a partir do ponto em que a ponte entre os universos macro e microscópico é estabelecido através da mecânica estatística.

Infelizmente, quando os modelos microscópicos utilizados se tornam mais complexos, fica impossível encontrar exata da função de partição do sistema, e assim sendo, torna-se impossível calcular as propriedades termodinâmicas a partir do formalismo mecânico. Para fins de estudar sistemas mais complexos, cujos modelos são mais elaborados e realistas, outra forma de pensamento é necessária. E é sobre essa outra forma de pensamento, a simulação computacional, que trata o próximo capítulo desse trabalho. Entretanto, deve sempre se ter em mente que o tipo de idéia fundamental por trás da simulação computacional é exatamente aquilo que foi discutido neste capítulo, e que, como será fácil perceber, várias das aproximações freqüentemente usadas em simulação são fortemente embasadas nas aproximações utilizadas por Boltzman, Gibbs e seus contemporâneos nos primórdios da mecânica estatística.

Referências

- 1 - H. Goldstein, *Classical Mechanics* , Segunda edição, Addison-Wesley (1980)
- 2 - R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Dover (1979)
- 3 - D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books (1976)
- 4 - R. K. Patria, *Statistical Mechanics*, Pergamon Press (1972)
- 5 - H. B. Callen, *Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons (1985)

Capítulo 3

Simulação Computacional de Dinâmica Molecular de Líquidos

Historicamente, os cientistas tem recorrido a modelos aproximados, dentro do que cada estado de agregação da matéria admite, para descrever teoricamente o comportamento físico do meio microscópico. O modelo de gases ideais foi empregado no passado para derivar as equações da teoria cinética dos gases, e modelos idealizados de sólidos cristalinos foram utilizados para compreender o comportamento físico desses sistemas, como no modelo de calor específico de Einstein de 1907, por exemplo¹. Em ambos os casos, os argumentos da Mecânica Estatística e a representação da realidade física através de um Hamiltoniano simplificado, sem a presença dos "incômodos" termos de interações cruzadas, permitiu abordagens analíticas valiosas, que em muito contribuíram ao nosso entendimento a respeito da estrutura da matéria. Entretanto, alguns sistemas admitem simplificações bem mais modestas do que as presentes nos modelos de gás ideal e cristal perfeito.

A fase líquida, por exemplo, não admite que sejam ignoradas as interações intermoleculares, como ocorre no modelo de gás ideal, pois justamente essas interações são responsáveis pela coesão entre as moléculas. Por outro lado, a natureza fluida dos líquidos e sua inerente ausência de simetria ou periodicidade

especial impedem que as posições atômicas sejam restringidas artificialmente, por meio potenciais individuais, como em modelos de cristal perfeito. O estado líquido equívale a um sistema essencialmente de muitos corpos, no qual, todos os graus de liberdade referentes aos movimentos moleculares devem ser tratados explicitamente.

Por ser um sistema de muitos corpos, as equações de movimento para as partículas que compõem um líquido não possuem solução analítica. Em função disso, o estudo de tais sistemas fica condicionado ao desenvolvimento de metodologias alternativas, que nos permitam criar um ensemble adequado e acompanhar a evolução dos seus componentes. Uma alternativa interessante é a utilização do método de *simulação de Dinâmica Molecular*, que consistem em resolver numericamente as equações de movimento de um sistema, e assim gerar *trajetórias* aproximadas para cada uma das partículas que o compõem, dando origem a um *ensemble de configurações mecânicas* a partir do qual se calculam as propriedades termodinâmicas de interesse. Para que isso seja possível, o uso de algumas aproximações é inevitável, porém a essência delas é notavelmente diferente daquelas convencionais. Como veremos, em simulação computacional não é o sistema físico o alvo das aproximações mais severas, mas sim a própria mecânica.

3.1 O Algoritmo de Verlet^{1,2}

A resolução numérica das equações de movimento consiste em substituir um conjunto de equações diferenciais por um conjunto de equações de diferença finita, onde as forças que agem sobre os corpos se mantêm constantes por intervalos de tempo pré-estabelecidos δt , conhecido pelo nome de *passo de simulação*. Assim sendo, a integração numérica das equações de movimento é uma forma de estudar sistemas moleculares através de uma descrição *mecânica aproximada*, onde a extensão do intervalo δt determina a precisão da trajetória e também o intervalo de *tempo* do qual o sistema dispõe para evoluir, dentro de um determinado tempo de processamento computacional. Se por um lado, passos de simulação menores resultam em trajetórias mais próximas daquelas de um sistema físico real, por outro, passos de simulação maiores diminuem o custo computacional de um estudo. De qualquer forma, a relação entre a confiabilidade das trajetórias e o custo computacional deve ponderar a escolha da extensão dos passos de simulação adequados.

Normalmente, o sistema de coordenadas Cartesianas é a opção de escolha para simulações de dinâmica molecular, e assim sendo, as equações Lagrangianas de movimento se resumem àquelas da mecânica de Newton. Para resolver esse conjunto de equações, o algoritmo de Verlet é provavelmente o mais popular entre os integradores numéricos disponíveis, principalmente em virtude da facilidade de sua programação associada a excelentes propriedades de conservação de energia, o que permite a utilização de passos de simulação relativamente largos. Na versão utilizada nesse trabalho, conhecida como *Verlet Velocity Algorithm* (Figura 4), a integração das equações de Newton é realizada em duas etapas distintas, onde apenas três variáveis precisam ser armazenadas na memória do computador: posição $\mathbf{r}(t)$, velocidade $\mathbf{v}(t)$ e aceleração $\mathbf{a}(t)$.

A partir de um determinado estado mecânico, conhecendo as forças resultantes ou acelerações sobre as partículas, a primeira etapa do procedimento de integração consiste na atualização das posições de todos os corpos do sistema, que ocorre segundo a equação:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \cdot \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \cdot \mathbf{a}(t) \quad .$$

Essa equação corresponde a uma expansão em série de Taylor, truncada no termo quadrático, para a função $\mathbf{r}(t)$ ao redor do instante t . Em seguida são calculadas velocidades de "meio passo" para cada sítio, seguindo a fórmula:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t \cdot \mathbf{a}(t) \quad .$$

O passo seguinte consiste em calcular as forças, e consequentemente as acelerações, no tempo $(t + \delta t)$ e em seguida completar a atualização das velocidades :

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) + \frac{1}{2} \delta t \cdot \mathbf{a}(t + \delta t) \quad .$$

A atualização das velocidades realizada em dois passos é feita como uma forma de simular a alteração das acelerações durante o curso do movimento das partículas. Feita dessa forma, a aceleração durante o movimento corresponde a uma média das acelerações no início e no final do passo de simulação.

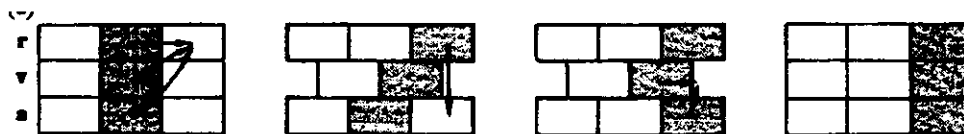


Figura 4 – Esquema gráfico do *Verlet Velocity Algorithm*

Ao final de cada passo, a energia cinética do sistema está disponível e a energia potencial foi calculada durante o cálculo das forças.

3.2 Condições Periódicas de Contorno^{1,2,3}

Simulações computacionais são normalmente executadas sobre um número restrito de moléculas, devido às limitações sobre a capacidade de armazenamento em memória e também sobre a velocidade de processamento matemático. Quando se está interessado em simular sistemas naturalmente pequenos, como o interior de misturas ou aglomerados ("clusters") por exemplo, a simulação do sistema é direta. Entretanto, não é possível prever corretamente o comportamento de moléculas localizadas no seio de um líquido a partir de um pequeno número de moléculas, confinadas em uma *caixa de simulação* suspensa no vácuo. Para que uma caixa de simulação, contendo apenas um pequeno número de moléculas, possa ser considerado como uma amostra representativa de um sistema líquido no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), deve-se utilizar alguma metodologia que atenue os efeitos de fronteira que atuam sobre as moléculas próximas aos seus limites.

Neste trabalho, a metodologia escolhida foi o uso de Condições Periódicas de Contorno (CPC). Em um sistema onde CPC são impostas, a caixa de simulação corresponde a uma *célula unitária* de uma rede infinita de réplicas. Em cada uma das réplicas, as imagens das moléculas se movimentam da mesma forma que as moléculas presentes na caixa de simulação. É claro que, para que não sejam gerados artefatos de simulação em virtude da periodicidade do sistema, a caixa de simulação deve ser suficientemente grande, sendo que esse limite depende de que tipo de sistema está sendo simulado. Uma característica importante é que, em um sistema com CPC, não existem barreiras reais na caixa de simulação. Se uma molécula abandona a caixa, imediatamente a sua imagem entra na caixa pelo lado oposto. A figura 5 ilustra uma versão bidimensional de um sistema com CPC.

Em simulação de sistemas interfaciais, o uso de CPC em todas as direções da caixa de simulação acarreta em um problema: ele implica na formação de um número infinito de interfaces. Em função disso, a caixa de simulação deve ser suficientemente extensa, para que uma interface não exerça influência sobre o comportamento de uma outra adjacente à ela. Em alguns estudos existentes na literatura, condições periódicas de contorno não são utilizadas ao longo do eixo Z, convencionalmente definido como perpendicular ao plano médio da interface. Tal procedimento permite que caixas de simulação menores sejam utilizadas e que, portanto, o custo computacional do estudo seja um pouco reduzido. Em nossos estudos, o tempo necessário à adaptação dos programas de MD seria maior do que o tempo de processamento economizado, caso esse procedimento fosse adotado. Além disso, a remoção das condições de contorno em uma das direções implica na formação de interfaces líquido/vapor que exercem tanta influência sobre a simulação quanto a presença de outra interface líquida, não havendo portanto, nenhuma justificativa física para que fossem abandonadas as imagens periódicas na direção Z. Dessa forma, optou-se pela utilização de uma caixa de simulação alongada em uma das direções, como é perceptível na figura 1.

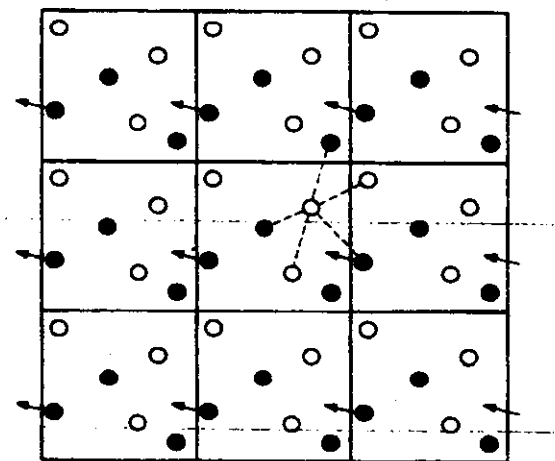


Figura 5 – Um caso do uso de Condições Periódicas de Contorno em um sistema Bidimensional

3.3 Convenção de Imagem Mínima

Em um sistema com CPC, o cálculo da força resultante que atua sobre uma molécula, deveria corresponder a soma das forças aplicadas por todas as outras espécies presentes na caixa de simulação, e também por todas as suas imagens periódicas. Claramente, isso levaria a uma somatória infinita.

Para contornar esse problema, separam-se as interações intermoleculares em dois grupos distintos: as interações de curto alcance e as de longo alcance. No que diz respeito às forças de curto alcance, não é necessário que todas as imagens periódicas sejam incluídas no cálculo da resultante, basta levar em consideração apenas a própria caixa de simulação, desde que suas dimensões sejam suficientemente grandes de tal forma que as contribuições de interações de curto alcance, provenientes de moléculas mais distantes, sejam desprezíveis. Entretanto, isso não é feito de maneira direta, pois se assim fosse, voltariamos a enfrentar os problemas de fronteira, mencionados no item anterior. Ao invés disso, utilizam-se caixas de simulação imaginárias, ou *imagens mínimas*, com as mesmas dimensões da caixa de simulação original. Quando pretendemos calcular as forças de curto alcance sobre uma molécula, centramos sobre ela uma imagem mínima, que por sua vez contém apenas uma imagem, seja "real" ou fruto das CPC, de cada uma das moléculas do sistema. Assim, as forças de curto alcance podem ser calculadas sem que haja influência das fronteiras da caixa de simulação. A natureza da convenção de imagem mínima pode ser melhor compreendida através de uma demonstração gráfica, apresentada na figura 6

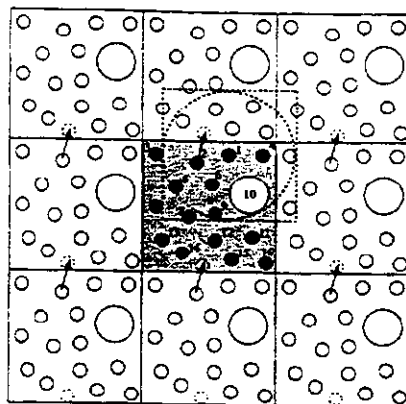


Figura 6 – Demonstração Gráfica da Convenção de Imagem Mínima. O quadrado traçado em linha pontilhada corresponde a uma imagem mínima da caixa de simulação

3.4 Modelos

De maneira geral, podemos dizer que modelo que representa uma molécula é dado pelo conjunto de interações dela com as outras que compõe o sistema, bem como das suas interações intramoleculares. Em nossos estudos, podemos expressar o Hamiltoniana de cada sistema de moléculas na caixa de simulação como:

$$H = T + V = T + V^{LJ} + V^{el} + V^{vib},$$

onde T é a energia cinética do sistema, que depende do quadrado das velocidades de cada sítio, e V a função energia potencial do sistema. A forma de cada um dos termos que formam a função V será especificada adiante.

Cada um dos termos de energia potencial mantém dependência com uma série de parâmetros que acabam por especificar a forma das interações entre os objetos presentes na simulação. A esse conjunto de parâmetros dá-se o nome genérico de campo de forças. Em outras palavras, podemos chamar de campo de forças ao conjunto de interações que juntas especificam a natureza física do sistema que está sendo simulado.

Em geral, os graus de liberdade internos de moléculas como água costumam ser evitados, sendo usuais, ao menos no caso de moléculas pequenas, os modelos de moléculas rígidas. Entretanto, optou-se por modelos moleculares flexíveis porque o uso das trajetórias que incluem a movimentação interna das moléculas fez-se necessário ao cálculo de observáveis espectroscópicos importantes para esse trabalho, em particular do espectro vibracional das moléculas de água.

3.4.1 Potencial de Lennard-Jones

A função V^{LJ} é um potencial semi-empírico conhecido como *Potencial de Lennard-Jones*, que representa as interações de curta distância entre um par de sítios de interação através da forma funcional:

$$V_{ij}^{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right],$$

onde σ e ϵ são dois parâmetros respectivamente relacionados ao raio dos átomos i e j envolvidos na interação, e à profundidade do poço de potencial entre eles, sendo r_{ij} a distância de separação interatômica.

Nesse potencial, quando r_{ij} tende ao infinito, ambos os termos dentro dos colchetes tendem a zero, e o potencial de interação entre os átomos é desprezível. A medida que os átomos tornam-se mais próximos, o termo que está elevado à potência 6 cresce mais rapidamente que o termo elevado a potência 12, o que faz com que o potencial diminua e portanto que haja uma força atrativa entre os átomos i e j . Quando r_{ij} atinge o valor de $2^{1/6}\sigma$ a função atinge um ponto de mínimo. A partir desse ponto, qualquer diminuição em r_{ij} faz com que o termo que depende de r_{ij}^{-12} cresça mais rapidamente do que o que depende de r_{ij}^{-6} , fazendo com que haja um predomínio das forças repulsivas.

O termo em r_{ij}^{-12} no potencial de Lennard-Jones mimetiza a repulsão eletrônica entre corpos que se aproximam em demasia. Já o termo r_{ij}^{-6} , por sua vez, tem suas origens nas *forças de dispersão de London* entre dois átomos.

Quando se deseja calcular o potencial de Lennard-Jones entre átomos de diferentes elementos químicos, os parâmetros σ e ϵ devem ser estabelecidos segundo alguma regra de combinação, sendo as de Lorent-Berthelot, um conjunto dos mais populares:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad \text{e} \quad \sigma_{ij} = \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2}$$

A figura 7 ilustra a forma de um potencial do tipo Lennard-Jones

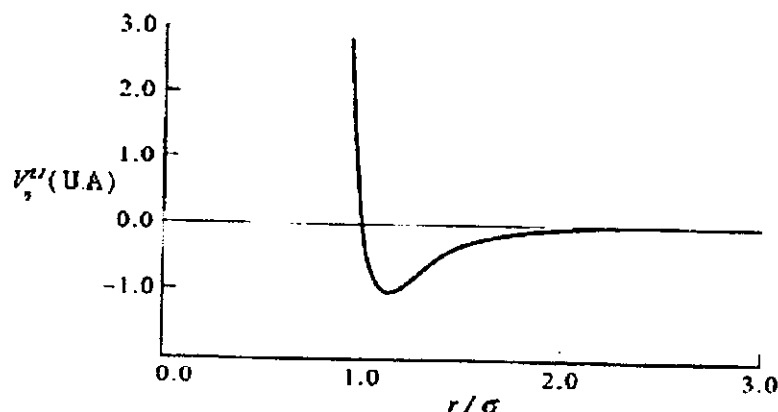


Figura 7 – Forma de um Potencial de Lennard-Jones

Os parâmetros de Lennard-Jones que utilizamos em nossas simulações foram extraídos do campo de forças OPLS-AA⁶⁻¹⁰ (Optimized potentials for Liquid Simulation - All Atom) distribuídos junto com o pacote de simulação molecular TINKER, e estão especificados na Tabela 1

Tabela 1 - Parâmetros de Lennard-Jones utilizados na simulação das interfaces H₂O/CCl₄

Parâmetro de LJ → ↓ espécie	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
Cl	0.2850	3.45
C	0.1	3.41
O	0.1554	3.1656
H	0.0	0.0

3.4.2 Estiramento de Ligação e Deformação Molecular

Os modelos de H₂O e CCl₄ utilizados na simulação são completamente flexíveis (isto é, possuem graus de liberdade internos), e o termo V^{vib} no Hamiltoniano se refere justamente aos potenciais de estiramento de ligação e deformação das geometrias moleculares.

Tanto o estiramento das ligações quando as deformações angulares foram tratados por meio de potenciais harmônicos. No caso dos estiramentos de ligação o potencial usado foi :

$$V^{ligação}(r_{ij}) = k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^{eq})^2,$$

onde k é a constante de força da ligação e r^{eq} é distância de equilíbrio da ligação. A tabela 2 contém os valores dos parâmetros k e r^{eq} para as ligações O-H e C-Cl.

Tabela 2 - Parâmetros de potencial harmônico de ligação

↓ i, j Parâmetro →	k (kcal/mol Å ²)	r ^{eq} (Å)
C, Cl	630.0	1.766
O, H	527.2	1.00

Para as deformações angulares, o potencial usado foi:

$$V^{deformação}(\theta_{ijl}) = k_{ijl} (\theta_{ijl} - \theta_{ijl}^{eq})^2$$

onde k_{ijl} é a constante de força da deformação e θ_{ijl}^{eq} é o angulo de equilíbrio formado pelos vetores $j\vec{i}$ e $j\vec{l}$, cujos valores estão contidos na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de potencial harmônico de deformação molecular

↓ i, j, l Parâmetro →	K _{ijl} (kcal/mol grau ²)	θ _{ijl} ^{eq} (grau)
Cl, C, Cl	49.00	109.50
H, O, H	37.95	109.47

No caso geral de moléculas poli atômicas, existe ainda um termo que representa as interações entre átomos de uma mesma molécula que não estão ligados diretamente ("non-bonded interactions"). Para as moléculas consideradas aqui, esse tipo de potencial intramolecular não é necessário.

3.4.3 Interações de Longa Distância

A maneira mais simples de representar a distribuição eletrônica em uma molécula é através da atribuição de *cargas atômicas pontuais* a cada um dos átomos que a constituem. Assumindo o modelo de cargas pontuais, a energia potencial eletrostática V^{el} corresponde a um potencial Coulombico, definido como:

$$V_{ij}^{el}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

onde q_i é a carga atômica pontual do átomo i e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo. A tabela 4 apresenta os modelos de cargas atômicas utilizados em nossas simulações.

Tabela 4 - Cargas atômicas pontuais utilizadas na simulação das interfaces H₂O/CCl₄

espécie ↓	Carga (<i>e</i>) ↓
Cl	-0.062
C	0.2480
O	-0.82
H	0.41

Como foi dito antes, o cálculo do potencial eletrostático total sobre um sítio de carga deve ser feito como a soma das interações desse sítio com todos os outros presentes na caixa de simulação e também em todas as imagens periódicas do sistema, o que resulta em uma somatória infinita. Como as interações eletrostáticas têm ação de longa distância, as forças que resultam desse potencial não podem ser truncadas abruptamente sem que isso implique em erros significativos.

3.4.3.1 Soma de Ewald

O grupo de procedimentos conhecido como somas de Ewald é uma das principais ferramentas das quais se dispõe para o tratamento das forças de longo alcance em simulações moleculares. Em geral, essas forças são resultantes das interações eletrostáticas entre os sítios de cargas presentes na simulação, e, justamente por agirem em espaços de longo alcance (decaem com r^{-2} apenas), não podem ser simplesmente “cortadas” na dimensão da caixa de simulação.

Dentro de uma simulação, a energia total de interação eletrostática é dada, em princípio, pela função:

$$U_{qq} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \frac{q_i q_j}{|r_{ij} + Ln|},$$

onde q_i é a carga sobre o átomo i , L é o lado da caixa de simulação (estamos admitindo uma caixa cúbica por simplicidade) e n é um inteiro que especifica

qual a imagem da caixa de simulação considerada no cômputo da energia. A prima na soma em n indica que os termos com $i = j$ são ignorados quando $n = 0$ (auto-interação).

A técnica de Ewald consiste em reorganizar essa soma sobre as réplicas em uma soma sobre cascas esféricas concêntricas, assumindo a neutralidade de cargas em cada uma delas. Existem diversas maneiras de desenvolver essa idéia, sendo o resultado dessa reorganização o seguinte:

$$U_{qq} = \sum_{1 \leq i \leq j \leq N_T} q_i q_j \left[\sum_n \frac{\text{erfc}(\alpha |r_{ij} + Ln|)}{(\alpha |r_{ij} + Ln|)} + \frac{1}{\pi L} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{|n|^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 |n|^2}{\alpha^2 L^2} + \frac{2\pi i}{L} n \cdot r_{ij} \right) \right] +$$

$$\frac{1}{2} \left[\sum_{n \neq 0} \left(\frac{\text{erfc}(\alpha L |n|)}{L |n|} + \frac{1}{\pi L |n|^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 |n|^2}{\alpha^2 L^2} \right) \right) - \frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{j=1}^{N_T} q_j^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{j=1}^{N_T} q_j r_j \right|^2 \right]$$

onde $\text{erfc}(x)$ é uma função de erro. A forma re-arranjada contém o parâmetro α que deve ter seu valor determinado visando a maximização de precisão numérica. Esse parâmetro pode ser escolhido de forma que os termos de ordem $\exp(-\alpha^2 L^2)$ sejam desprezíveis, fazendo com que a equação acima possa ser escrita sob a forma simplificada:

$$U_{qq} = \sum_{1 \leq i \leq j \leq N_T} \frac{q_i q_j \text{erfc}(\alpha |r_{ij} + Ln|)}{(|r_{ij}|)}$$

$$- \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{j=1}^{N_T} q_j^2 + \frac{1}{2\pi L} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{|n|^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 |n|^2}{\alpha^2 L^2} \right) \left| \sum_{j=1}^{N_T} \frac{1}{\pi L} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{|n|^2} \exp \left(\frac{2\pi i}{L} n \cdot r_{ij} \right) \right|$$

Na equação acima, os termos no espaço real apresentam convergência rápida, e por esse motivo é possível aplicar um raio de corte relativamente pequeno (da ordem de $L/2$), tornando possível o cálculo do potencial de interação eletrostático. Um valor típico para o parâmetro α é $5/L$ e o valor do raio de corte varia de caso a caso dependendo do sistema simulado.

Em nossas simulações foi usada uma das muitas variações da soma de Ewald original, conhecida como PME (Particle Mesh Ewald)¹⁵ com um raio de corte de 12 Å. Simulações recentes de sistemas similares ao aqui utilizados usaram raios de corte bastante próximos desse valor¹⁶.

3.5 Dinâmica Sujeita a Vínculos

Na prática, quando utilizamos o algoritmo de Verlet para resolver as equações de movimento de um sistema, cada átomo é tratado como se fosse uma partícula independente. Nos casos de modelos moleculares rígidos, os vínculos geométricos de cada molécula são mantidos segundo um conjunto de *forças de vínculo*, introduzidas nas equações de movimento, na forma de um termo separado das forças externas à molécula. Formalmente isso é expresso da seguinte maneira:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial q_i} + \mathbf{G}_i$$

onde $\mathbf{G}_i$ representa o conjunto de forças de vínculo.

$$\mathbf{G}_i = - \sum_k \lambda_k \nabla_i \kappa_k .$$

A somatória em k representa todos os vínculos geométricos que um sítio de simulação experimenta, onde os tensores λ_k são multiplicadores indeterminados de Lagrange e as funções κ_k as equações de vínculo.

Na prática, existem várias maneiras de se implementar esse tipo de consideração. A mais simples delas, é resolver as equações de movimento ignorando as forças de vínculo e depois restabelecê-los através de um procedimento iterativo de relaxação, que corrige as posições atômicas alterando-as na direção dos vínculos, até que esses sejam respeitados dentro de uma margem de tolerância pré-estabelecida. Esse método de relaxação se popularizou através do algoritmo conhecido como SHAKE¹². Nesse trabalho foi usada uma versão alternativa desse algoritmo, conhecida como RATTLE¹³, implementada no pacote computacional TINKER.

3.6 Configuração Inicial e Detalhes de Simulação

A construção da caixa de simulação foi feita com o auxílio de um programa de packing desenvolvido pelo aluno Leandro Martinez, em colaboração com o Prof. José Mário Martinez do Instituto de Matemática, Estatística e

Computação Científica da UNICAMP¹⁴. Esse programa (Packmol) empacota as moléculas na caixa de simulação de forma em que as distâncias interatômicas não possam ser menores do que um valor mínimo arbitrário. Para tanto, uma rotina de otimização é utilizada.

O sistema foi concebido como uma caixa retangular de $24 \times 24 \times 100 \text{ \AA}^3$ contendo 222 moléculas de CCl_4 e 1015 moléculas de H_2O . A opção de se utilizar condições periódicas de contorno nas três direções exige que a caixa de simulação seja alongada no eixo perpendicular ao plano XY (como mostrado na figura 1), Afim de evitar efeitos espúrios oriundos da existência de múltiplas interfaces, conforme discutido anteriormente. Caixas de simulação menores e com formatos cúbicos foram testadas na fase inicial de nossos estudos, apresentando problemas em propriedades estruturais e, portanto, sendo posteriormente descartadas.

Partindo da caixa gerada pelo Packmol, termalizou-se o sistema em ensemble NVT durante um intervalo de tempo de 100 ps. Em seguida, iniciaram-se rodadas de produção, em que trajetórias de MD foram geradas em ensemble microcanônico (NVE) com um passo de simulação de 1 fs. Cada trajetória contém um total de 10.000 passos de simulação. Entre uma trajetória e outra, o sistema foi termalizado a 298 K por 1000 passos de simulação em ensemble canônico (NVT), com passo de simulação também de 1 fs. No total, foram gerados 400.000 passos de simulação em ensemble NVE, o que corresponde a um tempo de simulação de 400 ps, divididos em trajetórias de 10 ps.

O pacote de simulação computacional TINKER foi utilizado para a geração das trajetórias de MD, sem que fossem feitas grandes alterações na estrutura geral do pacote ou nas rotinas já existentes. Já os programas de análise das trajetórias foram desenvolvidos pelo autor no decorrer do mestrado, algumas vezes adaptando programas que já haviam sido utilizados em outros estudos, e outras vezes sendo elaborados especialmente para esse trabalho. Os cálculos foram efetuados em uma estação de trabalho equipada com dois processadores AMD-Athlon de 2.0Ghz trabalhando paralelamente e 512MB de memória RAM.

Referências

- 1 - H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2ed. John Wiley & Sons (1985).
- 2 - M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications (1987).
- 3 - D. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press (1995).
- 4 - J. P. Hansen e I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press (1986).
- 5 - D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry, a Molecular Approach*, University Science Books (1997)
- 6 - W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11225 (1996)
- 7 - D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, W. L. Jorgensen, *J. Comput. Chem.*, **16**, 984 (1995)
- 8 - W. L. Jorgensen, N. A. McDonald, *THEOCHEM-J. Mol. Struct.*, **424**, 145 (1998)
- 9 - N. A. McDonald , W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8049 (1998)
- 10 - R. C. Rizzo , W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4827 (1999)
- 11 - A. Y. Toukmaji, J. A. Board, *Comp. Phys. Commun.*, **95**, 73(1996)
- 12 - W. F. Van Gunsteren, H. J. C. Berendsen , *Mol. Phys.*, **34**, 1311 (1977)
- 13 - H. C. Andersen, *J. Comp. Phys.*, **52**, 24(1986)
- 14 - J. M. Martinez, L. Martinez, *J. Comp. Chem.*, **24**, 819 (2003)

- 15 - P. F. Batcho, D. A. Case, T. Schlick *J. Chem. Phys.*, **115**, 4003 (2001)
- 16 - H. Domingues, A. M. Smondyrev, M. L. Berkowitz *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9582 (1999)

Capítulo 4

Estrutura Geral da Interface $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$

A molécula de CCl_4 foi escolhida como componente orgânico da interface devido a sua simplicidade estrutural e disponibilidade de modelos na literatura. Além disso, interfaces $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$ vêm sendo empregadas em estudos experimentais sobre o comportamento espectroscópico de moléculas quando situadas em regiões interfaciais¹.

Em um estágio inicial do mestrado, foram realizadas simulações com líquidos puros buscando comparação com resultados da literatura. Tomou-se o cuidado de reproduzir alguns resultados bem conhecidos, a fim de testar tanto as simulações quanto os programas de análises.

4.1 Perfis de Densidade Local

O ponto de partida de nossa análise foi a investigação dos perfis de densidade média das fases que formam a interface.

Um perfil de densidade média consiste no gráfico que mostra a densidade de uma fase, em g/cm^3 , ao longo do eixo Z da caixa de simulação. Sobrepondo os perfis de densidade de H_2O e CCl_4 (figura 8), podemos ter uma idéia geral a respeito da distribuição espacial das espécies na caixa de simulação e também observar a região de transição entre as duas fases. Para calcular os perfis de densidade de H_2O e CCl_4 , a caixa de simulação foi dividida em blocos de 2 Å de espessura, paralelos ao plano XY da caixa de simulação (figura 9), onde as densidades de ambas as fases foram calculadas a cada passo de simulação. A densidade média de uma fase, em um bloco da caixa de simulação, corresponde à média aritmética de todas as densidades, dessa mesma fase, calculadas nesse bloco ao longo das trajetórias de MD.

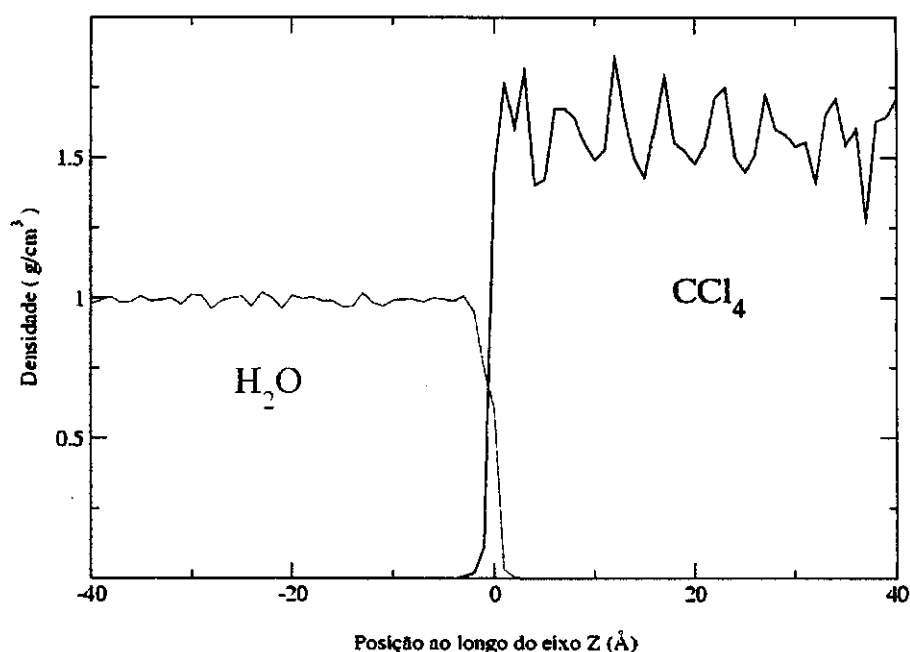


Figura 8 – Perfil de densidades de H_2O e CCl_4 ao longo do eixo Z da caixa de simulação

Fora da região da interface, os valores das densidades médias de ambas as fases são consistentes com os valores experimentais. Em ambas as curvas, são

observadas oscilações em torno de um valor médio, que por sua vez corresponde à densidade macroscópica do líquido. Essas oscilações tem um significado físico claro: elas revelam que a densidade de um líquido é uma grandeza local em escala molecular.

Para entender o que é *densidade local*, devemos lembrar que a densidade de um líquido depende de como as moléculas estão *empacotadas* dentro de um certo volume. Em medidas macroscópicas, esse volume é sempre muito maior do que o espaço ocupado por uma molécula, fazendo com que as variações na forma de empacotamento molecular tendam a se cancelar. Em outras palavras, a densidade macroscópica de um líquido, na verdade corresponde ao valor médio das densidades locais do mesmo. As densidades obtidas a partir de uma trajetória de MD são densidades locais, pois os blocos da caixa de simulação utilizados para calculá-las possuem volumes muito reduzidos (compatíveis ao volume de umas poucas moléculas).

Dessa forma, fica fácil compreender por que o perfil de densidades da fase orgânica apresenta flutuações mais pronunciadas do que as presentes no perfil da fase aquosa: considere que a densidade local ρ de uma substância i pode ser calculada pela fórmula :

$$\rho_i = MM_i \frac{(N_i + \delta N_i)}{V},$$

onde MM_i é a massa molecular de i , N_i é o número médio de moléculas de i contidas dentro do volume V , e δN_i é a flutuação no número de moléculas em V com relação ao valor médio N_i . Dessa forma, o valor da densidade local de uma substância é tão menos sensível às flutuações δN_i quando menos volumosas forem as moléculas dessa substância. A razão $(N_i + \delta N_i)/N_i$ tende a 1 a medida que N_i aumenta, o que faz com que substâncias formadas por moléculas mais volumosas tenham suas densidades locais mais sensíveis a flutuações.

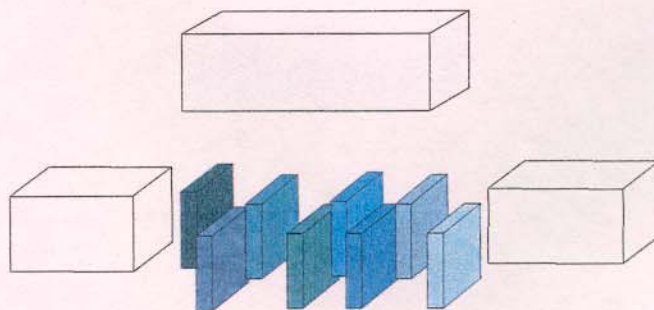


Figura 9 - Separação da Caixa de simulação em blocos para a construção dos perfis de densidade

Tomando o sistema como um todo, observa-se na região da interface uma variação abrupta na densidade local do sistema, o que indica que a divisão entre as fases se dá de maneira nítida, sem que exista uma região extensa de mistura entre as substâncias. Se houvesse uma região em que o sistema tolerasse alguma miscibilidade entre as fases aquosa e orgânica, a variação na densidade local do sistema deveria se dar de forma gradual. Ao contrário disso, nota-se que a coexistência das fases aquosa e orgânica se dá toda em uma faixa de cerca de 5 Å ao longo do eixo Z da caixa de simulação, o que corresponde a uma distância menor do que o diâmetro aproximado de uma molécula de CCl_4 .

Além de mostrar a inexistência de miscibilidade entre as fases, a variação abrupta da densidade local do sistema também indica a baixa rugosidade do sistema interfacial. Na verdade, se a variação na densidade local do sistema se desse de forma gradual, não poderia se dizer *a priori* se isso seria consequência de uma região de mistura entre as fases ou de uma interface muito rugosa. Entretanto, a ausência dessa transição gradual indica fortemente que a interface é tanto nítida quanto pouco rugosa. Entretanto, trataremos a questão da rugosidade em maior detalhe adiante.

4.2 Espessura e Posição²

Para complementar a informação obtida através dos perfis de densidades locais, serão definidas duas outras grandezas: a espessura instantânea da interface, w , e a posição instantânea da interface, h . A posição instantânea da interface pode ser definida como :

$$h(A, t) = \frac{1}{2} (\bar{z}_{H_2O}^{\max}(t) + \bar{z}_{CCl_4}^{\min}(A, t)) ,$$

onde $\bar{z}_{H_2O}^{\max}$ é a maior componente Z dentre todas as moléculas de H_2O em um dado instante t , e $\bar{z}_{CCl_4}^{\min}$ é a menor componente Z dentre todas as moléculas de CCl_4 que, no mesmo instante t , se encontram dentro da *região de amostragem A*.

Através das mesmas variáveis, a espessura instantânea da interface pode ser definida como:

$$w(A, t) = | \bar{z}_{H_2O}^{\max}(t) - \bar{z}_{CCl_4}^{\min}(A, t) | .$$

Ambas essas grandezas dependem do tempo, ou seja, do passo de simulação considerado, e também do volume da região de amostragem A . Na prática, A é definida em função da posição (x, y, z) da molécula de água com a maior componente Z dentre todas na caixa de simulação. Definida essa molécula, em um determinado passo de simulação, A corresponde ao volume do paralelepípedo de lados $L \times L \times 100$ (figura 6) traçado ao seu redor. O valor do lado L é tratado como variável de controle do volume A , uma vez que toda a extensão em Z da caixa de simulação é usada.

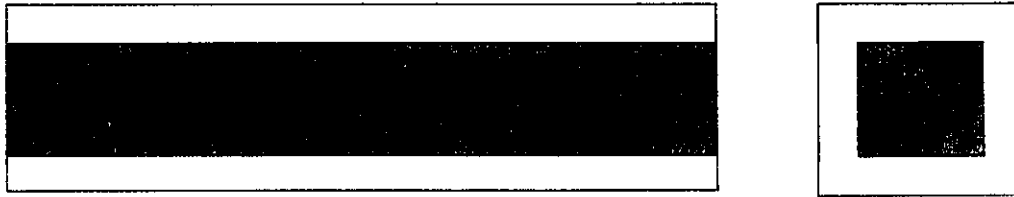


Figura 10– Projeção ortogonal de uma imagem mínima caixa de simulação. As partes escuras exemplificam a região de amostragem A traçada ao redor da molécula de água com a maior componente Z.

Definidas as funções w , h , e também o conceito de região de amostragem A , é possível obter uma função *densidade de probabilidade da ocorrência de uma interface com espessura w* :

$$P_w(w) = \frac{N_w}{N_T}$$

onde N_w é o número de configurações no ensemble onde a interface tem espessura w , e N_T é o número total de configurações do ensemble. De forma análoga, pode-se também obter a função *densidade de probabilidade da ocorrência de uma interface localizada em h* :

$$P_h(h) = \frac{N_h}{N_T}$$

onde N_h é o número de configurações no ensemble onde a interface está localizada na posição h ao longo do eixo Z da caixa de simulação, e N_T é o número total de configurações do ensemble.

A figura 11 apresenta as curvas correspondentes a função P_h calculadas levando-se em conta diferentes volumes de A . Nota-se que a distribuição é fortemente concentrada em $h=0$ em todas as curvas, existindo um ligeiro espalhamento da distribuição com a diminuição do volume de A . O fato das distribuições não se estenderem por muito mais de 2 Å ao redor do centro, reforça a idéia de uma interface nítida e pouco rugosa em nível molecular. Se a interface tivesse uma rugosidade pronunciada, o espalhamento da distribuição P_h seria mais pronunciado

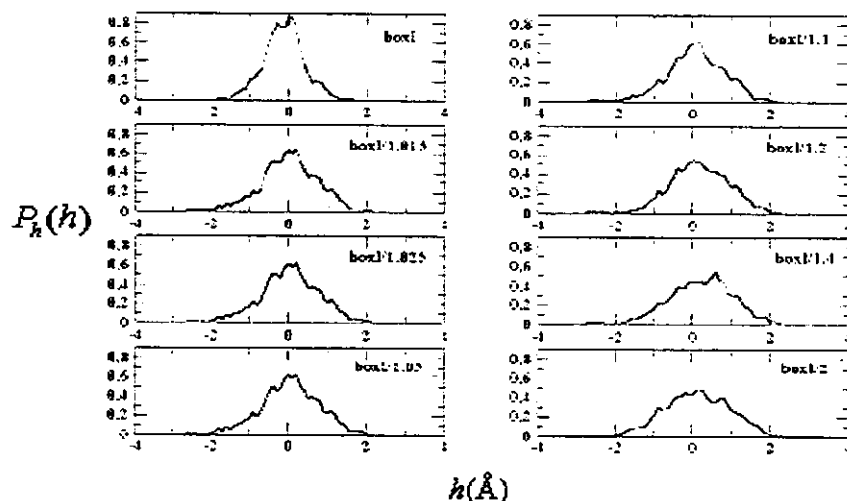


Figura 11 – Distribuições de probabilidade de ocorrência em função da posição da interface. A indicação dentro de cada quadro mostra o lado da base da região de amostragem (box1 = 24,0 Å)

Da mesma forma, a observação da evolução da forma da função P_w , a medida que se diminui o volume de A , também sugere que a natureza estrutural da interface é nítida e pouco rugosa.

Cada painel contido na figura 12 traz seis curvas, que correspondem às funções de distribuição P_w calculadas tomando-se seis volumes de A distintos. Dentro de cada painel, numerados de 1 a 8, o volume da região de amostragem A aumenta segundo a sequência de cores : preto, vermelho, verde, azul, amarelo e marrom. O número entre parênteses, indica o lado (L) da seção transversal da menor região de amostragem A tomada dentro do grupo de seis.

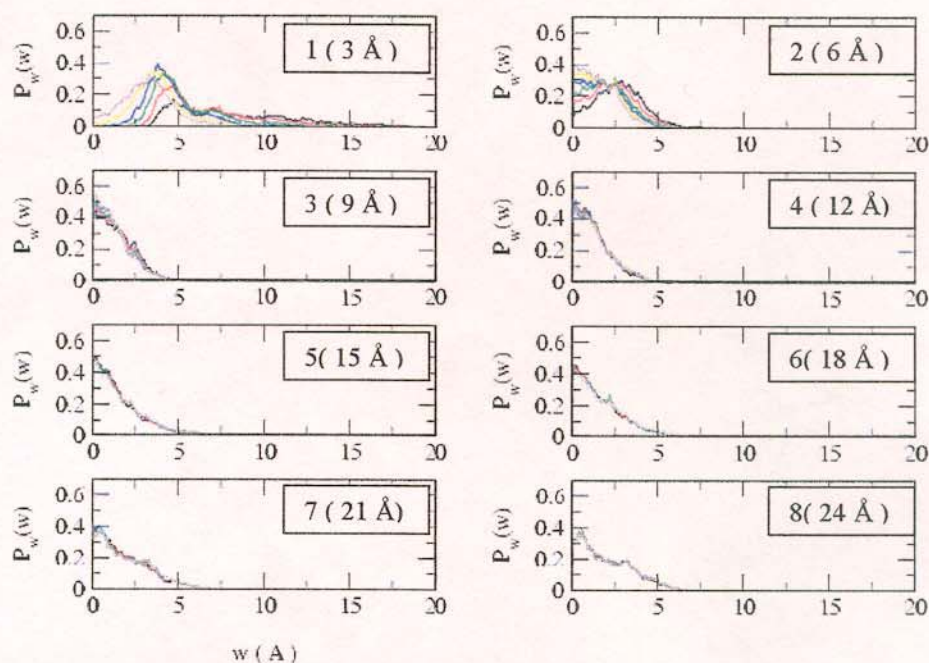


Figura 12 – Distribuições de probabilidade relacionadas a espessura da interface. Na legenda de cada painel consta seu número e, entre parênteses, o lado da base de área de amostragem da primeira curva do painel (linha preta). Vide texto para atribuição de cores

A distribuições apresentadas no primeiro painel se estendem para valores elevados e, sob esse aspecto, podem ser consideradas espúrios, dado que ocorrem em função do reduzido volume da região de amostragem A . As distribuições são calculadas com base na posição do centro de massa das moléculas e, assim sendo, é razoável que, tomada uma região de amostragem A cujo o lado da seção transversal é inferior ao raio de uma molécula de CCl_4 , ocasionalmente não se encontre um centro de massa de CCl_4 nas proximidades da molécula de água mais avançada na direção Z . Nota-se que a primeira curva respeita a distância mínima entre moléculas imediatamente próximas (cerca de 4 Å).

Com o aumento da região de amostragem, a distribuição vai gradualmente se concentrando ao redor da origem para logo em seguida voltar a se dispersar levemente mantendo, entretanto, a maior concentração em valores baixos. De fato, a partir do painel 3, a maior concentração de probabilidade se dá para valores de espessura w menores do que 1 Å. Excluindo os dois primeiros painéis, todas as curvas concentram mais de 95% da distribuição em espessuras menores que 5 Å. Mesmo quando A corresponde a toda caixa de simulação, espessuras maiores que 5 Å são extremamente improváveis, mostrando que as duas fases são de fato separadas por uma superfície, onde não existem regiões de curvatura muito pronunciadas ou grandes penetrações de uma fase na outra.

A figura 13 apresenta uma curva correspondente a densidade de probabilidade de uma função w' , definida exatamente da mesma forma que a função w , salvo que, não foram tomados os módulos dos valores das diferenças entre $\bar{z}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ e $\bar{z}_{\text{CCl}_4}^{\text{min}}$, mas sim os valores nominais, sendo que toda a caixa de simulação foi utilizada como A . Assim sendo, densidades de probabilidade associadas a "espessuras" negativas correspondem a situações onde não existe nenhuma invasão de uma fase sobre a outra, ou em outras palavras, correspondem a uma interface completamente não rugosa (*flat*). Nota-se que uma fração considerável da distribuição (12%) corresponde a tal situação, confirmando mais uma vez a natureza pouco rugosa do sistema.

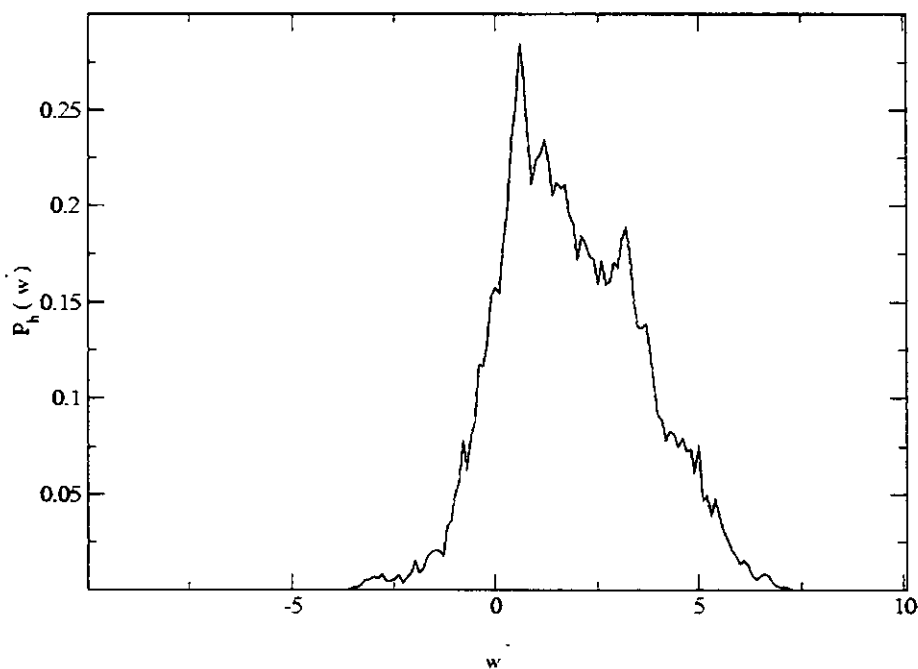


Figura 13 - Distribuição de Densidade de Probabilidades para " espessura " w

Além de corroborar as informações inferidas a partir dos perfis de densidade, os estudos das distribuições de espessura e posição auxiliaram a traçar os critérios que definem como se pode isolar a amostragem de moléculas de água em função da sua distância da zona interfacial. Devido à baixa rugosidade da interface, optou-se por, daqui para frente, amostrar as moléculas em blocos similares aos apresentados na figura-9. Se a interface fosse menos lisa, ou se a sua posição flutuasse de maneira mais pronunciada, procedimentos alternativos deveriam ser elaborados.

Referências

- 1 - Veja por exemplo: G. L. Richmond, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **52**, 357 (2001).
- 2 - I. Benjamin , *J. Chem. Phys.* **97** ,1432 (1992).
- 3 - I. Benjamin, *Acc. Chem. Res.* **28**, 233 (1995); *Annu. Rev. Chem. Phys.* **48**, 407 (1997).
- 4 - S. R. Mente, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7704 (1999).
- 5 - T. Chang, L. X. Dang; *J. Chem. Phys.* **104**, 6772 (1996).
- 6 - K. J. Schweighofer, U. Essmann, M. Berkowitz, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10775 (1997)

Capítulo 5

Estrutura Local

5.1 Orientação de Dipolos

As características orientacionais das moléculas de água presentes na interface também foram investigadas. A orientação entre o eixo de simetria molecular (C_{2V}) e um vetor normal ao plano médio da interface foi calculado para moléculas de água contidas em blocos de 4 Å de espessura, similares aos utilizados no cálculo do perfil de densidades, centrados em diversas posições adjacentes da caixa de simulação. Tal procedimento permitiu a análise da orientação de moléculas de água progressivamente distantes da interface. A figura 14 apresenta as densidades de probabilidade de orientação do eixo de simetria molecular com relação ao eixo normal ao plano XY da caixa de simulação.

Por se tratar de um meio fluido, espera-se que qualquer orientação preferencial das moléculas de água corresponda a uma distribuição larga de ângulos ao redor de um ângulo preferencial. De fato, existe uma leve concentração de densidade de probabilidade em torno do ângulo de 90°, observada na distribuição referente às moléculas de água imediatamente na

interface (fig. 14). Essa concentração na distribuição mostra que essas moléculas apresentam uma tendência de alinhar seus dipolos de maneira paralela ao plano médio da interface. Ao passo em que a densidade de probabilidade orientacional é calculada para regiões mais distantes da interface, a distribuição se mostra progressivamente mais dispersa, até que no limite das moléculas no *bulk* a distribuição se mostra igual àquela esperada para um vetor fixo numa molécula imersa em um líquido isotrópico, que é dada pela simples equação:

$$P(\theta) = \frac{1}{2} \sin(\theta)$$

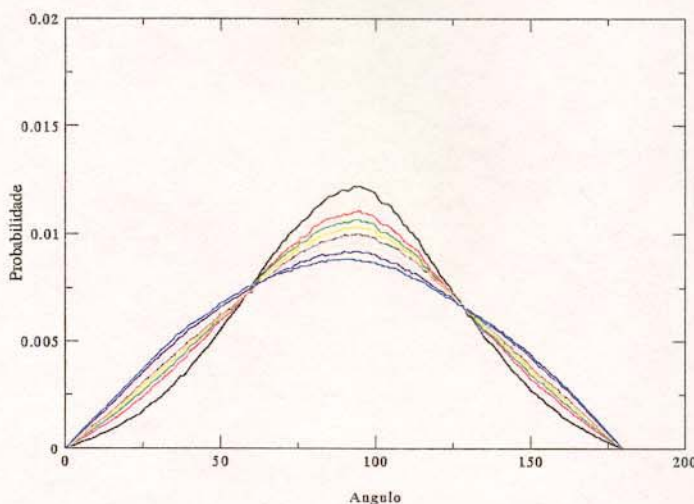


Figura 14 - Densidades de probabilidades de orientação do eixo de simetria C_{2v} água a diferentes distâncias da interface. A amostragem foi feita em blocos com 4 Å de espessura centrados em posições adjacentes da caixa de simulação. A distância entre cada bloco corte e o plano médio da interface segue a ordem : preto = 0 Å, vermelho = 1 Å, verde = 2 Å, amarelo = 3 Å, marrom = 4 Å, cinza = 5 Å, roxo = 6 Å. A curva azul corresponde à distribuição para moléculas no seio da fase aquosa.

Vale ressaltar que a influência exercida pela presença da interface sobre a orientação das moléculas de água é um efeito de curto alcance, visto que a uma distância de 6 Å do plano médio da interface, a distribuição de ângulos é quase tão dispersa quanto no seio da fase aquosa.

Para complementar a informação fornecida pela última figura, é interessante observar a distribuição de ângulos entre o vetor que liga os átomos de hidrogênio na molécula de água (vetor H-H) e o eixo normal ao plano médio da interface. A figura 15 mostra a distribuição de ângulos para os vetores H-H para moléculas de H_2O situadas a diferentes distâncias da interface.

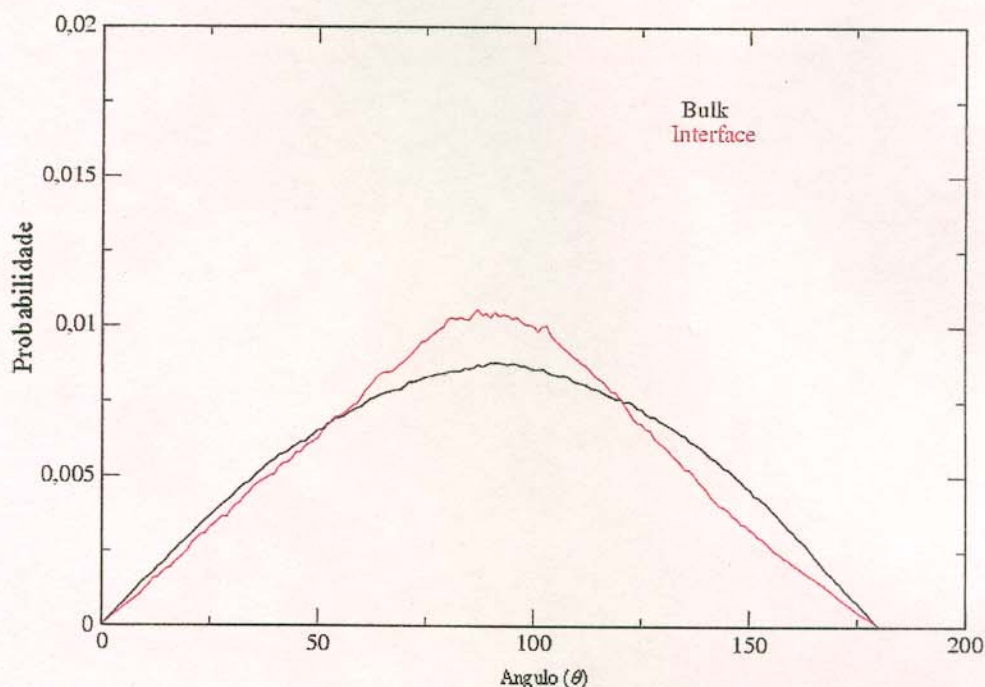


Figura 15 - Densidades de probabilidades de orientação do vetor H-H da água na interface e no bulk.

Nota-se que o comportamento da curva é essencialmente o mesmo daquelas apresentadas para o eixo de simetria C_{2v} das moléculas. Isso significa que as moléculas de água situadas na região da interface, apresentam uma certa tendência de orientar seus vetores H-H paralelos ao plano da interface, da mesma forma que os vetores momento de dipolo das mesmas. Novamente, é importante salientar que tal conformação preferencial é pronunciada de maneira sutil.

É interessante observar que, apesar da molécula apresentar uma certa tendência a manter seu plano paralelo ao da interface, como mostram as duas figuras anteriores, a figura 16 sugere que existe uma ligeira inclinação de um dos átomos de hidrogênio na direção da fase orgânica. Observando os perfis radiais de densidade de H e O, normalizados arbitrariamente e com origem no centro de massa de moléculas orgânicas na interface, é fácil perceber que a distribuição de hidrogênios começa a ser populada ligeiramente antes que a dos oxigênios. Esse resultado indica que, em média, os átomos de hidrogênio estão mais próximos a fase orgânica e que, portanto, estão ligeiramente inclinados na sua direção.

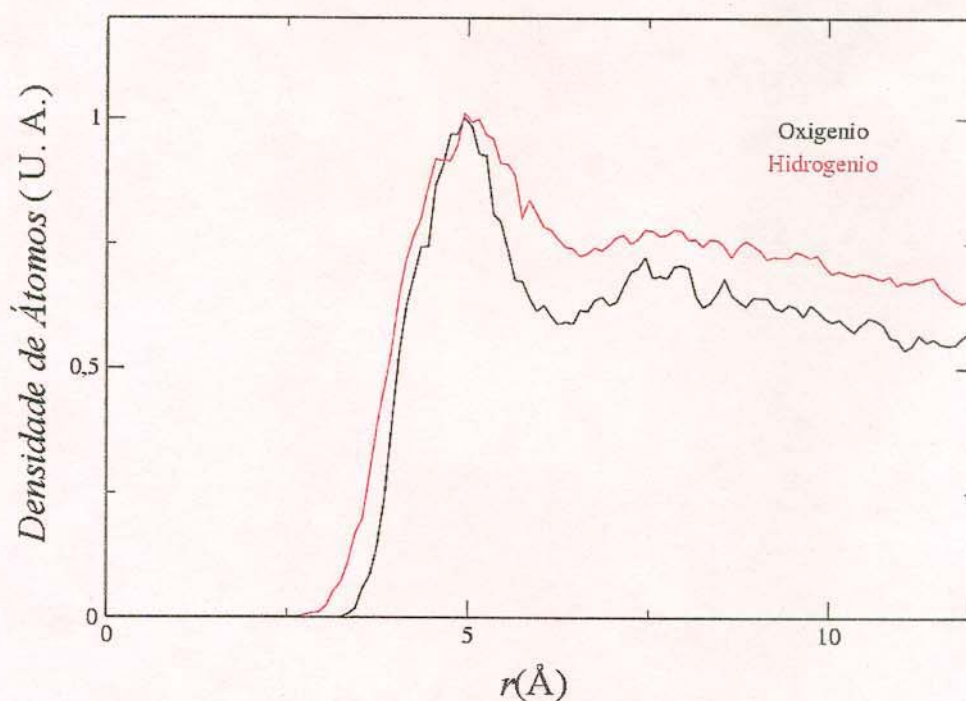


Figura 16 –Perfil radial de densidades para átomos de Oxigênio e Hidrogênio na interface. O perfil tem origem sempre no centro de massa de uma molécula orgânica na interface

Esses resultados são completamente consistentes com outros resultados similares, tanto teóricos quanto experimentais, apresentados para interfaces do tipo líquido-ar^{1,2,5,6} e também com modelos de interações hidrofóbicas amplamente divulgados em livros texto de bioquímica.

5.2 Funções de Distribuição de Pares

Uma *Função de Distribuição Radial de Pares* de átomos α e β é definida como

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

onde $N_{\alpha\beta}$ é o número médio de átomos β , localizado na calota esférica $(r, r + \Delta r)$ centrada em um átomo α , e ρ_{β} é a densidade numérica de átomos β no líquido.

Na prática, a função $g_{\alpha\beta}(r)$ mostra a probabilidade de encontrarmos no líquido um átomo β de uma molécula à distância r de um átomo α de uma outra molécula. Essas funções são obtidas facilmente a partir de um conjunto de trajetórias de MD e sua utilidade se dá por permitirem que possamos quantificar as distâncias interatômicas médias e as orientações relativas entre as moléculas do líquido. Outro aspecto importante é que funções de distribuições de pares podem ser determinadas utilizando técnicas experimentais de difração de raios-X, difração de elétrons ou espalhamento de neutrons.

A figura 17 mostra a função de distribuição radial dos pares de átomos : Oxigênio - Oxigênio, Hidrogênio - Hidrogênio e Hidrogênio - Oxigênio, calculadas a partir das trajetórias de MD geradas em nosso estudo.

Dentro de cada painel, as curvas apresentam essencialmente os mesmo perfil, alterando-se apenas suas intensidades. As distribuições representadas em vermelho, foram calculadas para os átomos de moléculas no seio da fase aquosa, e são consistentes com diversos estudos existentes na literatura⁷. É importante salientar que a presença de uma interface implica, naturalmente, que a função $g_{\alpha\beta}(r)$ sofra uma atenuação dependente de r na sua forma, em consequência justamente da anisotropia física em uma das direções, sendo esperado que a distribuição não tenda a 1 no limite $r \rightarrow \infty$ como é o correto para distribuições de líquidos puros ou soluções.

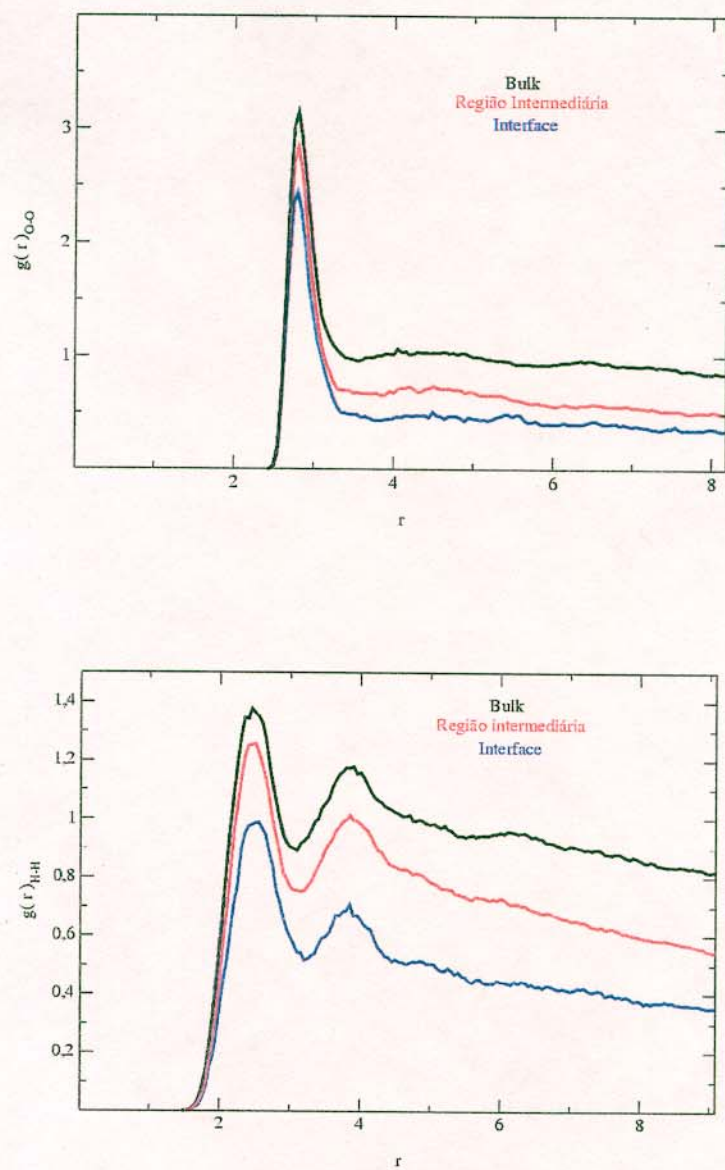


Figura 17.a – Distribuição radial de pares O-O e H-H, para moléculas de água em região interfacial (linha preta), região intermediária (linha azul) e em bulk (linha vermelha)

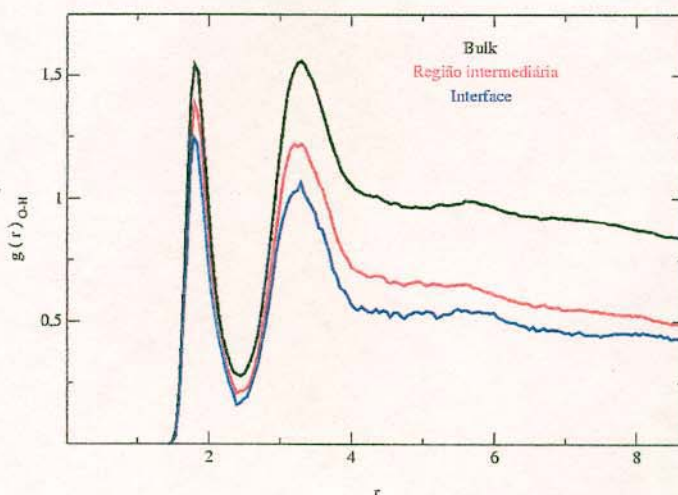


Figura 17.b – Distribuição radial de pares O-H, para moléculas de água em região interfacial (linha preta), região intermediária (linha azul) e em bulk (linha vermelha)

A atenuação quase uniforme observada nas regiões iniciais das distribuições de pares, sem que sejam alterados os perfis de cada curva, mostra que moléculas de água na região da interface interagem com outras moléculas de água de maneira semelhante àquela observada no seio da fase aquosa. A natureza das interações nas quais as moléculas de água se envolvem é a mesma que aquela observada no bulk, havendo, entretanto, uma redução significativa no número dessas interações. Isso deve implicar em um menor número de forças restauradoras, ou de ligações de hidrogênio, agindo sobre as moléculas interfaciais. Nas proximidades de uma interface, uma das direções contém menos moléculas de água disponíveis para interagir umas com as outras.

De fato, se estimarmos o número de ligações de hidrogênio médio, por molécula de água, como sendo a integral da curva $g(r)_{OH} \cdot r^2$ tomada até o seu primeiro poço da distribuição, em cerca de 2,4 Å (o que é uma estimativa bastante razoável para fins qualitativos), o número dessas interações cai de 4,2 nas moléculas do bulk, para 2,5 quando passamos a analisar as moléculas na região interface.

Referências

- 1 - T. Chang, L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **104**, 6772 (1996).
- 2 - I. Benjamin , *J. Chem. Phys.* **97** ,1432 (1992).
- 3 - I. Benjamin, *Acc. Chem. Res.* **28**, 233 (1995); *Annu. Rev. Chem. Phys.* **48**, 407 (1997).
- 4 - S. R. Mente, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7704 (1999).
- 5 - K. J. Schweighofer, U. Essmann, M. Berkowitz, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10775 (1997)
- 6 - G. L. Richmond et al. , *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10220 (2000).
- 7 - Veja por exemplo Y. Guissani, B. Guilliot, *J. Chem. Phys.* **98** , 8821 (1993).

Capítulo 6

Propriedades Dinâmicas

6.1 Dinâmica Translacional (DT)

Uma forma de comparar a movimentação translacional das moléculas de água na região da interface com aquela das moléculas no seio da fase aquosa é observar os deslocamentos quadráticos executados pelas moléculas nessas duas regiões. Dado um vetor $(\mathbf{x}(t_0), \mathbf{y}(t_0), \mathbf{z}(t_0))$ que especifica a posição de uma molécula em um instante inicial t_0 e um outro vetor $(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{z}(t))$ que especifica a posição da mesma molécula em um dado instante t posterior a t_0 , podemos definir o deslocamento quadrático médio dessa molécula, no intervalo de tempo $(t-t_0)$, como:

$$\text{DQM}(t) = \langle (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(t_0))^2 \rangle + \langle (\mathbf{y}(t) - \mathbf{y}(t_0))^2 \rangle + \langle (\mathbf{z}(t) - \mathbf{z}(t_0))^2 \rangle,$$

onde o símbolo $\langle \dots \rangle$ denota uma média sobre um ensemble.

Para fins de comparação, é interessante separar as contribuições dos deslocamentos de uma molécula ao longo de cada uma das direções, e isso pode ser feito definindo-se as seguintes grandezas:

$$\mathbf{DQM}_x(t) = \langle (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(t_0))^2 \rangle,$$

$$\mathbf{DQM}_y(t) = \langle (\mathbf{y}(t) - \mathbf{y}(t_0))^2 \rangle,$$

$$\mathbf{DQM}_z(t) = \langle (\mathbf{z}(t) - \mathbf{z}(t_0))^2 \rangle.$$

As funções $\mathbf{DQM}_x$, $\mathbf{DQM}_y$ e $\mathbf{DQM}_z$ foram calculadas para o centro de massa de moléculas de água, tanto na região da interface como fora dela, a partir das trajetórias de MD geradas em nosso estudo.

Foi observado que o comportamento das funções $\mathbf{DQM}_x$, $\mathbf{DQM}_y$ e $\mathbf{DQM}_z$, calculadas para moléculas no seio da solução, é essencialmente o mesmo, como era de se esperar, uma vez que não existem direções privilegiadas no meio aquoso puro. Longe da interface o sistema aquoso é isotrópico.

Percebemos também que, a partir de intervalos de tempo superiores a 400 fs, o comportamento das funções $\mathbf{DQM}_x$ e $\mathbf{DQM}_y$ calculadas para moléculas na região da interface, se assemelha ao daquelas calculadas para moléculas no seio da fase aquosa. À exceção da função $\mathbf{DQM}_z$, que apresentou valores bem mais modestos para as moléculas interfaciais do que suas análogas nas direções X e Y, as taxas de variação das componentes do deslocamento quadrático médio são muito semelhantes no bulk e na interface a partir de tempos superiores a 400 fs. Isso significa que, ao longo dos eixos X e Y, a DT de tempo longo das moléculas de água na região da interface é bastante semelhante ao das moléculas no seio da fase aquosa. Já ao longo do eixo Z, a DT das moléculas na interface é bastante diferente, mostrando deslocamentos bastante mais modestos.

Sobre a DT de tempo curto, pode-se dizer que o comportamento das moléculas na interface é também bastante diferenciado em todas as direções. Ao

longo do eixo Z , a movimentação é restrita por um lado devido à presença das moléculas orgânicas pesadas, e por outro pela própria estrutura da água. Para sair da interface, uma molécula de água deve quebrar a rede de ligações de hidrogênio formada pelas moléculas próximas a ela, o que implica em uma certa energia de ativação a ser vencida. Já nas direções X e Y , a movimentação das moléculas aparece com uma amplitude maior do que a verificada no seio da fase aquosa, como resultado de uma movimentação mais livre que indica um menor número de forças restauradoras na interface.

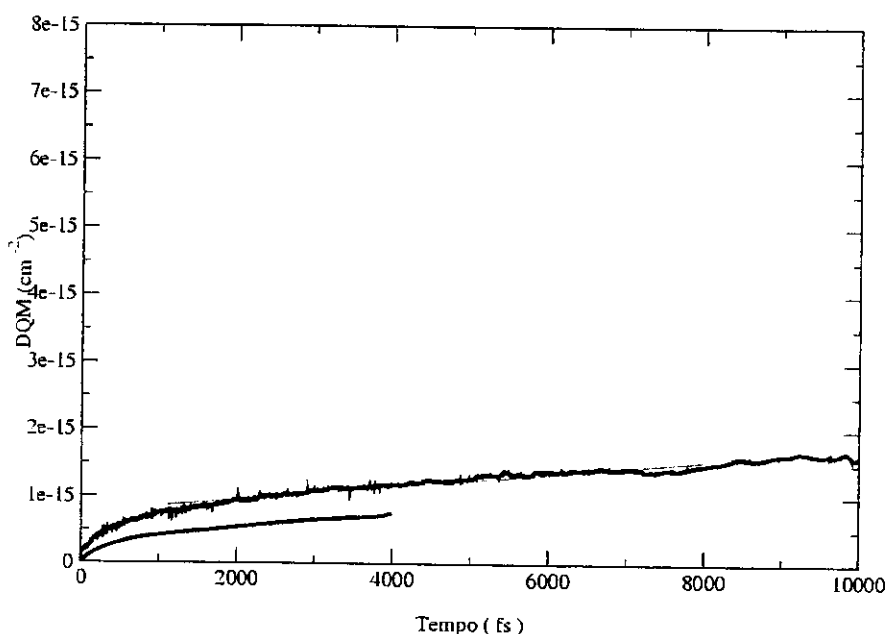


Figura 18- Deslocamentos Quadráticos Médios de moléculas na interface (até 10.000 fs) e para moléculas no seio da fase aquosa (até 4.000 fs)

A figura 18 mostra as curvas de $DQM(t)$ obtidas para as moléculas no bulk e na interface. Como se pode perceber, o crescimento inicial da curva para moléculas na interface revela uma DT de tempos curtos que é, de maneira geral, mais “livre” do que aquela observada para moléculas no bulk, apresentando um

crescimento inicial mais pronunciado. Não obstante, o comportamento de tempos longos das duas curvas é bastante semelhante, salvo que a taxa de variação da curva para moléculas na interface é ligeiramente menor, em virtude da movimentação restrita na direção Z para essas moléculas.

Através do limite assintótico das curvas na figura 18, é possível inferir algo sobre o comportamento translacional das moléculas de água na interface. Nesse limite, podemos aproximar a curva $DQM(t)$ como uma reta

$$DQM(t) = Kt.$$

O valor K encontrado para as moléculas na região bulk da caixa de simulação foi de $10,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (ligeiramente menor do que o valor em água pura $6D = 14.4$), enquanto para as moléculas na interface o valor encontrado foi de $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. O fato de que os valores estimados de K se mostram ligeiramente subestimados indica que o sistema se encontra mais estruturado do que em condições normais de simulação, entretanto, o comportamento qualitativo do sistema mediante a aproximação da interface é completamente coerente com a redução no número de forças restauradoras observado anteriormente. Vale ressaltar que o valor de K computado nessas circunstâncias não pode ser associado à constante de difusão D , uma vez que o tempo de sobrevivência ou de permanência na seção transversal está implícito nesses cálculos, enquanto que o cômputo de D pressupõe o limite de $t \rightarrow \infty$.

As velocidades médias de moléculas de água e CCl_4 , a diversas distâncias da interface, foram calculadas e são apresentadas na figura 19. Vale ressaltar que, embora as funções DQM_z para *bulk* e interface sejam bem diferentes, nenhuma anisotropia foi verificada na distribuição das velocidades ao longo das três direções.

É interessante notar que a velocidade das moléculas é maior nas proximidades da interface, o que evidencia o reduzido número de forças restauradoras agindo nessa região. As elevadas velocidades apresentadas na região interfacial explicam o comportamento translacional nas direções X e Y mencionados acima. Na figura 19, os valores de posição das moléculas de água foram intencionalmente invertidos, para colocar as duas curvas na mesma escala.

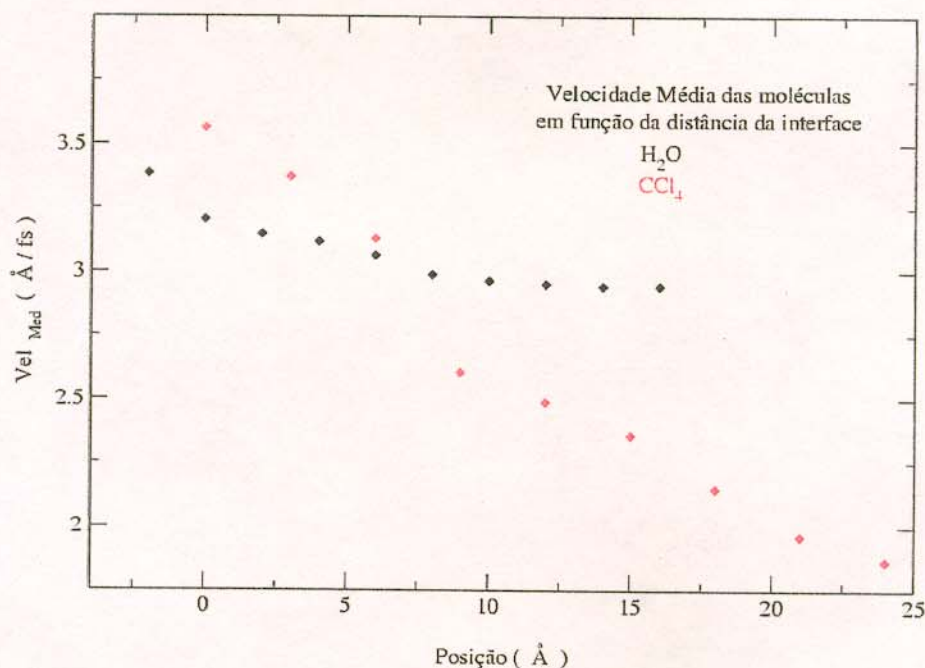


Figura 19 - Velocidades lineares médias para moléculas de água e CCl_4 situadas à diferentes distâncias da interface.

6.2 Funções de Auto Correlação Temporal^{1,2,3}

Antes de prosseguir com a apresentação dos resultados, é necessário introduzir o formalismo de *Funções de Correlação Temporal* (FCT). Essas funções são de grande utilidade em simulação computacional porque elas fornecem uma visão clara a respeito da dinâmica no meio fluido, podendo ser diretamente relacionadas com coeficientes de transporte macroscópicos. Além disso, as análises de Fourier de FCT podem ser relacionadas com espectros de absorção de luz experimentais.

Uma função de correlação temporal $C(t)$, entre duas variáveis mecânicas A e B quaisquer, é formalmente definida da seguinte forma:

$$C(t) = \langle A(0) B(t) \rangle = \iint_{p,q} dp dq A(p, q, 0) B(p, q, t) \rho(p, q),$$

onde $A(p, q, t)$ e $B(p, q, t)$ são funções das coordenadas generalizadas de posição e momento do espaço de fases, e $\rho(p, q)$ é a distribuição de densidade de pontos representativos no espaço de fases. Novamente, o símbolo $\langle \dots \rangle$ indica uma média sobre um ensemble.

Quando $A(t) = B(t)$ em qualquer instante, chamamos $C(t)$ de *função de auto correlação temporal*.

De modo geral, uma perturbação periódica sobre um sistema induzirá uma resposta dependente do tempo a tal perturbação, que pode ser captada através de funções de correlação temporal de propriedades adequadas. E assim sendo, a análise de Fourier de uma FCT, pode descrever a susceptibilidade do sistema às frequências de perturbação ω na forma de um espectro de frequências contínuo. Matematicamente, isso é representado da seguinte forma :

$$\varphi(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle B(0) B(t) \rangle dt,$$

onde $\varphi(\omega)$ é a susceptibilidade da propriedade mecânica B a uma perturbação de frequência ω . Uma função de correlação temporal mede a semelhança entre grandezas deslocadas no tempo. Quando essas grandezas em questão podem ser expressas simplesmente na forma vetores, então a correlação entre elas é dada pela projeção de um dos vetores sobre o outro, projeção essa que corresponde justamente ao produto escalar entre esses dois vetores

6.3 Funções de Correlação de Velocidades

A figura 20 mostra as funções de auto correlação temporal de velocidades de átomos de oxigênio em moléculas na interface e no *bulk*. Como a massa da molécula de água está fortemente concentrada sobre o átomo de oxigênio, essas funções estão relacionadas com o movimento translacional das moléculas de água.

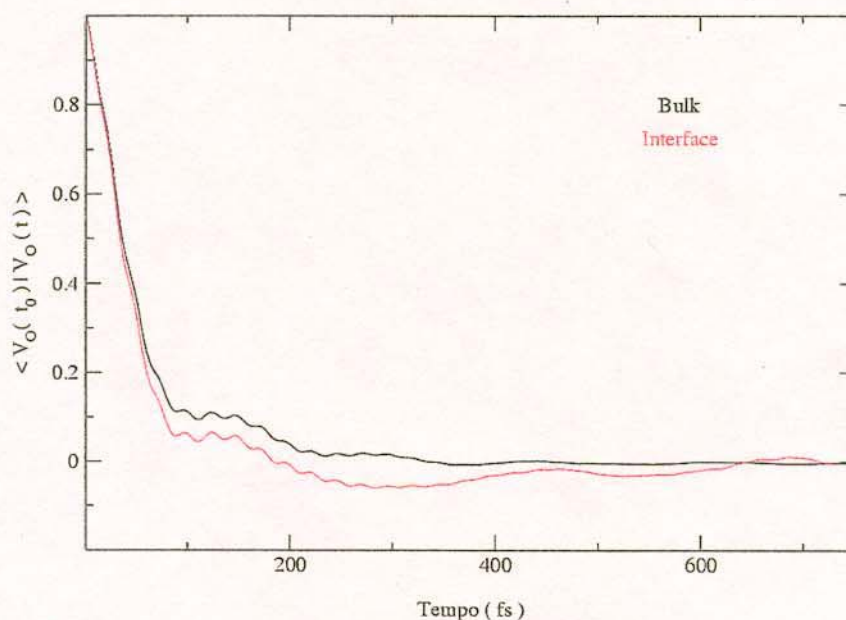


Figura 20 - Funções de auto correlação de velocidades dos átomos de oxigênio de moléculas na interface e no bulk .

Nota-se que ambas as funções decaem rapidamente, o que é consequência da elevada frequência de colisões moleculares e ação de forças restauradoras sobre a movimentação das moléculas em fase condensada. O decaimento ligeiramente mais acentuado apresentado pela curva vermelha indica que as

moléculas interfaciais tem as suas velocidades translacionais alteradas mais rapidamente. Tal comportamento ocorre em consequência das colisões com as moléculas da fase orgânica, que por sua vez possuem uma inércia maior, ou mesmo com a rede de ligações de hidrogênio da fase aquosa, que não permite às moléculas na interface retornarem ao *bulk*. Além disso, a curva vermelha assume valores negativos após aproximadamente 170 fs, indicando inversão no sentido da translação, o que não ocorre com as moléculas no *bulk*.

A partir das funções de correlação de velocidades, os coeficientes de difusão D foram calculados para moléculas de água na interface e no *bulk* usando a equação^{1,5,6}:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle dt \quad (22)$$

O valor obtido para moléculas no *bulk* ($2,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) está em excelente concordância com resultados experimentais e com outros estudos teóricos existentes na literatura⁶. Para as moléculas na interface o valor obtido foi de $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, que é consistente com o que foi apresentado até aqui: A translação impedida na direção Z, por um lado pela presença das moléculas orgânicas e por outro pela rede de ligações de hidrogênio da fase aquosa. Novamente ressaltamos que o produto $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$ para moléculas na interface está influenciado pelo tempo característico de residência das moléculas nessa região, podendo D , calculado através dessa função, não corresponder ao coeficiente de difusão dessas moléculas nessa circunstância.

6.4 Dinâmica Reorientacional

A dinâmica reorientacional das moléculas também foi investigada através da análise de funções de correlação temporal de vetores fixos nas moléculas. As funções de autocorrelação de velocidades para átomos de hidrogênio foram também consideradas pois a movimentação destes átomos fornece informações relevantes para a compreensão da dinâmica reorientacional da fase aquosa nas regiões *bulk* e interface (repare que a rotação de uma molécula de H_2O corresponde à translação de seus átomos de H). Os resultados para as FCT de

velocidades de hidrogênio estão apresentados na figura 21. Essas curvas contêm informações sobre os movimentos libracionais (de rotação impedida) e também vibracionais das moléculas de água. Em ambas as curvas, a função decai abruptamente de seu valor inicial, assumindo valores negativos e depois convergindo a zero rapidamente, indicando a variação rápida das velocidades dos átomos de Hidrogênio. Esse decaimento rápido com inversão de velocidades está relacionado ao movimento de libração dos átomos de Hidrogênio em torno do centro de massa da molécula. As oscilações de maior frequência, presentes em ambas as curvas, dizem respeito as vibrações das ligações O-H.

Nota-se que o comportamento das duas curvas é essencialmente o mesmo, indicando que, tanto na interface quanto no *bulk*, os átomos de hidrogênio das moléculas de água devem experimentar ambientes semelhantes.

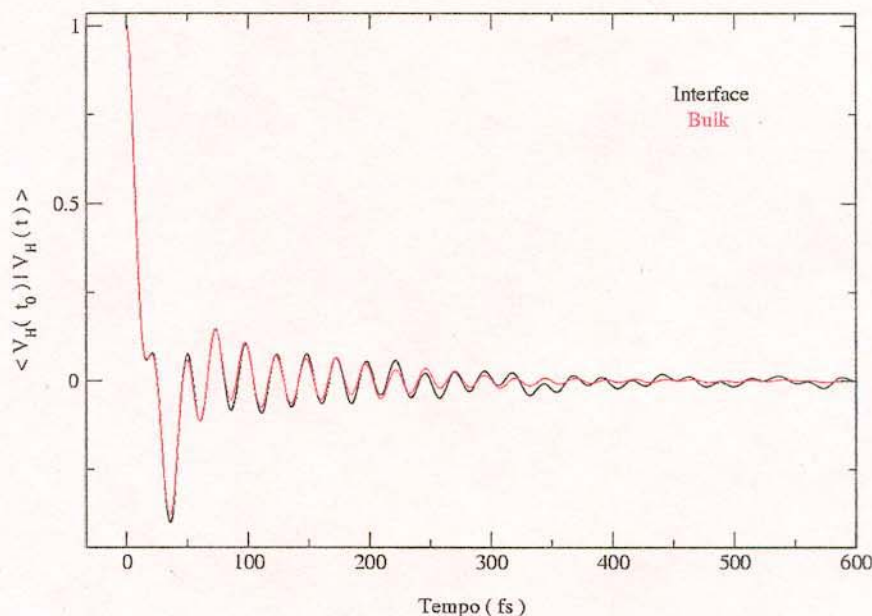


Figura 21 - Funções de auto correlação de velocidades dos átomos de hidrogênio de moléculas na interface e no bulk .

A figura 22 apresenta funções de auto correlação temporal para os vetores momento de dipolo de moléculas de água em diferentes situações. Nessas curvas, o decaimento inicial até o primeiro ponto de mínimo, que é em torno de 35 fs, corresponde ao período de rotação livre das moléculas, ou seja, até o ponto em que o efeito das forças restauradoras do meio seja aparente sobre elas, impedindo o seu movimento.

Nota-se um comportamento bem distinto na função referente a reorientação das moléculas na região da interface. Seu decaimento inicial é mais rápido do que o observado nas demais curvas. O decaimento destas FCT no regime de tempos curtos é governada pelas propriedades inerciais da molécula, pela temperatura do sistema e pelo torque quadrático médio entre as moléculas⁷. Quanto menor o torque intermolecular, mais rápido é o decaimento inicial da FCT reorientacional. Os resultados mostram, portanto, que as moléculas de água inseridas na interface líquida, realmente participam de um número menor de ligações de hidrogênio, fazendo com que estejam sob a ação de um número reduzido de forças restauradoras em relação àquelas moléculas situadas no *bulk*. Em função disso, o movimento de reorientação dos dipolos das moléculas na interface é mais livre.

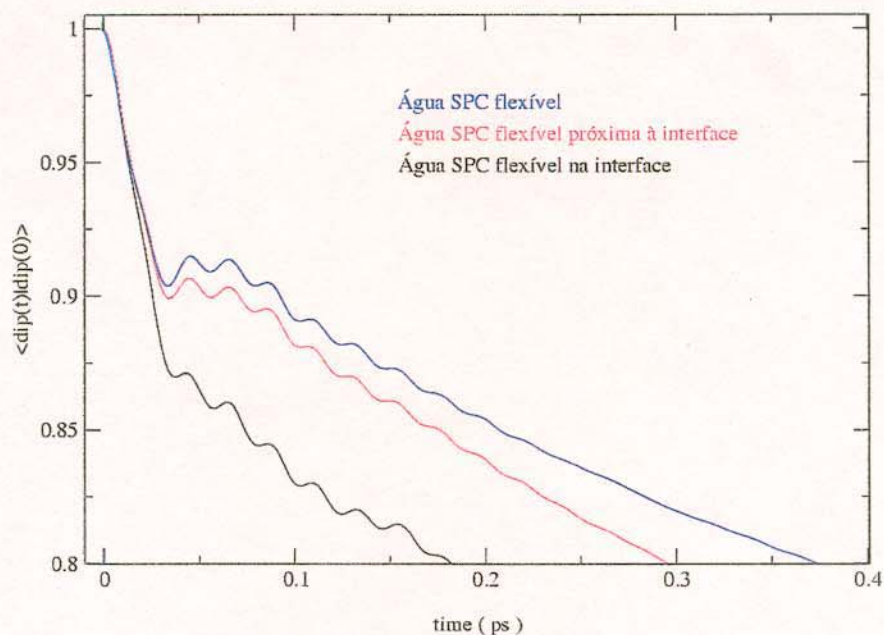


Figura 22 - Funções de auto-correlação de dipolo para moléculas de água em diferentes situações

Para tempos superiores à reorientação dipolar ($t > 80$ fs), as moléculas de água localizadas nas imediações da interface também experimentam um decaimento ligeiramente mais rápido do que as moléculas no bulk. Esse resultado é novamente uma consequência da presença da interface. Percebe-se claramente que, a rede de ligações de hidrogênio é perturbada nas imediações da interface, o que altera a difusão rotacional das moléculas.

Se assumirmos a teoria clássica de absorção de luz, e também que os movimentos moleculares não são correlacionados, a análise de Fourier das funções de correlação de dipolos apresentadas acima dão origem às funções de susceptibilidade dependente de frequência que acabam por corresponder aos espectros de absorção de luz de cada uma das espécies correspondentes¹. A figura 23 mostra análise de Fourier aplicada a duas das funções de auto correlação temporal apresentadas na figura 22.

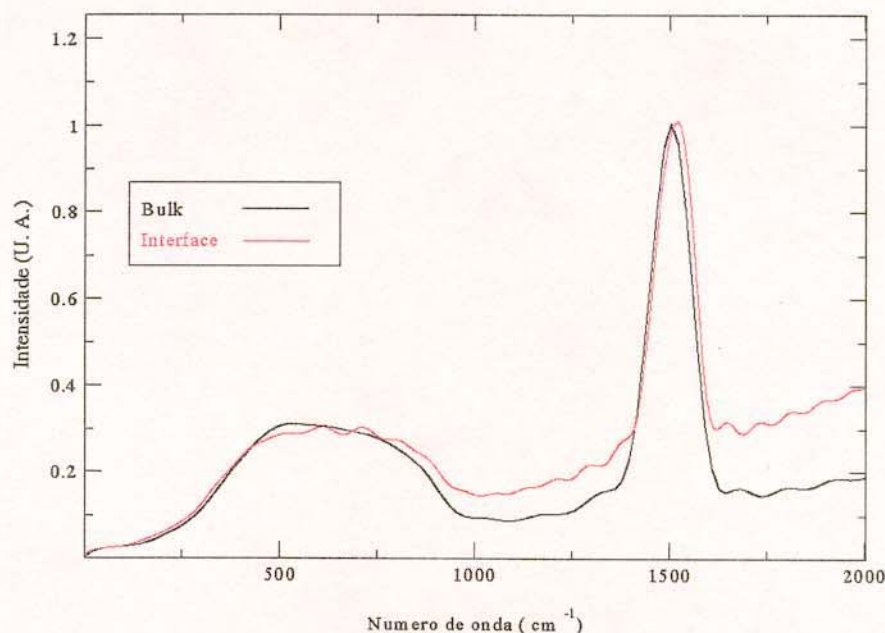


Figura 23 - Análise de Fourier das funções de auto-correlação de dipolos para moléculas no bulk e na região interfacial

Nota-se que as curvas reproduzem de modo satisfatório os espectros obtidos experimentalmente⁷ para a faixa espectral apresentada. As bandas localizadas entre 250 e 1000 cm^{-1} correspondem aos movimentos libracionais das moléculas de água e as bandas centradas em torno de 1500 cm^{-1} representam o modo normal de deformação das moléculas.

Consistente com as funções de autocorrelação de velocidades de Hidrogênio, o espectro libracional em ambos os casos é bastante parecido. Por outro lado, a banda vibracional das moléculas interfaciais aparece com seu máximo deslocado cerca de 20 cm^{-1} , na direção do azul, em relação ao espectro para moléculas em bulk. Em verdade, essa diferença é pequena, mas argumenta-se aqui que ela possa ter algum significado físico: Para calcular a transformada de Fourier numérica da função de auto correlação de dipolos, é necessário que a curva seja ajustada à uma função bi-exponencial. Dependendo dos parâmetros de ajuste e do número de pontos da função de correlação usados no cálculo, a

qualidade da transformada de Fourier pode ser afetada. Não existe uma fórmula exata para determinar quais os melhores parâmetros a serem usados, e assim sendo, a melhor alternativa é tentar usar vários parâmetros diferentes até que a curva se apresente satisfatoriamente "limpa" de ruídos espúrios (sem significado físico)⁸. De fato, diversos espectros foram obtidos a partir de diferentes parâmetros de ajuste, e todos eles apresentaram variados níveis de ruído, oriundos do procedimento numérico da transformada. Entretanto, a posição do máximo da banda vibracional se manteve inalterada em todos eles. Se de fato podemos atribuir algum significado físico a esse deslocamento no máximo da banda vibracional, então isso implica que o modo de deformação do ângulo H-O-H é ligeiramente mais livre na interface.

A figura 24 mostra as funções de auto correlação de vetores correspondentes a ligação O-H nas moléculas de água. Nota-se que o decaimento da curva preta (moléculas na interface) é inicialmente mais rápido do que o apresentado pela curva vermelha (moléculas no *bulk*), o que é consistente com o discutido para as funções de auto correlação de dipolo. Entretanto, para tempos de aproximadamente 1,7 ps, as duas curvas se cruzam, mostrando que em tempos longos, a correlação dos vetores O-H de moléculas na interface passa a ser maior do que a dos vetores das moléculas do seio da solução.

Vimos até aqui que o movimento libracional das moléculas da água na interface é semelhante ao das moléculas no *bulk*. Vimos também que a reorientação dos dipolos de moléculas na interface é mais rápida do que no *bulk*, e que, por outro lado, os vetores O-H na região da interface mantêm uma correlação maior em intervalos longos de tempo.

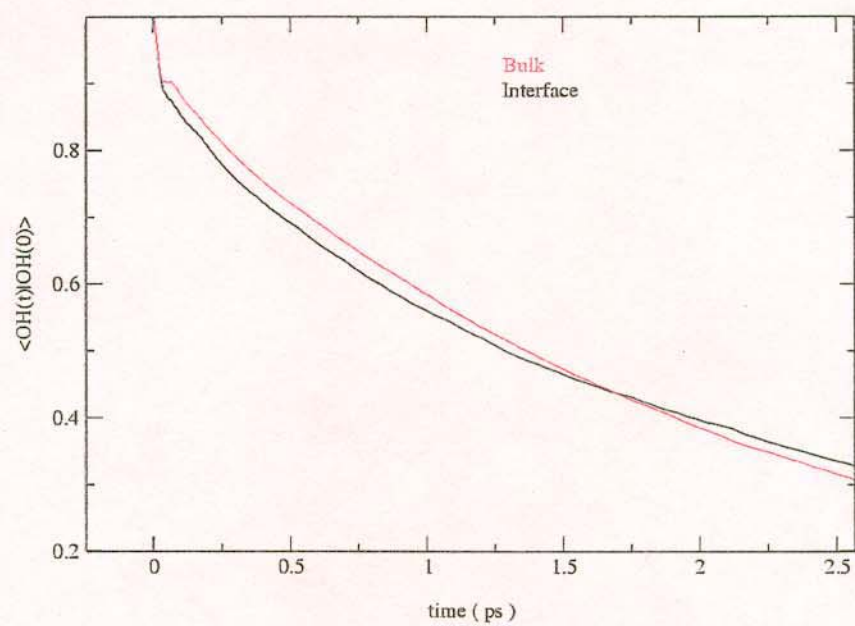


Figura 24 – Função de auto correlação para vetores OH de moléculas na interface e no bulk.

Referências

- 1 - D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books (1976)
- 2 - I. Benjamin , *J. Chem. Phys.* **97** ,1432 (1992)
- 3 - M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications (1987)
- 4- D. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press (1995).
- 5 - J. P. Hansen e L. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press (1986).
- 6 - B. Ladanyi, M. S. Skaf, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**,335(1993).
- 7 - Veja, por exemplo, P. A. Madden, D. Kivelson *Adv. Chem. Phys.* **56**, 467(1985)
- 8 - Veja, por exemplo, W. H. Press, B. P. Flannery, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cap.12 (1986)
- 9 - N. Ghoneim, *Spectrochim. Acta A* **56**, 1003 (2000).
- 10 - G. L. Richmond et al. , *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10220 (2000).

Capítulo 7

Conclusões e Etapas Futuras

Simulações de dinâmica foram utilizadas para estudar o comportamento estrutural e dinâmico de uma interface líquida simples.

Os resultados demonstram que a interface formada por moléculas de H_2O e CCl_4 apresenta uma distribuição nítida e pouco rugosa em escala molecular.

A presença da interface resulta em um campo elétrico anisotrópico em suas proximidades, o que implica no aparecimento de uma conformação ligeiramente preferencial assumida pelas moléculas de água: dipolos e vetores H-H preferencialmente perpendiculares à normal da interface.

A estrutura local das moléculas de água não é qualitativamente alterada. As funções de distribuição de pares mostram que as distâncias mais prováveis entre pares de átomos não se alteram. Entretanto a anisotropia do sistema faz com que moléculas de água interfaciais participem de um menor número de ligações de hidrogênio.

Em função disso, as velocidades das moléculas de água são maiores na região da interface. Entretanto, o coeficiente de difusão das moléculas de água na interface é menor do que no seio da fase aquosa, em consequência da movimentação impedida ao longo do eixo Z, imposta pelas moléculas orgânicas e pela própria rede de ligações de hidrogênio existente na fase aquosa. As moléculas de CCl_4 também são mais rápidas na interface, provavelmente em consequência da menor inércia das moléculas de água.

Em função do reduzido número de forças restauradoras, as propriedades dinâmicas reorientacionais das moléculas de água na região da interface se apresentam bastantes diferentes daquelas observadas no bulk, tanto em tempo curto (dinâmica libracional), que se apresentam mais rápidas do que o normal, quanto em tempo longo (regime de difusão rotacional), que se mostram mais lentas. A dinâmica libracional dos átomos de hidrogênio permanece essencialmente inalterada na interface.

Existem diversas possibilidades para estudos posteriores, inclusive a realização de estudos similares a esse, utilizando outros tipo de interfaces líquidas para que se possa comparar os resultados e tentar estabelecer, se possível, comportamentos gerais sobre propriedades estruturais e dinâmicas em interfaces líquido/líquido. Uma extensão natural desse trabalho seria realizar o mesmo tipo de estudo para a série dos metanoclorados (clorofórmio, di-cloroetano e cloreto de metileno), ou outros sistemas que possam servir de modelo para membranas biológicas.

A inserção de sondas espectroscópicas em interfaces líquidas é de particular interesse para este grupo, pois acreditamos que seja possível associar o comportamento estrutural de tais moléculas aos efeitos solvatocrômicos apresentados pelas mesmas.