

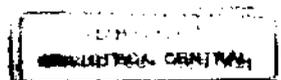
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**ESTUDOS TEÓRICOS DE SOLVATAÇÃO IÔNICA
USANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE
MONTE CARLO**



Luciene Borges Silva

Campinas - SP
1995



| | |
|--------------|-----------|
| UNIDADE | = 0 |
| N.º CHAMADA | |
| | Z/UNICAMP |
| | SE 05 |
| V. | Es. |
| TELEFONO | 26701 |
| DEPARTAMENTO | 00706 |
| | 9 181 |
| | 1100 |
| | 1100 |
| | |

CM-00083002-8

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**ESTUDOS TEÓRICOS DE SOLVATAÇÃO IÔNICA
USANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE
MONTE CARLO**

Lucicne Borges Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Físico-Química.

Campinas - SP

1995

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

Silva, Luciene Borges

Si38e Estudos teóricos de solvatação iônica usando simulação computacional de Monte Carlo / Luciene Borges Silva. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientador: Luiz Carlos Gomide Freitas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

I. Solvatação iônica. 2. Simulação de Monte Carlo. 3. Teoria da perturbação termodinâmica. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título

AGRADECIMENTOS

Ao orientador, pela idéia original do trabalho, pela oportunidade, pela amizade.

Aos meus familiares, pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Rogério Custódio, pelas sugestões e discussões nas questões relacionadas aos cálculos *ab initio* deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roy Bruns, pela colaboração neste trabalho com o programa SIMPLEX, e pela disponibilidade de seus equipamentos.

A todos do grupo: Vania, Beto, Fábio, Paulo, Aline e João Manuel pela amizade e discussões. Em especial, agradeço a Vania pela grande ajuda em várias questões do trabalho, ao Beto, pela paciência e atenção no esclarecimento de dúvidas, e ao Paulo, pelo programa que possibilitou implementar este trabalho com as figuras dos líquidos.

Ao Prof. Pedro Vazquez, Paulo Guadanini, Nelson Morgon, Anselmo Elcana e Julio Trevas pela grande ajuda nos aspectos computacionais.

À Margarete, Rosemary, Marcelo, Ednalva, Hermes, que pelo companheirismo, indiretamente contribuíram com o trabalho.

Ao Instituto de Química, pelas instalações de trabalho e pelos recursos computacionais e bibliotecários oferecidos.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos no período de dois anos.

Ao CENAPAD/SP, pela utilização dos recursos computacionais.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. Introdução e objetivos | 1 |
| 2. Fundamentos teóricos | 4 |
| 2.1 Mecânica estatística | |
| 2.2 Método de Monte Carlo | |
| 2.3 Função de potencial intermolecular - forma e parâmetros | |
| 2.4 Teoria da Perturbação Termodinâmica | |
| 2.5 Funções de distribuição radial de pares | |
| 3. Metodologia e detalhes computacionais | 17 |
| 3.1 Funções de potencial intermoleculares | |
| 3.2 Simulações de Monte Carlo | |
| 3.3 Teoria da Perturbação Termodinâmica | |
| 3.4 Funções de distribuição radial de pares | |
| 4. Resultados e Discussões | 24 |
| 4.1 Função potencial de interação entre cloreto e metanol | |
| 4.2 Simulações de Monte Carlo | |
| 4.2.1 Sistema cloreto em metanol puro | |
| Energia livre de solvatação | |
| Estrutura soluto-solvente | |
| Estrutura do solvente | |
| 4.2.2 Sistema cloreto na mistura binária água e metanol | |
| Energia livre de solvatação | |
| Estrutura soluto-solvente | |
| Estrutura do solvente | |
| 5. Conclusões | 52 |
| 6. Referências Bibliográficas | 53 |

RESUMO

Estudos teóricos de solvatação iônica foram realizados usando simulação computacional. A solvatação foi descrita através da energia livre de solvatação e análise estrutural do solvente na região próxima ao íon. O método de Monte Carlo implementado com o Algoritmo de Metropolis foi utilizado nos *ensembles* NVT e NpT a 298 K e 1 atm. Sistemas contendo um íon cloreto em metanol puro e em misturas binárias de água e metanol a várias composições foram investigados. Caixas cúbicas contendo um íon mais 400 ou 200 moléculas de solvente foram tratadas com condições de contorno periódicas. As interações intermoleculares foram descritas por uma função potencial contendo termos de Lennard-Jones mais Coulomb, com parâmetros transferíveis. Os parâmetros da função potencial cloreto-metanol, não disponíveis na literatura, foram ajustados de modo a reproduzirem pontos da superfície de energia potencial de interação entre íon-solvente em fase gasosa. Estes pontos foram calculados com método *ab initio* usando conjunto de bases MC-311+G**, incluindo energias de correlação eletrônica com MP2. As energias livre de solvatação foram obtidas com a Teoria da Perturbação Termodinâmica, implementada com o método de Monte Carlo. A metodologia utilizada neste trabalho reproduziu muito bem o valor das energias livre de solvatação para todos os sistemas estudados. Para a solução de metanol puro, a análise estrutural do solvente mostrou que, em média, quatro moléculas de metanol estão presentes na camada interna de solvatação do cloreto. Nas soluções de misturas binárias, não é exatamente definido o número de coordenação de cada solvente na camada de solvatação do cloreto, nas composições estudadas. Cálculos *ab initio* mostraram que, em fase gasosa, o cloreto interage com os dois solventes de forma semelhante, justificando a grande variação na composição de cada solvente na camada de solvatação do cloreto. Em nenhum dos sistemas investigados a estrutura do solvente, comparada ao líquido puro, foi alterada com a presença do íon. Este comportamento pode ser atribuído à grande diluição das soluções estudadas.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Muitos processos químicos relevantes que ocorrem em fase líquida envolvem a participação de espécies iônicas¹⁻⁵. Dentre as propriedades específicas de soluções iônicas, a solvatação pode ser considerada a mais importante para estudos teóricos⁴. As características termodinâmicas dos íons tem um papel fundamental no estudo de importantes fenômenos incluindo solubilidades, efeitos de solventes no equilíbrio, velocidades de reações e coeficientes de partição. Em linhas gerais, a solvatação iônica pode ser descrita através de propriedades termodinâmicas e a análise estrutural do solvente nas vizinhanças do íon, região da solução de maior importância para a solvatação⁴.

A propriedade termodinâmica fundamental em solvatação é a energia livre, ΔG_{sol}^4 , pois esta reflete diretamente aspectos energéticos da interação soluto-solvente. Em 1920, Max Born⁶ introduziu o que talvez tenha sido o primeiro modelo teórico para calcular a energia livre de solvatação. No modelo de Born^{5,6}, um íon de raio cristalográfico r_i e carga $z_i e_0$ é identificado como uma esfera rígida de mesmo raio e carga e o solvente é representado por um meio contínuo de constante dielétrica uniforme, ϵ_i . A diferença entre o trabalho de descarregar a esfera no vácuo e então recarregá-la com a mesma carga do íon no meio de constante dielétrica ϵ_i , define a energia livre de solvatação, ΔG_{Born} , através da expressão

$$\Delta G_{\text{Born}} = - \frac{(z_i e_0)^2}{2 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_i} \right) \quad (1.1)$$

A equação acima calcula a energia livre de solvatação para um único íon. Entretanto, em uma solução eletrolítica são encontrados íons de sinais opostos, constituindo um componente neutro. Quando a composição da solução é extrapolada para diluições infinitas, obtém-se um sistema onde quantidades termodinâmicas alcançam o estado padrão, devido a ausência de interações íon-íon. Nestas condições,

as quantidades termodinâmicas padrões são aditivas¹, ou seja, a contribuição de cada íon pode ser considerada separadamente. Portanto, o estudo teórico da solvatação pode ser conduzido para um sistema no estado padrão, através de modelos que consideram um único íon e suas redondezas.

Quando as energias livre de solvatação são calculadas a partir da equação de Born, os valores obtidos diferem consideravelmente daquelas obtidas experimentalmente. Devido a magnitude da energia de interação entre soluto-solvente, a presença de íons em solução modifica a distribuição espacial das moléculas do solvente nas vizinhanças do íon. Consequentemente, essa mudança no arranjo do solvente nas redondezas do soluto deve ser incluída na proposição de modelos mais complexos para o estudo da solvatação⁷. Em 1933, Bernal e Fowler apresentaram uma proposta para calcular a energia livre de solvatação de íons em meio aquoso onde a estrutura das moléculas de água na região próxima ao íon são explicitamente consideradas⁷. Neste modelo, a estrutura espacial da camada de solvatação é rígida e a interação entre o íon e as moléculas de água próximas é calculada através de interações carga-dipolo. Este cálculo utiliza uma distribuição apropriada para representar moléculas de água na região próxima ao íon e, portanto, as equações obtidas não podem ser utilizadas diretamente para calcular a energia de solvatação em solventes distintos. Devido a diversidade de sistemas a ser investigados, é necessário a construção de um formalismo geral que possa ser utilizado para diferentes solventes (ou misturas de solventes) e que introduza, de forma explícita, a interação entre o soluto e as moléculas do solvente.

Com o avanço dos recursos computacionais, técnicas de simulação tem possibilitado a aplicação dos conceitos da termodinâmica estatística na determinação das características termodinâmicas e estruturais da solvatação de íons⁸⁻¹³. A termodinâmica estatística oferece grandes possibilidades, pois a mesma permite o cálculo de propriedades termodinâmicas a partir das propriedades moleculares de um sistema. Assim, modelos que envolvem a interação do íon com as redondezas, incluindo mudanças nas interações mútuas entre as moléculas do solvente induzidas pela presença do íon, podem ser investigados.

Neste trabalho, foi proposto um modelo para a determinação de propriedades termodinâmicas e estruturais de solvatação iônica. Simulação computacional de Monte Carlo foi usada para cálculos de energias livre de solvatação. O modelo utilizado combina duas representações para considerar a interação do íon com o solvente. Estas representações, semelhantes à proposta inicial de Bernal e Fowler, inclui moléculas próximas ao soluto implicitamente no cálculo da energia de solvatação. Para isto, a energia livre de solvatação do cloreto e moléculas do solvente próximas é determinada através de termodinâmica estatística, usando a Teoria da Perturbação Termodinâmica. A contribuição para a energia livre pelas moléculas do solvente distantes do soluto é considerada com o modelo de Born.

Os sistemas escolhidos para estudo foram um íon cloreto em soluções de metanol puro e em misturas de água e metanol a várias composições.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Mecânica estatística

A termodinâmica estabelece relações matemáticas entre as grandezas macroscópicas de sistemas em equilíbrio^{14,15}. Estas relações são gerais, no sentido de não utilizarem modelos moleculares para representar o sistema que está sendo investigado. A influência das interações específicas entre soluto e solvente sobre o comportamento termodinâmico de soluções é um componente fundamental no estudo da solvatação. Este passo, complementando a termodinâmica clássica, é obtido com o auxílio da mecânica estatística, pois esta possibilita o cálculo de propriedades termodinâmicas a partir da descrição molecular de um sistema^{14,15}.

O estado termodinâmico de um sistema pode ser completamente descrito por um pequeno conjunto de parâmetros, tais como, volume, concentração ou densidade e temperatura. Porém, do ponto de vista microscópico, existem muitos estados compatíveis com um estado termodinâmico fixo¹⁵. Estes estados microscópicos são definidos por diferentes configurações e momentos das partículas que compõem o sistema. Com o estado microscópico sendo especificado em termos dos momentos \mathbf{p} e posições \mathbf{r} das N partículas, o sistema pode ser descrito através de um Hamiltoniano clássico H , expresso como a soma das funções de energias cinética K e potencial U ⁹

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

onde \mathbf{p} são os momentos e \mathbf{r} é o conjunto de coordenadas das partículas do sistema.

A energia cinética é dada pela expressão⁹

$$K(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (2.2)$$

onde m_i é a massa da partícula i .

As interações entre as partículas são responsáveis pelo termo potencial $U(r)$. Esta energia potencial de interação é comumente conhecida como energia potencial configuracional, pois é expressa como função das coordenadas de todas as partículas do sistema⁸

$$U(r) = U_N(r) \quad (2.3)$$

onde $U_N(r)$ é a energia potencial de interação entre as N partículas do sistema na configuração r .

Assumindo que o valor observável de uma propriedade macroscópica é uma média dos seus valores nos estados mecânicos microscópicos correspondentes, introduz-se o conceito de média de *ensemble*^{14,15}. Um *ensemble* mecânico estatístico consiste de um grande número de réplicas de um sistema, caracterizadas pelos mesmos parâmetros termodinâmicos, mas diversos estados microscópicos, com as partículas de cada réplica possuindo diferentes valores para o conjunto de posições e momentos. As posições e momentos das partículas podem ser associados a coordenadas em um espaço multidimensional, definido como espaço de fase, Ω . Cada ponto no espaço de fase é chamado ponto de fase, x , e representa o estado clássico completo do sistema⁸. A distribuição dos pontos representativos do sistema no espaço de fase é descrita por uma função de probabilidade. Assim, a média de *ensemble* $\langle A \rangle$ de propriedades termodinâmicas mecânicas A , tais como a energia interna e pressão, é obtida pesando o valor da propriedade em cada ponto de fase através da função distribuição de probabilidade $f(x)$, e integrando sobre todo o espaço de fase⁸⁻¹⁵

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega} A(x) f(x) dx \quad (2.4)$$

A forma explícita da distribuição de probabilidade depende de como o *ensemble* é construído. Estão diretamente relacionados com a obtenção de propriedades termodinâmicas neste trabalho, os *ensembles* canônico ou NVT⁸⁻¹⁵, e o

isobárico-isotérmico ou NpT ⁸⁻¹⁸. O *ensemble* canónico é uma coleção de sistemas caracterizados pelo mesmo número N de partículas, volume V e temperatura T , com distribuição de probabilidade dada pela expressão⁸⁻¹⁵

$$f(x) = \frac{\exp [-H(x) / kT]}{Q(NVT)} \quad (2.5)$$

onde $H(x)$ é o Hamiltoniano clássico, k é a constante de Boltzmann e $Q(NVT)$ representa a função de partição do *ensemble* canónico definida como

$$Q(NVT) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Omega} \exp [-H(x) / kT] dx \quad (2.6)$$

sendo h a constante de Plank.

O *ensemble* NpT é constituído por sistemas contendo um número fixo N de partículas sob as mesmas condições de temperatura T e pressão p , e a distribuição de probabilidade é dada por⁸⁻¹⁸

$$f(x) = \frac{\exp [-H(x) / kT] \exp (-pV / kT)}{Q(NpT)} \quad (2.7)$$

onde $Q(NpT)$ é a função de partição do *ensemble* NpT , representada pela expressão

$$Q(NpT) = \frac{1}{N! h^{3N} V_0} \int_0^{\infty} \int_{\Omega} \exp [-H(x) / kT] \exp (-pV / kT) dx dV \quad (2.8)$$

sendo V_0 uma unidade básica de volume incluída para manter $Q(NpT)$ adimensional. Resolvendo a integral acima para o momento, contido no termo da energia cinética do Hamiltoniano $H(x)$, obtém-se

$$Q(NpT) = \frac{(2 \pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N} V_o} \int_0^\infty \int_{\Gamma} \exp [-U(r) / kT] \exp (-pV / kT) dr dV \quad (2.9)$$

onde m é a massa de cada partícula e $U(r)$ é o termo do Hamiltoniano definido na Eq. (2.1), que representa a energia potencial do sistema. A integral restante, chamada função de partição configuracional, é então conduzida sobre todos os pontos do espaço de fase configuracional, Γ , definido pelas coordenadas r das partículas do sistema.

A função de partição é a conexão entre as propriedades macroscópicas e microscópicas de um sistema. A grandeza termodinâmica de interesse neste trabalho é a energia livre de Gibbs, $G(NpT)$. Esta grandeza está relacionada com a função de partição no *ensemble* isotérmico-isobárico, por meio da equação^{14,15}

$$G(NpT) = - kT \ln [Q(NpT)] \quad (2.10)$$

2.2 Método de Monte Carlo

Obtendo-se a função de partição, os valores de grandezas termodinâmicas tornam-se acessíveis. Entretanto, em grande parte dos sistemas de interesse para a Química, a função de partição não pode ser avaliada analiticamente. Isto devido a complexidade da função potencial necessária para representar a interação entre as moléculas do sistema. Em 1953, Metrópolis e colaboradores¹⁹ introduziram uma técnica para resolver numericamente as equações da mecânica estatística, usando o método de Monte Carlo^{20,21}. Este método é uma técnica numérica eficiente para a avaliação de integrais multidimensionais, e consiste na integração sobre uma amostragem randômica, em vez de um arranjo regular de pontos do espaço de integração.

Usando a definição de Riemann para integrais, a quantidade $\langle A \rangle$ da Eq. (2.4), escrita como função do Hamiltoniano contendo somente o termo da energia potencial, pode ser aproximada por uma soma sobre M pontos do espaço de fase^{8-10,13,21}

$$\langle A \rangle \cong \frac{\sum_{r=1}^M A(r) \exp [-U(r) / kT]}{\sum_{r=1}^M \exp [-U(r) / kT]} \quad (2.11)$$

Com o método de Monte Carlo, seleciona-se randomicamente configurações no espaço de fase para efetuar a soma da Eq. (2.11). Porém, muitos estados selecionados aleatoriamente, não contribuem efetivamente para o valor médio da propriedade A. É necessário, portanto, escolher configurações pertencentes a regiões do espaço de fase mais representativas para o valor de $\langle A \rangle$. Utilizando a técnica da *amostragem preferencial*^{20,21}, os pontos do espaço de fase não são obtidos de maneira completamente aleatória, mas sim escolhidos de acordo com uma distribuição de probabilidade $P(r)$ ^{9,13,21}. Selecionando-se com a distribuição $P(r)$ m pontos r_i do espaço de fase que dêem uma contribuição dominante para a integral, obtém-se a expressão^{9,13,21}

$$\langle A \rangle \cong \frac{\sum_{r=1}^m A(r_i) \exp [-U(r_i) / kT] P^{-1}(r_i)}{\sum_{r=1}^m \exp [-U(r_i) / kT] P^{-1}(r_i)} \quad (2.12)$$

Adota-se como $P(r)$ a distribuição no equilíbrio, onde a variância de $\langle A \rangle$ é praticamente igual a zero^{8,13}

$$P(r) = \exp [-U(r) / kT] / \int_r \exp [-U(r) / kT] dr \quad (2.13)$$

Substituindo-se a expressão acima na Eq. (2.12), o cálculo da quantidade $\langle A \rangle$ reduz-se a uma média aritmética

$$\langle A \rangle \cong \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m A(r_i) \quad (2.14)$$

O Algoritmo de Metropolis

Na expressão acima, os pontos r_i devem ser escolhidos segundo a distribuição $P(r)$. Esta função que gera estados de alta probabilidade necessários para efetuar o somatório da Eq. (2.14), não é conhecida, pois envolve a função de partição. Um algoritmo apropriado e fácil de ser implementado com recursos computacionais para a escolha destes pontos no espaço de fase foi proposto por Metropolis *et alii*¹⁹. Com o passar do tempo, este algoritmo foi identificado com o nome do autor principal deste trabalho. O algoritmo de Metropolis gera uma série de configurações através de uma cadeia de Markov^{13,20,21}, que consiste de uma sequência de eventos, onde a probabilidade do evento escolhido depende somente do evento precedente. Partindo-se de um sistema inicial i , o próximo estado na cadeia é obtido gerando-se randomicamente uma nova configuração j . Estes dois estados são ligados por uma probabilidade de transição, que é a probabilidade do sistema passar da configuração i para a nova configuração j . Se $P(r_j) \geq P(r_i)$, a nova configuração é aceita. Se $P(r_j) < P(r_i)$, a nova configuração é aceita com uma probabilidade $P(r_j) / P(r_i)$. Da Eq. (2.13), tem-se que

$$\frac{P(r_j)}{P(r_i)} = \frac{\exp[-U(r_j)/kT]}{\exp[-U(r_i)/kT]} = \exp\left\{ \frac{[-U(r_j) - U(r_i)]}{kT} \right\} = \exp(-\Delta U / kT) \quad (2.15)$$

onde ΔU é a diferença de energia entre dois estados i e j .

Em simulação computacional usando o método de Monte Carlo, a seguinte sequência de passos é efetuada na obtenção de um conjunto de configurações r_i , utilizadas na avaliação da média configuracional da Eq. (2.14)⁹:

1. especifica-se uma configuração inicial do sistema, r_0 ;
2. calcula-se a energia total $U(r_0)$ desta configuração;
3. gera-se uma nova configuração r_i ;

4. calcula-se a energia total $U(r_i)$ desta nova configuração;
5. calcula-se $\Delta U = U(r_i) - U(r_0)$
6. se $\Delta U \leq 0$, a nova configuração é aceita,
7. se $\Delta U > 0$, gera-se um número aleatório ξ entre 0 e 1
 - se $\xi \leq \exp(-\Delta U / kT)$, aceita-se a nova configuração
 - se $\xi > \exp(-\Delta U / kT)$, rejeita-se a nova configuração e a configuração anterior é contada novamente.
8. calcula-se o valor de A para a configuração corrente e volta ao passo 2.

Neste trabalho, novas configurações do sistema foram geradas através dos seguintes procedimentos:

- alterações ΔV no volume da caixa de referência. Neste caso, as coordenadas do centro de massas das moléculas contidas na caixa de referência são escaladas. Este procedimento é utilizado para permitir uma distribuição compatível com a nova densidade do sistema.
- escolhendo-se uma molécula ao acaso e aplicando-lhe uma translação Δr e/ou uma rotação $\Delta \theta$ aleatórias.

A probabilidade de transição de um estado i para outro estado j quando $P(r_j) < P(r_i)$ é dada pela razão entre as distribuições $P(r)$. Interessante notar que a função de partição é cancelada quando a razão é formada, e é este fato que torna a metodologia possível. Deste modo, a própria função de partição não é diretamente acessível na simulação, o que impede que grandezas termodinâmicas, tais como a energia livre, possam ser calculadas diretamente usando este método¹³.

Redução do número de moléculas em simulação

A reprodução de dados termodinâmicos para sistemas químicos pressupõe que o número de moléculas seja da ordem do número de Avogadro. Computacionalmente isto é inviável, por ser impossível armazenar um tal número de coordenadas moleculares para o cálculo da energia de interação. Assim, simulações computacionais devem ser conduzidas com um número mínimo de moléculas, que reproduzam

adequadamente as propriedades do líquido estudado^{8,9}. Condições de contorno periódicas foram introduzidas por Metropolis *et alii*¹⁹, que consiste em replicar uma caixa de referência, contendo da ordem de $10^2 - 10^4$ moléculas, por todo o espaço para formar uma rede infinita. No curso da simulação, a medida que uma molécula qualquer move-se na caixa original, sua imagem periódica em cada uma das caixas vizinhas move-se exatamente no mesmo caminho. Os efeitos de superfície são evitados, pois quando uma molécula deixa a caixa original, uma das suas imagens entra pela face oposta. Não há paredes no contorno da caixa original. Esta caixa simplesmente forma um sistema de referências conveniente para expressar as coordenadas das N moléculas.

2.3 Função de potencial intermolecular - forma e parâmetros

Estudos teóricos de sistemas químicos usando mecânica estatística requerem a avaliação da energia configuracional do sistema. Em cálculos numéricos isto é realizado usando uma função potencial analítica que represente a energia do sistema como uma função das coordenadas moleculares e parâmetros adequados^{8,9,22}. Uma forma simples de representar funções potenciais deste tipo é utilizar a aproximação da aditividade de pares, na qual a energia configuracional total de um sistema é escrita como a soma das energias de interação entre pares de partículas^{22,23}

$$U(r) = \sum_{a < b} U(r_{ab}) \quad (2.16)$$

onde r representa as coordenadas espaciais das N partículas e $U(r_{ab})$ é a função potencial de pares para as moléculas a e b. Em simulação computacional de líquidos, a função potencial mais amplamente usada é a combinação da função de Lennard-Jones 12-6 com uma interação de Coulomb^{8-10,13,22,23}

$$U_{ab} \text{ (12-6-1) } = \sum_i^{n_a} \sum_j^{n_b} \left[\frac{A_{ij}}{(r_{ij})^{12}} - \frac{B_{ij}}{(r_{ij})^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] \quad (2.17)$$

onde as moléculas são modeladas como estruturas rígidas, com n_a sítios da molécula **a** e n_b sítios da molécula **b**. Na equação acima, r_{ij} é a separação entre o sítio i de **a** e o sítio j de **b**. Os parâmetros A_{ij} e B_{ij} são característicos da interação entre as moléculas **a** e **b**. Para cada sítio k , os parâmetros A_{kk} e B_{kk} são expressos como $A_{kk} = 4\epsilon_k \sigma_k^{12}$ e $B_{kk} = 4\epsilon_k \sigma_k^6$, onde ϵ e σ são os parâmetros de Lennard-Jones do sítio k . Parâmetros não diagonais são obtidos usando as regras de combinação, $A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{1/2}$ e $B_{ij} = (B_{ii} B_{jj})^{1/2}$. As cargas puntuais q_i e q_j representam sistemas iônicos ou possíveis assimetrias na densidade de carga de uma espécie química. Para casos necessários, pode-se admitir modificações na geometria molecular, tais como rotações internas, com a conseqüente modificação no potencial de interação para introduzir a contribuição da energia interna das moléculas para a energia total.

A energia potencial exata do sistema é desconhecida, mas boas estimativas tem sido obtidas para a interação de pares usando mecânica quântica molecular²². Uma aproximação viável consiste em gerar um conjunto de dados contendo as energias de interação para vários pontos do espaço configuracional e escolher os parâmetros para uma função analítica através de ajustes com mínimos quadrados. Obtém-se, desta forma, uma função potencial analítica representativa das energias de interação de pares, de origem mecânico-quântica, e que pode ser usada rotineiramente em uma simulação computacional.

2.4 Teoria da perturbação termodinâmica

A termodinâmica estatística estabelece que a diferença de energia livre entre dois sistemas A e B, $\Delta G = G_B - G_A$, é dada pela equação¹²

$$\Delta G = -kT \ln \frac{Q_B}{Q_A} \quad (2.18)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, Q_A e Q_B as funções de partição descritas respectivamente pelos Hamiltonianos H_A e H_B , relativos aos sistemas A e B. Substituindo as funções de partição do *ensemble* NVT na Eq. 2.18, e considerando que os Hamiltonianos H_A e H_B referem-se às energias potenciais do sistema, a diferença de energia livre é dada por

$$\Delta G = -kT \ln \left[\frac{\int_I \exp(-H_B / kT) dr}{\int_I \exp(-H_A / kT) dr} \right] \quad (2.19)$$

Uma avaliação direta de ΔG requer as determinações independentes das funções de partição Q_A e Q_B . Como visto anteriormente, o método de Monte Carlo não pode ser utilizado para o cálculo direto das mesmas. Assumindo que os sistemas A e B, são relacionados por uma perturbação (como introduzido por Zwanzig²⁴), o Hamiltoniano do sistema B é expresso em termos do Hamiltoniano de A pela equação²⁵⁻²⁹

$$H_B = H_A + \Delta E \quad (2.20)$$

onde ΔE corresponde a uma perturbação no sistema inicial. Utilizando a expressão (2.20), a equação (2.19) torna-se

$$\Delta G = -kT \ln \left[\frac{\int_I \exp(-H_A / kT) \exp(-\Delta E / kT) dr}{\int_I \exp(-H_A / kT) dr} \right] \quad (2.21)$$

Nesta equação, o primeiro exponencial no numerador, dividido pelo denominador, corresponde a distribuição de probabilidade para o sistema A. Se o termo $\exp(-\Delta E / kT)$, correspondente a distribuição de Boltzmann, for associado a

uma observável, a expressão acima refere-se à média de *ensemble* desta observável sobre o sistema A. Assim, a Eq. (2.21) pode ser escrita como

$$\Delta G = -kT \ln \langle \exp(-\Delta E / kT) \rangle_A \quad (2.22)$$

Esta expressão relaciona a diferença de energia livre entre os sistemas A e B, com a diferença de energia ΔE . Desde que ΔE é uma energia mecânica, o valor médio acima pode ser calculado com o método de Monte Carlo^{28,29}. O termo $\langle \exp(-\Delta E / kT) \rangle_A$ indica a média de *ensemble* efetuada sobre configurações geradas de acordo com a distribuição de probabilidade para o sistema A, considerado como estado de referência. Este valor médio pode ser obtido no decorrer de uma simulação computacional, segundo a Eq. (2.14).

A média é conduzida considerando como estado de referência o sistema inicial ou final, e as configurações importantes no *ensemble* representativo do estado de referência devem ser igualmente importantes para o estado perturbado. As discrepâncias entre os resultados baseados nos estados inicial ou final, considerados como referência, é mínima quando estes dois estados são muito similares. É recomendado²⁵ que a aplicação da Teoria de Perturbação Termodinâmica em transformações $A \rightarrow B$ seja conduzida através de sistemas intermediários entre A e B. Neste contexto, é conveniente definir um parâmetro de acoplamento λ ²⁵⁻²⁸ que, associado aos estados final e inicial define estados intermediários através da expressão

$$H_\lambda = \lambda H_B + (1-\lambda) H_A \quad (2.23)$$

onde λ assume valores discretos no intervalo $[0,1]$. Com uma escolha adequada dos valores de λ , H_λ é transformado suavemente de H_A para H_B . Em geral, a média de *ensemble* definida na Eq. (2.22) é então determinada entre os sistemas intermediários λ_i e λ_j ,

$$\Delta G(\lambda_i) = -kT \ln \left\langle \exp \left[-(H_{\lambda_i} - H_{\lambda_1}) / kT \right] \right\rangle \quad (2.24)$$

A partir de simulações separadas, a diferença de energia livre total entre A e B pode ser avaliada como a soma dos valores médios das energias livres dos n passos individuais.

$$\Delta G = \sum_{i=0}^n \Delta G(\lambda_i) \quad (2.25)$$

Este procedimento segmenta o cálculo da energia livre envolvida na transformação $A \rightarrow B$ a um cálculo perturbativo efetuado em passos pequenos o bastante para permitir que a diferença de energia livre seja calculada com precisão. O número de passos efetuados na perturbação depende particularmente do sistema que está sendo investigado e do caminho nos quais a perturbação é conduzida.

2.5 Funções de distribuição radial de pares

As interações entre o íon e as moléculas do solvente levam a um arranjo espacial característico das moléculas do solvente ao redor deste soluto. Assim, a densidade do solvente ao redor do íon pode ser diferente daquela da solução. Em simulação computacional, informações estruturais sobre a estrutura do solvente na vizinhança do soluto são obtidas através de funções de distribuição radial de pares $g(r)$ ^{8,13}.

Considerando um íon I e moléculas de solvente S localizadas em suas vizinhanças, o número de moléculas por unidade de volume a uma distância r de I é a densidade local, $\rho(r)$. Devido às forças de interação íon-solvente, constata-se que $\rho(r)$ pode ser uma função não trivial da variável r . A densidade do meio, ρ_0 , comparada com a densidade local $\rho(r)$, será maior se as forças de interação íon-solvente forem repulsivas, e menor, se forem atrativas. Equacionando,

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (2.26)$$

A equação acima define a função de distribuição radial de pares.

O número de partículas n em uma camada esférica infinitesimal dr a uma distância r do íon¹ é

$$dn = 4\pi\rho_0 g(r) r^2 dr \quad (2.27)$$

onde $4\pi r^2 dr$ é o elemento de volume da camada infinitesimal.

A área sob a curva até um dado valor de r é o número de vizinhos S que I possui até aquela distância¹. A integral

$$n = 4\pi\rho_0 \int_0^{r_{\max}} g(r) r^2 dr \quad (2.28)$$

define o número de moléculas n de solvente ao redor do íon. Em geral, dado uma distribuição $g(r)$, pode-se definir camadas de solvatação do íon I. A primeira camada de solvatação corresponde à distância onde $g(r)$, após o primeiro ponto de máximo, passa por um valor mínimo local.

Assim, $g(r)$ é a probabilidade de encontrar uma partícula S na distância escalar r de I, e descreve diretamente o efeito da presença de I sobre a densidade local das n partículas, comparadas com aquela da solução. Experimentalmente, funções de distribuição radial são determinadas a partir de raios X e difração de neutrons. Em simulação computacional, o cálculo de $g(r)$ envolve basicamente o cálculo das distâncias r_{ij} entre os sítios i - j , onde i está localizado na partícula de referência e j nas outras moléculas da caixa de simulação. Estas distâncias são armazenadas em histogramas, que são incrementados no decorrer da simulação⁹.

3. METODOLOGIA E DETALHES COMPUTACIONAIS

3.1 Funções de potencial intermoleculares

Em um processo de solvatação, a energia do sistema é resultante das interações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente. Neste trabalho, as interações envolvidas ocorrem entre o íon e moléculas de solvente e estas interagem entre si. Considera-se o sistema suficientemente diluído para desprezar interações soluto-soluto.

Os líquidos água e metanol tem sido extensivamente estudados através de simulação computacional^{30,32}. Portanto, as funções de potencial intermoleculares desenvolvidas para estes sistemas são bem conhecidas e testadas, fornecendo bons resultados termodinâmicos e estruturais quando comparados com dados experimentais. Parâmetros da função potencial para a interação entre água e cloreto, obtidos de cálculos para o complexo íon-água, foram publicados por Chandrasekhar *et alii*³³. Os parâmetros necessários para definir a interação metanol e cloreto não são disponíveis na literatura. Assim, para o desenvolvimento deste trabalho, foi necessária a determinação de uma função potencial representativa da interação cloreto-metanol.

Em simulação computacional assume-se que, em geral, os parâmetros das funções de potencial intermoleculares são transferíveis, ou seja, um conjunto de parâmetros para um átomo ou conjunto de átomos são desenvolvidos de forma que possam ser usados na construção de funções de potencial para outros sistemas³⁰. Esta aproximação é necessária devido a grande diversidade de sistemas a ser investigados. As interações intermoleculares da água neste trabalho foram descritas por parâmetros transferíveis, obtidos do modelo chamado TIP4P³⁴. Neste modelo, cada molécula de água é representada por quatro sítios, localizados nos três núcleos e um ponto de carga M disposto na bissetriz do ângulo HOH, a 0,15 Å do oxigênio em direção aos hidrogênios. A geometria utilizada para a molécula de água foi fixada em valores obtidos experimentalmente³⁵, e são relacionados na Tabela 3.1. Os parâmetros de Lennard-Jones q , σ e ϵ para os quatro sítios do modelo TIP4P são mostrados na

Tabela 3.2. A função potencial intermolecular utilizada para o metanol foi desenvolvida por Jorgensen *et alii*³⁰, sendo cada molécula representada por um modelo de três sítios, onde o grupo metila é considerado como um único sítio. Os parâmetros de Lennard-Jones para este modelo estão relacionados na Tabela 3.2. A geometria utilizada para a molécula de metanol foi obtida de dados experimentais³⁶ e estão relacionados na Tabela 3.1. Estudos da hidratação do cloreto efetuados por Jorgensen *et alii*^{35,37,38} com os parâmetros da Tabela 3.2 serão apresentados ao longo deste trabalho.

Neste trabalho, a função potencial para a interação cloreto-metanol foi desenvolvida a partir de cálculos *ab initio* das energias de interação do complexo íon-solvente em fase gasosa. Um conjunto de dados contendo as energias de ligação dos complexos em várias geometrias foi obtido. Este conjunto de dados foi utilizado para ajustar os parâmetros que melhor reproduzissem as energias de interação íon-solvente. Os cálculos *ab initio* dos complexos cloreto-metanol foram efetuados com o programa GAUSSIAN-92³⁹ usando o conjunto de funções de bases MC-311+G**⁴⁰, incluindo duas funções de polarização e uma função difusa. Energias de correlação eletrônica foram determinadas através da Teoria da Perturbação Møller-Plesset a nível de segunda ordem⁴¹⁻⁴⁴. A correção para possíveis erros de superposição de bases foi considerada utilizando o método de Boys⁴⁵.

Para os cálculos *ab initio*, a geometria experimental do metanol, mostrada na Tabela 3.1, foi adotada, uma vez que estes mesmos parâmetros geométricos, foram anteriormente usados no desenvolvimento da função de potencial para o líquido puro³⁰.

Com o conjunto de pontos da superfície de potencial da energia de interação cloreto-metanol, os parâmetros de Lennard-Jones foram ajustados através de mínimos quadrados usando o método SIMPLEX⁴⁶.

Tabela 3.1. Parâmetros geométricos experimentais para água e metanol

| | Água TIP4P ³⁵ | Metanol ³⁶ |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|
| comprimentos de ligação / Å | | |
| O-H | 0,9572 | 0,9451 |
| C-O | | 1,4246 |
| H-C | | 1,0936 |
| ângulos de ligação / grau | | |
| HOH | 104,52 | |
| COH | | 108,53 |
| HCO | | 110,30 |

Tabela 3.2. Parâmetros da função potencial Lennard-Jones mais Coulomb

| sítio | σ / Å | ϵ / kcal mol ⁻¹ | q / e |
|------------------------------|--------------|-------------------------------------|---------|
| água - TIP4P ³⁴ | | | |
| O | 3,154 | 0,155 | 0,000 |
| H | 0,000 | 0,000 | 0,520 |
| D | 0,000 | 0,000 | - 1,040 |
| metanol ³⁰ | | | |
| O | 3,070 | 0,170 | - 0,700 |
| CH ₃ | 3,775 | 0,207 | 0,265 |
| H | 0,000 | 0,000 | 0,435 |
| cloreto- TIP4P ³³ | 4,417 | 0,118 | - 1,000 |

3.2 Simulações de Monte Carlo

Os cálculos de mecânica estatística com o método de Monte Carlo foram conduzidos nos *ensembles* NpT e NVT a 298 K e 1 atm, usando o programa DIADORIM⁴⁷. Caixas cúbicas de referência contendo o íon mais 400 moléculas de solvente para o sistema cloreto-metanol puro e 200 moléculas para o sistema cloreto-mistura binária, foram tratadas com condições de contorno periódicas. Para as diferentes soluções, configurações iniciais foram geradas distribuindo-se as moléculas do solvente dentro de uma caixa segundo um reticulado de face centrada. Partindo desta distribuição de moléculas, novas configurações foram geradas por translação do soluto, e/ou, translação e rotação de moléculas do solvente escolhidas

randomicamente. Os limites máximos permitidos⁴⁸ para a translação das moléculas de solvente foram $\Delta r = \pm 0,12 \text{ \AA}$ para a água e $\pm 0,15 \text{ \AA}$ para o metanol; para a translação do soluto $\Delta r = \pm 0,12 \text{ \AA}$, e rotação de $\Delta\theta = \pm 15,0^\circ$ para a água e $\pm 18,0^\circ$ para o metanol. Permitiu-se que, segundo os critérios do Algoritmo de Metropolis, o volume da caixa de simulação flutuasse randomicamente a cada 1000 configurações com um limite máximo de $\pm 300 \text{ \AA}^3$. Estes limites foram ajustados de forma que entre 40-50% das configurações geradas fossem aceitas⁹.

Nas simulações de líquidos, o procedimento clássico da amostragem de Metropolis move moléculas com a mesma frequência em qualquer região da solução, uma vez que a molécula movimentada é escolhida randomicamente. Nas soluções diluídas, se o procedimento clássico for aplicado, moléculas de solvente próximas ou distantes da molécula de soluto serão movimentadas com a mesma frequência. Nestes casos, a região da solução de maior interesse é aquela próxima ao soluto, onde as interações soluto-solvente são mais fortes. Assim, é conveniente efetuar uma amostragem mais representativa, ou seja, uma amostragem que envolva o soluto e sua vizinhança. Neste trabalho, um algoritmo de Metropolis modificado foi utilizado, incluindo a técnica de amostragem preferencial proposta por Owicki e Scheraga⁴⁹ e adaptada por Jorgensen *et alii*⁵⁰. Com esta amostragem, a probabilidade de mover uma molécula de solvente é proporcional a $1/(r^2+c)$, onde r é a distância entre o soluto e a molécula do solvente e c é uma constante. Adotou-se neste trabalho o valor $c=50 \text{ \AA}^2$. Com este valor de c , as moléculas de solvente mais próximas ao soluto são movimentadas, em média, com frequência 2 a 3 vezes maior que moléculas mais distantes³⁰.

Para todos os sistemas estudados neste trabalho, o potencial de interação foi truncado em um raio de corte esférico de $8,5 \text{ \AA}$ ³⁸. Este raio de corte foi utilizado na avaliação das energias de interação soluto-solvente e solvente-solvente. Para maior estabilidade numérica dos valores calculados, foi incorporado ao cálculo do potencial de interação uma função-corte radial no intervalo entre $RC-0,5$ e RC , onde RC é o valor do raio de corte utilizado. O objetivo desta função é reduzir gradativamente neste intervalo o valor do potencial de interação para zero. Com a utilização desta

função são evitados saltos no valor da energia de interação quando uma molécula de solvente entra ou sai da região de interação soluto-solvente definida pelo raio de corte.

Os cálculos da energia configuracional do sistema foram feitos a partir de um potencial de pares que considera somente interações dentro de um raio de corte esférico de 8,5 Å. Torna-se necessário incluir nos resultados da simulação as contribuições para a energia resultante das interações do íon com moléculas de solvente localizadas além do raio de corte. Estas correções de longo alcance do potencial foram estimadas a partir da equação de Born (1.1). Para utilizar esta equação, considera-se que efetivamente ocorre a formação de um "íon" $[\text{Cl}(\text{solvente})_n]^-$ com um raio de 8,5 Å. A variação na energia livre de solvatação deste aglomerado pelo meio dielétrico contínuo foi então calculada usando as constantes dielétricas experimentais⁵¹ relacionadas na Tabela 3.3.

Em todas as simulações a relaxação nas geometrias dos modelos utilizados para representar o líquido não foram permitidas. As geometrias das moléculas são mantidas fixas durante toda a simulação.

Tabela 3.3. Constantes dielétricas experimentais⁵¹ da mistura água e metanol a 25°C em função da porcentagem em massa de metanol, m

| m / % | Constante dielétrica |
|-------|----------------------|
| 20,0 | 69,1 |
| 37,2 | 60,9 |
| 64,7 | 48,1 |
| 84,2 | 38,6 |
| 100,0 | 32,7 |

3.3 Teoria da Perturbação Termodinâmica

O cálculo da energia livre de solvatação foi efetuado com um procedimento semelhante ao utilizado no trabalho de Jorgensen *et alii*³⁸ no estudo da hidratação do cloreto. Com a teoria da perturbação termodinâmica, efetuando-se o desaparecimento

de uma molécula em solução, é possível o cálculo da energia livre de solvatação. Neste trabalho, a determinação desta grandeza foi efetuada com a aniquilação do soluto nas soluções estudadas, fazendo-se a mutação do íon a átomos fictícios (átomos *dummy*). Neste processo, uma técnica chamada *electrostatic decoupling* introduzida por Bash *et alii*⁵² foi utilizada. Esta técnica conduz a perturbação em dois estágios: primeiro as cargas são retiradas enquanto os parâmetros de Lennard-Jones são mantidos em seus valores iniciais e, em seguida, os parâmetros de Lennard-Jones são gradativamente aniquilados. A estratégia adotada neste trabalho foi a conversão do cloreto a metano, que em seguida, é removido da solução. O metano foi escolhido por ter parâmetros de potencial disponíveis na literatura⁵³ ($\sigma = 3,730 \text{ \AA}$, $\epsilon = 0,294 \text{ kcal mol}^{-1}$) e a sua energia de solvatação em água é conhecida. Este procedimento, embora envolva um caminho não físico, é admissível, uma vez que a energia livre é uma função de estado e a sua variação entre dois estados independe do caminho.

Neste trabalho, o procedimento descrito acima foi utilizado no cálculo da energia livre de solvatação do cloreto em soluções de metanol puro e misturas binárias de água e metanol nas composições de 20, 37,2, 64,7 e 84,2 % em massa de metanol. Todas as séries de cálculos foram feitas em passos, perturbando-se lentamente o conjunto de parâmetros iniciais (σ_i , ϵ_i e q_i) para finais (σ , ϵ e q), através de um fator de escala λ que assume valores discretos no intervalo $[0, 1]$. Os parâmetros de Lennard-Jones e cargas para os estados intermediários definem o Hamiltoniano H_λ na forma

$$\sigma_\lambda = (1-\lambda) \sigma_i + \lambda \sigma \quad (3.1)$$

$$\epsilon_\lambda = (1-\lambda) \epsilon_i + \lambda \epsilon \quad (3.2)$$

$$q_\lambda = (1-\lambda) q_j + \lambda q \quad (3.3)$$

As simulações foram conduzidas com o sistema equilibrado em λ_i utilizando uma técnica comumente chamada *double wide sampling*⁵⁶. A utilização desta técnica economiza tempo computacional, pois a perturbação transforma simultaneamente os

estados $\lambda_i \rightarrow \lambda_{i+1}$ e $\lambda_i \rightarrow \lambda_{i-1}$, desde que ambas requerem amostragem baseada no sistema λ_i . Os cálculos foram efetuados com intervalos $\Delta\lambda = 0,1$. Em todas as séries de simulações $1,5 \times 10^6$ configurações foram gerados para equilibrar os sistema, seguidas de 2×10^6 configurações para o cálculo de valores médios.

3.4 Funções de distribuição radial de pares

A estrutura do solvente nas proximidades do íon foi analisada através das funções de distribuição radial de pares calculadas para as soluções de metanol puro e misturas binárias nas composições de 37,2, 64,7 e 84,2 % de metanol. Para cada série de cálculos foram geradas $1,5 \times 10^6$ configurações no equilíbrio da caixa de simulação, e $4,0 \times 10^6$ configurações foram utilizadas para armazenar pontos nos histogramas de $g(r)$. Para assegurar a qualidade da amostragem do espaço de coordenadas para soluto-solvente, três séries independentes de cálculos foram efetuados para todos os sistemas, partindo-se de configurações iniciais diferentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Função potencial de interação entre cloreto e metanol

O primeiro passo na determinação da função potencial de interação entre cloreto e metanol foi encontrar a estrutura que corresponde ao ponto de mínimo global na superfície da energia de interação deste complexo. Como a geometria do metanol (Tabela 3.1) é mantida rígida durante a simulação, o ponto de energia mínima foi obtido otimizando-se a posição do cloreto ao redor de uma molécula deste solvente. A geometria obtida para o complexo é mostrada na Fig. 4.1. O ângulo diédrico resultante, definido pelos átomos COHCl^- foi de $0,00^\circ$.

A estrutura de menor energia do complexo água-cloreto também foi calculada, para comparação do comportamento da interação entre o cloreto e os dois solventes em fase gasosa. Os parâmetros geométricos utilizados para representar a molécula de água foram os mesmos da Tabela 3.1. A geometria encontrada é exibida na Fig. 4.1. O ângulo diédrico HOHCl^- obtido foi de $0,00^\circ$.



Figura 4.1. Complexos com a posição do cloreto otimizada ao redor dos solventes.

As distâncias de ligação $\text{OH} \cdots \text{Cl}^-$ nos dois complexos são muito próximas. Para o complexo íon-metanol esta distância é $0,04 \text{ \AA}$ menor. O ângulo de ligação OHCl^- no complexo íon-metanol é levemente menor do que no complexo íon-água devido a interação entre o cloreto e os hidrogênios metílicos.

As energias de ligação dos complexos íon-solvente foram calculadas com correção do erro de superposição de bases. O cálculo das energias de interação $E(X)$ foram feitos através da expressão⁵⁴

$$E(X) = E_{\text{complexo}}(X) - E_{\text{cloreto}}(X) - E_{\text{solvente}}(X) \quad (4.1)$$

Nesta equação, X representa as coordenadas que especificam a geometria do complexo, E_{complexo} a energia total do complexo, E_{cloreto} e E_{solvente} denotam as energias de cada espécie calculadas com o conjunto de bases do complexo na geometria X . O erro de superposição de bases de cada espécie é então avaliado considerando as funções de base da outra espécie na mesma localização que no complexo, mas os núcleos não estando presentes, sendo chamados núcleos "virtuais" (*ghosts*).

Os resultados obtidos para as energias de ligação dos complexos na geometria de menor energia estão relacionados na Tabela 4.1. Os cálculos referem-se à reação $\text{Cl}^- + \text{solvente} \longrightarrow \text{Cl}(\text{solvente})^-$, e são comparados com dados experimentais de entalpias medidas em fase gasosa⁵⁵. Observa-se uma diferença pequena, 0,182 kcal mol⁻¹, nas energias de ligação calculadas para os dois complexos.

Tabela 4.1. Energias de ligação íon-solvente dos complexos na geometria de menor energia

| Complexo | Energias de ligação / kcal mol ⁻¹ | |
|------------------------------------|--|-----------------------------|
| | calculadas | experimentais ⁵⁵ |
| Cl (H ₂ O) ⁻ | - 12,683 | - 13,1 |
| Cl (MeOH) ⁻ | - 12,865 | - 14,2 |

Conhecendo-se então a geometria do complexo correspondente ao ponto de mínimo global da superfície da energia de interação entre cloreto e metanol, novas estruturas do complexo foram calculadas. As energias de ligação dos complexos íon-metanol dessas estruturas deram origem ao conjunto de dados utilizado na otimização

dos parâmetros. Partindo-se da estrutura de menor energia do complexo íon-metanol, gerou-se 46 outros complexos em várias geometrias, escolhidas aleatoriamente. Para o ajuste dos parâmetros, 25 destes complexos foram considerados, por gerarem estruturas com energias de ligação nas proximidades do mínimo da função potencial de interação íon-metanol. As outras estruturas calculadas foram descartadas para o ajuste, uma vez que resultaram em baixas energias de ligação e grandes distâncias intermoleculares. Estas estruturas descartadas foram utilizadas para testar a qualidade dos parâmetros otimizados.

Com o conjunto de dados contendo as energias de ligação dos 25 complexos, seguiu-se a otimização dos parâmetros de Lennard-Jones. Foram obtidos os valores de $\sigma = 4,1346 \text{ \AA}$ e $\epsilon = 0,1586 \text{ kcal mol}^{-1}$ como os parâmetros que melhor reproduziram as energias de interação mecânico-quânticas entre cloreto e metanol.

Uma indicação da qualidade da função potencial (12-6-1) obtida para a interação cloreto-metanol pode ser observada através da Fig. 4.2, com o gráfico das energias de ligação dos 46 complexos calculados com *ab initio* versus as energias de ligação calculadas com os parâmetros otimizados. O desvio padrão nas energias de ligação calculadas com a função potencial (12-6-1) para as 25 estruturas usadas na otimização dos parâmetros foi de $\pm 0,270 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para a estrutura de menor energia do complexo cloreto-metanol foi calculada uma energia de ligação *ab initio* de $-12,865 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabela 4.1), e o mesmo valor, $-12,865 \text{ kcal mol}^{-1}$, foi obtido com a função potencial (12-6-1) desenvolvida. Devido a forte interação entre o íon e as moléculas de solvente vizinhas, é fundamental que a superfície de potencial utilizada na simulação reproduza com fidelidade a energia de interação nas regiões próximas ao ponto de mínimo global. Esta particularidade foi assegurada pela função do potencial de interação entre cloreto e metanol desenvolvida neste trabalho.

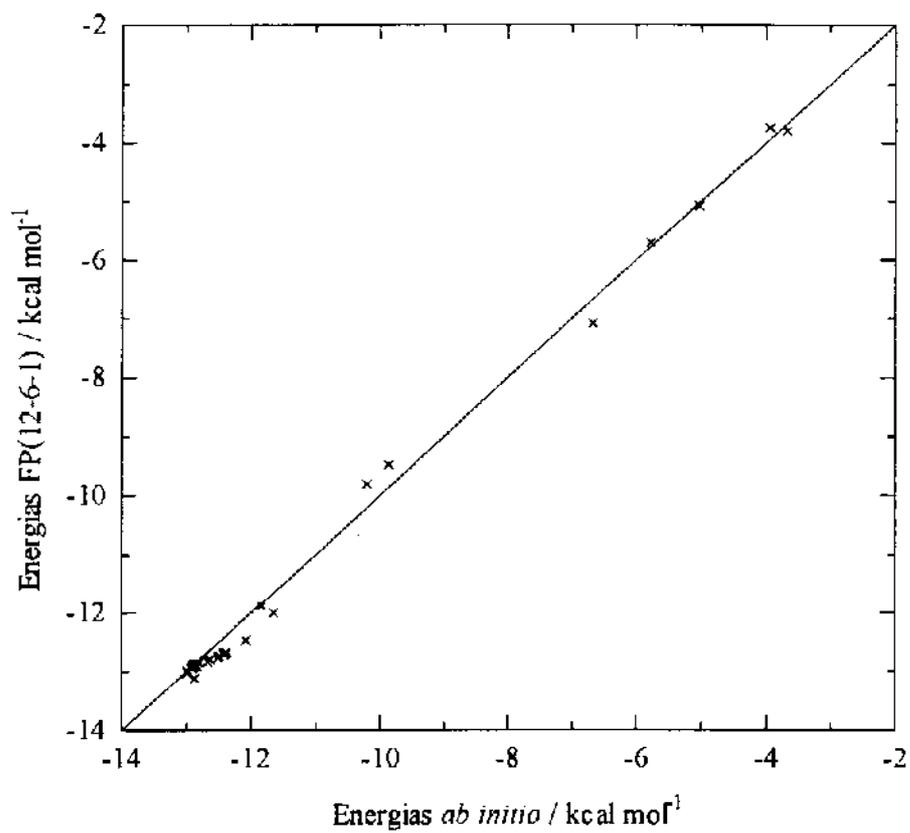


Figura 4.2. Energias de interação cloreto-metanol obtidas a partir de cálculos *ab initio* versus os correspondentes valores calculados com a Função Potencial (12-6-1) desenvolvida neste trabalho.

4.2 Simulações de Monte Carlo

4.2.1 Sistema cloreto em metanol puro

Energia livre de solvatação

Os valores obtidos para a energia livre de solvatação em cada passo $\Delta\lambda=0,1$ no processo de remover o ion cloreto do metanol, estão relacionados na Tabela 4.2. Para retirar este ion da solução, os parâmetros que descrevem o cloreto ($\lambda=0$) foram transformados progressivamente nos equivalentes para o metano ($\lambda=1$). Em seguida, o metano ($\lambda=0$) foi convertido a um átomo *dummy* ($\lambda=1$). Para testar a convergência dos resultados foram realizados cálculos separados para as perturbações de $\lambda_i \rightarrow \lambda_j$ e $\lambda_i \leftarrow \lambda_j$. A diferença de energia livre total foi então calculada como a média entre as perturbações efetuadas nos dois sentidos.

Tabela 4.2. Energias livre de cada passo $\Delta\lambda$ na interconversão de cloreto a metano e energias livre de solvatação do cloreto em metanol

| λ_i | λ_j | $\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$ | | |
|---|-------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|
| | | $\Delta G (i \rightarrow j)$ | $\Delta G (i \leftarrow j)$ | $\Delta G_{\text{total}}(i \leftarrow j)$ |
| 0,0 | 0,1 | 12,63 | -12,61 | |
| 0,1 | 0,2 | 11,78 | -11,59 | |
| 0,2 | 0,3 | 9,48 | - 8,55 | |
| 0,3 | 0,4 | 8,67 | - 7,26 | |
| 0,4 | 0,5 | 6,04 | - 6,47 | |
| 0,5 | 0,6 | 4,68 | - 5,11 | |
| 0,6 | 0,7 | 3,20 | - 2,71 | |
| 0,7 | 0,8 | 2,13 | - 1,92 | |
| 0,8 | 0,9 | 0,47 | - 0,52 | |
| 0,9 | 1,0 | -0,39 | 0,15 | |
| conversão $\text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_4$ | | $58,69 \pm 1,37$ | $-56,59 \pm 1,32$ | -57,64 |
| conversão $\text{CH}_4 \rightarrow 0$ | | $2,43 \pm 0,49$ | | - 2,43 |
| correção de Born | | | | -18,94 |
| total | | | | -79,01 |
| experimental | | | | -79,78 ¹ |

Os valores da diferença de energia livre de solvatação para as séries $\lambda_i \rightarrow \lambda_j$ e $\lambda_j \leftarrow \lambda_i$ na interconversão do cloreto a metano foram de 58,69 e -56,59 kcal mol⁻¹, respectivamente. Estes valores são coerentes por serem próximos em magnitude e ter sinais opostos, desde que um processo é a introdução do cloreto em metanol e o outro é a sua remoção da solução.

A Tabela 4.2 mostra que, em função do parâmetro λ , as maiores variações na energia livre são observadas quando λ define um soluto mais próximo do cloreto. Isto ocorre devido a interação forte que existe entre o íon e as moléculas de metanol. A medida que λ aproxima o soluto do metano, onde a interação entre o soluto e o solvente é mais fraca, observa-se uma diminuição gradativa na variação da energia livre em cada passo. Logo, a variação de energia livre obtida para a conversão do metano a um átomo fictício (*dummy*) é muito menor que o valor encontrado para "descarregar" o cloreto. Este comportamento foi também observado para a mutação cloreto \rightarrow metano em água, em trabalho publicado por Jorgensen *et alii*³⁸.

Para ilustrar o fato que o metanol interage menos com o soluto neutro, são mostradas nas Fig. 4.3 e 4.4 vinte moléculas de metanol solvatando um íon cloreto e uma molécula de metano, respectivamente. Estas figuras exibem uma das configurações geradas durante a simulação. Na Fig. 4.3 observa-se que a forte interação entre o cloreto e o metanol mantém as moléculas de solvente bem próximas ao íon. Esta figura também mostra que os hidrogênios hidroxílicos estão dirigidos para o cloreto, em acordo com os resultados dos cálculos *ab initio* apresentados na Fig. 4.1. Na Fig. 4.4, observa-se que em virtude da interação mais fraca entre o metano e o solvente, as moléculas de metanol estão mais afastadas deste soluto, em comparação com a solução de cloreto. Contrastando com a Fig. 4.3, na solvatação do metano são os sítios metila que apontam preferencialmente para o soluto.

A variação da energia livre de solvatação do metano em metanol é negativa, ao contrário do observado para o mesmo soluto em água. Estudos teóricos realizados por Jorgensen *et alii*³⁸ reproduziram uma variação de energia livre positiva no processo de solvatação do metano em água, no valor de 2,27 kcal mol⁻¹, em bom acordo com

dados experimentais. Desta forma, a natureza hidrofóbica do metano faz com que sua interação com o metanol resulte em uma variação de energia livre de solvatação mais favorável.

Quando a correção de longo alcance é introduzida, segundo o procedimento indicado na sessão 3.2, o conjunto de valores da Tabela 4.2, fornece um resultado final para a energia livre de solvatação do cloreto em metanol em excelente acordo com dados obtidos experimentalmente.

Neste contexto, é interessante comparar os resultados deste trabalho com previsões a partir do modelo de Born. Segundo este modelo, a energia livre de solvatação, em valores absolutos, diminui com o valor da constante dielétrica do meio. A constante dielétrica para o metanol é de 32,7 (Tabela 3.3), enquanto para a água o valor é de 79,8¹. Logo, o tratamento do solvente como um meio dielétrico contínuo estabelece que a energia livre de solvatação do cloreto, em valores absolutos deve ser maior em água do que em metanol. Jorgensen *et alii*³⁸ em estudos da solvatação do cloreto em água, reproduziram uma energia livre de solvatação de -79,3 kcal mol⁻¹, em bom acordo com dados experimentais. Este valor de energia livre é muito próximo daquele obtido neste trabalho para a solvatação do cloreto em metanol. Assim, o tratamento do solvente como um contínuo dielétrico, não reproduz a energia livre de solvatação experimental, uma vez que as interações específicas entre o soluto e o solvente não são consideradas no modelo de Born. Para o sistema estudado neste trabalho, os cálculos *ab initio* do complexo ion-solvente em fase gasosa, apresentados na seção 4.1, mostram que o cloreto interage com água e metanol de forma semelhante. Assim as energias livre de solvatação do cloreto nestes dois solventes também são muito próximas.

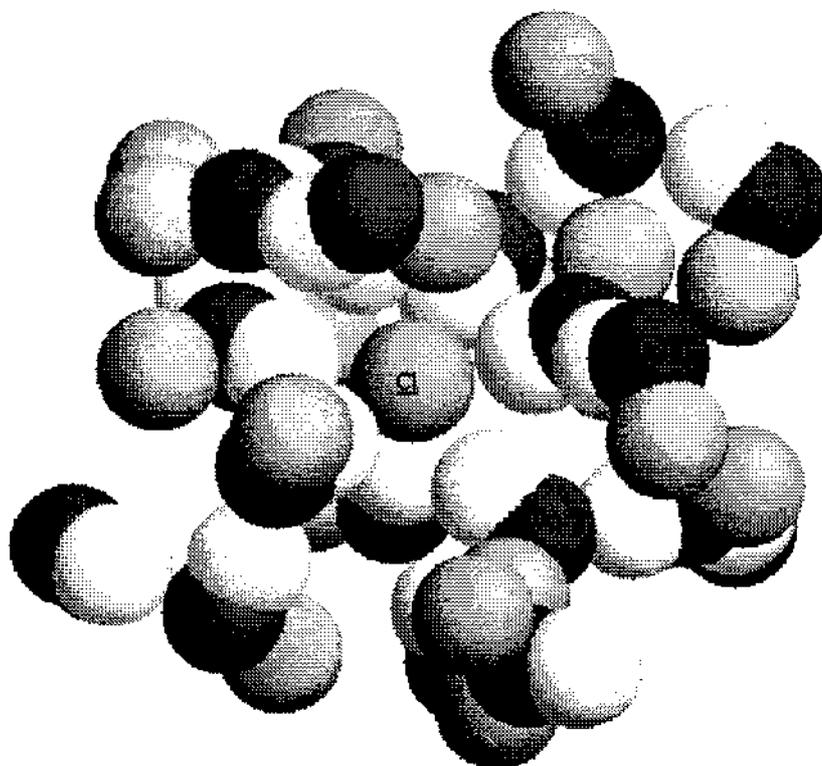


Figura 4.3. Cloreto solvatado por moléculas de metanol. As esferas negras representam os átomos de oxigênio, as cinzas os sítios metila e as brancas, os hidrogênios.

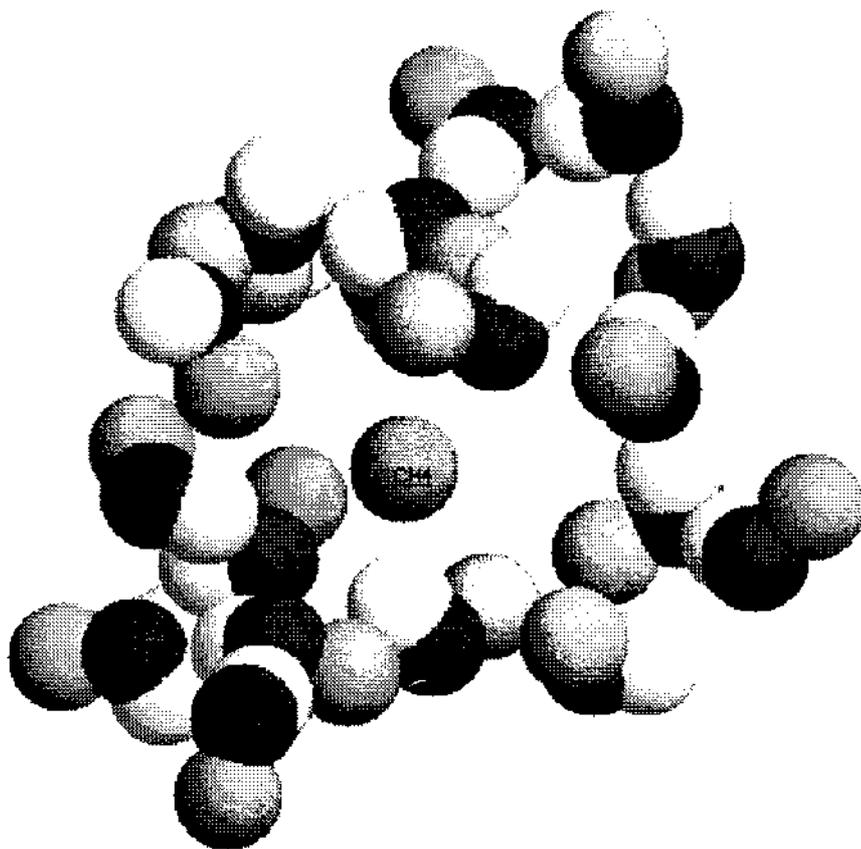


Figura 4.4. Metano solvatado por moléculas de metanol.

Estrutura soluto-solvente

As funções de distribuição radial de pares para a interação entre o cloreto e os sítios das moléculas de metanol são mostradas na Fig. 4.5. O primeiro pico de cada correlação é agudo e bem definido, indicando uma camada interna de solvatação altamente organizada. A interação forte entre o íon e o hidrogênio hidroxílico do metanol é refletida no primeiro pico, que possui um máximo a distância média de 2,150 Å. Este valor é próximo do encontrado para a distância OH– Cl⁻, 2,15 Å, na geometria de energia mínima obtida em cálculos *ab initio* do complexo íon-metanol neste trabalho.

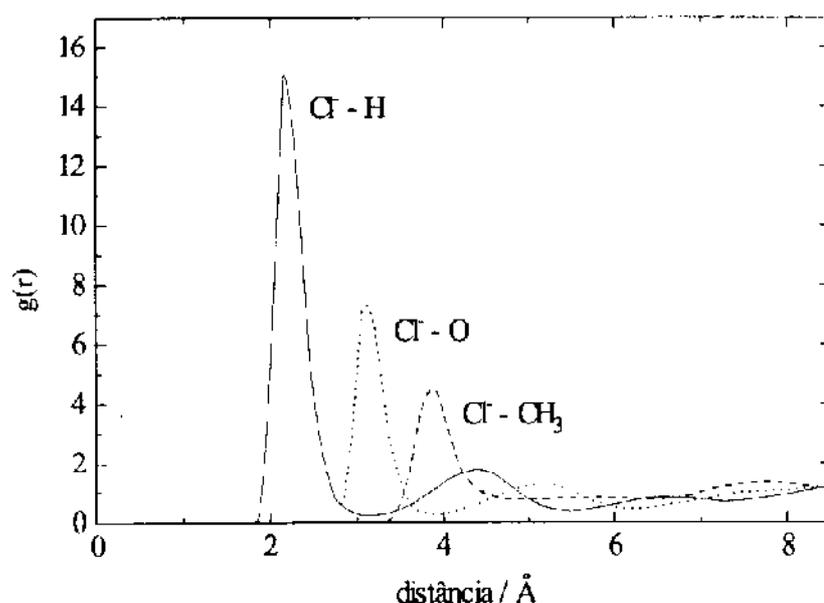


Figura 4.5. Funções de distribuição radial de pares entre cloreto-metanol em metanol puro.

A Fig. 4.6 apresenta as três séries de cálculos das funções de distribuição radial entre cloreto e metanol em um mesmo gráfico. Observa-se a superposição do primeiro pico de cada correlação, mostrando que embora partindo de configurações iniciais diferentes em cada série de cálculos, chegou-se a estruturas médias idênticas para o

solvente na primeira camada de solvatação do íon. Estes resultados excluem a possibilidade de que a interação forte íon-solvente tenha gerado uma conformação inicial improvável que se manteve durante toda a simulação, ou seja, que os movimentos efetuados nas partículas do sistema com o método de Monte Carlo, não tenham sido suficientes para "quebrar" uma configuração inicial ruim e conduzir o sistema a uma estrutura favorável. Neste contexto, é refletida a qualidade deste método para amostrar pontos diferentes do espaço de fase sem correr o risco de que a amostragem fique restrita a mínimos locais.

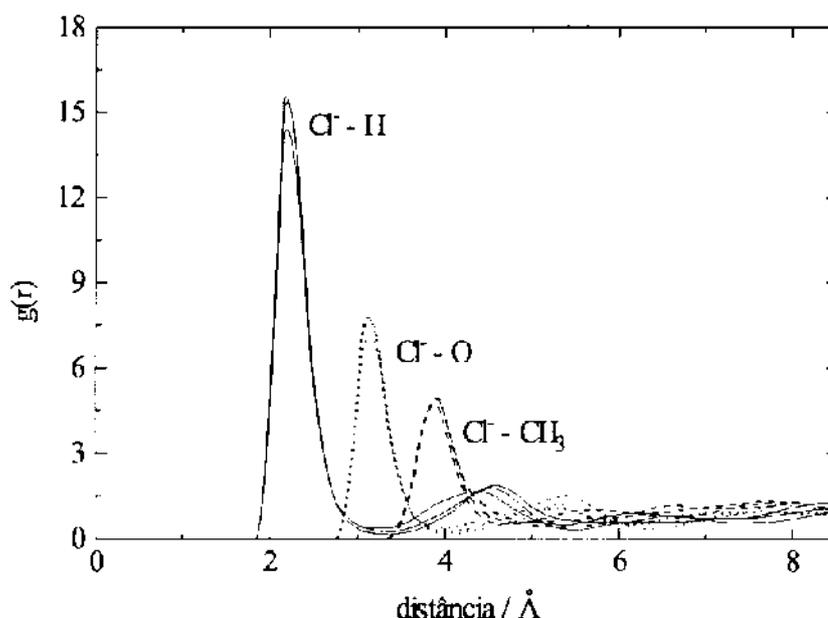


Figura 4.6. Funções de distribuição radial de pares entre cloreto e metanol em metanol puro nas três séries de cálculos.

A integração de uma curva de distribuição radial fornece o número de coordenação⁹. Neste procedimento, a integração da curva, em coordenadas esféricas, sobre o primeiro máximo até o ponto de mínimo fornece o número de coordenação correspondente a camada interna de solvatação. Números de coordenação obtidos a partir das distribuições mostradas na Fig. 4.5 podem ser analisados através da Fig. 4.7.

Considerando a integração até o primeiro mínimo do pico da correlação H-Cl^- , obteve-se um número médio de quatro hidrogênios. Este número indica a presença de quatro moléculas de metanol na vizinhança imediata do cloreto. Estes resultados concordam com o número de coordenação de quatro moléculas de metanol ao redor do íon, obtido por Gopal⁵⁷. Na integração da curva da correlação cloreto-oxigênio até o mínimo do primeiro pico obteve-se um número de aproximadamente seis oxigênios, ou seja, estão presentes nas proximidades do íon seis moléculas de metanol. Esta discrepância entre os números de coordenação de hidrogênio e oxigênio na camada interna de solvatação pode ser atribuída ao fato que destas seis moléculas de metanol, quatro estão com seus hidrogênios voltados para o cloreto, e as outras duas moléculas interagem preferencialmente com outras moléculas do solvente. Deve-se considerar também uma interação mais fraca entre o grupo metila e o cloreto.

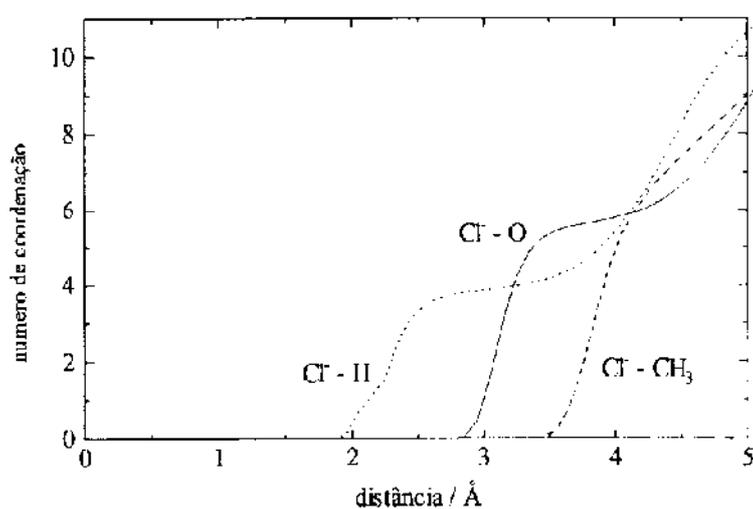


Figura 4.7. Números de coordenação do cloreto em metanol puro.

Estrutura do solvente

As funções de distribuição radial para correlações entre os sítios das moléculas de metanol são mostradas nas Fig. 4.8, 4.9 e 4.10. No mesmo gráfico, são apresentadas as correspondentes funções de distribuição radial para o líquido puro calculadas em iguais condições (*ensembles* NVT e NpT, 298 K, 1 atm e 400 moléculas de solvente). Pequenas variações nas intensidades dos picos das correlações H-H e CH₃-H são observadas, mas, a integração destas curvas resultaram em iguais números de coordenação para as soluções de metanol puro e metanol mais o cloreto. Também não há deslocamento da posição radial dos picos em nenhum caso, mostrando que a presença do íon em solução não afeta a estrutura do solvente. O número de moléculas de metanol fortemente ligadas ao íon é de aproximadamente quatro, o que representa apenas 1 % do número total de moléculas de metanol na caixa de referência, justificando a pequena influência do cloreto sobre a estrutura do solvente.

Uma discussão detalhada da estrutura do líquido metanol determinada via simulação de Monte Carlo foi apresentada em publicação de Jorgensen *et alii*³⁰. Em uma breve descrição, o líquido consiste de cadeias torcidas formadas pelas ligações de hidrogênio, com um número médio de aproximadamente 2 ligações de hidrogênio por monômero. A Fig. 4.11 mostra o cloreto solvatado por 40 moléculas de metanol, onde podem ser observadas as cadeias resultantes das pontes de hidrogênio

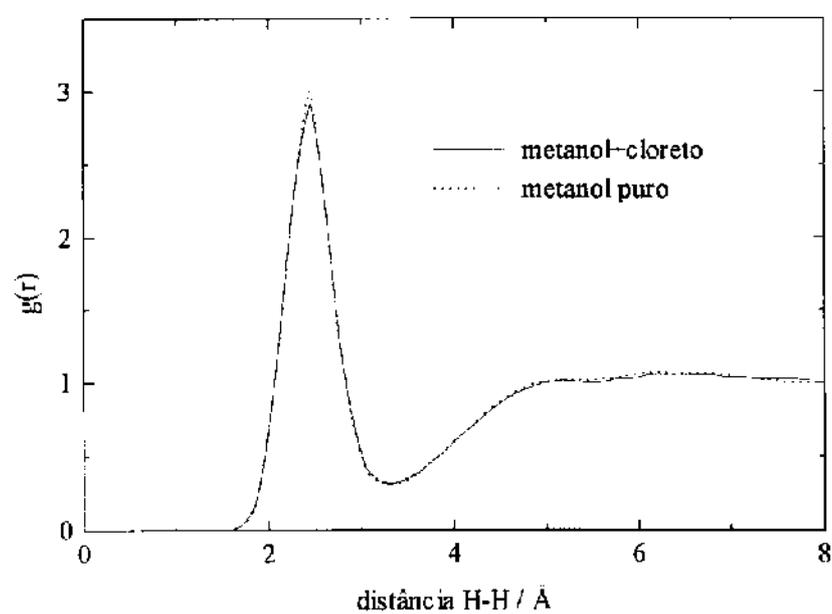
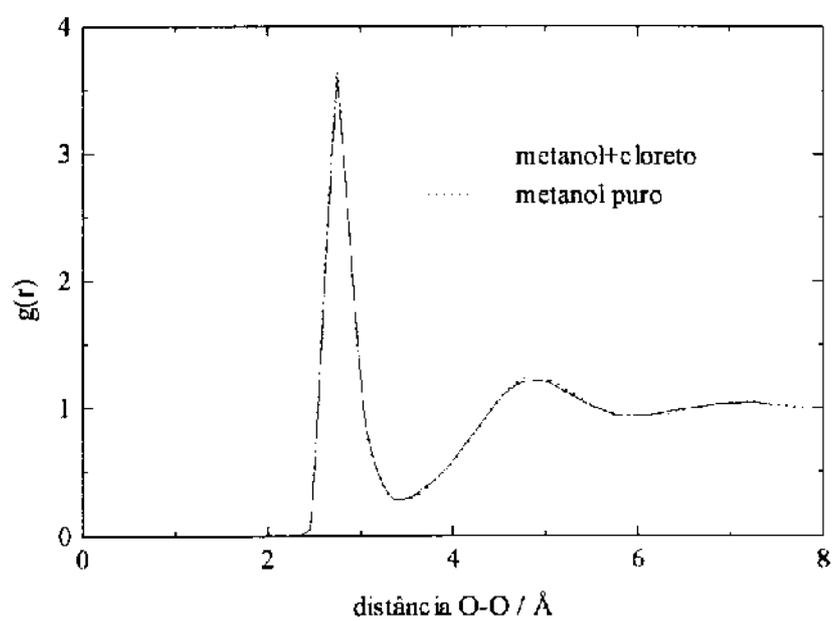


Figura 4.8: Funções de distribuição radial entre O-O e H-H calculadas para metanol puro e metanol+cloroformo.

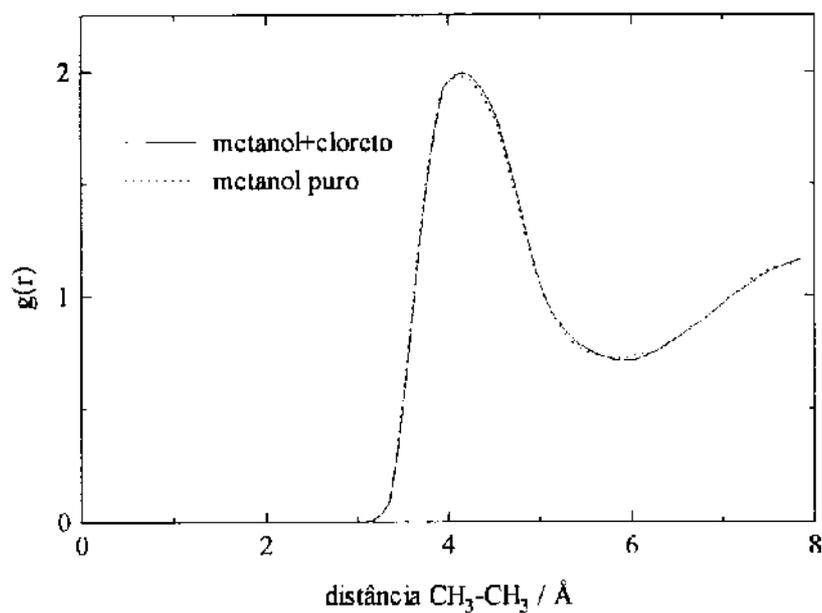
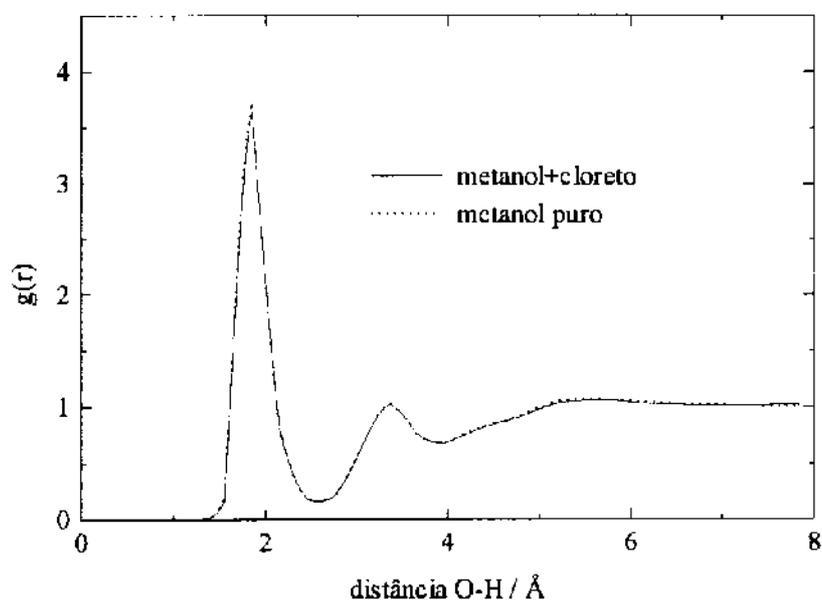


Figura 4.9: Funções de distribuição radial entre O-H e CH₃-CH₃ calculadas para metanol puro e metanol+cloroformo.

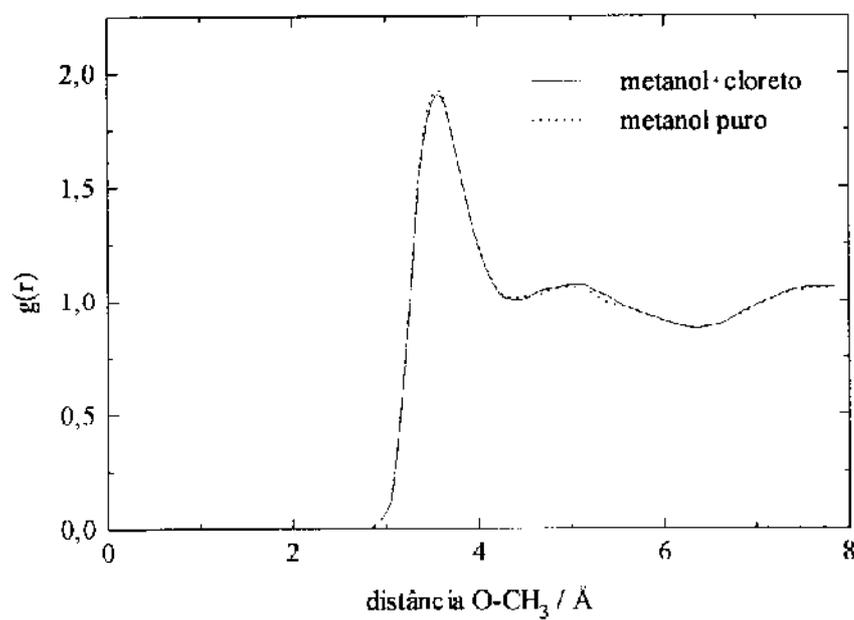
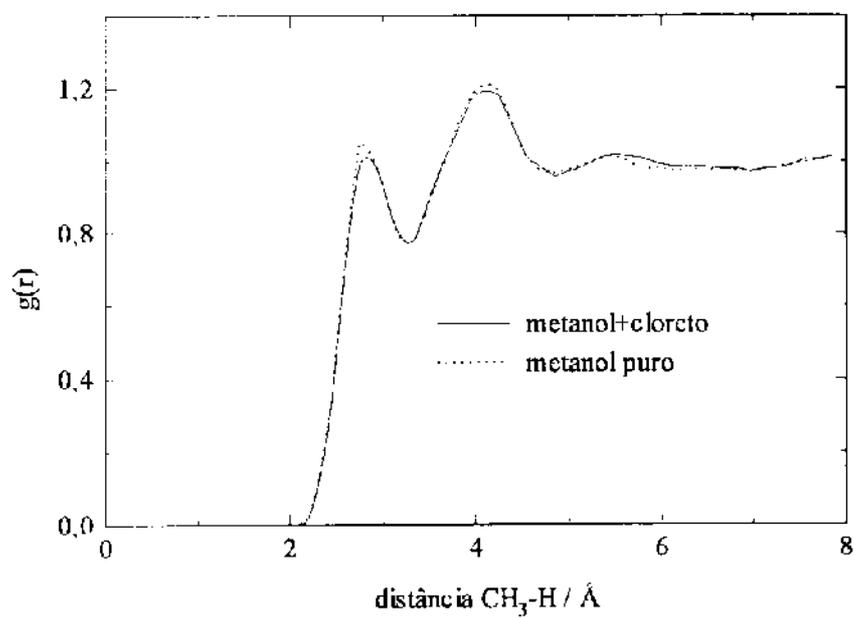


Figura 4.10: Funções de distribuição radial entre $\text{CH}_3\text{-H}$ e O-CH_3 calculadas para metanol puro e metanol+cloreto.

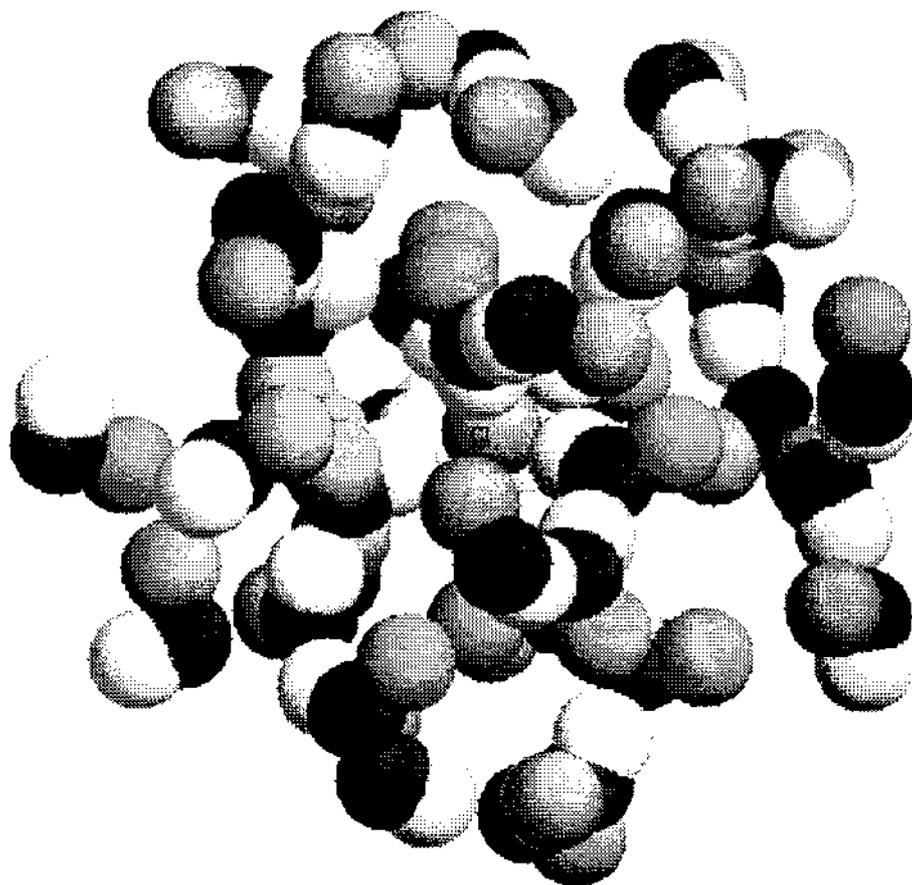


Figura 4.11. Cloreto solvatado por moléculas de metanol. A figura destaca as ligações de hidrogênio entre as moléculas que compõem a camada de solvatação do cloreto.

4.2.2 Sistema cloreto na mistura binária água e metanol

Energia livre de solvatação

Os valores obtidos nos cálculos das variações de energia livre na remoção do cloreto das misturas de água e metanol estão relacionados na Tabela 4.3. Os resultados para a interconversão de cloreto a metano, e de metano a dummy, são muito próximos. Assim, a energia livre de solvatação deste íon nas misturas binárias é pouco alterada quando a composição dos solventes é variada. Com um desvio padrão calculado em uma média de $\pm 2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para cada interconversão, a diferença das energias livre entre as várias composições é menor do que o próprio erro estimado.

Como discutido na seção anterior, a energia livre de solvatação do metano em água pura é positiva³⁸, porém, a Tab. 4.3 mostra que a presença de água nas misturas binárias, manteve negativos os valores para as energias livre de solvatação do metano, como ocorrido em metanol puro. Os cálculos das correções de longo alcance, usando a fórmula de Born e constantes dielétricas experimentais da Tabela 3.3, também estão relacionados na Tabela 4.3. Na Fig. 4.12 os valores obtidos nos cálculos das energias livre de solvatação do cloreto nas misturas binárias estudadas são comparados com dados experimentais⁵⁸. Neste gráfico foi incluída uma barra de erro para mostrar a incerteza estimada nos resultados calculados. O critério utilizado para determinar esta barra de erro foi considerar o maior valor estimado do desvio padrão na interconversão de cloreto a metano, acrescentando o desvio padrão obtido no desaparecimento do metano. Observa-se que os dados experimentais estão dentro da barra de erro estimada para os cálculos segundo este critério.

Tabela 4.3. Energias livre de solvatação do cloreto nas misturas de água e metanol em função da porcentagem em massa de metanol, m

| m / % | $\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$ | | |
|---|-----------------------------------|----------------------------|---|
| | $\Delta G(i \rightarrow j)$ | $\Delta G(i \leftarrow j)$ | $\Delta G_{\text{total}}(i \leftarrow j)$ |
| conversão $\text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_4$ | | | |
| 20,0 | $61,58 \pm 1,54$ | $-61,12 \pm 1,34$ | -61,35 |
| 37,2 | $60,61 \pm 1,50$ | $-59,25 \pm 1,57$ | -59,93 |
| 64,7 | $58,90 \pm 2,00$ | $-59,73 \pm 1,39$ | -59,32 |
| 84,2 | $58,48 \pm 1,74$ | $-59,42 \pm 1,62$ | -58,95 |
| conversão $\text{CH}_4 \rightarrow 0$ | | | |
| 20,0 | $1,14 \pm 0,85$ | | -1,14 |
| 37,2 | $1,80 \pm 0,51$ | | -1,80 |
| 64,7 | $2,14 \pm 0,35$ | | -2,14 |
| 84,2 | $2,21 \pm 0,34$ | | -2,21 |
| conversão total $\text{Cl}^- \rightarrow 0$ | | | |
| 20,0 | | | -62,49 |
| 37,2 | | | -61,73 |
| 64,7 | | | -61,46 |
| 84,2 | | | -61,16 |
| correção de Born | | | |
| 20,0 | | | -19,25 |
| 37,2 | | | -19,21 |
| 64,7 | | | -19,13 |
| 84,2 | | | -19,03 |
| total | | | |
| 20,0 | | | -81,74 |
| 37,2 | | | -80,94 |
| 64,7 | | | -80,59 |
| 84,2 | | | -80,19 |

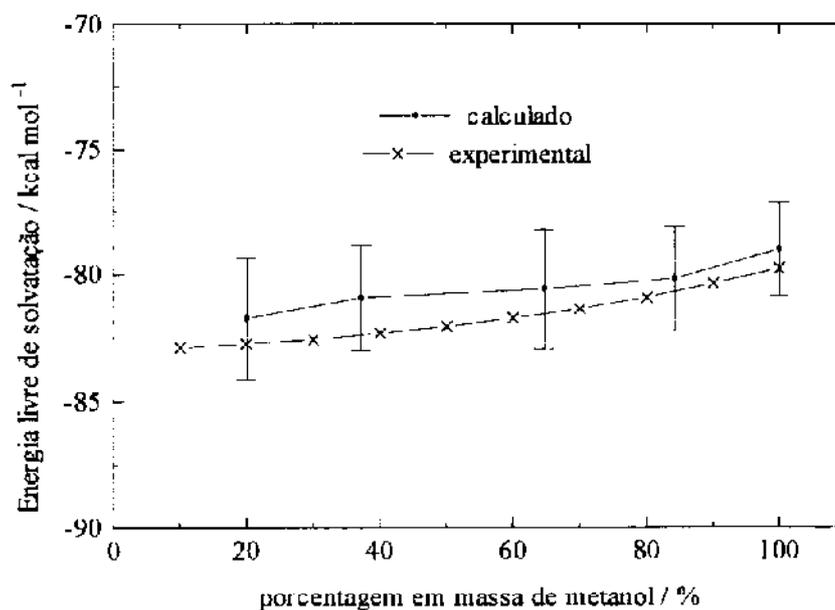


Figura 4.12. Curvas das variações na energia livre de solvatação do cloreto em misturas de água e metanol em função da composição de metanol.

Estrutura soluto-solvente

As funções de distribuição radial calculadas para as soluções de cloreto nas misturas de água e metanol nas composições de 37,2, 64,7 e 84,2 % em massa de metanol, são mostradas nas Fig. 4.13, 4.14 e 4.15. A posição radial do máximo para o pico da correlação $\text{Cl}^- - \text{H}$ é invariante em todas as frações molares e é encontrado a aproximadamente 2,250 Å para a água e 2,150 Å para o metanol. Estes valores são parecidos às distâncias $\text{Cl}^- - \text{H}$ obtidas neste trabalho por cálculos *ab initio* nos dois complexos na geometria de menor energia (2,19 Å para cloreto-água e 2,15 Å para cloreto-metanol).

Na mesma figura são mostrados os gráficos de $g(r)$ para três séries de simulação conduzidas em cada sistema. Observa-se que ao contrário do ocorrido com cloreto em metanol puro, as três curvas não se superpõem, embora a posição radial de todos os picos seja a mesma. Grande variação ocorre nas intensidades dos picos em

todos os casos, mostrando uma camada de solvatação bastante variada com relação a composição de cada solvente.

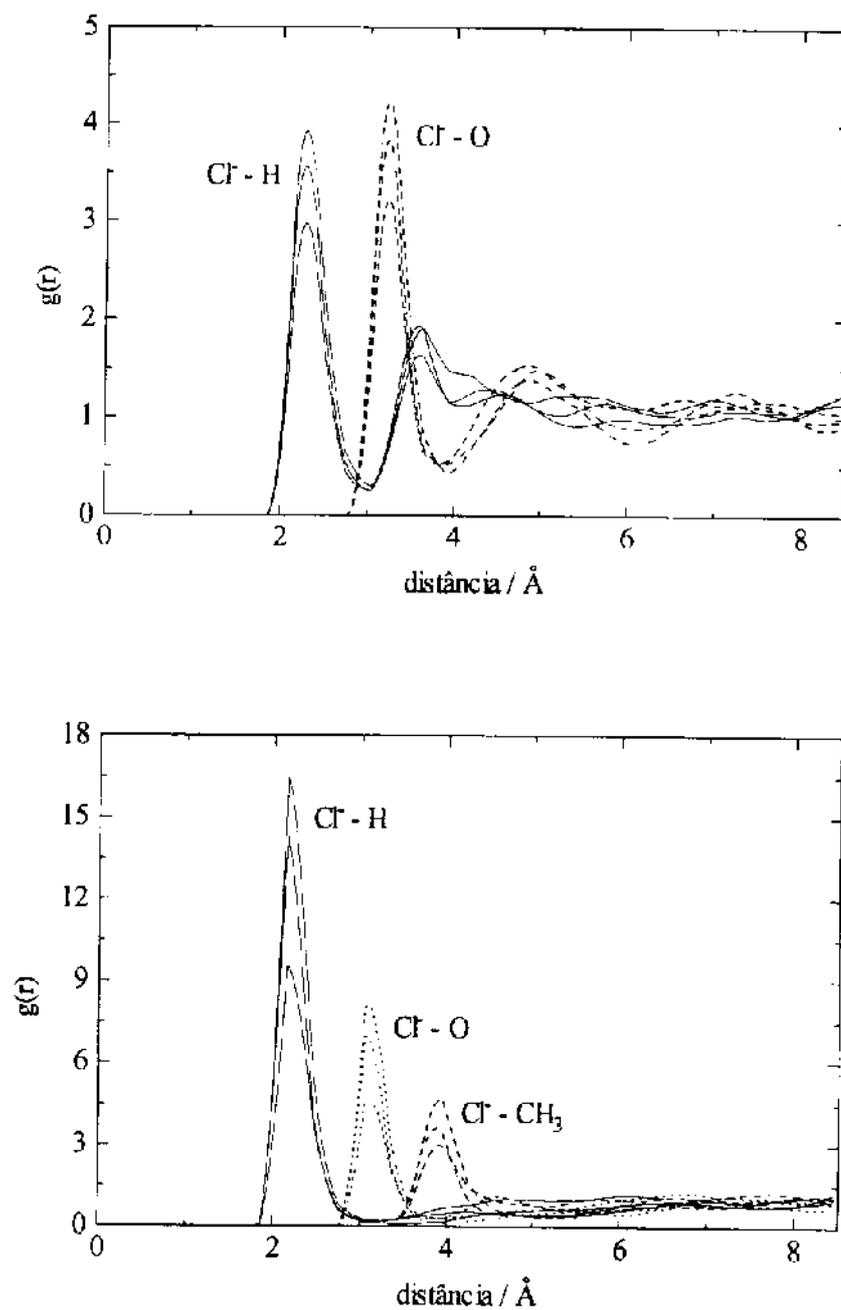


Figura 4.13. Funções de distribuição radial de pares da correlação cloreto-água (superior) e cloreto-metanol (inferior) na solução 37,2 % de metanol (m/m).

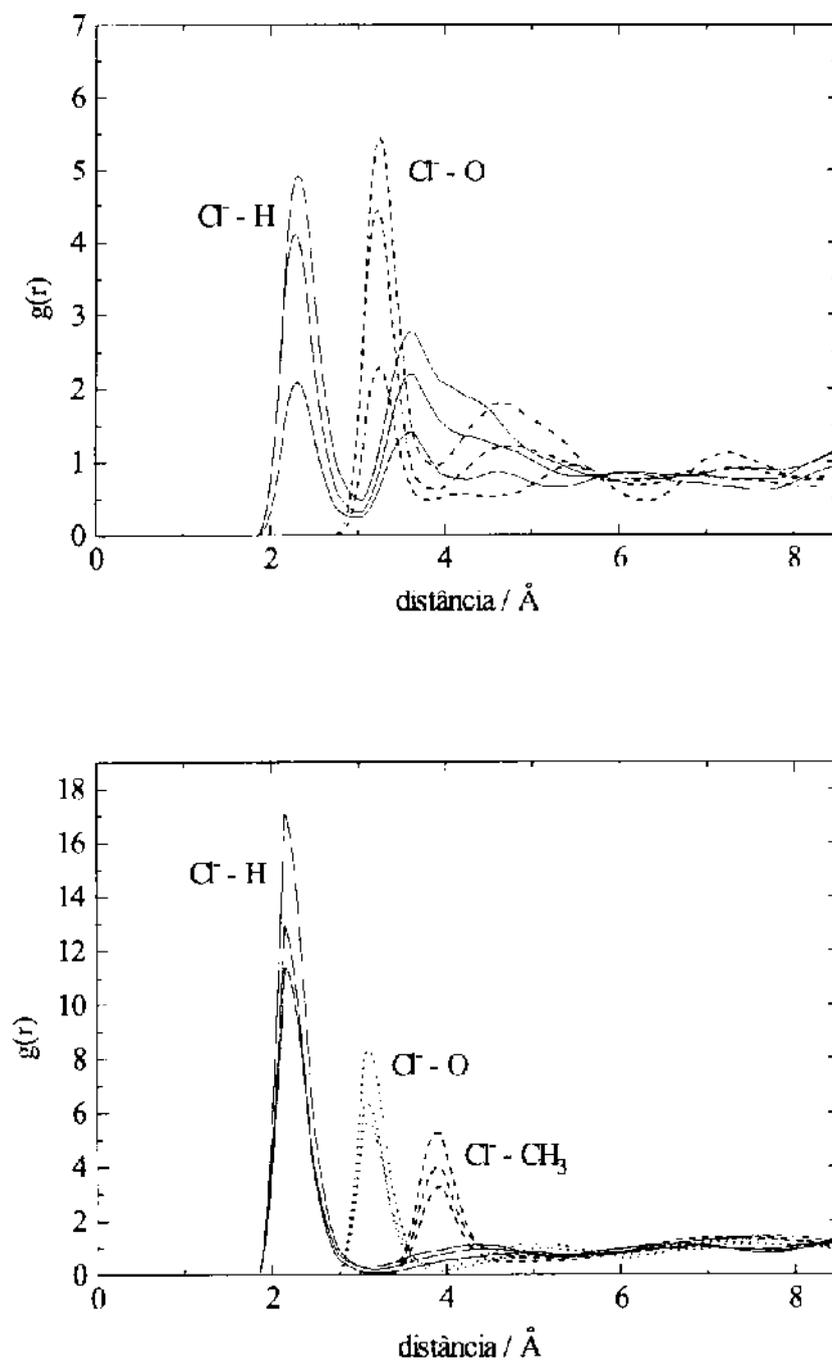


Figura 4.14. Funções de distribuição radial de pares da correlação cloro-água (superior) e cloro-metanol (inferior) na solução 64,7 % de metanol (m/m).

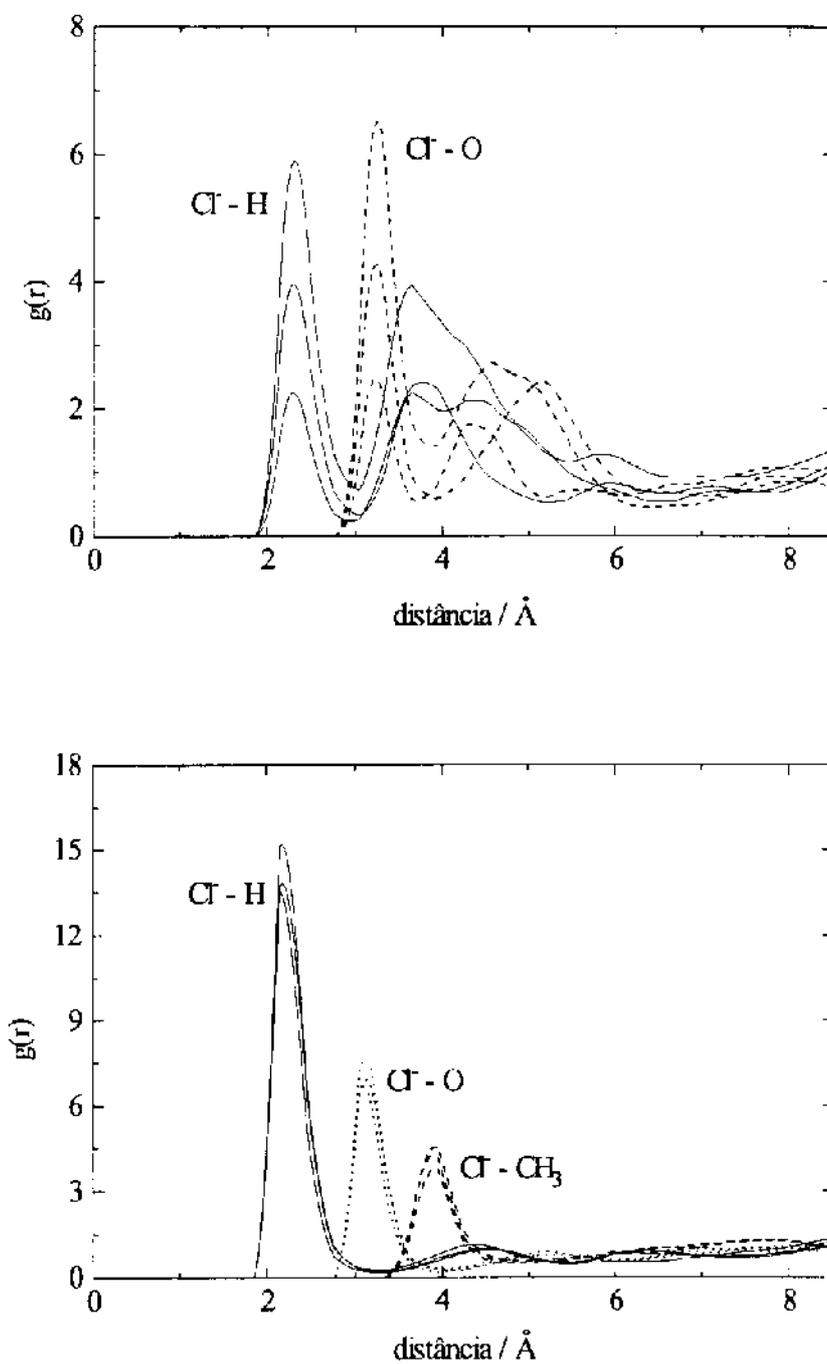


Figura 4.15. Funções de distribuição radial de pares da correlação cloro-água (superior) e cloro-metanol (inferior) na solução 84,2 % de metanol (m/m).

A grande variação na composição dos solventes na camada de solvatação em cada sistema estudado é esperada, uma vez que o íon interage de maneira quase indistinta com os dois solventes. Esse comportamento é também refletido nas pequenas diferenças entre as variações de energias livre de solvatação obtidas para cada mistura binária. Assim, é natural que em sistemas com essas características, as simulações conduzidas a partir de configurações iniciais diferentes alcancem configurações médias finais também diferentes. Este resultados indicam que, comparativamente a cálculos para líquidos puros, um número elevado de configurações é necessário para obter-se convergência para a distribuição radial de pares em misturas binárias.

Os números de coordenação calculados na integração das curvas $g(r)$ são relacionados na Tabela 4.4. Embora na maioria dos casos, o número de coordenação não seja exatamente definido, observa-se que a composição do solvente nas vizinhanças do íon não é a mesma que da solução. Em geral, observa-se uma composição predominante na camada de solvatação do solvente em maior quantidade na solução.

Tabela 4.4. Números de coordenação do cloreto em função da porcentagem em massa de metanol, m

| m / % | Água | Metanol |
|-------|-------------------|-------------------|
| 0,00 | 7 ^[33] | 0 |
| 37,2 | 4-6 | 1 |
| 64,7 | 2-3 | 2-3 |
| 84,2 | 1-2 | 3 |
| 1,00 | 0 | 4 ^[57] |

Estrutura do solvente

A análise completa das funções de distribuição radial de pares para correlações entre água-água, metanol-metanol e água-metanol em todas as misturas de solventes

envolveria um número muito grande de gráficos. Assim, neste trabalho, a análise da estrutura do solvente limitou-se somente às ligações de hidrogênio entre água-água e metanol-metanol, ou seja, as correlações entre O-H. As Fig. 4.16 a 4.21 mostram as funções de distribuição radial obtidas para as soluções com porcentagens de 37,2, 64,7 e 84,2 % em massa de metanol. Novamente, três séries de cálculos para cada composição são mostradas no mesmo gráfico, onde é também apresentada a curva da $g(r)$ calculada nas mesmas condições (*ensembles* NVT e NpT, 200 moléculas, 298 K e 1 atm) para as misturas binárias puras, ou seja, sem o íon em solução. A posição radial dos máximos de cada pico em cada correlação é a mesma para todas as composições, sendo de aproximadamente 1,85 Å nas correlações água-água e metanol-metanol.

Observa-se que de maneira geral, as curvas de $g(r)$ para um determinado solvente são melhor definidas e não variam muito com relação a intensidade dos picos quando em solução está presente maior quantidade daquele solvente. Este resultado é esperado, pois havendo um número maior de moléculas de um dado líquido, um número maior de informações sobre correlações sítio-sítio é obtido em cada configuração analisada.

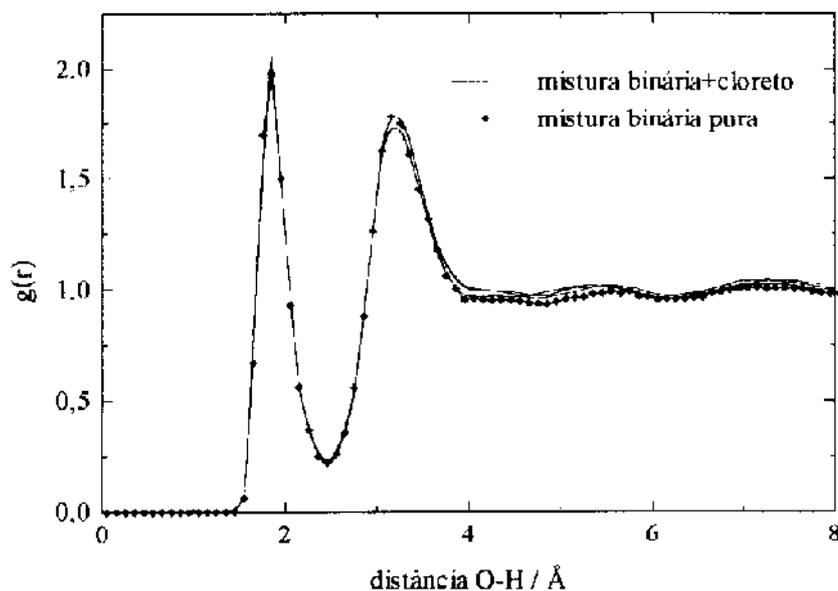


Figura 4.16. Funções de distribuição radial da correlação O-H entre água-água na mistura 37,2 % de metanol (m/m).

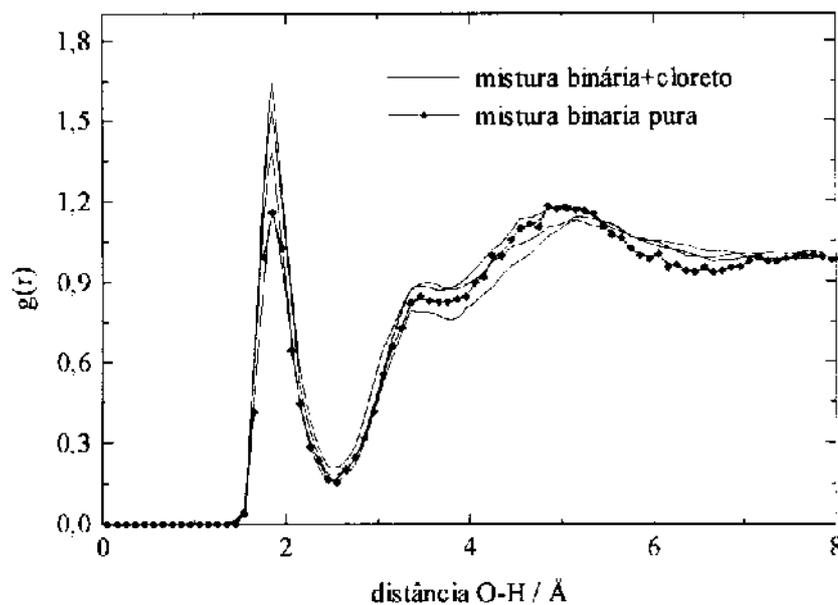


Figura 4.17. Funções de distribuição radial da correlação O-H entre metanol-metanol na mistura 37,2 % de metanol (m/m).

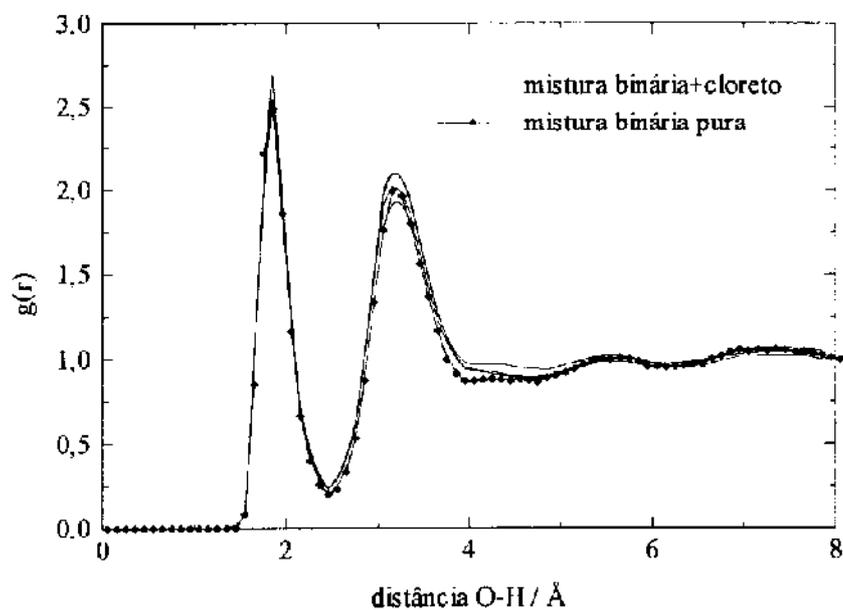


Figura 4.18. Funções de distribuição radial da correlação O-H entre água-água na mistura 64,7 % de metanol (m/m).

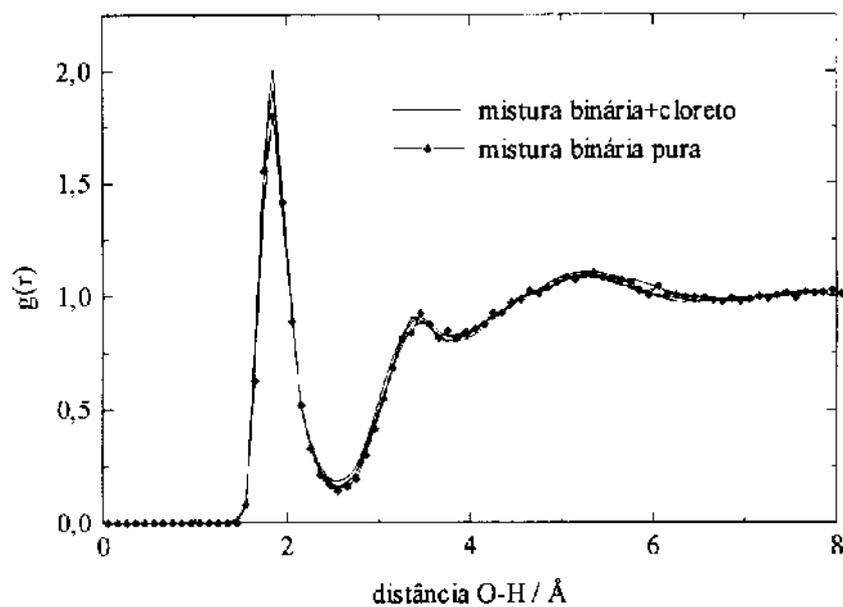


Figura 4.19. Funções de distribuição radial da correlação O-H entre metanol-metanol na mistura 64,7 % de metanol (m/m).

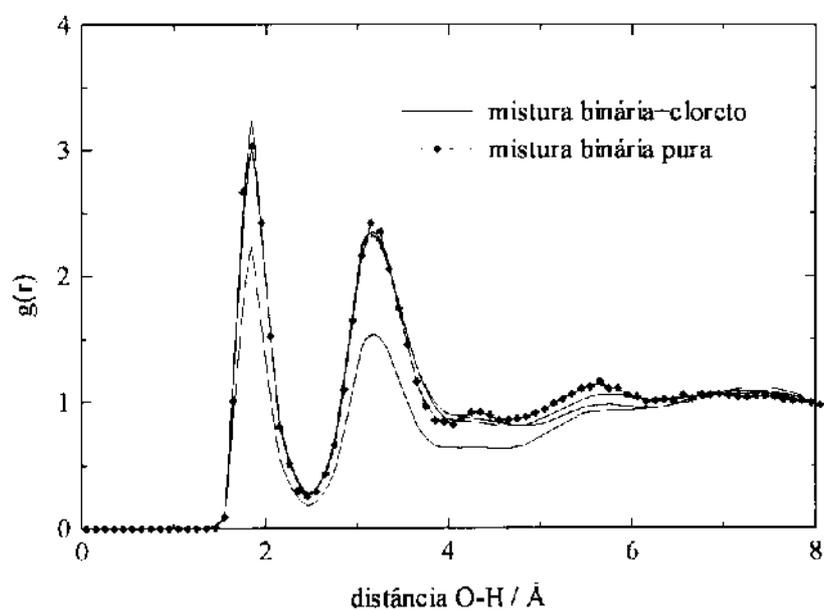


Figura 4.20. Funções de distribuição radial da correlação O-H entre água-água na mistura 84,2 % de metanol (m/m).

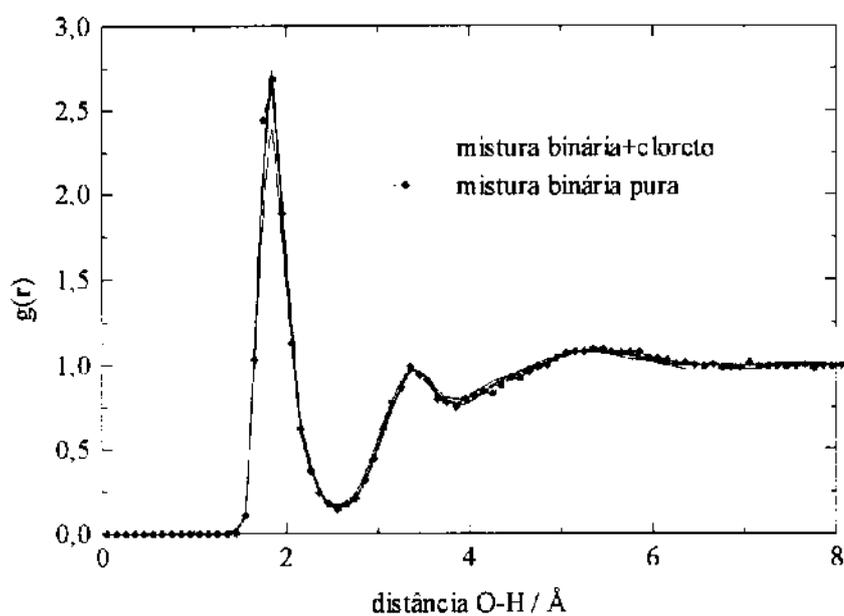


Figura 4.21. Funções de distribuição radial da correlação O-H entre metanol-metanol na mistura 84,2 % de metanol (m/m).

5. CONCLUSÕES

A metodologia utilizada neste trabalho mostrou que as simulações de Monte Carlo são eficazes na modelagem de soluções diluídas contendo solutos iônicos. Esta técnica fornece muitos detalhes estruturais para a interação ion-moléculas de solvente, pois estas moléculas são representadas explicitamente no cálculo. A utilização da Teoria da Perturbação Termodinâmica permite o acesso a informações termodinâmicas. Resultados de energias livre de solvatação foram obtidos em boa concordância com dados experimentais quando as correções de longo alcance, usando a fórmula de Born, são incluídas.

A simulação da solvatação do cloreto em metanol, reproduziu uma diferença de energia de solvatação em excelente acordo com dados experimentais, confirmando a qualidade da função potencial obtida a partir do complexo em fase gasosa. A análise estrutural desta solução mostrou que o íon possui em sua camada de solvatação mais interna em média quatro moléculas de metanol.

Os cálculos *ab initio* mostraram que em fase gasosa, o íon liga-se a moléculas de água e metanol de forma quase indistinta. Este fato é refletido na pequena variação de energia livre de solvatação nas soluções de misturas binárias a várias composições destes solventes. Esta semelhança na energia de interação influi também na formação da primeira camada de solvatação, pois os números de coordenação obtidos indicam uma alternância de moléculas de água e metanol na vizinhança do íon.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Marcus, Y. *Ion Solvation*, John Wiley & Sons Ltda., Chichester (1985).
2. Bockris, J.O'M. & Reddy, A.K. *Modern Electrochemistry*, Vol. 1, Plenum/Rosetta Edition, New York (1977).
3. Burger, K. *Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents - Studies in Analytical Chemistry*, Vol. 6, Elsevier Science Publishing Company, Inc., New York (1983).
4. Krestov, G.A. *Thermodynamics of solvation*, Ellis Horwood Limited, Chichester (1991).
5. Popovych, O. & Tomkins, R.P.T. *Nonaqueous Solution Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1981).
6. Born, M. *Z.Physik*, 1, 45 (1920).
7. Freitas, L.C.G.; Silva, L.B.; Botelho, L.F. *Química Nova* (aceito).
8. Hansen, J.P. & McDonald, I.R. *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London (1986).
9. Allen, M.P. & Tildesley, D.J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford (1987).
10. Ben-Naim, A. *Water and aqueous solution*, Plenum Press, N Y (1988).
11. Murrell, J.N. & Jenkins A.D. *Properties of liquids and solutions*, John Wiley & Sons Ltda., England (1994).
12. Ben-Naim, A. *Solvation Thermodynamics*, Plenum-Press, N.Y. (1987).
13. Hermann, D.W. *Computer simulation methods*, Springer-Verlag, Berlin (1986).
14. Hill, T.L. *An introduction to statistical thermodynamics*, Addison-Wesley publishing Company, N.Y. (1960).
15. McQuarrie, D.A. *Statistical mechanics*, Harper and Row, N.Y. (1976).
16. Wood, W.W. *Physics of simple liquids*, North-Holland Publishing Co. (1968).
17. McDonald, I.R. *Mol.Phys.*, **23** (1972) 41.
18. Owicki, J.C. and Scheraga, H.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7403.

19. Metropolis, N.; Rosebluth, A.W.; Rosebluth, M.N.; Teller, A.H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 1087.
20. Rubinstein, R.Y. *Simulation and the Monte Carlo method*, John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1981).
21. Hammersley, J.M. & Handscomb, D.C. *Monte Carlo Methods*, Chapman & Hall, New York (1964).
22. Swaminathan, S; Whitehead, R.J.; Guth, E.; Beveridge, D.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7817.
23. Israeiachvili, J.N. *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, San Diego, CA (1985).
24. Zwanzig, R.W. *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 1420.
25. Beveridge, D.L. and DiCapua, F.M. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, **18** (1989) 431.
26. Bennet C.H. *J. Comp. Phys.*, **22** (1976) 245.
27. Mezei, M. and Beveridge, D.L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1** (1986) 482.
28. Reynolds, C. A. and King, P.M. *Computer aided molecular design*, G. Richards, I.B.C., London, Cap. 4 (1989).
29. Kollman, P. *Chem. Rev.*, **93** (1993) 2395.
30. Jorgensen, W.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 335.
31. Jorgensen, W.L. and Madura, J.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 1407.
32. Jorgensen, W.L. *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 1276.
33. Chandrasekhar, J.; Spellmeyer, D.C.; Jorgensen, W.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 903.
34. Jorgensen, W.L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J.D.; Impey, R.W.; Klein, M.L. *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 926.
35. Benedict, W.S.; Gailar, N.; Plyler, E.K. *J. Chem. Phys.*, **24** (1956) 1139
36. Harmony, M.D.; Lkaurie, V.W.; Kuczkowski, R.L.; Schwendeman, R.H.; Ramsay, D.A.; Lovas, F.J.; Lafferty, W.J.; Maki, A.G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8** (1979) 619.

37. Jorgensen, W.L.; Buckner, J.K.; Huston, S.E.; Rossky P.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 1892.
38. Jorgensen, W.L.; Blake, J.F.; Buckner, J.K. *Chem. Phys.*, **129** (1989) 193.
39. GAUSSIAN 92, Revision C, M. J. Frish, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1992).
40. McLean, A.D. and Chandler, G.S. *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 5639.
41. Moller, C. and Plesset, M.S. *Phys. Rev.*, **46**, (1934) 618.
42. Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.R.; Pople, J.A. *Ab initio molecular orbital theory*, John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1988).
43. Szabo, A. & Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Macmillan Publishing Co., Inc., N.Y. (1982).
44. Levine, I.N. *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey (1991).
45. Boys, S.F. and Bernardi, F. *Mol. Phys.*, **19** (1970) 553.
46. Programa SIMPLEX desenvolvido por Romeu Vergili Junior, IQ, UNICAMP
47. Programa DIADORIM, versão II, escrito em linguagem Fortran por Luiz Carlos Gomide Freitas, Instituto de Química, UNICAMP, 1994.
48. Freitas, L.C.G. *J. Mol. Struct.*, **282** (1993) 151.
49. Owicki, J.C. and Scheraga, H.A. *Chem. Phys. Lett.*, **47** (1977) 600.
50. Jorgensen, W.L.; Bigot, B.; Chandrasekhar, J. *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4584.
51. Åkerlöf, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932) 4125.
52. Bash, P.A.; Singh, U.C.; Langridge, R.; Kollman, P.A. *Science*, **236** (1987) 564.
53. Jorgensen, W.L.; Madura, J.D.; Swenson, C.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6638.
54. Schwenke, D.W. and Truhlar, D.G. *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 2418.
55. Yamdagni, R.; Payzant, J.D.; Kebarle, P. *Can. J. Chem.*, **51** (1973) 2507.
56. Jorgensen, W.L. and Ravimohan, C. *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 3050.

57. Gopal, R. and Husain, H.M. *J. Indian Chem. Soc.*, **40** (1963) 981.

58. Marcus, Y. *Pure & Appl. Chem.*, **62** (1990) 899.

ABSTRACT

The Monte Carlo method with Metropolis algorithm was used to study chloride solvation in water, methanol and water-methanol mixtures. The calculations were performed in the NVT and NpT *ensembles* at 298 K and 1 atm. These systems were modeled by cubic box containing one ion plus 400 or 200 solvents molecules with periodic boundary conditions. Lennard-Jones and Coulomb potentials were used to calculate intermolecular interactions. Interactions between solvent molecules were calculated using potential functions from literature and the parameters for methanol-chloride potential functions were developed in this work. These parameters were obtained by fitting ion-solvent interaction energy calculated by *ab initio* method. The MC311-G** base set was used and correlation energy included at the MP2 level. For each solvent, the free energy of solvation was calculated using thermodynamic perturbation theory. Results obtained for free energies of solvation are in good agreement with experimental data. The structural analysis of solute-solvent interaction showed an average of four methanol molecules in the first solvation shell of chloride in pure methanol. For water-methanol binary mixtures the coordination number is not exactly defined in the first coordination shell. This fact is explained by the similar interaction between chloride-water and chloride-methanol in the gas phase revealed by *ab initio* calculations.