

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Modelo Discreto de Solvente. Solvatocromismo no Espectro de Absorção Molecular

KALINE COUTINHO

SBI-IFUSP



305M810T2749

---

Tese de Doutorado  
submetida ao Instituto de Física  
da Universidade de São Paulo

---

**Orientadores:** Prof. Mário José de Oliveira &  
Prof. Sylvio Canuto

**Banca examinadora:**

Prof. Alex Antonelli (IF/UNICAMP)  
Prof. Carlos Eugênio Carneiro (IF/USP)  
Prof. Luiz Carlos Gomide Freitas (DQ/UFSCar)  
Prof. Marco Antônio Chaer Nascimento (IB/UFRJ)  
Prof. Mário José de Oliveira (IF/USP)



*Manifor de Oliveira*

*Sylvio Canuto*  
Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Financiado parcialmente pelo CNPq

São Paulo, 1997

530.12 P

C871m

D

ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Coutinho, Kaline Rabelo

Modelo Discreto de Solvente. Solvatocromismo no Espectro  
de Absorção Molecular. São Paulo, 1998.

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo.  
Instituto de Física - Departamento de Física Geral.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientadores Prof. Dr. Mário José de Oliveira

Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto

Unitermos: 1. Simulação Computacional de Líquidos;  
2. Efeitos de Solvente; 3. Solvatocromismo;  
4. Método Monte Carlo; 5. Espectro de Absorção Molecular.

USP/IF/SBI - 002/98

"My weapon is my mind."

autor desconhecido

A todos os brasileiros,  
que com trabalho, honestidade e dignidade  
lutam para construir um Brasil melhor.

## Agradecimentos

No desenvolvimento deste trabalho três pessoas foram de fundamental importância, os meus orientadores Mário de Oliveira e Sylvio Canuto que com dedicação, amizade e paciência sempre me ajudaram, incentivaram minha iniciativa e dedicaram seu tempo para discutir sobre o trabalho que originou esta tese e tantas outras idéias que passaram em minha cabeça e não foram, necessariamente, factíveis de execução; e o Prof. Michael Zerner que me recebeu com fraterna hospitalidade no QTP e com suas discussões interessantes, me motivaram e influenciaram o rumo deste trabalho.

O ambiente de trabalho que compartilhei com todos os professores e colegas de pós-graduação foi sempre cheio de amizade, camaradagem e discussões interessantes sobre os mais diversos assuntos, que me ajudaram a desenvolver e crescer não só profissionalmente, como também pessoalmente. Em particular, a amizade e o companheirismo que nasceu e cresceu com a Roberta, o Cristiano e o Javier, neste período, foi muito gratificante e foi também fonte de muitas risadas e sonhos (que eu espero ver realizados).

O suporte técnico também foi importante para o desenvolvimento deste trabalho: o CNPq com o apoio financeiro (mesmo atrasando a bolsa de vez em quando), a Márcia, a Miriam e a Dirce na secretaria, o Zezinho e a Neuza na biblioteca e o Marcos na ajuda com a administração das estações de trabalho.

Não deixando passar a oportunidade de agradecer, mais uma vez, à minha família por todo o amor a mim dedicado e também ao meu companheiro, Sylvio, que nos últimos 8 anos vem caminhando comigo lado a lado na vida com amor, carinho, companheirismo e um senso crítico muito aguçado que consegue extrair de mim os melhores frutos. Esta tese é uma prova disto.

O meu muito obrigado a todos,  
Kaline

## Resumo

Um procedimento baseado no uso seqüencial de simulação Monte Carlo e cálculos de Mecânica Quântica é proposto e usado para o tratamento de efeitos de solvente, com especial atenção para o solvatocromismo no espectro de absorção molecular. A idéia básica é realizar simulações clássicas com o método Monte Carlo para gerar estruturas supermoleculares do sistema em solução e em seguida tratar estas supermoléculas (soluto, solvente e suas interações) com cálculos quânticos. Um modelo totalmente discreto do solvente é utilizado e, portanto, o uso de meios dielétricos contínuos é dispensado. Neste procedimento, as supermoléculas são compostas por uma molécula do soluto rodeada pela primeira camada de solvatação definida através da função distribuição. Os efeitos de solvente são calculados usando médias configuracionais sobre estruturas supermoleculares descorrelacionadas obtidas através de análises estatísticas das simulações. Como aplicação, os deslocamentos espectrais da primeira banda de absorção do benzeno,  ${}^1B_{2u}(\pi - \pi^*)$ , devido a presença de diversos solventes, foram analisados e calculados. Boa concordância com os resultados experimentais foram obtidos.

## Abstract

An approach based on the sequential use of Monte Carlo simulation and Quantum Mechanics is proposed and used for the treatment of solvent effects with special attention to solvatochromic shifts. The basic idea is to perform a classical Monte Carlo simulation to generate supermolecular structures of the system, then to treat these supermolecules (solute, solvent and all its interaction) by quantum mechanics. This is a totally discrete model of the solvent that avoids the use of a dielectric continuum. In this approach, the supermolecules are composed by the solute molecule surrounded by the first solvation shell as determined by the distribution function. The solvent effects are calculated using ensemble average over uncorrelated supermolecular structures obtained by statistical analysis. As an application, the spectral shifts of the  ${}^1B_{2u}(\pi - \pi^*)$  transition of benzene in different solvents are investigated. Good agreement with the experimental results are obtained.

Esta tese é parcialmente baseada nas seguintes publicações:

- *Theoretical Description of the Absorption Spectra of Solid and Liquid Benzene*, **K. Coutinho** and S. Canuto; *J. Mol. Structure (Theochem)*, **287** (1993) 99.
- *Estudo Teórico de Espectroscopia de Absorção de Líquidos Moleculares*, **K. Coutinho** and S. Canuto; edição especial - 150 Anos do Nascimento de Boltzmann - *Química Nova*, **17** (1994) 480.
- *Solvent Effects from a Sequential Monte Carlo - Quantum Mechanical Approach*, **K. Coutinho** and S. Canuto; *Adv. Quantum Chem.*, **28**, (1997) 89.
- *Hydrophobic Interaction and Solvatochromic Shift of Benzene in Water*, S. M. Urahata, **K. Coutinho** and S. Canuto; *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 269 (1997).
- *Calculation of the Absorption Spectrum of Benzene in Condensed Phase. A Study of the Solvent Effects*, **K. Coutinho**, S. Canuto and M. C. Zerner; *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **65**, 885 (1997).
- *Sampling Configurations in Monte Carlo Simulations for Quantum Mechanical Studies of Solvent Effects*, **K. Coutinho**, M. J. de Oliveira and S. Canuto; *Int. J. Quantum Chem.*, **66**, 249 (1998).
- *Studies of the Solvatochromic Shifts in Absorption Spectra*, **K. Coutinho**, S. Canuto and M. C. Zerner; em preparação do manuscrito

Outras publicações que o autor desta tese contribuiu no período do doutoramento:

- *Partial and Random Lattice Covering Times in Two Dimensions*, **K. Coutinho**, M. D. Coutinho-Filho, M. A. F. Gomes and A. M. Nemirovsky; *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 3745.
- *Cluster Calculation of the Electronic Structure of  $K_3C_{60}$* , **K. Coutinho**, S. Canuto, R. Mota and A. Fazzio; *Mod. Phys. Lett. B*, **9** (1995) 95.
- *Theoretical Study of the Hydrogen Bond Interaction between Acetone and Water* **K. Coutinho**, N. Saavedra and S. Canuto; submetido ao *Chem. Phys. Lett.*

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Simulação Computacional</b>	<b>7</b>
2.1	Introdução . . . . .	8
2.2	Métodos de Simulação . . . . .	9
2.3	Monte Carlo . . . . .	12
2.3.1	Descrição Geral . . . . .	13
2.3.2	Escolha de Ensemble . . . . .	16
2.3.3	Técnica de Amostragem de Metropolis . . . . .	22
2.3.4	Médias, Erros e Eficiência . . . . .	25
2.3.5	Gerador de Números Aleatórios . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Modelo para o Potencial de Interação</b>	<b>35</b>
3.1	Introdução . . . . .	36
3.2	Termo Atrativo do Potencial LJ . . . . .	41
3.3	Termo Repulsivo do Potencial LJ . . . . .	45
3.4	Considerações Adicionais do Potencial LJ . . . . .	47
3.5	Implementação . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Aplicações Preliminares</b>	<b>51</b>
4.1	Simulação de Argônio . . . . .	52
4.2	Ensemble <i>NVT</i> . . . . .	53
4.2.1	Cálculo de Propriedades Termodinâmicas . . . . .	53
4.2.2	Cálculo de Propriedades Estruturais . . . . .	56
4.3	Ensemble <i>NPT</i> . . . . .	59
4.3.1	Cálculo de Propriedades Termodinâmicas . . . . .	59
4.3.2	Cálculo de Propriedades Estruturais . . . . .	60

---

4.4	Caminhos Isobáricos . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Espectro Eletrônico de Absorção</b>	<b>65</b>
5.1	Introdução . . . . .	66
5.2	Método Quântico . . . . .	68
5.2.1	Hartree-Fock . . . . .	68
5.2.2	Interação de Configurações . . . . .	70
5.2.3	Métodos Semi-empíricos . . . . .	73
5.3	Benzeno Gasoso . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Efeito de Solvente e Solvatocromismo</b>	<b>77</b>
6.1	Introdução . . . . .	78
6.2	Simulação Computacional . . . . .	79
6.3	Resultados . . . . .	84
6.3.1	Benzeno em Água . . . . .	85
6.3.2	Benzeno em Tetracloreto de Carbono . . . . .	97
6.3.3	Benzeno em Ciclohexano . . . . .	106
6.3.4	Benzeno Líquido . . . . .	117
6.3.5	Benzeno Sólido e Líquido <i>Herringbone</i> . . . . .	127
6.3.6	Solvatocromismo Médio . . . . .	131
6.4	Discussão dos Resultados . . . . .	132
<b>7</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>137</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>151</b>
<b>A</b>	<b>Programa DICE</b>	<b>151</b>
<b>B</b>	<b>Propriedades Termodinâmicas</b>	<b>153</b>
B.1	Ensemble <i>NVT</i> . . . . .	154
B.1.1	Energia Interna . . . . .	155
B.1.2	Calor Específico a Volume Constante . . . . .	155
B.1.3	Pressão . . . . .	156
B.1.4	Coeficiente de Pressão Térmica . . . . .	157
B.1.5	Compressibilidade Isotérmica . . . . .	157
B.2	Ensemble <i>NPT</i> . . . . .	158
B.2.1	Entalpia . . . . .	159

---

B.2.2	Calor Específico a Pressão Constante . . . . .	160
B.2.3	Compressibilidade Isotérmica . . . . .	161
B.2.4	Coeficiente de Expansão Térmica . . . . .	161



# 1

## Introdução

*Neste capítulo, apresentaremos o problema abordado neste trabalho. Apontaremos a motivação, os métodos usualmente utilizados e suas deficiências, nosso procedimento de abordagem, as questões importantes e os sistemas que utilizaremos em nossas aplicações.*

Desde o desenvolvimento da mecânica quântica, no início deste século, muitos trabalhos teóricos têm sido desenvolvidos com o intuito de compreender a estrutura eletrônica de materiais. Nesta área, muito conhecimento foi gerado e hoje já existem procedimentos sofisticados e bem estabelecidos[1, 2, 3] para estudar propriedades eletrônicas de sistemas em fase gasosa e sólida (cristalina). No entanto, o estudo de propriedades eletrônicas na fase líquida ainda é um problema em aberto.

Recentemente tem havido uma grande necessidade em compreender melhor a estrutura eletrônica de sistemas em fase líquida, ou em solução, pois é nesta fase que ocorrem grande parte das reações químicas[4, 5], que são de fundamental importância em processos biológicos e em aplicações tecnológicas das indústrias químicas e farmacêuticas.

Uma das diferenças básicas que existem entre os gases e os líquidos, ou moléculas isoladas e em solução, é o efeito do meio que também é conhecido com o efeito de solvente. A primeira tentativa sistemática de incluir os efeitos do meio em cálculos quânticos foi feita utilizando o método de campo de reação auto-consistente (SCRF)<sup>1</sup> introduzido por Tapia e Goscinski[6] no início da década de 70. Este método consiste em obter as propriedades eletrônicas de uma molécula em solução de forma equivalente à molécula isolada. Usualmente, a molécula isolada é colocada em uma cavidade envolta por um meio dielétrico contínuo polarizável e o hamiltoniano é alterado pela adição de um termo que descreve a interação dipolar da molécula com o meio contínuo. Este termo se baseia nas idéias clássicas originalmente desenvolvidas por Onsager[7] e Kirkwood[8], que estão bem descritas no livro de Bottcher[9].

O SCRF é um modelo bastante simplificado e requer poucas informações do meio solvente, em geral, a constante dielétrica ou o índice de refração. Por este motivo, o SCRF é amplamente utilizado no estudo de efeitos de solventes[10, 11, 12, 13, 14, 15], e pelo mesmo motivo, este modelo apresenta muitos pontos vulneráveis e suscetíveis a críticas. Estes pontos são:

- a) dependência da forma e do tamanho da cavidade na qual a molécula isolada, ou o soluto, é embebida;
- b) não descreve adequadamente interações específicas, tipo pontes de hidrogênio e transferências de carga entre soluto-solvente; e
- c) não descreve interações do solvente com solutos que não têm momento de dipolo

---

<sup>1</sup>Self-Consistent Reaction Field

permanente.

Em estudos de muitos processos e sistemas, estes pontos vulneráveis do modelo SCRF não podem ser desprezados[16, 17, 18, 19].

Uma forma alternativa de evitar a maior quantidade das críticas dirigidas ao SCRF é incluir o solvente explicitamente no cálculo quântico. Este procedimento utiliza um modelo discreto do solvente e é conhecido como aproximação supermolecular. Nesta aproximação, a supermolécula é definida por moléculas do soluto e do solvente e é inteiramente tratada via mecânica quântica. A grande dificuldade em utilizar esta aproximação está na definição da supermolécula. A quantidade de moléculas de solvente e a estrutura supermolecular (arranjo geométrico dos átomos e moléculas) são questões que dependem fortemente do sistema e das propriedades estudadas.

Um procedimento natural para encontrar a estrutura supermolecular é a otimização de geometria, que é utilizada em muitos casos, onde poucas (uma ou duas) moléculas do solvente são incluídas. Este procedimento é dirigido à descrição de efeitos de curto alcance e de interações específicas do tipo ponte de hidrogênio, e é ideal para estudar propriedades eletrônicas de aglomerados. Para estudar soluções (líquidos), este procedimento aponta algumas deficiências. Em geral, não inclui as interações de médio e longo alcance. Também, em muitos casos, a estrutura otimizada não é a mesma apresentada numa solução. Isto porque numa solução não existe uma única estrutura típica e sim muitas estruturas igualmente prováveis. Portanto, olhando nesta direção, pode-se dizer que as propriedades de um sistema em solução devem ser obtidas como uma média sobre diferentes estruturas supermoleculares.

Recentemente, com o desenvolvimento dos métodos de simulação computacional para sistemas moleculares, a idéia de gerar estruturas supermoleculares compostas por uma molécula de soluto rodeada por centenas de moléculas de solvente, tornou-se natural. Porém ainda não há consenso em como conciliar as simulações computacionais com os cálculos de propriedades eletrônicas, pois o completo tratamento quântico de estruturas supermoleculares formadas por centenas de moléculas, é inviável. Este problema se torna ainda mais complexo quando surge a necessidade de obter as propriedades através de médias, pois serão necessários cálculos quânticos em inúmeras estruturas supermoleculares.

Este trabalho tem como objetivo central desenvolver procedimentos que conciliem as simulações computacionais com os cálculos de propriedades eletrônicas, que tratam quanticamente todas as interações entre soluto-solvente e solvente-solvente.

Nele, estudamos a estrutura eletrônica de sistemas moleculares em solução utilizando um procedimento que envolve o uso seqüencial do método Monte Carlo de simulação e cálculos quânticos em estruturas supermoleculares. Primeiro realizamos simulações computacionais de um soluto rodeado por moléculas de solvente, com a finalidade de caracterizar a solução e gerar estruturas supermoleculares do sistema. Depois, utilizando estas estruturas em cálculos quânticos, obtemos propriedades eletrônicas de cada estrutura. A propriedade eletrônica final é então obtida como a média sobre todas as estruturas utilizadas. Neste procedimento encontramos duas limitações. A primeira, se refere ao número de moléculas que podem ser incluídas em um cálculo quântico e a segunda, se refere à quantidade de cálculos quânticos necessária para obter uma boa média. Daí duas questões importantes são formuladas:

1. Quantas moléculas são necessárias para descrever uma propriedade eletrônica de um sistema em solução ?
2. Quantas estruturas supermoleculares são necessárias para caracterizar uma propriedade eletrônica média de um sistema em solução ?

Nós abordamos sistematicamente estas questões dirigidas ao estudo do solvatocromismo<sup>2</sup>. No contexto deste trabalho, solvatocromismo se refere aos deslocamentos de linhas no espectro de absorção de uma molécula provocados pela presença de solventes. O solvatocromismo aparece devido a diferente estabilização dos estados eletrônicos fundamental e excitados na presença do solvente. Na figura 1.1, ilustramos os dois tipos de solvatocromismo: para o azul e para o vermelho. Nesta figura, o solvente 1 provoca uma maior estabilização do estado fundamental que do estado excitado, gerando um aumento na energia de transição quando comparada à mesma transição na fase gasosa. Este deslocamento ocorre na direção das energias maiores, por isto é conhecido como deslocamento para o azul. Já o solvente 2 provoca uma maior estabilização do estado excitado que do estado fundamental, gerando uma diminuição na energia de transição quando comparada à mesma transição na fase gasosa. Este deslocamento ocorre na direção das energias menores, por isto é conhecido como deslocamento para o vermelho.

---

<sup>2</sup>Esta palavra tem origem na junção *solvente+cromo+ismo*. Solvente, palavra do latim, que se refere ao componente de uma solução, cuja concentração molar é muito maior que a do outros. Cromo, do grego *chrôma*, que se refere a cor. Ismo, sufixo grego *ismos*, que se refere ao resultado de.

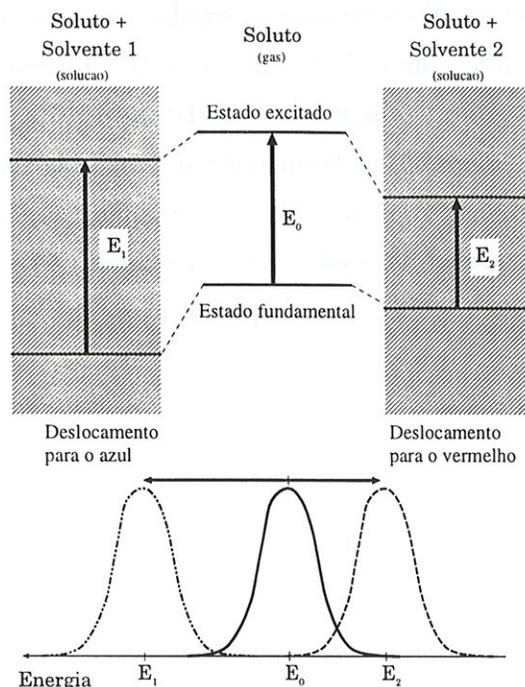


Figura 1.1: Esquematização do solvatocromismo. No solvente 1, o estado fundamental estabiliza mais que o estado excitado, provocando um deslocamento da energia de transição para o azul. No solvente 2, o estado excitado estabiliza mais que o estado fundamental, provocando um deslocamento da energia de transição para o vermelho.

Neste trabalho, estudamos efeitos de solventes na molécula de benzeno ( $C_6H_6$ ), com principal enfoque no cálculo do solvatocromismo em sua primeira banda de absorção, transição  $B_{2u}(\pi - \pi^*)$ . O benzeno foi escolhido devido a existência de grande quantidade de resultados experimentais para suas propriedades eletrônicas em fase gasosa, em fase condensada e em solução com vários solventes; também por ser o protótipo do grupo aromático que apresenta um importante papel nos processos químicos de proteínas; e principalmente por ser uma molécula com momento de dipolo permanente nulo, o que inviabiliza a utilização de modelos usuais de meio contínuo, como o SCRF, para estudar os efeitos de solventes. Em particular, utilizamos em nosso estudo os solventes: água ( $H_2O$ ), tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ), ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ) e o próprio benzeno nas fases líquida e sólida.

Nos capítulos seguintes, discutiremos o método de Monte Carlo de simulação de sistemas moleculares e sua implementação computacional num programa que desenvolvemos (capítulo 2); apresentaremos o modelo utilizado para o potencial de

interação molecular (capítulo 3); discutiremos os resultados de simulações preliminares (capítulo 4); apresentaremos o método de interação de configuração, utilizado no cálculo do espectro eletrônico de absorção molecular (capítulo 5); apresentaremos o procedimento para calcular o espectro eletrônico de absorção de sistemas em solução, discutiremos os resultados de cálculos do solvatocromismo, como também faremos comparações destes resultados com os resultados experimentais (capítulo 6); por fim, exporemos nossas conclusões e perspectivas (capítulo 7).

# 2

## Simulação Computacional

*Neste capítulo, descreveremos métodos de simulação computacional de sistemas moleculares com enfoque no método Monte Carlo. Discutiremos a escolha de ensemble para simulação, o cálculo de propriedades termodinâmicas e estruturais do sistema e o cálculo de médias, erros e eficiência. Apresentaremos em detalhes a técnica de amostragem de Metropolis e o gerador de números aleatórios utilizado.*

## 2.1 Introdução

Em 1940, Lennard-Jones inicia um artigo de revisão[20] sobre o estado líquido da matéria dizendo:

*While the solid and gaseous states of matter have been studied experimentally and theoretically in an extensive and detailed fashion, the liquid state has always been regarded as something of a mystery, and attempts to explain the observed properties of liquids in terms of atomic structure have not been very successful. We know in a general way that it is like a dense crowd, but then we have no satisfactory mathematical technique of dealing with crowds<sup>1</sup>.*

Hoje a realidade é diferente. Existe uma técnica matemática muito poderosa para tratar multidões que é a simulação computacional. O livro do Allen e Tildesley[21] é uma referência básica neste assunto.

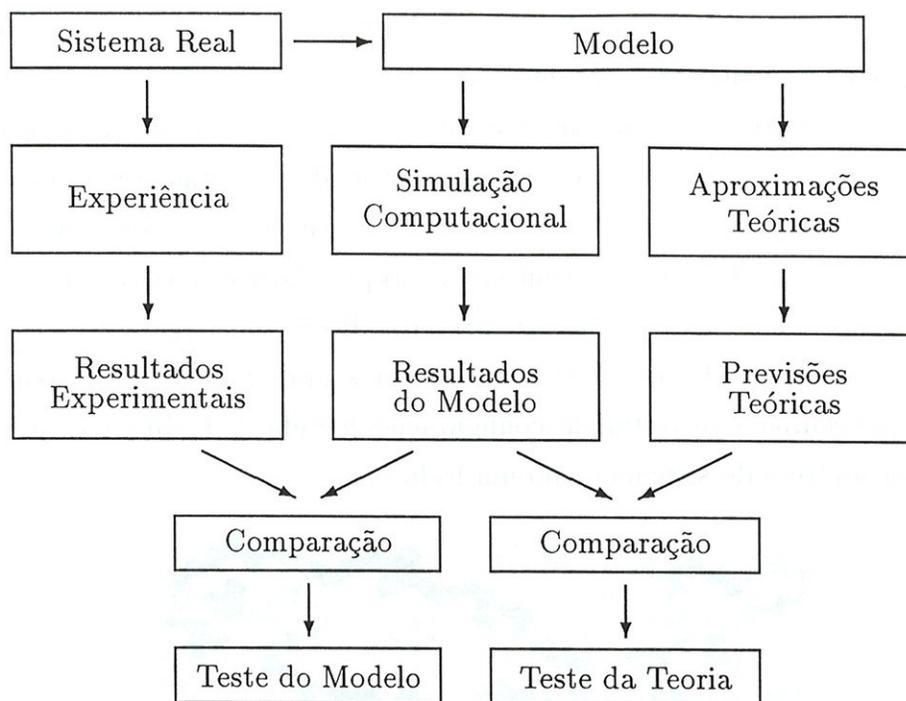
A simulação computacional permite estudar efeitos complexos e coletivos de multidões através das regras de comportamento de indivíduos. Em sistemas moleculares, as propriedades de estados complexos e densos, como o estado líquido, podem ser estudadas através de simulações computacionais, a partir de modelos para o potencial de interação molecular, ou atômico.

A simulação computacional fornece resultados exatos para modelos, a menos de um erro estatístico. Este erro é ocasionado pelas limitações computacionais (a memória que limita o tamanho do sistema ou o número de moléculas envolvidas na simulação, e a CPU que limita o tempo de observação ou o número de passos da simulação). Este erro pode ser controlado ao ponto de ter magnitude de erros experimentais.

A simulação computacional tem um papel importante na ciência contemporânea por ser o elo entre as previsões teóricas e os resultados experimentais. Por isto, muitos acreditam que a simulação, hoje, é uma via de abordagem tão importante quanto a experimental ou a teórica.

---

<sup>1</sup>Enquanto os estados sólido e gasoso da matéria têm sido estudados experimentalmente e teoricamente, de uma forma extensa e detalhada, o estado líquido tem sido lembrado sempre como algo misterioso, e tentativas de explicar as propriedades observáveis dos líquidos em termos de estruturas atômicas não foram bem sucedidas. Nós sabemos, de forma geral, que líquidos são como uma multidão densa, porém nós não temos técnica matemática satisfatória para tratar multidões.



## 2.2 Métodos de Simulação

A simulação computacional gera informações sobre um sistema ao nível microscópico, como as posições e velocidades atômicas. A conversão destas informações detalhadas em termos macroscópicos, como energia interna, pressão, etc., é determinada pela mecânica estatística.

Numa simulação computacional de líquidos, o sistema é representado por  $N$  átomos, ou moléculas, que interagem através do potencial  $U$ . Os átomos são confinados numa caixa e o conjunto de posições atômicas  $\mathbf{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  definem uma configuração  $i$ , denotada por  $\Gamma_i(\mathbf{r})$ . De acordo com o método de simulação, regras que definem os movimentos atômicos são estabelecidas. A cada novo conjunto de posições atômicas,  $\mathbf{r}$ , uma nova configuração  $\Gamma_i(\mathbf{r})$  é gerada e a evolução da simulação se dá através do movimento sucessivo dos átomos, ou seja, da geração sucessiva de configurações. Todas as configurações geradas através da simulação pertencem ao espaço de configurações  $\{\Gamma_i\}$ . No equilíbrio térmico deseja-se gerar configurações de acordo com a distribuição de probabilidades de Gibbs, proporcional a  $\varrho_{NVT}(\Gamma_i) = e^{-U(\Gamma_i)/kT}$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Existem dois processos para gerar as configurações  $\Gamma_i(\mathbf{r})$ , o determinístico e o

estocástico. O processo determinístico é implementado no método de simulação conhecido como Dinâmica Molecular. Neste método, a partir do potencial de interação  $U(\mathbf{r})$ , as forças que atuam sobre os átomos são calculadas,  $F = -dU/dr$ , e as equações de movimento são resolvidas para um intervalo de tempo,  $\delta t$ . Neste processo determinístico, as posições atômicas sucessivas são calculadas e novas configurações são geradas. Na dinâmica molecular, os átomos se movem em trajetórias geradas a partir da integração das equações de movimento, e as propriedades observáveis são obtidas através de médias temporais sobre as trajetórias dos átomos. Na figura 2.1 o espaço de configurações é ilustrado. Cada cela hexagonal representa uma configuração acessível  $\Gamma_i(\mathbf{r})$ . As celas escuras representam as configurações geradas pela dinâmica molecular e ilustram a trajetória do sistema como um todo.

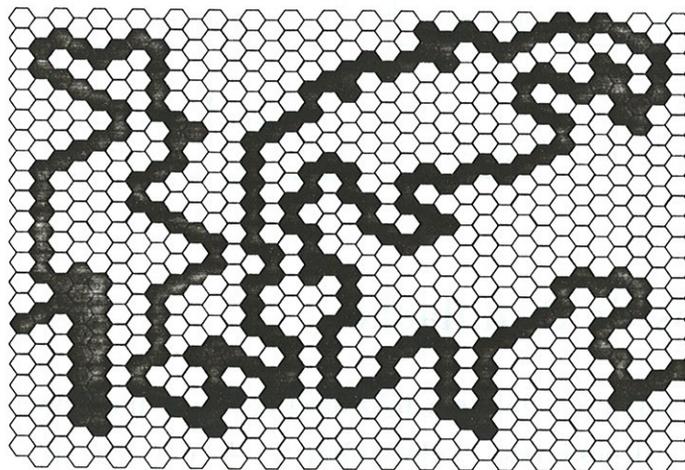


Figura 2.1: Ilustração do espaço de configurações. Cada cela hexagonal representa uma configuração acessível  $\Gamma_i(\mathbf{r})$ . As celas escuras representam as configurações geradas numa simulação com dinâmica molecular.

O processo estocástico para gerar configurações, é implementado no método de simulação conhecido como método de Monte Carlo. Neste método, posições atômicas sucessivas são selecionadas aleatoriamente e novas configurações são geradas, de tal forma a satisfazerem a distribuição de probabilidades de Gibbs. Também na figura 2.2, o espaço de configurações é ilustrado, porém nesta figura as celas escuras representam as configurações geradas pelo Monte Carlo e ilustram a seleção estocástica das configurações.

Todo desenvolvimento teórico feito sobre simulações computacionais é baseado na hipótese de que tanto o processo determinístico quanto o estocástico para gerar

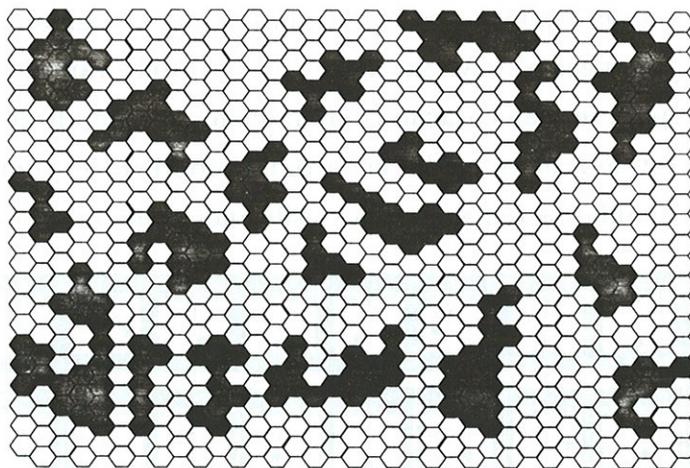


Figura 2.2: Ilustração do espaço de configurações. Cada cela hexagonal representa uma configuração acessível  $\Gamma_i(\mathbf{r})$ . As celas escuras representam as configurações geradas numa simulação com Monte Carlo.

configurações são ergódicos[22]. Isto significa que em simulações infinitamente longas, todo o espaço de configurações é visitado, ou seja, todas as configurações acessíveis pertencentes ao espaço de configurações são geradas pela simulação. Portanto, existe equivalência entre os dois processos, ou os dois métodos de simulação, dinâmica molecular e Monte Carlo. Entretanto, em simulações finitas não existe garantia de equivalência entre eles. Porém é esperado que em simulações suficientemente longas, exista uma certa semelhança na distribuição de configurações geradas pelos dois métodos, pois regiões do espaço de configurações mais densas com trajetórias (geradas com dinâmica molecular) são regiões mais prováveis e portanto mais acessíveis na simulação com Monte Carlo. Este tipo de semelhança pode ser observada nas celas escuras das figuras 2.1 e 2.2.

É senso comum afirmar que Monte Carlo e dinâmica molecular são métodos equivalentes para estudar propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas líquidos. Entretanto só a dinâmica molecular pode ser usada para estudar dependências temporais das propriedades destes sistemas. A imagem pictórica que podemos fazer dos dois métodos é a de uma série fotográfica de um evento como exemplificado na figura 2.3. Na dinâmica molecular as fotos são apresentadas na ordem cronológica (figura 2.3a), enquanto que no Monte Carlo as fotos são misturadas e apresentadas numa ordem aleatória (figura 2.3b). Em ambos os casos, as mesmas informações do evento são apresentadas, entretanto só na ordem cronológica é que existe o conceito de sucessão

temporal de estados, ou de configurações. Portanto, embora a dinâmica molecular seja um método mais abrangente, o Monte Carlo é um método vantajosamente mais rápido e mais simples para implementação computacional e generalizações. Por isto, considerando que não estamos interessados em estudar propriedades com dependência temporal, escolhemos simular sistemas líquidos utilizando o método Monte Carlo.

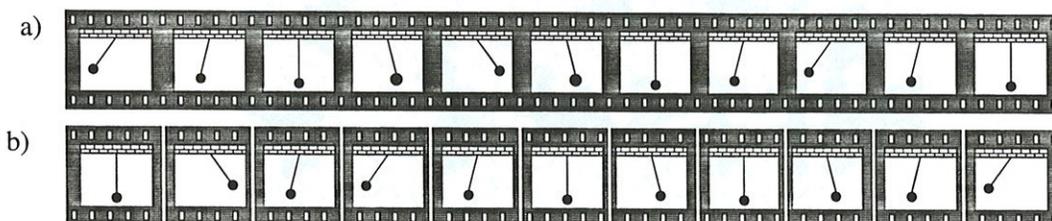


Figura 2.3: Ilustração de uma série fotográfica de uma sistema em equilíbrio (pêndulo simples). Em a) as fotos são apresentadas seguindo uma ordem temporal. Este conjunto de dados ilustra uma simulação com dinâmica molecular. Em b) as mesmas fotos são apresentadas seguindo uma ordem aleatória. Neste caso, o conceito de sucessão temporal deixa de existir. Este conjunto de dados ilustra uma simulação com Monte Carlo.

## 2.3 Monte Carlo

Só com o aparecimento dos rápidos computadores modernos, é que o método de simulação Monte Carlo ganhou ímpeto como método científico, pois para conseguir toda sua potencialidade é preciso gerar e processar uma grande quantidade de procedimentos aleatórios. O método Monte Carlo pode ser usado com vários graus de sofisticação e o mais conveniente e eficiente caminho para implementar este método depende largamente do problema considerado.

Devido a variedade e complexidade de simulações de sistemas moleculares optamos por desenvolver nosso próprio código computacional (em FORTRAN/77), pois assim temos mais controle da simulação. Chamamos este código de DICE<sup>2</sup>[23]. Todas as simulações realizadas nesta tese foram feitas com o DICE. No apêndice A, o manual do DICE que contém informações do programa, instruções de uso e exemplos de arquivos de entrada e saída do DICE.

<sup>2</sup>Palavra do inglês que significa dados

A seguir faremos uma descrição geral do método Monte Carlo, tal qual implementado no DICE, e depois discutiremos em detalhes alguns pontos importantes como:

- Escolha de ensemble;
- Técnica de amostragem de Metropolis;
- Médias, erros e eficiência e
- Gerador de números aleatórios.

### 2.3.1 Descrição Geral

Iniciamos uma simulação Monte Carlo (MC) com uma configuração inicial qualquer de um sistema com  $N$  moléculas confinadas em uma caixa de volume  $V$  a uma temperatura  $T$ . A evolução da simulação se dá através de sucessão de passos, conhecidos como passos MC. Em nossas simulações, definimos um passo MC quando todas as  $N$  moléculas do sistema são seqüencialmente visitadas, ou seja, são visitadas na ordem dos índices moleculares: molécula 1, molécula 2 e assim sucessivamente até a molécula  $N$ . Em cada visita, 5 números aleatórios são gerados:  $\delta x$ ,  $\delta y$ ,  $\delta z$  num intervalo de  $\pm\delta r_{max}$ ,  $eixo = \{x, y, z\}$  e  $\delta\Theta$  num intervalo de  $\pm 15^\circ$ . Estes números definem um movimento molecular aleatório composto por uma translação de  $\delta r = (\delta x, \delta y, \delta z)$  e uma rotação de  $\delta\Theta$  num eixo sorteado. Nem todos os movimentos moleculares são aceitos. É a técnica de amostragem que estabelece as regras de aceitação, ou rejeição, dos movimentos. Existem várias técnicas de amostragem e todas elas têm como objetivo gerar configurações de acordo com a distribuição de equilíbrio de um ensemble. No caso do ensemble  $NVT$ , a distribuição de equilíbrio é a distribuição de probabilidades de Gibbs<sup>3</sup> proporcional a  $\rho_{NVT}(\Gamma_i) = e^{-(U_i/kT)}$ . Nós usamos a técnica de amostragem de Metropolis (detalhes na seção 2.3.3) que usa a variação de energia entre as configurações como termo decisivo na regra de aceitação de uma nova configuração. Para gerar uma boa descrição de um sistema molecular, é muito importante ter um bom modelo para o potencial de interação  $U$ . Na seção 2.4, discutiremos este tópico.

Os efeitos de superfície, provocados pela interação das moléculas com as paredes da caixa, são evitados através da utilização do método das réplicas, ou das imagens,

<sup>3</sup>A notação com subscrito  $i$  é referente a configuração  $\Gamma_i$ , como  $U_i = U(\Gamma_i)$ .

acoplado com o uso de condições de contorno periódicas. Este método consiste em replicar a caixa com o sistema original em todas as direções, fazendo com que as moléculas da caixa original não interajam mais com as paredes, mas sim com outras moléculas que são réplicas das existentes na caixa original. Na figura 2.4, ilustramos o método das réplicas num sistema bidimensional com caixa quadrada. Usando este método, todas as moléculas do sistema (pertencentes a caixa original) percebem o ambiente equivalente ao de dentro do volume e não mais da superfície. Uma desvantagem deste método é a introdução de periodicidade que pode ser facilmente eliminada através da utilização de um raio de corte  $r_c$ , significando que cada molécula só interage com outras que estão separadas por uma distância menor que o raio de corte. Se este for menor que meio comprimento da caixa, então nenhuma molécula interage simultaneamente com uma molécula original e sua réplica. É importante observar que independentemente do uso do método das réplicas, só as coordenadas das moléculas da caixa original são consideradas na configuração  $\Gamma$  do sistema.

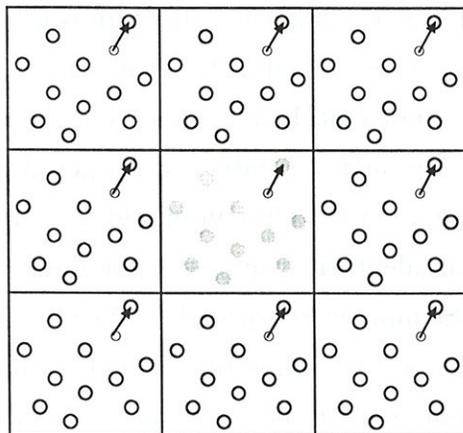


Figura 2.4: Ilustração do método das réplicas num sistema bidimensional com caixa quadrada. A caixa central representa a caixa original e as demais são as réplicas.

Em resumo, iniciando a simulação com uma configuração qualquer, selecionamos a molécula 1; fazemos um movimento aleatório nesta molécula; aplicamos o teste de aceitação; caso o movimento seja aprovado, a nova posição é aceita; caso contrário, ela é rejeitada; selecionamos a molécula 2 e repetimos o mesmo procedimento adotado com a molécula 1; selecionamos a molécula 3 e assim sucessivamente até completarmos o ciclo com as  $N$  moléculas; Ao final do ciclo, temos um passo MC; salvamos a

configuração e começamos um novo ciclo pela molécula 1. Ao final da simulação, temos uma cadeia de configurações que descrevem a evolução da simulação.

Em geral, a evolução de uma simulação pode ser dividida em dois estágios. O primeiro é um estágio não estacionário, conhecido como termalização e o segundo é um estágio estacionário, que é conhecido como estágio de equilíbrio ou estágio de médias. Estes dois estágios da simulação podem ser facilmente observados no comportamento da energia do sistema durante a simulação, pois o sistema sai da energia inicial  $U_o$  e gradualmente atinge um valor de energia  $\langle U \rangle$ , no qual fica flutuando. Na figura 2.5, este comportamento é ilustrado. Só as configurações geradas no estágio de equilíbrio são consideradas nos cálculos das propriedades estruturais e termodinâmicas, portanto a forma como o sistema chega ao equilíbrio não é relevante. Em nossas simulações, a configuração inicial é gerada aleatoriamente e geralmente possui energia muito maior que a energia média do equilíbrio,  $U_o \gg \langle U \rangle$ . Levando em conta que o sistema leva muitos passos MC para chegar ao equilíbrio, optamos por usar um procedimento inicial diferente, que é o de não usar Metropolis nos primeiros passos, e sim usar um processo onde só são aceitas configurações que diminuem a energia do sistema. Desta forma, o sistema sai rapidamente da energia  $U_o$  para energias mais próximas a  $\langle U \rangle$ .

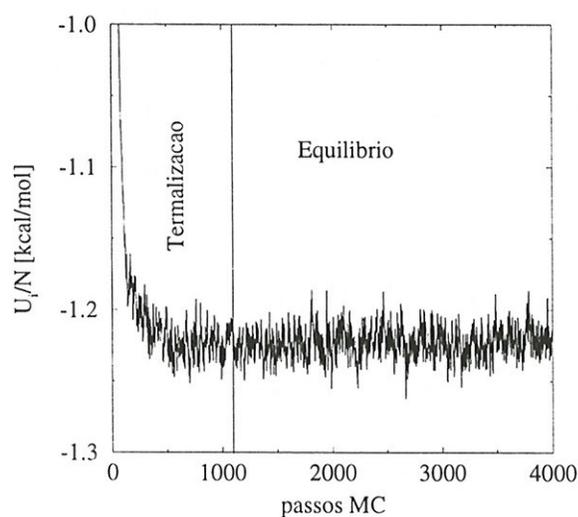


Figura 2.5: Gráfico da evolução da energia por átomo durante a simulação de argônio líquido no ensemble  $NVT$  ( $\rho = 1.247 \text{ g/cm}^3$  e  $T = 110\text{K}$ ). Nele, podem ser identificados os dois estágios da simulação, a termalização e o equilíbrio.

### 2.3.2 Escolha de Ensemble

O estado termodinâmico de um sistema é definido por um pequeno número de grandezas como o número de moléculas  $N$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$ . O agrupamento de configurações que tem os mesmos valores destas grandezas formam o ensemble<sup>4</sup> correspondente, como o ensemble  $NVT$ .

Para fazer uma simulação computacional é necessário escolher o ensemble em que se vai simular, pois o procedimento da simulação muda de acordo com o ensemble. Na seção anterior, descrevemos uma simulação no ensemble  $NVT$ , ou seja, uma simulação em que o número de moléculas  $N$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$  foram mantidas constantes e as grandezas associadas  $\mu$  (potencial químico),  $P$  (pressão) e  $E$  (energia interna), foram deixadas livres para flutuar. O ensemble  $NVT$ , também conhecido como ensemble canônico é muito usado em simulações de líquidos com Monte Carlo, entretanto outros ensembles como  $NPT$  e  $\mu PT$  também são freqüentemente usados.

No limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ) todos os ensembles são equivalentes, porém as simulações são feitas com sistemas finitos e por isto, para estudar certo tipo de propriedade, um ensemble pode ser vantajoso em relação a outro.

O ensemble  $NVT$  é muito usado no estudo de propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas líquidos. Para calcular as propriedades termodinâmicas (observáveis) são usadas médias e flutuações de 3 grandezas obtidas durante a simulação. Estas grandezas são: a energia  $U$ , o primeiro virial  $W = (1/3)r(\partial U/\partial r)$  e o segundo virial  $\Theta = (1/9)r(\partial(r\partial U/\partial r)/\partial r)$ ; e as propriedades termodinâmicas calculadas são:

- Energia interna:

$$\langle E \rangle = \frac{3 + \nu}{2} NkT + \langle U \rangle \quad (2.1)$$

onde  $\nu =$  são os graus de liberdade além da translação

- Calor específico a volume constante:

$$C_V = \frac{3 + \nu}{2} Nk + \frac{\langle \delta U^2 \rangle}{kT^2} \quad (2.2)$$

onde  $\langle \delta U^2 \rangle = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$

---

<sup>4</sup>Esta palavra foi introduzida na mecânica estatística por Gibbs[24] em 1902 e significa agrupamento, conjunto, etc.

- Pressão:

$$\langle P \rangle = \frac{NkT + \langle W \rangle}{V} \quad (2.3)$$

- Coeficiente de pressão térmica:

$$\gamma_V = \frac{Nk}{V} + \frac{\langle \delta W \delta U \rangle}{VkT^2} \quad (2.4)$$

onde  $\langle \delta W \delta U \rangle = \langle WU \rangle - \langle W \rangle \langle U \rangle$

- Compressibilidade isotérmica:

$$\kappa_T^{-1} = \langle P \rangle - \frac{\langle \delta W^2 \rangle}{VkT} + \frac{\langle \Theta \rangle}{V} \quad (2.5)$$

onde  $\langle \delta W^2 \rangle = \langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$

- Coeficiente de expansão térmica:

$$\alpha_P = \kappa_T \gamma_V \quad (2.6)$$

- Calor específico a pressão constante:

$$C_P = C_V + VT\kappa_T\gamma_V^2 \quad (2.7)$$

As definições e deduções destas expressões estão apresentadas no apêndice B.

Para estudar as propriedades estruturais, comumente é usada a função de distribuição radial (RDF) de pares,  $G(r)$ . Esta função pode ser obtida de experiências com difração de raio-X e nêutrons[25] e espalhamento de raio-X[26, 27]. Ela dá a probabilidade de encontrar um par de átomos a uma distância  $r$ , relativa a probabilidade esperada para um sistema de mesma densidade e uma distribuição totalmente aleatória. A distribuição totalmente aleatória é conhecida como distribuição de gás ideal. Na figura 2.6, mostramos uma ilustração esquemática da estrutura de um líquido atômico e a representação dos picos da  $G(r)$  correspondente. Teoricamente, a  $G(r)$  pode ser calculada através da definição para um par de átomos (átomos 1 e 2, por exemplo) no ensemble canônico. A  $G(r)$  é a integração da função de distribuição configuracional sobre a posição de todos os átomos do sistema, exceto os átomos 1 e 2. Incorporando o fator de normalização apropriado  $Z$ , temos que[28, 29]:

$$G(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z} \int \cdots \int \varrho_{NVT}(\Gamma_i) d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_N \quad (2.8)$$

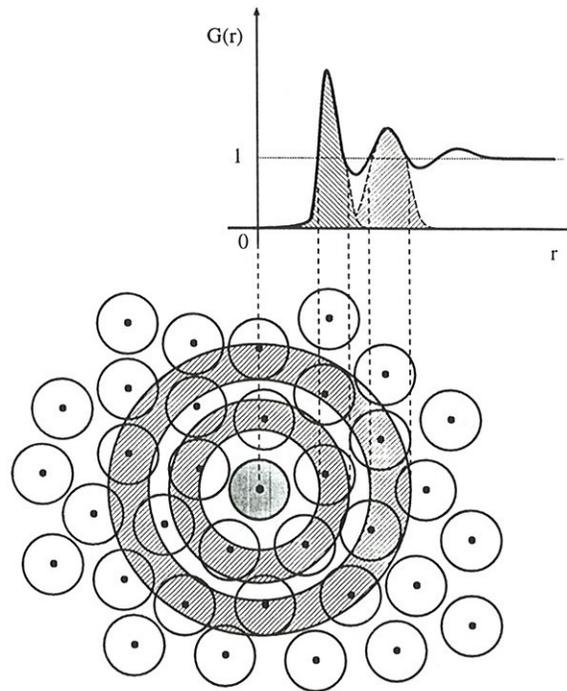


Figura 2.6: Ilustração esquemática da estrutura de um líquido atômico e a representação dos picos da  $G(r)$  correspondente.

Evidentemente, num sistema de átomos idênticos a RDF deve ser calculada como uma média sobre os pares de átomos indistinguíveis. Na simulação, a RDF entre átomos do tipo  $i$  e átomos do tipo  $j$ ,  $G_{ij}(r)$ , é calculada através do histograma de distâncias dos pares de átomos  $i$  e  $j$ :

$$G_{ij}\left(r + \frac{1}{2}dr\right) = \frac{n_{ij}(r, r + dr)}{n^{id}(r, r + dr)} \quad (2.9)$$

onde  $n_{ij}(r, r + dr)$  é o número de pares  $ij$  que estão separados por uma distância entre  $r$  e  $r + dr$ , e  $n^{id}$  é o número de pares equivalente num gás ideal de mesma densidade:

$$n^{id}(r, r + dr) = \frac{4\pi}{3}\rho \left[ (r + dr)^3 - r^3 \right]. \quad (2.10)$$

Na figura 2.7, mostramos funções de distribuição radial típicas calculadas na fase sólida, líquida e gasosa.

O ensemble canônico requer cautela quando usado próximo a uma transição de fase de 1ª ordem, pois neste ensemble é possível a coexistência de fases na mesma configuração; ou seja, na mesma configuração parte do sistema se comporta como uma fase e parte como outra. Assim, a coexistência de fases na mesma configuração é difícil de ser identificada, e isto pode provocar erro no cálculo de propriedades.

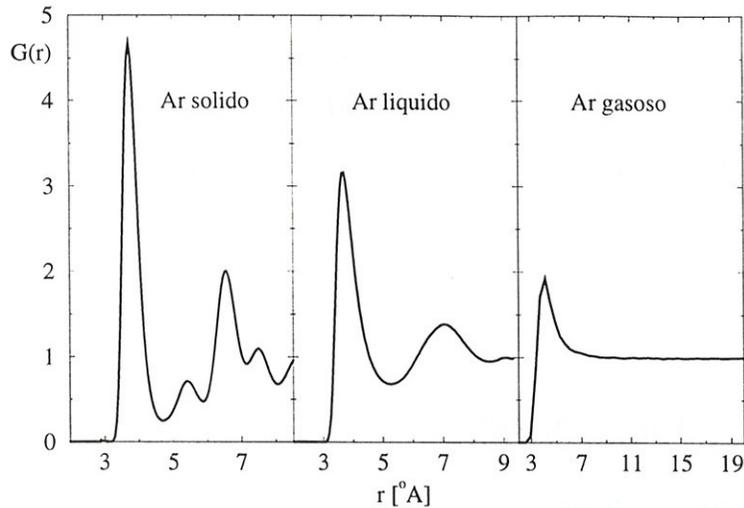


Figura 2.7: Gráfico da função de distribuição radial,  $G(r)$ , calculada em simulações de argônio sólido ( $P= 1.32$  atm,  $T= 50$ K e  $\langle\rho\rangle = 1.645$  g/cm<sup>3</sup>), líquido ( $P= 1.32$  atm,  $T= 90$ K e  $\langle\rho\rangle = 1.368$  g/cm<sup>3</sup>) e gasoso ( $P= 1.32$  atm,  $T= 150$ K e  $\langle\rho\rangle = 1.067$  g/cm<sup>3</sup>).

O ensemble  $NPT$ , conhecido como ensemble isotérmico-isobárico, também é adequado para estudar propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas líquidos. Comparativamente ao ensemble  $NVT$ , a diferença da simulação está na variação do volume. Durante a evolução da simulação, além das moléculas serem movidas, o volume é mudado aleatoriamente. A aceitação, ou rejeição, de novos volumes é feita de forma a gerar configurações com uma distribuição de probabilidades proporcional a  $\varrho_{NPT}(\Gamma_i) = e^{-(U_i+PV_i)/kT}$ .

Neste ensemble, para calcular as propriedades termodinâmicas também são usados os valores médios e as flutuações de 3 grandezas obtidas durante a simulação. Estas grandezas são: a energia  $U$ , o volume  $V$  e a entalpia configuracional  $H_c = U + PV$ ; e as propriedades termodinâmicas calculadas são:

- Entalpia:

$$\langle H \rangle = \frac{3 + \nu}{2} NkT + \langle U \rangle + P\langle V \rangle \quad (2.11)$$

onde  $\nu$  = são os graus de liberdade além da translação

- Calor específico a pressão constante:

$$C_P = \frac{3 + \nu}{2} Nk + \frac{\langle \delta H_c^2 \rangle}{kT^2} \quad (2.12)$$

onde  $\langle \delta H_c^2 \rangle = \langle H_c^2 \rangle - \langle H_c \rangle^2$

- Compressibilidade isotérmica:

$$\kappa_T = \frac{\langle \delta V^2 \rangle}{\langle V \rangle kT} \quad (2.13)$$

$$\text{onde } \langle \delta V^2 \rangle = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2$$

- Coeficiente de Expansão Térmica:

$$\alpha_P = \frac{1}{T} + \frac{\langle \delta V \delta H_c \rangle}{\langle V \rangle kT^2} \quad (2.14)$$

$$\text{onde } \langle \delta V \delta H_c \rangle = \langle V H_c \rangle - \langle V \rangle \langle H_c \rangle$$

- Coeficiente de Pressão Térmica:

$$\gamma_V = \alpha_P / \kappa_T \quad (2.15)$$

- Calor Específico a Volume Constante:

$$C_V = C_P - \langle V \rangle T \alpha_P^2 / \kappa_T \quad (2.16)$$

As definições e deduções destas expressões estão apresentadas no apêndice B.

O estudo das propriedades estruturais é feito através da RDF calculada de forma análoga à calculada no ensemble canônico. A única diferença recai na equação 2.10, onde a densidade  $\rho$  é substituída pela densidade média  $\langle \rho \rangle$ . A figura 2.7 é calculada no ensemble  $NPT$ .

Este ensemble é adequado para estudar sistemas próximos a transições de fase. Como cada fase (sólida, líquida ou gasosa) tem densidade ou volume diferentes, então o volume pode mudar de configuração a configuração, então transições de fase tipo sólido $\leftrightarrow$ líquido e líquido $\leftrightarrow$ gás podem ser facilmente identificadas na evolução do volume durante a simulação. Este comportamento é mostrado nas figuras 2.8 e 2.9.

A simulação feita no ensemble  $NPT$  é computacionalmente mais cara que a no  $NVT$ , pois além da quantidade de números aleatórios e testes de aceitação serem muito maiores, ainda existem simplificações adicionais que podem ser feitas no algoritmo do ensemble  $NVT$  que não podem ser feitas no  $NPT$ . Portanto, optamos por utilizar o ensemble  $NVT$  na maioria das simulações e restringimos o uso do ensemble  $NPT$  aos casos em que desejarmos analisar transições de fase.

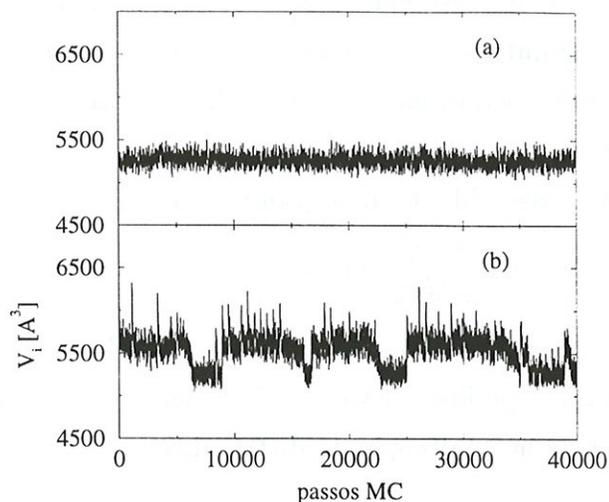


Figura 2.8: Gráfico da evolução do volume durante a simulação de argônio líquido no ensemble  $NPT$ , realizada num estado próximo da transição de fase sólido  $\leftrightarrow$  líquido ( $P=1.32$  atm e  $T=70$ K). Em a) só existe o estado sólido ( $\langle V \rangle = 5262 \text{Å}^3$ ) e em b) podem ser identificados os volumes referentes aos dois estados: sólido ( $\langle V \rangle = 5270 \text{Å}^3$ ) e líquido ( $\langle V \rangle = 5596 \text{Å}^3$ ).

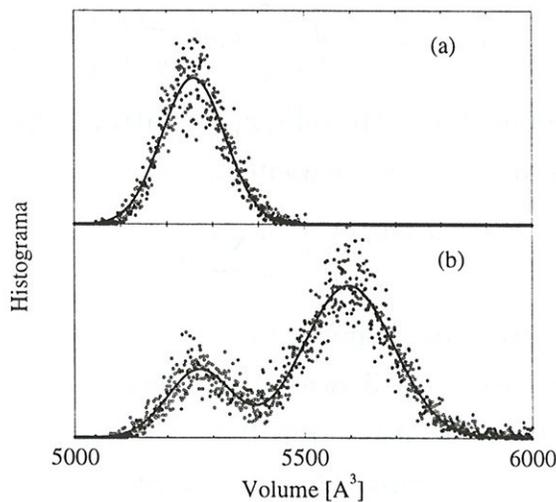


Figura 2.9: Gráfico do histograma de volumes obtidos na figura 2.8. Em a) pode ser observada uma distribuição gaussiana em torno o volume do sólido ( $\langle V \rangle = 5262 \text{Å}^3$ ) e em b) podem ser observadas duas gaussianas em torno dos volumes referentes aos dois estados: sólido ( $\langle V \rangle = 5270 \text{Å}^3$ ) e líquido ( $\langle V \rangle = 5596 \text{Å}^3$ ).

### 2.3.3 Técnica de Amostragem de Metropolis

Uma vez escolhido o ensemble no qual se deseja simular, a transformação das informação microscópicas da simulação (coordenadas dos átomos) para as propriedades macroscópicas como a energia interna, calor específico e outras, é determinada através de cálculos de médias sobre o ensemble.

O valor médio sobre um ensemble de uma grandeza mensurável  $f$  é

$$\langle f \rangle_{ens} = \frac{1}{Z} \int_{\{\Gamma\}} f(\Gamma) \varrho_{ens} d\Gamma \quad (2.17)$$

onde  $\Gamma$  representa um espaço configuracional genérico,  $\varrho_{ens}/Z$  é a distribuição de probabilidades de um ensemble qualquer ( $NVT$ ,  $NPT$ , etc) e  $Z$ , conhecida como função de partição, é o fator de normalização da distribuição

$$Z = \int_{\{\Gamma\}} \varrho_{ens}(\Gamma) d\Gamma. \quad (2.18)$$

A equação 2.17 é analiticamente intratável para a maior parte dos modelos usados para descrever o potencial de interação  $U$ . Por isto cálculos de valor médio de propriedades são feitos na simulação usando técnicas de amostragem média.

A técnica de amostragem média consiste em reescrever uma integral utilizando uma distribuição de probabilidades arbitrária  $\varrho(x)$

$$\langle f \rangle_{ens} = \int_{x_1}^{x_2} f(x) \varrho_{ens} dx = \int_{x_1}^{x_2} \left[ f(x) \frac{\varrho_{ens}(x)}{\varrho(x)} \right] \varrho(x) dx \quad (2.19)$$

e escolher aleatoriamente pontos  $\xi_i$  no intervalo  $[x_1, x_2]$ , através da distribuição  $\varrho(x)$ . Estes pontos formarão uma amostragem  $l$  e a integral será

$$\langle f \rangle_{ens} = \left\langle \frac{f \varrho_{ens}}{\varrho} \right\rangle_l = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l f(\xi_i). \quad (2.20)$$

A distribuição  $\varrho(x)$  é arbitrária e portanto não modifica o resultado da integração. Entretanto, a escolha da distribuição  $\varrho(x)$  influencia a velocidade de convergência do valor médio  $\langle f \rangle_{ens}$  calculado. Em 1953, Metropolis[30] sugeriu  $\varrho(x) = \varrho_{ens}$  de forma que  $\langle f \rangle_{ens} = \langle f \rangle_l$  e a dificuldade do cálculo se transformou em gerar uma seqüência de pontos aleatórios  $\xi_i$  pertencentes ao intervalo  $[x_1, x_2]$  que ao final da simulação cada ponto tenha ocorrido na proporção devida, satisfazendo assim a distribuição  $\varrho_{ens}$ .

Voltando a equação 2.17 temos que

$$\langle f \rangle_{ens} = \langle f \rangle_l = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l f(\Gamma_i) \quad (2.21)$$

onde o problema é gerar uma seqüência de configurações aleatórias  $\Gamma_i$  pertencentes ao espaço de configurações  $\{\Gamma\}$  que ao final da simulação cada configuração tenha ocorrido na proporção devida. A solução deste problema é gerar uma cadeia markoviana de configurações do líquido, que tenham como distribuição limite  $\varrho_{ens}$ . Esta cadeia pode ser gerada por uma matriz de transição  $\pi$  que satisfaz condições especiais. Considerando que duas configurações  $\Gamma_i$  e  $\Gamma_j$  estão ligadas por  $\pi_{ij}$ , que é a probabilidade de transição de  $\Gamma_i$  para  $\Gamma_j$ , a matriz  $\pi$  deve ser uma matriz de transição estocástica

$$\pi_{ij} \geq 0 \quad \text{e} \quad \sum_i \pi_{ji} = 1 \quad \text{para todo } j, \quad (2.22)$$

que satisfaz a uma equação de autovalores, com autovalor 1, e distribuição limite  $\varrho_i = \varrho_{ens}(\Gamma_i)$

$$\sum_i \varrho_i \pi_{ij} = \varrho_j. \quad (2.23)$$

Um truque muito usado para encontrar a matriz de transição  $\pi$  é substituir a equação 2.23 pelo vínculo mais forte que é o da reversibilidade microscópica:

$$\varrho_i \pi_{ij} = \varrho_j \pi_{ji} \quad (2.24)$$

de forma que somando sobre todas as configurações  $i$  e usando 2.22, voltamos a equação 2.23,

$$\sum_i \varrho_i \pi_{ij} = \sum_i \varrho_j \pi_{ji} = \varrho_j \sum_i \pi_{ji} = \varrho_j. \quad (2.25)$$

Metropolis sugeriu a matriz de transição  $\pi$  como:

$$\begin{aligned} \pi_{ij} &= 1 && \text{se } \varrho_j \geq \varrho_i \quad \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= \frac{\varrho_j}{\varrho_i} && \text{se } \varrho_j < \varrho_i \quad \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= 1 - \sum_{i \neq j} \pi_{ij} && \text{para } i = j \end{aligned} \quad (2.26)$$

Podemos observar que esta matriz de transição satisfaz as condições de estocasticidade (equação 2.22) e a da reversibilidade microscópica (equação 2.24).

No caso prático da simulação no ensemble  $NVT$ , temos que se uma molécula é movida para uma nova posição e a energia do sistema diminui, ( $U_{new} < U_{old}$ ) então esta nova posição é aceita; porém se esta nova posição provoca um aumento da energia ( $U_{new} > U_{old}$ ) então um número aleatório  $\xi$  entre 0 e 1 é gerado e se este número for menor ou igual à probabilidade de transição  $\pi_{new,old} = \varrho_{new}/\varrho_{old} = e^{-(U_{new}-U_{old})/kT} = e^{-\Delta U/kT}$ , a nova posição é aceita, apesar da energia ter aumentado; caso contrário

( $\xi > e^{-\Delta U/kT}$ ) a nova posição é rejeitada. A equação 2.26 é escrita como:

$$\begin{aligned} \pi_{ij} &= 1 && \text{se } U_j \geq U_i \text{ para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= \frac{e^{-U_j/kT}}{e^{-U_i/kT}} && \text{se } U_j < U_i \text{ para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= 1 - \sum_{i \neq j} e^{-\Delta U/kT} && \text{para } i = j \end{aligned} \quad (2.27)$$

Na figura 2.10, ilustramos a região de aceitação da técnica de amostragem de Metropolis em função de  $kT$ .

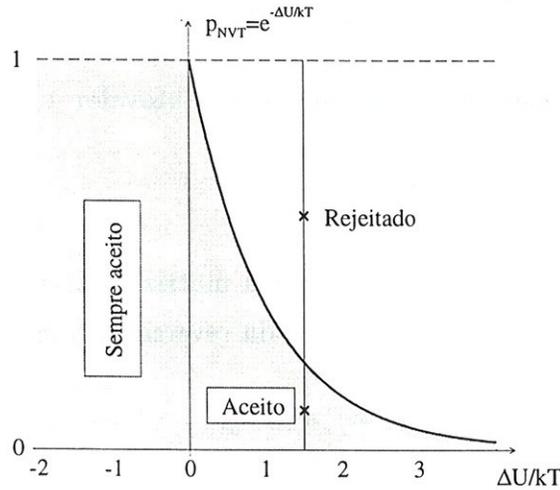


Figura 2.10: Ilustração da região de aceitação e rejeição na técnica de amostragem de Metropolis.

No caso da simulação no ensemble  $NPT$ , o mesmo procedimento é adotado e a diferença só aparece na probabilidade de transição

$$\pi_{new,old} = \rho_{new}/\rho_{old} = e^{-(\Delta U + P\Delta V)/kT + N \ln(V_{new}/V_{old})}, \quad (2.28)$$

onde o último termo decorre do reescalonamento de todas as posições moleculares devido a mudança de volume. Este reescalonamento é implementado na simulação para evitar que as moléculas fiquem fora da caixa quando o volume diminui, ou que existam espaços vazios quando o volume aumenta.

No Metropolis original, uma molécula escolhida aleatoriamente é movida para gerar uma nova configuração, porém é prática comum em simulação com Monte Carlo, selecionar moléculas sequencialmente para mover (i.e. na ordem dos índices moleculares). Este procedimento reduz a quantidade de números aleatórios gerada e é um procedimento igualmente válido para gerar configurações no peso estatístico correto[31].

### 2.3.4 Médias, Erros e Eficiência

A aplicação do método Monte Carlo com amostragem de Metropolis acima descrito resulta na solução exata da integral da equação 2.17. É claro que o cálculo exato não é factível na prática, pois a cadeia markoviana é finita ( $l < \infty$ ). O erro associado a uma propriedade  $f$ , obtida através da média sobre uma cadeia de Markov finita de tamanho  $l$ , comparada a média em um ensemble é [32, 33]

$$\langle f \rangle_{ens} = \langle f \rangle_l + \mathcal{O}(l^{-1/2}). \quad (2.29)$$

Note que o termo  $\langle f \rangle_{ens}$  se refere só ao termo configuracional, pois a simulação como descrita na seção anterior só trata da parte configuracional do espaço de fase. O termo cinético, conhecido como o termo de gás ideal, é adicionado após a simulação.

Analisando uma simulação com  $l$  passos MC, ou com  $l$  configurações sucessivas, temos que o valor médio de  $f$  é:

$$\langle f \rangle_l = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l f_i \quad (2.30)$$

onde  $f_i = f(\Gamma_i)$  é o valor da propriedade  $f$  para a configuração  $i$ . Se assumirmos que cada configuração  $i$  é estatisticamente independente, ou decorrelacionada, o erro da média é simplesmente<sup>5</sup>

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle \delta f^2 \rangle}{l}} \quad \text{que é } \mathcal{O}(l^{-1/2}), \quad (2.31)$$

onde  $\langle \delta f^2 \rangle$  é a flutuação de  $f$

$$\langle \delta f^2 \rangle = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (f_i - \langle f \rangle_l)^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2. \quad (2.32)$$

Sabendo que a cada passo MC, as mudanças configuracionais são pequenas, temos que as configurações sucessivas geradas na simulação são estatisticamente dependentes, ou correlacionadas. As configurações correlacionadas quase não acrescentam nova informação às médias e por isto as correlações estatísticas são indesejáveis. Uma simulação eficiente é aquela que tem pouca correlação entre as configurações.

Uma forma de aumentar a eficiência da simulação é modificar o percentual de aceitação de novas configurações, que é usualmente adotado como 50%. Este percentual como mostra a figura 2.10 depende do potencial de interação  $U$  e da

<sup>5</sup>Num tratamento mais rigoroso, o denominador  $l$  deve ser substituído por  $l - 1$ .

temperatura  $T$ , entretanto para um sistema que tenha o potencial e a temperatura fixados, este percentual pode ser mudado através do máximo deslocamento permitido para cada molécula,  $\delta r_{max}$ . Com  $\delta r_{max}$  muito pequeno, as moléculas quase não são mudadas de posição, a variação  $\Delta U$  é pequena e muitos movimentos são aceitos. Com  $\delta r_{max}$  muito grande, as moléculas são mudadas para posições muito diferentes, tendo assim uma probabilidade grande de colidirem com outras moléculas, a variação  $\Delta U$  é grande e muitos movimentos são rejeitados. Usualmente numa simulação  $\delta r_{max}$  é auto-ajustável de tal forma a manter o percentual de aceitação em torno de um valor estabelecido para aquela simulação.

Existem poucos estudos na literatura científica que discutem um valor ótimo para o percentual de aceitação. Em 1959, Wood e Jacobson[34] simulando líquidos com modelos de esferas rígidas sugeriram que um percentual de 10% maximiza a eficiência da simulação. Entretanto, observaram que pouca quantidade de movimentos grandes apresenta uma baixa razão de custo/benefício, onde o custo é medido em tempo de processamento e o benefício em número de passos necessários para des-correlacionar as configurações. Recentemente, Mountain e Thirumalai[35] simulando líquidos atômicos com potencial Lennard-Jones discutiram a eficiência do Monte Carlo e encontram que um percentual de 25% chega a duplicar a eficiência quando comparado ao percentual de 50%. Seguindo esta linha, fizemos testes de eficiência em nossas simulações e obtivemos que usando um percentual de 25% a simulação teve apenas um pequeno aumento de eficiência ( $\sim 13\%$ ), e considerando a razão custo/benefício optamos por usar o percentual de aceitação de novas configurações de  $\sim 50\%$ , que é o comumente usado.

Existem duas quantidades que podem ser utilizadas para analisar a eficiência de uma simulação: o tempo de correlação  $\tau$  e a ineficiência estatística  $s$ . Estas duas quantidades são calculadas de formas independentes, mas estão relacionadas[21, 36] por:

$$s \approx 2\tau \quad (2.33)$$

O tempo de correlação  $\tau$  é definido como a integral da função de autocorrelação temporal  $C(t)$ :

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (2.34)$$

onde tempo aqui significa passo MC e não tem nenhuma relação com tempo real <sup>6</sup>

<sup>6</sup>Esta nomenclatura “tempo” é usada devido a origem do cálculo de  $C(t)$  que se deu em simulações com dinâmica molecular, onde cada passo de simulação representa um intervalo de tempo real.

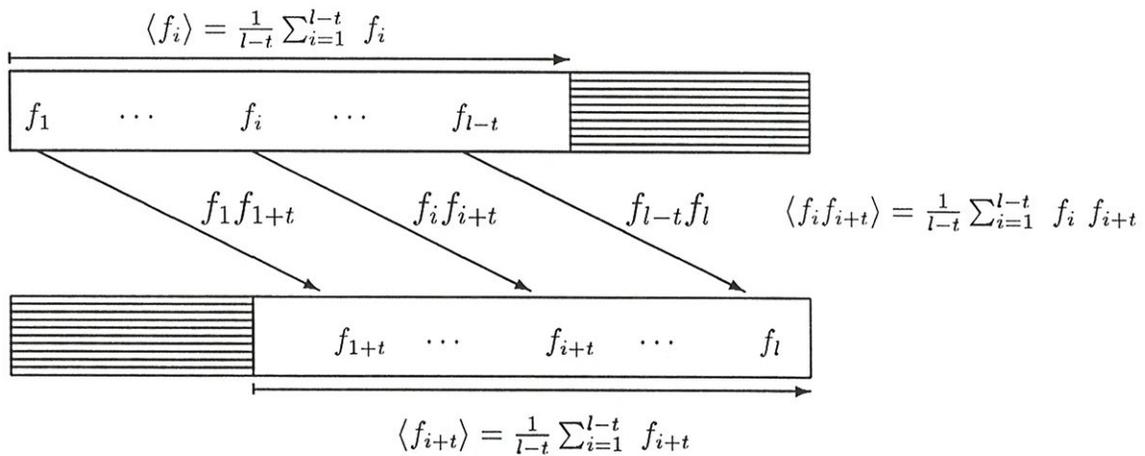
A função de autocorrelação temporal de uma propriedade  $f$  é definida por

$$C(t) = \frac{\langle \delta f_o \delta f_t \rangle}{\langle \delta f^2 \rangle}, \tag{2.35}$$

porém na simulação, devido a ergodicidade do sistema a configuração inicial  $\Gamma_o$  pode ser qualquer configuração acessível  $\Gamma_i$ , então reescrevemos a equação acima como

$$C(t) = \frac{\langle \delta f_i \delta f_{i+t} \rangle}{\langle \delta f^2 \rangle} \tag{2.36}$$

onde  $\langle \delta f_i \delta f_{i+t} \rangle = \langle f_i f_{i+t} \rangle - \langle f_i \rangle \langle f_{i+t} \rangle$ . Na prática, calculamos o numerador da equação 2.36 como ilustrado no esquema abaixo:



No cálculo de  $\langle f_i \rangle$  as  $t$  últimas configurações são desprezadas, enquanto que no cálculo de  $\langle f_{i+t} \rangle$  as configurações desprezadas são as  $t$  primeiras. Note que nestes cálculos as médias são tomadas sobre  $l - t$  configurações e a medida que  $t$  cresce o cálculo de  $C(t)$  fica cada vez menos preciso. Portanto, não é factível fazer o cálculo do tempo de correlação (equação 2.34) através de integração numérica da  $C(t)$ . A forma usual de calcular  $\tau$  é fazer a integração analítica da função que melhor ajusta a  $C(t)$ . Devido a natureza markoviana dos pontos que geram a  $C(t)$ , ela apresenta um decaimento exponencial do tipo[37]:

$$C(t) = \sum_i^n c_i e^{-t/\tau_i} \quad (\tau_1 > \tau_2 > \dots > \tau_n > 0). \tag{2.37}$$

Em nossas simulações dois tipos de comportamento foram observados:

$$C(t) = e^{-t/\tau} \tag{2.38}$$

e

$$C(t) = c_1 e^{-t/\tau_1} + c_2 e^{-t/\tau_2} \quad (2.39)$$

onde em geral,  $\tau_1 \gg \tau_2$ . Usando a equação 2.34, o tempo de correlação é dado por

$$\tau = c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2 \quad (2.40)$$

Comportamentos equivalentes aos apresentados na equações 2.38 e 2.39, para a função de correlação temporal, foram encontrados e discutidos por outros autores[37, 38, 39].

Na figura 2.11 mostramos um exemplo de função de autocorrelação temporal calculada numa simulação, o melhor ajuste para  $C(t)$  e o tempo de correlação.

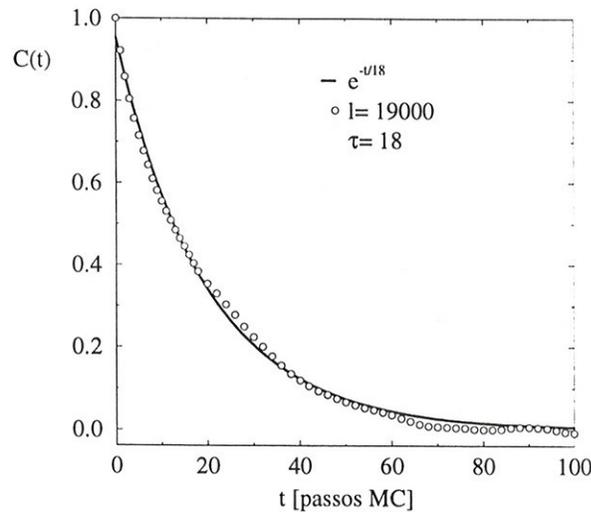


Figura 2.11: Gráfico da função de autocorrelação temporal para o volume, calculada para uma cadeia com 19 mil configurações obtidas durante uma simulação de argônio líquido no ensemble  $NPT$  ( $\langle \rho \rangle = 1.237$  g/cm<sup>3</sup>,  $P = 1.32$  atm e  $T = 110$ K).

Por outro lado, a ineficiência estatística  $s$ , como definida por Friedberg e Cameron[40], é baseada no desvio quadrático médio de médias sobre blocos de configurações. A cadeia de  $l$  configurações geradas durante a simulação é dividida em  $n_b$  blocos com  $t_b$  configurações sucessivas, de forma que  $l = n_b t_b$  e a média de uma propriedade  $f$  tomada sobre o  $b$ -ésimo é

$$\langle f \rangle_b = \frac{1}{t_b} \sum_{i=b_0}^{b_b} f_i \quad (2.41)$$

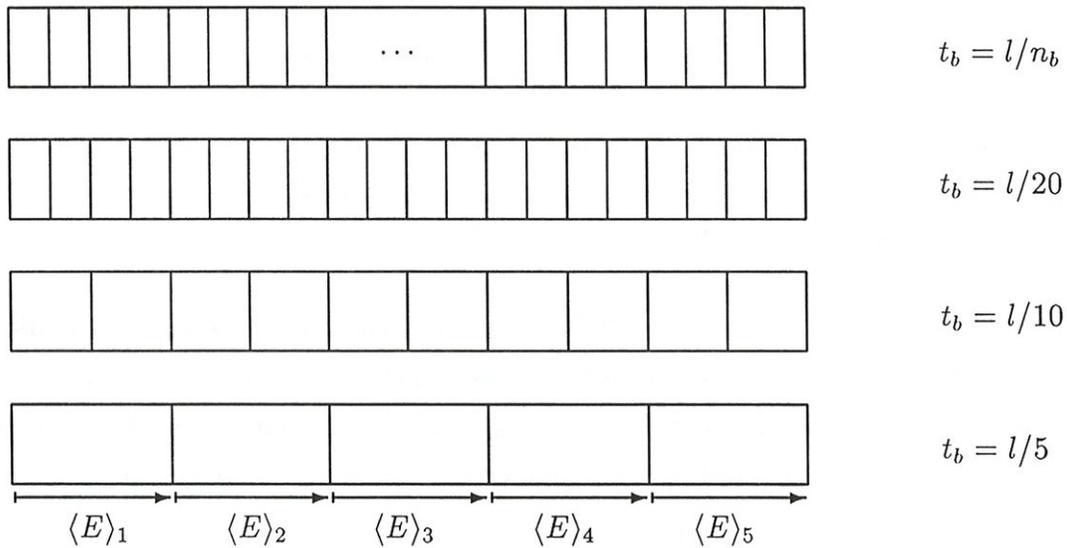
onde  $b_o = (b - 1)n_b + 1$ ,  $b_b = bt_b$  e  $b$  pode assumir valores entre 1 e  $n_b$ . O desvio quadrático médio das médias sobre os blocos é:

$$\langle \delta f \rangle_{t_b} = \frac{1}{n_b} \sum_{b=1}^{n_b} (\langle f \rangle_b - \langle f \rangle)^2 \tag{2.42}$$

e a ineficiência estatística  $s$  é

$$s = \lim_{t_b \rightarrow \infty} \frac{t_b \langle \delta f^2 \rangle_{t_b}}{\langle \delta f^2 \rangle} = \lim_{t_b \rightarrow \infty} S(t_b) \tag{2.43}$$

onde  $\langle f \rangle$  é a média,  $\langle \delta f^2 \rangle$  é a flutuação tomadas sobre toda a cadeia com  $l$  configurações como mostram as equações 2.30 e 2.32, enquanto que  $\langle f \rangle_b$  é a média,  $\langle \delta f^2 \rangle_{t_b}$  é a flutuação tomadas sobre os blocos que subdividem a cadeia, como mostram as equações 2.41 e 2.42. Na prática, calculamos a  $S(t_b)$  para vários valores de  $t_b$  como ilustrado no esquema abaixo:



Se a cadeia de configurações é formada por configurações correlacionadas, então  $S(t_b)$  cresce com  $t_b$  até atingir um valor limite  $s$ . Este valor limite só é atingido quando o tamanho do bloco  $t_b$  se tornar tão grande a ponto de não existir correlação entre os blocos. Como o tamanho de cada bloco  $t_b$  está relacionado com o número de blocos  $n_b$  através da relação  $t_b = n_b/l$ , para uma dada cadeia de tamanho  $l$ , a medida que  $t_b$  cresce,  $n_b$  diminui. Com isto, aumenta a imprecisão no cálculo de  $S(t_b)$  (ver equações 2.42 e 2.43) e conseqüentemente aumenta a imprecisão na estimativa do valor de  $s$ , que representa o intervalo de passos MC necessários para decorrelacionar configurações. Portanto, uma análise de  $s$  com respeito ao tamanho da cadeia é muito importante na estimativa do melhor valor para  $s$ .

Na figura 2.12 mostramos um exemplo de  $S(t_b)$ , calculada para cadeias de diferentes tamanhos, e o valor estimado de  $s$ . Esta figura e a figura 2.11 foram feitas sobre a mesma cadeia de configurações e baseada em ambas figuras, podemos concluir que nesta simulação são necessários 32 passos MC para decorrelacionar estatisticamente as configurações.

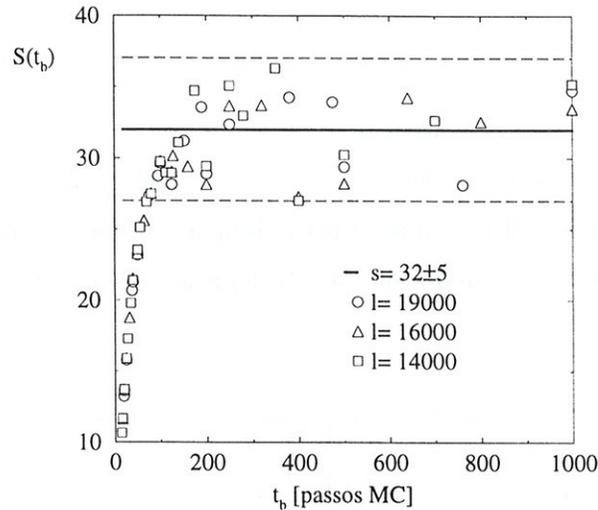


Figura 2.12: Gráfico da ineficiência estatística para o volume, calculada para cadeias com 19, 16 e 14 mil configurações obtidas durante a mesma simulação da figura 2.11.

Na simulação computacional, existe uma forma alternativa para calcular valores médios de funções de pares, ou seja, funções que dependam dos pares de átomos  $i$  e  $j$  como por exemplo a energia de interação de pares. Esta forma alternativa é através função de distribuição radial de pares, onde o valor médio de uma função  $f_{ij}$  é

$$\langle f_{ij} \rangle = \frac{1}{2} N \rho \int_0^{\infty} f_{ij}(r) G_{ij}(r) 4\pi r^2 dr. \quad (2.44)$$

Este tipo de cálculo é muito usado em simulações de sistemas atômicos e no cálculo de correção de longo alcance para a energia (ver seção 3.5).

### 2.3.5 Gerador de Números Aleatórios

Um pré-requisito básico para obter bons resultados em uma simulação Monte Carlo é ter um bom gerador de números aleatórios. Devido a grande dificuldade de gerar números aleatórios, surgiram os geradores de números pseudo ou quasi-aleatórios, que consistem em pura manipulação aritmética de números grandes, cujos

resultados satisfazem propriedades de aleatoriedade, como uniformidade e ausência de correlação, ou independência, estatística.

Atualmente existe uma ampla variedade de geradores e para escolher qual usar em nossas simulações, levamos em consideração: rapidez, portabilidade e periodicidade.

Dentre os mais rápidos estão os do tipo multiplicativo (TM) e os que usam operações binárias [41]. Como as operações binárias não são padrão no FORTRAN/77, optamos por usar o TM:

$$\xi_i = a \xi_{i-1} \text{ mod}(M) + c \quad (2.45)$$

onde  $\xi \text{ mod}(M) = \xi - \text{inteiro}(\xi/M) \times M$ ;  $a$ ,  $M$  e  $c$  são constantes; cada número aleatório só depende de seu precessor e assume valores entre 0 e  $M$ . Abaixo mostrados o código FORTRAN da equação 2.45, tal qual implementada no DICE.

```

      real function ranf(dummy)
c *****
c * returns a uniform random number in the range 0 to 1.*
c *****
      implicit none
      common / seedrn / accum
      integer l, c, mm, seed, iaccum
      parameter (l= 1021, c= 221591, mm= 2103097)
      real dummy
      real accum
      save seed
c *****
      if (dummy .le. 1.0) then
          iaccum= int(abs(accum))
          seed = mod(iaccum,mm)
          dummy = 2000000.0
          write(6,*) 'seed= ', seed
      endif
      dummy= dummy - 1.0
      seed = mod(seed*l+c, mm)
      ranf = real(seed) / mm
      return
      end

```

Para testar a confiabilidade do nosso gerador, analisamos duas cadeias de números  $\{\xi_i\}$  e  $\{\delta x_i\}$ , onde a primeira é formada pelos números gerados pela subrotina acima, e a segunda é formada pelos números gerados durante uma simulação e que governam os deslocamentos moleculares  $\delta x$  na direção  $x$ .

Na análise da cadeia  $\{\xi_i\}$  encontramos uma periodicidade de 247170 iterações. Calculamos valores médios  $\langle \xi^k \rangle$  para diferentes valores de  $k$  e comparamos com a relação esperada  $\int_0^1 \xi^k d\xi = 1/(k+1)$  para  $k > 0$ . Estes resultados estão mostrados

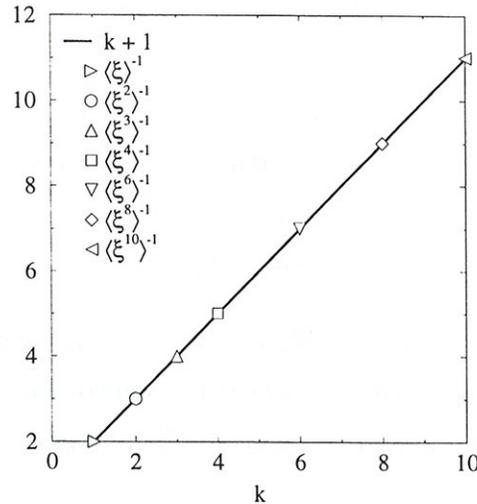


Figura 2.13: Comparação dos valores médios  $\langle \xi^k \rangle$  com a relação esperada  $\int_0^1 \xi^k d\xi = 1/(k+1)$  para  $k > 0$ . Os valores médios foram obtidos para uma cadeia  $\{\xi_i\}$  formada por números aleatórios gerados pela subrotina acima. Observe que, como esperado, os pontos  $\langle \xi^k \rangle^{-1}$ , para  $k = 1, 2, 3, 4, 6, 8$  e  $10$  estão sob a reta  $k+1$ .

na figura 2.13. Também calculamos a correlação estatística através do tempo de correlação e da ineficiência estatística, e como mostrado nas figuras 2.14 e 2.15, não há correlação estatística entre os números da cadeia  $\{\xi_i\}$ .

Na análise da cadeia  $\{\delta x_i\}$ , não atingimos a periodicidade até 2 milhões de iterações. Também calculamos a correlação estatística e encontramos a mesmo comportamento das figuras 2.14 e 2.15. Na figura 2.16, é mostrada a uniformidade dos  $\delta x$  gerados durante um intervalo de 10 mil passos de MC. Outros testes tradicionais, como valor médio e flutuação, também foram realizados. Com base nos resultados de todos os testes, concluímos que os números gerados pela subrotina acima satisfazem propriedades de aleatoriedade.

Para iniciar a geração de números aleatórios, é necessário um valor inicial  $\xi_0$ . Este valor é conhecido como semente e em nossas simulações, ele é fornecido no arquivo de entrada que inicia a execução do DICE. Como não atingimos a periodicidade do gerador até 2 milhões de iterações, optamos por utilizar uma nova semente a cada 2 milhões de iterações. Com este procedimento garantimos que nossas simulações não cairão num ciclo de repetições dos números aleatórios.

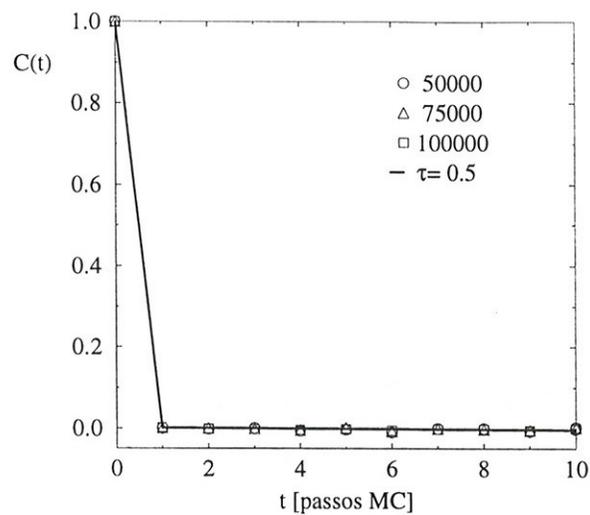


Figura 2.14: Gráfico da função de autocorrelação temporal da cadeia  $\{\xi_i\}$  (mesma da figura 2.13). Observe que para  $t \geq 1$  não existe correlação estatística entre os números e que por definição este comportamento é uma característica de números aleatórios.

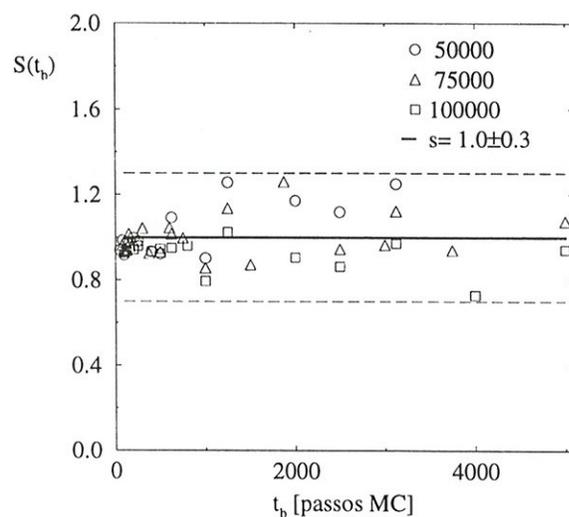


Figura 2.15: Gráfico da ineficiência estatística da cadeia  $\{\xi_i\}$  (mesma da figura 2.13). Nesta figura, como também na 2.14, a inexistência de correlação estatística pode ser observada.

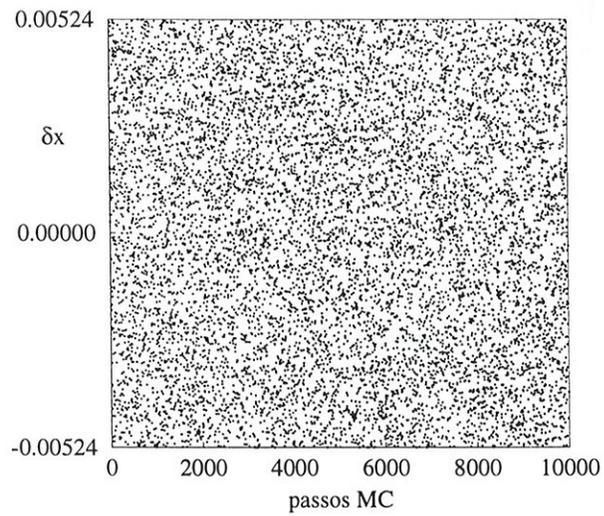


Figura 2.16: Gráfico das evolução dos números, que governam os deslocamentos moleculares na direção  $x$ ,  $\delta x = [-\delta r_{max}, \delta r_{max})$ , gerados durante uma simulação. Esta figura, exemplifica a aleatoriedade na distribuição dos pontos.

# 3

## Modelo para o Potencial de Interação

*Neste capítulo, faremos uma breve introdução das forças moleculares. Discutiremos as simplificações usuais no modelo para o potencial de interação molecular, no estudo de propriedades eletrônicas e termodinâmicas de sistemas em fase sólida, líquida e gasosa. Introduziremos o potencial de pares de Lennard-Jones, com uma discussão detalhada dos termos atrativo e repulsivo. Por fim, discutiremos implementação do potencial em nossas simulações e apresentaremos o cálculo de correção de longo alcance para os potenciais de Lennard-Jones e Coulomb.*

### 3.1 Introdução

Durante o século XIX, acreditou-se que seria possível encontrar leis de força universais que descrevessem todas as forças moleculares, equivalentemente às leis de Newton para as forças gravitacionais. Entretanto, no começo do século XX, reconheceu-se que as forças moleculares não tinham natureza simples e a busca de uma única lei de força deu lugar a busca menos ambiciosa de leis empíricas ou semiempíricas para o potencial de interação molecular que descrevessem propriedades específicas. Infelizmente, foi observado rapidamente que uma grande quantidade de potenciais diferentes (formas funcionais e parâmetros) podiam descrever os mesmos resultados experimentais. Mostrando assim que as forças, ou potenciais, moleculares empíricos são de grande utilidade, entretanto não esclarecem a natureza destas forças.

Com o desenvolvimento da mecânica quântica no final da década de 20, foi possível entender a origem das forças moleculares e derivar expressões para o potencial de interação molecular. Foi observado que as forças moleculares são essencialmente de origem eletrostática e que são descritas pela interação Coulombiana entre núcleos e elétrons. A solução da equação de Schrödinger que descreve o movimento de núcleos e elétrons seria então a solução para a descrição das forças moleculares. Embora não se conheça a solução exata para a equação de Schrödinger para mais de três corpos, existe felizmente um número de importantes simplificações que podem ser aplicadas e que tornam o estudo das forças moleculares viável.

A primeira simplificação importante é a aproximação de Born-Oppenheimer que, coloquialmente falando, se baseia no fato dos núcleos serem muito mais pesados que os elétrons. Com esta aproximação, nós podemos resolver o problema eletrônico para uma configuração estática dos núcleos, e deduzir a função de energia potencial  $U$  dependendo só das coordenadas nucleares e que pode ser usada para determinar o movimento nuclear.

A segunda simplificação se baseia no fato das forças intermoleculares serem freqüentemente bem mais fracas que as forças intramoleculares. Então, freqüentemente, pode-se ignorar algum acoplamento entre os movimentos intramoleculares e os movimentos da molécula como um todo. O modelo de molécula rígida, é um exemplo de modelo que ignora estes acoplamentos, pois o potencial de interação molecular depende apenas da posição do centro de massa e da orientação das moléculas. Este tipo de aproximação não se aplica a moléculas muito flexíveis, como polímeros e nem ao estudo de certas propriedades como o espectro vibracional, onde certamente o efeito

das forças intermoleculares pode ser observado na vibração intramolecular.

A terceira simplificação, que também vem do fato da massa nuclear ser relativamente grande, é que em muitos casos pode-se descrever o comportamento molecular através da mecânica clássica e da mecânica estatística, complementando onde necessário por correções quânticas. Esta aproximação não é adequada para sistemas leves como hélio ou hidrogênio, porém é adequado para a maioria dos líquidos.

A fim de aplicar adequadamente estas simplificações, divide-se convenientemente os sistemas em três fases: gasosa, sólida e líquida. Na fase gasosa, os tratamentos se baseiam no caso limite de extrema diluição; consideramos as moléculas isoladas, sem interação com as outras e portanto, as forças intermoleculares são inexistentes. Usando a aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se estudar as propriedades eletrônicas das moléculas através da equação de Schrödinger eletrônica. Utilizando o modelo de Hartree-Fock e/ou os métodos de correlação eletrônica, como interação de configuração (CI)<sup>1</sup>, teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT)<sup>2</sup> e aglomerados acoplados (CC)<sup>3</sup>, o estudo das propriedades eletrônicas de sistemas gasosos tem tido grande sucesso, sem levar em consideração os efeitos de temperatura e os efeitos do meio. No estudo de propriedades termodinâmicas, as moléculas se comportam na maior parte do tempo, como os componentes de um gás ideal e eventualmente, interagem com uma outra molécula. As propriedades do gás real são usualmente calculadas como variações das propriedades do gás ideal e os métodos dependem essencialmente do cálculo da probabilidade de uma molécula interagir com outra. Neste tipo de estudo, o tratamento é clássico-estatístico mecânico e o potencial de interação molecular é empírico.

Na fase sólida, os tratamentos se baseiam no caso limite de baixíssimas temperaturas, onde cada átomo está confinado em uma pequena região do espaço, e o estudo de propriedades eletrônicas recai novamente na aproximação de Born-Oppenheimer e nos métodos acima citados. O conceito de estado de perfeita ordem a baixa temperatura forma a base dos modelos teóricos da fase cristalina e as propriedades termodinâmicas dos sólidos são deduzidas a partir da fase cristalina com a introdução de pequenos movimentos atômicos. Analogamente a fase gasosa, a fase sólida também vem sendo estudada experimentalmente e teoricamente de forma ampla e detalhada.

---

<sup>1</sup>Configuration Interaction

<sup>2</sup>Many-Body Perturbation Theory

<sup>3</sup>Coupled-Cluster

A fase líquida entretanto, não poder ser tratada com base em casos limites de densidade e/ou temperatura. O líquido é um sistema denso, onde as moléculas estão próximas e estão em constante movimento de translação e rotação, difundindo por todo volume disponível e interagindo com toda vizinhança, o que nos leva a uma riqueza de efeitos das forças intermoleculares. O estudo de propriedades eletrônicas destes sistemas ainda é um problema em aberto e esta tese é direcionada a este problema. A descrição dos movimentos moleculares e das propriedades termodinâmicas destes sistemas, freqüentemente é feita através de simulações computacionais, com o tratamento clássico-estatístico mecânico.

No tratamento clássico-estatístico mecânico, o potencial de interações moleculares pode ser escrito como:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo do lado direito,  $u_1$ , é o potencial que atua em um corpo e representa o efeito de forças externas no sistema; o segundo termo,  $u_2$ , é o potencial de pares que representa a interação entre dois corpos,  $u_2 = u_2(r_{ij})$  onde  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ; o terceiro termo,  $u_3$ , é o potencial que representa a interação entre três corpos; o termo seguinte,  $u_4$ , representa a interação entre quatro corpos e assim sucessivamente. A contribuição do potencial de quatro corpos e ordens superiores é esperada ser pequena quando comparada a  $u_2$  e  $u_3$ . Portanto, em geral os potencial de interação são truncados em  $u_3$ . O termo  $u_3$  é indubitavelmente significativo em sistemas densos[21, 44, 45]; entretanto as aproximações com potencial de pares são indiscutivelmente boas para descrever propriedades de líquidos, pois os efeitos médios de três corpos, ou muitos, podem ser parcialmente incluídos através da definição de um potencial *efetivo* de pares:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_{ij}) \quad (3.2)$$

onde o potencial efetivo de pares representa todos os efeitos de muitos corpos. Uma consequência desta aproximação é que o potencial efetivo de pares tem que reproduzir dados experimentais e com isto, pode expressar dependências com a temperatura e a densidade, enquanto que o potencial de pares  $u_2(r_{ij})$  real, não depende.

Então, considerando sistemas líquidos que não sofrem efeito de forças externas, o potencial de interação de pares é comumente usado:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_{ij}). \quad (3.3)$$

Convenientemente, o potencial de pares é dividido em duas partes: intramolecular e intermolecular. O potencial intramolecular descreve as mudanças geométricas, ou distorções, moleculares. Um modelo clássico bastante usado para este potencial é:

$$U^{intra}(\mathbf{r}) = \sum_{lig.} E_r (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{ang.} E_\theta (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2 \quad (3.4) \\ + \sum_{diedro} \frac{E_\psi}{2} [1 + \cos(n\psi_{ij} - \gamma)]$$

onde o primeiro termo do lado direito descreve a variação na distância entre dois átomos ligados, o segundo termo descreve a distorção no ângulo entre três átomos ligados e o terceiro termo descreve os possíveis mínimos de energia com respeito ao ângulo diedro entre quatro átomos. Na figura 3.1, ilustramos os três termos do potencial intramolecular. O desenho da esquerda, representa o primeiro termo da

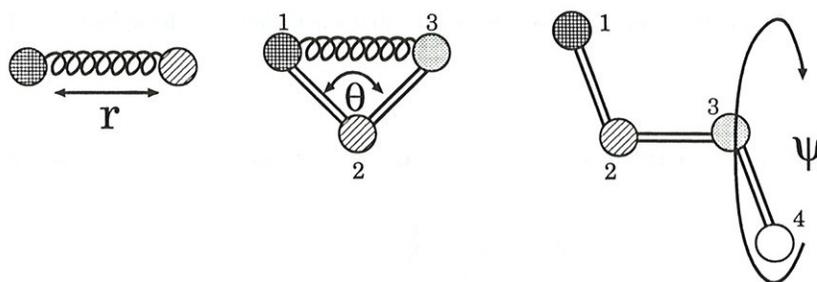


Figura 3.1: Ilustração dos três termos da equação 3.4.

equação, dois átomos ligados por uma mola de constante elástica  $E_r$  e comprimento natural  $r_{eq}$ . O desenho central, representa o segundo termo, átomos 1 e 3 ligados ao 2 por uma distância fixa, enquanto que 1 e 3 ligados por uma mola de constante elástica  $E_\theta$  e comprimento natural tal que o ângulo entre 1, 2 e 3 seja  $\theta_{eq}$ . O desenho da direita, representa o terceiro termo da equação, onde os átomos 1, 2 e 3 estão ligados e fixos no plano do papel, enquanto átomo 4 esta livre para girar em torno do eixo definido pelos átomos 2 e 3.  $\psi_{ij}$  é o ângulo que o átomo 4 faz com o plano do papel. Na figura 3.2, ilustramos um potencial que descreve os mínimos estruturais de uma molécula com respeito ao ângulo diedro, como apresentado no terceiro termo da equação 3.4.

Como conseqüência da organização interna dos átomos em cada molécula, o potencial intermolecular apresenta dependências radial e angular. Entretanto, devido a complexidade dos termos angulares, em geral, o potencial intermolecular é descrito através do somatório dos potenciais atômicos, ou potenciais de sítios que descrevem

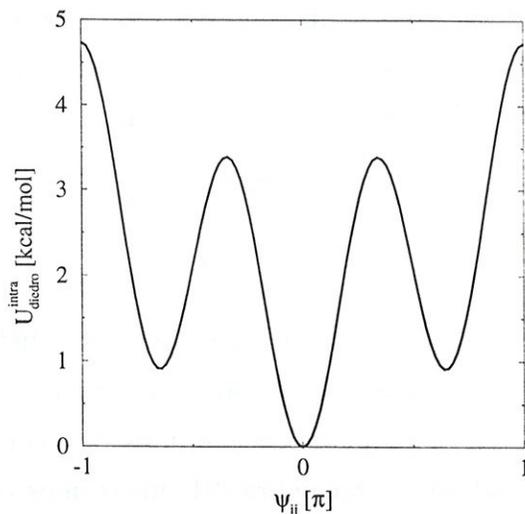


Figura 3.2: Gráfico do terceiro termo da equação 3.4, que descreve o potencial intramolecular para o ângulo diedro da molécula de *n*-butano[46].

a molécula. Neste caso, a interação entre duas moléculas *a* e *b* é descrita por:

$$U_{ab}^{\text{inter}} = \sum_i^{\text{em } a} \sum_j^{\text{em } b} U(r_{ij}), \quad (3.5)$$

onde *i* são os sítios da molécula *a*, *j* são os sítios da molécula *b* e  $r_{ij}$  é a distância entre os sítios *i* e *j*. Na figura 3.3, ilustramos a interação entre duas moléculas com dois sítios cada. Nesta ilustração, o potencial entre as moléculas *a* e *b* é a soma de quatro termos:  $U(r_{i_1j_1})$ ,  $U(r_{i_1j_2})$ ,  $U(r_{i_2j_1})$  e  $U(r_{i_2j_2})$ .

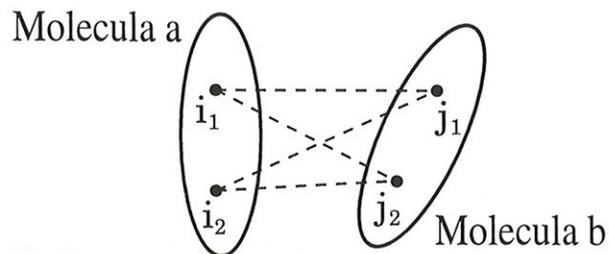


Figura 3.3: Ilustração da interação entre duas moléculas com dois sítios cada. O potencial entre *a* e *b* é composto pelos quatro termos:  $i_1j_1$ ,  $i_1j_2$ ,  $i_2j_1$  e  $i_2j_2$ .

O potencial intermolecular  $U(r_{ij})$  mais usado na descrição de sistemas em fase

líquida é o potencial Lennard-Jones (LJ)[47]:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (3.6)$$

que é formado por dois termos: um atrativo e outro repulsivo.  $\epsilon$  e  $\sigma$ , ou  $A$  e  $C$ , são parâmetros do potencial efetivo. Para líquido atômicos,  $\epsilon$  e  $\sigma$  podem ser interpretados como a energia de ligação e a distância para energia potencial zero ( $U(\sigma) = 0$ ), respectivamente (veja figura 3.4). Neste potencial a distância de equilíbrio é  $2^{1/6} \sigma$ .

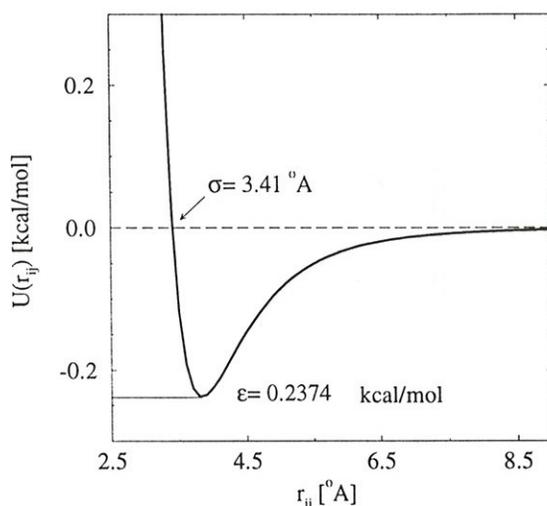


Figura 3.4: Gráfico do potencial LJ (equação 3.6) para argônio em fase líquida[48].

Na figura 3.4, podemos observar que a forma do potencial LJ apresenta os componentes típico das interações intermoleculares. Existe um potencial atrativo a longas distâncias, causado essencialmente pela correlação entre as nuvens eletrônicas que rodeiam os átomos. Existe um poço negativo, responsável pela coesão. Finalmente, existe um potencial repulsivo íngreme a curtas distâncias, causado pela repulsão eletrostática entre os átomos.

Nas seções seguintes, discutiremos a origem da forma funcional dos termos atrativo e repulsivo do potencial LJ, como também as limitações deste potencial.

## 3.2 Termo Atrativo do Potencial LJ

A primeira tentativa em descrever empiricamente a interação atrativa entre as moléculas, foi feita em 1873, pelo físico holandês J. D. van der Waals. Ele considerou

as forças atrativas entre as moléculas, denominadas posteriormente como forças de van der Waals, e modificou a equação do gás ideal,  $PV = NkT$  (onde  $P$  é a pressão,  $V$  é o volume,  $T$  é a temperatura,  $N$  é o número de moléculas do gás e  $k$  é a constante de Boltzmann) para  $(P + a/V^2)(V - b) = NkT$ , onde o termo  $a/V^2$  representa o decréscimo da pressão provocada pelas forças atrativas e  $b$  representa o volume excluído devido ao tamanho finito dos átomos. Posteriormente, observou-se que esta equação pode ser obtida de forma aproximada através de relações termodinâmicas simples[49] para corpos que interagem através do potencial:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\frac{C}{r^n} & r > \sigma \end{cases}, \quad (3.7)$$

onde  $\sigma$  é a menor distância que um corpo pode chegar do outro.  $C$ ,  $n$  e  $\sigma$  estão relacionados com  $a$  e  $b$  da equação de van der Waals através das relações  $a = 2\pi C/(n-3)\sigma^{n-3}$  e  $b = 2\pi\sigma^3/3$ . Através do argumento simples, de que a contribuição para a energia total de interação de uma molécula com as demais, é menor para as moléculas mais distantes e maior para as mais próximas, pode-se chegar a conclusão de que  $n$  deve assumir valores maiores que 3. Assim chega-se a um limite inferior para o expoente da distância  $n > 3$  na energia potencial que descreve as forças ( $F = -dU/dr$ ) intermoleculares atrativas[49].

Só com o desenvolvimento da mecânica quântica, é que expressões foram deduzidas para descrever a interação atrativa entre as moléculas. A interação atrativa foi então classificada em três categorias: eletrostáticas, indução e dispersão (referências gerais [50, 51, 52, 53, 54]).

O potencial eletrostático descreve as interações dos momentos de multipolos permanentes[55]: cargas ( $q$ ), dipolos ( $\mu$ ), quadrupolos ( $Q$ ), etc. O potencial ele-

trostático entre duas moléculas  $a$  e  $b$  é:

$$\begin{aligned}
 U_{ab}(r) = & \frac{q_a q_b}{r} \\
 & - \frac{q_a \mu_b}{r^2} \cos \theta_b \\
 & - \frac{q_a Q_b}{4r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_b) \\
 & - \frac{\mu_a \mu_b}{r^3} (2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \phi) \\
 & - \frac{3\mu_a Q_b}{4r^4} \left[ \begin{array}{l} \cos \theta_a (1 - 3 \cos^2 \theta_b) \\ + 2 \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \theta_b \cos \phi \end{array} \right] \\
 & - \frac{3Q_a Q_b}{16r^5} \left[ \begin{array}{l} 5 \cos^2 \theta_a + 5 \cos^2 \theta_b + 15 \cos^2 \theta_a \cos^2 \theta_b - 1 \\ - 2[\sin \theta_a \sin \theta_b \cos \phi - 4 \cos \theta_a \cos \theta_b]^2 \end{array} \right] - \dots
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

onde  $\theta_a$ ,  $\theta_b$  e  $\phi$  são os ângulos que definem a orientação relativa dos momentos de multipolo das moléculas, como mostra a figura 3.5.

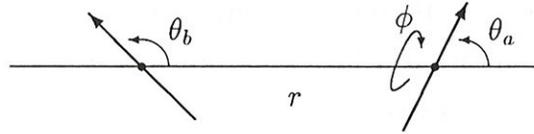


Figura 3.5: A distância intermolecular  $r$  e os ângulos  $\theta_a$ ,  $\theta_b$  e  $\phi$  servem para definir a posição relativa das moléculas.

Cada termo de interação pode ser atrativo ou repulsivo dependendo da orientação dos multipolos. Entretanto, para grandes separações entre as moléculas, ou para altas temperaturas, se  $U_{ab} \ll kT$ , as moléculas estarão oscilando em torno do valor mínimo da interação (mais negativo). O potencial efetivo sentido por uma molécula será a média orientacional. Mesmo que o valor do  $\cos \theta$ ,  $\sin \theta$ , etc, quando tomada a média sobre todo o espaço seja zero, a média orientacional do potencial não o é, pois existe o fator de Boltzmann que dá peso diferente para cada ângulo e com isto privilegia orientações de mais baixa energia. Portanto, a média orientacional do potencial descrito na equação 3.8[55] é:

$$U_{ab}(r) = \frac{q_a q_b}{r} - \frac{1}{kT} \left[ \frac{q_a^2 \mu_b^2}{3r^4} + \frac{q_a^2 Q_b^2}{20r^6} + \frac{2\mu_a^2 \mu_b^2}{3r^6} + \frac{\mu_a^2 Q_b^2}{r^8} + \frac{7Q_a^2 Q_b^2}{40r^{10}} + \dots \right] \tag{3.9}$$

Neste caso, com exceção do primeiro termo que é a interação entre cargas, todos os outros termos são dependentes da temperatura e são termos atrativos. Para sistemas não carregados, podemos observar que o termo dominante para longas distâncias decai

com  $r^{-6}$ . Este termo é a média angular da interação dipolo-dipolo, conhecida como interação de Keesom[56]<sup>4</sup>.

As interações descritas pelas forças de indução são de origem quântica. Estas descrevem as interações dos momentos de multipolos permanentes com momentos de multipolos induzidos. A expressão explícita para este potencial pode ser obtida por teoria de perturbação[54] e o resultado é:

$$U_{ab}(r) = -\frac{1}{2}\alpha_a \left[ \frac{q_b^2}{r^4} + \frac{2\mu_b^2}{r^6} + \frac{3Q_b^2}{r^8} + \dots \right] - \frac{1}{2}\alpha_b \left[ \frac{q_a^2}{r^4} + \frac{2\mu_a^2}{r^6} + \frac{3Q_a^2}{r^8} + \dots \right] \quad (3.10)$$

onde  $\alpha_i$  é a polarizabilidade da molécula  $i$  que pela equação de Debye-Langevin está relacionada com a temperatura da seguinte forma:

$$\alpha = \alpha_o + \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (3.11)$$

onde  $\alpha_o$  é conhecida como polarizabilidade eletrônica estática. Para sistemas não carregados, podemos observar que o termo dominante para longas distâncias da equação 3.10 decai com  $r^{-6}$ . Este termo é a interação dipolo permanente-dipolo induzido, conhecido como interação de Debye[57].

As interações, descritas pelas forças de dispersão, também são de origem quântica e são consideradas por muitos como a mais importante das três, pois ela está sempre presente diferentemente das outras cuja presença depende da existência de um dipolo permanente. Elas desempenham um importante papel em muitos fenômenos como adesão, tensão superficial, propriedades de gases, líquidos e filmes finos, estruturas de macromoléculas condensadas como polímeros e proteínas, etc.

Usando teoria de perturbação quanto-mecânica, em 1930, London[58] derivou sua famosa expressão para a energia de dispersão entre duas moléculas  $a$  e  $b$ , cuja forma aproximada pode ser apresentada como função das polarizabilidades:

$$U_{ab}(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_a \alpha_b}{r^6} \frac{\hbar \omega_a \omega_b}{(\omega_a + \omega_b)} \quad (3.12)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck e  $\omega_i$  é a energia média, ou energia característica, de absorção eletrônica da molécula  $i$ .

No potencial LJ, as interações atrativas são descritas pelo termo de  $r^{-6}$ . Este termo inclui a interação de Keesom (eletrostática), de Debye (indução) e de London

<sup>4</sup>Não confundir a energia interna  $U$  com energia livre  $F$ , que estão relacionadas por  $U = F + TS = F - (\partial F / \partial T)_V$ , e neste caso  $F = U/2 = -(1/3kT)(\mu_a^2 \mu_b^2 / r^6)$ .

(dispersão):

$$-\frac{C}{r^6} = -\frac{1}{r^6} \left[ \frac{2\mu_a^2\mu_b^2}{3kT} + (\alpha_a\mu_b^2 + \alpha_b\mu_a^2) + \frac{3}{2}\alpha_a\alpha_b \frac{\hbar\omega_a\omega_b}{(\omega_a + \omega_b)} \right]. \quad (3.13)$$

Para sistemas atômicos ou sistemas moleculares, cuja molécula pode ser representada no potencial LJ por um único sítio, o parâmetro  $C$  pode ser calculado quanticamente através da equação 3.13. Entretanto, não deve ser esquecido que o potencial LJ é um potencial efetivo de pares e por isto devem ser incluídos efeitos de muitos corpos. É interessante ressaltar que na equação 3.13 aparece uma dependência explícita do parâmetro  $C$  com a temperatura  $T$  do sistema. Na figura 3.6, comparamos o potencial LJ[48] com o potencial atrativo calculado[49] através da equação 3.13, para argônio. Neste caso (sistema atômico), as interações de Keesom e Debye são nulas e só a interação de dispersão de London sobrevive.

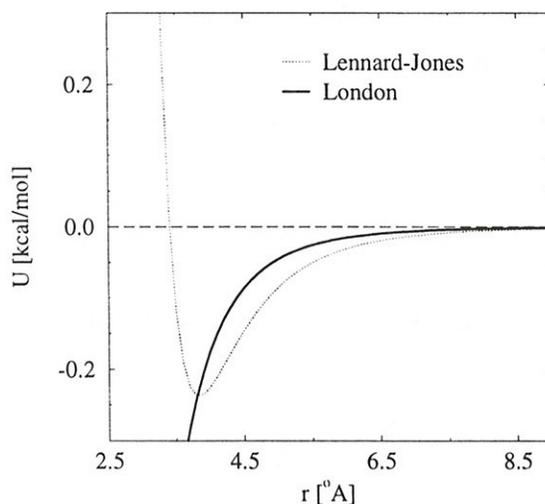


Figura 3.6: Gráfico do potencial LJ para argônio em fase líquida ( $\epsilon = 0.2378$  kcal/mol e  $\sigma = 3.41 \text{ \AA}$ )[48] comparado com a interação de dispersão de London ( $C = 719.4 \text{ \AA}^6$  kcal/mol)[49].

### 3.3 Termo Repulsivo do Potencial LJ

A uma distância interatômica bem pequena, as nuvens eletrônicas dos átomos sobrepõem-se e daí surge uma forte força repulsiva que determina o quão perto um átomo pode chegar do outro. Estas forças de repulsão também são conhecidas como forças de troca, forças de caroço duro e forças estéricas. Elas são caracterizadas

por terem um curtíssimo alcance e crescerem rapidamente a medida que os corpos interagentes se aproximam.

Estas forças pertencem a categoria de forças quanto-mecânicas e infelizmente, não existe uma equação geral que descreva sua dependência com a distância. Uma grande quantidade de potenciais empíricos foi introduzida na literatura ao longo dos anos e todos parecem ser satisfatórios. Aparentemente, o único comportamento necessário é um rápido crescimento do potencial a pequenas distâncias. Dentre os potenciais mais comuns estão o potencial de esfera dura, o potencial de lei de potência e o potencial exponencial (referências gerais [49, 50, 51, 53]).

No potencial de esfera dura,

$$U(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \quad \text{para } m = \infty \quad \text{ou} \quad U(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}, \quad (3.14)$$

$\sigma/2$  é o raio da esfera impenetrável, que também é conhecido como raio de van der Waals. Este potencial apresenta uma desvantagem para tratar sistemas reais, pois ele provoca uma compressibilidade infinita do sistema. Ele foi idealmente proposto para estudar o papel das forças repulsivas em sistemas densos.

O potencial de lei de potência é

$$U(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m, \quad (3.15)$$

onde  $m$  é inteiro e geralmente assume valores entre 9 e 16. O potencial exponencial é

$$U(r) = ce^{-r/\sigma_0}, \quad (3.16)$$

onde  $c$  e  $\sigma_0$  são parâmetros ajustáveis do potencial.

Os dois últimos potenciais têm a vantagem, de que provocam uma compressibilidade finita no sistema, entretanto não existe nenhuma indicação clara de que um destes dois potenciais seja melhor que o outro, por isto a escolha entre eles vem das conveniências matemáticas.

Em 1937, J. E. Lennard-Jones<sup>5</sup> confirmou sua preferência pelo potencial  $U(r) = \lambda r^{-m} - \nu r^{-n}$ , pois segundo ele, é uma função com propriedades simples e elegantes, e as constantes de força podem ser facilmente expressas em função da distância de equilíbrio e do valor da energia de ligação entre dois átomos.

Entre aproximadamente 1924 e 1937, Lennard-Jones buscou o melhor valor de  $m$  que combinado com  $n = 6$ , descrevesse propriedades observáveis de sistemas sólidos,

<sup>5</sup>Até 1925 conhecido como J. E. Jones.

líquidos e gasosos. Nesta época, ele já tinha conhecimento das interações de Keesom, de Debye e de London e por isto optou por  $n = 6$ , embora também tenha testado  $n = 5$  e  $7$ . Ele comparou cálculos teóricos com resultados experimentais para  $m = 5, 5.5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14.5, 15, 21, 25$ . A escolha do expoente  $m = 12$  se deu como consequência dos melhores resultados de propriedades observáveis como: viscosidade, propriedades cinéticas de gases, propriedades estruturais de sólidos, calor de sublimação, espaçamento de rede cristalina, temperatura de Boyle, temperatura crítica, etc[59].

### 3.4 Considerações Adicionais do Potencial LJ

O termo atrativo do potencial LJ ( $1/r^6$ ) se baseia na descrição de forças eletrostáticas clássicas e quânticas: interação de Keesom, interação de Debye e interação de dispersão de London, que são os termos de mais longo alcance na interação de moléculas não carregadas no regime onde a energia de interação é menor que a energia térmica,  $U_{ab} \ll kT$ .

Embora o termo repulsivo do potencial LJ tenha razão física, sua forma funcional,  $1/r^{12}$ , não o tem. Esta forma funcional foi escolhida por ter descrito bem as propriedades observáveis de sistemas em fase sólida, líquida e gasosa, quando combinado com o termo atrativo  $1/r^6$ .

Para que o sistema seja bem descrito pelo potencial LJ, é essencial a escolha adequada dos parâmetros LJ ( $A$  e  $C$  ou  $\epsilon$  e  $\sigma$ ) da equação 3.6, que devem ser estimados com base nos resultados experimentais de propriedades das moléculas, de propriedades termodinâmicas e de propriedades estruturais do sistema.

Os parâmetros LJ são dependentes da temperatura (ver equação 3.13) e da densidade, por isto o potencial LJ parametrizado para uma dada condição de temperatura e densidade, não deve necessariamente descrever bem este sistema em outras condições, principalmente se o sistema estudado estiver próximo de uma transição de fase. Esta é uma das razões pela qual o estudo de transições de fase via simulação computacional com potenciais clássicos do tipo LJ é tão delicado e difícil.

### 3.5 Implementação

O potencial de interação governa a simulação computacional através da probabilidade de aceitação de uma nova configuração:

$$\rho_{NVT} = e^{-(\Delta U)/kT}, \quad \text{onde } \Delta U = U_{new} - U_{old} \quad (3.17)$$

e  $U_{new}$  é a energia da nova configuração e  $U_{old}$  é a energia da configuração antiga. Em nossas simulações, este procedimento é feito de forma seqüencial, ou seja, em cada passo da simulação uma única molécula é modificada e é realizado o teste de aceitação. Se a nova configuração desta molécula passar no teste então a nova configuração é aceita e atualizada na simulação; caso contrário a nova configuração é descartada e a simulação passa para outro passo modificando a configuração de uma outra molécula. Quando  $N$  passos são realizados, onde  $N$  é o número de moléculas do sistema, dizemos que *um* passo MC foi completado. Portanto, um dos pontos cruciais da simulação é o cálculo da variação de energia quando uma molécula é modificada. Em todas as simulações realizadas nesta tese, utilizamos o modelo de moléculas rígidas<sup>6</sup>, logo a variação de energia  $\Delta U$  só apresenta variação com respeito ao potencial intermolecular. Então quando uma molécula  $a$  é modificada, a variação de energia  $\Delta U$  é:

$$\Delta U = \sum_{\substack{r_{ab} < r_c \\ b \neq a}} \sum_i^{\text{em } a} \sum_j^{\text{em } b} U(r_{ij}) \quad (3.18)$$

onde o primeiro somatório é realizado sobre todas as moléculas diferentes de  $a$ , cuja distância à  $a$ ,  $r_{ab}$ , seja menor que o raio de corte  $r_c$ ;  $r_{ab}$  é a distância entre o centro-de-massa da molécula  $a$  e o da molécula  $b$ ; e  $U(r_{ij})$  é o potencial entre os sítios  $i$  da molécula  $a$  e os sítios  $j$  da molécula  $b$ . Os sítios são pontos de representação da molécula, que não precisam necessariamente coincidir com os átomos. As vezes, um sítio pode representar um grupo de átomos, como  $CH$  no benzeno,  $CH_2$  no ciclohexano, etc.

É importante observar que os potenciais são calculados entre sítios das moléculas e não átomos. Por isto, para não ocorrer superposições de átomos durante a simulação, adicionamos um teste de superposição (ou teste de *overlap*), que consiste em rejeitar toda nova configuração que apresentar dois átomos separados por uma distância menor que  $0.8\text{\AA}$ .

<sup>6</sup>Uma discussão sobre este ponto será feita nos capítulos em que apresentamos as aplicações.

Na equação 3.18, utilizamos um potencial de pares intermolecular  $U(r_{ij})$  que é a soma do potencial Lennard-Jones com o potencial de Coulomb:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (3.19)$$

onde  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ ;  $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$  ou  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ ; e  $\epsilon_i$ ,  $\sigma_i$  e  $q_i$  são parâmetros do sítio  $i$ .

Após o cálculo de  $\Delta U$  se a nova configuração for aceita as coordenadas da molécula são atualizadas e a energia do sistema é modificada:

$$U_{new} = U_{old} + \Delta U + U^{CLA} \quad (3.20)$$

onde  $U^{CLA}$  é a correção de longo alcance do potencial. Com a existência do raio de corte, usualmente a energia do sistema é compensada com uma correção de longo alcance, calculada para  $r > r_c$ . Escrevendo a  $U^{CLA}$  em forma de pares, temos:

$$U^{CLA} = \sum_a \sum_{b>a} \sum_i^{em\ a} \sum_j^{em\ b} \langle U_{ij} \rangle_{r_c} \quad (3.21)$$

onde  $\langle U_{ij} \rangle_{r_c}$  é o valor média da energia  $U_{ij}(r)$ <sup>7</sup> para  $r$  variando de  $r_c$  até infinito.  $\langle U_{ij} \rangle_{r_c}$  pode ser calculada através da função de distribuição radial de pares, utilizando a equação 2.44:

$$\langle U_{ij} \rangle_{r_c} = \frac{1}{2} N \rho \int_{r_c}^{\infty} U_{ij}(r) G_{ij}(r) 4\pi r^2 dr. \quad (3.22)$$

Para  $r_c$  suficientemente grande, podemos considerar que  $G_{ij}(r) \approx 1$ . Daí

$$\langle U_{ij} \rangle_{r_c} = 2\pi N \rho \int_{r_c}^{\infty} U_{ij}(r) r^2 dr, \quad (3.23)$$

e utilizando o potencial de pares descrito na equação 3.19, temos que a correção de longo alcance da energia pode ser dividida em dois termos. *i*) o termo referente ao potencial Lennard-Jones

$$\langle U_{ij} \rangle_{r_c}^{LJ} = 2\pi N \rho \frac{4\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{9} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^3 \right] \quad (3.24)$$

e *ii*) o termo referente ao potencial coulombiano que é um termo divergente e por isto não pode ser calculado desta forma. Existem vários métodos que calculam a correção de longo alcance da energia devido ao potencial de Coulomb. Entretanto,

---

<sup>7</sup> $U_{ij}(r) = U(r_{ij})$

os dois métodos mais utilizados em simulações Monte Carlo são: soma de Ewald[21, 42, 43] e campo de reação[7, 21, 60]. A utilização destes métodos em simulações de sistemas líquidos requer um custo computacional muito grande que inviabilizaria o desenvolvimento deste trabalho. Por isto, optamos por incluir em nossas simulações apenas a correção de longo alcance da energia devido ao potencial Lennard-Jones. Para sistemas moleculares não carregados, é de se esperar que a contribuição do termo coulombiano não seja grande. Mesmo assim no capítulo de resultados discutiremos os efeitos de tamanho finito do sistema simulado.

# 4

## Aplicações Preliminares

*Neste capítulo, apresentaremos nossas aplicações preliminares. Através da simulação, estudaremos o comportamento termodinâmico de um sistema atômico (argônio), calcularemos as propriedades estruturais e termodinâmicas nos ensembles  $NVT$  e  $NPT$  para vários pontos do diagrama de fase e discutiremos mudanças estruturais que ocorrem sobre caminhos isobáricos que cortam linhas de transição de fase.*

## 4.1 Simulação de Argônio

Em nossas primeiras simulações, utilizamos argônio ( $Ar$ ). Este sistema foi escolhido por ser simples e também por ter sido amplamente estudado experimentalmente[61] e teoricamente[62].

Em 1949, Michels e Wijker[63] sugeriram, pela primeira vez, parâmetros do potencial Lennard-Jones para descrever propriedades de  $Ar$  em fase gasosa ( $\epsilon/k = 119.8K \rightarrow \epsilon = 0.2378$  (Kcal/mol) e  $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ ). Posteriormente, muitos outros pesquisadores utilizaram estes parâmetros[64, 65] ou sugeriram parâmetros ligeiramente diferentes ( $\sigma = 3.40 \text{ \AA}$ [66] e  $\sigma = 3.41 \text{ \AA}$ [48]) para descrever a fase líquida. Em nossas simulações, utilizamos  $\epsilon = 0.2378$  (Kcal/mol) e  $\sigma = 3.41 \text{ \AA}$ , como previamente investigado por Maitland e Smith[48].

Simulamos  $Ar$  em várias condições de temperatura, pressão e densidade. Na figura 4.1, mostramos o diagrama de fase obtido experimentalmente para o  $Ar$ . Os símbolos representam as condições em que realizamos as simulações. Nos círculos

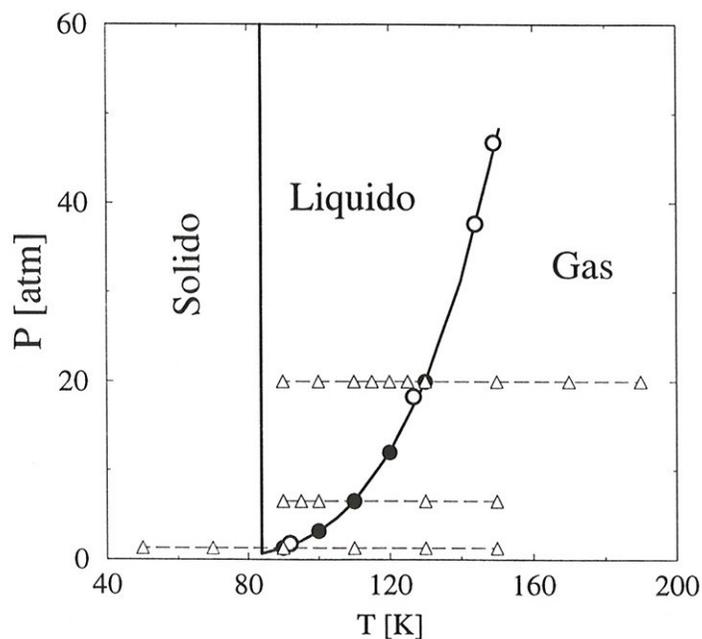


Figura 4.1: Diagrama de fase experimental para  $Ar$ . Cada símbolo representa uma simulação computacional. Para os círculos pretos, analisamos propriedades termodinâmicas, para os círculos brancos analisamos funções de distribuição radial de pares e para os triângulos analisamos mudanças devido as transições de fase.

pretos, calculamos as propriedades termodinâmicas e nos círculos brancos calcula-

mos as funções de distribuição radial de pares. Em ambos os casos, comparamos os resultados obtidos na simulação com os resultados experimentais. Realizamos estas simulação no ensemble  $NVT$ . Nos triângulos, realizamos simulações no ensemble  $NPT$ . Comparamos os resultados dos cálculos das propriedades termodinâmicas e estruturais obtidos nos dois ensemble,  $NVT$  e  $NPT$ .

## 4.2 Ensemble $NVT$

Na figura 4.1, os círculos representam simulação no ensemble  $NVT$ . Em cada simulação, utilizamos a densidade e a temperatura experimentais. Geramos aleatoriamente a configuração inicial de 343 átomos. Após 1000 passos MC no estágio de termalização, realizamos médias que envolveram 12000 passos MC. Cada 1000 passos na simulação levou  $\sim 2:30$ h de CPU em uma estação de trabalho Sun SPARC II.

### 4.2.1 Cálculo de Propriedades Termodinâmicas

Calculamos as propriedades termodinâmicas através das expressões apresentadas na seção 2.3.2 (equações 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5). Na tabela 4.1, mostramos os

$T$	$\rho$	$\langle U \rangle / N$		$c_V$		$\gamma_V$		$\kappa_T 10^4$		$P$	
		Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC
130	1.065	-1.0152	-1.029(2)	4.061	4.17(3)	8.00	8.8(1)	14.00	13(11)	20.01	35(2)
120	1.166	-1.1156	-1.135(2)	4.302	4.32(6)	10.30	11.2(3)	7.60	4.8(8)	12.01	58(2)
110	1.247	-1.2063	-1.223(1)	4.541	4.49(4)	12.70	13.6(3)	4.60	3.4(3)	6.58	80(2)
100	1.315	-1.2971	-1.301(1)	4.541	4.66(9)	15.60	15.8(7)	3.26	2.3(2)	3.21	98(5)
90	1.378	-1.3759	-1.376(1)	4.613	5.06(7)	19.00	19.8(5)	2.41	1.9(1)	1.32	107(3)

Tabela 4.1: Comparação dos valores experimentais[61] das propriedades termodinâmicas com os valores calculados em nossas simulações no ensemble  $NVT$ . As unidades são:  $T$  (K);  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>);  $U/N$  (Kcal/mol);  $P$  (atm);  $\gamma_V$  (atm/K);  $\kappa_T$  (1/atm); e  $c_V$  (cal/mol K).

valores experimentais destas propriedades[61] comparados aos nossos resultados obtidos nas simulações. O número em parênteses mostra o erro associado a última casa decimal, ou seja,  $4.17(3) = 4.17 \pm 0.03$ . Calculamos este erro subdividindo a cadeia de

12000 passos MC em 4 cadeias independentes de 3000 passos e utilizando as equações 2.31 e 2.32 para  $l = 4$ . Os erros experimentais das propriedades termodinâmicas não estão mostrados nas tabelas, porém eles são da ordem de 10 a 20%.

Analisando a tabela 4.1, verificamos que nossos resultados estão muito próximos dos resultados experimentais. Observamos que a energia por átomo  $U/N$  e o calor específico a volume constante  $c_V$  têm erro pequeno e são concordantes com os valores experimentais para todos os pontos calculados. Isto se deve ao fato destas variáveis só dependerem da energia  $\langle U \rangle$  e sua flutuação  $\langle \delta U^2 \rangle$  (equações 2.1 e 2.2). Sabidamente  $\langle U \rangle$  e  $\langle \delta U^2 \rangle$  apresentam rápida convergência a medida que o número de passos da simulação aumenta.

Na figura 4.2, mostramos o comportamento dos valores médios de  $U/N$  e  $c_V$  à medida que o número de passos MC cresce. Observe que estas propriedades convergem rapidamente. Para  $\langle U/N \rangle$ , com apenas  $\sim 2000$  passos MC o valor médio é atingido. Já para  $\langle c_V \rangle$ ,  $\sim 5000$  passos são necessários.

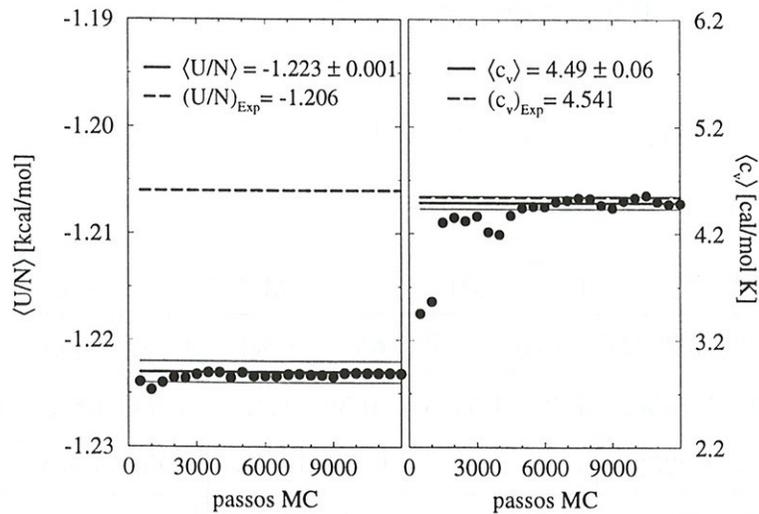


Figura 4.2: Gráficos de  $\langle U/N \rangle$  (esquerda) e  $\langle c_V \rangle$  (direita) versus o número de passos MC envolvidos no cálculo da média. A rápida convergência observada nestes gráficos também foi observada para as outras condições de temperatura e densidade mostradas na tabela 4.1. Estes gráficos foram obtidos na simulação de  $Ar$  a  $T = 110K$  e  $\rho = 1.247$  g/cm<sup>3</sup>.

O coeficiente de pressão térmica,  $\gamma_V$ , depende da flutuação do termo misto que envolve a energia e sua primeira derivada,  $\langle \delta U \delta W \rangle$  (equação 2.4). Esta variável converge tão rápido quanto o calor específico, entretanto apresenta maior flutuação.

Na tabela 4.1, observamos que  $\gamma_V$  também apresenta valores concordantes com os valores experimentais para todos os pontos calculados.

A compressibilidade isotérmica,  $\kappa_T$  é uma propriedade cuja convergência depende muito das condições de temperatura e densidade utilizadas na simulação.  $\kappa_T$  depende da flutuação da primeira derivada da energia  $\langle \delta W^2 \rangle$  e da segunda derivada da energia  $\langle \Theta \rangle$ . Por isto, o erro associado a esta propriedade é grande e a medida que se aproxima ao ponto crítico ( $T_c = 150.86$  K,  $P_c = 48.34$  atm e  $\rho_c = 0.535$  g/cm<sup>3</sup>[61]), o erro cresce ainda mais. Isto é coerente com o fato da compressibilidade isotérmica divergir no ponto crítico.

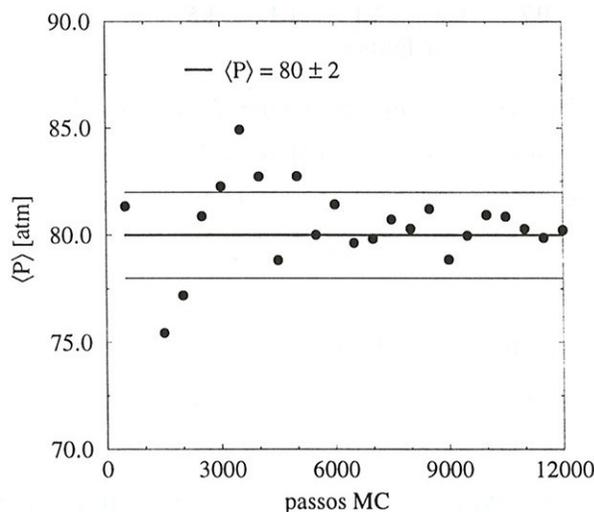


Figura 4.3: Gráfico de  $\langle P \rangle$  versus o número de passos MC envolvidos no cálculo da média. O comportamento observado neste gráfico, obtido nas mesmas condições que a figura 4.2, também foi observado para as outras condições de temperatura e densidade mostradas na tabela 4.1. Observe que as flutuações  $\langle P \rangle$  são grandes e que o valor médio encontrado é discrepante do valor experimental apresentado na tabela 4.1.

Nossos resultados para a pressão,  $P$ , apresentam valores discrepantes quando aproximados à transição líquido  $\leftrightarrow$  sólido. Esta grandeza é de difícil convergência, pois apresenta grandes flutuações. Veja na figura 4.3 este comportamento. Para investigar este comportamento, fizemos simulações variando a densidade e mantendo a temperatura constante. Na figura 4.4, mostramos os resultados calculados para  $T = 90$  K ( $\rho_{Exp} = 1.378$  g/cm<sup>3</sup>) e  $T = 130$  K ( $\rho_{Exp} = 1.065$  g/cm<sup>3</sup>), como também os resultados experimentais para temperaturas próximas[69]. Observamos que a pressão é muito sensível a pequenas diferenças na densidade. Na figura 4.4, observamos que

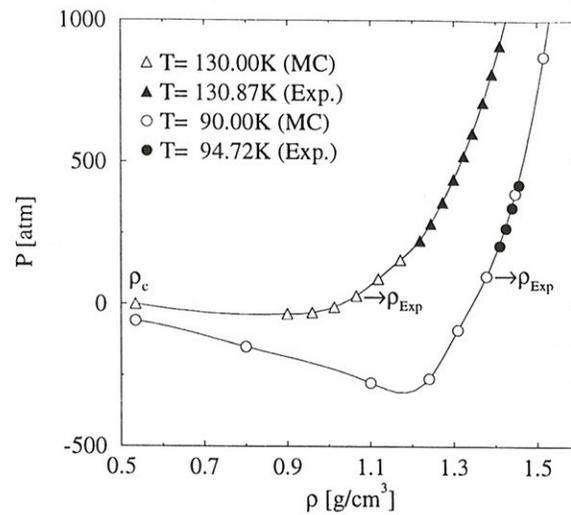


Figura 4.4: Curvas isotérmicas calculadas para  $T = 90\text{K}$  e  $T = 130\text{K}$ . Os símbolos pretos são valores experimentais[69]. Observe que para a temperatura mais próxima da transição de fase líquido  $\leftrightarrow$  sólido (círculos), a pressão é mais sensível a variação da densidade.

variando a densidade do valor experimental em  $\sim 2\%$  obtemos a pressão experimental. Portanto, podemos dizer que nossos resultados são concordantes com os resultados experimentais para pressão, dentro do erro de  $\sim 2\%$  da densidade.

O cálculo do coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_P$ , e do calor específico a pressão constante,  $C_P$ , no ensemble  $NVT$  são feitos utilizando os valores calculados de  $\gamma_V$  e  $\kappa_T$  (equações 2.6 e 2.7). Este tipo de cálculo implica numa grande propagação de erro. Portanto os valores calculados para  $\alpha_P$  e  $C_P$  no ensemble  $NVT$  não apresentam significado.

## 4.2.2 Cálculo de Propriedades Estruturais

Calculamos as funções de distribuição radial de pares (RDF) nas condições de temperatura e densidade representadas na figura 4.1 pelos círculos brancos. Na figura 4.5, mostramos as RDF calculadas em nossas simulações. Em (a),  $\rho = 1.365\text{ g/cm}^3$  e  $T = 91.8\text{K}$ ; em (b),  $\rho = 1.100\text{ g/cm}^3$  e  $T = 129.7\text{K}$ ; em (c),  $\rho = 0.870\text{ g/cm}^3$  e  $T = 144.1\text{K}$ ; e em (d),  $\rho = 0.737\text{ g/cm}^3$  e  $T = 149.3\text{K}$ . Nesta mesma figura, mostramos as RDF experimentais obtidas através de difração e espalhamento de raio-X[67, 68]. Podemos observar a boa concordância das curvas calculadas com

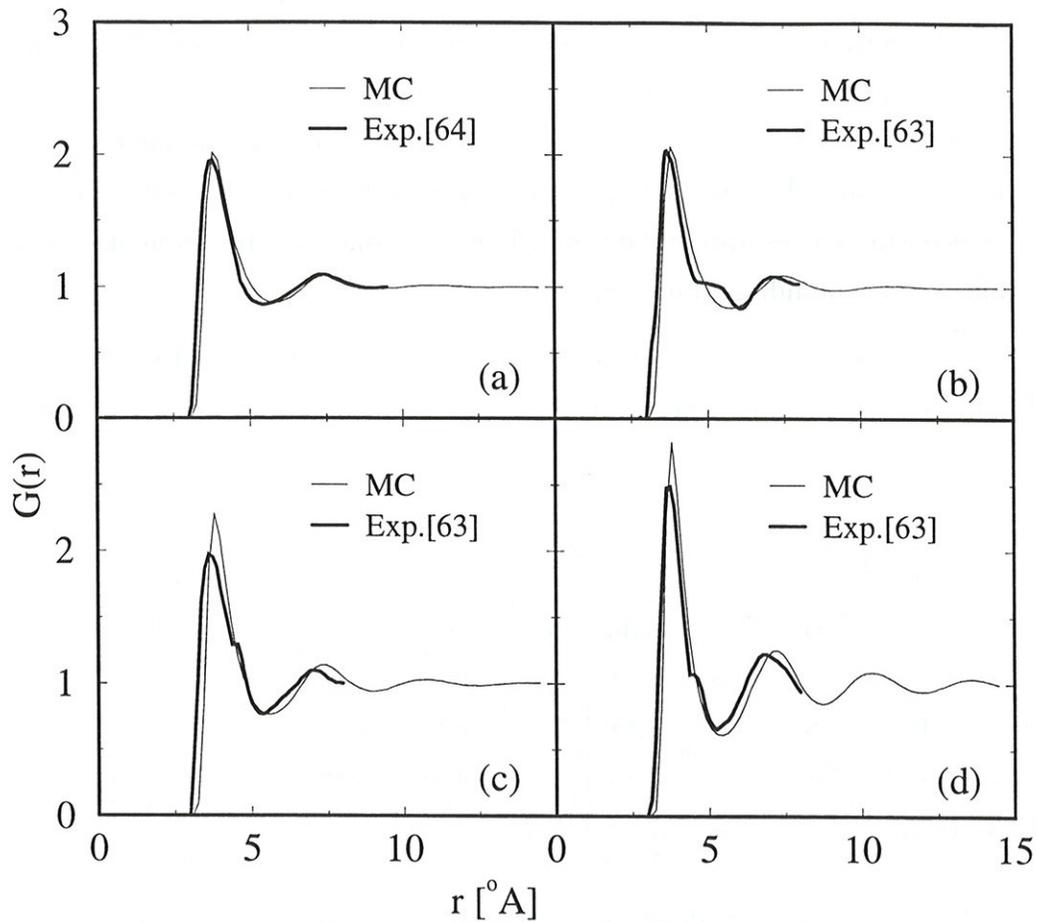


Figura 4.5: Comparação das RDF experimentais[67, 68] e calculadas em nossas simulações para *Ar* líquido nas seguintes condições de temperatura, densidade e pressão: em (a),  $\rho = 1.365 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 91.8\text{K}$  e  $P = 1.8 \text{ atm}$ ; em (b),  $\rho = 1.100 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 129.7\text{K}$  e  $P = 18.3 \text{ atm}$ ; em (c),  $\rho = 0.870 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 144.1\text{K}$  e  $P = 37.7 \text{ atm}$ ; e em (d),  $\rho = 0.737 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 149.3\text{K}$  e  $P = 46.8 \text{ atm}$ .

as curvas experimentais, a menos das corcovas (*shoulders*) em  $\sim 4\text{\AA}$  que não aparecem nas curvas obtidas em nossas simulações e aparecem nas curvas experimentais. Entretanto, existem outros resultados experimentais para RDF de *Ar* líquido que não apresentam estas corcovas[68]. Uma série de testes experimentais sugerem fortemente que estas corcovas presentes nas RDF experimentais (figuras 4.5 (b), (c) e (d)) são artefatos das transformadas de Fourier e não representam nenhuma estrutura do líquido[61, 68]. Experimentalmente, as RDF são obtidas através de transformadas de Fourier do fator de estruturas do líquido,  $L(h)$ , que é proporcional a intensidade do espalhamento  $I(h)$ ; onde  $h = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta$ ;  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento; e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X. Portanto, podemos dizer que as configurações geradas em nossas simulações apresentam distribuições radial de pares concordantes com as medidas para o líquido real de *Ar*.

Na tabela 4.2, comparamos as posições dos picos das RDF experimentais[67] e calculadas (figura 4.5). Analisando esta tabela, verificamos que nossos resulta-

$T$	$\rho$	1° pico		2° pico		3° pico		4° pico	
		Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC
91.8	1.365	3.78	3.8	6.91	7.2	10.31	10.3	13.67	13.6
129.7	1.100	3.80	3.8	6.88	7.2	10.93	10.7		
144.1	0.870	3.80	3.8	7.14	7.4	11.20	10.9		
149.3	0.737	4.00	3.8	7.80	7.6				

Tabela 4.2: As posições dos picos das RDF experimentais[67] e calculadas em nossas simulações. As unidades são:  $T$  (K);  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ); e  $\text{\AA}$  para as posições dos picos.

dos estão em boa concordância com os resultados experimentais, incluindo a mesma tendência de deslocamento dos picos com respeito as mudanças de condições de temperatura e densidade. Um outro aspecto que observamos na tabela 4.2, é o aparecimento de picos, a medida que o sistema fica mais denso. É interessante observar que este efeito também aparece em nossos resultados.

### 4.3 Ensemble $NPT$

Na figura 4.1, os triângulos representam simulações no ensemble  $NPT$ . Em cada simulação, após 2000 passos MC no estágio de termalização, realizamos médias que envolveram 18000 passos MC. Cada 1000 passos na simulação levou  $\sim 3$  horas de CPU em uma estação de trabalho Sun SPARC II ou  $\sim 30$  minutos em uma SPARC V. A simulação no ensemble  $NPT$  requer mais tempo de CPU que a simulação no  $NVT$ , pois a cada 5 passos MC o volume é modificado, todas as coordenadas atômicas são reescaladas e a energia da configuração é recalculada.

#### 4.3.1 Cálculo de Propriedades Termodinâmicas

Para comparar os valores calculados das propriedades termodinâmicas nos ensemble  $NVT$  e  $NPT$ , mostramos na tabela 4.3 valores que podem ser comparados aos da tabela 4.1. Calculamos estes valores através das expressões apresentadas na seção 2.3.2 (equações 2.12, 2.13 e 2.14). Analisando esta tabela, verificamos que estes

$T$	$P$	$\langle U \rangle / N$		$c_P$		$\kappa_T 10^4$		$\alpha_P 10^3$		$\rho$	
		Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC
130	20.01	-1.0152	-1.053(5)	14.33	14.5(2)	14.00	12(2)	11	16.8(8)	1.065	1.086(6)
90	1.32	-1.3759	-1.396(3)	10.13	10.4(4)	2.41	2.23(9)	4.58	15.5(2)	1.378	1.369(2)

Tabela 4.3: Comparação dos valores experimentais[61] das propriedades termodinâmicas com os valores calculados em nossas simulações no ensemble  $NPT$ . As unidades são:  $T$  (K);  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>);  $U/N$  (Kcal/mol);  $P$  (atm);  $\alpha_P$  (1/K);  $\kappa_T$  (1/atm); e  $c_P$  (cal/mol K).

resultados também estão muito próximos dos resultados experimentais. Observamos que a densidade  $\rho$ , a energia por átomo  $U/N$ , o calor específico a pressão constante  $c_P$  e a compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  têm erro pequeno e são concordantes com os valores experimentais nos dois pontos calculados. Já o coeficiente de expansão térmica  $\alpha_P$  não apresenta valores tão bons quanto o das outras propriedades. O cálculo do coeficiente de pressão térmica,  $\gamma_V$ , e do calor específico a volume constante,  $C_V$ , no ensemble  $NPT$  são feitos utilizando os valores calculados de  $\alpha_P$  e  $\kappa_T$  (equações 2.15 e 2.16). Este tipo de cálculo implica numa grande propagação de erro. Portanto os valores calculados para  $\gamma_V$  e  $C_V$  no ensemble  $NPT$  não apresentam significado.

### 4.3.2 Cálculo de Propriedades Estruturais

Na figura 4.6, comparamos RDF calculadas nos dois ensembles  $NVT$  e  $NPT$  para duas temperaturas distintas,  $T = 90$  K e  $T = 130$  K. Podemos observar que não existe mudança na distribuição radial do líquido nos dois ensembles. As propriedades termodinâmicas referentes a estas simulações estão apresentadas nas tabelas 4.1 e 4.3.

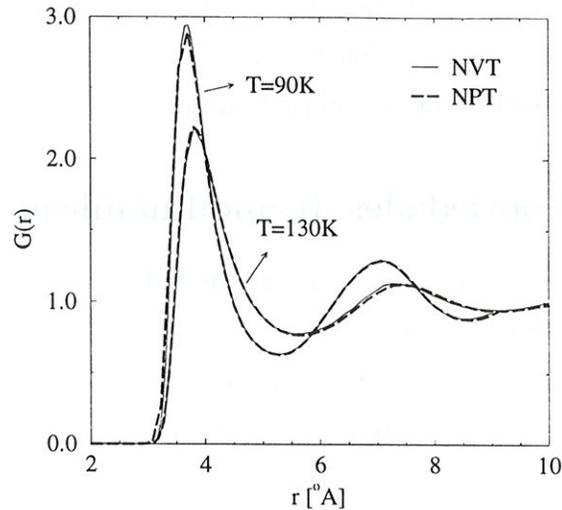


Figura 4.6: Comparação das RDF calculadas em nossas simulações para  $Ar$  líquido nos ensembles  $NVT$  e  $NPT$ .

## 4.4 Caminhos Isobáricos

Na figura 4.1, as linhas tracejadas representam os caminhos isobáricos que calculamos. O caminho isobárico consiste em fazer várias simulações com a mesma pressão e temperaturas diferentes. Iniciamos cada caminho com a simulação do sistema a uma temperatura alta e configuração inicial gerada aleatoriamente. Utilizamos a última configuração de cada simulação como configuração inicial da simulação seguinte que tem temperatura diferente. Desta forma, fazemos primeiro o caminho de resfriamento e depois o de aquecimento. Em  $P = 20.01$  atm, por exemplo, iniciamos com  $T = 170$  K e seguimos o resfriamento com  $T = 150, 130, 125, 120, 115, 110, 100$  e  $90$  K; depois seguimos o aquecimento com  $T = 100, 110, 115, 120, 130, 150, 170$  e  $190$  K. Na figura 4.1, pode-se observar que este caminho cruza a linha de transição líquido  $\leftrightarrow$  gás na temperatura  $T_b = 130$  K. Em nossos resultados, podemos observar esta transição líquido  $\leftrightarrow$  gás através do gráfico da densidade  $\rho$  versus a temperatura

$T$ , como mostrado na figura 4.7. Observamos que existe um salto no valor da densidade próximo e a  $T = 130$  K. Este salto vem acompanhado por uma histerese que é característica, nas simulações, da transição de 1<sup>a</sup> ordem.

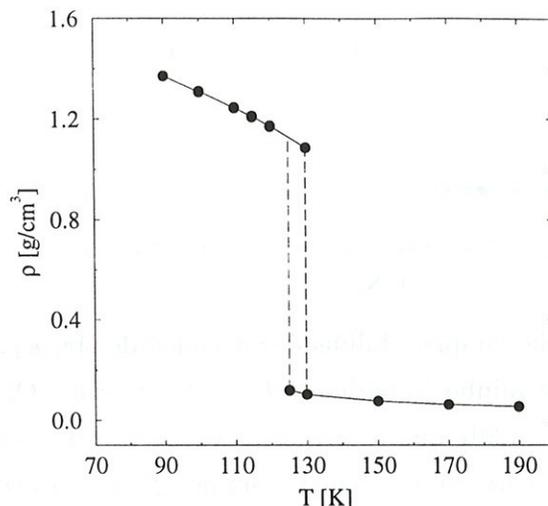


Figura 4.7: Gráfico da densidade de Ar,  $\rho$ , obtida para cada ponto do caminho isobárico a  $P = 20.01$  atm. Observe o salto da densidade em torno de  $T = 130$  K que é característico de transições de fase. Neste caso, a transição ocorre entre as fases líquida e gasosa.

Na figura 4.8, mostramos o comportamento da compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  calculada versus a temperatura  $T$ . Este comportamento também é característico de transições de fase. Em detalhe, inserimos o gráfico experimental de  $\kappa_T \times T$  obtido para  $P = 46$  atm [61, 70]. Nesta pressão a transição de fase ocorre em  $T_b = 149.68$  K. Estes resultados experimentais foram obtidos numa região mais próxima ao ponto crítico. Por isto, estes resultados apresentam um comportamento mais íngreme que os calculados. Este fato é coerente com a experiência, pois, como mencionado anteriormente, a compressibilidade isotérmica diverge no ponto crítico.

Na figura 4.9, mostramos a mudança na distribuição radial do Ar devido a transição líquido  $\leftrightarrow$  gás. Na parte de cima, com o conjunto de 4 gráficos mostramos algumas das RDF no caminho do resfriamento. Já na parte de baixo, com o conjunto de 4 gráficos mostramos algumas das RDF no caminho do aquecimento. Tanto no caminho de resfriamento quanto no de aquecimento, observamos que a distribuição radial da fase gasosa ( $\rho \sim 0.1$  g/cm<sup>3</sup>) só apresenta um pico, enquanto que na fase líquida ( $\rho \sim 1.2$  g/cm<sup>3</sup>) um segundo pico aparece e a intensidade do primeiro pico é levemente maior.

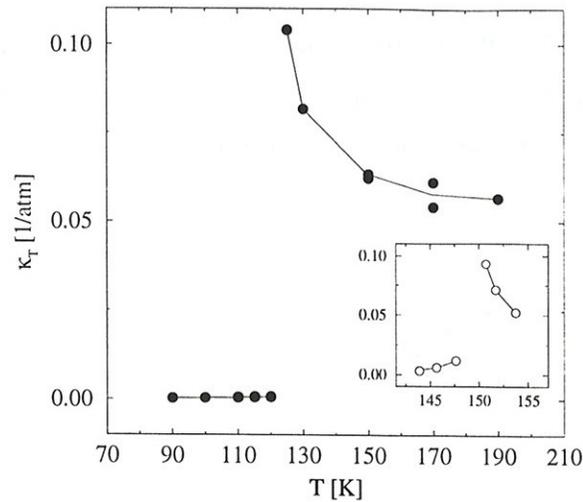


Figura 4.8: Gráfico da compressibilidade isotérmica de  $Ar$ ,  $\kappa_T$ , obtida para cada ponto do caminho isobárico a  $P = 20.01$  atm. Observe o pico em torno de  $T = 130$  K que é característico de transições de fase. Em detalhe, mostramos resultados experimentais[70] para a compressibilidade isotérmica de  $Ar$  obtidos através de espalhamento de raio-X a baixo ângulo a  $P = 46$  atm.

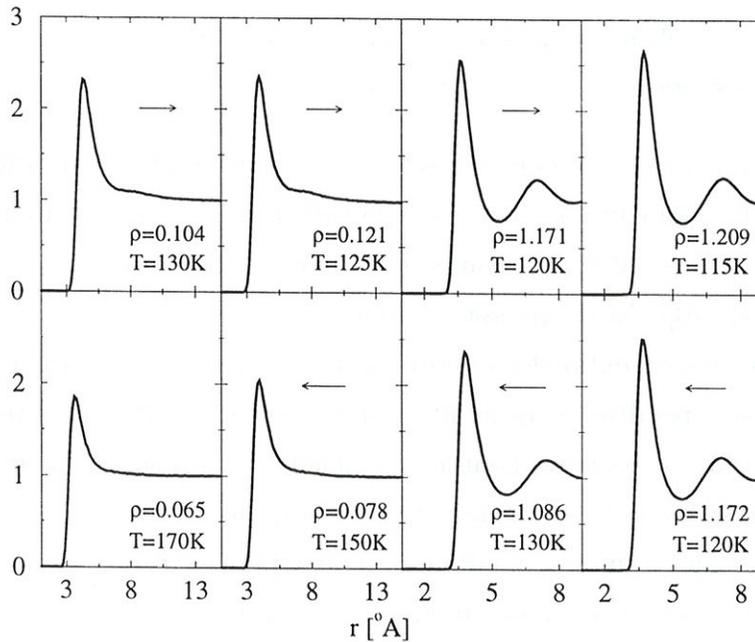


Figura 4.9: Gráficos de algumas RDF de  $Ar$  no caminho isobárica a  $P = 20.01$  atm no sentido do resfriamento (acima) e no sentido do aquecimento (abaixo). Observe que na fase gasosa ( $\rho \sim 0.1$  g/cm<sup>3</sup>), as RDF só apresentam um pico, enquanto que na fase líquida ( $\rho \sim 1.2$  g/cm<sup>3</sup>) um segundo pico aparece.

Para os caminhos isobáricos a  $P = 6.58$  e  $1.32$  atm, observamos comportamentos equivalentes aos descritos acima para  $P = 20.01$  atm. A única diferença que podemos ressaltar é que para  $P = 1.32$  atm também observamos a transição líquido  $\leftrightarrow$  sólido entre  $T = 70$  e  $90$  K. Em torno destas temperaturas observamos um salto na densidade de  $\sim 1.3$  para  $\sim 1.6$  g/cm<sup>3</sup>, acompanhado de uma histerese semelhante à mostrada na figura 4.7. Na figura 4.10, mostramos a mudança na distribuição radial do Ar devido a transição líquido  $\leftrightarrow$  sólido. Nesta figura, observamos que a distribuição radial da fase líquida ( $\rho \sim 1.3$  g/cm<sup>3</sup>) apresenta dois picos bem delimitados: o primeiro pico em  $3.7\text{\AA}$  e o segundo em  $7.1\text{\AA}$ . Enquanto que na fase sólida ( $\rho \sim 1.6$  g/cm<sup>3</sup>) aparece uma estrutura interna no segundo pico, ou seja, o segundo pico é subdividido em outros picos menores. O segundo máximo se torna mais intenso e é deslocado para  $6.6\text{\AA}$ . O primeiro pico continua na mesma posição, porém também se torna mais intenso.

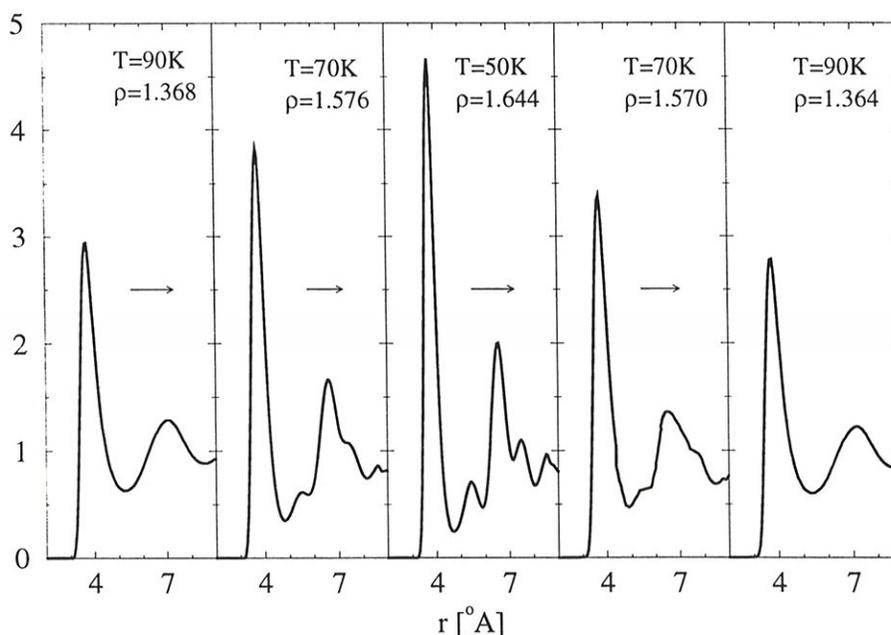


Figura 4.10: Gráficos de algumas RDF de Ar no caminho isobárica a  $P = 1.32$  atm. Observe que na fase líquida ( $\rho \sim 1.3$  g/cm<sup>3</sup>), as RDF apresentam dois picos bem delimitados, enquanto que na fase sólida ( $\rho \sim 1.6$  g/cm<sup>3</sup>) o segundo pico aparece com subestruturas.

The first part of the paper discusses the general theory of the problem. It is shown that the problem is well-posed in the sense of Hadamard. The second part of the paper is devoted to the construction of the numerical algorithm. The algorithm is based on the method of finite differences. The third part of the paper contains the results of the numerical calculations. The results show that the algorithm is stable and accurate. The fourth part of the paper discusses the applications of the algorithm. The algorithm can be used to solve a wide variety of problems. The fifth part of the paper contains the conclusions. The algorithm is a powerful tool for solving problems of this type.



The diagram illustrates the numerical algorithm. The grid of points represents the discretization of the domain. The arrows indicate the direction of the flow or the direction of the numerical solution. The diagram shows that the algorithm is stable and accurate. The results of the numerical calculations are shown in the diagram. The diagram shows that the algorithm can be used to solve a wide variety of problems. The diagram shows that the algorithm is a powerful tool for solving problems of this type.

# 5

## Espectro Eletrônico de Absorção

*Neste capítulo, apresentaremos o método de interação de configurações (CI) que será aplicado no cálculo de linhas do espectro eletrônico de absorção de sistemas moleculares. Discutiremos as aproximações utilizadas no método INDO/CI e apresentaremos os resultados para o cálculo das transições  $\pi - \pi^*$  do benzeno em fase gasosa.*

## 5.1 Introdução

A espectroscopia é uma importante técnica na caracterização de sistemas moleculares[71, 72]. Através do espectro molecular pode-se obter inúmeras informações detalhadas sobre ligações químicas, estruturas, simetrias e classificação de grupos moleculares. A análise do espectro molecular se baseia na intensidade, na largura e na energia de linhas, ou bandas, espectrais.

A origem das linhas no espectro molecular é a emissão ou absorção de fótons quando ocorre mudança na energia molecular. A energia do fóton  $h\nu$  e a mudança de energia molecular  $E$  estão conectadas pela relação de Planck

$$E = h\nu \quad (5.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação emitida ou absorvida. Através da velocidade da luz no vácuo,  $c$ , a frequência da radiação pode ser relacionada com o comprimento de onda,  $\lambda$ , ( $\lambda = c/\nu$ ) ou também com o número de onda,  $\bar{\nu}$ , ( $\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$ ). Portanto, experimentalmente as linhas espectrais são tipicamente expressas em unidade de energia (eV), comprimento de onda (nm) ou número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>1</sup>.

A mudança na energia molecular pode ocorrer como um resultado de transições eletrônicas, rotacionais e vibracionais. As transições puramente rotacionais (onde só os estados rotacionais da molécula são modificados) podem ser observados experimentalmente. Entretanto, em geral, observa-se experimentalmente que as transições vibracionais são acompanhadas de transições rotacionais. Analogamente, as transições eletrônicas são acompanhadas de transições rotacionais e vibracionais. Estas transições acopladas são processos de grande complexidade e a forma usual de lidar com elas é tratar cada tipo de transição de uma vez, ou seja, desacoplar as transições. Esta forma de abordagem só é factível devido a diferente escala de energia em que cada transição ocorre e que viabiliza a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer. Daí, o espectro molecular pode ser classificado em:

- Espectro rotacional - Observado tipicamente na região de microondas, onde os comprimentos de onda são da ordem de 30cm a 1mm e as energias são da ordem de 4  $\mu\text{eV}$  a 1.2 meV;

---

<sup>1</sup> 1 eV = 8065.5  $\text{cm}^{-1}$  e 1 nm =  $10^7 / \text{cm}^{-1}$

- Espectro vibracional - Observado tipicamente na região de infravermelho, onde os comprimentos de onda são da ordem de 0.3mm a  $3\mu\text{m}$  e as energias são da ordem de 4 meV a 0.4 eV;
- Espectro eletrônico - Observado tipicamente na região do visível e ultravioleta, onde os comprimentos de onda são da ordem de 700nm a 150nm e as energias são da ordem de 1.7 eV a 8.3 eV.

Em nosso trabalho estamos interessados em descrever o solvatocromismo (deslocamento de linhas do espectro eletrônico de absorção, provocado pela presença do meio, ou do solvente). Para isto, calculamos a energia de linhas dos espectros eletrônicos de absorção de sistemas em fase gasosa e em solução, sem considerar suas intensidades e larguras. O solvatocromismo é então calculado como a diferença de energia de transição entre a fase gasosa,  $E_g$ , e em solução,  $E_s$ :  $\Delta E = E_s - E_g$ .

Atualmente, já existem métodos bem consolidados para estudar a estrutura eletrônica de moléculas em fase gasosa. Nesta fase, as moléculas são consideradas isoladamente. Através da aproximação de Born-Oppenheimer, o problema eletrônico é tratado para uma configuração estática dos núcleos e o estado fundamental de uma molécula é então descrito pela solução da equação eletrônica de Schrödinger.

Para estudar o espectro eletrônico de absorção deseja-se, no entanto, caracterizar não só o estado fundamental de uma molécula, mas também os estados excitados. Com base no princípio de Franck-Condon[73, 74], é possível estudar as transições eletrônicas utilizando uma única configuração estática dos núcleos tanto para o estado fundamental como para os estados excitados. Portanto na prática, para estudar o espectro eletrônico de absorção é necessário encontrar a configuração estática dos núcleos que descreva a molécula no estado fundamental e utilizar um método de cálculo quântico que caracterize simultaneamente os níveis eletrônicos do estado fundamental e dos estados excitados. Entre os métodos usuais para cálculos quânticos, o mais natural e consistente para o cálculo do espectro molecular é o método de interação de configurações (CI)[75, 76]. Tanto o método CI como outros métodos, que incluem correlação eletrônica, são bem descritos nas notas de aula de Canuto[77].

## 5.2 Método Quântico

### 5.2.1 Hartree-Fock

A abordagem dos métodos usuais de cálculos quânticos para sistemas moleculares inicia após a aproximação de Born-Oppenheimer, na parte eletrônica da equação de Schrödinger para estados estacionários do sistema

$$H\Psi = E\Psi, \quad (5.2)$$

onde o operador hamiltoniano  $H$  consiste em operadores de um e dois elétrons

$$H = \sum_i^N h_i + \sum_{i<j}^N g_{ij} \quad (5.3)$$

e a função de onda eletrônica  $\Psi$  é uma função de  $N$  elétrons,  $\Psi = \Psi(1, 2, \dots, N)$ . O operador de um elétron,  $h_i$ , inclui a energia cinética de cada elétron,  $T_i$  e a interação coulombiana de cada elétron com os  $m$  núcleos

$$h_i = T_i + \sum_A^m \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}. \quad (5.4)$$

O operador de dois elétrons,  $g_{ij}$ , inclui a interação coulombiana de pares de elétrons

$$g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (5.5)$$

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli a função de onda eletrônica deve ser antissimétrica com respeito a troca das coordenadas de quaisquer dois elétrons, ou seja

$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N). \quad (5.6)$$

Como antissimetria é uma característica de determinantes, então uma forma prática de expressar a função  $\Psi$  é através de um conjunto completo de funções determinantis, convenientemente ortonormais ( $\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$ )

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_k c_k \Phi_k(1, 2, \dots, N), \quad (5.7)$$

onde  $\Phi_k$  é chamada de determinante de Slater

$$\Phi_k(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (5.8)$$

e  $\{\varphi_i\}$  é um conjunto de funções spin-orbitais, que se quer determinar.

Em princípio é possível obter a solução exata para o problema utilizando a expansão acima (equação 5.7). Na prática, entretanto, este problema oferece inúmeras complicações. Uma delas é o fato da expansão ter infinitos termos. Uma primeira e boa aproximação consiste então em se utilizar um único determinante  $\Psi = \Phi_o$ , mas que seja escolhido de forma ótima. Isto é, utilizar o princípio variacional de maneira a escolher o melhor determinante único. Esta é a essência do método de Hartree-Fock[78]. Portanto o problema original, que consiste em determinar uma função de  $N$  elétrons,  $\Psi(1, 2, \dots, N)$  através da equação 5.2, é substituído pelo problema de determinar  $N$  funções de um elétron,  $\{\varphi_i\}$  através das  $N$  equações de um elétron

$$F(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1). \quad (5.9)$$

Esta equação é conhecida como equação canônica de Hartree-Fock, onde  $F$  é o operador de Fock,

$$F(1) = h_i + \sum_l [J_l(1) - K_l(1)], \quad (5.10)$$

$J_l$  é o operador de Coulomb

$$J_l(1)\varphi_i(1) = \left[ \int \varphi_l^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_l(2) d\vec{r}_2 \right] \varphi_i(1), \quad (5.11)$$

e  $K_l$  é o operador de troca

$$K_l(1)\varphi_i(1) = \left[ \int \varphi_l^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\vec{r}_2 \right] \varphi_l(1). \quad (5.12)$$

Uma interpretação física das equações de Hartree-Fock é simples: é uma equação de Schrödinger para um elétron que se move no campo dos núcleos e simultaneamente num "campo médio" produzido por todos os demais elétrons. O sentido de campo médio surge da definição do operador de Fock, que através dos operadores  $J$  e  $K$  envolvem integrações sobre os orbitais  $\varphi_i$ .

Sobre Hartree-Fock podemos chamar atenção dos seguintes aspectos:

- No caso de sistemas com camadas fechadas é sempre possível se escrever a função de onda  $\Psi$  como um único determinante e preservar as propriedades de spin do sistema. No caso de camadas abertas isto nem sempre é possível, embora haja variantes do método de Hartree-Fock destinados a este problema. Nos restringiremos ao caso de sistemas com camadas fechadas e o estado resultante é necessariamente um estado singleto ( $S = 0$ ).

- Como as equações de Hartree-Fock são variacionais, então a função determinantal  $\Phi_0$  é a melhor função de onda, que descreve o estado fundamental, formada por apenas um determinante.
- Como o operador de Fock  $F$  depende dos orbitais  $\varphi_i$  que se quer determinar, as equações de Hartree-Fock são resolvidas de forma iterativa. Na prática, em geral, as equações de Hartree-Fock são resolvidas utilizando uma aproximação algébrica LCAO<sup>2</sup> e iterando auto-consistentemente (SCF)<sup>3</sup>. Na aproximação LCAO a  $\varphi_i$  é expandida numa base finita de funções conhecida,  $\{\chi_i\}$ ,  $\varphi_i = \sum_s c_{is}\chi_s$ . Portanto é introduzida uma aproximação de base finita e a solução é uma aproximação SCF e não uma solução exata de Hartree-Fock. Felizmente, a solução SCF se aproxima rapidamente da solução de Hartree-Fock à medida que o número de funções  $\chi_i$  cresce e atinge o “limite de Hartree-Fock” muito antes do conjunto  $\{\chi_i\}$  ser completo.
- Para resolver a equação de Hartree-Fock é conveniente escrevê-la na notação matricial. O elemento de matriz  $rs$  é então escrito por

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_t \sum_u P_{tu} [(rs|tu) - (1/2)(ru|ts)], \quad (5.13)$$

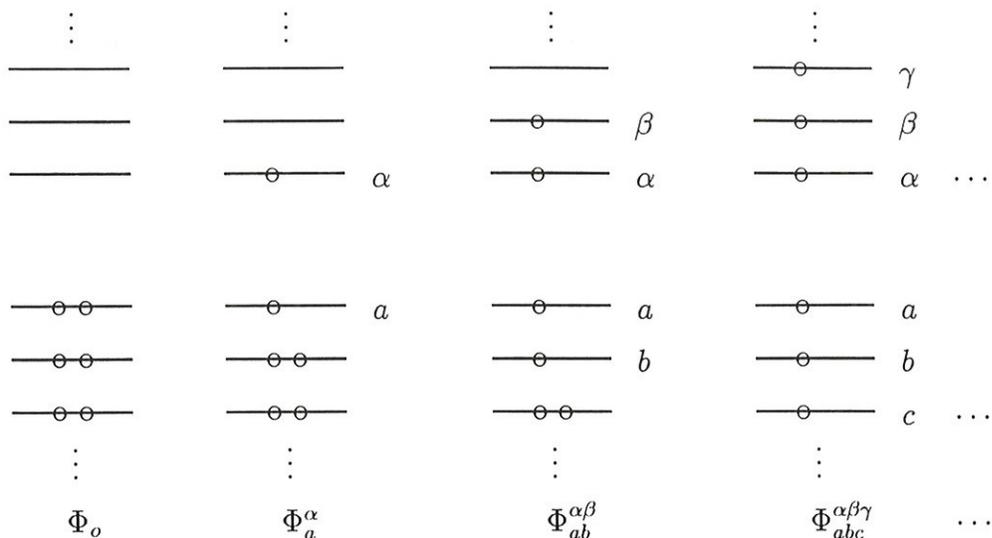
onde  $h_{rs} = \langle \chi_r(1) | h(1) | \chi_s(1) \rangle$ ,  $P_{tu} \equiv 2 \sum_j c_{tj}^* c_{uj}$  é o elemento  $tu$  de matriz de densidade eletrônica ou matriz de densidade de carga ou matriz de ordem de ligação e  $(rs|tu) \equiv \int \int \chi_r^*(1) \chi_s(1) [1/r_{12}] \chi_t^*(2) \chi_u(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \langle rt|su \rangle$  é a integral de repulsão de dois-elétrons.

## 5.2.2 Interação de Configurações

Na solução das equações de Hartree-Fock obtemos um conjunto de orbitais  $\{\varphi_i\}$  otimizados para o estado fundamental. Um subconjunto destes orbitais estará ocupado  $(\varphi_a, \varphi_b, \dots, \varphi_k)$ , enquanto os restantes estarão desocupados  $(\varphi_\alpha, \varphi_\beta, \dots, \varphi_\kappa)$ . Como o conjunto  $\{\varphi_i\}$  forma, em princípio, um conjunto completo de funções de uma partícula, é então possível se construir um conjunto completo de configurações[79] por substituições sistemáticas destes orbitais, ou seja, podemos escrever

<sup>2</sup>Linear Combination of Atomic Orbitals.

<sup>3</sup>Self-Consistent-Field.



$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{a,\alpha} c_a^\alpha \Phi_a^\alpha + \sum_{a<b,\alpha<\beta} c_{ab}^{\alpha\beta} \Phi_{ab}^{\alpha\beta} + \sum_{a<b<c,\alpha<\beta<\gamma} c_{abc}^{\alpha\beta\gamma} \Phi_{abc}^{\alpha\beta\gamma} + \dots, \tag{5.14}$$

onde  $\Phi_0$  é o determinante do estado fundamental que contém os orbitais  $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c, \dots$  ocupados, enquanto  $\Phi_a^\alpha$  é a configuração obtida substituindo um orbital ocupado  $\varphi_a$  por um desocupado  $\varphi_\alpha$ ,  $\Phi_{ab}^{\alpha\beta}$  é a configuração obtida substituindo dois orbitais ocupados  $\varphi_a$  e  $\varphi_b$  por dois desocupados  $\varphi_\alpha$  e  $\varphi_\beta$ , e assim por diante.

Utilizando estas configurações, obtidas por excitações simples ( $\Phi_a^\alpha$ ), duplas ( $\Phi_{ab}^{\alpha\beta}$ ), triplas ( $\Phi_{abc}^{\alpha\beta\gamma}$ ), etc. com respeito ao estado fundamental, a matriz do hamiltoniano é construída e os autovalores são obtidos através do determinante secular

$$\det |\hat{H} - E\hat{1}| = 0. \tag{5.15}$$

Associado a cada autovalor  $E_n$ , existe um conjunto de autovetores  $\hat{C}_n$  que é obtido de

$$(\hat{H} - E_n\hat{1})\hat{C}_n = 0, \tag{5.16}$$

e, portanto, existe uma função  $\Psi_n$  que envolve uma combinação de vários determinantes. Note que truncando a equação 5.14, podem ser realizados diferentes níveis de cálculos. Se só as configurações obtidas por excitações simples são incluídas, então tem-se um nível de cálculo CI/S. Se as configurações obtidas por excitações simples e duplas são incluídas, então tem-se um nível de cálculo CI/SD, onde S denota excitações simples, D denota excitações duplas, T denota excitações triplas e assim por diante.

A diagonalização direta do hamiltoniano de ordem  $n$  fornece  $n$  autovalores que são chamados de raízes. Cada raiz é um limite superior para um nível do espectro exato do hamiltoniano (teorema de Hylleraas-Undheim-McDonald[80, 81]). Na figura 5.1, ilustramos como os valores das raízes CI variam ao passo que a ordem  $n$  da matriz hamiltoniana aumenta.

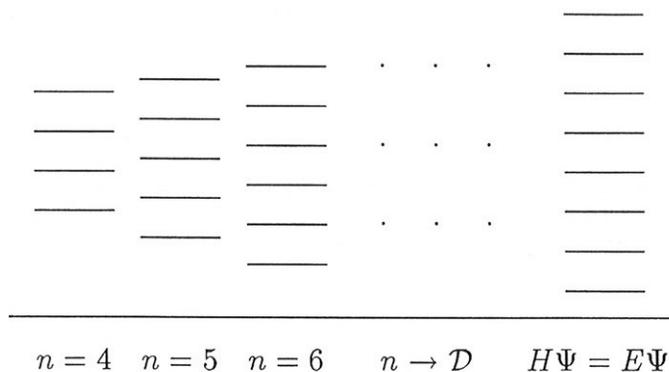


Figura 5.1: Ilustração da variação dos valores das raízes CI com relação a ordem  $n$  da matriz hamiltoniana  $H(n_1 \times n_2)$ , onde  $n = n_1 n_2$ .  $\mathcal{D}$  é o número total de configurações para um sistema com  $N$  elétrons e  $m$  funções base (equação 5.17).

Duas condições são necessárias para atingir o resultado exato do hamiltoniano. A primeira é a inclusão de todas as  $\mathcal{D}$  configurações possíveis do sistema. Este nível de cálculo é conhecido como CI completo (*Full CI*) e para um sistema com  $N$  elétrons e  $m$  funções base (camada fechada singlete), o número total de configurações é[82]

$$\mathcal{D}_{N,m} = \frac{1}{m+1} \binom{m+1}{N/2} \binom{m+1}{m-N/2}. \quad (5.17)$$

A segunda condição é a consideração de um conjunto completo de funções base ou, na prática, é a consideração de um conjunto de funções base suficiente para atingir o limite de Hartree-Fock. Portanto, o resultado exato do hamiltoniano pode ser alcançado a partir da variação do nível de cálculo e do número de funções base.

Em geral, não é possível realizar cálculos quânticos com CI completo. Por isto, truncamos a equação 5.14 no segundo termo, ou seja, realizamos cálculos incluindo as excitações simples, CI/S. Este nível de cálculo foi escolhido devido a suas propriedades de extensividade[3, 83], que é imprescindível na descrição correta do sistema com

respeito a variação do número de moléculas. Extensividade é uma consequência do teorema de *linked-cluster* de Brueckner e Goldstone que garante o comportamento correto de uma teoria com o número de partículas[84, 85]. A extensividade é necessária no estudo de efeitos de solventes, pois um dos efeitos muito estudado é como uma dada propriedade varia com a quantidade de moléculas do solvente incluída no cálculo. CI/SD, por exemplo, não é extensivo. O próximo nível de cálculo CI, que é extensivo, é o que inclui excitações simples, duplas e quádruplas, CI/SDQ. Este nível de cálculo é inviável para estudar sistemas do tamanho que utilizamos. Portanto, chamamos a atenção que os cálculos quânticos que utilizamos neste trabalho são realizados no nível CI/S. Segundo o teorema de Brillouin[86], as excitações simples não interagem com o estado de referência e por isto em CI/S só os estados excitados relaxam. Isto faz com que a diferença de energia do estado fundamental para os estados excitados no nível CI/S e SCF sejam iguais  $\Delta E_{CI/S} = \Delta E_{SCF}$ [86].

### 5.2.3 Métodos Semi-empíricos

O procedimento acima descrito é utilizado em cálculos *ab initio*. Nos cálculos semi-empíricos uma série de aproximações são adotadas na resolução da equação de Hartree-Fock (equação 5.13). De uma forma geral, os métodos semi-empíricos são divididos em duas categorias: os que usam um hamiltoniano que soma sobre os termos de um-elétron e os que usam o hamiltoniano que incluem adicionalmente aos termos de um-elétron, os termos de repulsão de dois-elétrons. O método de Hückel é um “método de um-elétron” e os métodos baseados na aproximação ZDO<sup>4</sup> são “métodos de dois-elétrons”.

A aproximação ZDO consiste em desprezar as diferenciais

$$\chi_r^*(1)\chi_s(1)d\vec{r}_1 = 0, \quad \text{para } r \neq s, \quad (5.18)$$

de forma que as integrais de repulsão eletrônica apresentadas na equação 5.13 são reduzidas a

$$(rs|tu) = \delta_{rs}\delta_{tu}(rr|tt) \equiv \delta_{rs}\delta_{tu}\gamma_{rt} \quad (5.19)$$

onde  $\gamma_{rt} \equiv (rr|tt)$ . Portanto, este método ignora muitas, mas não todas, das integrais de repulsão de dois-elétrons. Em particular, todas as integrais de repulsão entre três e quatro-centros são ignoradas. As integrais  $\gamma_{rt}$  são tratadas como parâmetros empíricos. Daí surge o nome: métodos semi-empíricos.

<sup>4</sup>Zero Differential Overlap.

Dentre os métodos semi-empíricos que usam variações da aproximação ZDO estão o CNDO<sup>5</sup>, o INDO<sup>6</sup>, o MINDO<sup>7</sup> e PNDO<sup>8</sup>, que estão bem descritos no livro de Pople[87]. Estes métodos usam um conjunto de funções base de valência e, em muitos cálculos, reproduzem bem os resultados de cálculos *ab initio* nível SCF com base mínima (STO-3G), com bem menos esforços computacionais.

Neste trabalho utilizamos o método semi-empírico INDO tal qual implementado no programa ZINDO<sup>9</sup>[88]. A vantagem de utilizar este método em relação aos outros é que o ZINDO utiliza uma parametrização espectroscópica[89] que visa, principalmente, o estudo do espectro de absorção.

### 5.3 Benzeno Gasoso

O benzeno foi descoberto em 1825 por Michael Faraday. O nome benzeno foi dado por A. W. Hofman em 1845, e só em 1865 que August Kekulé propôs sua forma hexagonal. Com uma história rica e interessante, o benzeno tem um importante papel na química orgânica e na química teórica. Ao longo de todos estes anos, a estrutura eletrônica do benzeno tem sido objeto de grande interesse em estudos teóricos e experimentais. Grande parte destes estudos foram dirigidos a compreensão do seu espectro de absorção[90, 91, 92, 93].

O espectro de absorção do benzeno na região do ultra-violeta/visível é caracterizado por três bandas  ${}^1B_{2u}$ ,  ${}^1B_{1u}$  e  ${}^1E_{1u}$  ( $\pi - \pi^*$ ), onde a última é duplamente degenerada. Estas bandas são originadas através de excitações entre os estados HOMO-LUMO<sup>10</sup>  $e_{1g}(\pi) \rightarrow e_{2u}(\pi^*)$ , que são ambos duplamente degenerados. Devido a alta simetria do benzeno,  $D_{6h}$ , muitas transições do estado fundamental,  ${}^1A_{1g}$ , para os estados excitados são proibidas por dipolo elétrico. Das três bandas  ${}^1B_{2u}$ ,  ${}^1B_{1u}$  e  ${}^1E_{1u}$  ( $\pi - \pi^*$ ), embora a única permitida por dipolo elétrico seja a de mais alta energia  ${}^1E_{1u}$ , todas as três são observadas no espectro experimental. As transições proibidas  ${}^1B_{2u}$  e  ${}^1B_{1u}$  pegam intensidade da transição  ${}^1E_{1u}$  através dos modos vibracionais  $e_{2g}$  e  $e_{1g}$ , respectivamente[94]. Portanto, no espectro experimental as três bandas  ${}^1B_{2u}$ ,  ${}^1B_{1u}$  e

<sup>5</sup>Complete Neglect of Differential Overlap

<sup>6</sup>Intermediate Neglect of Differential Overlap

<sup>7</sup>Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

<sup>8</sup>Partial Neglect of Differential Overlap

<sup>9</sup>Programa desenvolvido por Zerner, que usa a aproximação INDO.

<sup>10</sup>HOMO = highest occupied molecular orbital, e LUMO = lowest unoccupied molecular orbital.

${}^1E_{1u}$  ( $\pi - \pi^*$ ) podem ser observadas claramente. Na tabela 5.1, mostramos os resultados experimentais[95, 96] para as energias das três bandas do espectro eletrônico de absorção do benzeno.

	${}^1B_{2u}$	${}^1B_{1u}$	${}^1E_{1u}$
Experimental	$38.08 \pm 0.02$	$48.60 \pm 0.03$	$55.40 \pm 0.03$
ZINDO	37.8	48.8	55.4

Tabela 5.1: A comparação das energias (em  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) experimentais[95, 96] e calculadas, em fase gasosa, para as três bandas do espectro eletrônico de absorção do benzeno na região do ultravioleta/visível.

No cálculo teórico, utilizamos a geometria de equilíbrio do benzeno em fase gasosa: simetria  $D_{6h}$  com  $r_{CC} = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $r_{CH} = 1.088 \text{ \AA}$  e todos os ângulos  $\Theta(C\hat{C}C) = \Theta(C\hat{C}H) = \Theta(H\hat{C}H) = 120^\circ$  (figura 5.2).

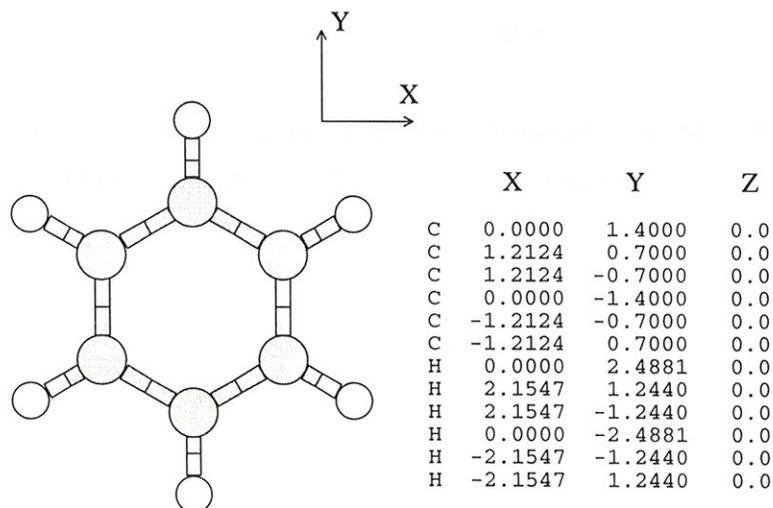


Figura 5.2: Geometria de equilíbrio do benzeno em fase gasosa: simetria  $D_{6h}$  com  $r_{CC} = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $r_{CH} = 1.088 \text{ \AA}$  e todos os ângulos  $\Theta(C\hat{C}C) = \Theta(C\hat{C}H) = \Theta(H\hat{C}H) = 120^\circ$ .

A distribuição de orbitais moleculares da molécula de benzeno calculada no nível SCF está mostrada na figura 5.3. Note que os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  são duplamente

degenerados. Fazendo um cálculo CIS(2x2), ou seja, incluindo excitações simples dos dois orbitais ocupados  $\pi$  para os dois orbitais virtuais  $\pi^*$ , obtemos as energias de transição para as bandas  ${}^1B_{2u}$ ,  ${}^1B_{1u}$  e  ${}^1E_{1u}$ . Estas energias estão mostradas na tabela 5.1. Como podemos observar os valores calculados para a energia de transição, das bandas  ${}^1B_{2u}$ ,  ${}^1B_{1u}$  e  ${}^1E_{1u}$  do benzeno em fase gasosa, estão em boa concordância com os resultados experimentais.

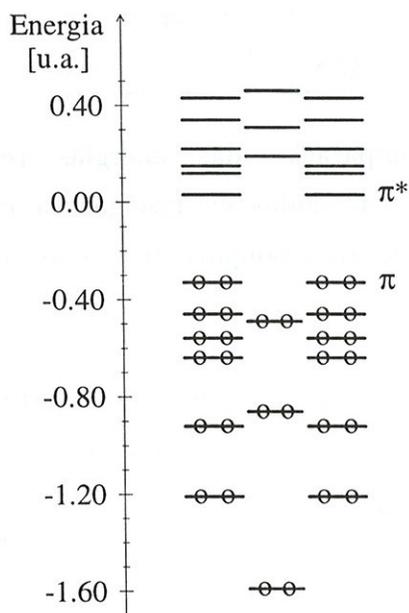


Figura 5.3: Distribuição dos orbitais moleculares da molécula de benzeno obtida no cálculo quântico com nível SCF utilizando o ZINDO.

# 6

## Efeito de Solvente e Solvatocromismo

*Neste capítulo, apresentaremos e discutiremos nossos resultados para o solvatocromismo do benzeno em água, em tetracloreto de carbono, em ciclohexano e do benzeno nas suas fases condensadas (líquida e sólida).*

## 6.1 Introdução

Para estudar o solvatocromismo, adotamos um procedimento dividido em três etapas:

1. Calcular o espectro de absorção da molécula de interesse na fase gasosa;
2. Simular a molécula de interesse rodeada pelo solvente, a fim de caracterizar o sistema em solução, ou em fase condensada; e
3. Calcular o espectro de absorção da molécula de interesse em solução, utilizando as configurações geradas durante a simulação.

Escolhemos o benzeno ( $C_6H_6$ ), como a molécula de interesse no cálculo do solvatocromismo em sua primeira banda de absorção, transição  $B_{2u}(\pi - \pi^*)$ . O benzeno foi escolhido devido a existência de grande quantidade de resultados experimentais para suas propriedades eletrônicas em fase gasosa, em fase condensada e em solução com vários solventes; também por ser o protótipo do grupo aromático que apresenta um importante papel nos processos químicos de proteínas; e principalmente por ser uma molécula com momento de dipolo permanente nulo, o que inviabiliza a utilização de modelos usuais de meio contínuo, como o campo de reação auto-consistente[9], para estudar os efeitos de solventes. Em particular, utilizamos os solventes: água ( $H_2O$ ), tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ), ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ) e o próprio benzeno nas fases líquida e sólida.

Devido as nossas limitações computacionais, realizamos mais cálculos nos sistemas menores. Por isto, neste capítulo apresentaremos nossos resultados na ordem do menor solvente para o maior. Portanto, nas seções seguintes teremos: benzeno em água, benzeno em tetracloreto de carbono e benzeno em ciclohexano. Por fim, também analisaremos e discutiremos benzeno em fase líquida e sólida. Desta forma, esperamos tornar nossa apresentação mais didática e clara.

Lembramos que todas as simulações apresentadas neste trabalho foram realizadas com o programa DICE[23] e que todos os cálculos quânticos foram realizados com o programa ZINDO[88].

## 6.2 Simulação Computacional

Em nossas simulações usamos o método Monte Carlo (MC) como descrito no capítulo 2. Usando o ensemble  $NVT$ , consideramos um sistema com uma molécula de benzeno rodeada por  $N - 1$  moléculas do solvente. O volume  $V$  é calculado com base na densidade do sistema e a temperatura usada é a temperatura ambiente  $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$  para todas as simulações. O raio de corte  $r_c$  usado em todas as simulações é a metade do comprimento da caixa  $r_c = L/2 = V^{1/3}/2$ . Na tabela 6.1, mostramos o número de moléculas  $N$ , o comprimento da caixa  $L$ , a densidade  $\rho$  e o raio de corte  $r_c$  utilizados em nossas simulações. Nesta tabela, também mostramos o número efetivo de moléculas que interagem dentro do raio de corte,  $N_{ef}$ .

Sistema	$N$	$L = V^{1/3}$	$\rho$	$r_c$	$N_{ef}$
$C_6H_6 + H_2O$	1+343	21.8449	0.9966	10.92	180
$C_6H_6 + CCl_4$	1+343	38.0964	1.5867	19.04	175
$C_6H_6 + C_6H_{12}$	1+124	28.1991	0.7785	14.10	65
$C_6H_6 + C_6H_6$	1+124	26.2234	0.8990	13.11	65

Tabela 6.1: Para cada sistema que simulamos, apresentamos o número de moléculas  $N$ , o comprimento da caixa cúbica  $L$  (em Å), a densidade  $\rho$  (em  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), o raio de corte  $r_c$  (em Å) e o número efetivo de moléculas que interagem dentro do raio de corte,  $N_{ef}$ .

É conhecido[97, 98, 99] que o meio não provoca mudança significativa na geometria de equilíbrio do benzeno no estado fundamental. Por isto, o modelo de molécula rígida é um bom modelo para descrever o solvatocromismo do benzeno. Em nossas simulações, todas as moléculas são rígidas, ou seja, elas podem transladar e rotacionar, porém não podem vibrar nem deformar, pois não possuem graus de liberdade interno. Para o benzeno, utilizamos a geometria de equilíbrio, já apresentada no capítulo anterior. Para a água, utilizamos a geometria com simetria  $C_{2v}$  com  $r_{OH} = 1.00\text{ Å}$  e ângulo  $\Theta(H\hat{O}H) = 109.47^\circ$  (figura 6.1).

Para o tetracloreto de carbono, utilizamos a geometria com simetria  $Td$  com  $r_{CCl} = 1.766\text{ Å}$  e todos os ângulos  $\Theta(Cl\hat{C}Cl) = 109.47^\circ$  (figura 6.2).

Para o ciclohexano, utilizamos as duas geometria, cis (simetria  $C_{2v}$ ) e trans (simetria  $C_{2h}$ ), com  $r_{CC} = 1.53\text{ Å}$ ,  $r_{CH} = 1.088\text{ Å}$  e os ângulos  $\Theta(CC\hat{C}C) = 112^\circ$ ,

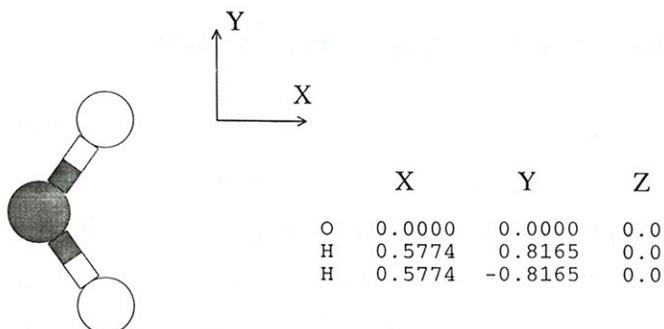


Figura 6.1: Geometria da água com simetria  $C_{2v}$  com  $r_{OH} = 1.00 \text{ \AA}$  e ângulo  $\Theta(H\hat{O}H) = 109.47^\circ$ .

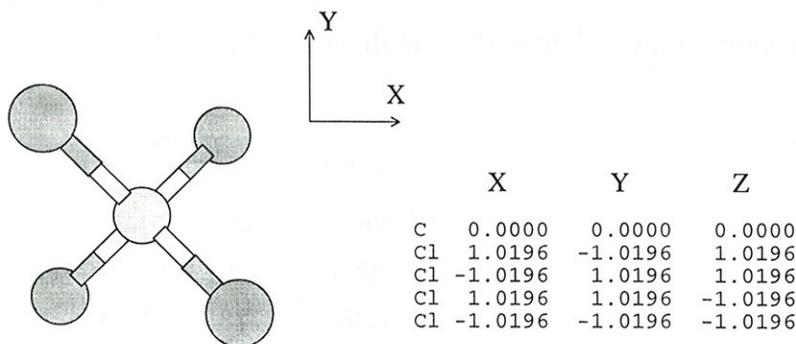


Figura 6.2: Geometria do tetracloreto de carbono com simetria  $Td$  com  $r_{Ccl} = 1.766 \text{ \AA}$  e todos os ângulo  $\Theta(Cl\hat{C}Cl) = 109.47^\circ$ .

$\Theta(H\hat{C}H) = 110.29^\circ$  e  $\Theta(H\hat{C}C) = 108.64^\circ$  (figuras 6.3 e 6.4).

Geramos a configuração inicial da simulação aleatoriamente. A molécula do soluto é posicionada na origem da caixa, enquanto que as moléculas de solvente são posicionadas aleatoriamente com orientações também aleatórias. Em geral, a energia desta configuração é muito alta e por isto utilizamos um processo que acelera a diminuição de energia. Nos 1000 primeiros passos da simulação só foram aceitas configurações que baixam a energia. Nos passos MC subsequentes, utilizamos a técnica de amostragem de Metropolis, como usual, descrita na seção 2.3.3. Em todas as simulações, cerca de 5000 passos MC foram gastos no processo de termalização e cerca de 50000 passos MC foram utilizados na simulação propriamente dita.

Utilizamos o potencial de interação entre as moléculas do tipo Lennard-Jones + Coulomb, como mostrado na equação 3.19. Os parâmetros  $\sigma$ ,  $\epsilon$  e  $q$  para as moléculas, que utilizamos neste trabalho, foram obtidos em publicações científicas. Nestas publicações, usualmente são discutidos os procedimentos utilizados no desenvolvimento dos potenciais e também são mostradas as concordâncias entre as propriedades termo-

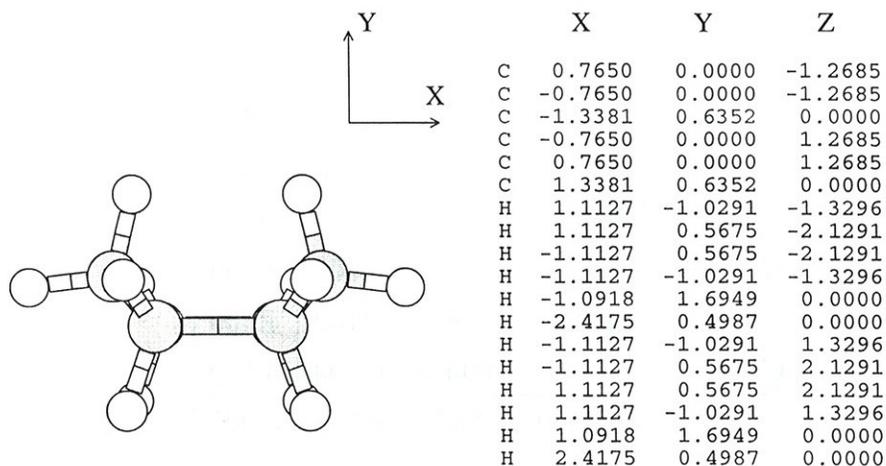


Figura 6.3: Geometria cis do ciclohexano (simetria  $C_{2v}$ ) com  $r_{CC} = 1.53$  Å,  $r_{CH} = 1.088$  Å e os ângulos  $\Theta(C\hat{C}C) = 112^\circ$ ,  $\Theta(H\hat{C}H) = 110.29^\circ$  e  $\Theta(H\hat{C}C) = 108.64^\circ$ . Esta geometria também é conhecida como *barco* ou *boat*.

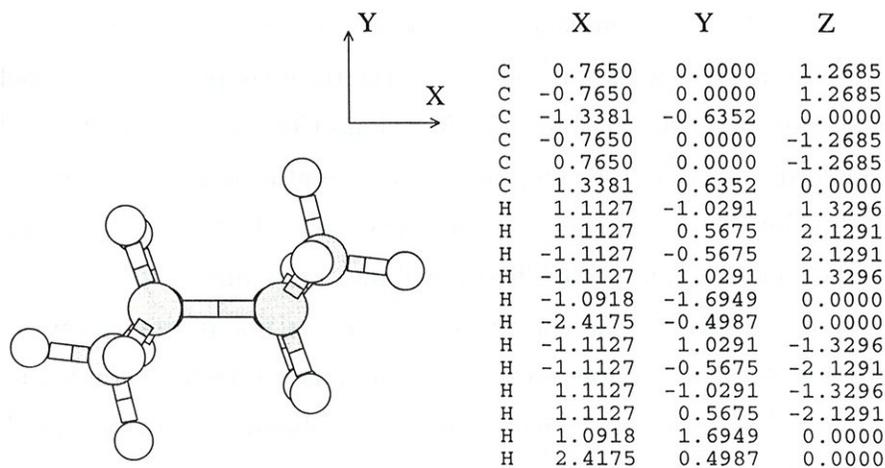


Figura 6.4: Geometria trans do ciclohexano (simetria  $C_{2h}$ ) com  $r_{CC} = 1.53$  Å,  $r_{CH} = 1.088$  Å e os ângulos  $\Theta(C\hat{C}C) = 112^\circ$ ,  $\Theta(H\hat{C}H) = 110.29^\circ$  e  $\Theta(H\hat{C}C) = 108.64^\circ$ . Esta geometria também é conhecida como *cadeira* ou *chair*.

dinâmicas (em geral, calor de vaporização e calor específico) e estruturais (em geral, RDF) calculadas nas simulações com o potencial proposto e os resultados experimentais. Na tabela 6.2, mostramos os potenciais utilizados.

Sítio	$q_i$	$\varepsilon_i$	$\sigma_i$
<i>C</i> de $C_6H_6$ [100]	0.000	0.110	3.750
<i>H</i>	0.000	0.000	0.000
<i>O</i> de $H_2O$ [101]	-0.820	0.150	3.175
<i>H</i>	0.410	0.000	0.000
<i>C</i> de $CCl_4$ [102]	0.000	0.102	4.600
<i>Cl</i>	0.000	0.203	3.500
<i>C</i> de $C_6H_{12}$ [100]	0.000	0.118	3.905
<i>H</i>	0.000	0.000	0.000

Tabela 6.2: Apresentamos os parâmetros  $q$  (em unidade de carga elementar  $e$ ),  $\varepsilon$  (em Kcal/mol) e  $\sigma$  (em Å), que utilizamos em nossas simulações. Estes valores foram obtidos na referências acima citadas.

Inicialmente, realizamos simulações dos sistemas homogêneos, a fim de reproduzir os resultados obtidos pelos autores, que sugeriram os potenciais (tabela 6.2). Simulamos os sistemas unicamente com as  $N - 1$  moléculas do solvente, utilizando os mesmos valores da densidade e temperatura apresentados na tabela 6.1. Nas simulações do tetracloreto de carbono, do ciclohexano e do benzeno, obtivemos os resultados da energia, do calor específico a volume constante e funções de distribuição radial de pares (RDF) em concordância com os resultados experimentais e teóricos[100, 101, 102]. Observe que para estes sistemas o termo coulombiano do potencial de interação é zero e por isto não aparecem problemas na simulação devido a existência das condições de contorno periódicas e ao tamanho finito do sistema. Já para a água, a situação é diferente. O termo coulombiano é diferente de zero e por isto alguns cuidados adicionais devem ser considerados. A primeira consideração é que a condição de contorno deve ser aplicada ao centro de massa da molécula. Caso a condição de contorno seja aplicada aos átomos individualmente, isto poderá provocar o aparecimento de forças externas artificiais que podem provocar um colapso no sistema. A segunda consideração é relacionada com o fato da força coulombiana ser

de longo alcance. O tamanho finito do sistema provoca uma perda não desprezível da energia, que pode ter efeitos indesejáveis na simulação. Para analisar este problema, fizemos várias simulações de água variando o tamanho do sistema e analisamos o comportamento da energia, do calor específico a volume constante e da RDF entre os átomos de oxigênio[103]. Na tabela 6.3, mostramos os valores médios obtidos em 20000 passos MC em simulações no ensemble  $NVT$ . Podemos observar como a energia por molécula e o calor específico variam com o tamanho do sistema. Considerando as flutuações destas grandezas, notamos que a correção devido ao tamanho do sistema é desprezível para sistemas com mais de 125 moléculas. Lembre que a flutuação do calor específico é bem maior que a da energia (discutido na seção 4.2.1). Na tabela 6.3, também mostramos os valores experimentais[100] e os valores obtidos por Jorgensen[100] através de uma simulação MC no ensemble  $NPT$ , onde a correção de longo alcance do termo coulombiano do potencial é incluída pela soma de Ewald.

$N$	$E/N$	$C_v$
27	-11.94	15.7
64	-10.53	13.8
125	-9.84	24.6
216	-9.79	19.4
343	-9.75	24.7
125†	-10.18	21.7
Exp.	-9.92	17.8

Tabela 6.3: Mostramos as energias por molécula (em Kcal/mol) e o calor específico a volume constante (em cal/mol K) calculadas em simulações MC com diferentes números de moléculas  $N$ . Comparamos estes valores com os valores experimentais[101]. (†) Valores obtidos por Jorgensen [101] em simulação no ensemble  $NPT$ , incluindo correção de longo alcance do termo coulombiano do potencial através da soma de Ewald.

Na figura 6.5, mostramos as RDF entre os oxigênios da água,  $G_{OO}(r)$ . Estas função são exibidas até o raio de corte  $r_c$ . Nelas, observamos que para sistemas pequenos, a  $G_{OO}(r)$  diverge no  $r_c$ , o que caracteriza um comportamento anômalo nesta região. Só a partir de 216 moléculas que a  $G_{OO}(r)$  apresenta um comporta-

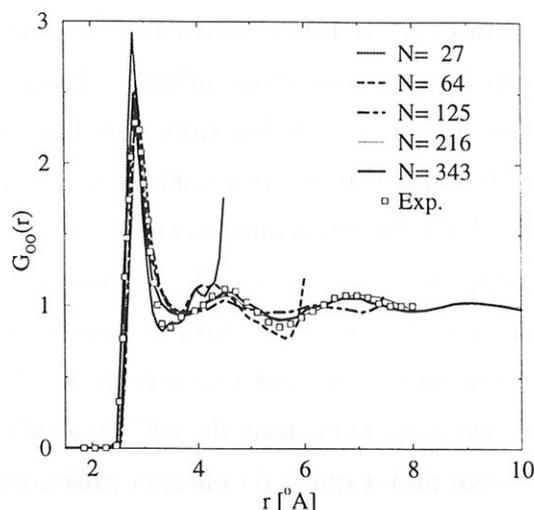


Figura 6.5: Função de distribuição radial de pares entre os oxigênios da água,  $G_{OO}(r)$ , calculada na simulação MC de água líquida no ensemble  $NVT$  para diferentes valores de  $N$ . Em todas,  $T = 25^{\circ}C$ ,  $\rho = 0.9966 \text{ g/cm}^3$  e potencial de interação mostrado na tabela 6.2. Também mostramos a curva experimental obtida através de difração de raio-X[104].

mento semelhante à curva experimental[104]. Portanto acreditamos que o problema de sistemas finitos é contornável, mesmo para sistemas descritos por potencial coulombiano, desde que o número  $N$  de moléculas utilizado na simulação seja grande o suficiente para que a correção de longo alcance do potencial seja desprezível e a RDF não apresente comportamentos anômalos. Então optamos por utilizar 343 moléculas nas simulações que envolvam a água e desprezar as correções de longo alcance devido ao termo coulombiano do potencial.

### 6.3 Resultados

Nas subseções seguintes discutiremos os aspectos configuracionais dos sistemas que estudamos, como são formadas as camadas de solvatação, como a molécula de solvente mais próximo do soluto posiciona-se e orienta-se e como o molécula de soluto interage efetivamente com as moléculas do solvente. Além disto, apresentaremos os deslocamentos calculados para a primeira banda de transição  $B_{2u}$  do benzeno devido a presença dos diferentes solventes e utilizando vários métodos estatísticos para obter o valor do solvatocromismo. Considerando o solvatocromismo calculado

para diferentes sistemas e utilizando vários métodos, discutiremos na próxima seção os aspectos fenomenológicos de nossos estudos.

### 6.3.1 Benzeno em Água

Este sistema, além de servir ao nosso interesse de estudar o solvatocromismo, é por si só bastante interessante. Ele apresenta simultaneamente interação específica, conhecida como ponte de hidrogênio, e interação hidrofóbica que aparece na mistura de solutos apolares em água[105, 108]. Estas interações são de extremo interesse em uma ampla variedade de processos como por exemplo os processos biológicos. Outro aspecto, que nos motiva no estudo deste sistema, é a discussão que existe sobre suas estruturas em aglomerados[106, 107].

No estudo de benzeno em água, utilizamos as condições da simulação mostradas na tabela 6.1, os parâmetros do potencial mostrados na tabela 6.2 e as geometrias do benzeno e água mostradas nas figuras 5.2 e 6.1, respectivamente.

Inicialmente, calculamos as propriedades termodinâmicas e as propriedades estruturais como médias sobre 20000 passos MC. Como esperado, as propriedades termodinâmicas apresentam pequenas diferenças quando comparadas as propriedades da água pura. Quanto as propriedades estruturais, calculamos as RDF, ou  $G_{XY}(r)$ <sup>1</sup>, entre os átomos de carbono  $C$  e hidrogênio  $H$  do benzeno (soluto) e os átomos de oxigênio  $O$  e hidrogênio  $H$  da água (solvente). Mostramos na figura 6.6 as quatro RDF,  $G_{CO}(r)$ ,  $G_{CH}(r)$ ,  $G_{HO}(r)$  e  $G_{HH}(r)$ , calculadas na simulação de 1  $C_6H_6$  imerso em 343 moléculas de  $H_2O$ . Podemos observar que, de uma forma geral, os picos são largos (como exemplo podemos citar o primeiro pico da  $G_{CO}(r)$  que vai de 2.8 a 5.3 Å). Isto é uma consequência das RDF serem médias sobre os 6 carbonos ou os 6 hidrogênios do benzeno.

Integrando  $G_{XY}(r)$  numa casca esférica, podemos analisar como o número de molécula do solvente se distribui radialmente em relação a molécula do soluto

$$N_s(r) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^r G_{XY}(r) r^2 dr. \quad (6.1)$$

O número de moléculas que resulta da integração do primeiro pico é conhecido como número de coordenação e é, em geral, utilizado para definir a primeira camada de solvatação. Neste trabalho, utilizamos a nomenclatura de primeira, segunda e terceira

<sup>1</sup>Nesta notação  $G_{XY}(r)$ , o primeiro sub-índice,  $X$ , se refere aos átomos do soluto, enquanto que o segundo sub-índice,  $Y$ , se refere aos átomos do solvente.

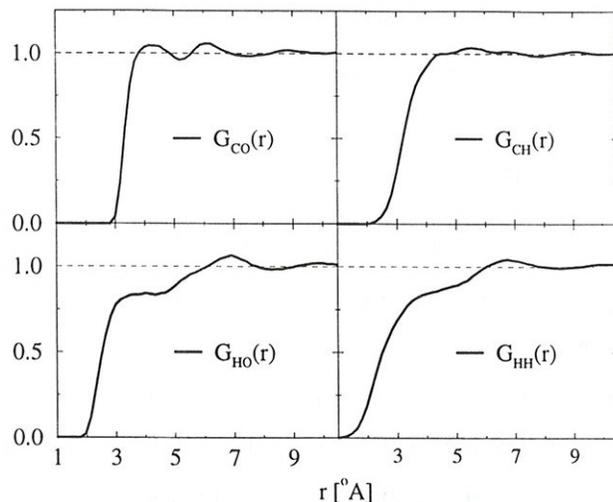


Figura 6.6: Funções de distribuição radial de pares entre os átomos do benzeno e os átomos das águas,  $G_{CO}(r)$ ,  $G_{CH}(r)$ ,  $G_{HO}(r)$  e  $G_{HH}(r)$ , calculadas na simulação de benzeno em água.

camadas de solvatação associada as integrações do primeiro, segunda e terceiro picos da  $G_{XY}(r)$ , respectivamente. Neste sistema, benzeno em água, temos que integrando a  $G_{CO}(r)$  no primeiro pico (de 2.8 a 5.3 Å com máximo em 4.4 Å) encontramos 18 moléculas de água e no segundo pico (de 5.3 a 7.7 Å) encontramos 44 moléculas de água. Portanto a primeira camada de solvatação é composta por 18 moléculas de água e a segunda por 44. Dando um total de 62 molécula de água na primeira e segunda camadas de solvatação.

Através das RDF podemos analisar o potencial efetivo com que os átomos, ou moléculas, interagem. Este potencial efetivo é provocado pelo campo médio de forças induzidas pelo solvente e é definido como o trabalho requerido para trazer dois átomos, ou moléculas, de uma separação infinita até a distância  $r$ [109]. Em um ensemble com volume constante, como usado aqui, isto é a energia livre de Helmholtz. A magnitude do potencial efetivo dita a probabilidade de encontrar dois átomos,  $X$  e  $Y$  a uma distância  $r$  e a distribuição de distâncias é obtida através da RDF,  $G_{XY}(r)$ , calculada na simulação. Portanto o potencial efetivo,  $U_{ef}$ , é dado por[109, 110, 111]

$$U_{ef}(r) = -kT \ln (G_{XY}(r)). \quad (6.2)$$

Na figura 6.7, mostramos o potencial efetivo entre os átomos de carbono do benzeno e oxigênio das águas. Este  $U_{ef}(r)$  foi calculado usando a equação 6.2. Nesta figura, também mostramos o potencial de interação,  $U(r)$  destes átomos, utilizado

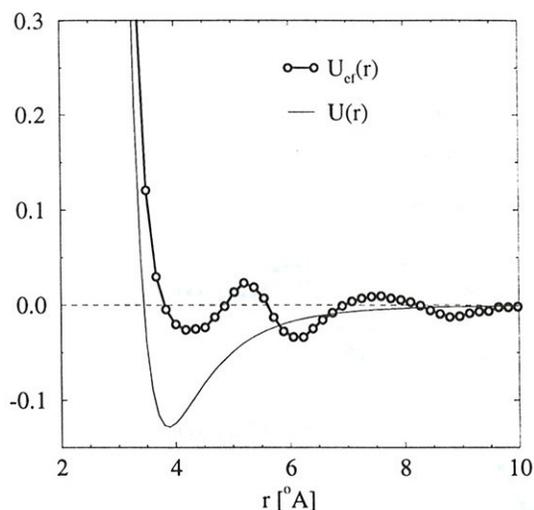


Figura 6.7: O potencial efetivo,  $U_{ef}(r)$  (equação 6.2) entre os carbonos do benzeno e os oxigênios das águas comparado ao potencial de interação,  $U(r)$  destes átomos (equação 3.19).

na simulação (equação 3.19 e parâmetros da tabela 6.2). Como podemos observar, o potencial efetivo que obtemos ao final da simulação é muito mais raso que o potencial de interação que utilizamos durante a simulação. Causando, assim, uma menor interação efetiva entre as moléculas de água e a molécula de benzeno, que pode ser interpretado como o primeiro sinal do efeito hidrofóbico que é conhecido em mistura de líquidos apolar e polar, como benzeno e água. Uma exposição detalhada dos nossos estudos da hidrofobia do benzeno em água está apresentada em uma contribuição separada[112].

Para analisar o potencial efetivo entre as moléculas de benzeno e água, podemos utilizar a RDF calculada para os centro de massa das moléculas,  $G_{CM-CM}(r)$ , na equação 6.2. Na figura 6.8, mostramos a  $G_{CM-CM}(r)$ . Em forma de histograma representamos a distribuição da primeira vizinhança do benzeno que mostra que a distância entre os centros de massa da molécula de benzeno e a molécula de água mais próxima varia entre 3.2 e 4.3 Å com pico em 3.6 Å. A dependência angular entre o benzeno e a molécula de água mais próxima está mostrada na figura 6.9. Calculamos dois ângulos:  $\theta(\mathbf{n}_b \cdot \mathbf{n}_a)$  que é o ângulo entre o vetor normal ao plano do benzeno,  $\mathbf{n}_b$  e o vetor normal ao plano da água,  $\mathbf{n}_a$ ; e  $\theta(\mathbf{n}_b \cdot OH)$  que é o ângulo entre o vetor normal ao plano do benzeno e o vetor que aponta na direção da ligação  $OH$ . Na figura 6.9, observamos que não existe orientação privilegiada entre o benzeno e a água mais próxima, ou seja, existe uma uniformidade na distribuição de  $\theta(\mathbf{n}_b \cdot \mathbf{n}_a)$ . Entretanto,

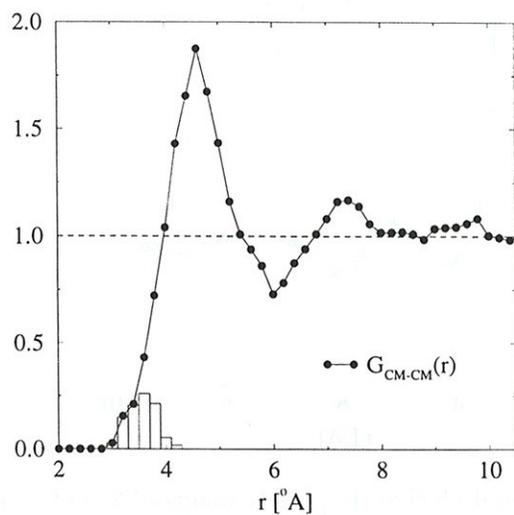


Figura 6.8: Função de distribuição radial de pares entre os centros de massa do benzeno e das águas,  $G_{CM-CM}(r)$ . Em forma de histograma, mostramos a RDF dos centros de massa do benzeno e da molécula de água mais próxima.

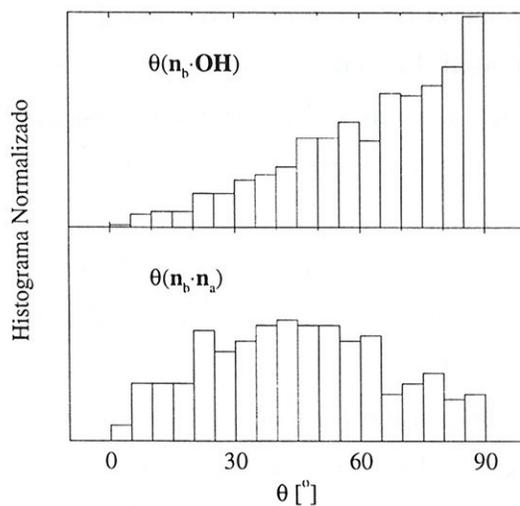


Figura 6.9: A distribuição angular entre o vetor normal do benzeno,  $\mathbf{n}_b$ , e o vetor normal da molécula de água mais próxima,  $\mathbf{n}_a$ , (figura abaixo); e entre  $\mathbf{n}_b$  e as ligações  $OH$  da molécula de água mais próxima (figura acima).

observamos um pico na distribuição de  $\theta(\mathbf{n}_b \cdot OH)$  em torno de  $90^\circ$ , o que indica que uma das ligações  $OH$  da água se posiciona paralelamente ao plano do benzeno. Este fato está de acordo com as configurações encontradas para aglomerados de benzeno e água ( $C_6H_6 - (H_2O)_n$  para  $n > 1$ )[113]. O aglomerado  $C_6H_6 - H_2O$ , apresenta uma configuração diferente. As duas ligações  $OH$  apontam para o benzeno e fazem fracas pontes de hidrogênio com a nuvem eletrônica  $\pi$  do benzeno[106]. Acreditamos ser razoável que nosso resultado para o sistema líquido seja mais próximo dos aglomerados  $C_6H_6 - (H_2O)_n$  para  $n > 1$  do que do aglomerado  $C_6H_6 - H_2O$ . Essencialmente porque no caso  $n > 1$  ocorrem pontes de hidrogênio entre as moléculas de água.

Após a simulação computacional do benzeno em água, selecionamos 100 configurações separadas por 200 passos MC. Cada configuração é composta por 1 molécula de benzeno rodeada por 343 moléculas de água. Como não é possível realizar cálculos quânticos em sistemas deste tamanho, analisamos sistematicamente como reduzir o número de moléculas de solvente,  $N_s$ , incluídas no cálculo quântico. Um outro fator, que é decisivo na viabilidade do cálculo quântico, é a quantidade de configurações incluídas no CI/S. Por isto, optamos por utilizar a menor quantidade de configurações possíveis que ainda descrevam a transição  $B_{2u}$  do benzeno e a influência do solvente. No capítulo anterior, vimos que um CI/S(2x2) é suficiente para descrever a transição  $B_{2u}$  em fase gasosa. No caso de benzeno em água, calculamos a distribuição dos orbitais moleculares da supermolécula  $C_6H_6 + H_2O$  e observamos que os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  são os orbitais mais altos ocupados (HOMO) e os mais baixos desocupados (LUMO), respectivamente, como mostramos na figura 6.10. Independentemente da quantidade de moléculas de água que colocamos no cálculo, os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  permanecem como HOMO e LUMO. Daí optamos por fazer cálculos com CI/S(2x2). É importante saber, que para algumas configurações, nós também fizemos cálculos com CI/S maiores, como (10x10), (20x20) e (30x30), e não encontramos mudanças significativas nos valores calculados e nenhuma mudança em nossas conclusões.

Inicialmente ordenamos as coordenadas das configurações, obtidas durante a simulação, com respeito a distância dos centros de massa das moléculas de água ao da molécula de benzeno. Desta forma, a supermolécula  $C_6H_6 + N_s(H_2O)$  é formada por uma molécula de benzeno e  $N_s$  moléculas de água, onde o centro do benzeno está na origem de coordenadas e as moléculas de água são as  $N_s$  moléculas mais próximas. Fazendo cálculos CI/S(2x2) em supermoléculas com diferentes  $N_s$ , observamos que a energia da transição da banda  $B_{2u}$  converge após incluirmos a primeira camada de

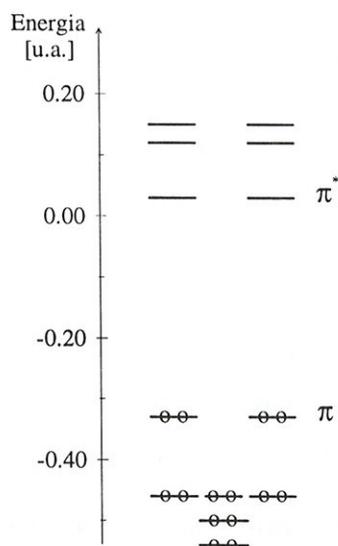


Figura 6.10: A distribuição dos orbitais moleculares da supermolécula  $C_6H_6 + H_2O$  obtida no cálculo quântico com nível SCF.

solvatação (18 moléculas de água). Na figura 6.11, ilustramos este comportamento para duas configurações. Este comportamento também foi observado para todas as configurações que analisamos e não é mostrado aqui por simplificação.

Baseados na informação de que a energia de transição da banda  $B_{2u}$  converge após a inclusão da primeira camada de solvatação, ou seja, de 18 moléculas de água, fizemos cálculos para 100 supermoléculas  $C_6H_6 + 18(H_2O)$  obtidas das 100 configurações selecionadas na simulação MC. O cálculo quântico em cada supermolécula gera uma energia de transição da banda  $B_{2u}$ . Subtraindo esta energia da energia de transição calculada para o benzeno gasoso (tabela 5.1) obtemos o deslocamento da banda  $B_{2u}$  devido a presença do solvente, ou seja, o solvatocromismo de cada supermolécula. Na figura 6.12, mostramos o solvatocromismo de cada supermolécula,  $\Delta E$ , o valor médio do solvatocromismo,  $\langle \Delta E \rangle$  e a comparação com o resultado experimental,  $\Delta E_{exp}$  do solvatocromismo da banda  $B_{2u}$  do benzeno em água. Como cada supermolécula apresenta um solvatocromismo diferente, é necessário fazer uma média sobre todas as configurações calculadas, ou seja, uma média sobre o ensemble para obter o solvatocromismo final. Observamos a boa concordância entre o nosso resultado calculado  $\langle \Delta E \rangle = -122 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$  e o resultado experimental  $\Delta E_{exp} = -143 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  obtido por Bayliss e co-autores[114].

Considerando as 20000 configurações que geramos na simulação de benzeno em água, a escolha de 100 configurações para fazer os cálculos quânticos foi arbitrária. A

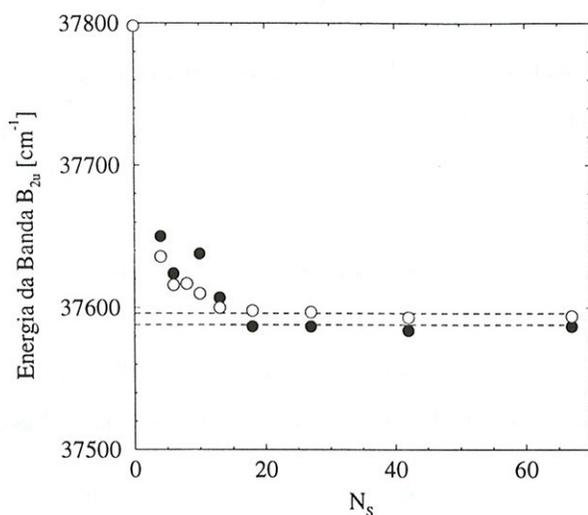


Figura 6.11: Variação da energia da transição da banda  $B_{2u}$  com relação ao número de moléculas de água,  $N_s$ , incluídas no cálculo quântico. Por simplificação, só é mostrado o comportamento de duas configurações diferentes. Observe a convergência da energia a partir de 18 moléculas de água. As 18 moléculas de água formam a primeira camada de solvatação.

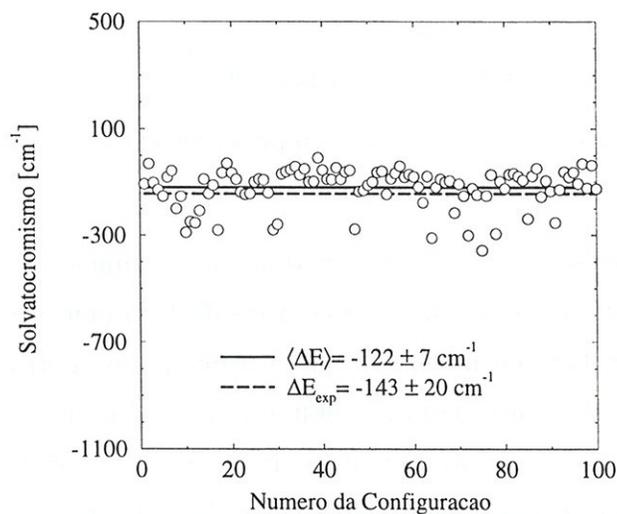


Figura 6.12: Os deslocamentos da banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno em água para 100 supermoléculas. Cada supermolécula é formada por 1 benzeno e 18 moléculas de água. A linha sólida é o valor médio dos deslocamentos obtidos para todas as supermoléculas e a linha tracejada é o valor experimental[114].

fim de encontrar uma forma sistemática de selecionar a menor quantidade de configurações, que ainda representam uma boa média, analisamos o quão correlacionadas são as configurações geradas na simulação. Esta análise se deu através do cálculo da ineficiência estatística,  $s$  (equação 2.43) e o tempo de correlação,  $\tau$  (equações 2.34 e 2.36). Para calcularmos  $s$  e  $\tau$ , as 20000 configurações, ou passos MC, não foram suficientes, por isto estendemos a simulação para 40000 passos MC. Na figura 6.13, mostramos  $S(t_b)$  e  $C(t)$  calculados para a simulação de benzeno em água com 40000 passos MC. Desta figura, obtemos que  $s = 800 \pm 100$  e  $\tau = 783$ , donde concluímos que são necessários cerca de 800 passos MC para que as configuração geradas na simulação fiquem descorrelacionadas. Portanto, usando este critério, das 20000 confi-

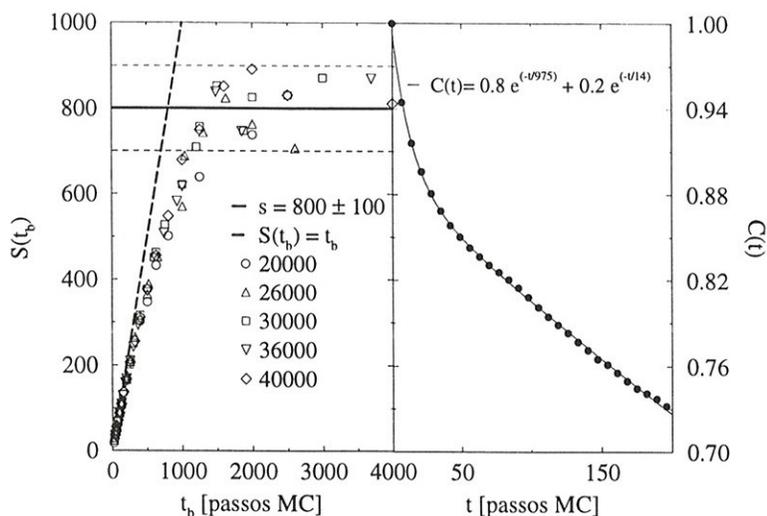


Figura 6.13: A ineficiência estatística e o tempo de correlação calculados na simulação de benzeno em água.

gurações que geramos na simulação de benzeno em água, escolhemos 25 configurações separadas por 800 passos MC e calculamos a média do deslocamento da energia da transição  $B_{2u}$  para obter o solvatocromismo. Como a primeira configuração pode ser qualquer uma, escolhemos 4 conjuntos com 25 configurações diferentes separadas por 800 passos MC. O conjunto 1 é composto pelas configurações: 1, 801, 1601, 2401,  $\dots$ . O conjunto 2 é composto pelas configurações: 201, 1001, 1801,  $\dots$ . O conjunto 3 é composto pelas configurações: 401, 1201, 2001,  $\dots$  e o conjunto 4 por: 601, 1401, 2201,  $\dots$ . Na tabela 6.4, mostramos os valores obtidos nas médias dos quatro conjuntos. Como podemos observar os valores estão de acordo com o valor obtido na média das 100 configurações  $\langle \Delta E \rangle = -122 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ . Daí concluímos que dentro de um conjunto de configurações que descrevem as propriedades termodinâmicas e estru-

Conjunto	$\langle \Delta E \rangle$
1	$-124 \pm 14$
2	$-120 \pm 14$
3	$-114 \pm 14$
4	$-131 \pm 14$

Tabela 6.4: O deslocamento calculado para a primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno em água (em  $\text{cm}^{-1}$ ). O valor mostrado foi calculado como média sobre 25 configurações descorrelacionadas -  $C_6H_6 + 18(H_2O)$ . Em todos os conjuntos, as configurações são separadas por 800 passos MC e a diferença entre os conjuntos é a escolha da primeira configuração, ou seja, o conjunto 1 é composto pelas configurações: 1, 801, 1601, 2401,  $\dots$ ; o conjunto 2: 201, 1001, 1801,  $\dots$ ; o conjunto 3: 401, 1201, 2001,  $\dots$ ; e o conjunto 4: 601, 1401, 2201,  $\dots$ .

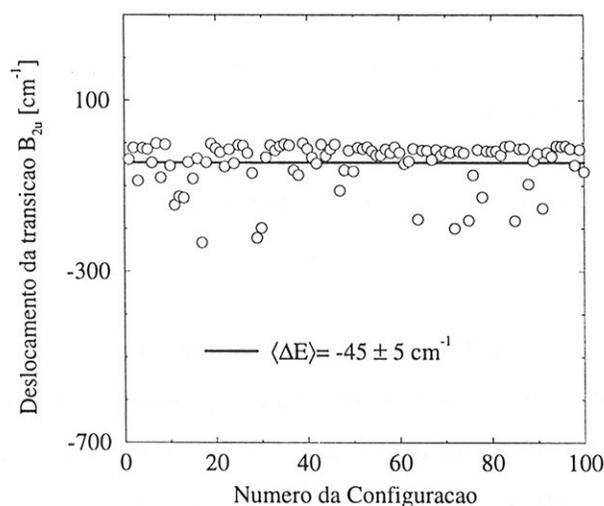


Figura 6.14: Valor do deslocamento da primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno na presença de uma molécula de água. A linha sólida é o valor médio do deslocamento obtido para 100 configurações diferentes.

turais do sistemas, podemos escolher só as configurações descorrelacionadas e ainda assim obter uma boa representação média do sistema. Esta conclusão é de grande importância neste tipo de estudo, pois fazer cálculos quânticos em configurações correlacionadas significa gasto de tempo sem ganho de informação. Esta análise foi aceita para publicação[115].

Além de calcularmos o solvatocromismo do benzeno em água, analisamos a influência da primeira vizinhança do benzeno, ou seja, da molécula de água mais próxima, no solvatocromismo. Na figura 6.14, mostramos o deslocamento da energia da transição  $B_{2u}$  provocado pela presença da molécula de água mais próxima. Cada

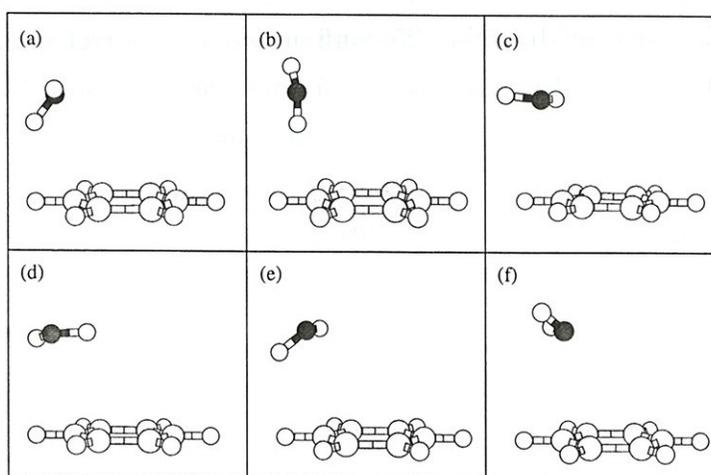


Figura 6.15: Ilustração das 6 supermoléculas que apresentaram o maior deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno em água. Em (a),  $\Delta E = -232 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 3.54 \text{ \AA}$ . Em (b),  $\Delta E = -221 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 3.58 \text{ \AA}$ . Em (c),  $\Delta E = -199 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 3.59 \text{ \AA}$ . Em (d),  $\Delta E = -198 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 3.60 \text{ \AA}$ . Em (e),  $\Delta E = -181 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 3.47 \text{ \AA}$ . Em (f),  $\Delta E = -180 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 3.63 \text{ \AA}$ .

supermolécula é  $C_6H_6 + H_2O$  e o valor médio do deslocamento é  $\langle \Delta E \rangle = -45 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Podemos observar que muitas supermoléculas apresentam um deslocamento aproximadamente zero e algumas outras apresentam deslocamentos bem pronunciados em torno de  $-200 \text{ cm}^{-1}$ . Nas figuras 6.15 e 6.16, ilustramos as 6 supermoléculas que apresentam os maiores e menores deslocamentos, respectivamente. Notamos que as supermoléculas que apresentam os maiores deslocamentos têm distâncias entre os centros de massa da ordem de  $3.6 \text{ \AA}$  e o oxigênio posiciona-se, em geral, sobre uma ligação  $CH$  do benzeno podendo estar mais próximo do  $C$  ou do  $H$  em diferentes

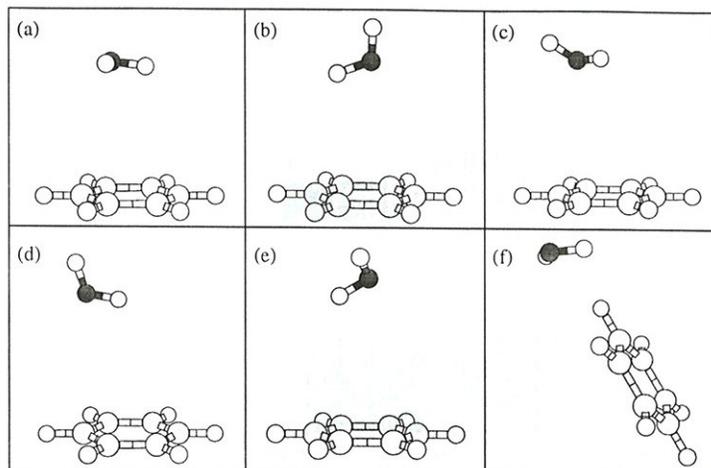


Figura 6.16: Ilustração das 6 supermoléculas que apresentaram o menor deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno em água. Em (a),  $\Delta E = -3 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 3.92 \text{ \AA}$ . Em (b),  $\Delta E = -3 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 3.85 \text{ \AA}$ . Em (c),  $\Delta E = -2 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.17 \text{ \AA}$ . Em (d),  $\Delta E = -1 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.34 \text{ \AA}$ . Em (e),  $\Delta E = -1 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.38 \text{ \AA}$ . Em (f),  $\Delta E = 0 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.56 \text{ \AA}$ .

configurações (ver figura 6.15). Já as supermoléculas que apresentam os menores deslocamentos têm distâncias entre os centros de massa da ordem de  $4.3 \text{ \AA}$  e o oxigênio posiciona-se, em geral, sobre o centro do anel do benzeno ou ao lado do benzeno (ver figura 6.16).

Na figura 6.17, apresentamos as energias da transição  $B_{2u}$  com suas respectivas intensidades calculadas para as 100 supermoléculas geradas na simulação (acima as supermoléculas são  $C_6H_6 + H_2O$  e abaixo  $C_6H_6 + 18(H_2O)$ ).

É interessante observar que as transições de supermoléculas diferentes apresentam diferentes intensidades,  $f$ . Portanto também consideramos uma forma alternativa de calcular o solvatocromismo, que é através da média ponderada do deslocamento,  $\langle \Delta E \rangle_f$ :

$$\langle \Delta E \rangle_f = \frac{1}{l} \frac{\sum_i \Delta E_i f_i}{\sum_i f_i}, \quad (6.3)$$

onde o fator de ponderação é dado pela intensidade da transição,  $l$  é o número de configurações calculadas,  $\Delta E_i$  é o deslocamento da transição de uma configuração e  $f_i$  é a intensidade da transição (ou mais precisamente,  $f$  é a força do oscilador, que é proporcional a intensidade de transição). Observamos na tabela 6.5 que no caso de benzeno em água, o solvatocromismo calculado das duas formas: média e

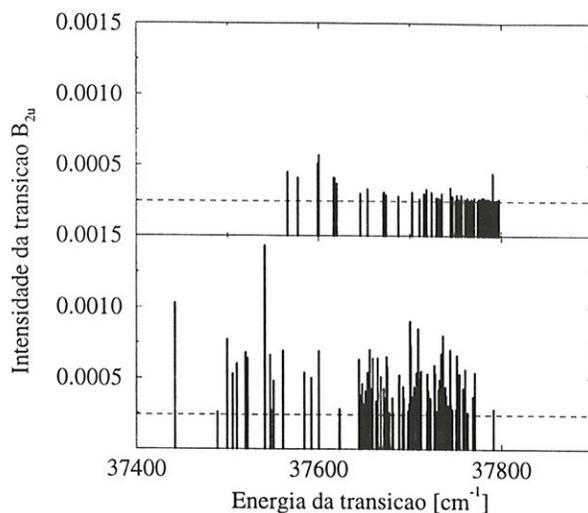


Figura 6.17: As energias da transição  $B_{2u}$  para 100 configurações diferentes de benzeno em água:  $C_6H_6 + H_2O$  (acima) e  $C_6H_6 + 18(H_2O)$  (abaixo). Em cada energia de transição foi somado 0.00025 na intensidade para facilitar a visualização das transições que têm intensidade zero ou aproximadamente zero.

média ponderada, são equivalentes. Já a contribuição da primeira vizinhança para o solvatocromismo, parece ter uma dependência acentuada com a forma com que a média é calculada.

Supermolécula	$\langle \Delta E \rangle$	$\langle \Delta E \rangle_f$	$\Delta E_{exp}$
$C_6H_6 + H_2O$	$-45 \pm 5$	-132	
$C_6H_6 + 18(H_2O)$	$-122 \pm 7$	-127	$-143 \pm 20$

Tabela 6.5: O solvatocromismo para a primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno em água (em  $cm^{-1}$ ), calculado de duas formas diferentes: média dos deslocamentos,  $\langle \Delta E \rangle$  e média ponderada dos deslocamentos,  $\langle \Delta E \rangle_f$ , onde o fator de ponderação é a intensidade,  $f$ , de cada transição. Também é mostrado o solvatocromismo devido a presença da primeira vizinhança, ou seja, da água mais próxima.

### 6.3.2 Benzeno em Tetracloreto de Carbono

Este sistema é particularmente interessante no estudo do solvatocromismo, por ser formado com moléculas que não possuem momento de dipolo permanente. Por isto, não pode ser estudado por modelos usuais de meio contínuo, como o campo de reação auto-consistente[9]. Neste sistema, como as interações entre dipolos permanente e permanente-induzido são nulas, resta a interação de dispersão (entre dipolos induzido-induzido) como a interação mais forte (ver seção 3.2). Portanto, um outro aspecto, que nos motiva no estudo deste sistema, é que a tentativa de compreender a contribuição da interação de dispersão.

No estudo de benzeno em  $CCl_4$ , utilizamos as condições da simulação mostradas na tabela 6.1, os parâmetros do potencial mostrados na tabela 6.2 e as geometrias do benzeno e  $CCl_4$  mostradas nas figuras 5.2 e 6.2, respectivamente.

Inicialmente, calculamos as propriedades termodinâmicas e as propriedades estruturais como médias sobre 25000 passos MC. Como esperado, as propriedades termodinâmicas apresentam pequenas diferenças quando comparadas as proprieda-

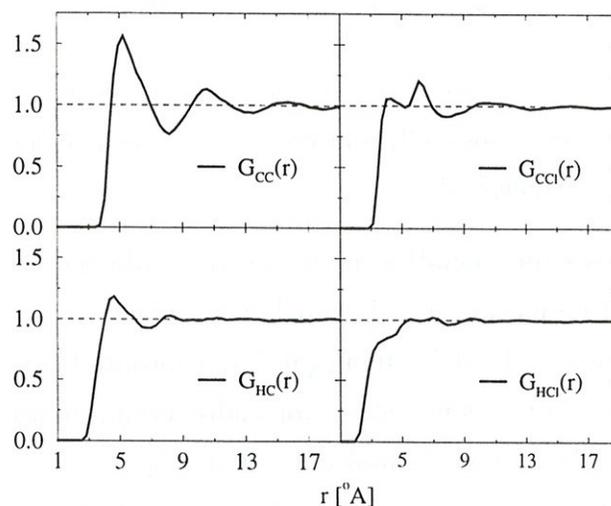


Figura 6.18: Funções de distribuição radial de pares entre os átomos do benzeno e os átomos dos  $CCl_4$ ,  $G_{CC}(r)$ ,  $G_{CCl}(r)$ ,  $G_{HC}(r)$  e  $G_{HCl}(r)$ , calculadas na simulação de benzeno em  $CCl_4$ .

des do  $CCl_4$  puro. Quanto as propriedades estruturais, calculamos as RDF entre os átomos de carbono  $C$  e hidrogênio  $H$  do benzeno (soluto) e os átomos de carbono  $C$  e cloro  $Cl$  do  $CCl_4$  (solvente). Mostramos na figura 6.18 as quatro RDF,

$G_{CC}(r)$ ,  $G_{CCl}(r)$ ,  $G_{HC}(r)$  e  $G_{HCl}(r)$ , calculadas na simulação de 1  $C_6H_6$  imerso em 343 moléculas de  $CCl_4$ .

Integrando a  $G_{CC}(r)$  no primeiro pico (de 3.7 a 8.2 Å com máximo em 5.2 Å) encontramos 14 moléculas de  $CCl_4$ . Portanto a primeira camada de solvatação do benzeno em  $CCl_4$  é composta por 14 moléculas de  $CCl_4$ .

Na figura 6.19, mostramos o potencial efetivo entre os átomos de carbono do benzeno e carbono dos  $CCl_4$ . Este  $U_{ef}(r)$  foi calculado usando a equação 6.2. Nesta

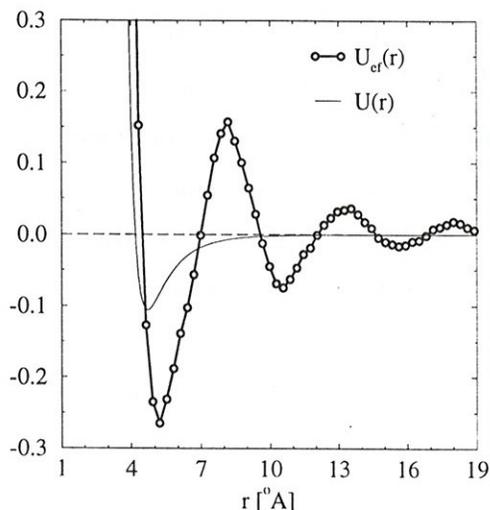


Figura 6.19: O potencial efetivo,  $U_{ef}(r)$  (equação 6.2) entre os carbonos do benzeno e os carbonos dos  $CCl_4$  comparado ao potencial de interação,  $U(r)$  destes átomos (equação 3.19).

figura, também mostramos o potencial de interação,  $U(r)$  destes átomos, utilizado na simulação (equação 3.19 e parâmetros da tabela 6.2). Como podemos observar, o potencial efetivo que obtemos ao final da simulação é mais profundo que o potencial de interação que utilizamos durante a simulação, causando, assim, uma maior interação efetiva entre a molécula de benzeno e as moléculas de  $CCl_4$ .

Na figura 6.20, mostramos a  $G_{CM-CM}(r)$ . Em forma de histograma representamos a distribuição da primeira vizinhança do benzeno que mostra que a distância entre os centros de massa da molécula de benzeno e a molécula de  $CCl_4$  mais próxima varia entre 4.0 e 5.2 Å com pico em 4.8 Å. A dependência angular entre o benzeno e a molécula de  $CCl_4$  mais próxima está mostrada na figura 6.21. Calculamos o ângulo entre o vetor normal ao plano do benzeno e o vetor que aponta na direção de uma ligação  $CCl$ . Na figura 6.21, observamos que existem duas orientações privilegiadas entre o benzeno e o  $CCl_4$  mais próximo, ou seja, existem dois picos em  $\sim 120^\circ$  e  $\sim 60^\circ$ .

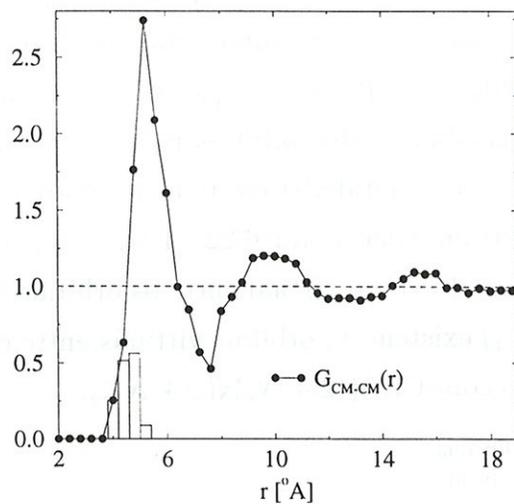


Figura 6.20: Função de distribuição radial de pares entre os centros de massa do benzeno e dos  $CCl_4$ ,  $G_{CM-CM}(r)$ . Em forma de histograma, mostramos a RDF dos centros de massa do benzeno e da molécula de  $CCl_4$  mais próxima.

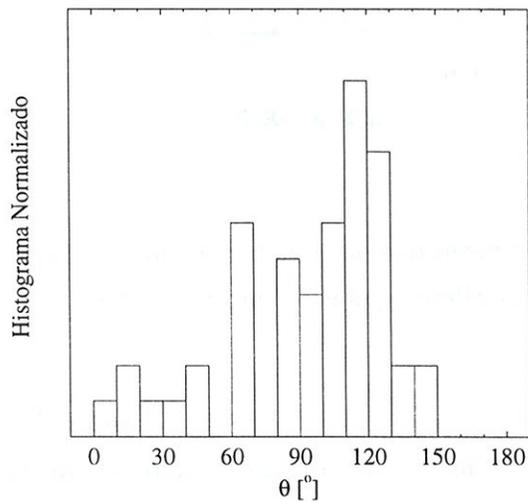


Figura 6.21: A distribuição angular entre o vetor normal do benzeno e uma das ligações  $CCl$  da molécula de  $CCl_4$  mais próxima.

O pico em  $120^\circ$  corresponde a configuração em que uma ligação de  $C-Cl$  aponta para fora, enquanto as outras 3 ligações  $C-Cl$  apontam para dentro, ou seja, para a direção do plano do benzeno. O pico em  $60^\circ$  corresponde a configuração em que duas ligações de  $C-Cl$  apontam para fora, enquanto as outras 2 ligações  $C-Cl$  apontam para dentro. Neste histograma, obtemos que não aparecem configurações em que uma ligação de  $C-Cl$  aponta para dentro, enquanto as outras 3 ligações  $C-Cl$  apontam para fora.

Calculamos também a distribuição dos orbitais moleculares da supermolécula  $C_6H_6 + CCl_4$  e observamos que um orbital virtual do cloro aparece entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  do benzeno, como mostramos na figura 6.22. Para cada molécula de  $CCl_4$  que incluímos no cálculo, aparece 1 orbital virtual entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . Para uma supermolécula  $C_6H_6 + N_s(CCl_4)$  existem  $N_s$  orbitais virtuais entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . Daí optamos por fazer cálculos com  $CI/S((2 + N_s) \times (2 + N_s))$ .

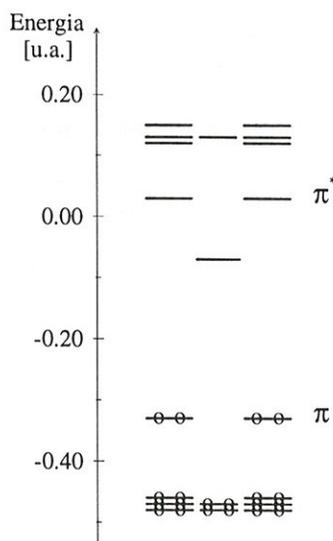


Figura 6.22: A distribuição dos orbitais moleculares da supermolécula  $C_6H_6 + CCl_4$  obtida no cálculo quântico com nível SCF.

Nos cálculos quânticos, observamos que na região da banda  $B_{2u}$  além da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  também aparece uma transição dos orbitais  $\pi$  para os orbitais virtuais  $p$  dos cloros que apareceram na região do LUMO. Estas transições são da ordem de 2 a 10 vezes mais intensas que as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e muitas vezes uma única energia de transição aparece devido a combinação das transições:  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow p^*$  dos cloros. Portanto, a análise da banda  $B_{2u}$  inclui as duas transições.

Fazendo cálculos  $CI/S$  em supermoléculas com diferentes  $N_s$ , observamos que

a energia da transição da banda  $B_{2u}$  converge após incluímos a primeira camada de solvatação (14 moléculas de  $CCl_4$ ). Na figura 6.23, ilustramos este comportamento para duas configurações. Este comportamento também foi observado para todas as configurações que analisamos e não é mostrado aqui por simplificação. Analisamos o

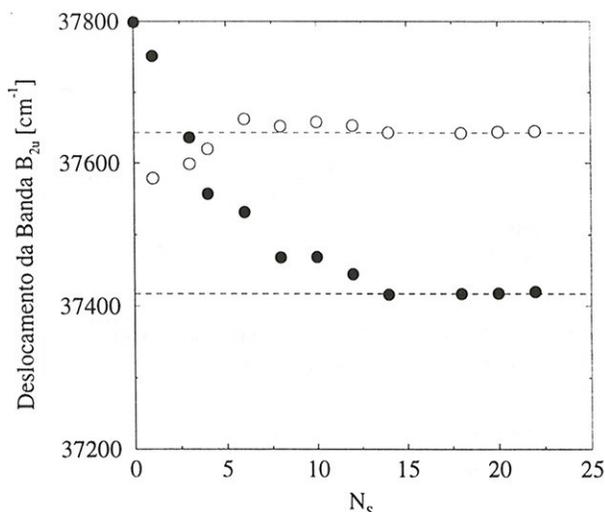


Figura 6.23: Variação da energia da transição da banda  $B_{2u}$  com relação ao número de moléculas de  $CCl_4$ ,  $N_s$ , incluídas no cálculo quântico. Por simplificação, só é mostrado o comportamento de duas configurações diferentes. Observe a convergência da energia a partir de 14 moléculas de  $CCl_4$ . As 14 moléculas de  $CCl_4$  formam a primeira camada de solvatação.

quão correlacionadas são as configurações geradas na simulação de benzeno em  $CCl_4$ , através do cálculo da ineficiência estatística,  $s$  (equação 2.43) e o tempo de correlação,  $\tau$  (equações 2.34 e 2.36). Na figura 6.24, mostramos  $S(t_b)$  e  $C(t)$  calculados para a simulação de benzeno em  $CCl_4$  com 25000 passos MC. Desta figura, obtemos que  $s = 470 \pm 70$  e  $\tau = 228$ , donde concluímos que são necessários cerca de  $\sim 500$  passos MC para que as configurações geradas na simulação fiquem descorrelacionadas.

Baseados na informação de que a energia de transição da banda  $B_{2u}$  converge após a inclusão da primeira camada de solvatação, ou seja, de 14 moléculas de  $CCl_4$ , e que as configurações estão descorrelacionadas após 500 passos MC, fizemos cálculos quânticos em 50 supermoléculas  $C_6H_6 + 14(CCl_4)$  obtidas das 50 configurações separados por 500 passos MC geradas na simulação. O cálculo quântico em cada supermolécula gera energias de transição da banda  $B_{2u}$ . Subtraindo estas energias da energia de transição calculada para o benzeno gasoso (tabela 5.1) obtemos os deslo-

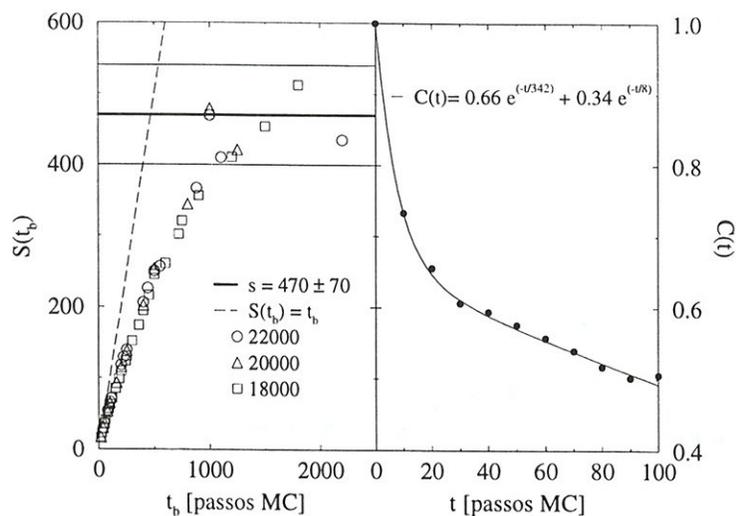


Figura 6.24: A ineficiência estatística e o tempo de correlação calculados na simulação de benzeno em  $CCl_4$ .

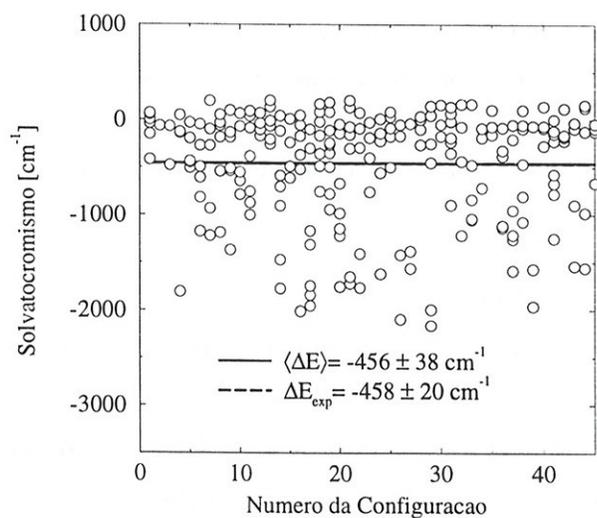


Figura 6.25: Os deslocamentos da banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno em  $CCl_4$  para 50 supermoléculas. Cada supermolécula é formada por 1 benzeno e 14 moléculas de  $CCl_4$ . A linha sólida é o valor médio dos deslocamentos obtidos para todas supermoléculas e a linha tracejada é o valor experimental[114].

camentos das linhas que formam a banda  $B_{2u}$ .

Na figura 6.25, mostramos o solvatocromismo de cada supermolécula,  $\Delta E$ , o valor médio do solvatocromismo,  $\langle \Delta E \rangle$ , e a comparação com o resultado experimental,  $\Delta E_{exp}$ , do solvatocromismo da banda  $B_{2u}$  do benzeno em  $CCl_4$ . Como cada supermolécula apresenta um deslocamento diferente para a banda  $B_{2u}$ , é necessário fazer uma média sobre todas as configurações calculadas para obter o solvatocromismo final. Observamos a boa concordância entre o nosso resultado calculado  $\langle \Delta E \rangle = -456 \pm 38 \text{ cm}^{-1}$  e o resultado experimental  $\Delta E_{exp} = -458 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  obtido por Bayliss e co-autores[114].

Além de calcularmos o solvatocromismo do benzeno em  $CCl_4$ , analisamos a influência da primeira vizinhança do benzeno, ou seja, da molécula de  $CCl_4$  mais próxima, no solvatocromismo. Na figura 6.26, mostramos o deslocamento da energia da transição  $B_{2u}$  provocado pela presença da molécula de  $CCl_4$  mais próxima. Cada supermolécula é  $C_6H_6 + CCl_4$  e o valor médio do deslocamento é  $\langle \Delta E \rangle = -512 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ .

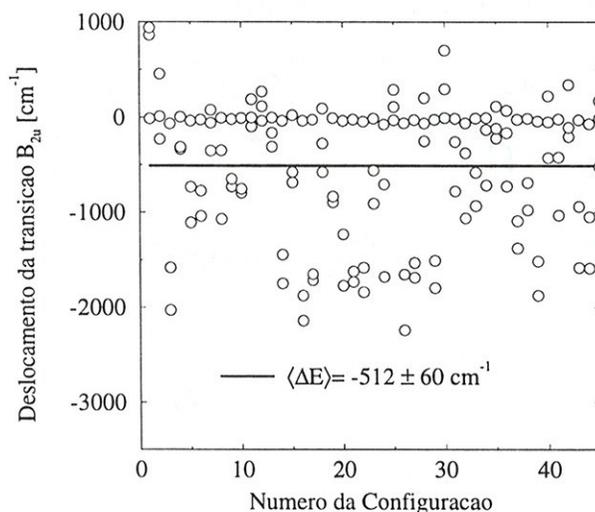


Figura 6.26: Valor do deslocamento da primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno na presença de uma molécula de  $CCl_4$ . A linha sólida é o valor médio do deslocamento obtido para 50 configurações diferentes.

Podemos observar que muitas supermoléculas apresentam um deslocamento aproximadamente zero e algumas outras apresentam deslocamentos bem pronunciados para o vermelho (deslocamento negativo) em torno de  $-1500 \text{ cm}^{-1}$  e para o azul (deslocamento positivo) em torno de  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

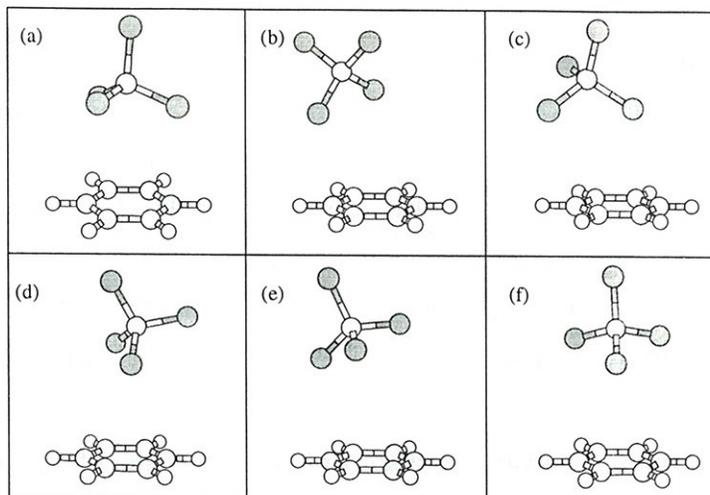


Figura 6.27: Ilustração das 6 configurações que apresentaram o maior deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno em  $CCl_4$ . Em (a),  $\Delta E = -2139 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.44 \text{ \AA}$ . Em (b),  $\Delta E = -2028 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.61 \text{ \AA}$ . Em (c),  $\Delta E = -1839 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.58 \text{ \AA}$ . Em (d),  $\Delta E = -1795 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.57 \text{ \AA}$ . Em (e),  $\Delta E = -1746 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.58 \text{ \AA}$ . Em (f),  $\Delta E = -1730 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.51 \text{ \AA}$ .

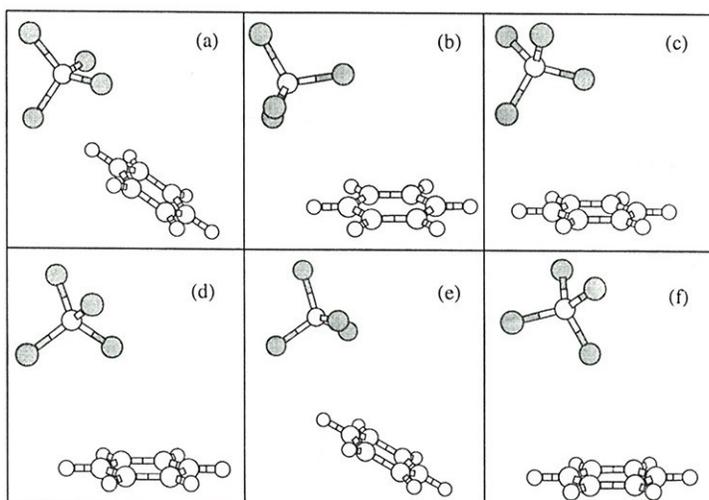


Figura 6.28: Ilustração das 6 configurações que apresentaram o menor deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno em  $CCl_4$ . Em (a),  $\Delta E = -131 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.19 \text{ \AA}$ . Em (b),  $\Delta E = -97 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.20 \text{ \AA}$ . Em (c),  $\Delta E = 108 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.23 \text{ \AA}$ . Em (d),  $\Delta E = 269 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.23 \text{ \AA}$ . Em (e),  $\Delta E = 702 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.44 \text{ \AA}$ . Em (f),  $\Delta E = 864 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.50 \text{ \AA}$ .

Nas figuras 6.27 e 6.28, ilustramos as 6 supermoléculas que apresentam os maiores e menores deslocamentos, respectivamente. Notamos que as supermoléculas que apresentam os maiores deslocamentos têm distâncias entre os centros de massa da ordem de 4.5 Å e o carbono do  $CCl_4$  posiciona-se, em geral, sobre o centro do anel do benzeno (ver figura 6.27). Já as supermoléculas que apresentam os menores deslocamentos têm distâncias entre os centros de massa da ordem de 5.3 Å e o carbono do  $CCl_4$  posiciona-se, em geral, ao lado do benzeno ou sobre uma ligação  $CH$  do benzeno podendo estar mais próximo do  $C$  ou do  $H$  em diferentes configurações (ver figura 6.28).

Na figura 6.29, apresentamos as energias da transição  $B_{2u}$  com suas respectivas intensidades calculadas para as 50 supermoléculas geradas na simulação (acima as supermoléculas são  $C_6H_6 + CCl_4$  e abaixo  $C_6H_6 + 14(CCl_4)$ ).

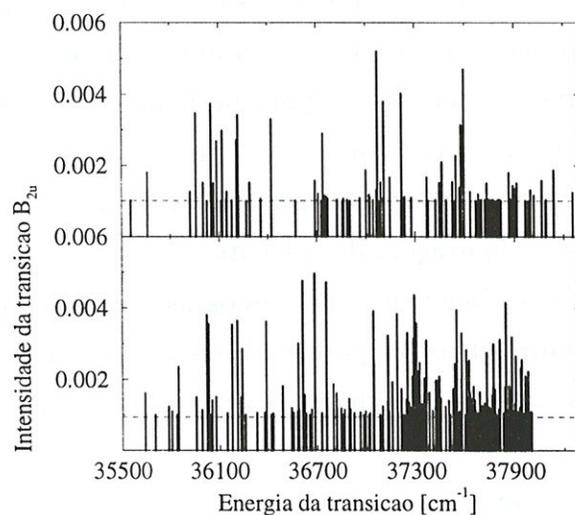


Figura 6.29: As energias da transição  $B_{2u}$  para 50 configurações diferentes de benzeno em  $CCl_4$ :  $C_6H_6 + CCl_4$  (acima) e  $C_6H_6 + 14(CCl_4)$  (abaixo). Em cada energia de transição foi somado 0.001 na intensidade para facilitar a visualização das transições que têm intensidade zero ou aproximadamente zero.

Observamos na tabela 6.6 que no caso de benzeno em  $CCl_4$ , o solvatocromismo parece ter uma dependência acentuada com a forma com que a média é calculada.

Supermolécula	$\langle \Delta E \rangle$	$\langle \Delta E \rangle_f$	$\Delta E_{exp}$
$C_6H_6 + CCl_4$	$-512 \pm 60$	-891	
$C_6H_6 + 14(CCl_4)$	$-456 \pm 38$	-612	$-458 \pm 20$

Tabela 6.6: O solvatocromismo para a primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno em  $CCl_4$  (em  $cm^{-1}$ ), calculado de duas formas diferentes: média dos deslocamentos,  $\langle \Delta E \rangle$  e média ponderada dos deslocamentos,  $\langle \Delta E \rangle_f$ , onde o fator de ponderação é a intensidade,  $f$ , de cada transição. Também é mostrado o solvatocromismo devido à presença da primeira vizinhança, ou seja, do  $CCl_4$  mais próximo.

### 6.3.3 Benzeno em Ciclohexano

Este sistema também é particularmente interessante no estudo do solvatocromismo, devido as duas configurações que o ciclohexano pode assumir: configuração barco (figura 6.3), que tem um momento de dipolo permanente pequeno, e configuração cadeira (figura 6.4), que não tem momento de dipolo permanente. Portanto, neste sistema, um aspecto adicional, que nos motiva, é analisar as diferenças e semelhanças provocadas pelas duas configurações do solvente.

No estudo de benzeno em ciclohexano, utilizamos as condições da simulação mostradas na tabela 6.1, os parâmetros do potencial mostrados na tabela 6.2 e as geometrias do benzeno e ciclohexano nas configurações barco e cadeira mostradas nas figuras 5.2, 6.3 e 6.4, respectivamente.

Inicialmente, calculamos as propriedades termodinâmicas e as propriedades estruturais como médias sobre 50000 passos MC. Como esperado, as propriedades termodinâmicas apresentam pequenas diferenças quando comparadas as propriedades do ciclohexano puro. Quanto as propriedades estruturais, calculamos as RDF entre os átomos de carbono  $C$  e hidrogênio  $H$  do benzeno (soluto) e os átomos de carbono  $C$  e hidrogênio  $H$  do ciclohexano (solvente). Mostramos na figura 6.30 as quatro RDF,  $G_{CC}(r)$ ,  $G_{CH}(r)$ ,  $G_{HC}(r)$  e  $G_{HH}(r)$ , calculadas na simulação de 1  $C_6H_6$  imerso em 124 moléculas de ciclohexano. Como podemos observar, quase não existe diferença entre as RDF calculadas nas simulações com ciclohexano nas configurações barco e cadeira.

Integrando a  $G_{CC}(r)$  no primeiro pico (de 3.2 a 7.9 Å com máximo em 6.0 Å) encontramos 11 moléculas de ciclohexano. Portanto, a primeira camada de solvatação

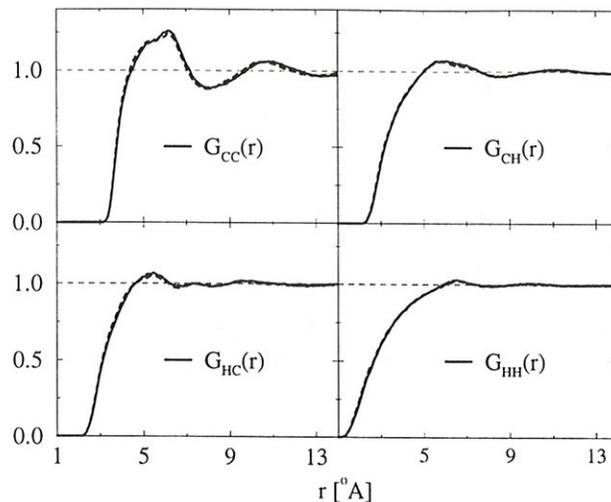


Figura 6.30: Funções de distribuição radial de pares entre os átomos do benzeno e os átomos dos ciclohexanos,  $G_{CC}(r)$ ,  $G_{CH}(r)$ ,  $G_{HC}(r)$  e  $G_{HH}(r)$ , calculadas na simulação de benzeno em ciclohexano na configuração barco (linha sólida) e na configuração cadeira (linha tracejada).

do benzeno em ciclohexano é composta por 11 moléculas de ciclohexano.

Na figura 6.31, mostramos o potencial efetivo entre os átomos de carbono do benzeno e carbono dos ciclohexanos. Este  $U_{ef}(r)$  foi calculado usando a equação 6.2. Nesta figura, também mostramos o potencial de interação,  $U(r)$  destes átomos, utilizado na simulação (equação 3.19 e parâmetros da tabela 6.2). Como podemos observar, o potencial efetivo que obtemos ao final da simulação é da mesma profundidade que o potencial de interação que utilizamos durante a simulação.

Na figura 6.32, mostramos as  $G_{CM-CM}(r)$ . Notamos que mesmo as  $G_{CC}(r)$  sendo visivelmente iguais para as configurações barco e cadeira do ciclohexano, as  $G_{CM-CM}(r)$  apresentam diferenças visíveis. Esta diferença irá se refletir no potencial efetivo de interação entre as moléculas de benzeno e ciclohexano nas duas configurações. É de se esperar que as duas configurações do ciclohexano, mesmo tendo o mesmo potencial de interação entre os átomos, tenham potenciais efetivos de interação diferentes com o benzeno. Em forma de histograma representamos a distribuição da primeira vizinhança do benzeno. Este histograma mostra que a distância entre os centros de massa da molécula de benzeno e a molécula de ciclohexano mais próxima varia entre 4.2 e 5.8 Å com pico em 4.8 Å na configuração barco e entre 4.0 e 5.6 Å com pico em 4.8 Å na configuração cadeira. A dependência angular entre

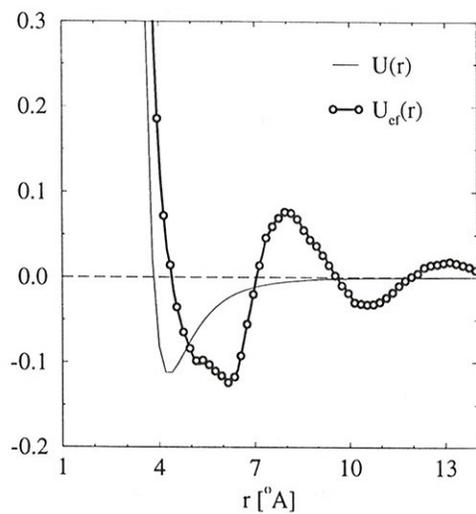


Figura 6.31: O potencial efetivo,  $U_{ef}(r)$  (equação 6.2) entre os carbonos do benzeno e os carbonos dos ciclohexanos comparado ao potencial de interação,  $U(r)$  destes átomos (equação 3.19).

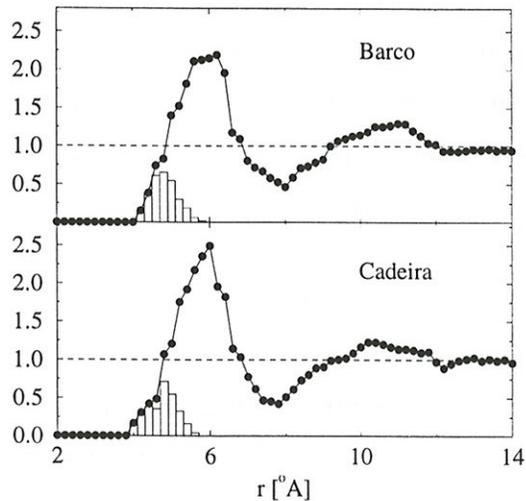


Figura 6.32: Função de distribuição radial de pares entre os centros de massa do benzeno e dos ciclohexanos,  $G_{CM-CM}(r)$ , na configuração barco (acima) e na configuração cadeira (abaixo). Em forma de histograma, mostramos a RDF dos centros de massa do benzeno e da molécula de ciclohexano mais próxima.

o benzeno e a molécula de ciclohexano mais próxima está mostrada na figura 6.33. Calculamos o ângulo entre o vetor normal ao plano do benzeno e o vetor normal ao plano dos quatro carbonos centrais da molécula de ciclohexano. Na figura 6.33, ob-

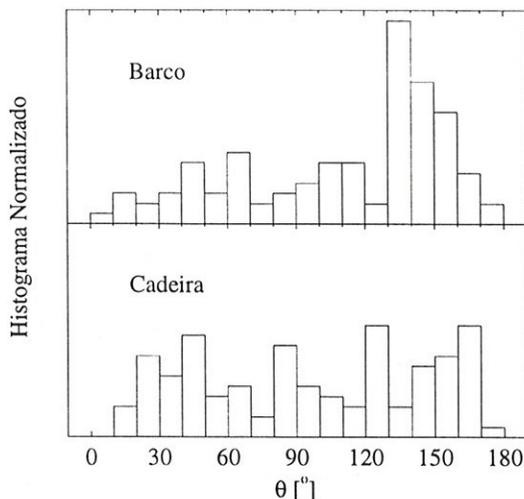


Figura 6.33: A distribuição angular entre o vetor normal do benzeno e o vetor normal ao plano dos quatro carbonos centrais da molécula de ciclohexano mais próxima nas configurações barco (acima) e cadeira (abaixo).

servamos que existe uma orientação privilegiada entre o benzeno e o ciclohexano mais próximo na configuração barco, ou seja, existe um pico em  $\sim 130^\circ$ . Por outro lado, para a configuração cadeira não existe orientação privilegiada e a distribuição angular é quase uniforme. Esta diferença pode ser explicada devido a existência de um pequeno momento de dipolo permanente, apenas na configuração barco, que privilegia uma orientação.

Calculamos a distribuição dos orbitais moleculares da supermolécula  $C_6H_6 + C_6H_{12}$  e observamos que os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  são os orbitais mais altos ocupados (HOMO) e os mais baixos desocupados (LUMO), respectivamente, como mostramos na figura 6.34. Independentemente da quantidade de moléculas de ciclohexano que colocamos no cálculo, os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  permanecem como HOMO e LUMO. Daí optamos por fazer cálculos com CI/S(2x2). É importante saber, que para algumas configurações, nós também fizemos cálculos com CI/S maiores, como (10x10) e (20x20), e não encontramos mudanças significativas nos valores calculados e nenhuma mudança em nossas conclusões.

Fazendo cálculos CI/S em supermoléculas com diferentes  $N_s$ , observamos que a

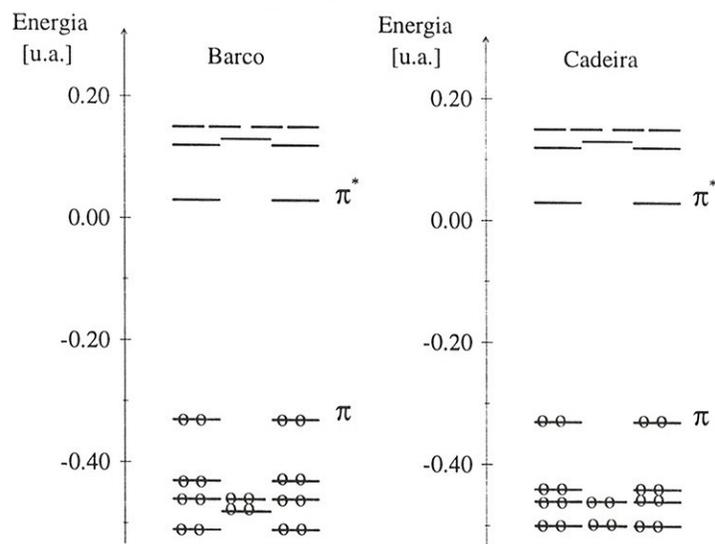


Figura 6.34: A distribuição dos orbitais moleculares da supermolécula  $C_6H_6 + C_6H_{12}$  obtida no cálculo quântico com nível SCF.

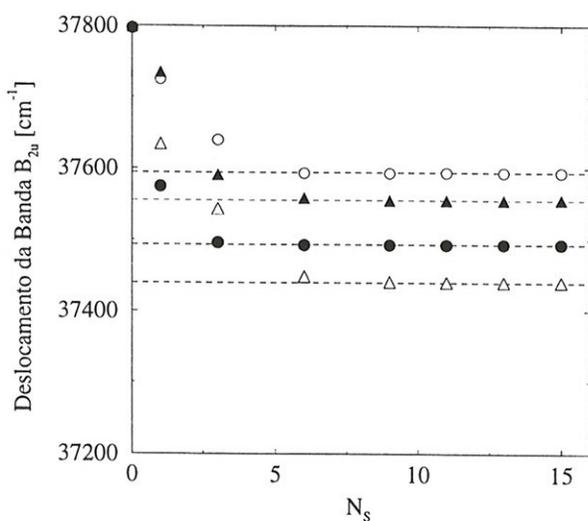


Figura 6.35: Variação da energia da transição da banda  $B_{2u}$  com relação ao número de moléculas de ciclohexano,  $N_s$ , incluídas no cálculo quântico. Por simplificação, só é mostrado o comportamento de quatro configurações: duas com ciclohexano na configuração barco (círculos) e duas na configuração cadeira (triângulos). Observe a convergência da energia a partir de 6 moléculas de ciclohexano.

energia da transição da banda  $B_{2u}$  converge antes de incluímos a primeira camada de solvatação (11 moléculas de ciclohexano). Na figura 6.35, ilustramos este comportamento para quatro configurações: duas com ciclohexano na configuração barco e duas na configuração cadeira. Este comportamento também foi observado para todas as configurações que analisamos e não é mostrado aqui por simplificação.

Analisamos o quão correlacionadas são as configurações geradas na simulação de benzeno em ciclohexano, através do cálculo da ineficiência estatística,  $s$  (equação 2.43) e o tempo de correlação,  $\tau$  (equações 2.34 e 2.36). Na figura 6.36, mostramos  $S(t_b)$  e  $C(t)$  calculados para a simulação de benzeno em ciclohexano com 50000 passos MC. Desta figura, obtemos que  $s = 460 \pm 60$  e  $\tau = 228$ , donde concluímos que são necessários cerca de  $\sim 500$  passos MC para que as configuração geradas na simulação fiquem descorrelacionadas.

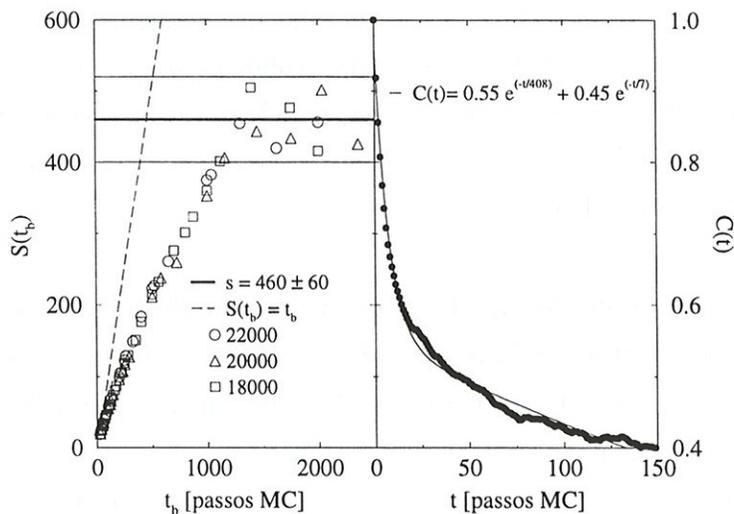


Figura 6.36: A ineficiência estatística e o tempo de correlação calculados na simulação de benzeno em ciclohexano.

Baseados na informação de que a energia de transição da banda  $B_{2u}$  está convergida com a inclusão da primeira camada de solvatação, ou seja, de 11 moléculas de ciclohexano, e que as configurações estão descorrelacionadas após 500 passos MC, fizemos cálculos quânticos em 100 supermoléculas  $C_6H_6 + 11(C_6H_{12})$  obtidas das 100 configurações separados por 500 passos MC geradas na simulação. O cálculo quântico em cada supermolécula gera uma energia da transição  $B_{2u}$ . Subtraindo esta energia da energia de transição calculada para o benzeno gasoso (tabela 5.1) obtemos o deslocamento da transição  $B_{2u}$ . Na figura 6.37, mostramos o solvatocromismo de cada supermolécula,  $\Delta E$ , o valor médio do solvatocromismo,  $\langle \Delta E \rangle$ , e a comparação

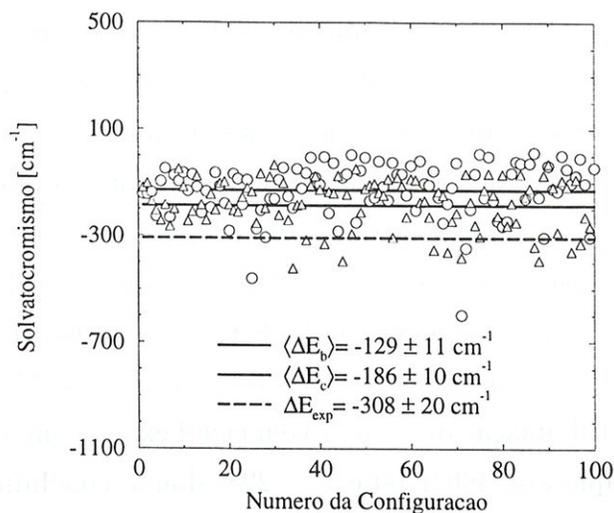


Figura 6.37: Os deslocamentos da banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno em ciclohexano para 100 supermoléculas. Cada supermolécula é formada por 1 benzeno e 11 moléculas de ciclohexano nas configurações: barco (círculos) e cadeira (triângulos). As linhas sólidas são os valores médio dos deslocamentos obtidos para todas supermoléculas com o ciclohexano nas configurações: barco ( $\langle\Delta E_b\rangle$ ) e cadeira ( $\langle\Delta E_c\rangle$ ). A linha tracejada é o valor experimental[114].

com o resultado experimental,  $\Delta E_{exp}$ , do solvatocromismo da banda  $B_{2u}$  do benzeno em ciclohexano nas configurações barco e cadeira. Como cada supermolécula apresenta um deslocamento diferente da transição  $B_{2u}$ , fazemos uma média sobre todas as configurações calculadas para obter o solvatocromismo final. Observamos que os resultados calculado com o ciclohexano nas configurações barco ( $\langle\Delta E_b\rangle = -129 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$ ) e cadeira ( $\langle\Delta E_c\rangle = -186 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) são pouco diferentes e não estão em tão boa concordância com o resultado experimental  $\Delta E_{exp} = -308 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  obtido por Bayliss e co-autores[114].

Além de calcularmos o solvatocromismo do benzeno em ciclohexano, analisamos a influência da primeira vizinhança do benzeno, ou seja, da molécula de ciclohexano mais próxima, no solvatocromismo. Na figura 6.38, mostramos o deslocamento da energia da transição  $B_{2u}$  provocado pela presença da molécula de ciclohexano mais próxima. Cada supermolécula é  $C_6H_6 + C_6H_{12}$ , onde o ciclohexano pode estar nas configurações: barco e cadeira. Os valores médio do deslocamento são  $\langle\Delta E_b\rangle = -33 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$  (configuração barco) e  $\langle\Delta E_c\rangle = -79 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$  (configuração cadeira).

Podemos observar que muitas supermoléculas apresentam um deslocamento

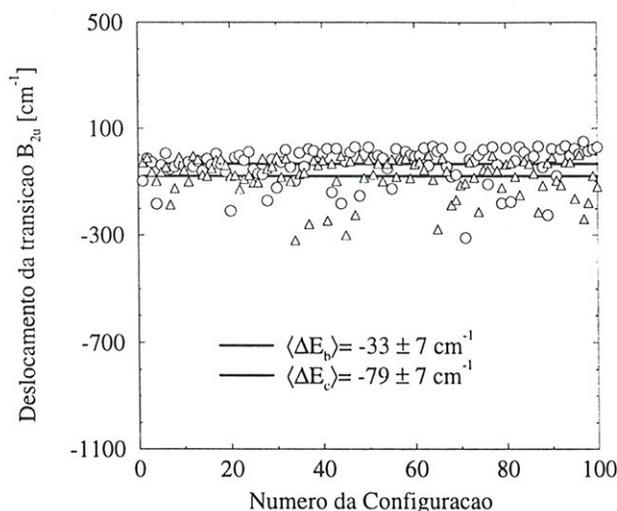


Figura 6.38: Valor do deslocamento da primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno na presença de uma molécula de ciclohexano nas configurações: barco (círculos) e cadeira (triângulos). As linhas sólidas são os valores médio do deslocamento obtido para 100 configurações diferentes com o ciclohexano nas configurações: barco ( $\langle \Delta E_b \rangle$ ) e cadeira ( $\langle \Delta E_c \rangle$ ).

aproximadamente zero e algumas outras apresentam deslocamentos bem pronunciados em torno de  $-300 \text{ cm}^{-1}$ . Na figura 6.39 e 6.40, ilustramos as 6 supermoléculas que apresentam os maiores e menores deslocamentos, respectivamente, com o ciclohexano na configuração barco. Notamos que aparentemente não existe correlação estatística das distâncias entre os centros de massa e o fato das supermoléculas apresentarem maior ou menor deslocamentos. Nas supermoléculas que apresentam os maiores deslocamentos percebemos que, em geral, o ciclohexano posiciona-se sobre o anel do benzeno (ver figura 6.39). Já nas supermoléculas que apresentam os menores deslocamentos percebemos que, em geral, o ciclohexano posiciona-se ao lado do benzeno ou deslocado (ver figura 6.40).

Nas figuras 6.41 e 6.42, ilustramos as 6 supermoléculas que apresentam os maiores e menores deslocamentos, respectivamente, com o ciclohexano na configuração cadeira. Percebemos o mesmo comportamento apontado para a configuração barco.

Nas figuras 6.43 e 6.44, apresentamos em forma de barras as energias da transição  $B_{2u}$  com suas respectivas intensidades calculadas para as 100 supermoléculas geradas na simulação (acima as supermoléculas são  $C_6H_6 + C_6H_{12}$  e abaixo  $C_6H_6 + 11(C_6H_{12})$ ), com o ciclohexano nas configurações: barco e cadeira, respectivamente.

Observamos na tabela 6.7 que no caso de benzeno em ciclohexano, o solvato-

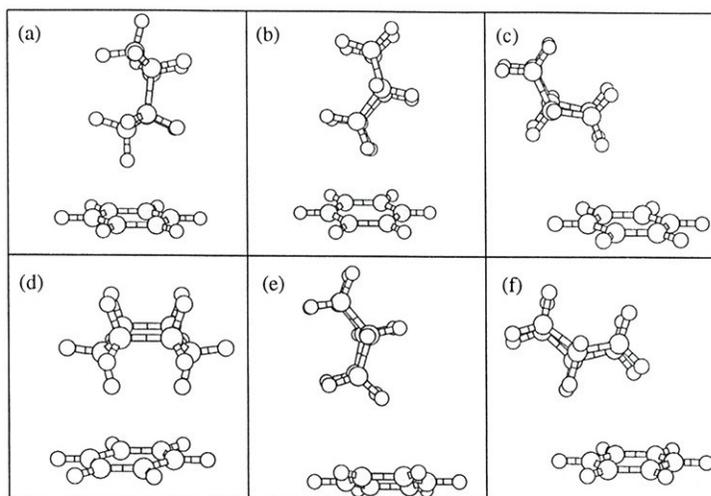


Figura 6.39: Ilustração das 6 configurações que apresentaram o maior deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno em ciclohexano na configuração barco. Em (a),  $\Delta E = -309 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.90 \text{ \AA}$ . Em (b),  $\Delta E = -224 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.75 \text{ \AA}$ . Em (c),  $\Delta E = -208 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.36 \text{ \AA}$ . Em (d),  $\Delta E = -182 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.32 \text{ \AA}$ . Em (e),  $\Delta E = -181 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.04 \text{ \AA}$ . Em (f),  $\Delta E = -180 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.35 \text{ \AA}$ .

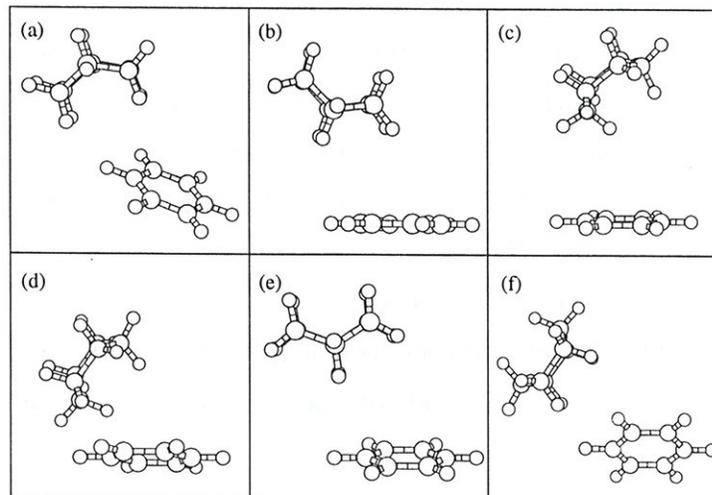


Figura 6.40: Ilustração das 6 configurações que apresentaram o menor deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno em ciclohexano na configuração barco. Em (a),  $\Delta E = 29 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.24 \text{ \AA}$ . Em (b),  $\Delta E = 29 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.98 \text{ \AA}$ . Em (c),  $\Delta E = 31 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.35 \text{ \AA}$ . Em (d),  $\Delta E = 31 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.72 \text{ \AA}$ . Em (e),  $\Delta E = 33 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.01 \text{ \AA}$ . Em (f),  $\Delta E = 49 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.15 \text{ \AA}$ .

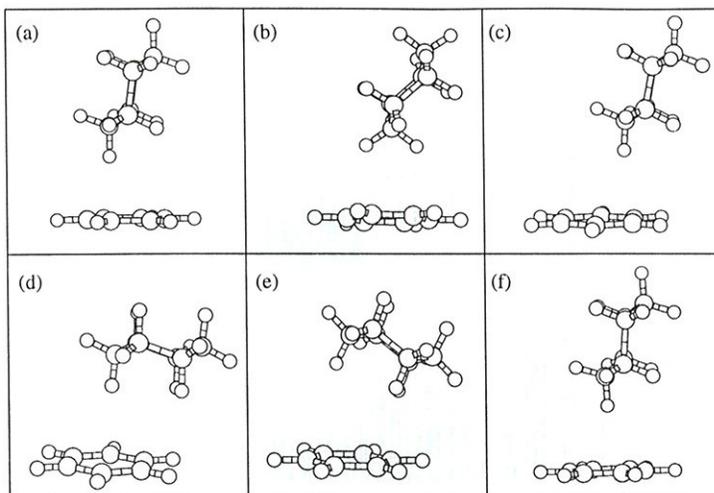


Figura 6.41: Ilustração das 6 configurações que apresentaram o maior deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno em ciclohexano na configuração cadeira. Em (a),  $\Delta E = -320 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.67 \text{ \AA}$ . Em (b),  $\Delta E = -300 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.80 \text{ \AA}$ . Em (c),  $\Delta E = -278 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.16 \text{ \AA}$ . Em (d),  $\Delta E = -258 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.35 \text{ \AA}$ . Em (e),  $\Delta E = -245 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 4.55 \text{ \AA}$ . Em (f),  $\Delta E = -238 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.04 \text{ \AA}$ .

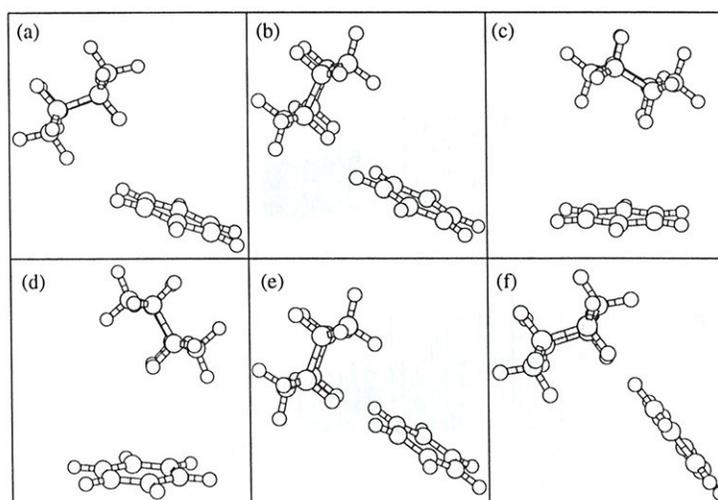


Figura 6.42: Ilustração das 6 configurações que apresentaram o menor deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno em ciclohexano na configuração cadeira. Em (a),  $\Delta E = -8 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.33 \text{ \AA}$ . Em (b),  $\Delta E = -5 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.42 \text{ \AA}$ . Em (c),  $\Delta E = -5 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.09 \text{ \AA}$ . Em (d),  $\Delta E = -4 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.42 \text{ \AA}$ . Em (e),  $\Delta E = -1 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.59 \text{ \AA}$ . Em (f),  $\Delta E = -1 \text{ cm}^{-1}$  e  $r_{CM-CM} = 5.75 \text{ \AA}$ .

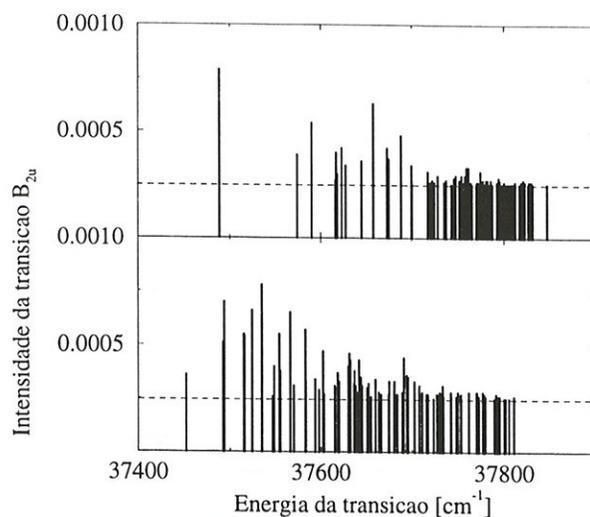


Figura 6.43: As energias da transição  $B_{2u}$  para 100 configurações diferentes de benzeno em ciclohexano na configuração barco:  $C_6H_6 + (C_6H_{12})_b$  (acima) e  $C_6H_6 + 11(C_6H_{12})_b$  (abaixo). Em cada energia de transição foi somado 0.00025 na intensidade para facilitar a visualização das transições que têm intensidade zero ou aproximadamente zero.

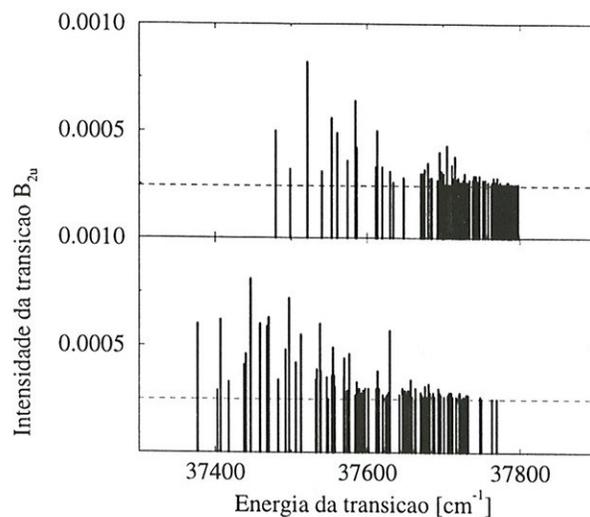


Figura 6.44: As energias da transição  $B_{2u}$  para 100 configurações diferentes de benzeno em ciclohexano na configuração cadeira:  $C_6H_6 + (C_6H_{12})_c$  (acima) e  $C_6H_6 + 11(C_6H_{12})_c$  (abaixo). Em cada energia de transição foi somado 0.00025 na intensidade para facilitar a visualização das transições que têm intensidade zero ou aproximadamente zero.

cromismo parece ter uma dependência acentuada com a forma com que a média é calculada.

Supermolécula	$\langle \Delta E \rangle$	$\langle \Delta E \rangle_f$	$\Delta E_{exp}$
$C_6H_6 + (C_6H_{12})_b$	$-33 \pm 7$	-141	
$C_6H_6 + (C_6H_{12})_c$	$-80 \pm 7$	-179	
$C_6H_6 + 11(C_6H_{12})_b$	$-129 \pm 11$	-257	$-308 \pm 20$
$C_6H_6 + 11(C_6H_{12})_c$	$-186 \pm 10$	-268	$-308 \pm 20$

Tabela 6.7: O solvatocromismo para a primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno em ciclohexano nas configurações barco,  $(C_6H_{12})_b$ , e cadeira  $(C_6H_{12})_c$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ). Duas formas diferentes de cálculo de médias foram utilizadas: média dos deslocamentos,  $\langle \Delta E \rangle$  e média ponderada dos deslocamentos,  $\langle \Delta E \rangle_f$ , onde o fator de ponderação é a intensidade,  $f$ , de cada transição. Também é mostrado o solvatocromismo devido a presença da primeira vizinhança, ou seja, do ciclohexano mais próximo.

### 6.3.4 Benzeno Líquido

O interesse em estudar a estrutura e o espectro do benzeno em fase condensada está relacionado com vários tópicos na física, na química e na biologia. Entre eles, está a importância das interações entre sistemas aromáticos com nuvens eletrônicas  $\pi$ [116, 117, 118] e das interações entre moléculas que não têm momento de dipolo permanente no estado fundamental e nos estados excitados de mais baixas energias. Outro aspecto, que nos motiva no estudo deste sistema, é a discussão que existe sobre suas estruturas em dímeros[119, 120].

No estudo de benzeno líquido, ou benzeno em benzeno, utilizamos as condições da simulação mostradas na tabela 6.1, os parâmetros do potencial mostrados na tabela 6.2 e a geometrias do benzeno mostrada na figura 5.2.

Inicialmente, calculamos as propriedades termodinâmicas e as propriedades estruturais como médias sobre 48000 passos MC. As propriedades termodinâmicas calculadas estão de acordo com as calculadas por Jorgensen e co-autores[100] que utilizam o mesmo potencial. Quanto as propriedades estruturais, calculamos as RDF entre os átomos de carbono  $C$  e hidrogênio  $H$  do benzeno. Mostramos na figura 6.45 as três RDF,  $G_{CC}(r)$ ,  $G_{CH}(r)$  e  $G_{HH}(r)$ , calculadas na simulação de 125 moléculas

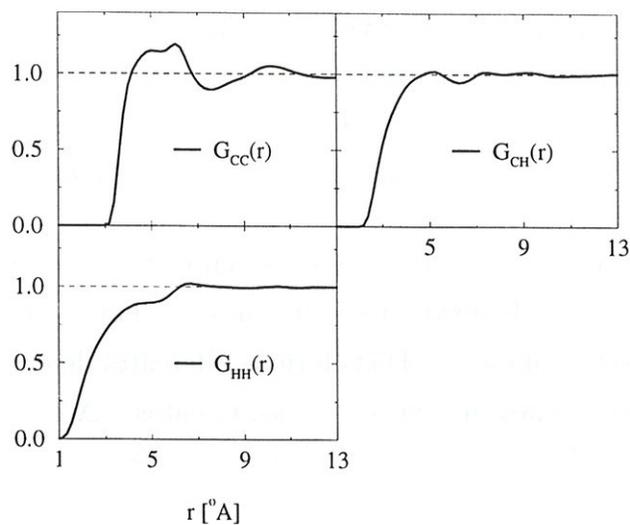


Figura 6.45: Funções de distribuição radial de pares entre os átomos do benzeno,  $G_{CC}(r)$ ,  $G_{CH}(r)$  e  $G_{HH}(r)$ , calculadas na simulação de benzeno líquido.

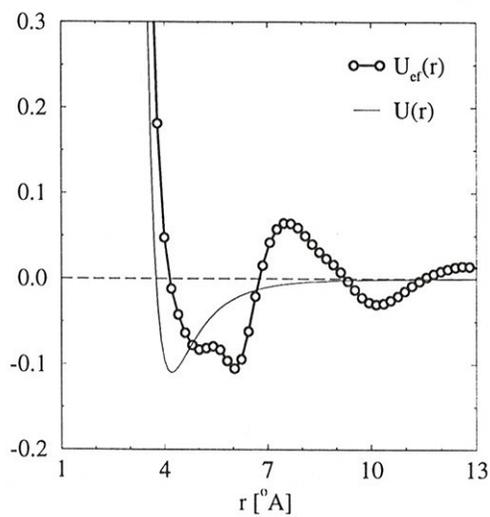


Figura 6.46: O potencial efetivo,  $U_{ef}(r)$  (equação 6.2) entre os carbonos do benzeno comparado ao potencial de interação,  $U(r)$  destes átomos (equação 3.19).

de  $C_6H_6$ . Nesta simulação, como o soluto e o solvente são moléculas de  $C_6H_6$ ,  $G_{CH}(r) = G_{HC}(r)$ , pois isto só temos três RDF.

Integrando a  $G_{CC}(r)$  no primeiro pico (de 3.0 a 7.6 Å com máximo em 6.0 Å) encontramos 13 moléculas de benzeno. Portanto a primeira camada de solvatação do benzeno líquido é composta por 13 moléculas de benzeno.

Na figura 6.46, mostramos o potencial efetivo entre os átomos de carbono do benzeno. Este  $U_{ef}(r)$  foi calculado usando a equação acima (6.2). Nesta figura, também mostramos o potencial de interação,  $U(r)$ , destes átomos utilizado na simulação (equação 3.19 e parâmetros da tabela 6.2). Como podemos observar, o potencial efetivo que obtemos ao final da simulação tem a mesma profundidade que o potencial de interação que utilizamos durante a simulação. Na figura 6.47, mostramos a  $G_{CM-CM}(r)$ . Em forma de histograma representamos a distribuição da

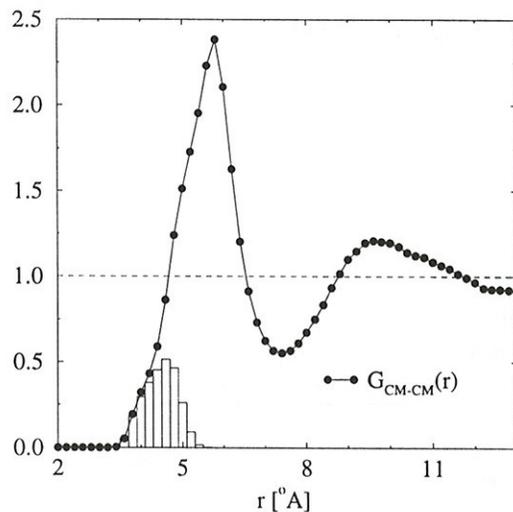


Figura 6.47: Função de distribuição radial de pares entre os centros de massa dos benzenos,  $G_{CM-CM}(r)$ . Em forma de histograma, mostramos a RDF dos centros de massa do benzeno e do seu primeiro vizinho.

primeira vizinhança do benzeno que mostra que a distância entre os centros de massa da molécula de benzeno e sua vizinha mais próxima varia entre 3.6 e 5.6 Å com pico em 4.6 Å. A dependência angular entre o benzeno e sua vizinha mais próxima está mostrada na figura 6.48. Calculamos o ângulo entre os vetores normal ao plano do benzeno e do seu vizinho mais próximo. Na figura 6.48, observamos que existe uma orientação privilegiada entre o benzeno e seu vizinho mais próximo, ou seja, existe um pico em  $\sim 35^\circ$ . Este pico corresponde a configurações em que os planos dos benzenos fazem um ângulo de  $\sim 35^\circ$ , podendo seus centros de massa estarem alinhados ou não.

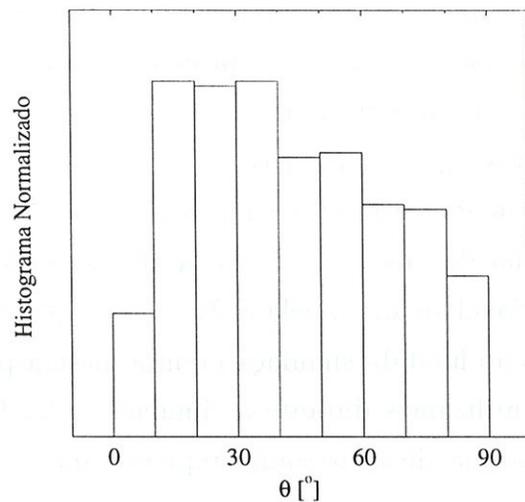


Figura 6.48: A distribuição angular entre os vetores normal do benzeno e seu primeiro vizinho.

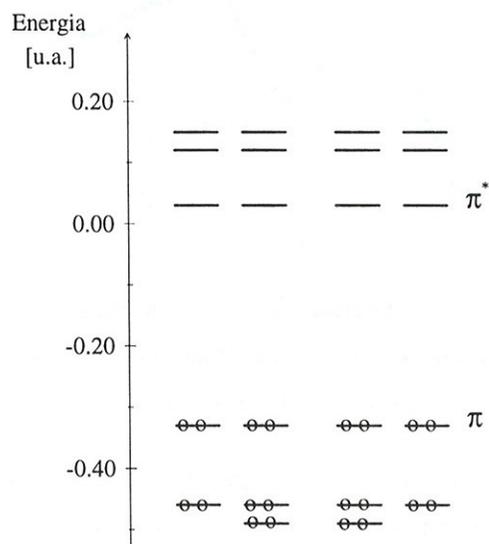


Figura 6.49: A distribuição dos orbitais moleculares da supermolécula  $C_6H_6 + C_6H_6$  obtida no cálculo quântico com nível SCF.

Calculamos a distribuição dos orbitais moleculares da supermolécula  $C_6H_6 + C_6H_6$  e observamos que para cada benzeno existem dois orbitais  $\pi$  e dois orbitais virtuais  $\pi^*$ , sendo eles degenerados como mostramos na figura 6.49. Para cada molécula de benzeno que incluímos no cálculo, aparecem mais dois orbitais  $\pi$  e dois  $\pi^*$ . Para uma supermolécula  $C_6H_6 + N_s(C_6H_6)$  existem  $2 + 2N_s$  orbitais  $\pi$  e  $2 + 2N_s$  orbitais  $\pi^*$ . Daí optamos por fazer cálculos com CI/S( $(2 + 2N_s) \times (2 + 2N_s)$ ).

Fazendo cálculos CI/S em supermoléculas com diferentes  $N_s$ , observamos que o máximo da banda da transição  $B_{2u}$  converge após incluirmos a primeira camada de solvatação (13 moléculas de benzeno). Lembre que em  $N_s$  (número de moléculas de solvente) não estamos incluindo a molécula de benzeno que consideramos como soluto. Portanto a primeira camada de solvatação é composta por 1+13 moléculas de benzeno. Na figura 6.50, ilustramos a convergência da energia de transição da banda  $B_{2u}$  para duas configurações. Este comportamento também foi observado para todas as configurações que analisamos e não é mostrado aqui por simplificação.

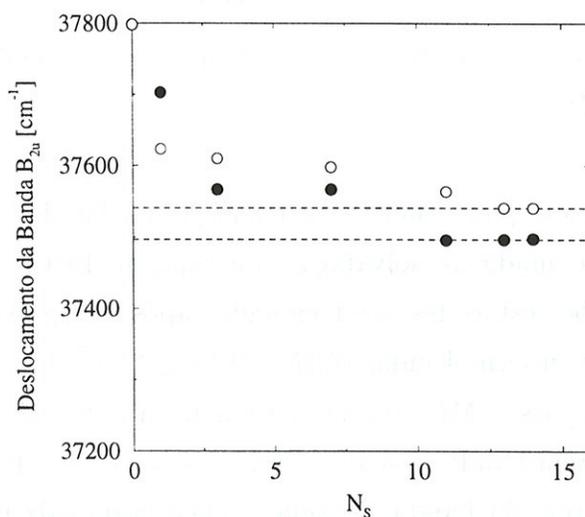


Figura 6.50: Variação da energia da transição da banda  $B_{2u}$  com relação ao número de moléculas de benzeno,  $1 + N_s$ , incluídas no cálculo quântico. Por simplificação, só é mostrado o comportamento de duas configurações diferentes. Observe a convergência da energia a partir de  $N_s = 13$  moléculas de benzeno. As 1+13 moléculas de benzeno formam a primeira camada de solvatação.

Analisamos o quão correlacionadas são as configurações geradas na simulação de benzeno líquido, através do cálculo da ineficiência estatística,  $s$  (equação 2.43) e do tempo de correlação,  $\tau$  (equações 2.34 e 2.36). Na figura 6.51, mostramos  $S(t_b)$

e  $C(t)$  calculados para a simulação de benzeno líquido com 48000 passos MC. Desta figura, obtemos que  $s = 800 \pm 100$  e  $\tau = 380$ , donde concluímos que são necessários cerca de  $\sim 800$  passos MC para que as configuração geradas na simulação fiquem descorrelacionadas.

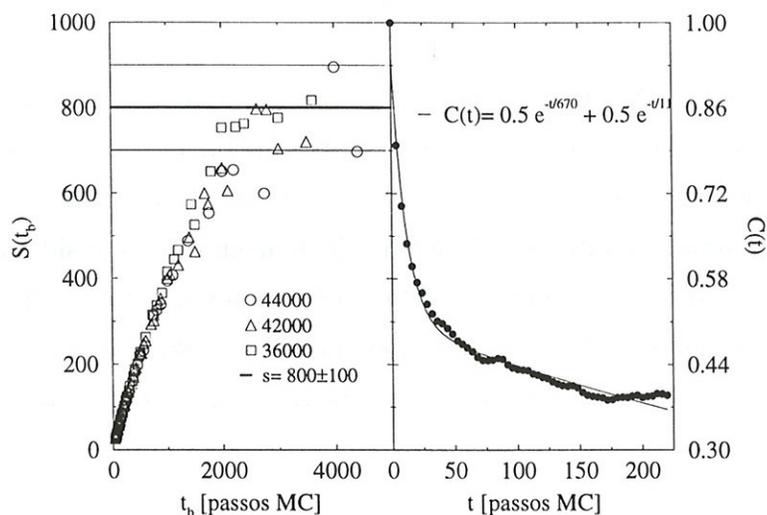


Figura 6.51: A ineficiência estatística e o tempo de correlação calculados na simulação de benzeno líquido.

Baseados na informação de que a energia de transição da banda  $B_{2u}$  converge após a inclusão da primeira camada de solvatação, ou seja, de 1+13 moléculas de benzeno, e que as configurações estão descorrelacionadas após 800 passos MC, fizemos cálculos quânticos em 60 supermoléculas  $C_6H_6 + 13(C_6H_6)$  obtidas das 60 configurações separadas por 800 passos MC geradas na simulação. O cálculo quântico em cada supermolécula gera uma banda com 14 energias, ou raízes, da transição  $B_{2u}$ . Subtraindo a energia do máximo da banda, ou seja, a energia da raiz mais intensa, da energia de transição calculada para o benzeno gasoso (tabela 5.1) obtemos o deslocamento da transição  $B_{2u}$  para cada supermolécula. Na figura 6.52, mostramos o solvatocromismo de cada supermolécula,  $\Delta E$ , o valor médio do solvatocromismo,  $\langle \Delta E \rangle$  e a comparação com o resultado experimental,  $\Delta E_{exp}$  do solvatocromismo da transição  $B_{2u}$  do benzeno líquido. Como cada supermolécula apresenta um deslocamento diferente para a banda  $B_{2u}$ , é necessário fazer uma média sobre todas as configurações calculadas para obter o solvatocromismo final. Observamos a boa concordância entre o nosso resultado calculado  $\langle \Delta E \rangle = -306 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  e o resultado experimental  $\Delta E_{exp} = -332 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  obtido por Inagaki[121].

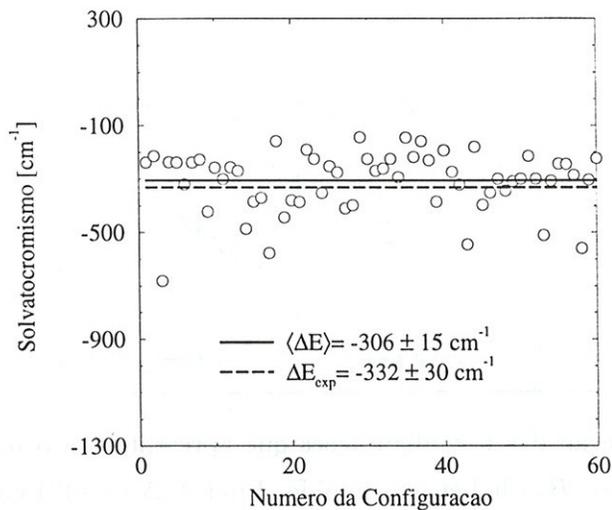


Figura 6.52: Os deslocamentos da banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno líquido para 60 supermoléculas. Para cada supermolécula que é formada por 1+13 moléculas de benzeno, só uma energia de transição (a mais intensa) é utilizada. A linha sólida é o valor médio dos deslocamentos obtidos para todas supermoléculas e a linha tracejada é o valor experimental[121].

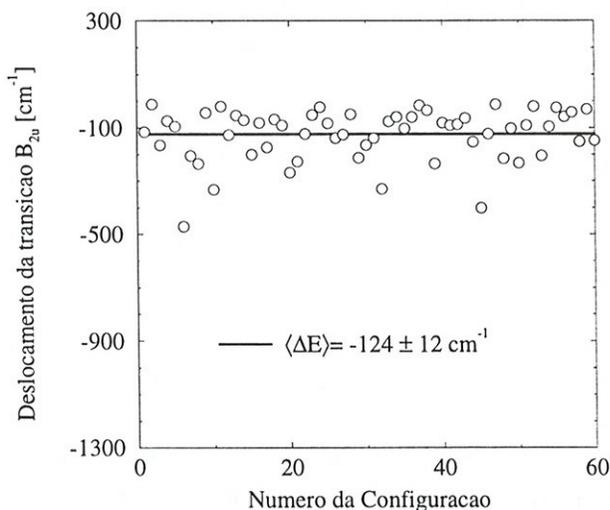


Figura 6.53: Valor do deslocamento da primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno na presença de seu primeiro vizinho. A linha sólida é o valor médio do deslocamento obtido para 60 configurações diferentes.

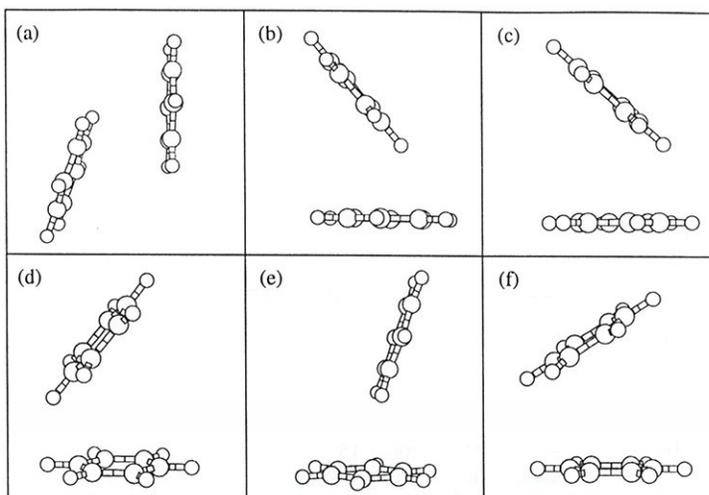


Figura 6.54: Ilustração das 6 configurações que apresentaram o maior deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno líquido. Em (a),  $\Delta E = -471 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 4.72 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 18^\circ$ . Em (b),  $\Delta E = -291 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 4.76 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 50^\circ$ . Em (c),  $\Delta E = -235 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 4.33 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 47^\circ$ . Em (d),  $\Delta E = -205 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 4.64 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 50^\circ$ . Em (e),  $\Delta E = -166 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 5.05 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 71^\circ$ . Em (f),  $\Delta E = -116 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 4.55 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 34^\circ$ .

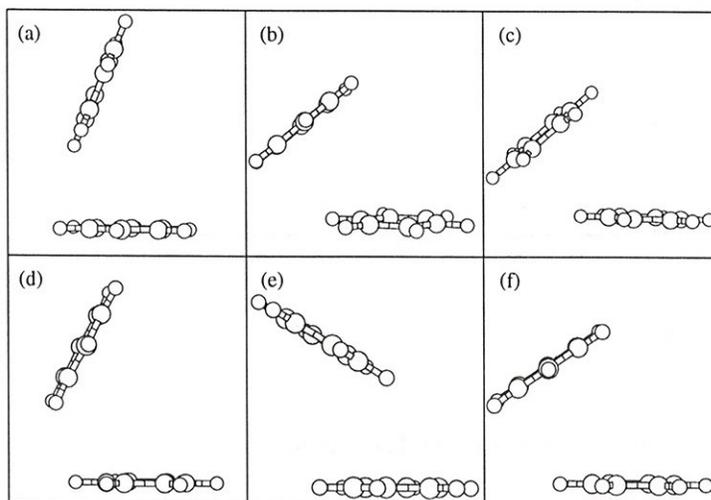


Figura 6.55: Ilustração das 6 configurações que apresentaram o menor deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno líquido. Em (a),  $\Delta E = -25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 5.31 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 69^\circ$ . Em (b),  $\Delta E = -22 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 4.98 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 40^\circ$ . Em (c),  $\Delta E = -19 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 5.01 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 43^\circ$ . Em (d),  $\Delta E = -19 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 5.40 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 63^\circ$ . Em (e),  $\Delta E = -16 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 5.46 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 31^\circ$ . Em (f),  $\Delta E = -13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{CM-CM} = 4.89 \text{ \AA}$  e  $\Theta = 35^\circ$ .

Além de calcularmos o solvatocromismo do benzeno líquido, analisamos a influência da primeira vizinhança do benzeno no solvatocromismo. Na figura 6.53, mostramos o deslocamento da energia da transição  $B_{2u}$  provocado pela presença da molécula de benzeno mais próxima. Cada supermolécula é  $C_6H_6 + C_6H_6$  e o valor médio do deslocamento é  $\langle \Delta E \rangle = -124 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ .

Podemos observar que muitas supermoléculas apresentam um deslocamento aproximadamente zero e algumas outras apresentam deslocamentos bem pronunciados em torno de  $-300 \text{ cm}^{-1}$ .

Nas figuras 6.54 e 6.55, ilustramos as 6 supermoléculas que apresentam os maiores e menores deslocamentos, respectivamente. Notamos que aparentemente não existe correlação estatística das distâncias entre os centros de massa e o fato das supermoléculas apresentarem maior ou menor deslocamentos. Nas supermoléculas que apresentam os maiores deslocamentos percebemos que, em geral, a projeção do centro de massa de um dos benzenos posiciona-se sobre o anel do outro (ver figura 6.54). Já nas supermoléculas que apresentam os menores deslocamentos percebemos que, em geral, a projeção do centro de massa de um dos benzenos posiciona-se ao lado ou fora do anel do outro (ver figura 6.55).

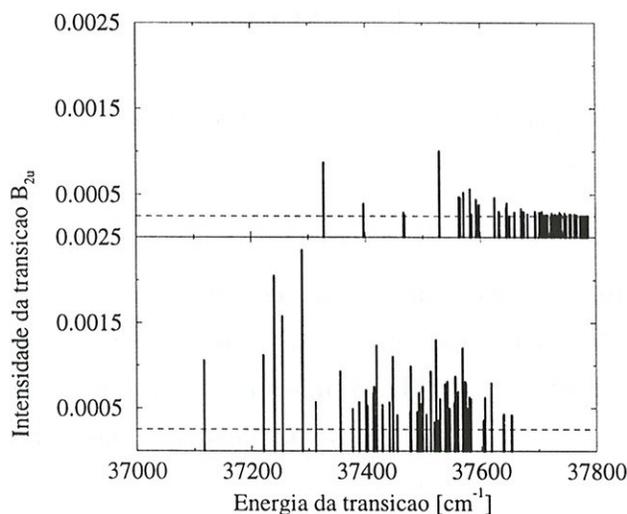


Figura 6.56: As energias da transição  $B_{2u}$  para 60 configurações diferentes de benzeno líquido:  $C_6H_6 + C_6H_6$  (acima) e  $C_6H_6 + 13(C_6H_6)$  (abaixo). Em cada energia de transição foi somado 0.00025 na intensidade para facilitar a visualização das transições que têm intensidade zero ou aproximadamente zero.

Na figura 6.56, apresentamos as energias da transição  $B_{2u}$  com suas respectivas

intensidades calculadas para as 60 supermoléculas geradas na simulação (acima as supermoléculas são  $C_6H_6 + C_6H_6$  e abaixo  $C_6H_6 + 13(C_6H_6)$ ).

Na literatura existe uma discussão interessante sobre a estrutura dos dímeros de benzeno[119, 120, 122, 123]. As formas mais estudadas são as perpendiculares (ângulo dos benzenos variam de  $90^\circ$  a  $70^\circ$ ) e as paralelas (ângulo dos benzenos variam de  $0^\circ$  a  $20^\circ$ ), sendo elas deslocadas ou não. Na figura 6.57, mostramos exemplos destas configurações obtidas em nossas simulações. Na parte superior (figura 6.57 a e b) temos configurações perpendiculares que são usualmente conhecidas como forma T e L, respectivamente. Na parte inferior (figura 6.57 c e d) temos configurações paralelas que são usualmente conhecidas como forma // e //-deslocada, respectivamente.

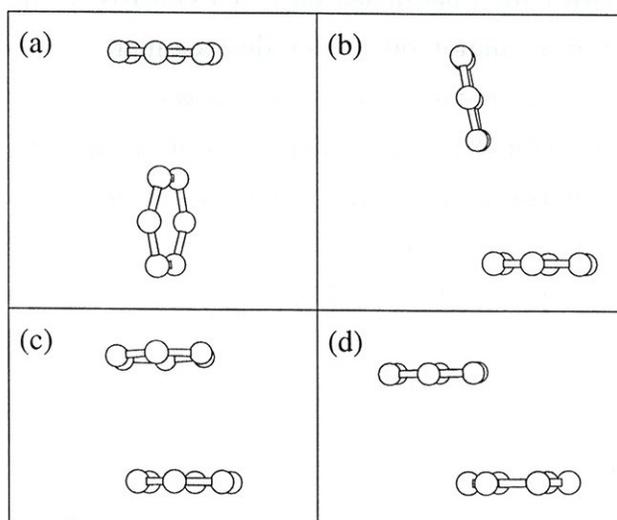


Figura 6.57: Exemplos de estruturas de dímeros de benzeno obtidas em nossas simulações. Na parte superior (a e b) temos estruturas perpendiculares que são usualmente conhecidas com forma T e L, respectivamente. Na parte inferior (c e d) temos estruturas paralelas que são usualmente conhecidas com forma // e //-deslocada.

Estudos mais recentes[120] indicam que a forma //-deslocada é mais estável que a forma T, que até então era considerada a mais estável. A conclusão que é inquestionável, quando os trabalhos sobre este assunto são analisados, é que todas estas formas de dímeros de benzeno (T, T-deslocado, L, // e //-deslocado) são estruturas com energias muito próximas. Portanto, é de se esperar que todas estas estruturas apareçam em um sistema líquido real, pois a energia térmica é suficiente para mudar

uma estrutura em outra.

Motivados por esta discussão em torno das estruturas do dímero de benzeno, calculamos a contribuição das diferentes formas de dímeros para o solvatocromismo. Nas estruturas de dímeros de benzeno geradas em nossas simulações encontramos que 10% assumem a forma T, 8.5% a forma L ou T-deslocado, 8.5% a forma //, 13% a forma //-deslocada e os 60% restantes não assumem formas definidas (o ângulo entre os benzenos variam de 21° a 69°). Mostramos a contribuição destes dímeros para o solvatocromismo na tabela 6.8. Observe que as formas //-deslocada e // são as que mais contribuem para o solvatocromismo. Na tabela 6.8 mostramos um sumário do solvatocromismo calculado para o benzeno líquido utilizando os dois métodos diferentes para calcular a média. A contribuição dos dímeros ( $C_6H_6 + C_6H_6$ ) também é mostrada.

Supermolécula		$\langle \Delta E \rangle$	$\langle \Delta E \rangle_f$	$\Delta E_{exp}$
Dímero (forma T)	(10%)	-98±10	-89	
Dímero (forma L)	(8.5%)	-135±42	-241	
Dímero (forma //)	(8.5%)	-179±45	-213	
Dímero (forma //-desl.)	(13%)	-197±46	-321	
$C_6H_6 + C_6H_6$	(100%)	-124±12	-229	
$C_6H_6 + 13(C_6H_6)$		-306±15	-279	-332±30

Tabela 6.8: O deslocamento da primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno (em  $\text{cm}^{-1}$ ) calculado de duas formas diferentes (ver texto) para os dímeros de benzeno nas formas definidas como T, T-deslocado ou L, // e //-deslocado. Entre parênteses estão mostrados os percentuais das formas que aparecem nas 60 configurações de dímeros geradas na simulação. Também é mostrado o solvatocromismo do benzeno líquido e a contribuição da primeira vizinhança.

### 6.3.5 Benzeno Sólido e Líquido *Herringbone*

Por completeza, também calculamos o solvatocromismo do benzeno em fase sólida, na sua conhecida estrutura *herringbone*, e de uma configuração *herringbone* modificada proposta para o benzeno em fase líquida[125].

A estrutura *herringbone* do benzeno em fase cristalina é bem conhecida. Ela pertence ao espaço de grupo  $Pbca$ , com célula unitária contendo 4 moléculas posicionadas nos centros de simetria  $(000)$ ,  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  e  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$  e parâmetros de rede  $(7.460, 9.666, 7.034)$  em  $\text{Å}$ [125, 126, 127]. Nesta estrutura cada molécula tem 12 vizinhos mais próximos, com distâncias iguais para grupos de 4 moléculas. Para este sistema, usamos duas estruturas supermoleculares possíveis. A primeira estrutura é composta por 14 moléculas de benzeno e está mostrada na figura 6.58 (esquerda acima). Nesta estrutura, todas as 14 moléculas estão ou nos vértices ou nas faces da célula. A segunda estrutura é composta por 13 moléculas de benzeno e está mostrada na figura 6.58 (esquerda abaixo). Esta estrutura corresponde a um benzeno central e seus 12 vizinhos mais próximos. Portanto, calculamos o solvatocromismo do benzeno sólido para as duas estruturas fixas mostradas na figura 6.58 (esquerda). Na tabela 6.9, mostramos os resultados para o solvatocromismo das duas estruturas obtidos das duas formas já definidas anteriormente e comparamos com o resultado experimental obtido por Inagaki[121]. Observamos que os resultados obtidos para ambas estruturas apresentam uma boa concordância com o resultado experimental.

Supermolécula	$\Delta E$	$\Delta E_f$	$\Delta E_{exp}$
$C_6H_6 + 13(C_6H_6)$	-255	-245	$-260 \pm 30$
$C_6H_6 + 14(C_6H_6)$	-236	-218	$-260 \pm 30$

Tabela 6.9: O solvatocromismo para a primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno sólido (em  $\text{cm}^{-1}$ ), calculado de duas formas diferentes:  $\Delta E$  e  $\Delta E_f$  (ver texto).

A estrutura do benzeno líquido, diferentemente da estrutura cristalina, não é tão bem conhecida. Baseada em experiências com difração e espalhamento de raio-X e neutrons[125, 127] alguns autores sugerem uma estrutura *herringbone* modificada para o benzeno líquido (densidade  $0.874 \text{ g/cm}^3$ ), com parâmetros de rede  $(6.75, 9.74, 9.03)$  em  $\text{Å}$ , como mostrada na figura 6.58 (direita). Entretanto, outros autores[128] discutem que as informações experimentais são insuficientes para confirmar esta estrutura e que portanto ela é não convincente. Tendo em vista, que calculamos o solvatocromismo para o benzeno líquido com configurações “desordenadas” geradas em simulações com método MC, optamos por também calcular o solvatocromismo da estrutura *herringbone* modificada para o benzeno líquido “ordenado”. De forma equi-

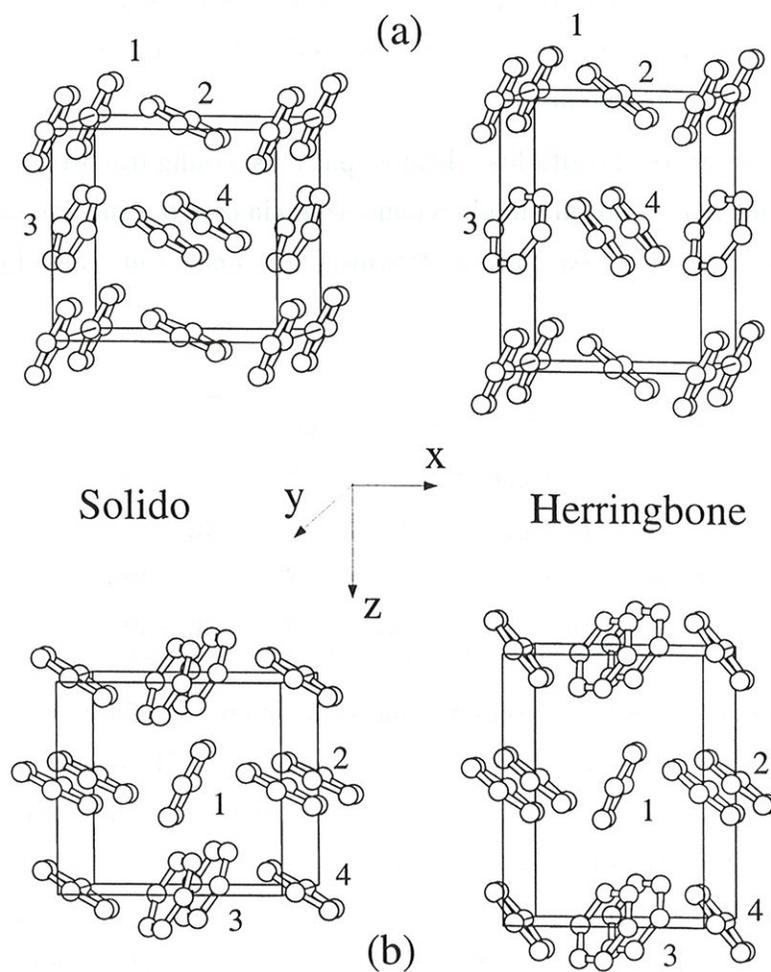


Figura 6.58: Estruturas *herringbone* propostas para o benzeno nas fase sólida (a esquerda) e líquida (a direita)[125]. Em (a), a estrutura é formada por 14 moléculas, onde todas estão ou nos vértices ou nas faces do cubo. Em (b), a estrutura é formada por 13 moléculas, onde uma molécula está no centro da célula.

valente ao benzeno sólido, usamos duas estruturas supermoleculares possíveis como mostrada na figura 6.58 (direita). Além disto, também utilizamos em nossos cálculos estruturas *herringbone* modificadas para o líquido com parâmetros de rede pouco diferentes (6.75, 9.74, 8.78) em Å, de forma a obter a densidade do líquido utilizada em nossas simulações, 0.899 g/cm<sup>3</sup>. Portanto, calculamos o solvatocromismo do benzeno líquido para 4 estruturas fixas (*herringbone* modificada): duas estruturas mostradas na figura 6.58 (direita) e duas com parâmetros de rede modificados. Na tabela 6.10, mostramos os resultados para o solvatocromismo das 4 estruturas obtidos das duas formas já definidas anteriormente.

Observamos que os resultados obtidos para as configurações geradas na simulação (tabela 6.8) apresentam uma boa concordância com o resultado experimental. Enquanto, os resultados obtidos com as estruturas *herringbone* modificadas, propostas

Supermolécula	$\Delta E$	$\Delta E_f$	$\Delta E_{exp}$
$C_6H_6 + 13(C_6H_6)^a$	-80	-80	-332±30
$C_6H_6 + 14(C_6H_6)^a$	-102	-94	-332±30
$C_6H_6 + 13(C_6H_6)^b$	-94	-89	-332±30
$C_6H_6 + 14(C_6H_6)^b$	-158	-145	-332±30

Tabela 6.10: O solvatocromismo para a primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno nas estruturas *herringbone* modificada propostas para o benzeno líquido (em cm<sup>-1</sup>). Duas formas diferentes de cálculo de médias foram utilizadas:  $\Delta E$  e  $\Delta E_f$  (ver texto). (a) Densidade de 0.874 g/cm<sup>3</sup> correspondendo aos parâmetros de rede (6.75, 9.74, 9.03) em Å[125]. (b) Densidade 0.899 g/cm<sup>3</sup> (usada na simulação MC) correspondendo aos parâmetros de rede (6.75, 9.74, 8.78) em Å.

para o benzeno líquido, não apresentam concordância com o resultado experimental. Isto pode ser uma comprovação de que realmente estas estruturas não representam o benzeno líquido. Este tópico, juntamente com a análise da contribuição das formas dos dímeros de benzeno para o solvatocromismo (apresentada na seção anterior) fazem parte do artigo aceito para publicação[124].

### 6.3.6 Solvatocromismo Médio

Nas subseções anteriores calculamos o deslocamento médio da primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno em vários solventes com dois métodos: a média aritmética ( $\langle \Delta E \rangle$ ) e a média ponderada com a intensidade de transição ( $\langle \Delta E \rangle_f$ ). Na tabela 6.11 mostramos um sumário dos resultados. Observamos que independentemente

Supermolécula	$N$	$\langle \Delta E \rangle$	$\langle \Delta E \rangle_f$	$\Delta E_{exp}$
Benzeno em $H_2O$	1+18	-122±7	-127	-143±20
Benzeno sólido	1+13	-255	-245	-260±30
Benzeno em $(C_6H_{12})_b$	1+11	-129±11	-257	-308±20
Benzeno em $(C_6H_{12})_c$	1+11	-186±10	-268	-308±20
Benzeno líquido	1+13	-306±15	-279	-332±30
Benzeno em $CCl_4$	1+14	-456±38	-612	-458±20

Tabela 6.11: Sumário das tabelas 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9.

do método utilizado para calcular a média, todos os deslocamentos são negativos e apresentam uma tendência coerente com os resultados experimentais.

Acreditamos que para calcular o solvatocromismo médio a forma mais adequada é através da média aritmética ( $\langle \Delta E \rangle$ ), tendo uma atenção particular para os sistemas homogêneos (ex.: benzeno líquido e sólido), onde cada estrutura supermolecular deve contribuir para média com apenas uma energia de transição, a de maior intensidade. Quando realizamos as simulações computacionais, as estruturas dos sistemas são geradas de forma a satisfazerem a distribuição de probabilidade de Gibbs. As diversas estruturas utilizadas nos cálculos quânticos, já aparecem na probabilidade adequada e portanto o peso atribuído a todas as estruturas deve ser igual, ou seja, deve ser realizada uma média aritmética. A média ponderada privilegia algumas estruturas e não há nenhuma indicação de que a intensidade da transição reflita a probabilidade da estrutura. Daí, acreditamos que a média ponderada pela intensidade não seja adequada para o cálculo do solvatocromismo médio. Portanto, seguindo este raciocínio, apresentamos na tabela 6.12 os resultados finais para o solvatocromismo da primeira banda de absorção  $B_{2u}$  do benzeno em vários solventes.

Supermolécula	$N$	$\langle \Delta E \rangle_{teor}$	$\Delta E_{exp}$
Benzeno em $H_2O$	1+18	$-122 \pm 7$	$-143 \pm 20$
Benzeno sólido	1+13	-255	$-260 \pm 30$
Benzeno em $C_6H_{12}$	1+11	$-186 \pm 10^*$	$-308 \pm 20$
Benzeno líquido	1+13	$-306 \pm 15$	$-332 \pm 30$
Benzeno em $CCl_4$	1+14	$-456 \pm 38$	$-458 \pm 20$

Tabela 6.12: Resultados finais para o solvatocromismo do benzeno em vários solventes. (\*) Este resultado é o valor calculado para a configuração cadeira do ciclohexano que compõe 99% da fase líquida em temperatura ambiente[129].

## 6.4 Discussão dos Resultados

Tendo analisado em grande detalhe os aspectos estruturais e energéticos do benzeno em diversos solventes, nesta seção discutiremos o deslocamento da primeira banda de absorção  $B_{2u}(\pi - \pi^*)$  calculado nestes solventes. Os resultados do solvatocromismo estão sintetizados na tabela 6.12.

Como dito anteriormente o deslocamento decorre da diferente interação entre os estados fundamental  $^1A_g$  e excitado  $^1B_{2u}$  do benzeno com o solvente. Em todos os casos este deslocamento espectral se dá para o vermelho, ou seja, para direção de menor energia, indicando que a interação com o solvente provoca uma maior estabilização do estado excitado que do estado fundamental. Assim, a transição  $^1A_g \rightarrow ^1B_{2u}(\pi - \pi^*)$  é menor no meio solvente que em fase gasosa, provocando um deslocamento negativo da transição. Como o benzeno, tanto no estado fundamental quanto no estado excitado tem momento de dipolo permanente nulo, a interação eletrostática dipolo-dipolo entre o soluto e o solvente não contribui para o solvatocromismo. As interações de indução são também nulas ou muito pequenas. Estas interações são devidas aos momentos induzidos do soluto (solvente) com os momentos permanentes do solvente (soluto). Com exceção da água todos os solventes também têm dipolo permanente nulo. Desta forma, nos casos considerados a interação soluto-solvente é dominada pela interação de dispersão de London que é descrita pela interação entre os momentos induzidos do soluto e do solvente. Considerando que a polarizabilidade de uma molécula é maior no estado excitado que no estado fundamental, então a interação de

dispersão entre o soluto e o solvente é maior no estado excitado que no estado fundamental. Conseqüentemente, o deslocamento da banda de transição é negativa, como de fato notamos os resultados das tabelas 6.11 e 6.12. Realmente, foi mostrado por Liptay[130] que a interação de dispersão implica num deslocamento para o vermelho (negativo). A magnitude deste deslocamento requer consideração específica do soluto e do solvente. Como podemos observar, nossos resultados estão em boa concordância com aqueles obtidos experimentalmente.

Um outro sistema que também estudamos foi acetona em água. Nele, calculamos o solvatocromismo da banda de absorção eletrônica  $n \rightarrow \pi^*$  usando o mesmo procedimento descrito nas seções anteriores, com os cálculos quânticos CI/S *ab initio*[131] (os resultados deste estudo estão reportados numa contribuição separada[132]). Ao contrário dos sistemas anteriores, a interação entre o soluto acetona e o solvente água dá um deslocamento para o azul (positivo) na transição  $n - \pi^*$  da acetona[133, 134]. Neste caso, um aspecto importante do solvatocromismo é a ponte de hidrogênio formada entre a acetona e a água  $(CH_3)_2CO \cdots HOH$ . Nos casos analisados do benzeno em vários solventes nossos resultados corretamente implicam em deslocamentos para o vermelho, como esperado para sistemas que interagem predominantemente via forças de dispersão de London, enquanto que no caso da acetona em água nossos resultados corretamente implicam em deslocamento para o azul[132].

É interessante observar que a energia de dispersão é usualmente entendida como um efeito de correlação eletrônica decorrente de excitação dupla caracterizada por duas excitações simples, uma no soluto (sistema  $A$ ) e outra no solvente (sistema  $B$ ), como ilustrado na figura 6.59. A função de onda do sistema  $A + B$  é escrita como o

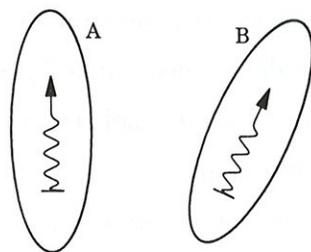


Figura 6.59: Ilustração da excitação dupla que contribui para a dispersão, no modelo em que a função de onda do sistema  $A + B$  é escrita como o produto das funções de onda dos sistemas independentes  $A$  e  $B$  e a interação entre eles é tratada perturbativamente.

produto das funções de onda dos sistemas independentes  $A$  e  $B$  e a interação entre eles é tratada perturbativamente. Em nossos estudos, não usamos tratamento perturbativo. Ao invés, aqui a função de onda é totalmente antissimétrica, sobre o sistema  $A + B$ , ou seja, soluto-solvente. Desta forma, os orbitais do soluto têm componentes do solvente e a distribuição de carga se sobrepõe. Portanto, uma excitação simples nos orbitais do soluto sempre implica numa componente de excitação simples no solvente, que dá origem a dispersão. Assim, o termo de dispersão é do tipo ilustrado na figura 6.60.

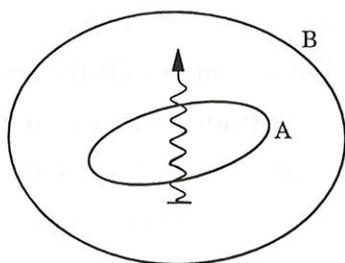


Figura 6.60: Ilustração da excitação simples com componentes nos sistemas  $A$  e  $B$ . Este tipo de excitação simples contribui para a dispersão, no modelo em que a função de onda do sistema  $A + B$  é antissimétrica com relação a todos os elétrons do sistema.

A interação de dispersão é uma das mais complexas das forças intermoleculares entre dois subsistemas. Os resultados deste trabalho discutidos nesta seção mostram claramente que há detalhes ainda mais complexos.

Antes de concluir cabe chamar a atenção que o utilização de métodos de interação de configuração do tipo CI/SD que obviamente inclui termos de dispersão (excitação dupla soluto-solvente) não é um procedimento legítimo, uma vez que este método não satisfaz a propriedade de extensividade[3, 84, 85]. Por esta razão este método não deve ser utilizado para se estudar solvatocromismo, já que os resultados obtidos têm contribuições espúrias que dependem do número de moléculas do soluto e do solvente que é utilizado. O único esquema de um procedimento de cálculo usando interação de configurações que é extensivo, afora o CI completo que não é exequível na prática, é o método CI/S, usado aqui. Embora seja reconhecido que CI/S, em geral, obtém energias de excitação que são majoradas, neste caso do solvatocromismo o que interessa é a diferença das energias de excitação. Finalmente, o ponto central desta tese é a metodologia que permite estudar efeitos de solventes com tratamento

---

de sistemas líquidos onde diversas estruturas contribuem para o resultado médio final e os efeitos de temperatura são incorporados. Os cálculos quânticos realizados a *posteriori* podem ser realizados por qualquer método justificável tanto conceitualmente quanto computacionalmente.



# 7

## Conclusões e Perspectivas

*Neste capítulo, apresentaremos um sumário do procedimento proposto por nós, neste trabalho, para estudar propriedades eletrônicas de sistemas líquidos ou solvatados. Também apresentaremos nossas conclusões baseadas nos resultados que obtivemos do estudo sistemático do solvatocromismo da banda  ${}^1B_{2u}(\pi - \pi^*)$  do espectro eletrônico de absorção do benzeno solvatado em água, tetracloreto de carbono e ciclohexano e do benzeno em suas fases condensadas (líquida e sólida). Por fim, apresentaremos as perspectivas para trabalhos futuros.*

O objetivo deste trabalho foi desenvolver procedimentos para estudar propriedades eletrônicas de sistemas em fase líquida ou solvatados, conciliando as simulações computacionais com os cálculos quânticos usuais de propriedades eletrônicas.

O procedimento que desenvolvemos foi baseado em estudos do solvatocromismo no espectro de absorção molecular. As etapas utilizadas neste procedimento são:

1. Fazer simulação computacional do sistema líquido ou solvatado. Através do cálculo das propriedades termodinâmicas e estruturais, o potencial empírico de interação molecular é testado e a caracterização do sistema é garantida.
2. Selecionar configurações descorrelacionadas do sistema, geradas na simulação, através de métodos estatísticos. Estas configurações definem as estruturas supermoleculares que serão utilizadas nos cálculos quânticos.
3. Definir as camadas de solvatação através das funções de distribuição radial de pares. No cálculo do solvatocromismo, definir as supermoléculas como o soluto rodeado por apenas a primeira camada de solvatação, ainda torna possível a descrição do sistema como um todo.
4. Realizar um cálculo quântico para cada supermolécula e obter a propriedade eletrônica de interesse para várias configurações. Nesta etapa, o soluto, o solvente e todas as suas interações são tratadas quanticamente.
5. Calcular a média da propriedade eletrônica de interesse sobre todas as configurações calculadas. Com isto, a propriedade eletrônica é obtida como média configuracional.

Através da simulação computacional as configurações características do sistema são geradas. Estas configurações são usualmente compostas por centenas de moléculas e não são factível nos cálculos quântico. Definindo as camadas de solvatação via função de distribuição radial de pares, estas configurações podem ser reduzidas a algumas moléculas e ainda assim podem descrever o sistema como um todo. Utilizando os conceitos de ineficiência estatística ou tempo de correlação, as milhares de configurações (correlacionadas) geradas na simulação são reduzida drasticamente para dezenas de configurações descorrelacionadas que têm a mesma quantidade de informação sobre o comportamento médio do sistema a uma certa temperatura. Os cálculos quânticos são então realizados nas supermoléculas originadas das configurações descorrelacionadas e as propriedades eletrônicas são obtidas através das médias configu-

racionais. Desta forma, introduzimos a influência da temperatura através de médias configuracionais. Este procedimento é usual na área de mecânica estatística. Entretanto, ainda não havia sido utilizado nesta área de física atômica e molecular para cálculo de efeitos de solvente.

Com base nos resultados (tabela 6.12) para o solvatocromismo da primeira banda de absorção eletrônica,  ${}^1B_{2u}(\pi - \pi^*)$ , do benzeno em vários solventes e nas fase condensadas (líquida e sólida), como também nos resultados para o solvatocromismo da banda de absorção eletrônica  $n \rightarrow \pi^*$  de acetona em água[132], observamos que o procedimento acima descrito é capaz de reproduzir os deslocamentos experimental obtidos no espectro de absorção molecular devido a presença de solventes.

Acreditamos que os bons resultados obtidos com este procedimento no cálculo do solvatocromismo dos sistemas solvatados podem também ser observados no cálculo de outras propriedades eletrônicas. Pois, em nosso procedimento temos alguns ingredientes que acreditamos ser fundamentais no cálculo de qualquer propriedade eletrônica de sistemas líquidos ou solvatados. Primeiro, as configurações geradas na simulação descrevem o sistema na temperatura de interesse. Segundo, a aproximação supermolecular é utilizada nos cálculos quânticos. O solvente é incluído explicitamente e o sistema (supermolécula) recebe um tratamento inteiramente quântico, ou seja, o soluto, o solvente e todas as suas interações são tratados quanticamente. Neste caso, a função de onda do sistema supermolecular é antissimetrizada para todos os elétrons e todas as possíveis interação, incluindo as provocadas pelos multipolos induzidos no soluto e no solvente, são consideradas. Por fim, o terceiro ingrediente em nosso procedimento, é a propriedade eletrônica final ser obtida como uma média sobre diversas configurações. Numa aproximação realista de sistemas a temperatura finita, é necessário considerar várias configurações que são igualmente prováveis de existir. Por isto, obter o resultado de apenas uma configuração não é representativo do sistema e dependendo da configuração considerada pode-se obter resultados discrepantes.

Baseados nos motivos expostos acima e com a evidência dos nossos bons resultados, concluímos que o nosso método de abordagem de cálculos de propriedades eletrônicas de sistemas líquidos é, no momento, o método que trata os sistemas densos de forma mais realista; que com este procedimento é possível estudar efeitos de solvente em sistemas, cuja interação multipolar é nula ou muito pequena; que é possível reduzir drasticamente o número de configurações que podem descrever o comportamento médio de propriedades eletrônicas; e que no caso do solvatocromismo, é possível

descrever um sistema denso considerando apenas a primeira camada de solvatação e que a primeira vizinhança, ou seja, a molécula do solvente mais próxima do soluto, tem uma contribuição importante no solvatocromismo. No caso do deslocamento da banda  $B_{2u}$  do benzeno, esta contribuição varia de cerca de  $\sim 35$  a  $115\%$  dependendo do solvente ( $37\%$  para a água,  $\sim 43\%$  para o ciclohexano,  $40\%$  para o benzeno e  $112\%$  para o tetracloreto de carbono).

Alguns aspectos do nosso procedimento que podemos apontar como deficiências são a dependência dos resultados com relação ao potencial empírico, que é utilizado nas simulações, e a grande quantidade de moléculas que formam as supermoléculas que algumas vezes pode impossibilitar o cálculo quântico no nível *ab initio*. Neste momento, estamos investigando o primeiro aspecto, que é a dependência com o potencial empírico. Utilizamos dois outros potenciais de interação para o benzeno, um potencial de 12 sítios e um potencial de 12 sítios com uma distribuição de carga que descreve o momento de quadrupolo do benzeno[135]. Os nossos resultados preliminares mostram que existe uma pequena mudança quantitativa que não mudam qualitativamente os nossos resultados e conclusões (apresentados na tabela 6.12). Estes novos potenciais mostram claramente uma tendência para aumentar os deslocamentos da banda  $B_{2u}$  do benzeno para o vermelho e a diferença dos deslocamentos para estes dois potenciais é muito pequena. Uma diferença evidente que aparece entre estes potenciais é a contribuição da primeira vizinhança para o solvatocromismo. No caso do potencial com distribuição quadrupolar de cargas, a primeira vizinhança ocupa posição e orientação privilegiada pela interação multipolar. Este tipo de conformação privilegiada é evidenciada experimentalmente nas estruturas de aglomerados, porém não é evidenciada nas estruturas de líquidos. Em geral, os líquidos estão a uma temperatura suficientemente alta, de forma a propiciar a existência de todas as conformações e não apenas as privilegiadas pela interação multipolar. Como exemplo disto, observamos que na simulações de benzeno líquido com o potencial de 12 sítios e distribuição quadrupolar de cargas, não encontramos nenhum dímero na configuração paralela e esta evidência não é sustentada por observações experimentais. Como é possível observar, este tipo de estudo é muito complexo e necessita de uma análise tão sistemática quanto a apresentada no capítulo 6 para o potencial de interação do benzeno com 6 sítios. Quanto ao segundo aspecto, que é o tamanho das supermoléculas, temos a nosso favor o desenvolvimento tecnológico dos computadores que os torna cada vez mais potentes e baratos viabilizando, assim, os cálculos *ab initio*.

# Bibliografia

- [1] Dykstra, C. (Ed.); *Advanced Theories and Computational Approaches to the Electronic Structure of Molecules*, Reidel, Dordrecht (1984).
- [2] Linderberg, J. and Y. Öhrn; *Propagators in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York (1973).
- [3] Jorgensen, P. and J. Simons; *Second Quantization - Based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York (1981).
- [4] Reichardt, C.; *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, (1979); *Chem. Rev.*, **94**, 2319 (1994).
- [5] Amis, E. S. and J. F. Hinton; *Solvent Effects on Chemical Phenomena*, Vol 1, Academic Press, New York, (1973).
- [6] Tapia, O. and O. Goscinski; *Mol. Phys.*, **29**, 1653 (1975); in *Molecular Interaction*, Ed. by W. J. Orville-Thomas, Wiley, New York (1982), vol. 3 chap. 2.
- [7] Onsager, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
- [8] Kirkwood, J. G.; *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934); and F. H. Westheimer; *J. Chem. Phys.*, **6**, 506 (1938).
- [9] Bottcher, C. J. F.; *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam (1973).
- [10] Itskovitch, E. M., J. Ulstrup and M. A. Vorotyntsev; *The Chemical Physics of Solvation, Part B*, Ed. by R. R. Dogonagze, E. Kalman, A. A. Kornyshev and J. Ulstrup, Elsevier, Amsterdam, (1986).
- [11] Kjaer, A. M. and J. Ulstrup; *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3874 (1988).

- [12] Mikkelsen, K. V., H. Ågren and H. J. A. Jensen; *J. Chem. Phys.*, **89**, 3086 (1988).
- [13] Karelson, M. M. and M. C. Zerner; *J. Phys. Chem.*, **96**, 6949 (1992).
- [14] Wu, J. and M. C. Zerner; *J. Chem. Phys.*, **100**, 7487 (1994).
- [15] Ågren, H., C. M. Llanos and K. V. Mikkelsen; *Chem. Phys.*, **115**, 43 (1987).
- [16] Duijnen, P. Th. van and A. H. De Vries; *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **29**, 523 (1995).
- [17] Chipman, D. M.; *J. Chem. Phys.*, **104**, 3276 (1996).
- [18] Blandamer, M. J. and M. F. Fox; *Chem. Rev.*, **70**, 59 (1970).
- [19] Marcus, R. A.; *J. Chem Phys.*, **24**, 966 (1956); and N. Sutin; *Biochem. Biophys. Acta*, **811**, 265 (1985).
- [20] Lennard-Jones, J. E.; *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 729 (1940).
- [21] Allen, M. P. and D. J. Tildesley; *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press (1987).
- [22] Ehrenfest, P. and T. Ehrenfest; *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*, Trad. by M. J. Moravicsik, Cornell U. P. (1959).
- [23] DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation, K. Coutinho and S. Canuto, University of São Paulo, Brazil.
- [24] Gibbs, J. W.: *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Yale Un. Press, New Haven (1902).
- [25] Elliott, S. R.; *Physics of Amorphous Materials*, 2nd ed., New York, Longman Scientific (1990).
- [26] Gingrich, N. S.; *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 90 (1943).
- [27] Guinier, A., G. Fournet, C. B. Walker and K. L. Yudowitch; *Small Angle Scattering of X-Ray*, Wiley, New York, (1955).
- [28] McQuarrie, D. A.; *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York (1976).

- [29] Hansen, J. P. and I. R. McDonald; *Theory of Simple Liquids*, 2nd. ed., Academic Press, New York (1986).
- [30] Metropolis, N., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller; *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [31] Hastings, W. K.; *Biometrika*, **57**, 97 (1970).
- [32] Chung, K. L.; *Markov Chains with Stationary State Probability*, vol. 1. Springer, Heidelberg (1960).
- [33] Wood, W. W.; *Physics of Simple Liquids*, ed. H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke, North Holland, Amsterdam (1968).
- [34] Wood, W. W. and J. D. Jacobson; *Proceedings of the Western Joint Computer Conference*, San Francisco, pp. 261 (1959).
- [35] Mountain, R. D. and D. Thirumalai; *Physica A*, **210**, 453 (1994).
- [36] Henriques V. B.; comunicação pessoal apresentada na tese de mestrado do Eduardo Fontes Henriques: *Um Estudo do Método Monte Carlo de Campo Médio*, IFUSP, São Paulo (1992).
- [37] Krätschmer, R., K. Binder and D. Stauffer; *J. Stat. Phys.*, **15**, 267 (1976).
- [38] Tang, S. and D. P. Landau; *Phys. Rev. B*, **36**, 567 (1987).
- [39] Müller-Krumbhaar H. and K. Binder; *J. Stat. Phys.*, **8**, 1 (1973).
- [40] Friedberg R. and J. E. Cameron; *J. Chem. Phys.*, **52**, 6049 (1970).
- [41] Kirkpatrick, S. and E. P. Stoll; *J. Comp. Phys.*, **40**, 517 (1981).
- [42] Ewald, P.; *Ann. Phys.*, **64**, 253 (1921).
- [43] Madelung, E.; *Phys. Z.*, **19**, 542 (1918).
- [44] Axilrol, B. M. and E. Teller; *J. Chem. Phys.*, **11**, 299 (1943).
- [45] Doran, M. B. and I. J. Zucker; *J. Phys. C*, **4**, 307 (1971).
- [46] Jorgensen, W. J., J. D. Madura and C. J. Swenson; *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638 (1984).

- [47] Lennard-Jones, J. E.; *Physica*, **4**, 957 (1937).
- [48] Maitland, G. C. and E. B. Smith; *Mol. Phys.*, **22**, 861 (1971).
- [49] Israelachvili, J.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1991).
- [50] Moelwyn-Hughes, E. A.; *Physical Chemistry*, 2nd. ed., Pergamon, Oxford (1961).
- [51] Margenau, H. and N. R. Kestner; *Theory of Intermolecular Forces*, Pergamon, Oxford (1971).
- [52] Mahanty J. and B. W. Ninham; *Dispersion Forces*, Academic Press, New York (1976).
- [53] Maitland G., M. Rigby, E. Smith and W. Wakeham; *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, Oxford University Press, New York (1981).
- [54] Canuto, S.; Notas de aula do curso: *Introdução à Teoria Quântica das Forças Intermoleculares*, IF/USP (1996).
- [55] Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss and R. B. Bird; *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1954).
- [56] Keesom, W. H.; *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **18**, 636 (1915); *Phys. Z.* **22**, 129 (1921); **22**, 643 (1921).
- [57] Debye, P.; *Phys. Z.*, **21**, 178 (1920); **22**, 302 (1921).
- [58] London, F.; *Z. Phys.* **63**, 245 (1930); *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 (1937).
- [59] Jones, J. E.; *Proc. Royal Soc. A* **106**, 441, 463, 709 (1924); J. E. Lennard-Jones and A. E. Ingham **107**, 636 (1925); **107**, 157, 636 (1925); **109**, 584, 476 (1925); and A. F. Devonshire **163**, 53 (1937); and J. Corner **178**, 401 (1941); *Proc. Phys. Soc.* **43**, 461 (1931); **52**, 729 (1940).
- [60] Born, M.; *Z. Physik*, **45**, 1, (1920).
- [61] Frisch, H. L. and Z. W. Salsburg (Ed.); *Simple Dense Fluids*, Academic Press, New York and London, (1968).
- [62] Barker, J. A. and D. Henderson; *Rev. Mod. Phys.*, **48** (1976).

- [63] Michels, A. and H. Wijker; *Physica*, **15**, 627 (1949).
- [64] McDonald, I. R. and K. Singer; *J. Chem. Phys.*, **50**, 2308 (1969).
- [65] Hansen, J.-P. and L. Verlet; *Phys. Rev.*, **184**, 151 (1969).
- [66] Barker, J. A. and D. Henderson; *Mol. Phys.*, **21**, 187; *Acc. Chem. Res.*, **4**, 303; *Phys. Rev.*, **A4**, 806 (1971).
- [67] Eisenstein, A. and N. S. Gingrich; *Phys. Rev.*, **62**, 261 (1942).
- [68] Mikolaj, P. G. and C. J. Pings; *J. Chem Phys.*, **46**, 1401 (1967).
- [69] Crawford, R. K. and W. B. Daniels; *J. Chem. Phys.*, **50**, 3171 (1969).
- [70] Thomas, J. E. and P. W. Schmidt; *J. Chem. Phys.*, **39**, 2506 (1963).
- [71] Barrow, G. M.; *Introduction to Molecular Spectroscopy*, International Student Edition, London (1962).
- [72] Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, International Student Edition, Oxford Univ. Press, Fifth ed. (1994).
- [73] Franck, J.; *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 536 (1926).
- [74] Condon, E. U.; *Phys. Rev.*, **28**, 1182, (1926); **32**, 858 (1928); *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **13**, 462 (1927).
- [75] Shavitt, I.; in *Methods of Electronic Structure Theory*, Ed. by H. F. Schaeffer III, Plenum Press, New York (1977).
- [76] Siegbahn, P. E. M.; in *Methods in Computational Molecular Physics*, Ed. by G. H. F. Dierksen and S. Wilson, D. Reidel Publ., Dordrecht (1983).
- [77] Canuto, S.; Notas de aula do curso: *Introdução à Teoria de Perturbação de Muitos Corpos*, DF/UFPE (1987).
- [78] Roothaan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.*, **26**, 69 (1951).
- [79] Löwdin, P.-O.; *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955).
- [80] Hylleraas, E. A. and B. Undheim; *Z. Phys.*, **65**, 759 (1930).

- [81] McDonald, J. K. L.; *Phys. Rev.*, **43**, 830 (1933).
- [82] Paldus, J. and J. Cizek; *Adv. Quantum Chem.*, **9**, 105 (1975).
- [83] Bartlett, R. J.; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, 359 (1981).
- [84] Brueckner, K. A.; *Phys. Rev.*, **100**, 36 (1955).
- [85] Goldstone, J.; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A239**, 267 (1957).
- [86] Szabo, A. and N. S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Inc., Mineola, New York (1996).
- [87] Pople, J. A. and D. L. Beveridge; *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970).
- [88] ZINDO: A semi-empirical program package, M. C. Zerner, University of Florida, Gainesville, FL 32611.
- [89] Ridley, J. and M. C. Zerner; *Theor. Chim. Acta*, **32**, 111, (1973).
- [90] Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Reinhold, Princeton, New Jersey (1966).
- [91] Dunn, T. M.; *The Spectrum and Structure of Benzene*, in *Studies on Chemical Structure and Reactivity*, Ed. by J. H. Ridd, Methuen, London (1966).
- [92] Robin, M. B.; *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol II, Academic Press, New York (1975).
- [93] Canuto, S; *Acta Sudam. Quim.*, **6**, 47 (1984).
- [94] Sponer, H., G. Nordheim, A. L. Sklar and E. Teller; *J. Chem. Phys.*, **7**, 207 (1939).
- [95] Philis, J, A Bolovinos, G. Andritsopoulos, E. Pantos and P. Tsekeris; *J. Phys. B*, **14**, 3621 (1981).
- [96] Bolovinos, A, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos and G. Andritsopoulos; *J. Mol. Spectrosc.*, **103**, 240 (1984).

- [97] Narten, A. H.; *J. Chem. Phys.*, **48**, 1630 (1968).
- [98] Narten, A. H.; *J. Chem. Phys.*, **67**, 2102 (1977).
- [99] Jorgensen, W. L.; *J. Phys. Chem.*, **87**, 5304 (1983).
- [100] Jorgensen, W. L., J. D. Madura and C. J. Swenson; *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638 (1984).
- [101] Jorgensen, W. L., J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein; *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983).
- [102] McDonald, I. R., D. G. Bounds and M. L. Klein; *Mol. Phys.*, **45**, 521 (1982).
- [103] Coutinho, K. and S. Canuto; *Química Nova*, **17**, 480 (1994).
- [104] Narten, A. H.; *J. Chem. Phys.*, **56**, 5681 (1972).
- [105] Kauzmann, W.; *Adv. Protein Chem.*, **14**, 1 (1959).
- [106] Gotch, A. J. and T. S. Zwier; *J. Chem. Phys.*, **96**, 3388 (1992).
- [107] Suzuki, S., P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. Goddard III and G. A. Blake, *Science*, **257**, 942 (1992).
- [108] Tanford, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, J. Wiley, New York (1980).
- [109] Ben-Naim, A.; *J. Chem. Phys.*, **54**, 1387 (1971).
- [110] Pratt, L. R. and D. Chandler; *J. Chem. Phys.*, **73**, 3434 (1980).
- [111] Smith, D. E. and D. J. Haymet; *J. Chem. Phys.*, **98**, 6445 (1993).
- [112] Urahata, S. M., K. Coutinho and S. Canuto; *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 269 (1997).
- [113] Garrett, A. W. and T. S. Zwier; *J. Chem. Phys.*, **96**, 3402 (1992).
- [114] Bayliss, N. S. and L. Hulme; *Australian J. Chem.*, **6**, 257 (1953).
- [115] Coutinho, K., M. J. de Oliveira and S. Canuto; *Int. J. Quantum Chem.*, **66**, 249 (1998).

- [116] Pettersson, I. and T. Liljefors; *J. Comput. Chem.*, **8**, 1139 (1987).
- [117] Allinger, N. L. and J. H. Lii; *J. Comput. Chem.*, **8**, 1146 (1987).
- [118] Shi, X. and L. S. Bartell; *J. Phys. Chem.*, **92**, 5667 (1988); L. S. Bartell, L. R. Sharkey and X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7006 (1988).
- [119] Karlström, G., P. Linse, A. Wallqvist and B. Jönsson; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3777 (1983).
- [120] Hobza, P., H. L. Selzle and E. W. Schlag; *J. Chem. Phys.*, **93**, 5893 (1990); *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3500 (1994); *Chem. Rev.*, **94**, 1767 (1994).
- [121] Inagaki, T; *J. Chem. Phys.*, **57**, 2526 (1972).
- [122] Jandra, K. C., J. C. Hemminger, J. S. Winn, S. E. Novick, S. J. Harris and W. J. Klemperer; *J. Chem. Phys.*, **63**, 1419 (1975).
- [123] Steed, J. M., T. A. Dixon and W. J. Klemperer; *J. Chem. Phys.*, **70**, 4940 (1979).
- [124] Coutinho, S. Canuto and M. C. Zerner; *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **65**, 885 (1997).
- [125] Narten, A. H. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1630 (1968);  
*J. Chem. Phys.*, **67**, 2102 (1977).
- [126] Cox, E. G.; *Proc.R. Soc. London*, **A135**, 491 (1932).
- [127] Katzoff, S.; *J. Chem. Phys.*, **2**, 841, (1934).
- [128] Pierce, W. C.; *J. Chem. Phys.*, **5**, 717 (1937).
- [129] Squilacote, M., R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. L. Anet; *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3244 (1975).
- [130] Liptay, W. in *Modern Quantum Chemistry*, Ed. by O. Sinanoglu, Part II, p. 173, Academic Press, New York (1966).
- [131] Gaussian/92, Revision G.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, 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, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.

[132] Coutinho, K., N. Saavedra and S. Canuto; submetido ao *Chem. Phys. Lett.*

[133] Hayes, W. P. and C. J. Timmons; *Spectrochim. Acta*, **21**, 529 (1965).

[134] Gao, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9324 (1994).

[135] Jorgensen, W. L. and D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4768 (1990).

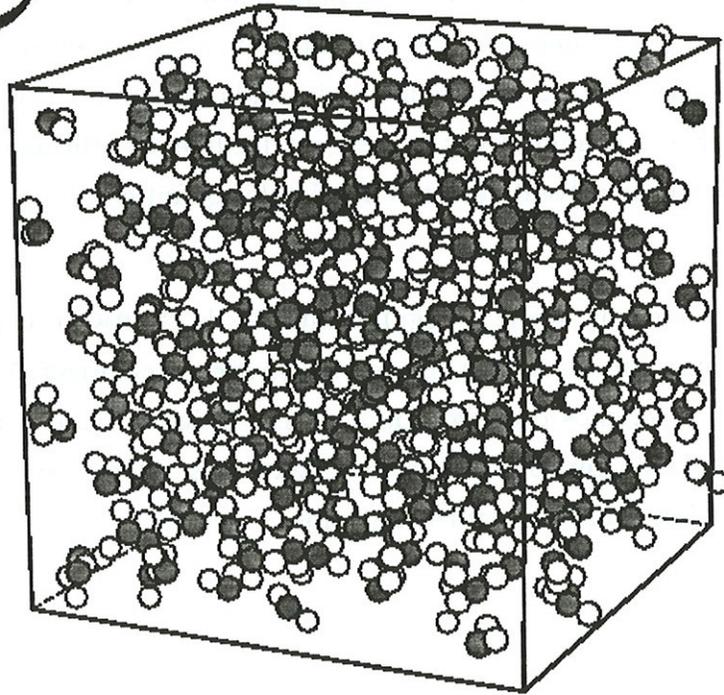
[136] Oliveira, M. J.; Notas de aula do curso: *Mecânica Estatística*, IF/USP (1984).



# A

## Programa DICE

*Dice* v2.0



K. Coutinho and S. Canuto  
Instituto de Física da USP

Este programa simula líquidos puros e líquidos compostos por diferentes tipos de moléculas, utilizando o método Monte Carlo com amostragem de Metropolis. Todas as moléculas têm geometria rígida. O número de moléculas  $N$  e a temperatura  $T$  são fixos, enquanto que o volume  $V$  ou a pressão  $P$  podem flutuar durante uma simulação. Portanto um dos dois ensemble -  $NVT$  ou  $NPT$  - pode ser escolhido. A interação atômica é descrita pela soma do potencial de Lennard-Jones com o potencial de Coulomb. O método de imagens com condições de contorno periódicas foi implementado para evitar os efeitos de superfície. Através deste método, cada molécula pode interagir com infinitas moléculas. Entretanto devido aos limites computacionais e a inclusão de periodicidade no sistema, restringimos a interação de cada molécula em um raio de corte  $r_c$ . No cálculo da energia, os erros provocados devido a existência de  $r_c$  são minorados pela adição da correção de longo alcance do potencial de Lennard-Jones. Um passo da simulação, conhecido como passo MC, é definido pela tentativa seqüencial de movimentar todas as  $N$  moléculas. Durante a simulação, basicamente quatro quantidades são calculadas: a função de distribuição radial, a energia potencial e a primeira e segunda função virial. Após a simulação, várias propriedades termodinâmicas são calculadas usando a teoria de flutuações e muitas informações são escritas em arquivos de saída, incluindo configurações do sistema simulado. Estas configurações podem ser facilmente utilizadas em outros estudos, como os efeitos de solvente através de cálculos quânticos.

Este programa segue a regulamentação de “software copyfree”. O endereço eletrônico para solicitação é [kaline@if.usp.br](mailto:kaline@if.usp.br) ou [canuto@if.usp.br](mailto:canuto@if.usp.br). Em caso de solicitação, cederemos o código fonte do DICE juntamente com o seu manual, que descreve aspectos gerais do programa, apresenta informações sobre os arquivos de entrada e saída e discute alguns exemplos.

# B

## Propriedades Termodinâmicas

*Neste apêndice, deduziremos as expressões para o cálculo das propriedades termodinâmicas que utilizamos em nossas simulações. No ensemble  $NVT$ , as propriedades serão expressas em termos de  $\langle U \rangle$ ,  $\langle \delta U^2 \rangle$ ,  $\langle W \rangle$ ,  $\langle \delta U \delta W \rangle$ ,  $\langle \delta W^2 \rangle$  e  $\langle \Theta \rangle$ , que são quantidades obtidas diretamente da simulação computacional. No ensemble  $NPT$ , as propriedades serão expressas em termos de  $\langle U \rangle$ ,  $\langle V \rangle$ ,  $\langle \delta V^2 \rangle$ ,  $\langle H_c \rangle$ ,  $\langle \delta V \delta H_c \rangle$  e  $\langle \delta H_c^2 \rangle$  que também são quantidades obtidas diretamente da simulação computacional.*

## B.1 Ensemble $NVT$

No ensemble canônico o número de partículas  $N$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$  são constantes. A energia livre conhecida como energia livre de Helmholtz, é uma função de estado de  $T$  e  $V$ ,  $F = F(T, V)$  e

$$F = E - TS \quad \text{ou} \quad F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (\text{B.1})$$

onde  $E$  é a energia interna,  $S$  é a entropia,  $\beta = 1/kT$  é o inverso do fator de Boltzmann e  $Z$  é a função de partição.

Considerando um sistema de  $N$  átomos interagentes, temos que a equação hamiltoniana clássica é:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}). \quad (\text{B.2})$$

onde  $m$  é a massa do átomo,  $\mathbf{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ ,  $\mathbf{p} = \{\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N\}$ . A função de partição para este sistema no ensemble  $NVT$  é escrita como

$$Z = \int_0^L \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d\mathbf{p} d\mathbf{r} = \int_0^L \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\beta \left( \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) \right] d\mathbf{p} d\mathbf{r}, \quad (\text{B.3})$$

$$Z = \prod^{3N} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2 / 2m} dp \right] \int_0^L \dots \int_0^L e^{-\beta U(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (\text{B.4})$$

sabendo que

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-1/2} \quad (\text{B.5})$$

então

$$Z = \left[ 2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{\beta}{2m} \right)^{-1/2} \right]^{3N} \mathcal{Q} \quad (\text{B.6})$$

$$Z = \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} \mathcal{Q} \quad (\text{B.7})$$

onde

$$\mathcal{Q} = \int_0^L \dots \int_0^L e^{-\beta U(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (\text{B.8})$$

Portanto temos que

$$\ln Z = \frac{3N}{2} \ln(2\pi m) - \frac{3N}{2} \ln \beta + \ln \mathcal{Q} \quad (\text{B.9})$$

### B.1.1 Energia Interna

Usando a definição da energia interna média,  $\langle E \rangle$ :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d\mathbf{p} d\mathbf{r} \quad (\text{B.10})$$

podemos reescrevê-la como

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (\text{B.11})$$

então substituindo a equação B.9

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Q} \quad (\text{B.12})$$

como

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Q} \quad (\text{B.13})$$

então temos que

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{3N}{2} kT + \langle U \rangle} \quad (\text{B.14})$$

### B.1.2 Calor Específico a Volume Constante

Definição do calor específico a volume constante,  $C_v$ :

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v, \quad (\text{B.15})$$

onde  $Q$  é calor. Usando a primeira lei da termodinâmica  $dQ = dE + PdV$ , temos que  $dQ = dE$  pois o sistema neste ensemble ( $NVT$ ) não realiza trabalho. Portanto

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial \beta} \quad (\text{B.16})$$

substituindo as equações B.11 e B.9, temos

$$C_v = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Q} \right] \quad (\text{B.17})$$

$$\begin{aligned} &= -k\beta^2 \left[ \frac{-3N}{2\beta^2} - \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \mathcal{Q} \right] = \frac{3}{2} Nk - k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \mathcal{Q} \\ \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \mathcal{Q} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{\mathcal{Q}} \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right] = \frac{1}{\mathcal{Q}} \frac{\partial^2 \mathcal{Q}}{\partial \beta^2} + \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{\mathcal{Q}} \right) \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial \beta} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Q}} \frac{\partial^2 \mathcal{Q}}{\partial \beta^2} - \frac{1}{\mathcal{Q}^2} \left( \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right)^2 = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \equiv \langle \delta U^2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

então

$$\boxed{C_v = \frac{3N}{2} Nk + \frac{\langle \delta U^2 \rangle}{kT^2}} \quad (\text{B.19})$$

### B.1.3 Pressão

Definição de pressão,  $P$ :

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (\text{B.20})$$

usando as equações B.1 e B.9, temos que

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{-3N}{2\beta^2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) - \frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Q} \right] = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Q}. \quad (\text{B.21})$$

Portanto

$$P = \frac{1}{\beta \mathcal{Q}} \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial V} \quad \text{onde} \quad \mathcal{Q} = \int_0^L \dots \int_0^L e^{-\beta U(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (\text{B.22})$$

Fazendo uma mudança de variável  $\vec{q} = \vec{r}/L^3 = \vec{r}/V$  [136], obtemos

$$\mathcal{Q} = \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q},L)} L^{3N} d\mathbf{q} = L^{3N} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q},L)} d\mathbf{q} = L^{3N} \mathcal{I}, \quad (\text{B.23})$$

onde

$$\mathcal{I} = \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q},L)} d\mathbf{q}. \quad (\text{B.24})$$

Daí

$$\frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial V} = \frac{\partial L}{\partial V} \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial L} = \frac{1}{3L^2} \frac{\partial}{\partial L} [L^{3N} \mathcal{I}] = \frac{1}{3L^2} \left[ 3N \frac{L^{3N}}{L} \mathcal{I} + L^{3N} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial L} \right], \quad (\text{B.25})$$

voltando a expressão da pressão

$$P = \frac{1}{\beta L^{3N} \mathcal{I}} \frac{1}{3L^2} \left[ 3N \frac{L^{3N}}{L} \mathcal{I} + L^{3N} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial L} \right] = \frac{N}{\beta V} + \frac{L}{3\beta V} \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial L} \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{L}{3\beta V} \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial L} = \frac{L}{3\beta V} \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial}{\partial L} \left[ \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q},L)} d\mathbf{q} \right] \quad (\text{B.27})$$

$$= \frac{1}{V} \frac{1}{\mathcal{I}} \int_0^1 \dots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q},L)} d\mathbf{q} = \frac{\langle W \rangle}{V}$$

onde

$$\langle W \rangle = - \frac{1}{3} \left\langle r \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle \equiv \frac{\int_0^1 \dots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q},L)} d\mathbf{q}}{\int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q},L)} d\mathbf{q}} = \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}}, \quad (\text{B.28})$$

e utilizamos como simplificação para notação futura

$$\mathcal{J} = \int_0^1 \dots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q},L)} d\mathbf{q}. \quad (\text{B.29})$$

Voltando a expressão da pressão (equação B.26), temos que

$$\boxed{\langle P \rangle = \frac{NkT}{V} + \frac{\langle W \rangle}{V}} \quad (\text{B.30})$$

### B.1.4 Coeficiente de Pressão Térmica

Definição de coeficiente de pressão térmica,  $\gamma_v$ :

$$\gamma_v = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{B.31})$$

temos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial T} &= \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial P}{\partial \beta} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{N}{\beta V} + \frac{1}{V} \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} \right] = -\frac{k\beta^2}{V} \left[ -\frac{N}{\beta^2} + \left( \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \beta} + \mathcal{J} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\mathcal{I}} \right) \right] \\ &= \frac{Nk}{V} - \frac{k\beta^2}{V} \left( \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \beta} - \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}^2} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial \beta} \right) = \frac{Nk}{V} - \frac{k\beta^2}{V} \left[ \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \beta} - \left( \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} \right) \left( \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial \beta} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

Como

$$\frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \beta} = \frac{-\int_0^1 \dots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} U \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}}{\int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}} \equiv -\langle W U \rangle \quad (\text{B.33})$$

$$\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} = \frac{\int_0^1 \dots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}}{\int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}} \equiv \langle W \rangle \quad (\text{B.34})$$

$$\frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial \beta} = \frac{-\int_0^1 \dots \int_0^1 U e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}}{\int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}} \equiv -\langle U \rangle. \quad (\text{B.35})$$

Temos que

$$\gamma_v = \frac{Nk}{V} + \frac{k\beta^2}{V} [\langle W U \rangle - \langle W \rangle \langle U \rangle], \quad (\text{B.36})$$

então

$$\boxed{\gamma_v = \frac{Nk}{V} + \frac{\langle \delta W \delta U \rangle}{kT^2 V}} \quad (\text{B.37})$$

### B.1.5 Compressibilidade Isotérmica

Definição de compressibilidade isotérmica,  $\kappa_T$ :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{ou} \quad \kappa_T^{-1} = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (\text{B.38})$$

temos que

$$\begin{aligned} \kappa_T^{-1} &= -L^3 \frac{\partial L}{\partial V} \frac{\partial P}{\partial L} = -\frac{1}{3} L \frac{\partial P}{\partial L} = -\frac{L}{3} \frac{\partial}{\partial L} \left[ \frac{N}{\beta L^3} + \frac{1}{L^3} \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} \right] \\ &= -\frac{L}{3} \left[ \frac{1}{L^3} \frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} \right) - \frac{3}{L^4} \left( \frac{N}{\beta} + \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} \right) \right] = -\frac{1}{3L^2} \frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} \right) + \frac{1}{L^3} \left( \frac{N}{\beta} + \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} \right) \\ &= -\frac{1}{3L^2} \frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} \right) + \langle P \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

$$= \langle P \rangle - \frac{L}{3V} \frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}} \right).$$

Como

$$\frac{L}{3} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial L} = \beta \int_0^1 \cdots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q} = \beta \mathcal{J} \quad (\text{B.40})$$

$$- \frac{L}{3\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial L} = - \frac{L}{3} \left( \frac{\int_0^1 \cdots \int_0^1 \frac{\partial}{\partial L} \left[ -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right] e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} + \left[ -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right] \left[ -\beta \frac{\partial U}{\partial L} \right] e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}}{\int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}} \right) \quad (\text{B.41})$$

$$\frac{\int_0^1 \cdots \int_0^1 \frac{1}{9} L \frac{\partial}{\partial L} \left( L \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}}{\int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}} - \beta \frac{\int_0^1 \cdots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right)^2 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}}{\int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}} = \langle \Theta \rangle - \beta \langle W^2 \rangle$$

onde

$$\langle \Theta \rangle = - \frac{1}{9} \left\langle r \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial U}{\partial r} \right) \right\rangle \equiv \frac{\int_0^1 \cdots \int_0^1 \frac{1}{9} L \frac{\partial}{\partial L} \left( L \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}}{\int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}}. \quad (\text{B.42})$$

Temos que

$$\kappa_T^{-1} = \langle P \rangle + \frac{1}{V} \left( \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}^2} \beta \mathcal{J} + \langle \Theta \rangle - \beta \langle W^2 \rangle \right) \quad (\text{B.43})$$

$$\langle P \rangle + \frac{1}{V} \left[ \langle \Theta \rangle + \beta (\langle W \rangle^2 - \langle W^2 \rangle) \right] = \langle P \rangle + \frac{1}{V} \left[ \langle \Theta \rangle - \beta \langle \delta W^2 \rangle \right],$$

então

$$\boxed{\kappa_T^{-1} = \langle P \rangle - \frac{1}{V k T} \langle \delta W^2 \rangle + \frac{1}{V} \langle \Theta \rangle} \quad (\text{B.44})$$

## B.2 Ensemble $NPT$

No ensemble isotérmico-isobárico o número de partículas  $N$ , a pressão  $P$  e a temperatura  $T$  são constantes. A energia livre conhecida como energia livre de Gibbs, é uma função de estado de  $T$  e  $P$ ,  $F = F(T, P)$  e

$$G = E - TS + PV = (E + PV) - TS = H - TS \quad (\text{B.45})$$

onde  $H$  é conhecido como entalpia que também é uma função de estado. A função de partição neste ensemble é:

$$\begin{aligned} \Xi &= \int_0^{V^{1/3}} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{[-\beta(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + PV)]} d\mathbf{p} d\mathbf{r} dV \\ &= \int_0^{V^{1/3}} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\beta \left( \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}) + PV \right) \right] d\mathbf{p} d\mathbf{r} dV \quad (\text{B.46}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \prod^{3N} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2/2m} dp \right] \int_0^{V^{1/3}} \dots \int_0^{V^{1/3}} e^{-\beta(U(\mathbf{r})+PV)} d\mathbf{r} dV, \\
&= \left[ 2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{\beta}{2m} \right)^{-1/2} \right]^{3N} \Phi \\
&\Xi = \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} \Phi
\end{aligned} \tag{B.47}$$

onde

$$\Phi = \int_0^{V^{1/3}} \dots \int_0^{V^{1/3}} e^{-\beta(U(\mathbf{r})+PV)} d\mathbf{r} dV. \tag{B.48}$$

Portanto temos que

$$\ln \Xi = \frac{3N}{2} \ln(2\pi m) - \frac{3N}{2} \ln \beta + \ln \Phi. \tag{B.49}$$

O volume médio pode ser escrito como:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{\Xi} \int \dots \int V e^{-\beta(\mathcal{H}(\mathbf{p},\mathbf{r})+PV)} d\mathbf{p} d\mathbf{r} dV \tag{B.50}$$

podemos reescrevê-lo como

$$\langle V \rangle = -\frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \Xi = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \ln \Xi \tag{B.51}$$

portanto substituindo a equação B.49, temos

$$\langle V \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \left[ \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) \right] = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \ln \Phi \tag{B.52}$$

### B.2.1 Entalpia

O valor médio da entalpia,  $H$ , é:

$$\langle H \rangle = \frac{1}{\Xi} \int \dots \int (\mathcal{H} + PV) e^{-\beta(\mathcal{H}(\mathbf{p},\mathbf{r})+PV)} d\mathbf{p} d\mathbf{r} dV \tag{B.53}$$

podemos reescrevê-la como

$$\langle H \rangle = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \Xi = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \tag{B.54}$$

então substituindo a equação B.49

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Phi \tag{B.55}$$

como

$$\langle U + PV \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Phi \tag{B.56}$$

onde  $U + PV = H_c$  é a entalpia configuracional. Então temos que

$$\langle H \rangle = \frac{3N}{2}kT + \langle H_c \rangle \quad (\text{B.57})$$

ou como a pressão  $P$  é constante

$$\langle H \rangle = \frac{3N}{2}kT + \langle U \rangle + P\langle V \rangle \quad (\text{B.58})$$

## B.2.2 Calor Específico a Pressão Constante

Definição do calor específico a pressão constante,  $C_p$ :

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p, \quad (\text{B.59})$$

usando a primeira lei da termodinâmica  $dQ = dH - VdP$ , temos que  $dQ = dH$  pois o sistema neste ensemble ( $NPT$ ) não varia pressão. Portanto

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial H}{\partial \beta} \quad (\text{B.60})$$

substituindo as equações B.54 e B.49, temos

$$\begin{aligned} C_p &= -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Phi \right] \quad (\text{B.61}) \\ &= -k\beta^2 \left[ \frac{-3N}{2\beta^2} - \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Phi \right] = \frac{3}{2}Nk - k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Phi \\ \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Phi &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} \right] = \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} + \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{\Phi} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} \quad (\text{B.62}) \\ &= \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} - \frac{1}{\Phi^2} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} \right)^2 = \langle H_c^2 \rangle - \langle H_c \rangle^2 \equiv \langle \delta H_c^2 \rangle \end{aligned}$$

então

$$C_p = \frac{3N}{2}Nk + \frac{\langle \delta H_c^2 \rangle}{kT^2} \quad (\text{B.63})$$

### B.2.3 Compressibilidade Isotérmica

Definição de compressibilidade isotérmica,  $\kappa_T$ :

$$\kappa_T = - \frac{1}{\langle V \rangle} \left( \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial P} \right)_T \quad (\text{B.64})$$

substituindo a equação B.52, temos que

$$\kappa_T = - \frac{1}{\langle V \rangle} \frac{\partial}{\partial P} \left( - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \ln \Phi \right) = \frac{1}{\beta V} \frac{\partial^2}{\partial P^2}. \quad (\text{B.65})$$

Como

$$\frac{\partial^2}{\partial P^2} \ln \Phi = \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} - \frac{1}{\Phi^2} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)^2 = \beta^2 \langle V^2 \rangle - \beta^2 \langle V \rangle^2 \equiv \beta^2 \langle \delta V^2 \rangle, \quad (\text{B.66})$$

então

$$\kappa_T = \frac{1}{\beta \langle V \rangle} \beta^2 \langle \delta V^2 \rangle, \quad (\text{B.67})$$

portanto

$$\boxed{\kappa_T^{-1} = \frac{\langle \delta V^2 \rangle}{kT \langle V \rangle}} \quad (\text{B.68})$$

### B.2.4 Coeficiente de Expansão Térmica

Definição de coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_p$ :

$$\alpha_p = \frac{1}{\langle V \rangle} \left( \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial T} \right)_p \quad (\text{B.69})$$

temos que

$$\begin{aligned} \alpha_p &= \frac{1}{\langle V \rangle} \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \beta} = - \frac{k\beta^2}{\langle V \rangle} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \ln \Phi \right) \quad (\text{B.70}) \\ &= - \frac{k\beta^2}{\langle V \rangle} \left[ - \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial P} \ln \Phi + \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial P} \ln \Phi \right] = \frac{k\beta}{\langle V \rangle} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial P} \ln \Phi - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \ln \Phi \right]. \end{aligned}$$

Como

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta \partial P} \ln \Phi = \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial P} - \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} \frac{\partial \Phi}{\partial P} = \beta \langle V H_c \rangle - \beta \langle V \rangle \langle H_c \rangle \equiv \beta \langle \delta V \delta H_c \rangle, \quad (\text{B.71})$$

então

$$\alpha_p = \frac{k\beta}{\beta \langle V \rangle} [\beta \langle \delta V \delta H_c \rangle + \langle V \rangle] = k\beta^2 \frac{\langle \delta V \delta H_c \rangle}{\langle V \rangle} + k\beta, \quad (\text{B.72})$$

portanto

$$\boxed{\alpha_p = \frac{1}{T} + \frac{\langle \delta V \delta H_c \rangle}{kT^2 \langle V \rangle}} \quad (\text{B.73})$$

B.2.3 - Coeficiente de Expansão Térmica

Definição:  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Para um gás perfeito,  $\alpha = \frac{1}{T}$

$$\alpha = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Como

$$\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} = \alpha T$$

Logo

portanto

B.2.4 - Coeficiente de Expansão Térmica

Definição:  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Logo que