Universidade de São Paulo Instituto de Física

Propriedades eletrônicas de líquidos homogêneos

Rafael Carvalho Barreto

Orientador: Prof. Dr. Sylvio R A Canuto

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo 2006

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

Barreto, Rafael Carvalho Propriedades eletrônicas de líquidos homogêneos. São Paulo, 2006.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física, Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof Dr. Canuto, Sylvio

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Método de Monte Carlo; 2. Mecânica quântica; 3. Estrutura eletrônica; 4. Termodinâmica (Físico-química).

USP/IF/SBI-071/2006

"Conhece a ti mesmo" Sócrates

"Portanto, o movimento é uma impossibilidade" Zenão

> "No entanto, ela se move" Galileu

Sumário

Agradec	imentos
Resumo	i
Abstract	ii
Capítulo	1 : Introdução
Capítulo	2 : Métodos de modelagem molecular em líquidos
2.1	Simulação computacional
2.2	Método de Monte Carlo
2.3	Mecânica quântica1
2.4	Métodos aproximativos15
2.5	Born-Oppenheimer e método de Hartree-Fock 17
2.6	Post-Hartree-Fock e a correlação eletrônica23
2.7	Interação de van der Waals e a expansão multipolar24
Capítulo	3 : O momento de dipolo de líquidos homogêneos, modelo não-polarizado 30
3.1	Acetona
3.2	Acetonitrila
Capítulo 4 : Polarização explícita de líquidos homogêneos	
4.1	Acetona
4.2	Acetonitrila
4.2	1 Parâmetros <i>Lennard-Jones</i> : LJ1 (Böhm)71
4.2	2 Parâmetros <i>Lennard-Jones</i> : LJ2 (GROMACS)
4.3	Amônia
Capítulo	5 : Estudo do momento de dipolo da água97
5.1	Água LJX(3)
5.2	Água LJX(5) 109
Capítulo	6 : Conclusões e perspectivas 120
Referênc	cias

Agradecimentos

Somam-se nesta etapa 18 anos de esforço e dedicação. Provavelmente a maior parte deste esforço tenha partido de meus pais, que tanto fizeram para propiciar um ambiente estável, seguro e rico, de idéias, sentidos e motivações. Um grande esforço recente partiu de minha namorada, em me escutar, agüentar, suportar e me amar. Uma parcela enorme desta dedicação também proveio de dezenas de professores que se esforçaram em transmitir algum conteúdo, não apenas a mim, mas para muitos colegas como eu, que insistiam em não escutar, ignorar e se abster, não por mal, mas devido a essa estranha natureza humana que tarda em amadurecer. Notadamente, reconheço o esforço do professor Sylvio, que tanto me orientou, inspirou, aconselhou, recomendou, moldou, insistiu e apoiou. Todos estes familiares, mestres, amigos, e colegas que por tanto se mantiveram presentes, por insistência ou companhia, pelo cálculo ou pela cerveja, e que tanto contribuíram para todos os conceitos que hoje permeiam este denso vazio que me move, motiva e emotiva, que me imbui a estranha impressão de estar vivo, consciente e racional. Obrigado. Por esses 18 anos que foram e pelos próximos 18 séculos que virão. Obrigado. Agradeço também às instituições que me acolheram nessa jornada. Especialmente, agradeço à FAPESP que financiou esta pesquisa e este projeto.

Resumo

O estudo da polarização eletrostática em líquidos homogêneos é crucial para compreender as propriedades termodinâmicas e de solvatação. Estes efeitos de polarização são também importantes para estudar a dinâmica molecular de reações químicas, conformações (tais como proteínas), e do meio solvente (solvatocromismo e RMN).

Nesta dissertação, estudou-se a variação do momento de dipolo da fase gasosa para a fase líquida das moléculas: acetona, acetonitrila, amônia e água. Os momentos de dipolo em fase gasosa foram obtidos com cálculos quânticos *ab initio* para a molécula isolada. Para a fase líquida, cálculos equivalentes foram feitos sobre estruturas geradas de simulação computacional clássica (Monte Carlo). Tal procedimento foi feito segundo a metodologia "Monte Carlo / Mecânica Quântica - Seqüencial". Este método foi aplicado iterativamente, tornando possível estudar a variação do momento de dipolo e das propriedades termodinâmicas devido à mútua polarização das moléculas do solvente. Usando os resultados calculados, uma discussão foi realizada sobre a polarização eletrostática e o dipolo induzido em fase líquida.

Abstract

The study of the electrostatic polarization in homogeneous liquids is crucial to the understanding of thermodynamic and solvation properties. These polarization effects are also important to study molecular dynamics of chemical reactions, conformations (such as proteins), and solvent environment (solvatocromism and NMR).

In this dissertation, the variation of dipole moments from the gas phase to the liquid phase of acetone, acetonitrile, ammonia and water, were studied. The dipole moments in the gas phase were obtained with quantum mechanical *ab initio* calculation on the isolated molecule. For the liquid phase, equivalent quantum mechanical calculations were made on structures generated from classical computer simulations (Monte Carlo). Such procedure was made according to the methodology "Sequential - Monte Carlo/Quantum Mechanics". This method was applied iteratively, becoming possible to study the variation of the dipole moment and the thermodynamic properties due to the mutual polarization of the solvent molecules. Using the calculated results, a discussion was made of the electrostatic polarization and the induced dipole moment in the liquid phase.

iv

Capítulo 1: Introdução

Líquido representa um estado intermediário entre o gasoso e o sólido; entre o volátil e o denso; é o fluido. A diferença entre o gelo, a água, e o vapor não está em suas essências, mas apenas na liberdade de movimento de suas partículas. As forças intermoleculares em um líquido não são suficientes para lhe impor forma, nem tampouco as velocidades moleculares são capazes de vencer estas forças. Tais forças impõem restrições a suas constituintes e à estrutura que estas produzem. Suas moléculas ocupam lugar no espaço, têm forma, se empacotam, fluem, se ordenam e desordenam; em uma miríade de combinações que dificultam, quando não destroem, qualquer simplificação que se tente fazer ao líquido. Mesmo utilizando formulações estatísticas que contemplassem tamanha complexidade, tentativas de se obter teoricamente as propriedades microscópicas dos líquidos não foram bem sucedidas antes do surgimento da mecânica quântica [1]. Somente com o surgimento deste novo ramo da ciência é que foi possível estudar teoricamente as forças intermoleculares, e dar início aos primeiros esforços em derivar destas as propriedades termodinâmicas dos líquidos. Finalmente, após o surgimento do computador, foi possível aplicar este novo conhecimento de forma abrangente. Técnicas numéricas foram desenvolvidas e puderam avançar em problemas cuja abordagem analítica não era mais possível devido à grande quantidade de vínculos e restrições. Tais técnicas e metodologias serão discutidas no capítulo 2.

A compreensão dos efeitos do meio solvente sobre substâncias em solução é fundamental. Reações químicas, conformação de proteínas, transferência de prótons, ionização, análise de substâncias (espectroscopia e NMR), são todas dependentes do meio químico em que as substâncias se encontram. Há grande interesse físico, químico e biológico para que os modelos moleculares utilizados nas simulações computacionais sejam bem descritos. Líquidos polares apresentam propriedades físicas e químicas diferentes dos líquidos apolares [2]. A boa descrição dos momentos de multipolo é vital para simular complexos moleculares, membranas e micelas, calcular o número de pontes de hidrogênio, reproduzir a constante dielétrica e propriedades anômalas típicas dos líquidos polares. Compreender o efeito do solvente sobre o soluto é a chave para explicar resultados experimentais, mudanças de conformação, e solvatocromismo.

Como exemplo, em trabalhos recentes, foi mostrada a importância do efeito de polarização da água sobre a acetona [3] e o efeito de solvente sobre a conformação da benzofenona em água [4].

Nesta dissertação estudaram-se os efeitos da polarização eletrônica em líquidos moleculares homogêneos, e a relação entre os momentos de multipolo do solvente com suas propriedades termodinâmicas. No capítulo 3, inicia-se este estudo com a acetona e a acetonitrila. No capítulo 4, são estudadas a polarização da acetona, acetonitrila e amônia, buscando o equilíbrio eletrostático entre as moléculas do solvente. No capítulo 5, são estudados diferentes modelos de água, sob a mesma metodologia do capítulo 4.

Todas as variáveis (escalares, vetores ou tensores) utilizadas nas equações e tabelas deste trabalho foram colocadas em *itálico* ($q_0, x...$). Os vetores foram escritos em **negrito** (μ , r...). Os tensores de segunda ordem, mesmo sendo variáveis, estão apenas em negrito (Θ). Os operadores têm circunflexo ($\hat{A}, \hat{H}...$). Em alguns momentos do texto, alguns termos-chave foram destacados em negrito a primeira vez que apareceram. Alguns termos utilizados na literatura, nomes de métodos, ou de constantes foram colocados em itálico. Foi utilizado ponto (.) como separador decimal, contrariando o padrão nacional. Todas as equações serão chamadas no meio do texto pelo seu número entre parênteses, ou seja, (53) deve ser lido como "equação 53".

Capítulo 2: Métodos de modelagem molecular em líquidos

O estudo das propriedades físicas de sistemas líquidos requer um vasto arsenal de conhecimentos e metodologias. Do reducionismo filosófico à *física newtoniana*, é possível imaginar um líquido como um condensado de moléculas. Estas se movimentam impulsionadas pela força advinda da interação de cada uma com todas as outras. A qualidade de condensado implica que a força é *em média* atrativa, e que a velocidade de seus constituintes não é *em média* suficiente para que estes se dispersem. Ao contrário do que acontece em um gás. Esta força porém não é grande o bastante para confinar os movimentos das moléculas em torno de alguma posição de equilíbrio como ocorre nos sólidos.

Por mais fundamental que seja a descrição microscópica da matéria, o estudo dos líquidos inicia-se em suas propriedades macroscópicas, as quais se intricam de forma inexorável à *termodinâmica*. A universalidade presente no formalismo desta ciência faz com que seja possível deduzir as *equações de estado* de um sistema em equilíbrio, independente de qual seja a constituição microscópica deste. A partir de um pequeno conjunto de princípios, como a conservação da energia e a maximização da entropia, é possível relacionar quantidades extensivas (entropia e volume) com intensivas (temperatura e pressão), e deduzir propriedades físicas tais como o calor específico e a compressibilidade isotérmica. Entretanto, conhecer uma *equação de estado* de um líquido costuma não ser uma tarefa trivial, fazendo-se necessário estudar sua estrutura microscópica.

A conexão entre as macroscópicas propriedades termodinâmicas e sua origem microscópica é feita pela *mecânica estatística*. Como não há interesse em saber a localização exata de cada molécula no espaço a cada instante, procura-se obter o efeito *médio* desta multidão em cada propriedade observada. Para atingir este objetivo é feito um único e fundamental postulado: "*Todos os microestados acessíveis de um sistema isolado em equilíbrio são igualmente prováveis*". Entende-se por microestado qualquer possível valor para as velocidades e as posições das partículas, mantendo-se fixo o número de partículas (*N*), o volume (*V*) e a energia (*E*) do sistema. O efeito conjunto das

possíveis configurações e como estas se distribuem devido às condições de contorno é chamado de *ensemble*¹. Redefine-se então a entropia como função do número total de microestados acessíveis, da qual se deriva a *equação fundamental* do sistema e se obtém todas as propriedades termodinâmicas como *médias* sobre estes estados.

Ao tentar encontrar uma equação de estado de um líquido em equilíbrio através da mecânica estatística, surgem duas perguntas aparentemente simples, mas fundamentais: "Como calcular a energia de uma determinada configuração?" e "Como ponderar sobre um número aparentemente infinito de configurações?". A solução para esta segunda questão poderia ser obtida por meios analíticos, integrando-se sobre o espaço configuracional acessível. Infelizmente, mesmo conhecendo a forma analítica da energia, o número de variáveis e vínculos de um sistema físico como um líquido torna tal procedimento inviável. Surge então a necessidade de se utilizar métodos numéricos, ou mais precisamente, simulação computacional. Já a solução para a questão do cálculo da energia possui suas raízes no eletromagnetismo, pois um líquido é formado por moléculas as quais interagem por forças de origem elétrica. Classicamente, caso fosse possível saber a exata distribuição de cargas, posições e velocidades de cada uma das partículas do sistema, saber-se-ia também a energia total de cada configuração. Entretanto a distribuição de cargas e a própria conformação molecular só pode ser conhecida através da mecânica quântica, tornando o problema deveras complicado. O cerne desta mecânica se assenta no comportamento ondulatório da matéria. O estado do sistema pode então ser representado por uma *função de onda*, e os observáveis físicos como operadores que atuam nesta função. Entende-se por observável aquilo que é passível de medição, como energia, posição, e momento, por exemplo. Problemas simples como o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio são resolvidos analiticamente com o uso da álgebra destes operadores. Problemas mais elaborados, como o problema de três corpos, requerem métodos aproximativos, pois recaem em equações diferenciais das quais não se conhece a solução. O cálculo da energia de um sistema altamente complexo como um líquido demanda não somente uma série de aproximações, mas também de um requintado cálculo numérico.

¹ *Ensemble*: Unidade ou grupo de partes complementares que contribuem para um efeito único. [Francês, do Francês Antigo, do Latim Tardio *īnsimul*, "ao mesmo tempo".]

2.1 Simulação computacional

É possível obter qualquer propriedade termodinâmica via mecânica estatística. Isto é feito através de uma média sobre todas as configurações acessíveis do sistema. Sistemas físicos tais como os líquidos possuem um número infinito de configurações, pois as coordenadas posição e velocidade de cada partícula podem variar continuamente. Nestes casos, a soma torna-se uma integral, a qual deve ser efetuada sobre a região do espaço das configurações acessível ao sistema. Cada ponto deste espaço representa uma diferente configuração de posição e velocidade de cada partícula. Isto implica que este espaço contém 6 coordenadas por partícula (x, y, z, v_x , v_y , v_z) e qualquer função relacionada a este espaço possui 6N variáveis (onde N é o número de partículas). Como a integração analítica é normalmente inviável devido aos vínculos das variáveis, poder-se-ia realizá-la por métodos numéricos. O método mais simples consiste em dividir o intervalo de integração x em n porções de tamanho dx, e somar a função n vezes. Desta forma a integração numérica de uma função com 6N variáveis necessita a princípio da ordem de n^{6N} operações para ser realizada. Considerando-se que um processador moderno realiza em torno de 10^8 operações por segundo (~ 10^{15} operações por ano), a integração numérica de um sistema com algumas dezenas de partículas mostra-se impraticável.

Uma das mais inteligentes soluções a fim de contornar a impraticabilidade de se integrar numericamente consiste em avaliar apenas uma pequena mas representativa parte do *ensemble*. Isto é, fazer uma amostragem. Pressupondo-se que se conheça a distribuição das configurações, poder-se-ia sorteá-las em quantidade suficiente para se obter a convergência das propriedades físicas. Isso é feito via simulação computacional, técnica da qual representa-se uma realidade através de um programa de computador. É utilizada a simulação para gerar as configurações segundo as condições de contorno e os vínculos, que por sua vez determinam completamente o *ensemble*. Realiza-se esta tarefa por dois métodos. O *determinista* consiste em gerar uma configuração a partir de outra de maneira *dinâmica*; utilizando-se das *forças* de interação para atualizar as *coordenadas* do sistema, através de incrementos da variável *temporal*. O método *estocástico* consiste em produzir configurações por meios *aleatórios*, sorteando-as

segundo a distribuição característica do *ensemble*. Este método de amostragem estocástica é conhecido como **Monte Carlo**.

2.2 Método de Monte Carlo

A idéia de amostragem aleatória a fim de estimar o efeito de um conjunto ou solucionar um problema não é nova. Na primeira metade do século XVIII, o naturalista francês Comte de Buffon idealizou uma maneira de obter o valor de π a partir da chance de uma agulha cair sobre retas paralelas em uma mesa. Em 1899, Lord Rayleigh mostrou que é possível inferir a solução de equações diferenciais parabólicas utilizando caminho aleatório em uma dimensão [5]. Em 1908, William Gosset investigou o erro provável de uma média com o auxílio de amostragem experimental [6]. Em 1930, Enrico Fermi utilizou amostragem aleatória para estudar propriedades dos recém descobertos nêutrons [7]. Em 1931, Andrei Kolmogorov estudou a relação entre processos estocásticos de Markov e certas equações integro-diferenciais [8]. Porém a aplicação do método de amostragem aleatória em pesquisa científica se concretizou com o advento do computador e o interesse pela bomba atômica. A solução do problema da fissão nuclear por amostragem estatística via simulação computacional foi sugerida em 1946 pelo matemático Stanislaw Ulam, do grupo de pesquisa de John von Neumann [9]. O nome "Monte Carlo" foi sugerido pelo físico Nicholas Metropolis, do mesmo grupo, e se refere ao famoso cassino do principado de Mônaco.

O método de Monte Carlo (MC) consiste em *sortear* pontos do espaço das configurações acessíveis. Cada ponto é representado por $\Gamma_k = \Gamma\{R, P\}$, onde *k* numera a configuração, **R** se refere ao conjunto de coordenadas de posição e **P** de momento, de todas as partículas. O valor médio de uma função f(R, P) é definido pela (1). Nesta, $w(\Gamma_k)$ fornece a probabilidade do sistema ser encontrado na configuração Γ_k , e *M* é o número total de pontos utilizados para o cálculo da média.

$$\langle f(\boldsymbol{R},\boldsymbol{P}) \rangle = \frac{\sum_{k=1}^{M} f(\boldsymbol{R},\boldsymbol{P}) w(\Gamma_k)}{\sum_{k=1}^{M} w(\Gamma_k)}$$
(1)

Se todas as configurações acessíveis forem equiprováveis, faz-se simplesmente $w(\Gamma_k) = 1$. Esse é o caso de sistemas que possuem a energia, volume e número de partículas constantes (ensemble microcanônico, NVE). Dado o fato que a energia total é constante, que o potencial é dependente das distâncias intermoleculares e que a cinética pode assumir apenas valores positivos, apenas uma complicada e descontínua superfície do espaço das configurações é acessível a este ensemble. Tal restrição dificulta, quando não impossibilita, o uso do método estocástico com as condições de contorno NVE. A alternativa lógica e direta para solucionar este problema reside no uso do ensemble canônico, cujas condições de contorno são NVT. Ao invés de analisar o sistema com energia total fixa, analisa-o com temperatura fixa, de forma que a energia flutue em torno de um valor médio. Isto é feito imaginando o sistema ligado a um reservatório térmico com o qual troca calor. Expandindo-se a entropia do reservatório em função da energia [10], averigua-se que o ensemble canônico é caracterizado pela distribuição de probabilidades $w(\Gamma_k) = \exp(-\beta E_k)$. Nesta, E_k é a energia da configuração $\Gamma_k e \beta = 1/k_b T$ (onde k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura). Este resultado resgata o famoso teorema da equipartição da energia, no qual cada coordenada quadrática na equação da energia $(x^2, y^2, z^2, p_x^2, p_y^2, p_z^2)$ produz uma contribuição de k_bT/2 para a energia interna do sistema. Utiliza-se facilmente o formalismo canônico para mostrar que o valor médio da energia cinética é dado pela (2). Nesta, a somatória sobre as configurações é transformada em integral, já que a variável é contínua.

$$\langle T(\boldsymbol{P}) \rangle = \frac{\int d\boldsymbol{P} \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_{i}^{2}}{2m_{i}} \right) \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_{i}^{2}}{2m_{i}} \right)}{\int d\boldsymbol{P} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_{i}^{2}}{2m_{i}} \right)} = \frac{3}{2} Nk_{b}T$$
(2)

Para obter a energia total do sistema utilizando o método de MC no *ensemble canônico* basta portanto sortear configurações de posição R e utilizá-las na (3), generalizado-se este procedimento a qualquer propriedade estrutural.

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_b T + \frac{\sum_{k=1}^{M} U_k(\boldsymbol{R}) \exp(-\beta U_k(\boldsymbol{R}))}{\sum_{k=1}^{M} \exp(-\beta U_k(\boldsymbol{R}))}$$
(3)

O uso do ensemble canônico reduz a dificuldade de se sortear as configurações. Porém uma análise atenta da função energia potencial em um condensado² mostra que esta pode aumentar algumas ordens de grandeza com pequenas diminuições das distâncias intermoleculares [11]. Tal constatação implica que a maior parte do espaço das configurações possui peso estatístico quase nulo, como se as partículas tendessem a se localizar centradas em pequenas células individuais definidas pelo seu volume livre, $v_f^* = \int dv \exp(-\beta U(\mathbf{R}))$ [1]. Portanto sortear com a mesma probabilidade qualquer configuração $\Gamma\{\mathbf{R}\}$ ainda é um método deveras ineficiente. Metropolis *et al*, em 1953, publicou o famoso artigo que apresenta uma forma de contornar esta ineficiência [12]. A proposta é um MC *modificado*, em que escolhe-se as configurações Γ {**R**} segundo seu peso estatístico a fim de realizar uma média simples, ao invés de escolher configurações aleatoriamente e depois executar uma média ponderada. Isto é feito com a ajuda de uma *cadeia de Markov* [13,14]. Nesta, uma configuração Γ_i é obtida a partir de outra Γ_k fazendo-se { $x_j = x_k + \alpha \xi_k$ }, onde x contempla todas as 3N coordenadas de posição, α é o deslocamento máximo (arbitrário) na direção x, e ξ é um número aleatório entre –1 e 1. Feito isto, calcula-se a energia da nova configuração. Se $\Delta U = U_j - U_k \leq 0$, o movimento é aceito e a nova configuração é registrada. Se $\Delta U > 0$, o movimento é aceito com probabilidade $w(\Gamma_k \to \Gamma_i) = \exp(-\beta \Delta U)$; ou seja, sorteia-se um número ξ entre 0 e 1; se $\xi \leq w(\Gamma_k \to \Gamma_j)$, o movimento é aceito e a configuração Γ_j é registrada; se $\xi > w(\Gamma_k \to \Gamma_j)$, o movimento é rejeitado, registrando-se novamente a configuração Γ_k . As configurações obtidas com tal procedimento reproduzem a distribuição canônica, e portanto qualquer propriedade $\langle f(\mathbf{R}) \rangle$ pode ser calculada através de uma média simples sobre o valor $f_k(\mathbf{R})$ referente a cada ponto Γ_k selecionado (4).

$$\langle f(\boldsymbol{R}) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^{M} f_k(\boldsymbol{R})$$
(4)

Para a utilização deste método no *ensemble isotérmico-isobárico* (*NpT*), deve-se incluir o termo relacionado ao trabalho mecânico (*pV*) associado à variação do volume. Como a soma sobre as coordenadas de posição \mathbf{R} é vinculada ao volume V do sistema, o número de pontos acessíveis à variável \mathbf{R} é proporcional ao hiper-volume V^N do espaço das configurações. Para eliminar este vínculo, faz-se a transformação { $x_i = L q_i$ }; onde L

² Estado denso, espesso e pouco compressível; ao contrário de um gás.

é proporcional à raiz cúbica do volume, de forma que d $\mathbf{R} = V^N \,\mathrm{d}\mathbf{Q}$, onde \mathbf{Q} é a nova coordenada de posição adimensional, independente do volume do sistema. Como conseqüência o teste de Metropolis se modifica: se $[\Delta U + p\Delta V - (N/\beta)\ln(V_j/V_k)] \le 0$, o movimento é aceito e a nova configuração é registrada; caso contrário, ele é aceito com probabilidade $w(\Gamma_k \to \Gamma_j) = \exp[-\beta(\Delta U + p\Delta V) + N\ln(V_j/V_k)]$.

Como visto, a integração numérica sobre o espaço das configurações para obtenção de uma propriedade média no *ensemble canônico* requer da ordem de n^{3N} operações, onde *n* é o número de divisões das variáveis e *N* o número de partículas. O método de Monte Carlo Metropolis (MCM) aplicado sobre um sistema clássico de partículas interagentes estima a mesma propriedade com um número de operações da ordem de BN^2 , onde *B* é o número total de *passos de MCM*. Cada passo é contado a cada *N* tentativas mover uma partícula, a qual é escolhida aleatoriamente. De tal forma que *BN* seja o número total de tentativas de movimento de uma partícula. O MCM se diferencia do MC convencional pelo fato das configurações produzidas serem *correlacionadas*. Isso ocorre com qualquer método estocástico que utilize *cadeias de Markov*. Configurações correlacionadas fornecem pouca, quando nenhuma, informação sobre o *ensemble*. É intuitivo porém que a correlação entre duas configurações separadas por um grande número de passos deva ser pequena, e diminuir cada vez mais na medida que o número de passos aumenta. O intervalo de passos necessário para obter a descorrelação estatística é conhecido através da função de autocorrelação [15].

A *função de correlação* entre dois conjuntos ordenados, $\{x_j\} \in \{y_j\}$, é definida pela (5). Nesta, $\Delta x = x_j - \langle x \rangle$ é o *desvio da média*, enquanto que $\sigma_x = \langle \Delta x^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ é o *desvio padrão*. Se $\Delta x = \Delta y$, para todo *j*, então C(*x*,*y*) = 1; caso contrário -1 < C(*x*,*y*) < 1. Quanto mais próximo de zero, é dito que mais descorrelacionados são os conjuntos *x* e *y*.

$$C(x,y) = \frac{\langle \Delta x \Delta y \rangle}{\sigma_x \sigma_y}$$
(5)

A função de autocorrelação da energia é obtida se fazendo $x_j = U_j$ e $y_j = U_{j+k}$, de forma que C(x,y) = C(k); onde *k* é um determinado número de passos de MCM. Portanto C(k) fornece a correlação da energia entre configurações separadas por *k* passos de MCM. Para o MCM, C(k) decai exponencialmente com k. Nos sistemas utilizados neste trabalho, o intervalo típico de descorrelação (definido como C(k) < 15%) para um líquido a pressão e temperatura normais é da ordem de 10^3 passos de MCM. Tomando Kcomo o número de configurações descorrelacionadas obtidas, o **erro estatístico** associado à média de uma propriedade $f(\mathbf{R})$ é igual a $\sigma_f/K^{1/2}$, onde σ_f é o desvio padrão da distribuição da propriedade [16]. Neste trabalho, o valor típico do desvio padrão de uma propriedade molecular como energia ou momento de dipolo é da ordem de 20%. Desta forma são necessárias em torno de 10^2 configurações descorrelacionadas para obter erro de 2% na propriedade calculada. O erro estatístico, também chamado de erro padrão, está associado com o tamanho da amostragem (distribuição) e portanto fornece a certeza sobre uma medida.

O desvio padrão de uma propriedade por partícula, como *U/N*, é proporcional ao respectivo desvio padrão da propriedade molecular, *u*, dividido pela raiz do número de partículas *N*; ou seja, $\sigma_{U/N} = \sigma_u/(N)^{\frac{1}{2}}$. Prova-se esta relação partindo do fato que a energia U_j de uma determinada configuração é a soma da energia $u_i = \langle u \rangle + \delta_i$ de cada partícula (6); onde $\langle u \rangle$ é a energia média por partícula e δ_i é o desvio da média. O desvio da média obedece uma distribuição normal $w(\delta_i)$ com desvio padrão $\sigma_{\delta} = \sigma_u$.

$$U_j = \sum_{i=1}^N u_i = N \langle u \rangle + \sum_{i=1}^N \delta_i$$
(6)

Como $U_j = \langle U \rangle + \Lambda_j$ e $\langle U \rangle = N \langle u \rangle$, reconhece-se o desvio da média Λ_j como a somatória de δ_i sobre todas as partículas do sistema. Por conseqüência a distribuição de probabilidade $w(\Lambda_j)$ toma a forma

$$w(\Lambda_j) = \sum_{\{\delta_i\}} \prod_{i=1}^N w(\delta_i) , \qquad (7)$$

de onde se deriva o desvio padrão $\sigma_A = (N)^{\frac{1}{2}} \sigma_{\delta}$. Como $\sigma_A = \sigma_U$, recupera-se a relação do desvio relativo (8) e a informação que o desvio padrão da energia por partícula é igual ao erro estatístico da energia de uma partícula associado ao tamanho do sistema, $\sigma_{U/N} = \sigma_u/(N)^{\frac{1}{2}}$.

$$\frac{\sigma_U}{\langle U \rangle} = \frac{\langle N \rangle^{V_2} \sigma_u}{N \langle u \rangle} \sim \frac{1}{\langle N \rangle^{V_2}}$$
(8)

2.3 Mecânica quântica

Conhecendo os procedimentos estatísticos e o provável erro da amostragem, resta calcular qualquer propriedade $f(\mathbf{R})$ dada uma configuração $\Gamma\{\mathbf{R}\}$. Para realizar tal façanha, é necessário compreender a natureza microscópica da matéria e como suas partículas interagem. É impossível citar de forma sucinta os principais trabalhos envolvendo este vasto tema. Pode-se porém afirmar que o estudo da física atômica e molecular possui um marco fundamental na espectroscopia, ou seja, com o estudo do espectro luminoso emitido por substâncias incandescentes. Cada elemento químico possui seu espectro característico, fato este reconhecido na segunda metade do século XIX e utilizado pela primeira vez na identificação de metais [17]. Em 1885, Johann Balmer mostrou que linhas do espectro visível do átomo de hidrogênio formavam uma série, e que poderiam ser descritas por uma fórmula empírica, $\lambda = 3654.6 n^2/(n^2 - 4)$; onde $n \ge 3 e \lambda é$ o comprimento de onda em unidades de Å.

Em 1895, a descoberta dos raios-X por Wilhelm Röentgen, e da radioatividade pelo casal de cientistas Marie Curie e Pierre Curie, tornou evidente que o átomo não era uma partícula sólida indivisível. Em 1897, Pieter Zeeman descobriu que as linhas espectrais emitidas por vapor de sódio aquecido eram alteradas quando sujeitas a um campo magnético [18]. No mesmo ano, Sir Joseph John Thomson estudando raios catódicos, reconheceu o elétron como uma partícula subatômica [19]. Em 1900, Max Planck demonstrou que a *radiação emitida por uma cavidade* poderia ser descrita como se a energia tivesse valores discretos (quantizada) múltiplos de uma "constante da natureza" a qual chamou de h [20]. Em 1905, Albert Einstein propôs que a radiação eletromagnética poderia ser formada por partículas (fótons) que carregariam uma energia igual à constante de Planck h multiplicada pela freqüência da onda v, (E = hv) [21].

Em 1911, Ernest Rutherford mostrou que a massa do átomo estava concentrada num pequeno núcleo positivo, através de experiências com raios alfa sobre uma lâmina de ouro [22,23]. Ele propôs que a carga negativa estaria viajando em torno do núcleo. Porém o modelo de Rutherford era incapaz de explicar a emissão discreta dos espectros dos elementos, ou ainda o efeito fotoelétrico (absorção discreta da radiação, com respectiva emissão de elétrons). Em 1913, Niels Bohr derivou uma fórmula geral para a emissão de radiação do átomo de hidrogênio usando uma teoria híbrida entre mecânica clássica e teoria quântica de Planck, em que o elétron se moveria em uma órbita circular em torno do núcleo, com momento angular orbital múltiplo inteiro de ħ (constante de Planck dividida por 2π); caso um elétron mudasse de órbita, seria emitida radiação eletromagnética (fóton) com freqüência igual à diferença de energia entre as órbitas, dividido pela constante de Planck, ($v = \Delta E/h$) [24]. Em 1916, William Wilson e Arnold Sommerfeld, de forma independente, generalizaram o modelo de Bohr ajustando-o para órbitas elípticas. Com isto o modelo foi capaz de explicar o desdobramento das raias espectrais no *efeito Zeeman*.

Em 1924, Louis de Broglie propôs que as partículas de matéria apresentavam características ondulatórias com comprimento de onda igual à constante de Planck dividida pelo momento, ($\lambda = h/p$) [25]. Em 1925, Wolfgang Pauli postulou que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico [26]. Em julho do mesmo ano, Werner Heisenberg estabeleceu as bases para a mecânica quântica teórica, *fundada exclusivamente nas relações entre quantidades que em princípio são observáveis*. Heisenberg formulou assim a chamada *mecânica matricial*, através do estudo do oscilador anarmônico eletricamente carregado [27].

Em janeiro de 1926, Erwin Schrödinger demonstrou que a quantização poderia ser compreendida como um problema de autovalores, e forneceu a solução analítica (não relativística) para o espectro do átomo de hidrogênio [28]. Utilizando o formalismo *hamiltoniano*, Schrödinger derivou sua famosa relação (9); onde $\psi(\mathbf{r})$ é a função de onda associada a uma partícula de massa *m* sujeita a um potencial $U(\mathbf{r})$, com energia *E*. Tal equação satisfaz o problema de *Sturm-Liouville* [29], onde *E* é o autovalor, e $\psi(\mathbf{r})$ a autofunção ortogonal, definidos de acordo com as condições de contorno e com a função $U(\mathbf{r})$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\ \psi(\mathbf{r}) = E\ \psi(\mathbf{r})$$
(9)

$$\int d\mathbf{r} \,\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = 1 \tag{10}$$

A solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio é caracterizada por 3 números quânticos $(n, l \in m)$. Entretanto a experiência mostrava que o espectro experimental era duplamente degenerado em relação ao espectro teórico, de tal forma que era preciso um quarto número quântico.

Em fevereiro de 1926, Samuel Goudsmit e George Uhlenbeck explicaram que o quarto número quântico, não derivável da *equação de Schrödinger*, poderia ser compreendido como a quantização da rotação interna do elétron, o *spin* [30]. Ainda em 1926, Max Born postulou que a probabilidade de encontrar a partícula entre $\mathbf{r} \in \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ descrita pela função de onda $\psi(\mathbf{r})$, é $w(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ [31], onde $\psi^*(\mathbf{r})$ é o conjugado complexo de $\psi(\mathbf{r})$, em analogia à chance de encontrar o fóton em uma onda eletromagnética. Portanto, o valor médio de qualquer observável A representado pelo operador pode ser obtida segundo a (11), notando que $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} \in \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. A integral da (11) convenientemente escrita como $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$.

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{r} \, \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}) \tag{11}$$

A equação de Schrödinger é um caso particular da equação de Sturm-Liouville. Tal equação é escrita na forma $\hat{L}y_n(x) + \lambda_n g(x)y_n(x) = 0$, onde λ_n é uma constante determinada pela solução $y_n(x)$, definida no intervalo $a \le x \le b$; sendo s(x), u(x) e g(x)funções reais. As propriedades desta equação serão aqui apresentadas para o caso geral em que $y_n(x)$ é complexo.

$$\hat{\mathbf{L}} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left(s(x) \, \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \right) - u(x) \tag{12}$$

Multiplicando $y_m^*(x)$ por $[\hat{L}y_n(x) + \lambda_n g(x)y_n(x)]$, $y_n(x)$ por $[\hat{L}y_m^*(x) + \lambda_m^* g(x)y_m^*(x)]$, subtraindo as duas equações, e integrando de *a* até *b*, obtém-se (13). Integrando por partes a primeira integral em (13), é possível obter (14).

$$\int_{a}^{b} dx \left(y_{m}^{*} \hat{L} y_{n} - y_{n} \hat{L} y_{m}^{*} \right) + \left(\lambda_{n} - \lambda_{m}^{*} \right) \int_{a}^{b} dx \, y_{n} g y_{m}^{*} = 0$$
(13)

$$\int_{a}^{b} dx \left(y_{m}^{*} \hat{L} y_{n} - y_{n} \hat{L} y_{m}^{*} \right) = s \left(y_{m}^{*} \frac{dy_{n}}{dx} - y_{n} \frac{dy_{m}^{*}}{dx} \right)_{a}^{b}$$
(14)

Impondo-se a condição de contorno (15), o operador *liouvilliano* \hat{L} torna-se *hermitiano* (17), e com isto os autovalores λ_n são necessariamente reais ($\lambda_n = \lambda_n^*$) [29]. Ao mesmo tempo, as soluções $y_n(x)$ formam um *conjunto ortogonal* com peso g(x) para diferentes λ_n (16).

$$s\left(y_m^* \frac{\mathrm{d}y_n}{\mathrm{d}x} - y_n \frac{\mathrm{d}y_m^*}{\mathrm{d}x}\right)_a^b = 0$$
(15)

$$(\lambda_n - \lambda_m^*) \int_a^b dx \ y_n g y_m^* = 0$$
(16)

$$\int_{a}^{b} dx \ y_{m}^{*}(\hat{L}y_{n}) = \int_{a}^{b} dx \ (\hat{L}y_{m})^{*}y_{n}$$
(17)

Impondo-se a normalização (18), multiplicando $y_n^*(x)$ por [$\hat{L}y_n(x) + \lambda_n g(x)y_n(x)$], e integrando de *a* até *b*, obtém-se (19).

$$\int_{a}^{b} dx y_{n}^{*} gy_{n} = 1$$
(18)

$$\lambda_n = \int_a^b dx \left[s \, \frac{dy_n^*}{dx} \frac{dy_n}{dx} + u y_n^* y_n \right] \tag{19}$$

Se $u(x) \ge c$ e $s(x) \ge 0$ no intervalo $a \le x \le b$, então $\lambda_n \ge c$. Isso implica que os autovalores λ_n possuem um valor mínimo, chamado de λ_0 . Ordenando $\lambda_n < \lambda_{n+1}$, também é possível mostrar que entre dois zeros da função y_n ($y_n(\zeta) = y_n(\zeta) = 0$) há pelo menos um zero de y_{n+1} ($y_{n+1}(\alpha) = 0$; $\zeta < \alpha < \zeta$); tal teorema é conhecido como *teorema da comparação de Sturm* [32,33]. Nessas condições, $y_n(x)$ forma um *conjunto completo*, isto é, qualquer função f(x) que tenha as mesmas condições de contorno de $y_n(x)$ pode ser escrita como uma combinação linear (20), cujos coeficientes são obtidos através do *produto interno*, $a_n = \langle y_n | f \rangle$, para g(x) = 1.

$$f(x) = \sum a_n y_n(x) \tag{20}$$

As propriedades de completeza e produto interno definem um *espaço de Hilbert*, onde $y_n(x)$ formam a base de *vetores* deste espaço. Este é um conceito fundamental em análise funcional e de suma importância na formulação matemática da mecânica quântica [34,35].

2.4 Métodos aproximativos

Conhecida a formulação da mecânica quântica, resta aplicá-la no cálculo da energia de um sistema com N partículas interagentes. Porém, simples problemas de poucas partículas interagentes costumam recair em um conjunto de equações acopladas cuja solução analítica não se conhece. A solução do problema de vários corpos interagentes, tanto em mecânica clássica quanto em mecânica quântica, pode ser obtida com métodos de integração numérica [36]. Pode-se partir das condições iniciais (ou de contorno) e se obter a solução em todo o tempo (ou espaço). Dado que o custo dos métodos de integração numérica cresce exponencialmente com o número de partículas (§2.1), tal procedimento é impraticável. Outra alternativa para a solução do problema de vários corpos se encontra nos métodos aproximativos; em que se assume um conjunto de aproximações a fim de transformar o problema real em um problema solúvel. Isto é feito alterando-se a forma da interação, $U(\mathbf{r}) \rightarrow U'(\mathbf{r})$, ou equivalentemente, o tipo de solução $\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi'(\mathbf{r})$. Sendo que estas alterações podem ter origem *empírica* (utilizando ajustes experimentais), teórica (desprezando termos pouco influentes) ou híbrida. As aproximações são aplicadas de acordo com o sistema, as propriedades que se queira estudar, e o erro que elas acarretam.

Dentre os métodos aproximativos, um dos mais importantes é a chamada *teoria da perturbação*. Usada inicialmente no estudo das órbitas planetárias e do oscilador anarmônico [37]. Parte-se das soluções de um problema conhecido o qual adicionando-

se uma "pequena perturbação" transforma-se no problema que se queira solucionar. A teoria da perturbação de *Rayleigh-Schrödinger* utiliza soluções de um problema conhecido, $\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$, como base para obter de maneira sistemática a solução de um problema de maior complexidade, $\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k$. A "*perturbação*" \hat{V} é um potencial que adicionado ao problema conhecido o transforma no problema que se queira resolver, $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}$, e portanto $\psi_k = \psi_k^{(0)}$ quando $\lambda = 0$. Matematicamente pode-se expressar tal problema por uma *série de Maclaurin* (21), onde $\psi_k^{(l)}$ é o termo de ordem *l* da série perturbativa.

$$\psi_k = \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l \, \psi_k^{(l)} \tag{21}$$

$$E_k = \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l E_k^{(l)}$$
(22)

Substituindo as (21) e (22) em $\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k$, e separando os termos de mesma ordem de λ obtém-se o conjunto de equações

$$\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(l)} + \hat{\nabla}\psi_k^{(l-1)} - \sum_{s=0}^l E_k^{(s)}\psi_k^{(l-s)} = 0,$$
(23)

de onde se derivam as correções da energia e da função de onda. Impondo-se a *normalização intermediária*, $\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(l)} \rangle = 0$ para $l \neq 0$ [38], a correção de ordem l na energia do *k*-ésimo estado pode ser obtida por $E_k^{(l)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(l-1)} \rangle$. As soluções $\psi_k^{(0)}$ formam um conjunto completo e ortonormal (§2.3), dentro das condições de contorno advindas do hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^{(0)}$; se a perturbação \hat{V} preservar tais condições de contorno, é possível escrever qualquer função $\psi_k^{(l)}$ como uma combinação de $\psi_n^{(0)}$. Caso a perturbação \hat{V} não preserve as condições de contorno impostas por $\hat{H}^{(0)}$, não é possível escrever as ordens da perturbação $\psi_k^{(l)}$ como uma combinação das funções não perturbadas $\psi_n^{(0)}$.

Outro método aproximativo para obter a solução da equação de Schrödinger é o chamado método variacional. Dada qualquer função não nula $f(\mathbf{x})$ do espaço de Hilbert das autofunções ψ_n do operador Ĥ, o valor médio $\overline{E} = \langle f | \hat{H} | f \rangle / \langle f | f \rangle$ é maior ou igual ao menor autovalor de Ĥ, $E_0 \leq \overline{E}$ [39]. Devido a sua dependência com a função $f(\mathbf{x})$, \overline{E} é chamado de funcional. O teorema variacional [38] atesta que os valores do funcional \overline{E}_n

que satisfazem a condição de extremo (24) são iguais aos autovalores E_n ; a não ser que exista vínculos entre os vetores ψ_n que compõem as soluções ortogonais $f(\mathbf{x})$ associadas aos diferentes \bar{E}_n . Caso haja tal restrição na composição de $f(\mathbf{x})$, então $E_n \leq \bar{E}_n$ [40].

$$\frac{\delta \bar{E}}{\delta f} = 0 \tag{24}$$

O teorema variacional pode ser visualizado facilmente pelo *método de Rayleigh-Ritz* [29]. Escreve-se a função $f(\mathbf{x})$ como uma expansão sobre um conjunto finito de funções linearmente independentes, $f(\mathbf{x}) = \sum c_i y_i(\mathbf{x})$, não sendo estas necessariamente ortonormais, $\langle y_i | y_j \rangle = S_{ij}$. Desta forma, do extremo funcional (24) resulta um conjunto de N equações com N incógnitas (25), onde N é o número de funções $y_i(\mathbf{x})$ utilizadas. Sendo $H_{ij} = \langle y_i | \hat{H} | y_j \rangle$, o determinante $|\mathbf{H} - \bar{E}\mathbf{S}| = 0$ fornece N autovalores \bar{E}_n que satisfazem (25), e que por sua vez fornecem N funções $f_n(\mathbf{x})$ ortogonais, de tal forma que $E_n \leq \bar{E}_n$.

$$\sum_{j=1}^{N} (H_{ij} - \bar{E}S_{ij})c_j = 0$$
(25)

2.5 Born-Oppenheimer e método de Hartree-Fock

Tendo em mente as propriedades da *equação de Schrödinger* e os métodos sistemáticos mais importantes de obter sua solução, resta analisar as aproximações mais comuns aplicadas a átomos e moléculas.

Em um sistema molecular, uma aproximação comumente utilizada é a de *Born-Oppenheimer* [41], a qual é caracterizada por separar a função de onda eletrônica da nuclear, $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r};\mathbf{R})$, sendo $\chi(\mathbf{R})$ a função de onda dos núcleos e $\psi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ dos elétrons, de forma que esta última dependa *parametricamente* das posições \mathbf{R} . Tal aproximação é motivada pela grande diferença de massa entre os elétrons e os núcleos, fazendo com que a dinâmica nuclear seja muito mais lenta e de amplitude menor que a dinâmica eletrônica, ou seja, $\Delta \dot{\mathbf{R}} \ll \Delta \mathbf{r}$ e $\Delta \mathbf{R} \ll \Delta \mathbf{r}$. Formalmente isto implica que a energia cinética nuclear pode ser em princípio desprezada $|\hat{\mathbf{T}}_e \Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})| \gg |\hat{\mathbf{T}}_N \Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})| \sim 0$,

onde \hat{T}_N é o operador energia cinética dos núcleos, e \hat{T}_e dos elétrons. Como resultado soluciona-se a equação eletrônica (26) com *R* fixo.

$$\left(\sum_{i} \hat{\mathbf{h}}(i) + U_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})\right) \psi_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_{\sigma}(\mathbf{R}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R})$$
(26)

$$U_{\rm e}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \frac{{\rm e}^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}$$
(27)

$$\hat{\mathbf{h}}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_{\rm e}} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}$$
(28)

Como conseqüência da separação, a *equação de Schrödinger* referente ao movimento dos núcleos toma a forma da (29). Em uma formulação posterior [38], a função de onda total é escrita como uma expansão do conjunto completo das funções eletrônicas, $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \sum \chi_{\sigma}(\mathbf{R})\psi_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R})$. A contaminação no estado eletrônico devida à energia cinética nuclear, $(-\hbar^2/2M_A)(\langle \psi_{\sigma}|\nabla_A^2|\psi_{\sigma}\rangle + \langle \psi_{\sigma}|\nabla_A|\psi_{\sigma}\rangle \cdot \nabla_A)$, pode então ser analisada e adicionada ao potencial nuclear (30).

$$\left(-\sum_{A}\frac{\hbar^{2}}{2M_{A}}\nabla_{A}^{2}+U_{N}(\boldsymbol{R})+E_{\sigma}(\boldsymbol{R})\right)\chi_{\sigma\nu}(\boldsymbol{R})=\bar{E}_{\sigma\nu}\,\chi_{\sigma\nu}(\boldsymbol{R})$$
(29)

$$U_{\rm N}(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{2} \sum_{A} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\boldsymbol{R}_A - \boldsymbol{R}_B|}$$
(30)

Nas equações anteriores, os índices minúsculos i e j se referem aos elétrons, enquanto que os maiúsculos A e B se referem aos núcleos.

Uma das abordagens mais conhecidas de se solucionar a parte eletrônica (26) se encontra na *aproximação de Hartree* [42]. Esta é feita escrevendo-se a função de onda de muitos elétrons $\psi_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ como um único produto de funções de um elétron (*produto de Hartree*), $\psi'_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \prod \varphi_i(i)$. O índice subscrito *i* caracteriza o estado quântico (*orbital*) de cada elétron *i* (na posição \mathbf{r}_i). Tal procedimento equivale a trocar o potencial intereletrônico por uma soma de *potenciais de um elétron*, $U'_e(\mathbf{r}) = \sum u(i)$. O índice *linha* em $\psi'_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ e $U'_e(\mathbf{r})$ denota o fato que está sendo feita uma aproximação sobre $\psi_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ e $U_e(\mathbf{r})$, e este padrão será utilizado várias vezes no texto. Trocar o potencial por uma soma, e a função de onda por um produto, torna possível separar a equação *N* elétrons (26) em *N* equações de um elétron (31).

$$[\hat{\mathbf{h}}(i) + \hat{\mathbf{u}}(i)] \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i)$$
(31)

$$\hat{\mathbf{u}}(i) \,\varphi_i(i) = u(i) \,\varphi_i(i) \tag{32}$$

$$u(i) = \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{ij}|} |\varphi_j(j)|^2$$
(33)

Na *aproximação de Hartree*, u(i) é o potencial experimentado pelo elétron *i* devido ao campo médio produzido pelos outros elétrons (33). Formalmente o operador $\hat{u}(i)$ é construído a fim de satisfazer (32); $e|\varphi_j(j)|^2 d\mathbf{r}_j$ é o elemento "médio" de carga do elétron *j*, sentido pelo elétron *i*, a uma distância $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Como a função de onda depende do potencial, e vice-versa, o problema é resolvido de maneira autoconsistente. Escolhe-se uma função de onda $\psi'_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \prod \varphi_i(i)$ que produz um potencial u(i) para cada elétron; estes potenciais são inseridos nas equações de um elétron (31), cujas soluções fornecem uma nova $\psi'_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R})$. Tanto o potencial $U'_{e}(\mathbf{r})$ quanto o *método de Hartree* são chamados de *campo autoconsistente* (SCF). Desenvolvido por Douglas Hartree [43] em 1928, tal aproximação está de acordo com a versão antiga do princípio de exclusão de Pauli, na qual dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico.

$$\sum_{i} \langle \varphi_{i}(i) | \hat{\mathbf{u}}(i) | \varphi_{i}(i) \rangle = 2 \langle \psi_{\sigma}' | U_{e}(\mathbf{r}) | \psi_{\sigma}' \rangle$$
(34)

Ao se escrever o potencial intereletrônico $U_e(\mathbf{r})$ como uma somatória de potenciais de um elétron, a energia potencial entre cada par de elétrons é contada duas vezes (34). Conseqüentemente, na energia do estado eletrônico na aproximação de Hartree, $E'_{\sigma}(\mathbf{R})$, surge um fator ½ no potencial de um elétron (35).

$$E'_{\sigma}(\boldsymbol{R}) = \sum_{i} \langle \varphi_{i}(i) | (\hat{\mathbf{h}}(i) + \frac{1}{2} \,\hat{\mathbf{u}}(i)) | \varphi_{i}(i) \rangle \tag{35}$$

Em 1929, John Slater reconheceu a necessidade de escrever o *produto de* Hartree $\psi'_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ como um determinante $|[\varphi_n(i)]|$ (36). Ele propôs também que a função de spin deveria ser incluída no orbital $\varphi_n(i)$, obtendo notável sucesso em prever o espectro de diversos átomos [44]. A fundamentação teórica das equações foi obtida de maneira independente por Vladimir Fock, em 1930 [45], e historicamente o método passou a ser chamado de *Hartree-Fock*. Escrever o produto de Hartree como um determinante torna a aproximação consistente com a versão "forte" do princípio de exclusão de Pauli, em que a função de onda de férmions deve ser anti-simétrica. Como resultado deste procedimento, qualquer elétron pode ser encontrado em qualquer estado quântico.

$$[\varphi_n(i)] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(1) \ \varphi_1(2) \ \dots \ \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) \ \varphi_2(2) \ \dots \ \varphi_2(N) \\ \dots \\ \varphi_N(1) \ \varphi_N(2) \ \dots \ \varphi_N(N) \end{pmatrix}$$
(36)

Escrever $\psi'_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ como um determinante tem conseqüências que devem ser analisadas com atenção. Se o conjunto $\{\varphi_n\}$ forma uma base ortonormal e $\hat{a}(i)$ é um operador de um elétron qualquer, $\langle \psi'_{\sigma} | \hat{a}(i) | \psi'_{\sigma} \rangle$ é dado pela (37). Se $\hat{o}(i,j)$ é um operador de dois elétrons, $\langle \psi'_{\sigma} | \hat{o}(i,j) | \psi'_{\sigma} \rangle$ é dado pela (38).

$$\langle \psi'_{\sigma} | \hat{\mathbf{a}}(i) | \psi'_{\sigma} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \langle \varphi_n(i) | \hat{\mathbf{a}}(i) | \varphi_n(i) \rangle$$
(37)

$$\langle \psi_{\sigma}' | \hat{\mathbf{o}}(i,j) | \psi_{\sigma}' \rangle = \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=1}^{N} \left(\langle nm | nm \rangle - \langle nm | mn \rangle \right)$$
(38)

$$\langle nm|nm \rangle = \langle \varphi_n(i)\varphi_m(j)|\hat{o}(i,j)|\varphi_n(i)\varphi_m(j) \rangle$$
 (39)

$$\langle nm|mn\rangle = \langle \varphi_n(i)\varphi_m(j)|\hat{o}(i,j)|\varphi_m(i)\varphi_n(j)\rangle$$
(40)

Se o operador de dois elétrons for escrito na forma $\hat{o}(i,j)|\psi'_{\sigma}\rangle = (e^2/r_{ij})|\psi'_{\sigma}\rangle$, podese substituí-lo em (27) e obter (41). Como $\langle \psi'_{\sigma}|\hat{o}(i,j)|\psi'_{\sigma}\rangle = \langle \psi'_{\sigma}|\hat{o}(k,j)|\psi'_{\sigma}\rangle$, para quaisquer *i*, *j*, *k* e *l*, $\langle \psi'_{\sigma}|U_{e}(\mathbf{r})|\psi'_{\sigma}\rangle$ é dado por (42), substituindo (38) em (41).

$$\langle \psi_{\sigma}' | U_{\rm e}(\mathbf{r}) | \psi_{\sigma}' \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \langle \psi_{\sigma}' | \hat{\mathbf{o}}(i,j) | \psi_{\sigma}' \rangle \tag{41}$$

$$\langle \psi_{\sigma}' | U_{e}(\mathbf{r}) | \psi_{\sigma}' \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=1}^{N} \left(\langle nm | nm \rangle - \langle nm | mn \rangle \right)$$
(42)

Como $\hat{u}(i)$ é um operador de um elétron, ele deve ser construído com a estrutura de (42), porém através de (37). Assim, $\langle \psi'_{\sigma} | \hat{u}(i) | \psi'_{\sigma} \rangle$ deve conter além dos termos chamados de *coulombianos* $\langle nm|nm \rangle$, termos com os orbitais de *i* e *j* trocados, $\langle nm|mn \rangle$. Notando que o potencial intereletrônico médio é metade da soma do potencial médio de cada elétron (43), sabendo que $\langle \psi'_{\sigma} | \hat{a}(i) | \psi'_{\sigma} \rangle = \langle \psi'_{\sigma} | \hat{a}(j) | \psi'_{\sigma} \rangle$ para quaisquer *i* e *j*, deriva-se (44), via (37).

$$\langle \psi_{\sigma}' | U_{\rm e}(\mathbf{r}) | \psi_{\sigma}' \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i} \langle \psi_{\sigma}' | \hat{\mathbf{u}}(i) | \psi_{\sigma}' \rangle \tag{43}$$

$$\langle \psi_{\sigma}' | U_{\rm e}(\mathbf{r}) | \psi_{\sigma}' \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N} \langle \varphi_n(i) | \hat{\mathbf{u}}(i) | \varphi_n(i) \rangle \tag{44}$$

Comparando (44) com (42), obtém-se (45). Para que $\hat{u}(i)$ resulte em (45) via (37), ele é construído como a diferença entre dois operadores de um elétron (46).

$$\langle \varphi_n(i)|\hat{\mathbf{u}}(i)|\varphi_n(i)\rangle = \sum_{\substack{m=1\\N}}^{N} \left(\langle nm|nm\rangle - \langle nm|mn\rangle\right)$$
(45)

$$\hat{u}(i) \ \varphi_n(i) = \sum_{m=1}^{N} \left[\hat{J}_m(i) - \hat{K}_m(i) \right] \varphi_n(i)$$
(46)

$$\hat{\mathbf{J}}_{m}(i) \,\varphi_{n}(i) = \varphi_{n}(i) \,\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{j} \,\frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \,|\varphi_{m}(j)|^{2} \tag{47}$$

$$\hat{\mathbf{K}}_{m}(i) \,\varphi_{n}(i) = \varphi_{m}(i) \,\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{j} \,\frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \,\varphi_{m}^{*}(j)\varphi_{n}(j) \tag{48}$$

O operador $\hat{J}_m(i)$ é conhecido como *operador de Coulomb* (47), e representa o potencial médio do elétron *j* do spin-orbital φ_m sobre o elétron *i*. O operador $\hat{K}_m(i)$ é o *operador de Exchange* (48), e não possui recíproco clássico. Finalmente, o *operador de Fock* é definido como $\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \hat{u}(i)$; que atuando sobre o orbital $\varphi_n(i)$ fornece o autovalor ε_n (49). Dado que $\hat{h}(i)$ é hermitiano e que $\langle vm|mn \rangle = \langle mv|nm \rangle$, utilizando (50) e (51) é possível deduzir (52); ou seja, o operador de Fock $\hat{F}(i)$ é hermitiano e suas autofunções $\varphi_n(i)$ formam um conjunto completo e ortogonal (§2.3).

$$\hat{\mathbf{F}}(i) \,\varphi_n(i) = \varepsilon_n \,\varphi_n(i) \tag{49}$$

$$\langle \varphi_{\nu}(i)|\hat{\mathbf{u}}(i)|\varphi_{n}(i)\rangle = \sum_{m=1}^{N} \left(\langle \nu m|nm\rangle - \langle \nu m|mn\rangle\right)$$
(50)

$$\left\langle \varphi_n(i)|\hat{\mathbf{u}}(i)|\varphi_v(i)\right\rangle^* = \sum_{m=1}^N \left(\left\langle vm|nm\right\rangle - \left\langle mv|nm\right\rangle\right)$$
(51)

$$\langle \varphi_{\nu}(i)|\hat{\mathbf{F}}(i)|\varphi_{n}(i)\rangle - \langle \varphi_{n}(i)|\hat{\mathbf{F}}(i)|\varphi_{\nu}(i)\rangle^{*} = 0$$
(52)

Os *N* orbitais $\varphi_n(i)$ de menor autovalor ε_n na (49) são conhecidos como orbitais ocupados. Tais estados $\varphi_n(i)$ definem o determinante do estado fundamental, sendo que todos os outros orbitais da solução são chamados de orbitais virtuais. Como o valor médio da energia potencial entre cada par de elétrons é contada duas vezes, a energia de *Hartree-Fock* é dada pela soma dos autovalores ε_n dos *orbitais de Fock* subtraindo-se metade da energia potencial intereletrônica (53).

$$E_{\rm HF} = \sum_{n=1}^{N} \left(\varepsilon_n - \frac{1}{2} \left\langle \varphi_n | \hat{\mathbf{u}} | \varphi_n \right\rangle \right)$$
(53)

Em 1927, Walter Heitler e Fritz London estudaram as forças entre átomos, introduzindo o conceito de *ligação de valência* (VB) como uma combinação de orbitais atômicos [46], em estreita relação com a descrição de Gilbert Lewis para as ligações químicas [2]. Em 1929, Sir John Lennard-Jones introduziu o conceito de descrever os *orbitais moleculares* como uma combinação de *orbitais atômicos* [47,48]. Em 1932, Slater propôs uma forma analítica simples para descrever o spin-orbital de sistemas atômicos, $\varphi'_n(i) = \sum cr^b \exp(-ar)$, onde *c*, *b* e *a* variam em cada termo [49]. A idéia inicial de Slater consistia em ajustar os coeficientes *c*, *b* e *a* aos resultados numéricos obtidos com o método de Hartree sobre átomos. De um modo geral, o método de *combinação linear de orbitais atômicos* (LCAO) se resume a escrever $\varphi'_n(i) = \sum c_{kn}\alpha_k$ com uma base fixa de orbitais atômicos α_k . Usualmente, as *funções base* α_k têm a mesma forma funcional dos *orbitais do tipo Slater* (STO), mas outras escolhas são possíveis a fim de descrever da melhor forma possível os orbitais moleculares. Como uma expansão, os operadores de *Coulomb* e *Exchange* são dados por (54) e (55).

$$\hat{\mathbf{J}}_{m}(i) \,\varphi_{n}'(i) = \varphi_{n}'(i) \sum_{k} \sum_{l} c_{km}^{*} c_{lm} \int \mathrm{d}\mathbf{r}_{j} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \,\alpha_{k}^{*}(j) \alpha_{l}(j)$$
(54)

$$\hat{\mathbf{K}}_{m}(i) \ \varphi_{n}'(i) = \varphi_{m}'(i) \sum_{k} \sum_{l} c_{km}^{*} c_{ln} \int d\mathbf{r}_{j} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \ \alpha_{k}^{*}(j) \alpha_{l}(j)$$
(55)

Em 1951, independentemente, Clemens Roothaan [50] e George Hall [51] formalizaram o método SCF via LCAO para obtenção de orbitais moleculares. Sob o mesmo molde do *método variacional de Rayleigh-Ritz*, as *equações de Roothaan-Hall* são dadas por $(\mathbf{F} - \varepsilon_n' \mathbf{S}) \mathbf{c_n} = 0$; onde \mathbf{F} é a *matriz de Fock* $(F_{mn} = \langle \varphi_m(i) | \hat{F}(i) | \varphi_n(i) \rangle)$, \mathbf{S} é a *matriz de sobreposição* $(S_{mn} = \langle \varphi_m(i) | \varphi_n(i) \rangle)$, $\mathbf{c_n}$ é o vetor dos coeficientes das funções base, e ε_n' são as raízes, cujo número é igual ao número de funções base utilizadas. O uso de funções base para descrever os orbitais moleculares introduz o *erro de base finita*, já que é impossível implementar um conjunto infinito de funções base. Portanto, de acordo com o princípio variacional a energia do orbital LCAO é maior ou igual a energia exata do orbital de Fock, $\varepsilon_n \leq \varepsilon_n'$.

2.6 Post-Hartree-Fock e a correlação eletrônica

A aproximação de *Hartree-Fock* transforma um problema de *N* elétrons em *N* problemas de um elétron, ao custo de perder a *correlação* do movimento eletrônico; cada elétron está sujeito apenas ao campo médio produzido por todos os outros. Por esse motivo, a diferença entre a energia eletrônica exata (26) e a energia obtida com o método de *Hartree-Fock* é chamada de *correlação eletrônica* [52]. Como o *operador de Fock* é hermitiano, as autofunções $\varphi_n(i)$ produzidas no método de *Hartree-Fock* formam uma base completa e ortonormal. O produtos anti-simétricos construídos com esta base, $\psi'_s(\mathbf{r};\mathbf{R}) = |[\varphi_n(i)]| = |[\varphi]|_{n...}^{\nu...}$, formam da mesma maneira uma base completa e ortonormal. As funções $\psi'_s(\mathbf{r};\mathbf{R})$ podem ser utilizadas segundo métodos variacionais ou perturbativos, a fim de resgatar a solução $\psi_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ do problema eletrônico (26), $\psi_{\sigma}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \sum A_s \psi'_s(\mathbf{r};\mathbf{R})$. Há muitos métodos *post-Hartree-Fock*; nesta seção, comentar-se-á aqui os dois mais comuns: CI e MP*n*.

O método de *interação de configurações* (CI) possui a mesma metodologia do método variacional *Rayleigh-Ritz*. Escreve-se a função de *N* elétrons como uma

expansão de produtos anti-simétricos (56). O primeiro termo é a solução de *Hartree-Fock*, com os orbitais de mais baixa energia ocupados; o segundo termo conta sobre todas as *excitações simples* (um orbital ocupado *n* é trocado por um orbital virtual *v*); o terceiro termo conta sobre todas as *excitações duplas* (dois orbitais *n* e *m* são trocados por orbitais virtuais *v* e μ); e assim sucessivamente. Quando apenas o primeiro termo da série é computado, o método é chamado de CIS; quando o primeiro e o segundo são contados, CISD; e assim sucessivamente; quando todos os termos possíveis são incluídos, o método é chamado de *Full*-CI. O método CI é comumente utilizado para obter os estados excitados da função eletrônica molecular $\psi_{\sigma}(r; \mathbf{R})$.

$$\psi_{\sigma}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = A_{0,\sigma} |[\varphi]|_{0} + \sum A_{n,\sigma}^{\nu} |[\psi]|_{n}^{\nu} + \sum A_{nm,\sigma}^{\nu\mu} |[\psi]|_{nm}^{\nu\mu} \dots$$
(56)

Outro método de recuperar a correlação é a aplicação de *teoria da perturbação* (§2.4). Em 1934, Christian Møller e Milton Plesset aplicaram a teoria de perturbação de *Rayleigh-Schrödinger* utilizando uma soma de *operadores de Fock* como hamiltoniano não-perturbado [53], $\hat{H}^{(0)} = \sum \hat{F}(i)$, de forma que a perturbação seja a diferença entre o potencial verdadeiro e a soma potencial de uma partícula, $\hat{V} = U_e - \sum \hat{u}(i)$. Como conseqüência dessa partição, as funções de onda do problema não perturbado são os determinantes construídos com os *orbitais de Fock*, $\psi_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = |[\varphi]|_{n...}^{v...}$, cuja energia é a soma dos autovalores (49), $E_{\sigma}^{(0)} = \sum \varepsilon_n$. Utilizando (43), a correção de primeira ordem para o estado fundamental, $E_{\sigma}^{(1)} = \langle \psi_{\sigma}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{\sigma}^{(0)} \rangle$, resgata apenas a energia de *Hartree-Fock* (53), $E_{\rm HF} = E_{\sigma}^{(0)} + E_{\sigma}^{(1)}$ ($\sigma = 0$). Portanto a correlação eletrônica é obtida a partir da correção de segunda ordem (MP2).

$$E_{\sigma}^{(2)} = \langle \psi_{\sigma}^{(1)} | \hat{\mathbf{V}} | \psi_{\sigma}^{(0)} \rangle \tag{57}$$

$$\psi_{\sigma}^{(1)} = \sum_{\tau \neq \sigma}^{\infty} \frac{\psi_{\tau}^{(0)}}{(E_{\sigma}^{(0)} - E_{\tau}^{(0)})} \langle \psi_{\tau}^{(0)} | \hat{\mathbf{V}} | \psi_{\sigma}^{(0)} \rangle$$
(58)

2.7 Interação de van der Waals e a expansão multipolar

Mesmo conhecendo a estrutura molecular da matéria, sua natureza quântica e os principais métodos de solução do problema de muitos corpos, não é um processo trivial

descrever um sistema com centenas de moléculas (milhares de elétrons). O custo para se calcular a energia de um sistema com muitas moléculas através dos métodos quânticos conhecidos é muito elevado. É necessário simplificar as interações moleculares o máximo possível, sem entretanto obscurecer sua conexão com a formulação quântica da matéria.

A princípio, uma molécula pode ser descrita como uma distribuição de cargas. O potencial de interação de duas distribuições (*a* e *b*) de cargas pontuais fixas é dado pela (59); onde q_i é o valor de cada carga em *a* e q_j em *b*; $r_{ij} = |(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_a) - (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_b)|$ é a distância entre as cargas *i* e *j*; \mathbf{r}_a é a posição do centro das cargas *i*, e \mathbf{r}_b das cargas *j*. Escrevendo $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a$, tomando $r_{ab} > r_i$ e $r_{ab} > r_j$ é possível utilizar (60) e expandir (59) na forma (61).

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{i} \sum_{j} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ij}}$$
(59)

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\boldsymbol{\nabla}_i^n \, \boldsymbol{\nabla}_j^m \frac{1}{r_{ij}} \right)_{r_i = r_j = 0} \frac{\left(\cdot \, \boldsymbol{r}_i\right)^n \left(\cdot \, \boldsymbol{r}_j\right)^m}{n! m!} \tag{60}$$

$$U(\mathbf{r}) = \frac{q_a q_b}{r_{ab}} + \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_b q_a - \boldsymbol{\mu}_a q_b}{r_{ab}^3}\right) \cdot \mathbf{r}_{ab} + \frac{\boldsymbol{\mu}_b \cdot \boldsymbol{\mu}_a}{r_{ab}^3} + \left(\frac{\boldsymbol{\Theta}_b q_a - 3\boldsymbol{\mu}_a \boldsymbol{\mu}_b + \boldsymbol{\Theta}_a q_b}{r_{ab}^5}\right) (\cdot \mathbf{r}_{ab})^2 + \dots$$
(61)

$$q_{a} = \sum_{i} q_{i}$$

$$\boldsymbol{\mu}_{a} = \sum_{i} q_{i} \boldsymbol{r}_{i}$$

$$\boldsymbol{\Theta}_{a} = \sum_{i} q_{i} \left(\frac{3}{2} \boldsymbol{r}_{i} \boldsymbol{r}_{i} - \frac{1}{2} \mathbf{1}\right)$$
(62)

A expansão (61) é conhecida como *expansão multipolar* [54]. O primeiro termo é a interação entre a cargas. O segundo termo é a interação entre cargas e dipolos, e assim sucessivamente. Analisando a simetria e a distribuição de cargas em uma molécula é possível identificar os termos mais importantes, os nulos e quais podem ser desprezados. Para moléculas neutras, a carga é igual a zero; para moléculas apolares, o dipolo é igual a zero. O potencial eletrostático utilizado nas simulações é o *potencial de Coulomb* (63). Esse potencial é definido como a soma de todas as interações

coulombianas entre os sítios de carga q_i de uma molécula A e os sítios de carga q_j de uma molécula B. O valor das cargas e a posição desses sítios são ajustados a fim de reproduzir o *efeito médio* da expansão multipolar (61); notando que seu valor médio depende da pressão, temperatura e do ambiente químico a qual a molécula está sujeita.

$$(U_{\rm C})_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{63}$$

O *potencial de Coulomb* não contempla a energia associada à mudança instantânea da nuvem eletrônica em uma molécula. A presença de outros núcleos e elétrons produz alterações na nuvem eletrônica, que podem ser computados apenas segundo métodos quânticos. Tais forças são essenciais para uma descrição realista de sistemas moleculares. Essas forças são conhecidas como *forças de van der Waals*, e estão associadas aos efeitos de dispersão das nuvens eletrônicas.

Em 1873, Johannes van der Waals deduziu uma equação de estado que descreve de maneira continua o estado líquido e o gasoso [55]. A *equação de van der Waals* (64) é uma modificação da *equação de estado do gás ideal* ($pV = Nk_bT$), incluindo-se o volume das moléculas ($v \rightarrow v - b$) e a força de coesão ($p \rightarrow p + a/v^2$). Os parâmetros *a* e *b* são conhecidos como *constantes de van der Waals* e seus valores são obtidos experimentalmente para cada substância, dentro de determinados intervalos de temperatura e pressão.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_b T \tag{64}$$

Em 1902, Kamerlingh Onnes [56] expressou os resultados de suas observações sobre diversos gases na forma da equação de estado empírica (65). Os coeficientes *A* ... *F* foram chamados por Onnes de *coeficientes de virial*, sendo função da temperatura, e podendo ser relacionados às *constantes de van der Waals*: $A = k_bT e B = bk_bT - a$.

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}$$
(65)
É possível calcular o segundo virial (*B*) teoricamente, em sistemas cujas moléculas possam ser descritas por um potencial de pares esfericamente simétrico do tipo $u(r_{ij})$. A pressão no *ensemble canônico* (*NVT*) é obtida pela (66), onde Z(P,R) é a função de partição [10] e $Q_N(R)$ é a parte configuracional de Z, dada por (67).

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial v} \ln(Z) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial v} \ln(Q_N)$$
(66)

$$Q_N = \prod_{k=1}^N \int_V \mathrm{d}^3 r_k \exp[-\beta \sum_{i < j} u(r_{ij})]$$
(67)

Escrevendo $\exp[-\beta u(r_{ij})] = (1 - f_{ij})$, caso $\exp[-\beta u(r_{ij})]$ próximo da unidade para todo r_{ij} , então $\prod (1 + f_{ij}) \sim 1 + \sum f_{ij}$. Utilizando esta aproximação em (67) através das identidades (68) e (69) é possível escrever Q_N na forma (70).

$$\exp[-\beta \sum_{i < j} u(r_{ij})] = \prod_{i < j} \exp[-\beta u(r_{ij})]$$
(68)

$$\prod_{k=1}^{N} \int_{V} d_{r_k}^3 f_{ij} = V^{N-2} \int_{V} d_{r_i}^3 \int_{V} d_{r_j}^3 f_{ij}$$
(69)

$$Q_N = V^N - V^{N-2} \sum_{i < j} \int_V d_r^3 d_i^3 \int_V d_r^3 f_{ij}$$
(70)

Tirando o logarítimo natural de (70) e utilizando a aproximação $\ln(1 + x) \sim x$, para $x \sim 0$, é possível obter (71). Como a integral em (71) sobre f_{ij} fornece o mesmo resultado para todos os pares, é possível obter a igualdade (72).

$$\ln\left(\frac{Q_N}{V^N}\right) \sim -\frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int_V d_{r_i}^3 \int_V d_{r_j}^3 f_{ij}$$
(71)

$$\sum_{i < j} \int_{V} d_{r_i}^3 \int_{V} d_{r_j}^3 f_{ij} = \frac{N(N-1)}{2} \int_{V} d_{r_i}^3 \int_{V} d_{r_j}^3 f_{ij}$$
(72)

Utilizando o limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$) e coordenadas esféricas, obtém-se (73). Substituindo (73), (72) e (71) em (66), obtém-se a pressão em função de f_{ij} (74).

$$\int_{V} d_{r_{i}}^{3} \int_{V} d_{r_{j}}^{3} f_{ij} = V \int_{V} d_{r_{ij}}^{3} f_{ij} = 4\pi V \int_{0}^{\infty} d_{r_{ij}} r_{ij}^{2} f_{ij}$$
(73)

$$p \sim \frac{1}{\beta} \frac{1}{v} + \frac{1}{\beta} \frac{2\pi}{v^2} \int_0^\infty dr_{ij} r_{ij}^2 f_{ij}$$
(74)

Substituindo $f_{ij} = 1 - \exp[-\beta u(r_{ij})]$ na (74) e comparando com (65), é possível identificar o segundo virial, dado por (75).

$$B = \frac{2\pi}{\beta} \int_{0}^{\infty} dr \ r^{2} \left\{ 1 - \exp[-\beta \ u(r)] \right\}$$
(75)

Em 1924, Lennard-Jones procurou ajustar o potencial U(r) segundo o potencial empírico intermolecular (76), partindo de resultados experimentais para *B*. Ele estudou quais expoentes (*n* e *m*) poderiam ser utilizados para descrever sistemas reais, ao mesmo tempo procurando os melhores parâmetros que se ajustassem ao argônio [56]. Nesta equação, o termo em λ_n é repulsivo e o termo em λ_m é atrativo. Lennard-Jones não obteve resultados conclusivos, a não ser a constatação teórica que $n > m \ge 4$.

$$U(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m}$$
(76)

Em 1927, S. C. Wang utilizando teoria de perturbação de segunda ordem mostrou que a interação entre dois átomos de hidrogênio contém um termo atrativo proporcional a $1/r^6$ [57,58]. No mesmo ano, Heitler e London utilizando teoria de perturbação de primeira ordem mostraram que a força repulsiva entre átomos com camadas fechadas aumenta rapidamente na medida que a distância diminui [46]. Em 1928, Slater interpretou esta força repulsiva como um efeito de interferência, tornandose apreciável na medida que as funções de onda atômicas se interpolam; e portanto, caindo exponencialmente com a distância [57]. Partindo do método de Heitler e London, e dos resultados de Wang para o hidrogênio, Slater obteve uma forma analítica (em primeira aproximação) para a interação entre dois átomos de hélio (77). Nesta equação, r é dado em unidades de raio de Bohr (a₀) e a energia em 10⁻¹⁵ J. O segundo coeficiente virial (75) calculado com o potencial (77) está em excelente acordo com a experiência [59].

$$U(r) = 7.7 \exp(-2.43 r) - \frac{0.67}{r^6}$$
(77)

Em 1930, London obteve a correlação entre as polarizabilidades e o potencial atrativo entre duas moléculas [60,61], confirmando a forma obtida por Wang para dois átomos de hidrogênio.

De um modo geral, a parte atrativa da interação de van der Waals pode ser escrito como a soma de três termos. Considerando duas moléculas, $A \in B$, o *termo orientacional de Keeson*, $(2\mu_A^2\mu_B^2/3k_bT)/r^6$, é obtido via uma média orientacional do potencial dipolar, $U = -\mu_A \cdot \mu_B/r^3$. A *interação de Debye* relaciona o momento de dipolo permanente de uma molécula com a polarizabilidade da outra, ~ $(\mu_A^2\alpha_B + \mu_B^2\alpha_A)/r^6$. O *termo de dispersão de London* relaciona o produto das polarizabilidades. Ambos são derivados da correção de segunda ordem da teoria da perturbação [38].

Em 1931, Lennard-Jones corrigiu sua equação empírica, assumindo a origem quântica para o termo atrativo de van der Waals $1/r^6$ [11]. Estudou alguns expoentes da parte repulsiva, chegando na elegante forma (78). Nesta, $(U_{LJ})_{ij}$ é o potencial entre os sítios *i* e *j* da molécula; onde ε_{ij} e σ_{ij} são computados na forma $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{\frac{1}{2}}$ e $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{\frac{1}{2}}$.

$$(U_{\rm LJ})_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$
(78)

O parâmetro σ representa o ponto em que o potencial é zero, $U_{LJ}(\sigma) = 0$, enquanto que o parâmetro ε fornece a profundidade do poço, como visto na Figura 2.7.1. O potencial utilizado por Slater para o Hélio (77) obtido via teoria de perturbação, possui $\varepsilon_i = 1.77$ (kcal/mol) e $\sigma_i = 2.62$ (Å), e se ajusta muito bem à curva fornecida por U_{LJ} na região do mínimo.



Figura 2.7.1: Representação do potencial de Lennard-Jones.

As forças de van der Waals são dependentes do ambiente químico, sendo uma complexa interação de muitos corpos. Os parâmetros ε_i e σ_i são ajustados de forma que o potencial de pares U_{LJ} seja capaz de reproduzir esta interação de muitos corpos. Por sua vez esta interação é dependente da pressão, temperatura e das espécies químicas presentes, de tal forma que os parâmetros ε_i e σ_i também o devem ser. Isso implica que os *parâmetros Lennard-Jones* devem ser ajustados de acordo com as condições termodinâmicas e com o ambiente químico.

Para átomos, o potencial de Lennard-Jones é o termo mais importante do potencial real, já que a expansão multipolar é pequena, quando não se anula. Para moléculas que a núvem eletrônica não possui simetria esférica, os termos eletrostáticos devem ser considerados. Isto é feito através do chamado *potencial de Coulomb* (63). Por fim, o potencial efetivo clássico utilizado neste trabalho para descrever as forças intermoleculares entre duas moléculas, $A \in B$, é dado pela (79).

$$(U)_{AB} = \sum_{i} \sum_{j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$
(79)

Os termos da expansão multipolar (61) podem ser atrativos ou repulsivos, dependendo da orientação relativa do par de moléculas. Isto faz com que o potencial efetivo "Coulomb+LJ" seja muito sensível a esta orientação. A orientação relativa das duas moléculas é ilustrada pela Figura 2.7.2. Neste exemplo hipotético, as moléculas são definidas pela distância interatômica (*d*) de 1/5 (em unidades de σ) e cargas (*q*) de +5 e -5 nos sítios atômicos (em unidades de $(\epsilon \sigma)^{\frac{1}{2}}$). Esses valores foram escolhidos de tal forma que o momento de dipolo seja da ordem de D (Debye), quando σ for da ordem de Å, e ϵ for da ordem de kcal/mol.



Figura 2.7.2: Disposição relativa de um par hipotético de moléculas diatômicas.

Da Figura 2.7.3 até a Figura 2.7.6 foram construídas com a finalidade de se estudar as variações do potencial efetivo de um par de moléculas diatômicas em relação a mudanças de ângulos ($\theta_1 \in \theta_2$), carga (q), distância interatômica (d) e distância intermolecular (r). As cores da curvas estão ordenadas em azul, ciano, verde, vermelho e preto, do maior potencial para o menor, para $r \to \infty$; enquanto que a legenda está ordenada do maior para o menor σ efetivo (menor valor de r em que o potencial é igual a zero). Este σ efetivo está relacionado com o quanto o par pode se aproximar, e conseqüentemente com a densidade do sistema. Da mesma forma, o ε efetivo é o valor mínimo do potencial efetivo.



Figura 2.7.3: Potencial efetivo variando a orientação de ambas as moléculas.

Na Figura 2.7.3, a conformação com as moléculas alinhadas ($\theta_1 = 90^\circ e \theta_2 = 90^\circ$) possui maior ε efetivo e maior σ efetivo. Na Figura 2.7.4, a posição antiparalela ($\theta_1 = 0^\circ e \theta_2 = 180^\circ$) possui o maior ε efetivo e o menor σ efetivo.



Figura 2.7.4: Potencial efetivo variando apenas de θ_2 .



Figura 2.7.5: Sensibilidade do potencial efetivo em relação à variação da carga.



Figura 2.7.6: Sensibilidade do potencial efetivo em relação a distância interatômica.

Na Figura 2.7.5, comparou-se a variação do potencial efetivo das posições antiparalela e alinhada em relação a variação da carga nos sítios (q). Nota-se que o poço de potencial em ambas as conformações fica menos profundo, entretanto para ambos os valores de carga, a conformação antiparalela possui o maior ε efetivo e o menor σ

efetivo. Para r >> d, o potencial efetivo da posição alinhada é menor, comparando-se com os mesmos valores de carga.

Na Figura 2.7.6 investiga-se a mudança no potencial efetivo com a alteração da distância interatômica (d). A diminuição do comprimento d produz o efeito de aumentar o ε efetivo e diminuir o σ efetivo da posição alinhada, produzindo o efeito contrário na conformação antiparalela. Observa-se, portanto que o potencial efetivo de pares, ajustado para descrever os efeitos de muitos corpos, possui grande complexidade, a qual é maior para moléculas com maior número de sítios atômicos. Os valores e posições de ε_i , σ_i e q_i de uma molécula definem a sua geometria, a qual afeta profundamente a densidade do sistema líquido e como suas moléculas se distribuem, isto é, a estrutura do líquido. Esta estrutura pode ser medida indiretamente através do espectro obtido com difração de neutrons ou difração de raios-X. Em simulação computacional, esta estrutura pode ser obtida através da *função de distribuição radial* (RDF), $g_{ab}(r)$ [15]. Tal função é definida pela quantidade de vezes em que um sítio do tipo a de uma molécula e um sítio do tipo b de outra se encontram separados pela distância r (80). Assim, $\Delta N(r)$ conta o número de vezes que é satisfeita a condição $r < r_{ab} \le (r + \Delta r)$. Esta contagem é normalizada pelo número esperado para um gás ideal $\rho_I \Delta V(r)$, isto é, para uma distribuição homogênea e uniforme. Sendo ρ_I o número de partículas por volume do gás ideal e $\Delta V(r)$ o volume da casca esférica definida entre *r* e $(r + \Delta r)$.

$$g_{ab}(r) = \frac{\langle \Delta N(r) \rangle}{\rho_I \Delta V(r)} \tag{80}$$

Como o RDF fornece o número médio de sítios do tipo *a* localizados entre a distância *r* e (*r* + Δr) do sítio do tipo *b*, então $g_{ab}(r)$ é numericamente igual à probabilidade w(r) dos sítios *a* e *b* estarem separados pela distância *r* e (*r* + Δr). Substituindo $g_{ab}(r)$ em (1) e a soma por uma integral em coordenadas esféricas, no limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$; $N/V = \rho$), a média de qualquer propriedade que dependa apenas da distância de sítios *a* e *b* quaisquer pode ser calculada segundo (81), dado o fato que $\langle U(\mathbf{r}) \rangle = \langle \sum u(r_{ij}) \rangle = N(N-1) \langle u_{ab}(r) \rangle/2$.

$$\langle U(\mathbf{r})\rangle = 2\pi\rho N \int_{0}^{\infty} \mathrm{d}r \ r^{2} \ u_{ab}(r) \ g_{ab}(r)$$
(81)

Com a RDF é possível analisar visualmente e quantitativamente a estrutura do líquido; observar as distâncias mais prováveis entre os sítios atômicos; identificar pontes de hidrogênio e orientações mais prováveis. Também é possível calcular em qual distância as posições entre dois sítios perdem sua correlação, isto é, $g_{ab}(r) \rightarrow 1$.

A principal metodologia deste trabalho é realizar o cálculo quântico sobre configurações de líquido obtidas através de simulação clássica. O cálculo quântico sobre uma determinada configuração possui um custo computacional muito elevado. Desta forma é necessário utilizar-se da RDF para avaliar o número mínimo de *camadas de solvatação* necessárias para realizar o cálculo quântico, sem que se perca detalhes estruturais vitais para a correta descrição do solvente.

Por fim, o método Monte Carlo/Mecânica Quântica - Seqüencial (S-MC/QM) [62,63] é um método no qual se executam cálculos quânticos sobre um conjunto reduzido de configurações descorrelacionadas, provenientes da simulação clássica. Este conjunto reduzido de configurações é obtido através da *função de autocorrelação da energia*. Faz-se o cálculo sobre um número de configurações suficiente para a obtenção da convergência estatística da propriedade de interesse. Adicionalmente as configurações descorrelacionadas são definidas com um número reduzido de moléculas de solvente em torno da molécula de referência. Isto é feito com um raio de corte, o qual é escolhido através das *camadas de solvatação* definidas pela RDF. O método S-MC/QM é executado a fim de buscar a convergência estatística em relação ao número de configurações e ao número de camadas de solvatação. O S-MC/QM apresenta um custo computacional reduzido em relação à maioria dos outros métodos de *Mecânica Quântica/Mecânica Molecular* (QM/MM). Sendo que o método S-MC/QM será extensivamente aplicado neste trabalho.

Capítulo 3: O momento de dipolo de líquidos homogêneos, modelo não-polarizado.

Os momentos de multipolo têm fundamental importância no entendimento das propriedades termodinâmicas de fluidos e soluções [64]. O principal termo da expansão multipolar para moléculas polares neutras a longas distâncias é do tipo dipolo-dipolo, o qual é diretamente proporcional ao produto dos momentos de dipolo (μ) de cada molécula. A contribuição deste termo para o potencial atrativo de sistemas líquidos deve ser tão grande quanto mais intensas forem as propriedades típicas de líquidos polares, tais como alta constante dielétrica, formação de complexos moleculares, solvente ionizante, e anomalias termodinâmicas [2]. Substâncias com peso molecular e composição similares, tais como o metano e o metanol, apresentam propriedades absolutamente distintas por serem polares ou apolares³ [65]. Moléculas com maior momento de dipolo provavelmente produzem maiores valores para os pontos de fusão e ebulição, entalpia de vaporização e densidade; dado o fato que estas propriedades são produzidas pelas forças de coesão.

Classicamente, o momento de dipolo de qualquer distribuição de cargas é definido pela (82). Porém, o momento de dipolo é um observável quântico [66], e neste formalismo é representado pelo *operador de dipolo elétrico*, dado pela (83). Nesta relação, os índices A e a se referem às coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente.

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{i} q_{i} \boldsymbol{r}_{i} = \int dq \, \boldsymbol{r} \tag{82}$$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = e \left(\sum_{A} Z_{A} \hat{\boldsymbol{r}}_{A} - \sum_{a} \hat{\boldsymbol{r}}_{a} \right)$$
(83)

Em fase gasosa, as distâncias intermoleculares comparadas à fase líquida e sólida, são muito grandes. As moléculas percorrem o espaço quase que livremente, longe o suficiente umas das outras para que seja desprezível a deformação em suas estruturas e trajetórias. Desta forma, é definido como *dipolo permanente* (μ_0) o

³ Moléculas apolares são aquelas cujo dipolo é nulo.

momento de dipolo que uma molécula apresenta em fase gasosa, na ausência de campos externos. Obviamente esta quantidade é zero para moléculas apolares.

O momento de dipolo total de um sistema é dado pela soma de todos os momentos de dipolo de seus constituintes [54]. Quando o momento de dipolo total é diferente de zero, diz-se que o sistema está polarizado. A polarização elétrica (P) em um ponto r do sistema é definida pela (84), onde v é o volume pontual centrado em r e o índice i conta todas as moléculas dentro de v. Este volume deve ter tamanho suficiente para que sejam desprezadas as flutuações em seu momento de dipolo devido à rápida mudança das coordenadas moleculares.

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\upsilon} \sum_{i} \boldsymbol{\mu}_{i}$$
(84)

Se $P(r) \neq 0$, implica que os momentos de dipolo dentro do volume v possuem direção preferencial. Isso acontece na presença de campos elétricos externos ao sistema ou quando o material apresenta propriedades ferroelétricas [67].

Em fase líquida, as distâncias intermoleculares são da ordem de grandeza das próprias moléculas. Cada molécula flui entre suas vizinhas, impulsionada pela temperatura e direcionada por forças de origem principalmente eletrostática. Espera-se P(r) = 0 para a grande maioria dos líquidos na ausência de campo externo. Tal expectativa é fundamentada basicamente no efeito desorganizador da agitação térmica [68]. Isto pode ser visualizado facilmente utilizando o formalismo canônico (*NVT*) e potenciais clássicos para estimar o dipolo médio de um dímero de água. Observa-se que a correlação entre as direções dos dipolos cai muito rapidamente com a distância, de tal forma que as moléculas se direcionam ao acaso com apenas 5 Å de distância de separação. Isto sugere que o campo elétrico inomogêneo e irregular $E_m(r) \neq 0$ experimentado por uma molécula em um líquido tem origem apenas em seus primeiros vizinhos. Devido ao fato do movimento molecular ser regido por este campo, o momento de dipolo da molécula tende a se alinhar a ele, de acordo com a aproximação (85).

$$U_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E}_m^0 \tag{85}$$

Nesta equação, E_m^0 é o termo de ordem zero de $E_m(r)$, o qual deve mudar tão rapidamente quanto maior for a mobilidade no interior do líquido. Por fim, este campo elétrico não afeta apenas as orientações e movimentos de cada molécula do sistema, mas também deforma as nuvens eletrônicas que cercam seus sítios atômicos. Esta interação com as vizinhas faz com que cada molécula sofra em média um aumento em seu momento de dipolo. Este aumento médio do momento de dipolo molecular será aqui chamado de *dipolo induzido médio* (86). Sendo que, em primeira aproximação, o *dipolo induzido* é dado pela (87).

$$\langle \Delta \mu \rangle = \langle \mu - \mu_0 \rangle = \langle \mu \rangle - \mu_0 \tag{86}$$

$$\Delta \mu = \alpha_0 \cdot E_m^0 \tag{87}$$

Nesta equação, α_0 é o **tensor** de *polarizabilidade de deformação* [69], e amostra a flexibilidade da nuvem eletrônica molecular. Esta quantidade somada ao termo de *polarizabilidade orientacional* resulta na *polarizabilidade total* (α), e é conhecida como *equação de Langevin-Debye* (88).

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu_0^2}{3k_bT} \tag{88}$$

Moléculas apolares também apresentam *dipolo induzido* $\Delta \mu$ quando em fase líquida, já que $E_m(r)$ tem origem multipolar.

Não existe porém forma direta de medir o valor do momento de dipolo de uma molécula em fase líquida. Mesmo que se meça a polarizabilidade de deformação de uma molécula, é inviável conhecer o campo microscópico ao qual ela está submetida. Por isso se faz necessária a utilização de técnicas de simulação computacional para realizar esta tarefa.

Neste capítulo foi aplicado o método S-MC/QM [63], para o estudo do estado líquido da *acetona* e *acetonitrila*, com o objetivo de obter o *dipolo induzido médio* da fase líquida em relação à gasosa. Neste método, é realizada uma simulação MCM clássica, da qual são selecionadas configurações estatisticamente relevantes para serem submetidas ao cálculo quântico. Desta forma as propriedades quânticas contêm a informação estatística do *ensemble*.

3.1 Acetona

Cetonas são compostos orgânicos formados por uma carbonila (C=O) ligada a dois radicais hidrocarbonetos. Eles são importantes reagentes químicos e intermediários na síntese de compostos orgânicos. A acetona CH_3COCH_3 é a mais simples das cetonas. Também conhecida por dimetil-cetona e 2-propanona, apresenta-se como um líquido inflamável e sem cor, solúvel em água e outros solventes orgânicos. É um dos produtos do metabolismo de gorduras. É também um importante solvente usado em larga escala, tanto em laboratório quanto na indústria.

Realizou-se simulação MCM [12,15] da acetona líquida, através do programa DICE [70]. Foi escolhido o *ensemble NpT* de forma a se comparar a densidade da simulação com seu valor experimental. Na Figura 3.1.1 é mostrada a estrutura da molécula de acetona.



Figura 3.1.1: Molécula de acetona.

A geometria foi obtida através da minimização da energia, com o uso do programa Gaussian 03 [71]. Usou-se o método de Hartree-Fock, e a partir deste resultado, a teoria de perturbação com o método de Møller-Plesset, truncando em segunda ordem (MP2). Foi escolhido o conjunto de funções base cc-pVDZ [72]. Na Tabela 3.1.1, os resultados da otimização são comparados com os resultados obtidos por métodos experimentais.

Ligações —	r(Å)		Ângulos	θ	θ (°)	
	Opt ^a	Exp^{b}	- Aliguios -	Opt ^a	Exp^{b}	
OC_1	1.223	1.213	OC_1C_2	122.0		
C_1C_2	1.520	1.520	$C_2C_1C_3$	116.0	116.0	
C_2H_1	1.099	1.103	$H_1C_2H_2$	109.8	108.5	
C_2H_2	1.103	1.103	$OC_1C_2H_2$	121.0		

Tabela 3.1.1: Comparação da otimização de geometria e dos valores experimentais.

^a Método de otimização e base: MP2/cc-pVDZ

^b Método experimental: Difração de elétrons (ED) e absorção em microondas (MW) [73]

A geometria advinda da otimização foi submetida a diversos cálculos *singlepoint*, com o intuito de escolher o método/base que melhor descrevesse o momento de dipolo de fase gasosa (μ_0). As bases usadas foram todas acrescidas de funções difusas (aug) [74]. Na Tabela 3.1.2 foi comparado o tempo de cálculo, energia e dipolo, para estes diferentes métodos. Devido à simetria da molécula, a direção e sentido do momento de dipolo coincidem exatamente com a direção e sentido da ligação OC₁.

Método	Base	Tempo	Energia (u.a.)	Dipolo (D)
MD2	aug og pVDZ	02'24"	102 6160	2.04
	aug-cc-pvDZ	02 34	-192.0100	2.94
B3PW91	aug-cc-pVDZ	01'15"	-193.1076	3.12
CCD	aug-cc-pVDZ	24'90"	-192.6492	3.02
MP2	aug-cc-pVTZ	51'32"	-192.7893	2.96
Exp. ^[73]				2.88 ± 0.03

Tabela 3.1.2: Comparação de diferentes modelos teóricos para a fase gasosa da acetona.

Como o interesse principal é a obtenção do valor médio do momento de dipolo elétrico em fase líquida (μ), é necessário realizar cálculos quânticos sobre uma grande quantidade de estruturas, para assim obter a média estatística. A análise do tempo computacional e do valor do momento de dipolo frente ao valor experimental faz do

método MP2 e da base aug-cc-pVDZ, uma escolha sensata. Este resultado é compatível com os trabalhos de Coutinho *et al* [75] e Rivelino *et al* [76].

Para melhorar ainda mais o resultado do cálculo em relação ao valor experimental ($2.88 \pm 0.03 \text{ D}$), a distância OC₁ foi diminuída em 0.01 Å. Isto se deve à expectativa de que esta ligação seja a principal responsável pelo momento de dipolo da molécula. Com esta diminuição, o valor calculado do momento de dipolo para a acetona em fase gasosa passa a ser 2.91 D (MP2/aug-cc-pVDZ), em excelente acordo com o valor experimental.

A simulação clássica foi realizada usando o potencial de pares *Lennard-Jones* mais *Coulomb* (Tabela 3.1.3). Os valores $\varepsilon \in \sigma$ são iguais aos usados por Gao [77] e Coutinho e Canuto [78] no estudo de efeitos de solvente da acetona, como solvente e como soluto respectivamente.

Sítios	ε (kcal/mol)	σ (Å)	<i>q</i> ₀ (e)
0	0.210	2.96	-0.528
C_1	0.105	3.75	0.678
C_2	0.160	3.91	-0.320
H_1	0.000	0.00	0.088
H_2	0.000	0.00	0.078

Tabela 3.1.3: Parâmetros do potencial intermolecular usado para a acetona.

Os valores da carga foram obtidos usando o ajuste de potencial eletrostático CHELPG [79], sobre a molécula isolada. Nesta metodologia as cargas são ajustadas para reproduzir os momentos de multipolo advindos do cálculo quântico (neste caso, MP2/aug-cc-pVDZ). O momento de dipolo elétrico reproduzido por estas cargas é igual a **2.90 D**, e é compatível com o resultado quântico (2.91 D) e o valor experimental (2.88 \pm 0.03 D). O índice zero em q_0 representa o fato da molécula ser não-polarizada, isto é, essas cargas são obtidas para a molécula isolada (fase gasosa).

Deve-se lembrar que o potencial de pares (Tabela 3.1.3) é ajustado a fim de reproduzir as propriedades experimentais de fluido. Como não se conhece previamente o momento de dipolo da molécula em fase líquida, os efeitos de polarização induzida normalmente são incluídos de forma implícita. Assim o momento de dipolo costuma ser

majorado de 10% a 20% em relação ao seu valor em fase gasosa [80], e ajustado em conjunto com os parâmetros *Lennard-Jones*. Porém o modelo de acetona apresentado até agora não possui nenhuma polarização induzida em suas cargas, e por isso espera-se que o valor da densidade na simulação do líquido seja menor que aquele obtido com o modelo. Tal expectativa é ratificada pelo fato de que a interação multipolar é orientacional, tendendo a alinhar moléculas próximas, maximizando o papel atrativo do potencial coulombiano.

O sistema usado na simulação MCM foi composto por 1+400 moléculas de acetona, pressão de 1 atm e temperatura de 298 K (25 °C). Foram usados 75000 passos de MCM para atingir o equilíbrio termodinâmico, e em seguida realizados outros 75000 passos de simulação (§2.2). O comportamento gaussiano da distribuição de energia (Figura 3.1.2) mostra que as configurações geradas pelo método de MCM representam o estado de equilíbrio.



Figura 3.1.2: Distribuição de energia.

A densidade obtida com a simulação foi de **0.7603 g/cm**³. Tal valor é 0.0254 g/cm³ (3.2%) menor que o valor experimental (**0.7857 g/cm**³). As propriedades termodinâmicas consideradas aqui são denotadas na Tabela 3.1.4, onde o erro é o desvio padrão (§2.2). Com exceção do calor específico (c_p), os resultados da simulação estão em bom acordo com os resultados experimentais. A entalpia de vaporização $\Delta_{vap}H^o$ do líquido indo para o gás ideal [81], o calor específico a pressão constante c_p e a compressibilidade isotérmica κ_T [82] são calculados usando (89), (90), e (91).

Tabela 3.1.4: Comparação de resultados da simulação e valores experimentais.

Propriedade	Simulação	Experimento ^[73]
<i>Densidade</i> (g/cm ³)	0.7603 ± 0.0072	0.7857 [83]
$\Delta_{vap}H^{o}$ (kcal/mol)	7.531 ± 0.074	7.368
c_p (cal/mol K)	18.23	30.22
$\kappa_T (10^{-4}/\text{atm})$	1.1214	1.2228

$$\Delta_{vap}H^o = \Delta_{vap}U^o + p\Delta_{vap}V^o \tag{89}$$

$$c_p = \left(\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T}\right)_p = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{NkT^2}$$
(90)

$$\kappa_T = \frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p} \right)_T = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle kT}$$
(91)

Onde U é a energia configuracional, gerada a cada passo de simulação pelo potencial de pares.

Através da RDF dos centros de massa [15], foram identificadas e separadas as camadas de solvatação em torno da molécula de referência (Figura 3.1.3). Para a primeira, segundas e terceiras camadas foram obtidas os valores de 12, 50 e 143 moléculas, respectivamente. Foi assumido que a terceira camada de solvatação se encerra em torno de 16.4 Å.



Figura 3.1.3: RDF dos centros de massa.



Figura 3.1.4: Função de correlação da energia.

Através da função de autocorrelação da energia (Figura 3.1.4) [15], foram separadas 150 configurações estatisticamente descorrelacionadas (menos de 10% de correlação). Estas configurações (1 a cada 500) carregam as mesmas informações relevantes sobre o sistema que as 75000 produzidas. Assim, essas estruturas foram

submetidas ao cálculo quântico de acordo com a metodologia S-MC/QM. Em cada estrutura, a molécula de referência foi representada explicitamente, enquanto que o solvente foi descrito simplesmente por cargas pontuais clássicas (veja Tabela 3.1.3).

Na Figura 3.1.5, observa-se a convergência do momento de dipolo quanto ao número de configurações e ao número de camadas de solvatação, usando o método/base MP2/aug-cc-pVDZ. Considerando-se o erro estatístico, o valor do momento de dipolo converge com menos de 100 configurações.



Figura 3.1.5: Convergência do módulo do momento de dipolo da acetona.

Sobre as mesmas considerações, a segunda e a terceira camada de solvatação fornecem resultados equivalentes. Isso implica dizer que, neste sistema, o efeito de solvente sobre o dipolo induzido é largamente dominado pela primeira camada de solvatação, e essencialmente convergido após a segunda (12 Å). O valor convergido do momento de dipolo é representado pela função gaussiana

$$G(\mu) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\mu - \langle \mu \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$$
(92)

obtido do histograma dos valores do módulo do momento de dipolo usados no cálculo da média (Figura 3.1.6). Na (92), *A* é a área do histograma, $\langle \mu \rangle$ é a média igual a 3.38 D, e σ é o desvio padrão igual a 0.23 D.



Figura 3.1.6: Histograma do módulo dos momentos de dipolo.

É necessário observar que a média do módulo $\langle \mu \rangle$ deve ser diferenciada do módulo da média $|\langle \mu \rangle|$. É fácil perceber que $\langle \mu \rangle \ge |\langle \mu \rangle|$, já que $\langle \mu \rangle$ pondera sobre as direções e os módulos, enquanto que $\langle \mu \rangle$ o faz apenas sobre os módulos. Neste caso $|\langle \mu \rangle|$ = 3.37 D, enquanto que $\langle \mu \rangle$ = 3.38 D. Como o desvio padrão (0.23 D) é muito maior que essa diferença, entende-se que a direção do momento de dipolo em fase líquida quase não se altera, estando fortemente alinhada com o eixo **O=C**.

Sistema	Raio (Å)	Método	$\langle \mu \rangle$ (Debye)	$\langle \mu \rangle$ (Debye)	$\Delta \boldsymbol{\mu}_{liq}$ (Debye)
1+12	7.2	MP2	3.346	3.331	0.425 ± 0.019
1+50	11.5	MP2	3.373	3.360	0.454 ± 0.019
1+143	16.4	MP2	3.381	3.367	0.461 ± 0.019

Tabela 3.1.5: Momento de dipolo calculado para a acetona líquida.

Os resultados finais são mostrados na Tabela 3.1.5. O dipolo induzido $\Delta \mu_{liq}$ é dado pela diferença, sobre o mesmo nível de cálculo, da molécula em solvente (cargas pontuais) e isolada. Sendo que o valor calculado de fase gasosa com MP2/aug-cc-pVDZ é de 2.91 D. Observa-se que ambos os resultados são compatíveis. O erro apresentado é o erro estatístico, sendo que para se obter o desvio padrão basta multiplicar o erro por 12.

Sumário

Foi feita simulação computacional da acetona líquida, em condições normais de pressão e temperatura, com o método MCM. As cargas utilizadas na simulação foram ajustadas para descrever os momentos de multipolo de fase gasosa (não polarizado).

Observou-se convergência estatística no valor do momento de dipolo a partir de 100 configurações e 2 camadas de solvatação (12 Å). Os valores relatados neste trabalho levam em conta 150 configurações e 3 camadas de solvatação.

O *dipolo induzido* em fase líquida $\Delta \mu_{liq}$ foi calculado em **0.46 ± 0.02 D**, e possui a mesma direção do dipolo permanente μ_0 . Este dipolo induzido representa um aumento de **15.9%** sobre o valor do momento de dipolo permanente, obtido sob o mesmo nível de cálculo (MP2/aug-cc-pVDZ). Cianetos são compostos que possuem o grupo ciano (C=N). Quando ligados a metais são usados como inseticidas, venenos, pigmentos, na metalurgia (galvanização), e na purificação de prata e ouro. Quando ligados a compostos orgânicos são chamados de nitrilas (=N), e são aplicados principalmente na fabricação de tecidos, plásticos e borracha sintética. A acetonitrila CH₃CN é a mais simples das nitrilas. Também conhecida por etanonitrila e cianeto de metila, apresenta-se como um líquido inflamável e sem cor, completamente solúvel em água e outros solventes orgânicos, com exceção dos alcanos. É usado como solvente e reagente químico, tanto em laboratório quanto na indústria.

Utilizando o mesmo processo e metodologia usado na §3.1 para a acetona, foi realizada simulação clássica seguida de cálculo quântico para a acetonitrila (Figura 3.2.1), de acordo com a metodologia S-MC/QM, a fim de obter o momento de dipolo da molécula em fase líquida.



Figura 3.2.1: Molécula de acetonitrila.

A geometria da molécula foi escolhida pela condição de mínima energia com o método MP2/aug-cc-pVTZ [72,74]. Na Tabela 3.2.1 os resultados da otimização são comparados com os resultados obtidos por métodos experimentais.

Ligonãos	r (Å)		Ângulos	θ (°)	
Ligações –	Opt ^a	Exp^{b}	Angulos -	Opt ^a	Exp^{b}
NC ₁	1.167	1.159	NC_1C_2	180.0	
C_1C_2	1.457	1.146	C_1C_2H	109.9	109.7
C ₂ H	1.085	1.107	HC ₂ H	109.0	

Tabela 3.2.1: Comparação da otimização de geometria e dos valores experimentais.

^a Método de otimização e base: MP2/aug-cc-pVTZ

^b Método experimental: ED, MW [73]

Partindo da experiência de cálculo do momento de dipolo para a acetona líquida e do trabalho realizado por Rivelino *et al* [76] para a acetonitrila, a geometria otimizada foi submetida ao cálculo *single-point* apenas com o método/base **MP2/aug-cc-pVDZ**. Nesta geometria e neste método, o momento de dipolo permanente μ_0 calculado é igual a **3.93 D**. Este valor está em excelente acordo com o resultado experimental (**3.924 ± 0.039 D**) [73].

Foram realizadas duas simulações clássicas com diferentes conjuntos de parâmetros *Lennard-Jones*. O primeiro conjunto, denotado por **LJ1**, teve origem no modelo *all-atom* proposto por Böhm *et al* [84], e foi usado por Rivelino *et al* no estudo do momento de dipolo em fase líquida da acetonitrila [76]. O segundo conjunto, denotado por **LJ2**, é um modelo *united-atom* usado por Hirata [85] em estudos de dinâmica molecular da acetonitrila líquida, com o pacote de simulação GROMACS [86]. Os parâmetros do potencial de pares estão descritos na Tabela 3.2.2.

Sition	ε (kca	ε (kcal/mol)		σ (Å)		
Sitios —	LJ1	LJ2	LJ1	LJ2	$- q_0(\mathbf{e})$	
Ν	0.0998	0.0970	3.3	3.4	-0.487	
C_1	0.0998	0.2087	3.4	3.0	0.404	
C_2	0.0998	0.1800	3.0	3.8	-0.219	
Н	0.0200	0.0000	2.2	0.0	0.101	

Tabela 3.2.2: Parâmetros do potencial intermolecular usado para a acetonitrila.

As cargas foram as mesmas para as duas simulações, sendo obtidas com o ajuste de potencial eletrostático CHELPG [79], que reproduz os momentos de multipolo da molécula isolada com MP2/aug-cc-pVDZ. O momento de dipolo elétrico obtido com estas cargas é igual a **3.85 D**, apresentando-se pouco inferior ao resultado quântico (3.93 D) e ao valor experimental (3.924 \pm 0.039 D).

Assim como discutido na §3.1 para a acetona, o potencial de pares (Tabela 3.2.2) é ajustado a fim de reproduzir as propriedades experimentais de fluido, de forma que os efeitos de polarização são incluídos *ad hoc*, de forma a fazer μ de 10% a 20% maior que μ_0 . Como os modelos de acetonitrila apresentados até aqui têm o mesmo momento de dipolo da fase gasosa, espera-se que o valor da densidade nas simulações dos líquidos seja menor que o respectivo valor produzidos pelos modelos de onde foram retirados os *parâmetros Lennard-Jones* (os quais procuram reproduzir os valores experimentais). Tal efeito foi observado para a acetona, e corrobora o fato de que a interação dipolar é um termo importante das forças de coesão (§2.7).

O sistema usado na simulação MCM em ambas as simulações foi composto por 1+499 moléculas de acetonitrila. Foram usados 50000 passos de MCM para atingir o equilíbrio termodinâmico, e em seguida realizados outros 100000 passos de simulação. Os comportamentos gaussianos das distribuições de energia (Figura 3.2.2) mostram que as configurações geradas pelo método de MCM representam o estado de equilíbrio.



Figura 3.2.2: Distribuições de energia.

A densidade obtida da simulação utilizando os parâmetros LJ1 foi de **0.8060** g/cm³. Tal valor é 0.03 g/cm³ (3.9%) maior que o valor experimental (**0.77588 g/cm³**) [87]. A densidade obtida com os parâmetros LJ2 foi **0.7258 g/cm³**, sendo 0.05 g/cm³ (6.5%) menor que o valor experimental. As propriedades termodinâmicas consideradas aqui são denotadas na Tabela 3.2.3. Com exceção da compressibilidade isotérmica κ_T e da densidade, os resultados estão em razoável acordo com os valores experimentais.

Propriedade	Simulação	Simulação	Experimento ^[73]
	(LJ1)	(LJ2)	
<i>Densidade</i> (g/cm ³)	0.8060 ± 0.0098	0.7258 ± 0.0082	0.77588 [87]
$\Delta_{vap}H^{o}$ (kcal/mol)	7.003 ± 0.068	6.959 ± 0.064	7.871
c_p (cal/mol K)	19.19	17.34	21.87
$\kappa_T (10^{-4}/\text{atm})$	1.544	1.470	$0.828^{\ [88]}$

Tabela 3.2.3: Comparação dos resultados das simulações e valores experimentais.

A entalpia de vaporização $\Delta_{vap}H^o$ do líquido indo para o gás ideal [81], o calor específico a pressão constante c_p e a compressibilidade isotérmica κ_T [82] são calculados usando as Equações (89), (90), e (91), da seção anterior.

Através da RDF dos centros de massa, foram identificadas as camadas de solvatação em torno da molécula de referência (Figura 3.2.3). Apenas a terceira camada foi separada (~ 15 Å), contendo 169 moléculas.



Figura 3.2.3: RDF dos centros de massa.

Através da função de autocorrelação da energia (Figura 3.2.4), foram separadas 100 configurações estatisticamente descorrelacionadas (menos de 10% de correlação). Estas configurações (1 a cada 1000) carregam as mesmas informações relevantes sobre

o sistema que as 100000 produzidas. Essas estruturas foram submetidas ao cálculo quântico, da mesma forma que a acetona (§3.1).



Figura 3.2.4: Função de correlação da energia.

Na Figura 3.2.5, observa-se a convergência do momento de dipolo quanto ao número de configurações, usando o método/base MP2/aug-cc-pVDZ. Considerando-se o erro estatístico, o valor do momento de dipolo converge com menos de 80 configurações. Observa-se também que os dois conjuntos de parâmetros LJ1 e LJ2 diferem quanto às propriedades termodinâmicas, mas fornecem valores equivalentes para o momento de dipolo. Neste cálculo não foi estudada a convergência do momento de dipolo quanto ao número de camadas de solvatação. Este foi feito utilizando diretamente as três primeiras camadas (15 Å).



Figura 3.2.5: Convergência do módulo momento de dipolo da acetonitrila líquida.



Figura 3.2.6: Histogramas do módulo dos momentos de dipolo.

A distribuição de valores obtidos para o momento de dipolo da acetonitrila em fase líquida são representados pela função gaussiana (92) sobre os histogramas dos valores do módulo do momento de dipolo usados no cálculo da média (Figura 3.2.6).

Para ambos os casos, LJ1 e LJ2, observa-se que $|\langle \boldsymbol{\mu} \rangle|$ difere de $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ por menos de 0.01 D. Como o desvio padrão (0.18 D) é muito maior que essa diferença, entende-se que a direção do momento de dipolo em fase líquida quase não se altera, estando fortemente alinhada com o eixo N=C. Resultado equivalente foi observado para a acetona na seção anterior.

Os resultados finais são mostrados na Tabela 3.2.4. Os resultados dos modelos LJ1 e LJ2 são comparados ao resultado obtido por Rivelino *et al* [76], utilizando o mesmo nível de cálculo (MP2/aug-cc-pVDZ). O momento de dipolo calculado para a fase gasosa é igual 3.93 D. O dipolo induzido ($\Delta \mu_{liq}$) é dado pela diferença do dipolo da molécula em solvente (cargas pontuais) e isolada. O erro considerado é o erro estatístico, sendo que para obter o desvio padrão basta multiplicar o erro por 10.

Tabela 3.2.4: Momento de dipolo calculado para a acetonitrila líquida.

	Densidade (g/cm ³)	$\langle \mu \rangle$ (Debye)	$\langle \mu \rangle$ (Debye)	$\Delta \mu_{liq}$ (Debye)
LJ1	0.806	4.583	4.577	0.646 ± 0.019
LJ2	0.726	4.526	4.519	0.588 ± 0.019
Rivelino et al ^[76]	0.788	4.639		
Experimental	$0.776^{[87]}$		4.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1

O resultado do dipolo induzido citado por Rivelino *et al* é igual a 0.708 ± 0.019 D, o qual é dado pela diferença entre os módulos do dipolo da molécula em solvente e isolada. O valor experimental citado para o momento de dipolo em fase líquida, se refere ao trabalho de Ohba e Ikawa [89], e é uma medida indireta. O dipolo é obtido através de relações com o espectro rotacional do líquido (absorção no infravermelho). Uma estimativa experimental pode ser feita baseada no trabalho de Shelton no estudo da ferroeletricidade de líquidos dipolares [67]. Segundo a metodologia deste trabalho, o momento de dipolo do estado líquido da acetonitrila é estimado em 5 D, concordando com o resultado de Ohba e Ikawa e com este trabalho.

Como citado anteriormente, espera-se que moléculas com momento de dipolo maior apresentem densidades maiores (§3.1). Tal expectativa se justifica no fato de que no líquido a interação coulombiana possui caráter orientacional, e em média atrativo entre moléculas vizinhas. Entretanto as simulações LJ1 e LJ2 utilizam as mesmas cargas

e geometria, e portanto a responsabilidade pela diferença de densidade é dos conjuntos de parâmetros *Lennard-Jones* utilizados em cada uma.

Na Tabela 3.2.5, apresenta-se as cargas originais dos modelos de acetonitrila utilizados por Rivelino *et al* (Q1) e Hirata (Q2), em comparação com as cargas utilizadas nas simulações LJ1 e LJ2 (q_0).

Sítios	q ₀ (e)	Q1 (e)	Q2 (e)
N	-0.4869	-0.514	-0.398
C_1	0.4043	0.488	0.129
C_2	-0.2192	-0.577	0.269
Н	0.1006	0.201	0.000

Tabela 3.2.5: Comparação das cargas de 3 diferentes modelos de acetonitrila.

O conjunto Q1 corresponde a um momento de dipolo clássico de **4.14 D**. Tal valor é 7.5% maior que o momento de dipolo (**3.85 D**) fornecido pelo conjunto q_0 . Mesmo assim, utilizando a mesma geometria e mesmos parâmetros *Lennard-Jones*, a densidade obtida por Rivelino *et al* (Q1) é menor do que a obtida na simulação LJ1 (veja Tabela 3.2.4). Ao se realizar simulação com os mesmos parâmetros utilizados por Rivelino *et al*, obtém-se densidade de 0.823 ± 0.009 g/cm³, e não 0.788 g/cm³ [76]. Esta pequena diferença de resultados revela a flutuação inerente às diferentes metodologias utilizadas neste tipo de cálculo.

O conjunto Q2 corresponde a um momento de dipolo clássico de **4.12 D**. Tal valor é 7.0% maior que o momento de dipolo (3.85 D) fornecido pelo conjunto q_0 . Como esperado, a densidade obtida com as cargas q_0 é inferior ao valor obtido com o modelo usado por Hirata (0.736 g/cm³), sob as mesmas condições.

Sumário

Foi feita simulação computacional da acetonitrila em estado líquido sob condições normais de pressão e temperatura. Os dois modelos submetidos à simulação MCM tinham as mesmas cargas, as quais reproduziam os momentos de multipolo de fase gasosa.

Obteve-se convergência estatística no valor do momento de dipolo a partir de 80 estruturas. Sendo que os valores relatados neste trabalho contabilizam 100 configurações.

O *dipolo induzido* em fase líquida $\Delta \mu_{liq}$ foi calculado em **0.65 ± 0.02 D** e **0.59 ± 0.02 D**, para cada um dos conjuntos de parâmetros Lennard-Jones utilizados (LJ1 e LJ2, respectivamente). Ambos os dipolos induzidos possuem a mesma direção do dipolo permanente μ_0 . Estes dipolos induzidos representam respectivamente aumento de **16.4%** e **15.0%** sobre o valor do momento de dipolo permanente, obtido sob o mesmo nível de cálculo (MP2/aug-cc-pVDZ). Tais valores estão em acordo com a expectativa experimental [89] e com o trabalho realizado por Rivelino *et al* [76].

Capítulo 4: Polarização explícita de líquidos homogêneos

No capítulo anterior, a partir de modelos não polarizados, foi calculado o momento de dipolo (μ) da acetona e da acetonitrila em fase líquida. Observou-se um aumento de aproximadamente 15% no momento de dipolo em relação à fase gasosa (μ_0), para ambas as moléculas. Tal aumento está em bom acordo com resultados debatidos na literatura [76,80]. É possível agora refazer as simulações incluindo este aumento, isto é, utilizar a polarização produzida pelo líquido para criar novos modelos explicitamente polarizados. Se este novo modelo polarizado for submetido a uma nova simulação, sob as mesmas condições, produzirá novos valores para as propriedades termodinâmicas. E assim o cálculo quântico sobre esta nova simulação resultará em um novo valor para o dipolo induzido.

Para um líquido homogêneo real, o momento de dipolo médio de uma molécula qualquer é igual ao momento de dipolo médio das suas vizinhas. Deseja-se que um modelo molecular seja capaz de reproduzir não apenas as propriedades termodinâmicas de um líquido real, mas também suas características moleculares. A pergunta que é feita neste trabalho é se existe um modelo de molécula cuja simulação computacional reproduza o mesmo momento de dipolo do próprio modelo, além é claro, das propriedades termodinâmicas de interesse. Para responder esta questão, deve ser analisado o papel do potencial de interação utilizado em cada modelo.

O termo coulombiano da energia de interação em um líquido tem papel determinante na orientação e atração entre moléculas próximas. Dado os argumentos do capítulo anterior (§3.1), um aumento no momento de dipolo resulta no aumento da densidade do sistema molecular. Isto implica em afirmar que a densidade do líquido de um modelo polarizado é maior que a densidade de um não-polarizado. O campo elétrico médio sentido por uma molécula neste novo sistema polarizado deve ser maior. Isso se justifica não somente pelo fato das moléculas vizinhas estarem mais próximas e apresentarem maior momento de dipolo; maior coesão (maior densidade e maior força intermolecular) resulta em uma estrutura de líquido menos flexível, camadas de solvatação mais pronunciadas, e efeito entrópico da temperatura reduzido. A simulação de um modelo não-polarizado resulta em um modelo polarizado. A simulação deste modelo polarizado deve resultar em densidade maior que a anterior, e portanto, um modelo *duplamente* polarizado. E se este modelo duplamente polarizado for submetido a mais uma simulação, esperar-se-á obter uma densidade ainda superior à anterior, produzindo um modelo triplamente polarizado. Este processo poderia se suceder indefinidamente. Contudo a parte repulsiva do potencial *Lennard-Jones* (§2.7) torna-se o termo dominante da energia intermolecular à medida que duas moléculas se aproximam. Desta forma, cada novo aumento no momento de dipolo tenderá a aumentar menos a densidade, até esta convergir. Neste ponto o momento de dipolo e todas as outras propriedades termodinâmicas devem convergir também.

Neste capítulo foi aplicado iterativamente o método S-MC/QM [62,63] sobre o estado líquido da *acetona*, *acetonitrila*, e *amônia*, com o objetivo de calcular o *dipolo induzido médio autoconsistente* da fase líquida em relação à gasosa.

Para facilitar a linguagem, o modelo não-polarizado usado na simulação inicial será denominado "*modelo A*". Será chamado de "*iteração zero*" o cálculo quântico sobre a molécula em fase gasosa, responsável pela geração das cargas do modelo A. A primeira iteração será caracterizada pela aplicação da metodologia S-MC/QM sobre o modelo A, e portanto terá como resultado o *modelo B* que será usado na *segunda iteração*, e assim sucessivamente.

4.1 Acetona

Partindo da mesma metodologia e resultados obtidos no capítulo anterior, foi realizado um total de seis simulações MCM para a acetona líquida, sob condições normais de pressão e temperatura. Como no capítulo anterior, foi escolhido o *ensemble NpT* de forma a se comparar a densidade das simulações com seu valor experimental. Adicionalmente estudou-se sua variação no decorrer do processo de polarização autoconsistente. Na Figura 3.1.1 é mostrada a estrutura da molécula de acetona.

A geometria utilizada (Tabela 4.1.1), quando submetida ao cálculo MP2/aug-ccpVDZ [71-74], fornece momento de dipolo em fase gasosa (μ_0) igual a 2.91 D, em excelente acordo com o valor experimental (**2.88 ± 0.03 D**) [73].

Ligações	r(Å)	Ângulos	θ (°)
OC_1	1.2131	OC_1C_2	122.00
C_1C_2	1.5199	$C_2C_1C_3$	116.01
C_2H_1	1.0990	$H_1C_2H_2$	109.79
C_2H_2	1.1034	$OC_1C_2H_2$	121.00

Tabela 4.1.1: Geometria utilizada para acetona.

A simulação clássica inicial foi realizada usando o potencial de pares *Lennard-Jones* mais *Coulomb* (Tabela 3.1.3). Os valores da carga do modelo A (q_0) foram obtidos usando o ajuste de potencial eletrostático CHELPG [79], sobre a molécula isolada. O índice zero simboliza o fato deste modelo inicial ser não-polarizado. O momento de dipolo clássico reproduzido por estas cargas é igual a 2.90 D, e é compatível com o resultado quântico (2.91 D) e o valor experimental (2.88 ± 0.03 D). O sistema usado nas simulações foi composto por 1+400 moléculas de acetona, pressão de 1 atm e temperatura de 298 K (25 °C). As propriedades termodinâmicas obtidas com esta simulação (modelo A) se encontram na Tabela 3.1.4.

Sítios	Mod. A q ₀ (e)	Mod. B <i>q</i> ₁ (e)	Mod. C q ₂ (e)	Mod. D q3 (e)	Mod. E q4 (e)	Mod. F q5 (e)
0	-0.528	-0.566	-0.570	-0.573	-0.578	-0.578
C_1	0.678	0.700	0.700	0.703	0.706	0.708
C_2	-0.320	-0.329	-0.331	-0.333	-0.331	-0.334
H_1	0.088	0.084	0.082	0.080	0.077	0.079
H_2	0.078	0.089	0.092	0.094	0.095	0.095

Tabela 4.1.2: Evolução das cargas dos sítios atômicos no processo de polarização.

Para o primeiro cálculo do momento de dipolo (primeira iteração) utilizaram-se três camadas de solvatação (143 moléculas) e 150 configurações de líquido (menos de 10% de correlação). Obteve-se o valor de **3.37 D**, representando um aumento de 16% em relação a fase gasosa, e produzindo novas cargas (q_1) obtidas com a metodologia CHELPG (Tabela 4.1.2). Estas novas cargas substituíram as cargas q_0 do modelo A,

produzindo o modelo B, e novamente executou-se a metodologia S-MC/QM. Isto foi feito iterativamente, até a convergência, obtendo o modelo F.



Figura 4.1.1: Convergência da densidade da acetona líquida.

A densidade obtida na segunda iteração (modelo B) foi de **0.7780 g/cm³**. Tal valor é 0.0177 g/cm³ (2.3%) maior que o resultado para a primeira iteração (modelo A), e 0.0077 g/cm³ (1.0%) menor que o valor experimental (**0.7857 g/cm³**). A cada nova iteração, observou-se um contínuo aumento da densidade (Figura 4.1.1), de acordo com as expectativas teóricas. O erro considerado nos gráficos é o erro estatístico e o ajuste dos pontos foi feito com uma curva do tipo exponencial (93), onde *A* e τ são constantes positivas, e *n* é a iteração.

$$F(n) = F(\infty) - A.\exp(-n/\tau)$$
(93)

As propriedades termodinâmicas consideradas aqui são apresentadas na Tabela 4.1.3, comparando os resultados iniciais e finais do processo iterativo com seus respectivos valores experimentais.

Propriedade	Modelo A	Modelo F	Experimento ^[73]
<i>Densidade</i> (g/cm ³)	0.7603 ± 0.0072	0.7850 ± 0.0067	0.7857 [83]
$\Delta_{vap}H^o$ (kcal/mol)	7.531 ± 0.074	7.87 ± 0.08	7.368
c_p (cal/mol K)	18.2	18.8	30.22
$\kappa_T (10^{-4}/\text{atm})$	1.121	0.891	1.2228

Tabela 4.1.3: Comparação das simulações dos modelos A e F com valores experimentais.

Para a segunda iteração (Modelo B) em diante, a entalpia de vaporização $\Delta_{vap}H^{o}$ (89) não pôde ser calculada diretamente da simulação clássica. A diferença de energia do estado líquido para o gasoso é calculada através da variação das energias intra e intermolecular. O potencial de pares (§2.7) fornece apenas a parte intermolecular. A energia de polarização (intramolecular), não é contemplada nos modelos utilizados até agora. A polarização causa um aumento na energia interna de cada molécula, já que a nuvem eletrônica está sendo deslocada de seu equilíbrio. O aumento nos momentos de multipolo devido à polarização resulta em uma contribuição negativa para o termo intermolecular. Esta diminuição deve ser maior que o aumento da energia interna ou a polarização seria energeticamente desfavorável. Pelos meios utilizados até então, não é possível calcular este acréscimo positivo na energia interna da molécula. Por isso se faz necessária uma análise mais cuidadosa dos resultados do cálculo quântico para a molécula isolada e para a molécula em solução.

A molécula em fase gasosa possui apenas a energia de formação U_X^{0} , que é a energia interna do modelo A. O sub-índice *X* denota a molécula de referência (*soluto*), a qual será calculado o momento de dipolo, enquanto que o sobre-índice *0* representa o fato de não haver polarização. Quando este modelo é submetido à simulação MCM em fase líquida, a energia obtida (94) deve ser acrescida da energia de formação, para resultar na energia total da molécula de referência (95).

$$U_{\rm MC}^{00} = U_{Xs(\rm C)}^{00} + U_{Xs(\rm LJ)}^{00}$$
(94)

$$U^{0} = U^{0}_{X} + U^{00}_{MC}$$
(95)

O sobre-índice é duplicado devido ao solvente também ser não-polarizado, enquanto que o sub-índice *Xs* representa a interação da molécula de referência com o resto do sistema (*soluto-solvente*). *C* e *LJ* indicam que os termos possuem apenas a interação de *Coulomb* ou *Lennard-Jones* (§2.7), respectivamente.

Quando as configurações de líquido são submetidas ao cálculo quântico (QM), a energia obtida (96) contempla a energia interna da molécula e a interação *coulombiana* com a região clássica [90]. Ao contrário da interação coulombiana utilizada na simulação clássica, neste cálculo as cargas do soluto estão livres para sofrer os efeitos de indução e dispersão.

$$U_{\rm OM}^{10} = U_X^1 + U_{Xs(\rm C)}^{10} \tag{96}$$

O sobre-índice *10* indica que a molécula de referência está polarizada, enquanto que o resto do sistema é não-polarizado.

Como feito para o modelo A, quando um modelo *n*-vezes polarizado é submetido a simulação MCM, a energia obtida deve ser acrescida da energia de formação para resultar na energia total da molécula de referência (97).

$$U^{n} = U^{n}_{X} + U^{nn}_{\mathrm{MC}} \tag{97}$$

Pode-se usar estas relações para calcular a variação de energia do sistema indo do líquido para o gás ideal, e conseqüentemente estimar corretamente a entalpia de vaporização (98). Sendo que a variação da energia interna da molécula de referência devido ao efeito de polarização é dada pela (99). Sendo que para o modelo F, esta variação da energia interna ΔE_X^{pol} é igual a **0.96 ± 0.02 kcal/mol**. Tal valor representa aproximadamente 15% da energia interna do sistema. Isso implica que não contabilizar a variação da energia interna devido à polarização introduz um erro de 15% na energia interna do sistema.
$$\Delta_{vap}H^o = -U_{\rm MC}^{nn} - \Delta E_X^{pol} + p\Delta_{vap}V^o \tag{98}$$

$$\Delta E_X^{pol} = U_X^n - U_X^0 \tag{99}$$

Prosseguindo, na simulação inicial (modelo A) foram identificadas e separadas as camadas de solvatação em torno da molécula de referência, através da RDF dos centros de massa (Figura 3.1.3). Para todas as iterações subseqüentes, manteve-se o número de moléculas de solvente (143), referentes às 3 primeiras camadas de solvatação.

A partir da segunda iteração foram usados 100000 passos MCM, devido ao aumento no tempo de correlação (Figura 4.1.2). Foram separadas 100 configurações (1 a cada 1000) com menos de 15% de correlação entre elas, em cada iteração. Essas configurações foram submetidas ao cálculo quântico. A molécula de referência foi representada explicitamente, enquanto que o solvente foi descrito simplesmente por cargas pontuais clássicas.



Figura 4.1.2: Comparação da função de autocorrelação da energia entre os modelos A e B.

Nas Figuras 4.1.3, 4.1.4, 4.1.5, e 4.1.6 são comparadas as RDFs dos pares OO, OC₁, OC₂, e C₁C₂, da simulação inicial, final e em resultados baseados no fator de estrutura obtidos através de difração de nêutrons [91].



Figura 4.1.3: RDF OO para a acetona líquida.



Figura 4.1.4: RDF OC1 para a acetona líquida.



Figura 4.1.5: RDF OC₂ para a acetona líquida.



Figura 4.1.6: RDF C1C2 para a acetona líquida.

Observa-se nos quatro gráficos anteriores que a RDF do modelo F possui picos mais acentuados e vales mais profundos que o modelo A. Este fato reforça a expectativa de que o processo iterativo, ao maximizar a interação eletrostática, intensifica a parte

orientacional e atrativa do potencial intermolecular, tendendo a aumentar a densidade, diminuir a mobilidade das moléculas, e por consequência a estrutura do líquido deve se definir melhor. Na distribuição OO (Figura 4.1.3) observa-se que o resultado da simulação não apresenta as estruturas secundárias presentes no ajuste experimental. Nota-se que a primeira camada tem o máximo em torno de 5.0 Å. A distribuição OC₁ (Figura 4.1.4) também não mostra a estrutura secundária na primeira camada, enquanto que a segunda camada apresenta um joelho não observado no ajuste experimental. Notase que o máximo da primeira camada se encontra próximo a 4.2 Å. A distribuição OC_2 (Figura 4.1.5) possui a primeira camada mais intensa e na mesma posição que o ajuste experimental, sendo melhor definida que as distribuições anteriores. A segunda camada de solvatação é levemente deslocada para a esquerda em relação ao ajuste experimental, se misturando com a terceira camada pertencente a estruturas secundárias. Nota-se que a primeira camada tem o máximo em torno de 3.5 Å. Na distribuição C_1C_2 (Figura 4.1.6), ao contrário das distribuições anteriores, a primeira camada de solvatação é menos intensa que o ajuste experimental, enquanto que a segunda camada coincide muito bem a este.

Na Figura 4.1.7, observa-se a convergência do momento de dipolo quanto ao número de iterações, usando o método/base MP2/aug-cc-pVDZ. O erro considerado nos gráficos é o erro estatístico e o ajuste dos pontos foi feito com uma curva do tipo exponencial (93). Observa-se que o valor calculado do momento de dipolo em fase líquida converge na quinta iteração (cálculo sobre as configurações obtidas da simulação do modelo E). O valor obtido na sexta iteração é igual a **3.56 D**, sendo tal valor 23.5% maior que o momento de dipolo em fase gasosa experimental (2.88 D). Em cinza, é analisada a convergência do momento de dipolo polarizando apenas a molécula de referência, mantendo-se o solvente não-polarizado (cujos parâmetros são os mesmos do modelo A). Nota-se que neste caso o dipolo converge na segunda iteração. O valor obtido na quarta iteração é de **3.48 D**. Deve-se mencionar que a polarização apenas da molécula de referência não altera a densidade da simulação.



Figura 4.1.7: Convergência do módulo momento de dipolo da acetona líquida. Processo iterativo.



Figura 4.1.8: Histograma do módulo dos momentos de dipolo. Sexta iteração.

O valor convergido do momento de dipolo é representado pela função gaussiana (92) obtida do histograma de valores do módulo do momento de dipolo da última iteração (Figura 4.1.1).

Estudando o momento de dipolo de cada um dos modelos submetidos a simulação em contraposição à densidade resultante, percebe-se que existe uma relação linear no intervalo estudado (Figura 4.1.9). Isto deve ser explicado pelo fato da estrutura do líquido durante todo o processo iterativo não ter mudado sua forma, acentuado-se suavemente apenas as camadas e vales. Nota-se ainda que o modelo E, tendo o maior dipolo e produzindo a maior densidade, resulta no modelo F. Este resultado indica a convergência do processo iterativo, a partir do qual os valores de densidade e momento de dipolo flutuam em torno de seus respectivos valores médios.



Figura 4.1.9: Relação entre o momento de dipolo e a densidade.

Extrapolando o ajuste em $\mu = 0$, obtém-se densidade igual a 0.65 ± 0.03 g/cm³. Utilizando a equação de estado de van der Waals (§2.7), sob a mesma temperatura e pressão, obtém-se 0.58 g/cm³. Tal concordância é explicada pelo fato do potencial associado à *equação de van der Waals* não contemplar a interação dipolar, que vai com μ_a ; μ_b/r^3 . A interação dipolar está associada às propriedades dos líquidos polares e suas propriedades anômalas, não descritas pela equação de van der Waals (§2.7).

Os resultados finais são mostrados na Tabela 4.1.1. O dipolo induzido $\Delta \mu_{liq}$ é dado pela diferença, sobre o mesmo nível de cálculo, da molécula em solvente (cargas pontuais) e isolada. Sendo o valor calculado de fase gasosa para MP2/aug-cc-pVDZ de 2.91 D, e o erro utilizado o erro estatístico.

Tabela 4.1.4: Resultado do momento de dipolo calculado para a acetona líquida.

	$\langle \mu angle$ (Debye)	$\Delta \mu_{liq}$ (Debye)	$\Delta \mu_{liq} / \mu_0$ (%)	
Modelo A	3.381	0.461 ± 0.022	15.9	
Modelo F	3.557	0.639 ± 0.023	22.0	

Sumário

Prosseguiu-se o estudo do momento de dipolo da acetona em fase líquida, iniciado no capítulo anterior. Neste capítulo foi utilizada a metodologia S-MC/QM de maneira iterativa. As cargas associadas ao momento de dipolo quântico calculado a partir de uma primeira simulação foram utilizadas para realizar uma segunda simulação. Este processo foi repetido sucessivamente até a convergência do momento de dipolo e das propriedades termodinâmicas. Sendo que a convergência foi obtida a partir da quinta iteração. O processo iterativo foi repetido atualizando-se apenas as cargas da molécula de referência, obtendo-se a convergência já na segunda iteração.

O *dipolo induzido* em fase líquida $\Delta \mu_{liq}$, consistente com as cargas da simulação, foi calculado em **0.64 ± 0.02 D**, e assim como o dipolo induzido calculado na primeira iteração, possui a mesma direção do dipolo permanente μ_0 . Este dipolo induzido *autoconsistente* representa um aumento de **22.0%** sobre o valor do momento de dipolo permanente, obtido sob o mesmo nível de cálculo (MP2/aug-cc-pVDZ). Isto implica que o processo iterativo acresceu o dipolo induzido calculado na primeira interação em 38.6% (0.18 D).

Notou-se que a mudança na estrutura do líquido (RDFs) durante o processo iterativo foi muito pequena frente aos ajustes experimentais. Isto pode ser explicado pelo fato da energia de interação coulombiana contribuir somente com 26% da energia intermolecular, aumentando para 37% ao final do processo iterativo. Espera-se que exista um outro conjunto de parâmetros *Lennard-Jones*, ou ainda outra forma funcional, capaz de reproduzir de modo mais acurado a estrutura obtida dos ajustes experimentais. O valor convergido da densidade, está em bom acordo com o resultado experimental.

4.2 Acetonitrila

Utilizando a mesma metodologia da seção anterior (S-MC/QM iterativo), foram realizadas duas análises para a acetonitrila líquida, respectivamente com dois conjuntos de parâmetros *Lennard-Jones*. O primeiro conjunto, denotado por LJ1, foi proposto por Böhm *et al* [84], e utilizado por Rivelino *et al* no estudo do momento de dipolo em fase líquida da acetonitrila [76]. O segundo conjunto, denotado por LJ2, foi usado por Hirata [85] em estudos de dinâmica molecular da acetonitrila líquida, e provém do pacote GROMACS [86]. Mantendo-se a metodologia, foi utilizado o *ensemble NpT* em condições normais de pressão e temperatura. Na Figura 3.2.1 é mostrada a estrutura da molécula de acetonitrila.

A geometria utilizada (Tabela 4.2.1), quando submetida ao cálculo MP2/aug-ccpVDZ [71-74], fornece momento de dipolo em fase gasosa (μ_0) igual a **3.93 D**, em excelente acordo com o valor experimental (**3.92 ± 0.04 D**) [73].

Tabela 4.2.1: Geometria utilizada para acetonitrila.

Ligações	r(Å)	Ângulos	θ(°)
NC_1	1.1696	NC_1C_2	180.00
C_1C_2	1.4570	C_1C_2H	109.93
C_2H	1.0850	HC ₂ H	109.00

Os parâmetros utilizados nas simulações clássicas iniciais de cada seqüência, LJ1 e LJ2, se encontram na Tabela 3.2.2. As cargas foram as mesmas para ambas as séries de simulações, sendo obtidas com o ajuste de potencial eletrostático CHELPG [79], para a molécula isolada. Da mesma forma que na seção anterior, o índice zero simboliza o fato deste modelo inicial ser não-polarizado. O momento de dipolo clássico reproduzido por estas cargas é igual a 3.85 D, apresentando-se pouco inferior ao resultado quântico (3.93 D) e ao valor experimental (3.92 \pm 0.04 D). O sistema usado nas simulações foi composto por 1+499 moléculas de acetonitrila.

Para todos os cálculos do momento de dipolo utilizaram-se três camadas de solvatação (169 moléculas) e 100 configurações de líquido (menos de 10% de correlação). Obteve-se o valor de 4.58 \pm 0.02 D para LJ1 e 4.52 \pm 0.02 D para LJ2, representando respectivamente um aumento de 16.4% e 15.0% em relação à fase gasosa, cada um produzindo novas cargas ($q_{1(LJ1)}$ e $q_{1(LJ2)}$) obtidas com o ajuste CHELPG. Estas novas cargas substituíram as cargas q_0 , produzindo o modelo B-LJ1 e B-LJ2. Isto foi feito iterativamente, até a convergência, obtendo os modelos E-LJ1 e G-LJ2.

4.2.1 Parâmetros Lennard-Jones: LJ1 (Böhm)

A densidade obtida na segunda iteração (modelo B-LJ1) foi de **0.8621 g/cm³**. Tal valor é 0.0561 g/cm³ (7.0%) maior que o resultado para a primeira iteração (modelo A-LJ1), e 0.0862 g/cm³ (11.1%) maior que o valor experimental (0.77588 g/cm³) [87]. A cada nova iteração, observou-se um contínuo aumento da densidade (Figura 4.2.1), de acordo com as expectativas teóricas e similar ao caso da acetona. O erro apresentado se refere ao erro estatístico e o ajuste dos pontos foi feito com uma curva do tipo exponencial (93).



Figura 4.2.1: Convergência da densidade da acetonitrila líquida. LJ1.

As propriedades termodinâmicas consideradas aqui são dadas na Tabela 4.2.2, que compara os resultados iniciais e finais do processo iterativo com seus respectivos valores experimentais.

Propriedade	Modelo A-LJ1	Modelo E-LJ1	Experimento ^[73]
	_	_	F
<i>Densidade</i> (g/cm ³)	0.8060 ± 0.0098	0.8842 ± 0.0082	$0.77588^{[87]}$
$\Delta_{vap}H^o$ (kcal/mol)	7.003 ± 0.068	8.15 ± 0.08	7.880
c_p (cal/mol K)	19.2	20.6	21.87
$\kappa_T (10^{-4}/\text{atm})$	1.544	0.823	$0.828^{\ [88]}$

Tabela 4.2.2: Comparação das simulações dos modelos A-LJ1 e E-LJ1 com valores experimentais.

A entalpia de vaporização a partir do modelo B-LJ1 foi calculada da mesma forma que foi feito na seção anterior para a acetona, considerando a variação da energia interna das moléculas devido ao efeito de polarização. A variação da energia interna da molécula de referência devido ao efeito de polarização é dada pela (99), sendo que tal valor é igual **1.68 ± 0.03 kcal/mol**, a para o modelo E-LJ1.

Nas Figuras 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4, e 4.2.5 são comparadas as RDFs dos pares NN, NH, C_1N , e C_2C_2 , da simulação inicial, final e em resultados advindos do fator de estrutura medido por difração de raios-X [92].



Figura 4.2.2: RDF NN para a acetonitrila líquida. LJ1.



Figura 4.2.3: RDF NH para a acetonitrila líquida. LJ1.



Figura 4.2.4: RDF C₁N para a acetonitrila líquida. LJ1.



Figura 4.2.5: RDF C₂C₂ para a acetonitrila líquida. LJ1.

Assim como o observado na acetona, nos quatro gráficos anteriores, a RDF do modelo E-LJ1 possui picos mais acentuados e vales mais profundos que o modelo A-LJ1. Corroborando as expectativas teóricas, ao se maximizar a interação eletrostática, a densidade tende a aumentar, a mobilidade das moléculas tende a diminuir, e por

conseqüência a estrutura do líquido se define melhor. A distribuição NN (Figura 4.2.2) mostra que a primeira camada possui dois picos, sugerindo dois tipos bem definidos de acomodação entre primeiros vizinhos. Na simulação, o pico da esquerda é mais intenso, apontando uma preferência que não se apresenta no ajuste experimental. Observa-se que o vale entre a primeira e a segunda camada do modelo E-LJ1 concorda muito bem com o ajuste. O primeiro pico da distribuição NN tem o máximo em torno de 4.0 Å. O resultado das simulações referente a distribuição NH (Figura 4.2.3) coincide muito bem com o ajuste experimental, estando levemente deslocada a segunda camada e diferenciando-se pouco na altura dos picos e vales. Nota-se que a primeira camada também tem dois picos e seu máximo se encontra próximo a 2.7 Å. Por ser bem pronunciada, sugere a existência de pontes de hidrogênio. A distribuição C1N (Figura 4.2.4) se complementa às distribuições anteriores, tendo também dois picos na primeira camada. Ao contrário da distribuição NN, os picos da primeira camada na simulação possuem a mesma altura. Observa-se também que a posição segunda camada encontrase contraída em relação ao ajuste experimental, enquanto que o pico da direita da primeira camada se sobrepõe muito bem. Nota-se que o pico da esquerda tem o máximo em torno de 3.5 Å. Na distribuição C_2C_2 (Figura 4.2.5), assim como na distribuição NH, o modelo não-polarizado se adequa melhor ao ajuste experimental. Assim como nas distribuições anteriores, a primeira camada apresenta dois picos, e a segunda camada se posiciona contraída em relação ao ajuste experimental. O pico principal da primeira camada se encontra próximo a 4.5 Å, e é bem largo ao contrário do primeiro pico NH.

Na Figura 4.2.6, observa-se a convergência do momento de dipolo quanto ao número de iterações, usando o método/base MP2/aug-cc-pVDZ. O erro considerado é o erro estatístico e a curva de ajuste é do tipo exponencial (93). Observa-se que o valor calculado do momento de dipolo em fase líquida converge na quarta iteração para o valor de **4.87 D** (cálculo sobre as configurações obtidas da simulação do modelo D). As expectativas experimentais (linhas pontilhadas) se referem sucessivamente aos trabalhos de Ohba *et al* [89] (**4.5 D**) e Shelton [67] (**5.0 D**), e são medidas indiretas.



Figura 4.2.6: Convergência do momento de dipolo da acetonitrila líquida. Processo iterativo. LJ1.



Figura 4.2.7: Histograma do módulo dos momentos de dipolo. Quinta iteração. LJ1.

O valor convergido do momento de dipolo é representado pela função gaussiana (92) obtido do histograma dos valores do módulo do momento de dipolo da última iteração (Figura 4.2.7).

Da mesma forma que para o estudo da acetona, foi investigada a relação entre o momento de dipolo em contraposição a densidade resultante (Figura 4.2.8). Obteve-se o mesmo comportamento, linear na escala estudada, mas não necessariamente linear fora desta região. Igualmente como visto para a acetona, a estrutura do líquido durante todo o processo iterativo não mudou muito, acentuado-se apenas as camadas e vales. O modelo D possui maior dipolo e produz maior densidade que o modelo E. Este resultado indica a convergência do processo iterativo, da mesma forma que o observado para acetona (§4.1).



Figura 4.2.8: Relação entre o momento de dipolo e a densidade. LJ1.

Os resultados finais são mostrados na Tabela 4.2.3. O dipolo induzido $\Delta \mu_{liq}$ é dado pela diferença, sobre o mesmo nível de cálculo, da molécula em solvente (cargas

pontuais) e isolada. Sendo o valor calculado de fase gasosa para MP2/aug-cc-pVDZ de 3.931 D, e o erro considerado é o erro estatístico.

	$\langle \mu \rangle$ (Debye)	$\Delta \mu_{liq}$ (Debye)	$\Delta \mu_{liq} / \mu_0$ (%)
Modelo A-LJ1	4.583	0.646 ± 0.019	16.4
Modelo E-LJ1	4.869	0.931 ± 0.025	23.7

Tabela 4.2.3: Resultado do momento de dipolo calculado para a acetonitrila líquida. LJ1.

4.2.2 Parâmetros Lennard-Jones: LJ2 (GROMACS)

Nesta seção repetiu-se o mesmo procedimento feito para os parâmetros LJ1 (§4.2.1). Considerando-se agora os parâmetros LJ2, a densidade obtida na segunda iteração (modelo B-LJ2) foi de **0.7668 g/cm³**. Tal valor é 0.0411 g/cm³ (5.7%) maior que o resultado para a primeira iteração (modelo A-LJ2), e 0.0091 g/cm³ (1.2%) menor que o valor experimental (0.77588 g/cm³). A cada nova iteração, observou-se um contínuo aumento da densidade (Figura 4.2.9) assim como o observado anteriormente para a acetona (§4.1) e para os parâmetros LJ1 da acetonitrila (§4.2.1). Mantendo-se a metodologia, o erro apresentado se refere ao erro estatístico e o ajuste dos pontos foi feito com uma curva do tipo exponencial (93).



Figura 4.2.9: Convergência da densidade da acetonitrila líquida. LJ2.

Propriedade	Modelo A-LJ2	Modelo G-LJ2	Experimento ^[73]
Densidade (g/cm ³)	0.7257 ± 0.0082	0.7819 ± 0.0071	0.77588 [87]
$\Delta_{vap}H^{o}$ (kcal/mol)	6.959 ± 0.063	7.76 ± 0.08	7.880
c_p (cal/mol K)	17.3	18.1	21.87
$\kappa_T (10^{-4}/\text{atm})$	1.470	0.886	$0.828^{\tiny[88]}$

Tabela 4.2.4: Comparação das simulações dos modelos A-LJ2 e G-LJ2 com valores experimentais.

As propriedades termodinâmicas consideradas aqui são descritas na Tabela 4.2.4, comparando os resultados iniciais e finais do processo iterativo com seus respectivos valores experimentais.

A entalpia de vaporização a partir do modelo B-LJ2 foi calculada da mesma forma que foi feito na seção anterior para a acetona e para a acetonitrila (LJ1), considerando a energia de polarização pela interação com o solvente (§4.1). A variação da energia interna da molécula de referência devido à polarização é dada pela (99), sendo que tal valor é igual **1.48 ± 0.03 kcal/mol**, a para o modelo G-LJ2. Isso implica que não contabilizar a variação da energia interna devido à polarização introduz um erro de pelo menos 1.5 kcal/mol na energia por partícula do sistema. Tal erro equivale a 25% da entalpia de vaporização da acetonitrila.

Nas Figuras 4.2.10, 4.2.11, 4.2.12, e 4.2.13 são comparadas as RDFs dos pares NN, NH, C_1N , e C_2C_2 , da simulação inicial, final e resultados de difração de raios-X [92].



Figura 4.2.10: RDF NN para a acetonitrila líquida. LJ2.



Figura 4.2.11: RDF NH para a acetonitrila líquida. LJ2.



Figura 4.2.12: RDF C₁N para a acetonitrila líquida. LJ2.



Figura 4.2.13: RDF C₂C₂ para a acetonitrila líquida. LJ2.

Em concordância com os processos iterativos anteriores, nos quatro gráficos apresentados a RDF do modelo G-LJ2 possui picos mais acentuados e vales mais profundos que o modelo A-LJ2. Corroborando as expectativas teóricas, ao se maximizar a interação eletrostática, a densidade tende a aumentar, a mobilidade das moléculas

tende a diminuir, e por conseqüência a estrutura do líquido se define melhor. Ao contrário dos resultados com os parâmetros LJ1, a distribuição NN (Figura 4.2.10) dos parâmetros LJ2 não define bem o pico da direita da primeira camada (presente no ajuste experimental). Entretanto observa-se que o pico da esquerda se sobrepõe perfeitamente ao ajuste, sugerindo a estrutura dos vizinhos mais próximos é realista. A mesma sobreposição ocorre para a segunda camada. O primeiro pico da distribuição NN tem o máximo em torno de 4.2 Å. O resultado das simulações referente a distribuição NH (Figura 4.2.11), ao contrário da simulação anterior da acetonitrila, não apresenta o pico intenso provavelmente relacionado com as pontes de hidrogênio. Porém a posição de todas as camadas coincide muito tem com o ajuste experimental, sendo que as segunda e terceira camadas se encaixam perfeitamente. O pico menor da primeira camada, referente às pontes de hidrogênio, tem seu máximo próximo a 2.7 Å. A distribuição C1N (Figura 4.2.12) repete as mesmas constatações das distribuições anteriores, acentuandose basicamente o pico esquerdo na primeira camada, enquanto que o ajuste experimental ressalta o pico direito. Assim como o resultado de LJ1, a posição segunda camada encontra-se contraída em relação ao ajuste experimental. Nota-se que o primeiro pico tem o máximo em torno de 3.8 Å. Na distribuição C_2C_2 (Figura 4.2.13), coincidindo com o resultado de LJ1, o modelo não-polarizado se adequa melhor ao ajuste experimental. Repetindo o efeito das distribuições anteriores, a primeira camada ressalta apenas um dos picos, estando a posição das camadas em bom acordo com o ajuste experimental. O pico principal da primeira camada se encontra próximo a 4.5 Å, e é o mais intenso de todos. Um resultado importante é que os resultados da segunda camada em diante para os modelos LJ1 e LJ2 se sobrepõe muito bem, indicando que a diferença entre os modelos é observável somente na primeira camada.



Figura 4.2.14: Convergência do momento de dipolo da acetonitrila líquida. Processo iterativo. LJ2.

Na Figura 4.2.14, é apresentada a convergência do momento de dipolo quanto ao número de iterações, usando o método/base MP2/aug-cc-pVDZ. O erro considerado é o erro estatístico e a função ajuste é do tipo exponencial (93). Observa-se que o valor calculado do momento de dipolo em fase líquida converge na quinta iteração (em concordância com os resultados anteriores), tendo valor **4.78 D**. Porém ao fim do processo apresenta um salto (para **4.83 D**), associado à flutuação do equilíbrio. Observa-se que o mesmo ocorreu polarizando-se apenas a molécula de referência (em cinza), convergida já na segunda iteração, pulou de **4.55 D** para **4.62 D**. As expectativas experimentais (linhas pontilhadas) se referem sucessivamente aos trabalhos de Ohba *et al* [89] (4.5 D) e Shelton [67] (5.0 D), e são medidas indiretas.

O valor convergido do momento de dipolo é representado pela função gaussiana (92) obtido do histograma dos valores do módulo do momento de dipolo da última iteração (Figura 4.2.15).



Figura 4.2.15: Histograma do módulo dos momentos de dipolo. Sétima iteração. LJ2.

Assim como feito para a acetona e para a acetonitrila anteriormente, foi investigada a relação entre o momento de dipolo em contraposição à densidade resultante (Figura 4.2.16). Seguindo a tendência, obteve-se comportamento linear na região estudada, coincidindo com o fato da estrutura do líquido durante todo o processo iterativo ter mudado pouco, acentuado-se apenas as camadas e vales. Acrescentou-se mais dois passos do processo iterativo a fim de confirmar convergência e qualidade do ajuste linear. Observa-se que o modelo G fornece um resultado similar ao modelo F. Ao se fazer $\mu = 0$, obtém-se $\rho = 0.4 \pm 0.2$ g/cm³ para LJ1 e $\rho = 0.3 \pm 0.1$ g/cm³ para LJ2. Para entender este resultado é necessário analisar o papel do potencial de pares utilizado neste estudo.

O potencial *Lennard-Jones* (§2.7) é muito repulsivo para distâncias menores que um σ ' característico aos sítios atômicos, e levemente atrativo para distâncias maiores que este σ '. Este comportamento repulsivo a curtas distâncias, análogo a um potencial de esferas rígidas, fornece "volume" aos sítios atômicos. A interação multipolar, por sua vez, pode ser atrativa ou repulsiva dependendo da orientação molecular. Isto implica que a interação coulombiana é responsável por definir a direção relativa entre duas moléculas vizinhas, enquanto que os "volumes" ocupados pelos sítios atômicos ajustam esta orientação. Dos segundos vizinhos em diante, o potencial *Lennard-Jones* é apenas levemente atrativo para quaisquer pares de moléculas e por isso variações nos "volumes" dos sítios atômicos são muito pouco relevantes sobre a determinação das posições e orientações moleculares. Isso ratifica o fato de que a partir da segunda camada, os dois modelos (LJ1 e LJ2) fornecem resultados equivalentes para todas as RDFs analisadas.



Figura 4.2.16: Relação entre o momento de dipolo e a densidade. LJ2.

Ao se "desligar" a interação coulombiana ($\mu = 0$), o sistema passa a ser descrito em boa aproximação pela equação de estado de van der Waals. Considera-se o "volume" molecular através da superfície definida pelo valor de σ do potencial *Lennard-Jones*, e é um limite inferior para ¹/₄ do parâmetro *b* da equação de van der Waals. O modelo LJ1 possui **24 cm³/mol**, enquanto que o modelo LJ2 possui **23 cm³/mol**. Isto significa que os modelos definem volumes moleculares aproximadamente iguais, justificando assim a coincidência das densidades extrapoladas ao se "desligar" a interação coulombiana. Tais valores estão de acordo com o valor tabelado para ¹/₄ do parâmetro *b* (**29.20 cm³/mol**) [73]. Por fim, substituindo os valores de pressão e temperatura na equação de van der Waals para a acetonitrila, a densidade do sistema é dada em **0.35 g/cm³**, concordando com a extrapolação dos gráficos.

Os resultados finais são mostrados na Tabela 4.2.5. O dipolo induzido $\Delta \mu_{liq}$ é dado pela diferença, sobre o mesmo nível de cálculo, da molécula em solvente (cargas pontuais) e isolada. Sendo o valor calculado de fase gasosa para MP2/aug-cc-pVDZ de 3.931 D.

Tabela 4.2.5: Resultado do momento de dipolo calculado para a acetonitrila líquida. LJ2.

	$\langle \mu \rangle$	$\Delta \mu_{liq}$	$\Delta \mu_{liq}/\mu_0$
Modelo A-LJ2	<u>4 526</u>	0.588 ± 0.019	15.0
Modelo G-LJ2	4.825	0.888 ± 0.023	22.6

Sumário

Utilizando a mesma metodologia aplicada na seção anterior para a acetona (§4.1), foi aplicado iterativamente o método S-MC/QM a fim de obter a convergência a acetonitrila líquida, para dois conjuntos de parâmetros Lennard-Jones diferentes: LJ1 e LJ2.

Observou-se convergência no valor do momento de dipolo a partir da quarta iteração para o conjunto de parâmetros LJ1, e quinta iteração para LJ2, atualizando as cargas de todas as moléculas do sistema. Repetindo-se o processo iterativo, mas atualizando as cargas apenas da molécula de referência, obteve-se a convergência já na segunda iteração para LJ1, da mesma forma para LJ2.

O *dipolo induzido* em fase líquida $\Delta \mu_{liq}$ consistente com as cargas da simulação foi calculado em **0.93 ± 0.02 D** para LJ1 e **0.89 ± 0.02 D** para LJ2. Assim como os dipolos induzidos calculados na primeira iteração, possuem a mesma direção do dipolo permanente μ_0 . Estes dipolos induzidos *autoconsistentes* representam um aumento de **23.7%** (LJ1) e **22.6%** (LJ2) sobre o valor do momento de dipolo permanente, obtido sob o mesmo nível de cálculo (MP2/aug-cc-pVDZ). Isto implica que o processo É bem definida a mudança na estrutura do líquido (RDFs) durante o processo iterativo frente aos ajustes experimentais, ao contrário do observado para a acetona. A contribuição da energia de interação coulombiana para a energia total inicia com 26%, 57% e 52%, aumentado para 36%, 69% e 64% ao final do processo, para acetona, acetonitrila LJ1 e LJ2, respectivamente. Como esperado teoricamente, uma maior contribuição eletrostática implica em uma maior sensibilidade da estrutura, através do efeito de polarização. Da mesma forma que para a acetona, espera-se que exista um outro conjunto de parâmetros *Lennard-Jones*, ou ainda outra forma funcional, capaz de reproduzir de modo mais acurado a estrutura advinda dos ajustes experimentais.

4.3 Amônia

A amônia é um composto inorgânico de fórmula NH₃. Conhecida desde a antiguidade, deriva seu nome do sal amoníaco. Apresenta-se como um gás sem cor, de cheiro forte e irritante, se liquefazendo a -33.35°C. É solúvel em água. Em pequenas quantidades está presente na chuva, na superfície da terra e é produto da putrefação de organismos. Amônia é usada como gás refrigerante, saponificação de óleos e gorduras, e síntese de compostos orgânicos, sendo largamente aplicada na produção de fertilizantes, ácido nítrico, explosivos, corantes, drogas, e em processos metalúrgicos.

Partindo da mesma metodologia e resultados obtidos anteriormente, foram realizadas **cinco** simulações MCM para a amônia líquida, no *ensemble NpT*, sob pressão normal e temperatura de 239.8 K. A Figura 4.3.1 apresenta a estrutura da molécula de amônia.



Figura 4.3.1: Molécula de amônia.

A geometria utilizada na simulação é fruto da otimização no método/base **MP2/aug-cc-pVQZ** [71-74], obtendo distância NH de 1.020 Å, e ângulo HNH de 106.5°, em bom acordo com os valores experimentais (1.012 Å e 106.7° [73]). Esta geometria otimizada, quando submetida ao cálculo **MP2/aug-cc-pVTZ**, fornece momento de dipolo em fase gasosa (μ_0) igual a **1.52 D**, um pouco acima do valor experimental (**1.47 ± 0.02 D**) [73]. A melhora nas bases utilizadas nos cálculo foi possível pois a amônia é um sistema com menos elétrons que a acetona ou a acetonitrila.

Os parâmetros *Lennard-Jones* utilizados aqui foram desenvolvidos por Gao *et al* [93], para o estudo da estrutura da amônia líquida em torno do seu ponto de ebulição (239.8 K).

Sítios	ε (kcal/mol)	σ (Å)	<i>q</i> ₀ (e)
Ν	0.210	3.36	-0.869
Н	0.000	0.00	0.290

Tabela 4.3.1: Parâmetros do potencial intermolecular do modelo A da amônia.

Os valores da carga do modelo A (q_0) foram obtidos usando o ajuste de potencial eletrostático CHELPG [79] sobre a molécula isolada. O momento de dipolo reproduzido por estas cargas é igual a **1.58 D**, majorado em relação ao resultado quântico (1.52 D) e o valor experimental (1.47 ± 0.02 D). O sistema usado nas simulações foi composto por 1+499 moléculas de amônia.

O resultado da densidade para a primeira iteração é 0.5142 ± 0.0162 g/cm³. Tal valor é 0.1683 g/cm³ (25%) menor que o valor experimental (0.6825 g/cm³) [94]. Para a

acetona, a diferença de densidade da primeira iteração em relação ao experimental se deu em 3.2%, para os dois modelos estudados de acetonitrila foi 3.9% e 6.5%, para LJ1 e LJ2 respectivamente. Isto sugere que as propriedades termodinâmicas do modelo de amônia utilizado neste trabalho são muito mais sensíveis à interação eletrostática que a acetona ou a acetonitrila. Analisando a divisão de energia do sistema, observa-se que a interação coulombiana contribui com 74% da energia total, para a primeira iteração.

Na simulação inicial (modelo A) foram identificadas e separadas as camadas de solvatação em torno da molécula de referência, através da RDF dos centros de massa (Figura 4.3.2). Para todos os cálculos do momento de dipolo utilizaram-se todas as moléculas até um raio de 13.5 Å (185 moléculas), com 100 configurações de líquido (menos de 15% de correlação).



Figura 4.3.2: RDF dos centros de massa.

A primeira iteração resultou **1.80 D** para o momento de dipolo, representando um aumento de **18%** em relação à fase gasosa, e produzindo novas cargas (q_1) obtidas com o ajuste CHELPG. Estas novas cargas substituíram as cargas q_0 do modelo A, produzindo o modelo B, e novamente executou-se a metodologia S-MC/QM. Isto foi feito iterativamente até o sexto passo.

A densidade obtida na segunda iteração (modelo B) foi de **0.6854 g/cm**³. Tal valor é **0.1712 g/cm**³ (33.3%) maior que o resultado para a primeira iteração (modelo A), e $0.0029 \text{ g/cm}^3 (0.4\%)$ maior que o valor experimental. Nos casos anteriores, houve também um aumento súbito da densidade da segunda iteração em relação à primeira, porém muito inferior ao resultado obtido com a amônia (2.3% para a acetona, 7.0% e 5.7% para os modelos de acetonitrila). E mantendo-se as expectativas, a cada nova iteração, houve contínuo aumento da densidade (Figura 4.3.3). O erro considerado nos gráficos é o erro estatístico, o qual se mostra muito pequeno diante da variação da densidade. O ajuste dos pontos foi feito com uma curva do tipo exponencial, a qual se mostrou um excelente ajuste para os casos da acetona e da acetonitrila.



Figura 4.3.3: Evolução da densidade da amônia líquida.

De acordo com a análise da curva de ajuste e do erro estatístico, seria necessário um total de 15 iterações para que o valor da densidade entrasse no regime de equilíbrio, e o processo iterativo eventualmente convergisse. Confiando no ajuste da curva, e não havendo referência experimental para o valor do momento de dipolo, optou-se por não prosseguir com o processo iterativo, e analisar os resultados obtidos até então.

As propriedades termodinâmicas consideradas aqui são denotadas na Tabela 4.3.2, comparando os resultados do processo iterativo com seus respectivos valores experimentais.

Tabela 4.3.2: Comparação das simulações dos modelos A e F com valores experimentais.

Propriedade	Modelo A	Modelo F	Exp. ^[94]
<i>Densidade</i> (g/cm ³)	0.5142 ± 0.0162	0.8963 ± 0.0063	0.6825
$\Delta_{vap}H^o$ (kcal/mol)	3.086 ± 0.070	7.03 ± 0.70	5.66 ^[93]
c_p (cal/mol K)	27.3	22.7	18.01
$\kappa_T (10^{-4}/\text{atm})$	8.415	0.234	0.922

O resultado para a densidade da segunda iteração $(0.6854 \pm 0.0098 \text{ g/cm}^3)$ coincide mais com o valor experimental que o próprio modelo original $(0.723 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3)$ [93]. A carga sobre o nitrogênio no modelo B é igual a -0.999 u.a., sendo 0.027 u.a. (2.7%) menor que o valor do modelo original (-1.026 u.a.). Tal diferença é desprezível para o cálculo do momento de dipolo em fase líquida, dada que a flutuação após a convergência é maior do que este valor (§4.2). A melhor estimativa para o momento de dipolo amônia líquida é o resultado do cálculo sobre as configurações advindas da simulação modelo B (segunda iteração). Isto equivale a executar a metodologia S-MC/QM sobre o modelo de amônia proposto por Gao [93], ignorando o fato de não produzir um valor autoconsistente para o dipolo. A exemplo disto, cita-se o trabalho de Coutinho *et al* [75], realizado a partir do modelo de água TIP5P [95], que possui momento de dipolo (implícito) igual a 2.29 D. Coutinho *et al*, utilizando a metodologia S-MC/QM com o modelo TIP5P obteve 2.60 D para o momento de dipolo da água, em boa concordância com as expectativas experimentais.

Nas figuras abaixo são comparadas as RDFs dos pares NN e NH, da simulação dos modelos A e F, com resultados associados ao fator de estrutura obtido através de difração de nêutrons [96].



Figura 4.3.4: RDF NN para a amônia líquida.



Figura 4.3.5: RDF NH para a amônia líquida.

Repetindo-se a expectativa criada com o estudo da acetona e da acetonitrila (seções anteriores), à medida que o processo iterativo evolui, os picos da distribuição radial se tornam mais acentuados e os vales mais profundos. A grande variação da

densidade do início ao final do processo se reflete na posição das camadas do modelo F estar contraída (mais à esquerda) em relação ao modelo A e ao ajuste experimental. O fato das camadas do modelo F serem mais estreitas e contraídas corrobora a expectativa de que, ao se maximizar a interação eletrostática, a densidade aumente e a mobilidade das moléculas diminua. Na distribuição NN (Figura 4.3.4) o modelo não-polarizado se ajusta muito bem sobre o primeiro pico, se tornando menos definida a partir disto. O pequeno "ombro" do lado esquerdo da segunda camada se mostra bem definido no modelo polarizado. A posição do pico da primeira camada tem seu máximo próximo a 3.0 Å, para o modelo F. A distribuição NH (Figura 4.3.5) repete o fato do modelo F estar muito contraído e estreito em relação ao ajuste experimental, principalmente para o primeiro pico. O pequeno "ombro", agora na primeira camada, se mostra bem acentuada no modelo polarizado, o qual se localiza próximo de 2 Å. Analisando-se a posição das camadas, conclui-se que este "ombro" represente as pontes de hidrogênio, o qual é apenas uma saliência no modelo não-polarizado.



Figura 4.3.6: Evolução do momento de dipolo da amônia líquida. Processo iterativo.

Na Figura 4.3.6, observa-se a evolução do momento de dipolo quanto ao número de iterações, usando o método/base MP2/aug-cc-pVTZ. O erro considerado é o erro estatístico e a função ajuste é do tipo exponencial. Assim como a densidade, o valor do momento de dipolo não converge, sendo que a última iteração calculada tem como resultado 2.24 ± 0.013 D. Baseando-se no comportamento exponencial da curva, seriam necessárias mais 9 iterações para eventualmente atingir a convergência, tendendo ao valor 2.31 D (52% maior que o valor em fase gasosa).



Figura 4.3.7: Relação entre o momento de dipolo e a densidade.

Prosseguindo com a investigação da relação entre o momento de dipolo e a densidade, feita para a acetona e a acetonitrila, foi feito para a amônia e apresentado na Figura 4.3.7. Diferente do ocorrido nos casos anteriores, o comportamento na escala apresentada precisa ser descrito por termos quadráticos, reflexo do fato da estrutura do líquido ter sido mais sensível ao processo iterativo que nos casos anteriores. A contribuição do termo coulombiano para a energia total da amônia é 73% (primeira iteração), enquanto que a acetona inicia com 26%, e os dois modelos de acetonitrila, com 57% e 52%. De acordo com o ajuste, a densidade vai a zero ao se fazer o momento

de dipolo igual a 0.85 D. Isto significa que a interação de van der Waals não é suficiente para manter o sistema no estado líquido nesta temperatura, ao contrário do que foi obtido para a acetona e acetonitrila.

Os resultados finais são mostrados na Tabela 4.3.3. O dipolo induzido $\Delta \mu_{liq}$ é dado pela diferença, sobre o mesmo nível de cálculo, da molécula em solvente (cargas pontuais) e isolada. O valor calculado de fase gasosa para MP2/aug-cc-pVTZ de 1.52 D. A projeção para a convergência do dipolo executando-se o processo indefinidamente é apresentada.

		1 1	1
	$\langle \mu \rangle$	$\Delta \mu_{liq}$	$\Delta \mu_{liq} / \mu_0$
	(Debye)	(Debye)	(%)
Modelo A	1.798	0.272 ± 0.010	17.9
Modelo B	2.000	0.468 ± 0.014	30.8
Modelo F	2.244	0.712 ± 0.013	46.9
Projeção	2.312	0.784 ± 0.022	51.6

Tabela 4.3.3: Resultado do momento de dipolo calculado para a amônia líquida.

Sumário

Nesta seção, foi utilizada a método S-MC/QM Iterativo para calcular o momento de dipolo da amônia líquida em torno de sua temperatura de ebulição (239.8 K). Ao contrário do estudo da acetona e da acetonitrila, o processo iterativo não foi executado até a convergência. O alto custo computacional, já que se estima que seriam necessárias 15 iterações para obter uma eventual convergência, e o valor superestimado da densidade na sexta iteração, justificam não ter prosseguido o processo.

O *dipolo induzido* em fase líquida $\Delta \mu_{liq}$ referente ao último passo realizado (sexta iteração) foi calculado em 0.71 ± 0.01 D, representando um aumento de 47% em relação ao dipolo permanente μ_0 . Seguindo a tendência do ajuste exponencial, estima-se que o processo iterativo para estes parâmetros *Lennard-Jones* convergiria em 0.80 ± 0.02 D (51%). Todos os cálculos foram feitos com o método/base MP2/aug-cc-pVTZ.

Considerando-se porém que o modelo B coincide com o modelo original, e reproduz muito bem o valor experimental da densidade (Figura 4.3.3), seu resultado para o momento de dipolo é a melhor estimativa que se pode fazer neste trabalho. Assim sendo, o resultado para o momento de dipolo da fase líquida da amônia é igual a **2.00 D**. Isto corresponde a um aumento de **0.47 ± 0.01 D** (**31%**) em relação ao momento de dipolo permanente. Este resultado é maior que o obtido neste trabalho para a acetona (22%) e a acetonitrila (22%), porém menor que o obtido por Coutinho *et al* para a água (40%) [75].

Em concordância com a grande variação na densidade, a estrutura do líquido (RDFs) modificou-se acentuadamente durante o processo iterativo, observando que na última iteração define-se claramente a ponte de hidrogênio (primeiro pico da Figura 4.3.5), enquanto que no modelo não-polarizado este tipo de ligação não se apresenta, estando o ajuste experimental no meio termo dos dois. A contribuição do termo coulombiano para a energia total inicia em 73%, aumentando muito durante o processo. Na sexta iteração, a parte atrativa do potencial é totalmente descrita pela interação coulombiana, restando ao potencial *Lennard-Jones* ser apenas repulsivo.

Como esperado teoricamente, uma maior contribuição eletrostática implica em uma maior sensibilidade da estrutura, através do processo de polarização. E da mesma forma que a acetona e da acetonitrila, abre-se à perspectiva de encontrar um outro conjunto de parâmetros *Lennard-Jones* capaz de reproduzir não apenas a estrutura obtida dos ajustes experimentais, mas também que seja autoconsistente em relação ao momento de dipolo.

Capítulo 5: Estudo do momento de dipolo da água

A água é o nome dado ao estado líquido do composto H₂O. É encontrado em todos os estados da matéria, em todos os lugares em que há vida. Seus pontos de fusão (0°C) e ebulição (100°C) definiram a escala Celsius de temperatura; assim como sua densidade em condições normais de pressão e temperatura (1 g/cm³ = 1 kg/L) definiu a grama e o litro; sua capacidade calorífica (1 cal/g°C) definiu a caloria. Sua densidade possui a anomalia de ser máxima a 4°C, e seu estado sólido tem menor densidade que seu estado líquido. Água é um dos melhores solventes conhecidos, possuindo especial interesse pois todas as reações biológicas ocorrem em meio aquoso. A título de comparação, segundo a *Web of Science* [97], foram publicados no ano de 2005 um total de 13211 artigos com "water" em seu título contra 255 artigos com "acetone", 257 com "acetonitrile" e 759 com "ammonia".

No capítulo anterior, foi calculado o momento de dipolo (μ) da fase líquida da acetona, da acetonitrila e da amônia. O método utilizado (**S-MC/QM Iterativo**) utiliza um modelo molecular descrito por um determinado conjunto de parâmetros empíricos fixos (potencial *Lennard-Jones*). O modelo possui inicialmente momentos de multipolo de fase gasosa. À medida que o processo é realizado, o momento de dipolo assim como as propriedades termodinâmicas vão se ajustando até a convergência. Para a acetona obteve-se um aumento de 22% no momento de dipolo em relação à fase gasosa. Nos dois modelos de acetonitrila estudados, houve diferenças significativas na estrutura do líquido e na densidade, porém os resultados para o dipolo induzido foram similares (24% e 22%). No estudo da amônia, os parâmetros utilizados no processo levaram a um valor superestimado da densidade. Entretanto o modelo que melhor descreve as propriedades termodinâmicas da amônia resultou um aumento de 31% no momento de dipolo.

Neste capítulo foi estudada a variação do momento de dipolo da água através do processo S-MC/QM Iterativo. Foram utilizados inicialmente dois conjuntos de parâmetros *Lennard-Jones*, referentes aos modelos TIP3P e TIP5P [95], aqui denotados por LJ1(3) e LJ1(5), com 3 e 5 sítios de carga respectivamente. Os dois modelos possuem a mesma geometria (otimizada em MP2/aug-cc-pVQZ) e possuem um único

sítio de potencial *Lennard-Jones* sobre o oxigênio. Esta geometria quando submetida ao cálculo MP2/aug-cc-pVTZ fornece momento de dipolo igual a **1.855 D** em excelente acordo com o valor experimental para a fase gasosa da água (**1.854 D** \pm **0.019 D**).

Estima-se que a variação do momento de dipolo de fase gasosa para fase líquida da água seja da ordem de 40%. Tal valor condiz com resultados publicados na literatura [75,98] e com estimativas sobre a constante dielétrica. Os parâmetros *Lennard-Jones* dos modelos TIP3P e TIP5P são ajustados para um momento de dipolo de fase líquida (μ) aproximadamente 25% maior que o dipolo permanente (μ_0). Portanto, espera-se que o processo iterativo superestime a densidade e o momento de dipolo, da mesma forma que o ocorrido para a amônia. Partindo deste fato, os parâmetros LJ1(3) e LJ1(5) foram aumentados linearmente a fim de compensar este efeito, produzindo no total 10 conjuntos de parâmetros LJX(Y), onde X varia de 1 até 5.

5.1 Água LJX(3)

Partindo da mesma metodologia e resultados obtidos nos capítulos anteriores, foram realizadas cinco seqüências de simulações MCM, em condições normais de pressão e temperatura (NpT). Na Figura 5.1.1 é mostrada a estrutura da molécula de água. Esta geometria é definida pela distância OH igual a 0.959 Å, e o ângulo HOH igual a 104.3°.



Figura 5.1.1: Molécula de água. LJX(3).
Cada par de parâmetros *Lennard-Jones* ($\varepsilon \in \sigma$) é apresentado na Figura 5.1.2, sendo centrado no oxigênio. O valor das cargas é o mesmo para cada um dos modelos A-LJX(3) (q_0), e foi obtido usando-se o ajuste de potencial eletrostático CHELPG [79], sobre a molécula isolada com o método/base MP2/aug-cc-pVTZ. A carga q_0 sobre o oxigênio é igual a -0.677 u.a., produzindo momento de dipolo clássico igual a **1.915 D**, sendo 3.2% maior que o resultado quântico.



Figura 5.1.2: Determinação dos parâmetros empíricos usados nas simulações. LJX(3).

O sistema usado nas simulações foi composto por 1+499 moléculas de água. Os resultados da densidade para a primeira iteração de cada modelo são em média **26%** menores que o valor experimental (**0.997 g/cm**³) [99]. A menor diferença é apresentada pelo modelo A-LJ1(3) (23%, 0.766 g/cm³), enquanto que maior cabe ao modelo A-LJ5(3) (28%, 0.718 g/cm³). Quanto à divisão da energia do sistema, a interação coulombiana é atrativa ($U_C < 0$) enquanto que o potencial *Lennard-Jones* é repulsivo ($U_{LJ} > 0$). Para a acetona, acetonitrila e amônia, tanto o potencial coulombiano quanto o *Lennard-Jones* eram atrativos. Na primeira iteração da amônia, 74% da parte atrativa do potencial devia-se à interação coulombiana, e apenas 3.2% para a acetona. Este resultado indica que a água deve ser mais sensível aos efeitos de polarização do que as substâncias estudadas anteriormente.

A partir dos resultados advindos do modelo A-LJ1(3) foram identificadas e separadas as camadas de solvatação em torno da molécula de referência, através da RDF dos centros de massa. Para todos os cálculos do momento de dipolo utilizaram-se quatro camadas de solvatação (240 moléculas) e 100 configurações de líquido (menos de 15% de correlação).

Os resultados do momento de dipolo para a primeira iteração de cada modelo são em média 20% maiores que o dipolo permanente (μ_0). O maior aumento foi obtido com o modelo A-LJ1(3) (23%, 2.28 D), enquanto que o menor coube ao modelo A-LJ5(3) (18%, 2.19 D). Este resultado corrobora a expectativa teórica de que maior densidade está associada a maior momento de dipolo, e vice-versa. Este aumento inicial no momento de dipolo é da mesma ordem que o observado para a primeira iteração da amônia (18%).



Figura 5.1.3: Evolução da densidade da água. LJX(3).

A densidade obtida com o modelo B-LJ1(3) (segunda iteração) foi igual a **1.0007 \pm 0.0012 g/cm³**. Tal valor é 0.2343 g/cm³ (30.6%) maior que o resultado para a primeira iteração, 0.0037 g/cm³ (0.4%) maior que o valor experimental (0.9970 g/cm³),

e está em excelente acordo com o resultado esperado utilizando-se o modelo TIP3P $(1.002 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3)$ [95]. Coincidentemente o mesmo pôde ser observado no processo de polarização da amônia, em que houve acentuado aumento no valor da densidade da segunda iteração em relação à primeira (33.3%), em comparação com aplicações anteriores do método iterativo (2.3% para a acetona, 7.0% e 5.7% para os modelos de acetonitrila).

A Figura 5.1.3 apresenta as curvas de evolução da densidade para os cinco parâmetros estudados. O método iterativo com os parâmetros LJ1(3) e LJ2(3) levam a resultados sobreestimados da densidade, e por isso foram realizadas apenas três iterações para cada. Nota-se que a densidade experimental situa-se entre as curvas obtidas com os parâmetros LJ4(3) e LJ5(3). O ajuste dos pontos foi feito com curvas do tipo exponencial (93). O erro considerado nos gráficos é o erro estatístico, o qual se mostra muito pequeno diante da variação da densidade.

Tabela 5.1.1: Comparação de alguns resultados com valores experimentais.

Propriedade	A-LJ1(3)	G-LJ4(3)	I-LJ5(3)	Exp. ^[99]
Dens. (g/cm ³)	0.7664 ± 0.0171	1.0217 ± 0.0092	0.9768 ± 0.0095	0.9970
$\Delta_{vap}H^o$ (kcal/mol)	5.323 ± 0.051	9.50 ± 0.07	8.93 ± 0.06	10.52
c_p (cal/mol K)	20.6	17.8	21.6	18.00
$\kappa_T (10^{-4}/\text{atm})$	2.622	0.290	0.361	0.458

As propriedades termodinâmicas consideradas aqui são dada na Tabela 4.3.2, comparando alguns modelos relevantes obtidos do processo iterativo com os respectivos valores experimentais.

A variação da energia interna da molécula de referência devido ao efeito de polarização, contabilizado na entalpia de vaporização, foi igual a 3.95 ± 0.05 kcal/mol para o modelo G-LJ4(3) e 2.93 ± 0.04 kcal/mol para o modelo I-LJ5(3). Isso significa que não contabilizar o efeito da polarização na energia interna introduz um erro de pelo menos 3 kcal/mol no valor da energia por partícula do sistema. Tal erro equivale a 30% da energia interna para o caso da água. O estudo da compressibilidade isotérmica no

decorrer dos processos com LJ4(3) e LJ5(3) mostra a convergência dos resultados das simulações quanto ao número de iterações (Figura 5.1.4).



Figura 5.1.4: Estudo da compressibilidade isotérmica.

Nas figuras abaixo são comparadas algumas RDFs dos pares OO e OH, com ajustes baseados no fator de estrutura experimental, obtido através de difração de raiosx [100] e difração de nêutrons [101]. Concordando com os resultados vistos anteriormente (capítulo anterior), os modelos polarizados apresentam picos mais definidos que os modelos não-polarizados.



Figura 5.1.5: RDF OO para a água. Parâmetros LJ1(3).

O modelo não-polarizado A-LJ1(3) apresenta resultados discordantes do ajuste experimental tanto à posição dos picos quanto à altura destes (Figura 5.1.5). O modelo B-LJ1(3), o qual fornece resultado similar ao modelo TIP3P, não é capaz de reproduzir a segunda e terceira camada de solvatação, fato visto anteriormente na literatura [95-100]. O modelo C-LJ1(3) possui a primeira camada levemente deslocada para a esquerda, superestimando a intensidade do pico. A forma da segunda camada, ao contrário da primeira, subestima a altura em relação ao ajuste experimental, enquanto que a terceira camada se adequa muito bem a este.

O resultado da RDF dos modelos não-polarizados A-LJ4(3) (Figura 5.1.6) e A-LJ5(3) (Figura 5.1.7) são similares entre si, e muito diferentes do ajuste experimental. Observa-se que o primeiro pico do modelo I-LJ5(3) é levemente deslocado para a direita e mais baixo em relação ao modelo G-LJ4(3), podendo-se dizer o mesmo deste em relação ao modelo C-LJ1(3). O modelo G-LJ4(3) apresenta intensidade do primeiro pico em excelente acordo com o ajuste experimental. Nota-se também a supressão da segunda camada à medida que se mudam os parâmetros de LJ1 para LJ5.



Figura 5.1.6: RDF OO para a água. Parâmetros LJ4(3).



Figura 5.1.7: RDF OO para a água. Parâmetros LJ5(3).



Figura 5.1.8: RDF OH para a água. Parâmetros LJ4(3).



Figura 5.1.9: RDF OH para a água. Parâmetros LJ5(3).

Da mesma forma que a distribuição OO, os modelos A-LJ4(3) (Figura 5.1.8) e A-LJ5(3) (Figura 5.1.9) são similares entre si, mas diferem do ajuste experimental muito mais que os modelos polarizados. Isto reforça a expectativa de que o efeito de polarização sobre a água é maior do que os casos anteriores (acetona, acetonitrila e amônia). O primeiro pico das distribuições OH apresentadas se referem a pontes de hidrogênio. A largura da primeira camada resultante da simulação para todos os modelos estudados é mais estreita que o ajuste experimental. Isto somado ao fato de que a largura do primeiro pico das distribuições OO concorda com o ajuste experimental sugere que a ligação OH deva aumentar pela interação da ponte de hidrogênio.

Na Figura 5.1.10, analisa-se a convergência do momento de dipolo quanto ao número de iterações, usando o método/base MP2/aug-cc-pVTZ, para os parâmetros LJ1(3), LJ4(3) e LJ5(3). O erro considerado é o erro estatístico e a função ajuste é do tipo exponencial. Para o conjunto de parâmetros LJ1(3), da mesma forma que a densidade, o valor do momento de dipolo não foi calculado até a convergência. Assim como para a amônia, o modelo B-LJ1(3) coincide com o modelo original (neste caso, TIP3P). O resultado do momento de dipolo para as estruturas advindas do modelo B-LJ1(3) é **2.51 D**, e notando que o cálculo feito por Coutinho *et al* [75] (S-MC/QM sobre TIP5P) é igual a **2.60 D**.

O fato de que os parâmetros LJ4(3) e LJ5(3) fornecem valores de densidade acima e abaixo do experimental (Figura 5.1.3) sugere seus respectivos cálculos do momento de dipolo representem limites superior e inferior para o momento de dipolo em fase líquida. Esta sugestão é reforçada pela estreita relação entre a densidade e o valor do momento de dipolo, discutido nos últimos dois capítulos. Desta forma os resultados para LJ4(3) e LJ5(3) são respectivamente **2.64 D** e **2.54 D**.



Figura 5.1.10: Evolução do momento de dipolo da água. Parâmetros LJX(3).

A análise da relação entre o momento de dipolo e a densidade de cada um dos modelos (Figura 5.1.11) aponta a necessidade de considerar até o termo quadrático na região estudada. Da mesma forma que a amônia, houve uma brusca variação da estrutura durante o processo iterativo ilustrada pelas RDFs. Deve-se considerar ainda que a água é mais sensível à variação dos momentos de multipolo que a amônia, pois a contribuição do termo coulombiano para a energia total é maior. De acordo com os ajustes, a densidade vai a zero ao se fazer o momento de dipolo igual a 1.12 D para o conjunto LJ1(3) e 0.70 D para o conjunto LJ5(3). Este resultado indica que apenas a interação de van der Waals não é suficiente para manter o sistema no estado líquido em condições normais de pressão e temperatura.



Figura 5.1.11: Relação entre o momento de dipolo e a densidade.



Figura 5.1.12: Estudo dos coeficientes da relação momento de dipolo - densidade.

Os coeficientes (A, B e C) das curvas de ajuste do momento de dipolo contra a densidade são apresentados na Figura 5.1.12. O erro considerado é o desvio padrão. Os

pontos se ajustam muito bem a funções polinomiais quadráticas. Este resultado mostra que não há descontinuidades nas estruturas produzidas pelos diferentes parâmetros Lennard-Jones ou pelo processo iterativo. Isto sugere também a possibilidade de estimar o valor da densidade da simulação a partir de qualquer valor de momento de dipolo e conjunto de parâmetros *Lennard-Jones* através de extrapolação.

Os resultados finais são mostrados na Tabela 4.3.3. O valor calculado de fase gasosa para MP2/aug-cc-pVTZ de 1.855 D. A projeção para a convergência do dipolo executando-se o processo indefinidamente é apresentada.

Modelo	$\langle \mu \rangle$	$\Delta \mu_{liq}$	$\Delta \mu_{liq}/\mu_0$
	(Debye)	(Debye)	(%)
A-LJ1(3)	2.275	0.413 ± 0.012	22.3
B-LJ1(3)	2.506	0.644 ± 0.014	34.7
G-LJ4(3)	2.635	0.773 ± 0.013	41.7
I-LJ5(3)	2.537	0.674 ± 0.013	36.3
Coutinho <i>et al</i> ^[75]	2.60	0.74 ± 0.02	40.2

Tabela 5.1.2: Resultado do momento de dipolo calculado para a água.

5.2 Água LJX(5)

Dando continuidade ao estudo iniciado na seção anterior, foram realizadas **cinco** seqüências de simulações MCM (S-MC/QM Iterativo) para a água, em condições normais de pressão e temperatura no ensemble *NpT*. Na Figura 5.2.1 é mostrada a estrutura da molécula de água, a qual inclui um par de cargas (sítios não-atômicos) acima do oxigênio, rotulados por X. Esta geometria é definida pela distância OH igual a 0.959 Å, OX igual a 0.700 Å, o ângulo HOH igual a 104.3°, e ângulo XOX igual a 109.5°.

Os valores dos parâmetros *Lennard-Jones* ($\varepsilon \in \sigma$) são apresentados na Figura 5.2.2, centrado no oxigênio. O valor das cargas para cada um dos modelos A-LJX(5) é o mesmo, e foi obtido usando-se o ajuste de potencial eletrostático CHELPG, sobre a molécula isolada com o método/base MP2/aug-cc-pVTZ. As cargas q_0 são definidas por

-0.955 u.a. para o oxigênio, 0.396 u.a. para o hidrogênio e 0.082 u.a. para cada sítio nãoatômico, as quais produzem momento de dipolo clássico igual a 1.92 D, sendo 3.5% maior que o resultado quântico (1.855 D).



Figura 5.2.1: Molécula de água. LJX(5).



Figura 5.2.2: Determinação dos parâmetros empíricos usados nas simulações. LJX(5).

O sistema usado nas simulações foi composto por 1+499 moléculas de água. Os valores da densidade para a primeira iteração de cada modelo são similares aos resultados da seção anterior, sendo em média **21%** menores que o valor experimental (0.997 g/cm³) [99]. A menor diferença é apresentada pelo modelo A-LJ1(5) (15%, 0.844 g/cm³), enquanto que maior cabe ao modelo A-LJ5(5) (26%, 0.738 g/cm³). Quanto à

divisão da energia do sistema, a interação coulombiana é atrativa ($U_C < 0$) enquanto que o potencial *Lennard-Jones* é repulsivo ($U_{LJ} > 0$), igual ao observado para os parâmetros LJX(3).

Utilizou-se o mesmo número de moléculas (240) e o mesmo número de configurações (100) que a seção anterior. Os resultados do momento de dipolo em fase líquida para a primeira iteração de cada modelo são em média **21%** maiores que o dipolo permanente (μ_0). O maior aumento foi obtido com o modelo A-LJ1(5) (24%, 2.29 D), enquanto que o menor coube ao modelo A-LJ4(5) (18%, 2.20 D). Contrariando apenas neste ponto o resultado da seção anterior em que o modelo A-LJ5(3) resultou no menor momento de dipolo.

A densidade obtida com o modelo B-LJ1(5) (segunda iteração) foi igual a 1.0549 ± 0.0142 g/cm³. Tal valor é 0.2111 g/cm³ (25%) maior que o resultado para a primeira iteração, 0.0579 g/cm³ (6%) maior que o valor experimental (0.9970 g/cm³). A densidade obtida com o modelo B-LJ2(5) foi igual a 0.9946 ± 0.0121 g/cm³, sendo 0.1866 g/cm³ (23%) maior que a respectiva primeira iteração, e 0.0024 g/cm³ (0.3%) menor que o valor experimental.

Na Figura 5.2.3 apresentam-se as curvas de evolução dos cinco parâmetros estudados. Não foi ajustada nenhuma curva sobre os resultados de LJ1(5), pois não há número suficiente de pontos para o ajuste (93). Os parâmetros LJ1(5), LJ2(5) e LJ3(5) levam a resultados sobreestimados da densidade, por isso não foram levados até a convergência. A densidade experimental situa-se entre as curvas obtidas com os parâmetros LJ4(5) e LJ5(5). O erro considerado nos gráficos é o erro estatístico, o qual se mostra muito pequeno diante da variação da densidade.



Figura 5.2.3: Evolução da densidade da água. LJX(5).

As propriedades termodinâmicas consideradas aqui são apresentadas na Tabela 5.2.1, comparando alguns modelos relevantes obtidos do processo iterativo com os respectivos valores experimentais.

Propriedade	A-LJ1(5)	H-LJ4(5)	I-LJ5(5)	Exp. ^[99]
Dens. (g/cm ³)	0.8438 ± 0.0163	1.0086 ± 0.0106	0.9740 ± 0.0101	0.9970
$\Delta_{vap}H^o$ (kcal/mol)	5.991 ± 0.067	8.93 ± 0.08	8.82 ± 0.08	10.52
c_p (cal/mol K)	18.9	21.5	22.0	18.00
$\kappa_T (10^{-4}/\text{atm})$	1.585	0.403	0.401	0.458

Tabela 5.2.1: Comparação de alguns resultados com valores experimentais.

Para o cálculo da entalpia de vaporização, a partir da segunda iteração, levou-se em conta a variação da energia interna das moléculas devido ao efeito de polarização. A variação da energia interna devido ao efeito de polarização é igual a 3.30 ± 0.05 kcal/mol para o modelo H-LJ4(5) e 2.90 ± 0.05 kcal/mol para o modelo I-LJ5(5). Tal resultado é equivalente ao obtido com o modelo de 3 sítios (seção anterior). O estudo da compressibilidade isotérmica no decorrer dos processos com LJ4(5) e LJ5(5) mostra a boa concordância dos resultados das simulações de modelos polarizados com o valor experimental (Figura 5.2.4).



Figura 5.2.4: Estudo da compressibilidade isotérmica.

Nas figuras abaixo são comparadas algumas RDFs dos pares OO e OH, com resultados obtidos através de difração de raios-x [100] e difração de nêutrons [101], respectivamente. Os modelos polarizados apresentam picos mais definidos que os modelos não-polarizados, os quais fornecem os mesmos resultados que os modelos de 3 sítios (seção anterior).

O modelo B-LJ1(5) não é capaz de reproduzir a segunda e terceira camada de solvatação, da mesma forma que seu equivalente de 3 sítios. A posição da primeira camada coincide com o ajuste experimental, mas não a sua altura. Deve-se notar que os modelos LJX(5) possuem 5 sítios de carga. Desta forma o modelo B-LJ1(5) não pode ser comparado ao modelo TIP5P, pois este não define carga sobre o oxigênio.



Figura 5.2.5: RDF OO para a água. Parâmetros LJ1(5).



Figura 5.2.6: RDF OO para a água. Parâmetros LJ4(5).



Figura 5.2.7: RDF OO para a água. Parâmetros LJ5(5).

As RDFs dos modelos LJ4(5) e LJ5(5) (Figura 5.2.6 e Figura 5.2.7) coincidem com suas equivalentes de 3 sítios (Figura 5.1.6 e Figura 5.1.7). O modelo I-LJ5(5) possui os mesmos parâmetros *Lennard-Jones* que o modelo I-LJ5(3), fornece o mesmo resultado para a distribuição radial (Figura 5.2.8) e valores similares para a densidade $(0.974 \pm 0.010 \text{ e } 0.977 \pm 0.010 \text{ g/cm}^3)$.



Figura 5.2.8: Comparação da RDF OO dos modelos I-LJ5(5) e I-LJ5(3).



Figura 5.2.9: Evolução do momento de dipolo da água. Parâmetros LJX(5).

Na Figura 5.2.9, analisa-se a evolução do momento de dipolo quanto ao número de iterações, usando o método/base MP2/aug-cc-pVTZ, para os modelos LJ1(5), LJ4(5) e LJ5(5).

O fato de que os parâmetros LJ4(5) e LJ5(5) fornecem valores de densidade acima e abaixo do experimental (Figura 5.2.3). Isto sugere que os seus resultados para o momento de dipolo representem respectivamente boas estimativas para o limite superior e inferior do momento de dipolo em fase líquida. Esta sugestão é reforçada pela estreita relação entre a densidade e o valor do momento de dipolo, discutido insistentemente nos últimos dois capítulos. Os resultados para LJ4(5) e LJ5(5) são respectivamente **2.57 ± 0.01 D** e **2.54 ± 0.01 D**.



Figura 5.2.10: Relação entre o momento de dipolo e a densidade.



Figura 5.2.11: Estudo dos coeficientes da relação momento de dipolo - densidade.

A relação entre o momento de dipolo e a densidade (Figura 5.2.10) repete o comportamento dos modelos estudados anteriormente (§5.1). De acordo com os ajustes, a densidade vai a zero ao se fazer o momento de dipolo igual a 0.84 D para o conjunto LJ2(5) e 0.43 D para o conjunto LJ5(5).

Os coeficientes (A, B e C) das curvas de ajuste do momento de dipolo contra a densidade são apresentados na Figura 5.2.11. O erro considerado é o desvio padrão. Os pontos foram ajustados por funções polinomiais quadráticas. Este resultado difere de seu equivalente de 3 sítios (Figura 5.1.12) por formar uma figura côncava. Da mesma forma, este resultado sugere a possibilidade de estimar o valor da densidade da simulação a partir de qualquer valor de momento de dipolo e conjunto de parâmetros *Lennard-Jones* através de extrapolação.

Os resultados finais são mostrados na Tabela 5.2.2. O valor calculado de fase gasosa para MP2/aug-cc-pVTZ de 1.855 D. A projeção para a convergência do dipolo executando-se o processo indefinidamente é apresentada.

Modelo	$\langle \mu \rangle$ (Debye)	$\Delta \mu_{liq}$ (Debye)	$\frac{\Delta \mu_{liq} / \mu_0}{(\%)}$
A-LJ1(5)	2.292	0.431 ± 0.011	23.2
B-LJ1(5)	2.581	0.718 ± 0.015	38.7
H-LJ4(5)	2.574	0.714 ± 0.013	38.5
I-LJ5(5)	2.535	0.672 ± 0.014	36.2
Coutinho <i>et al</i> ^[75]	2.60	0.74 ± 0.02	40.2

Tabela 5.2.2: Resultado do momento de dipolo calculado para a água.

Sumário

Neste capítulo, foi utilizada a método S-MC/QM Iterativo para estudar o momento de dipolo de 10 modelos de água; 5 modelos com 3 sítios de carga LJX(3), e 5 modelos com 5 sítios de carga LJX(5). Dentre esses modelos, apenas 2 de cada tipo foram iterados até a convergência das propriedades físicas. Tais modelos produziram valores para o momento de dipolo em fase líquida em acordo com expectativas teóricas e trabalhos anteriores [75].

Os resultados do *dipolo induzido* em fase líquida $\Delta \mu_{liq}$ referente aos conjuntos LJ4(3) e LJ5(3) foram calculados em **0.77 ± 0.01 D** e **0.67 ± 0.01 D**, representando respectivamente um aumento de 42% e 36% em relação ao dipolo permanente μ_0 . Para os modelos de 5 sítios LJ4(5) e LJ5(5) foram obtidos **0.71 ± 0.01 D** (39%) e **0.67 ± 0.01 D** (36%). Todos os cálculos foram feitos com o método/base MP2/aug-cc-pVTZ.

A densidade do modelo B-LJ1(3) coincide muito bem com o valor experimental (Figura 5.1.3), sendo seus parâmetros similares ao modelo TIP3P [95]. Por isso seu resultado representa uma boa estimativa para o dipolo induzido, em paralelo com os argumentos utilizados no capítulo anterior para a amônia (§4.3). O resultado para o momento de dipolo da fase líquida da água utilizando-se o método S-MC/QM sobre o modelo B-LJ1(3) é igual a 2.51 D. Isto corresponde a um aumento de 0.64 D (35%) em relação ao momento de dipolo permanente, e está em bom acordo com os valores convergidos. Este resultado implica que a polarização para a água é maior que para a amônia (32%), a acetona (22%) e a acetonitrila (22%), resultados do capítulo anterior.

Os resultados da contribuição do termo coulombiano para a energia total indicam que os efeitos da polarização são muito mais influentes na água que nas substâncias estudadas anteriormente. Este fato é ilustrado pela grande variação na densidade e na acentuada modificação da estrutura do líquido (RDFs) durante os processos iterativos.

Capítulo 6: Conclusões e perspectivas

Neste trabalho foi estudada a variação do momento de dipolo de fase gasosa para fase líquida de 4 substâncias: acetona, acetonitrila, amônia e água. Todas as simulações foram executadas em condições normais de pressão e temperatura (1 atm, 298 K), com exceção da amônia (1 atm, 239.8 K). Todos os resultados representam a convergência estatística quanto ao número de camadas de solvatação e ao número de configurações (*ensemble NpT*).

A primeira simulação de cada um dos sistemas estudados foi feita utilizando moléculas não polarizadas, isto é, suas cargas representavam os momentos de multipolo de fase gasosa. Para a acetona, obteve-se dipolo induzido de 0.46 ± 0.02 D (16% de aumento em relação à fase gasosa). Para a acetonitrila, considerando os dois modelos utilizados obteve-se 0.62 ± 0.03 D (16% de aumento). Para a amônia, o dipolo induzido foi calculado em 0.27 ± 0.01 D (18% de aumento). Para a água, obteve-se 0.39 ± 0.05 D (21% de aumento), considerando os 10 diferentes modelos utilizados. Notando que para a acetona e acetonitrila foi usado o método/base MP2/aug-cc-pVDZ, enquanto que para a amônia e água foi utilizado MP2/aug-cc-pVTZ.

De forma iterativa, cada simulação foi refeita utilizando o efeito da polarização obtido com a simulação anterior. Observou-se um sucessivo aumento da densidade e do momento de dipolo em fase líquida. Para a acetona e a acetonitrila, o processo foi feito até a convergência. Para a acetona obteve-se dipolo induzido de $0.64 \pm 0.02 \text{ D}$ (22% de aumento) e boa concordância com a densidade experimental. Para a acetonitrila, apenas um dos processos forneceu bom resultado para a densidade. Mesmo assim os dois resultados para o momento de dipolo diferem por menos de 0.04 D. O resultado que melhor se adequa à densidade experimental fornece $0.89 \pm 0.02 \text{ D}$ (23% de aumento) para o dipolo induzido. Para a amônia, a qual foi utilizado um único modelo, o processo não foi executado até o fim. A densidade alcançou valores superestimados, discrepantes com o valor experimental. Para a água, que foram utilizados 10 modelos diferentes, o processo que converge mais próximo da densidade experimental fornece $0.71 \pm 0.01 \text{ D}$

(**38**% de aumento) para o dipolo induzido. Tal valor difere por menos de 0.04 D de outros dois modelos que também fornecem bons resultados para a densidade.

É possível ainda analisar os resultados do dipolo induzido fora do processo iterativo, isto é, considerando valores de momento de dipolo em desequilíbrio eletrostático com o solvente que os produziu. Considerando apenas os modelos que produzem propriedades termodinâmicas em acordo com os valores experimentais, é possível fazer estimativas para a água e para a amônia. Para a água, o modelo B-LJ1(3) é similar ao modelo TIP3P, produzindo resultados termodinâmicos equivalentes. O cálculo sobre o modelo B-LJ1(3) resulta em 0.64 D para o dipolo induzido (35% de aumento em relação à fase gasosa), enquanto que o cálculo sobre o modelo TIP5P fornece 0.74 D (40% de aumento). Ambos estão em acordo com o resultado obtido no processo iterativo, 0.71 D. Para a amônia, o modelo B é similar ao modelo de onde foram retirados os parâmetros Lennard-Jones, produzindo resultados equivalentes. O cálculo sobre o modelo B resulta em 0.47 D (31% de aumento).

Concluiu-se que a variação das propriedades físicas no processo de polarização iterativo não sofre descontinuidades. Foi possível ajustar curvas sobre a relação entre o momento de dipolo, a densidade e os parâmetros Lennard-Jones. Comparou-se com os resultados fornecidos pela equação de van der Waals para gases, e obteve-se boa concordância para todas as substâncias. Observou-se que a convergência das propriedades termodinâmicas e do momento de dipolo depende exclusivamente dos parâmetros Lennard-Jones escolhidos.

Observou-se que o valor do dipolo induzido em relação ao dipolo permanente é maior nas substâncias em que interação coulombiana contribui mais para a energia de ligação. Conclui-se que uma maior contribuição do termo coulombiano para a energia de ligação produz maiores efeitos do processo iterativo, maior variação do dipolo induzido, das propriedades termodinâmicas e da estrutura do líquido.

Dentre as várias metodologias desenvolvidas, calculou-se a variação da energia interna das moléculas sujeitas aos efeitos de polarização e foi desenvolvido um método

sistemático para obter os parâmetros Lennard-Jones que forneçam as propriedades termodinâmica de interesse.

Essa dissertação apresenta a importância dos efeitos de polarização em sistemas moleculares líquidos. As propriedades eletrostáticas de um soluto interagindo com um meio líquido (solvente) diferem daquelas em fase isolada. Isso tem conseqüências em problemas de solvatação em geral, influenciando mudanças nas propriedades ópticas (solvatocromismo) e estruturais. O estudo apresentado nessa dissertação abre, portanto, grandes perspectivas de aplicações nestes problemas.

Referências

[1] J.E. Lennard-Jones, "Liquid State", Proc. Phys. Soc. 52(1940)729

[2] G.N. Lewis, "The Atom and the Molecule", J.Chem.Am.Soc.38(1916)762

[3] H.C. Georg, K. Coutinho e S. Canuto, "Converged electronic polarization of acetone in liquid water and the role in the n-p* transition", *Chem.Phys.Lett.***429**(2006)119

[4] H.C. Georg, K. Coutinho e S. Canuto, "Solvent effects on the UV-visible absorption spectrum of benzophenone in water. A combined Monte Carlo quantum mechanics study including solute polarization.", *J. Chem. Phys.* (2006) submetido

[5] Lord Rayleigh, "On James Bernoulli's Theorem in Probabilities", *Phil.Mag.*47(1899)246

[6] Student, "The Probable Error of a Mean", *Biometrika*6(1908)1

[7] E. Segrè, From x-rays to quarks, W. H. Freeman, 1980

[8] A.N. Shiryayev, Selected Works of A.N. Kolmogorov: vol. 2, Kluwer Academic Publishers, 1992; A.N. Kolmogorov, "Ueber die analytischen Methoden in der Wahrscheinlichkeitsrechnung", Math.Ann.104(1931)415

[9] N. Metropolis, "The Beginning Of The Monte Carlo Method", Los Alamos Science, Special Issue, 1987

[10] S.R.A. Salinas, Introdução à Física Estatística, Edusp, 1999

[11] J.E. Lennard-Jones, "Cohesion", Proc. Phys. Soc. 43(1931)461

[12] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, "Equations of State Calculations by Fast Computing Machines", *J.Chem.Phys.*21(1953)1087

[13] C.M. Grinstead, J.L. Snell, *Introduction to Probability*, American Mathematical Society, 2006; http://www.dartmouth.edu/~chance/

[14] W.K. Hastings, "Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications", *Biometrika*57(1970)97 [15] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987

[16] Wikimedia Foundation © 2006, Wikipedia, http://en.wikipedia.org/

[17] D. Alter, "On Certain Physical Properties of Light Produced by the Combustion of Different Metals in an Electric Spark Refracted by a Prism", *Am.J.Sci.Arts***18**(1854)55

[18] P. Zeeman, "The Effect of Magnetisation on the Nature of Light Emitted by a Substance", *Nature***55**(1897)347

[19] J.J. Thomson, "Cathode Rays", Phil.Mag.44(1897)293

[20] M. Planck, "On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum", *Verhandl.Dtsch.phys.Ges.***2**(1900)237

[21] A. Einstein, "Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light", *Ann.Phys.***17**(1905)132

[22] H. Geiger, E. Marsden, "On a Diffuse Reflection of the α-Particles", *Proc.Roy.Soc.A*82(1909)495

[23] E. Rutherford, "The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom", *Phil.Mag.***21**(1911)669

[24] N. Bohr, "On the Constitution of Atoms and Molecules", *Phil.Mag.*26(1913)1

[25] L. de Broglie, Recherches sur la théorie des quanta, Thesis, Paris, 1924

[26] W. Pauli, "On the Connexion between the Completion of Electron Groups in an Atom with the Complex Structure of Spectra", *Z.Phys.***31**(1925)765

[27] W. Heisenberg, "Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen", *Z.Phys.***33**(1925)879

[28] E. Schrödinger, "Quantisierung als Eigenwertproblem", Ann. Phys. 79(1926)361

[29] G.B. Arfken, H.J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, 1966

[30] G.E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, "Spinning Electrons and the Structure of Spectra", *Nature***117**(1926)264

[31] M. Born, "On Quantum Mechanics II", Z.Phys.35(1926)557

[32] L. Schovanec, D.S. Gilliam, *Ordinary and Partial Differential Equations*, Texas Tech University, 1999;

http://texas.math.ttu.edu/~gilliam/ttu/ode_pde_pdf/odepde.html

[33] U.H. Gerlach, *Linear Mathematics In Infinite Dimensions*, Ohio State University, 2006; http://www.math.ohio-state.edu/~gerlach/math/BVtypset/BVtypset.html

[34] D. Hilbert, L. Nordheim, J. von Neumann, "Über die Grundlagen der Quantenmechanik", *Math.Ann.***98**(1927)1

[35] J. von Neumann, "Allgemeine Eigenwerttheorie Hermitescher Funktionaloperatoren", *Math.Ann.***102**(1929)49

[36] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing*, Cambridge, 1992

[37] C. Kittel, W. Knight e M. Ruderman, *Curso de Física de Berkeley (Mecânica)*,Edgard Blucher, 1970

[38] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, 2004

[39] C. Eckart, "The Theory and Calculation of Screening Constants", *Phys.Rev.***36**(1930)878

[40] J.K. MacDonald, "Successive Approximations by the Rayleigh-Ritz Variation Method", *Phys.Rev.***43**(1933)830

[41] M. Born, R. Oppenheimer, "Quantum theory of the molecules", Ann.Phys.389(1927)457

[42] J.C. Slater, "The Self Consistent Field and the Structure of Atoms", *Phys.Rev.***32**(1928)339

[43] D.R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field", *Proc.Camb.Phil.Soc.***24**(1928)89.

[44] J.C. Slater, "The Theory of Complex Spectra", Phys. Rev. 34(1929)1293

[45] V. Fock, "N\"aherungsmethoden zur L\"osung des Quantenmechanischen Mehrk\"orperproblems", Z. Phys. 61(1930)126 [46] W. Heitler and F. London, "Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik", Zeits.Phys.44(1927)455

[47] J.E. Lennard-Jones, "The Electronic Structure of Some Diatomic Molecules", *Trans.FaradaySoc*.25(1929)668

[48] G.G. Hall, "The Lennard-Jones paper of 1929 and the foundations of molecular orbital theory", *Adv.Quant.Chem.***22**(1991)1

[49] J.C. Slater, Analytic Atomic Wave Functions, Phys. Rev. 42, 33-43 (1932)

[50] C.C.J. Roothaan, "New Developments in Molecular Orbital Theory", *Rev.Mod.Phys.***23**(1951)69

[51] G.G. Hall, "The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials", *Proc.Roy.Soc.A***205**(1951)541

[52] P.O. Lowdin, "Correlation Problem In Many-Electron Quantum Mechanics .1.Review Of Different Approaches And Discussion Of Some Current Ideas", *Adv. Chem. Phys.* 2(1959)207

[53] Chr. Møller, M.S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems", *Phys.Rev.***46**(1934)618

[54] J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, Wiley, 1999

[55] J.D. van der Waals, Over de Continuïteit van den Gasen Vloeistoftoestand, Thesis, Leiden, 1873

[56] J.E. Lennard-Jones, "On the Determination of Molecular Fields. II From the Equation of State of a Gas", *Proc.Roy.Soc.A***106**(1924)463

[57] J.C. Slater, "The Normal State of Helium", Phys. Rev. 32(1928)349

[58] S.C. Wang, Phys.Zeits.28(1927)663

[59] J.C. Slater, J.G. Kirkwood, "The van der Waals Forces in Gases", *Phys.Rev.***37**(1931)682

[60] R. Eisenschitz, F. London, "The relation between the van der Waals forces and the homopolar valence forces", *Zeits.Phys.***60**(1930)491

[61] F. London, "Theory and systematics of molecular forces", Zeits. Phys. 63(1930)245

[62] K. Coutinho, M.J. Oliveira, S. Canuto, "Sampling configurations in Monte Carlo simulations for quantum mechanical studies of solvent effects", *Int.J.QuantumChem.*66(1998)249

[63] S. Canuto, K. Coutinho, "Solvent effects from a sequential Monte Carlo - Quantum mechanical approach" *Adv.QuantumChem.***28**(1997)89

[64] P.A. Egelstaff, An Introduction to the Liquid State, Oxford University Press, 1994

[65] G.N. Lewis, "Valence and Tautomerism", J.Am. Chem. Soc. 35(1913)1448

[66] J.J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Addison-Wesley, 1994

[67] D.P. Shelton, "Are dipolar liquids ferroelectric?", J. Chem. Phys. 123(2005)84502

[68] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley, 1985

[69] J.R. Reitz, F.J. Milford, R.W. Christy, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*,Ed. Campus, 1982

[70] K. Coutinho, S. Canuto, *DICE(v2.9): A Monte Carlo Program for Molecular Liquid Simulation*, University of São Paulo, Brazil, 2003

[71] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R.
Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam,
S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A.
Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M.
Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P.
Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E.
Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala,
K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich,
A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B.
Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G.
Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. AlLaham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W.
Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004

[72] T.H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations.I. The atoms boron through neon and hydrogen", *J. Chem. Phys.* **90**(1989)1007

[73] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1993

[74] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon", *J.Chem.Phys.***98**(1993)1358

[75] K. Coutinho, R.C. Guedes, B.J. Cabral, S. Canuto, "Electronic polarization of liquid water: converged Monte Carlo-quantum mechanics results for the multipole moments", *Chem.Phys.Lett.***369**(2003)345

[76] R. Rivelinho, B.J. Costa Cabral, K. Coutinho, S. Canuto, "Electronic polarization in liquid acetonitrile: A sequential Monte Carlo/quantum mechanics investigation", *Chem.Phys.Lett.***407**(2005)13

[77] J. Gao, "Monte Carlo Quantum Mechanical-Configuration Interaction and Molecular Mechanics Simulation of Solvent Effects on the $n \rightarrow \pi^*$ Blue Shift of Acetone", *J.Am.Chem.Soc.***116**(1994)9324

[78] K. Coutinho, S. Canuto, "The sequential Monte Carlo-quantum mechanics methodology. Application to the solvent effects in the Stokes shift of acetone in water", *J.Mol.Struct.*632(2003)235

 [79] C.M. Breneman, K.B. Wiberg, "Determining Atom-Centered Monopoles From Molecular Electrostatic Potentials - The Need For High Sampling Density In Formamide Conformational-Analysis", *J.Comp.Chem.*11(1990)361

[80] J. Gao, X. Xia, "A priori evaluation of aqueous polarization effects through Monte Carlo QM-MM simulations", *Science***258**(1992)631

[81] W.L. Jorgensen, "Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 11. Transferable intermolecular potential functions. Application to liquid methanol including internal rotation", *J.Am.Chem.Soc*.**103**(1981)341

[82] W.L. Jorgensen, M. Ibrahim, "Structures and properties of organic liquids: n-alkyl ethers and their conformational equilibriums", *J.Am.Chem.Soc*.**103**(1981)3976

[83] CambridgeSoft Corporation © 2004, *ChemFinder.Com*, http://chemfinder.cambridgesoft.com/ [84] H.J. Böhm, I.R. McDonald, and P.A. Madden, "An effective pair potential for liquid acetonitrile", *Mol.Phys.***49**(1983)347

[85] Y. Hirata, "Molecular Dynamics Simulation Study of the Rotational and Translational Motions of Liquid Acetonitrile", *J.Phys.Chem.*A106(2002)2187

[86] H.J.C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, "GROMACS: A messagepassing parallel molecular dynamics implementation", *Comput.Phys.Commun.***91**(1995)43

[87] M. del C. Grande, H.L. Bianchi, C.M. Marschoff, "On the density of pure acetonitrile", *J.Argent.Chem.Soc*.**92**(2004)109

[88] G. Narayanaswany, G. Dharmaraju, G.K. Raman, "Excess volumes and isentropic compressibilities of acetonitrile +n-propanol, +i-propanol, +n-butanol, +i-butanol, and +cyclohexanol at 303.15 K", *J.Chem.Thermodyn*.**13**(1981)327

[89] T. Ohba, S. Ikawa, "Far-infrared optical constants of liquid acetonitrile at 238 to343 K as measured with a synchrotron radiation source", *Mol. Phys.*73(1991)985

[90] E. Cubero, F.J. Luque, M. Orozco, J. Gao, "Perturbation Approach to Combined QM/MM Simulation of Solute-Solvent Interactions in Solution", *J.Phys.Chem.B*107(2003)1664

[91] S.E. McLain, A.K. Soper, A. Luzar, "Orientational correlations in liquid acetone and dimethyl sulfoxide: A comparative study", *J.Chem.Phys.***124**(2006)074502

[92] I. Bakó, T. Megyes, G. Pálinkás, "Structural investigation of water–acetonitrile mixtures: An ab initio, molecular dynamics and X-ray diffraction study", *Chem.Phys.***316**(2005)235

[93] J. Gao, X. Xia, T.F. George, "Importance of Bimolecular Interactions in Developing Empirical Potential Functions for Liquid Ammonia", *J.Phys.Chem.*97(1993)9241

[94] L. Haar, J.S. Gallagher, "Thermodynamic Properties of Ammonia", *J.Phys.Chem.Ref.Data*7(1978)635 [95] M.W. Mahoney, W.L. Jorgensen, "A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions", *J.Chem.Phys.***112**(2000)8910

[96] M.A. Ricci, M. Nardone, F.P. Ricci, C. Andreani, A. K. Soper, "Microscopic structure of low temperature liquid ammonia: A neutron diffraction experiment", *J.Chem.Phys.***102**(1995)7650

[97] The Thomson Corporation © 2006, *ISI Web of Knowledge*, http://portal.isiknowledge.com/

[98] J.K. Gregory, D.C. Clary, K. Liu, M.G. Brown, R.J. Saykally, "The Water Dipole Moment in Water Clusters", *Science*275(1997)814

[99] National Institute of Standards and Technology © 2005, *NIST*, http://www.nist.gov/

[100] J.M. Sorenson, G. Hura, R.M. Glaeser, T. Head-Gordon, "What can x-ray scattering tell us about the radial distribution functions of water?", *J.Chem.Phys.*113(2000)9149

[101] A.K. Soper, F. Bruni, M.A. Ricci, "Site–site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C: Revised analysis of new and old diffraction data", *J.Chem.Phys.*106(1997)247