

Propriedades estruturais e dinâmicas
de misturas líquidas binárias associativas

Aluna: Ivana Aparecida Borin

Orientador: Prof. Dr. Munir S. Skaf

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual de Campinas como parte
dos requisitos à obtenção do título de Doutora
em Ciências, na área de concentração da Físico-
Química.

Maio de 1999

Propriedades estruturais e dinâmicas de misturas líquidas binárias associativas

Ivana Aparecida Borin e Munir S. Skaf

Palavras-chave: Dinâmica molecular, Líquidos associativos, Estrutura e Dinâmica.

As propriedades estruturais e dinâmicas de dois conjuntos de misturas associativas em fase líquida foram investigadas por simulações de dinâmica molecular. Em um deles, o sistema foi constituído por misturas de DMSO e água em proporções que varreram toda a faixa de frações molares dos constituintes. Através de análises estruturais foi possível verificar em todas as misturas a presença de dois tipos de agregados DMSO-água, sendo que as proporções 1:2 ou 2:1 de moléculas nos agregados variaram de acordo com a composição do sistema. A interferência dessa última estrutura sobre a dinâmica reorientacional da água pode ser detectada em espectros de infravermelho longínquo calculados, o que sugere que essa técnica experimental seja eficiente para detectar a presença de tais agregados. No outro conjunto de misturas binárias, foi estudada a dinâmica de reorganização de misturas aquosas de metanol ao redor de solutos diatômicos que realizam reações de transferência interna de cargas. A reorganização das camadas de solvatação ao longo do tempo desde a troca das cargas foi acompanhada através dos perfis das funções de distribuição de pares. Solutos de tamanhos distintos foram empregados para verificar a influência da densidade de cargas sobre esta dinâmica.

Structural and dynamic properties of H-bonding binary liquid mixtures.

Ivana Aparecida Borin and Munir S. Skaf

Keywords: Molecular Dynamics, H-bonding liquids, Structure and Dynamics.

The structural and dynamic properties of two sets of liquid state associating mixtures were investigated through molecular dynamics simulations. In one of them, the system was composed by DMSO and water in proportions that scanned all range of molar fractions of the constituents. By structural analysis was possible to identify, in all mixtures, the presence of two kinds of DMSO-water aggregates with composition 1:2 or 2:1. The proportion of molecules participating in these aggregates changed with the system composition. The interference of that last structure in the reorientational dynamics of water could be detected in calculated far infrared spectra, which suggests that this experimental technique could be efficient to detect the presence of such aggregates. In the other set of binary mixtures, the reorganization dynamics of aqueous mixtures of methanol around diatomic solutes was studied. The reorganization of the solvation shells along the time from the instant of the solute's charge redistribution was followed by radial distribution function profiles. Different size solutes were employed to examine the charge density influence over this dynamic.

CURRICULUM VITAE

Curso superior: Bacharel em Química pela F.F.C.L.R.P. - USP

Início: 1987 Conclusão: 1990

Iniciação Científica

Área: Físico-Química (química quântica computacional).

Assunto: Estudo de frequência vibracional em moléculas poliatômicas através dos métodos semi-empíricos MNDO, MINDO/3, AM1 e PM3.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio E. Galembeck.

Período: janeiro de 1989 a agosto de 1990.

Financiamento: FAPESP (no período de setembro de 1989 a agosto de 1990).

Pós-graduação (mestrado): Mestre em Ciências pela F.F.C.L.R.P. – USP

Área de concentração: Físico-Química Área específica: Mecânica Estatística

Título: Determinação do Coeficiente de Difusão no Modelo de Percolação em Redes Bidimensionais e Estudo de Adsorção em Superfícies.

Orientador: Prof. Dr. Léo Degrève

Início: março de 1991 Término: maio de 1993 Financiamento: CAPES

Pós-graduação (doutorado): Doutora em Ciências pelo IQ- UNICAMP

Área de concentração: Físico-Química

Área específica: Mecânica Estatística – Simulação Computacional

Título: Propriedades estruturais e dinâmicas de misturas líquidas binárias associativas.

Orientador: Prof. Dr. Munir. S. Skaf

Início: agosto de 1996 Término: maio de 1999 Financiamento: CNPq

Publicações:

- **Simulations of Solvation Dynamics in H-Bonding Solvents: Dynamics of Solute-Solvent H-Bonds in Methanol-Water Mixtures.**

M.S. Skaf, I.A. Borin e B.M. Ladanyi, *Journal of Molecular Engineering* 7, 457 (1997).

- **Molecular Association Between Water and Dimethyl Sulfoxide in Solution: the Librational Dynamics of Water**

I. A. Borin e M. S. Skaf, *Chemical Physics Letters* 296, 125 (1998).

- **Molecular Association Between Water and Dimethyl Sulfoxide in Solution: a Molecular Dynamics Simulation Study**

I. A. Borin e M. S. Skaf, *Journal of Chemical Physics* 110(13), 6412 (1999).

Apresentações em Eventos Científicos:

- I. A. Borin, C. Quintale Jr., J. A. Baranauskas, L. Degrève, " Interações intermoleculares efetivas em curta distância", XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, 139(1991).

- I.A. Borin, L. Degrève, " Determinação de coeficientes de difusão no modelo de percolação em redes", VI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu, 13(1991).

- I.A. Borin, L. Degrève, M.A.A. da Silva, " Difusão em sistemas bidimensionais", XV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, 148 (1992).

- I.A. Borin, M.A.A. da Silva, L. Degrève, "Difusão em redes triangular, quadrada e hexagonal", XX Congresso de Químicos Teóricos de los Países de Expresión Latina, Venezuela, C1(1992).
- I.A. Borin, M.A.A. da Silva, L. Degrève, "Convergência do coeficiente de difusão em clusters percolados", XX Congresso de Químicos Teóricos de los Países de Expresión Latina, Venezuela, C2(1992).
- I.A. Borin, L. Degrève, "Transição de fase em fases adsorvidas", XVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, 150(1993).
- I.A. Borin, M.S. Skaf, "Modelos de Spins para Microemulsões", XI Encontro Regional de Química, Instituto de Química - UNESP, Araraquara, 86(1995).
- I.A. Borin, M.S. Skaf, "Modelos de Spins para Microemulsões", VIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), Caxambu, 38(1995).
- I.A. Borin, M.S. Skaf, "Fenômenos Percolativos em Microemulsões e suas Relações com as Propriedades Estruturais", VIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), Caxambu, 39(1995).
- I.A. Borin, M.S. Skaf, "Percolação em Microemulsões: Comparação entre Modelos de Spins e Resultados Experimentais", IX Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), Caxambu, 151(1997).
- I.A. Borin, A.T. Bruni, L.R. Cirino, M.S. Skaf, "Relaxação Orientacional de Misturas Aquosas de DMSO", IX Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), Caxambu, 176(1997).
- M.S. Skaf, I.A. Borin, "Molecular Dynamics Simulations of Dimethyl Sulfoxide-Water Mixtures: Thermodynamics, Solvation Structures and Dynamical Properties", International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, Campinas, P-58(1998).

CURSOS DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

- Metalografia de Produtos Siderúrgicos (FFCLRP-USP)
- Métodos Termoquímicos (FFCLRP-USP)
- Polímeros (FFCLRP-USP)

DISCIPLINAS CURSADAS DURANTE A PÓS-GRADUAÇÃO

(entre parênteses estão os conceitos obtidos)

- Mecânica Estatística I - FFCLRP-USP (A)
- Estrutura e Estabilidade de Colóides - FFCLRP-USP (A)
- Seminários Gerais I - FFCLRP-USP (A)
- Físico-Química Avançada - FFCLRP-USP (A)
- Mecânica Estatística II - FFCLRP-USP (A)
- Seminários Gerais II - FFCLRP-USP (A)
- Termodinâmica - FFCLRP-USP (A)
- Física Computacional - FFCLRP-USP (A)
- Termodinâmica Química Avançada - IQSC-USP (A)
- Tópicos Especiais em Físico-Química II - IQ-UNICAMP (A)
- Planejamento Experimental e Análise de Dados Químicos - IQ-UNICAMP (A)

Agradecimentos

A realização de todas as etapas deste trabalho dependeu da participação do Munir.

Alguns colegas colaboraram diretamente, facilitando de alguma forma a elaboração do trabalho: Marcos e Wanderley (de Ribeirão Preto), Idê, Roberto, Anselmo, Sérgio e todos os envolvidos na manutenção da rede de computadores e destes próprios no Instituto de Química.

Outras pessoas participaram indiretamente, tornando muito mais agradável este período: Munir, Marcos, Idê, Roberto, Anselmo (há os que desempenham função dupla!), Roy Bruns, as colegas do pensionato, além de uma outra equipe¹.

!De forma especial agradeço à equipe de apoio incondicional: o Herbert, meus irmãos, Fátima e João; meus pais, Ignez e João; e ao Criador, por tantos motivos que as próximas páginas não seriam suficientes para citá-los.

Patrocínio: CNPq

Conteúdo

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
2 Metodologia	6
2-1) <i>Fundamentos da Dinâmica Molecular</i>	7
2-2) <i>Movimentação das partículas</i>	12
2-2.1) O algoritmo <i>leap-frog</i>	12
2-2.2) Método de vínculos e <i>SHAKE</i>	14
2-3) <i>Cálculo das Forças</i>	16
2-3.1) Soma de Ewald	16
2-4) <i>Determinação de Propriedades Físico-Químicas</i>	19
2-4.1) Funções Termodinâmicas.....	19
2-4.2) Propriedades Estruturais.....	20
2-4.3) Propriedades Dinâmicas	21
2-4.4) Propriedades Espectroscópicas - Obtendo espectros através de transformadas de Fourier das correlações de dipolos.	24
3 Identificando as estruturas formadas nas misturas DMSO-água	27
3-1) <i>Introdução</i>	28
3-2) <i>Modelos e detalhes técnicos</i>	31
3-3) <i>Resultados e Discussão</i>	33
3-3.1) Propriedades Termodinâmicas.....	33
3-3.2) Análises Estruturais	38
3-3.3) Propriedades Dinâmicas e Espectroscópicas	53
3-4) <i>Conclusões</i>	62
Apêndice 3A	63
4 Dinâmica de solvatação de um soluto dipolar em mistura de metanol e água	64
4-1) <i>Introdução</i>	65
4-2) <i>Modelos e detalhes técnicos</i>	67
4-3) <i>Resultados e discussão</i>	69
4-4) <i>Conclusões</i>	78

5 Conclusões.....	79
Referências Bibliográficas	81

Lista de Figuras

- Figura 2-1:** Sistema periódico em representação bidimensional. As partículas podem entrar ou sair de cada caixa atravessando qualquer um dos quatro lados da caixa. No sistema tridimensional, as partículas podem cruzar qualquer uma das seis faces do cubo.....18
- Figura 2-2:** Esferas construídas a partir das caixas de simulação (para um sistema constituído de 3 partículas). A área cinza representa o dielétrico externo contínuo de permissividade relativa ϵ_e18
- Figura 2-3:** Estrutura tetraédrica das moléculas de água formada por associações por pontes de hidrogênio (linha tracejada) entre os átomos das moléculas.....21
- Figura 3-1:** Formas canônicas do híbrido de ressonância que melhor representam a molécula de DMSO.....28
- Figura 3-2:** Densidades e viscosidades experimentais de misturas de DMSO e água medidos em toda faixa de concentrações.....30
- Figura 3-3:** Funções termodinâmicas de excesso das misturas DMSO-água: (×) valores experimentais das entalpias de mistura e (●) valores das energias internas de excesso calculadas na simulação.....37
- Figura 3-4:** Função de correlação entre pares de átomos do DMSO. As linhas mostram resultados obtidos através de manipulação dos dados de difração de nêutrons e as linhas tracejadas com pontos mostram resultados de simulação de *DM*.....39
- Figura 3-5:** Associação de moléculas de DMSO na fase sólida. Esta estrutura também foi identificada em soluções de DMSO em tetracloreto de carbono em concentrações maiores que 0.08 molar^[42]40
- Figura 3-6:** Distribuição dos pares SS, SC e CC do DMSO. C está representando o grupo metílico.....41
- Figura 3-7:** Distribuição dos pares OO, OS e OC do DMSO. C está representando o grupo metílico.....42
- Figura 3-8:** Distribuição radial entre pares de átomos da água.....44
- Figura 3-9:** Distribuição radial dos pares de átomos O_DH, O_DO_A e SH das moléculas de DMSO e de água.....46

Figura 3-10: Distribuição radial entre os pares de átomos SO_A , CH e CO_A das moléculas de DMSO e de água.....	.47
Figura 3-11: Estrutura provável das moléculas que se ligam ao DMSO por pontes de hidrogênio. As distâncias S-H(<i>a</i>) e S-H(<i>b</i>) são, aproximadamente, 2.8 e 4.4 Å (Figura 3-9) e S- O_A é aproximadamente 3.7 Å (Figura 3-10).	49
Figura 3-12: Distribuição de pontes de hidrogênio. Painel (<i>a</i>): fração de moléculas de DMSO que formam pontes de H com cada molécula de água; painel (<i>b</i>): fração de moléculas de água ligadas a outras moléculas de água; painel (<i>c</i>): fração de moléculas de água ligadas a uma molécula de DMSO; painel (<i>d</i>): fração de moléculas de água ligadas a outras moléculas de água que participam da ligação de hidrogênio fornecendo o oxigênio.....	50
Figura 3-12*: Distribuição de pontes de hidrogênio. Painel (<i>a</i>): fração de moléculas de DMSO que formam pontes de H com cada molécula de água; painel (<i>b</i>): fração de moléculas de água ligadas a outras moléculas de água; painel (<i>c</i>): fração de moléculas de água ligadas a uma molécula de DMSO; painel (<i>d</i>): fração de moléculas de água ligadas a outras moléculas de água que participam da ligação de hidrogênio fornecendo o oxigênio.....	51
Figura 3-13: Arranjo entre moléculas de água e DMSO nas misturas concentradas em DMSO. As distâncias $O_D O_D$, SS e SC são, aproximadamente, 4.3 Å (Figura 3-7), 5.5 Å e 6.2 Å (Figura 3-6).....	53
Figura 3-14: Coeficientes de difusão calculados e experimentais nas diferentes concentrações.....	54
Figura 3-15: Relaxação de dipolos do DMSO, da água e da água em tempos muito pequenos (painel inferior direito)	56
Figura 3-16: Tempos de relaxação calculados para água e DMSO e experimentais da água em diferentes concentrações.....	58
Figura 3-17: Espectro de frequência das correlações temporais de dipolo da água nas misturas com diferentes concentrações. Para melhor visualização, o espectro foi multiplicado pela fração molar da água na mistura.	61
Figura 4-1: Distribuição dos sítios do metanol e da água ao redor dos solutos. Nos painéis referentes ao metanol, as linhas tracejadas correspondem ao CH_3 , as sólidas ao oxigênio e a pontilhada ao hidrogênio. Nos painéis da água, as linhas sólidas correspondem ao oxigênio e as pontilhadas ao hidrogênio. Os painéis da esquerda correspondem aos sítios negativos dos solutos e os da direita aos positivos. Os painéis superiores são dos solutos pequenos e os inferiores dos solutos grandes.....	70

Figura 4-2: Evolução temporal das disposições dos sítios dos dois solventes ao redor do sítio negativo do soluto grande.....73

Figura 4-3: Evolução temporal das disposições dos sítios dos dois solventes ao redor do sítio positivo do soluto grande.....74

Figura 4-4: Evolução temporal das disposições dos sítios dos dois solventes ao redor do sítio negativo do soluto pequeno.....76

Figura 4-5: Evolução temporal das disposições dos sítios dos dois solventes ao redor do sítio positivo do soluto pequeno.....77

Lista de Tabelas

Tabela 3-1: Parâmetros do potencial SPC/E para a água ^[35]	31
Tabela 3-2: Parâmetros do potencial P2 para o DMSO ^[9]	31
Tabela 3-3: Energia potencial média calculada (U) para cada mistura e suas respectivas energias internas experimentais ($U_{mist.}$) obtidos a partir de entalpias de vaporização de mistura ^[38,39]	36
Tabela 4-1: Parâmetros do potencial H1 para o metanol ^[56]	67
Tabela 4-2: Parâmetros do potencial TIP4P para a água ^[55]	68
Tabela 4-3: Parâmetros dos sítios dos solutos ^[16]	68

Capítulo 1

Introdução

Líquidos se diferenciam dos gases principalmente pela importância do processo de colisão e pelas correlações de curto alcance e dos sólidos pela falta de ordem a longo alcance. Devido à falta dessas características que possibilitam o uso de aproximações para simplificar a modelagem teórica de gases e sólidos, como os modelos idealizados de gases perfeitos ou sólidos harmônicos, teorias para os líquidos são muito mais complicadas. Tratar líquidos como um estado intermediário entre gases e sólidos foi uma alternativa utilizada enquanto o uso de computadores não havia sido planejado, mas, de qualquer forma, havia uma tendência a sobrestimar as características da fase (sólido ou gás) da qual se empregou impropriamente os conceitos teóricos.

Um avanço na teoria dos líquidos^[1] foi sua representação por esferas interagindo aos pares. O mais simples desses modelos é o sistema de esferas rígidas, cujo potencial de pares é dado por:

$$\begin{aligned} v(r) &= \infty, & \text{se } r < d \\ v(r) &= 0, & \text{se } r \geq d \end{aligned} \tag{1.1}$$

onde d é o diâmetro da esfera. Esse modelo não é capaz de representar uma transição de fases devido à ausência de forças atrativas, um problema que foi contornado com a inclusão de um poço de potencial quadrado, tal que:

$$\begin{aligned}
v(r) &= \infty, & \text{se } r < d \\
v(r) &= -\varepsilon, & \text{se } d \leq r < \gamma d \\
v(r) &= 0, & \text{se } \gamma d \leq r
\end{aligned}
\tag{1.2}$$

onde, tipicamente, γ é aproximadamente 1,5. Uma representação mais realística de líquidos atômicos ou compostos por moléculas quase esféricas (como CH_4) foi conseguida com a descrição do potencial incluindo termos a longas distâncias que levam em consideração as interações de dispersão de multipolos entre os momentos elétricos instantâneos em um átomo e os induzidos em outro (que são contribuições atrativas ao potencial) e interações de curto alcance restritas à condição que o potencial deve divergir para valores de r menores que um valor específico do sistema considerado. Um potencial que incorpora estes dois casos limites ($v(r) \rightarrow 0$ e $v(r) \rightarrow \infty$) em uma função potencial simples é o potencial 6-12 de Lennard-Jones. A descrição através de potencial de pares de interações entre moléculas envolve, além da separação entre elas, uma função das orientações moleculares relativas. Uma maneira simples de incorporar as orientações moleculares consiste em sobrepor interações dipolo-dipolo das moléculas a um potencial esfericamente simétrico, como é o caso do potencial de Stockmayer, no qual o termo esfericamente simétrico é o potencial de Lennard-Jones. A principal limitação desses modelos não eletrostáticos de potencial simétrico na representação de líquidos reais é o fato de eles ignorarem fatores geométricos das moléculas de líquidos, o que introduz, dentre outros fatores, interações intermoleculares anisotrópicas. Do ponto de vista dinâmico, a principal deficiência daqueles modelos consiste de uma descrição pouco adequada do acoplamento entre graus de liberdade rotacionais e translacionais das moléculas e se caracteriza principalmente pela ausência de processos dinâmicos de frequências mais elevadas que aquelas típicas do regime de difusão rotacional (por exemplo, movimentos libracionais).

Nas últimas décadas, com a possibilidade do uso de computadores cada vez mais rápidos, a simulação computacional tem desempenhado um papel singular no estudo de sistemas microscópicos através da utilização de modelos mais realistas do que aqueles capazes de serem abordados por métodos exclusivamente teóricos. A Dinâmica Molecular (*DM*) é um dos métodos computacionais mais eficientes, principalmente para a determinação de propriedades dinâmicas. *DM* estuda a evolução temporal das

configurações dos constituintes do sistema e, a partir das seqüências de posições geradas, são determinadas as propriedades do sistema.

Neste método, partículas interagentes inicialmente dispostas em uma determinada configuração movimentam-se sob a influência de potenciais intermoleculares. As trajetórias dessas partículas são acompanhadas através da resolução de equações de movimento clássicas. As propriedades de equilíbrio do sistema em estudo são determinadas a partir de médias temporais sobre um intervalo de tempo suficientemente grande (aproximadamente de 10^{-10} a 10^{-11} segundos de tempo real)^[2].

Líquidos simples vêm sendo estudados por *DM* com sucesso nas últimas décadas. Alder e Wainwright^[3,4] aplicaram o método pela primeira vez na década de 50 em sistemas de partículas rígidas onde o potencial de interação era descontínuo. Na década de 60, Rahman^[5,6] descreveu uma extensão do método da *DM* para o caso onde o potencial de interação entre as partículas era contínuo (neste caso, o potencial 6-12 de Lennard-Jones), o que possibilitou a aplicação do método no estudo de sistemas cada vez mais complexos, como metais líquidos, sais fundidos e líquidos moleculares de muitos tipos.

Líquidos moleculares apresentam desvios muito grandes do comportamento observado nos líquidos simples. As propriedades estruturais e dinâmicas de líquidos moleculares estão fortemente relacionadas à natureza molecular desses líquidos. Levar em consideração a geometria das moléculas permite uma descrição muito mais detalhada do sistema em estudo, e, apesar de requerer um gasto computacional considerável, atualmente é um procedimento comum em técnicas computacionais. Embora as simulações inevitavelmente forneçam só modelos incompletos da vizinhança real da fase condensada, elas podem auxiliar consideravelmente a apreciação dos detalhes do sistema a nível molecular e provêm um teste crítico das teorias analíticas^[7].

Através de resultados da *DM* é possível verificar o comportamento das partículas do sistema em condições que ainda não podem ser comparadas por medidas instrumentais, já que as posições e velocidades exatas de cada partícula do líquido ao longo do tempo podem ser obtidas por este método. Por outro lado, quando algum resultado experimental é disponível, como é o caso da função de distribuição de pares obtida por difração de raio-X ou de nêutrons, é possível testar a técnica de simulação e os modelos e potenciais empregados.

A *DM* tem sido empregada no estudo de uma ampla variedade de propriedades de sistemas líquidos, como as propriedades termodinâmicas, estruturais, espectroscópicas, de transporte, estruturas de solvatação e agregações intermoleculares. Os sistemas em questão vão desde sistemas mais simples, como os de líquidos puros, a sistemas muito mais complexos, como misturas, soluções iônicas e comportamentos próximos às transições de fase ou interfaces (líquido-líquido, líquido-gás, líquido-sólido).

Uma classe de líquidos especialmente importante em sistemas químicos e biológicos são os associativos^[8], cujas propriedades específicas provêm de duas características das interações através de pontes de hidrogênio. Uma delas é a força dessas interações que é muito maior que as das outras interações eletrostáticas intermoleculares. A outra é o fato que os átomos de hidrogênios são os mais leves e, conseqüentemente, a dinâmica associada às pontes de hidrogênio tem consideráveis componentes de alta frequência. A leveza do átomo de hidrogênio também traz como consequência que os graus de liberdade rotacionais envolvendo movimentos do hidrogênio exibem efeitos quânticos não negligenciáveis, mesmo à temperatura ambiente. A existência das fortes interações eletrostáticas em direções predominantes dificulta a modelagem desses sistemas principalmente por negligenciar os efeitos de polarização eletrônica que dão origem às interações de muitos corpos. Dessa forma, por exemplo, os efeitos provocados pela presença de dipolos induzidos não são descritos por potenciais de pares. Alguns modelos de potenciais mais elaborados não chegam a incluir explicitamente as forças de polarização de muitos corpos, mas incorporam seus efeitos em sua parametrização (é o caso do modelo SPC/E da água). Uma segunda dificuldade na simulação de líquidos associativos provém das interações Coulômbicas de longo alcance que interferem no cálculo das correlações espaciais de simetria dipolar e das correlações de dipolos coletivos, bem como nas propriedades das soluções iônicas.

Nos últimos anos o grupo tem se dedicado ao estudo de líquidos associativos e misturas, abordando principalmente questões relacionadas às propriedades dielétricas e a dinâmica de solvatação (que terá maior enfoque à frente).

O Capítulo 2 apresenta a metodologia utilizada na técnica da Dinâmica Molecular, onde estão descritos os fundamentos dos algoritmos empregados na simulação e como foram determinadas as propriedades físico-químicas.

O principal objetivo deste trabalho tem sido enfatizar o comportamento peculiar de algumas misturas de líquidos associativos onde um deles é aprótico. Dimetil-sulfóxido [(CH₃)₂SO; DMSO] é um importante solvente industrial e vem sendo largamente utilizado como crioprotetor em processos bioquímicos e como transportador de drogas através de membranas. A maioria de suas propriedades estão estreitamente relacionadas às aquelas em soluções aquosas. Propriedades físico-químicas de excesso de misturas água-DMSO apresentam acentuados desvios da idealidade, sendo os mais pronunciados por volta de 30 a 40% de DMSO^[9]. Tal comportamento fortemente não ideal da mistura tem sido atribuído à formação de complexos 2água:1DMSO^[10], onde duas moléculas de água estariam ligadas através de pontes de hidrogênio ao oxigênio do DMSO.

Nos últimos anos, DMSO e sistemas formados pela mistura de água e DMSO têm sido investigados por uma grande variedade de técnicas experimentais que têm revelado um caráter estruturador das moléculas de DMSO sobre as moléculas de água nas misturas^[11,12]. De forma contrária, há informações de que o DMSO promove uma “quebra” da estrutura da água na mistura^[13,14]. No capítulo 3 apresentamos nossos principais resultados neste problema específico.

A segunda parte deste trabalho (capítulo 4) é uma continuidade dos trabalhos iniciados por Skaf e Ladanyi^[15,16] na tentativa de elucidar o mecanismo da reorientação das moléculas dos solventes após uma súbita troca de cargas em dipolos usados como prova em uma mistura de água e metanol, dois líquidos altamente polares cuja mistura exibe propriedades macroscópicas bastante conhecidas. Partindo de resultados daqueles autores sobre propriedades estáticas, os resultados aqui apresentados são decorrentes de estudos sobre a dinâmica de solvatação de uma mistura equimolar.

Capítulo 2

Metodologia

A seguir serão apresentadas algumas das técnicas computacionais empregadas no método da Dinâmica Molecular para gerar as configurações das moléculas ao longo do tempo. Estão descritos os métodos empregados na movimentação das partículas, na manutenção das geometrias moleculares, no cálculo das forças exercidas sobre cada partícula devido às interações intermoleculares, além da metodologia utilizada para calcular propriedades estruturais, termodinâmicas, dinâmicas e espectroscópicas através da utilização daquelas configurações citadas.

2-1) Fundamentos da Dinâmica Molecular

Para que o sistema em estudo seja bem representado classicamente é necessário que ele esteja em estados nos quais os efeitos quânticos possam ser desprezados, ou seja, estados nos quais as energias e as massas consideradas são muito maiores que as envolvidas em efeitos nos quais as energias são transferidas em quantidades discretas e não contínuas. Por exemplo, sistemas atômicos podem ser tratados como clássicos quando o comprimento térmico de de Broglie, definido por:

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

for muito menor que a distância média entre as partículas ($\sim \rho^{-1/3}$), onde m é a massa do átomo e ρ a densidade numérica da substância. Sistemas moleculares exigem ainda que a energia considerada seja muito menor que a energia específica das vibrações intermoleculares, isto é, que KT seja muito menor que $h\nu$ (onde h é a constante de Planck e ν a frequência de vibração harmônica). Desta maneira, movimentos com alta frequência não são propriamente descritos por equações de movimento clássicas e requerem a inclusão de um formalismo quântico ao modelo.

Caso a literatura não forneça um modelo potencial adequado para o sistema em estudo, é necessário que se esse modelo seja construído e aperfeiçoado. Esses modelos normalmente atribuem cargas e distâncias a sítios que representarão átomos ou grupos de átomos constituintes das moléculas. Muitas vezes estes parâmetros são obtidos pela mecânica quântica, através de cálculos *ab initio* e, usando MD, são variados de maneira a representarem adequadamente as interações entre os constituintes e fornecerem os resultados da maneira mais realista possível. Em geral, neste procedimento os parâmetros são ajustados objetivando reproduzir algumas das propriedades, que, comumente, são a entalpia de vaporização e a densidade em ensembles NpT . Estas propriedades representam os extremos dos reflexos das forças atrativas e repulsivas resultantes das cargas atribuídas aos sítios de interação. A entalpia de vaporização está diretamente associada às forças

coesivas entre as moléculas e, do lado oposto, a densidade é consequência das forças repulsivas que delimitam o espaçamento mínimo necessário para o empacotamento das moléculas. Para muitos sistemas, outras propriedades calculadas empregando modelos parametrizados dessa forma são bem reproduzidas, mas é difícil um modelo que não provoque um gasto computacional excessivo reproduzir todas as classes de propriedades.

Se as propriedades do líquido de interesse estiverem relacionadas às de superfície, um sistema pequeno de partículas talvez seja suficiente para que suas propriedades sejam descritas. Entretanto, se o interesse estiver voltado para propriedades do corpo do líquido, um número de partículas muito maior (aproximadamente da ordem do número de Avogadro) será necessário. A utilização de um número muito grande de partículas é inviável, visto que o tempo gasto no cálculo das forças de interação dentro do sistema se torna muito grande (relacionando à velocidade de processamento dos computadores) e também devido à capacidade de armazenamento de dados ainda ser restritiva.

Um recurso disponível quando se deseja descrever um sistema muito grande é a utilização de uma amostra constituída por um número menor de partículas (da ordem de 10^2 - 10^3), chamada de célula de simulação. Réplicas idênticas dessa célula são consideradas como estando dispostas ao redor da célula principal, formando um sistema que tenda ao limite termodinâmico (com N e V tendendo a infinito mas onde N/V seja uma constante), onde as partículas se movimentam de maneira idêntica à movimentação na célula principal. O movimento de uma partícula agora não fica limitado pelas paredes da célula, através da utilização de condições periódicas de contorno^[17].

Esse procedimento deve ser acompanhado por uma prescrição de como as interações entre as imagens das partículas pertencentes a diferentes réplicas periódicas devem ser manipuladas^[18]. Se as forças envolvidas forem de curto alcance, podem ser aplicadas as convenções do *raio de corte esférico* ou a da *imagem mínima*. Quando as forças de interação entre as partículas decaem vagarosamente com a distância, como nas interações Coulômbicas, pode-se substituir a força de interação simples entre duas partículas na célula de simulação por uma força efetiva (método da soma infinita) obtida somando-se as interações entre todas as imagens periódicas dessas partículas. Uma técnicas bem estabelecidas para isso é a soma de Ewald^[2,17,18] (descrita adiante).

Mesmo assim ainda existem outras restrições quanto ao uso de uma célula de simulação pequena, já que é necessário um número mínimo de partículas diferente para cada propriedade calculada. Por exemplo, só podem ser estudadas propriedades físicas que dependam do cálculo de flutuações espaciais com comprimento de onda menor que o tamanho do lado da célula. Isto torna muito complicado o estudo de fenômenos críticos via simulação computacional. Propriedades que estão relacionadas a flutuações de uma variável microscópica, tal como o calor específico e outras propriedades termodinâmicas, têm seus valores determinados com uma precisão não muito alta. Além disso, por restrições computacionais, a simulação não é um meio viável de estudar processos que relaxam muito vagarosamente, já que nestes casos o número de etapas de cálculo necessário seria muito grande. O número mínimo de partículas que devem ser utilizadas na simulação pode ser determinado verificando a variação de uma propriedade do sistema que se deseja calcular em função do número de partículas do sistema. Um número suficiente de partículas estará determinado quando a partir dele a função for aproximadamente inalterada, ou seja, quando as propriedades calculadas forem independentes do tamanho do sistema.

Durante a simulação, alguns parâmetros macroscópicos podem ser mantidos constantes em conjuntos como NpT , NVT , NVE ou μVT (este último, grand-canônico, é usado quando o sistema não é homogêneo), onde N é o número de partículas no sistema, p é a pressão, V é o volume, T é a temperatura e μ é o potencial químico da substância. Cada um desses conjuntos de parâmetros caracterizam *ensembles* diferentes e definem uma equação de estado para o sistema, de modo a permitir que diferentes funções termodinâmicas possam ser mais convenientemente calculadas em um ou outro *ensemble*. Um *ensemble* é um grande conjunto de réplicas de um sistema de interesse que diferem entre si nas atribuições das coordenadas e do momento às partículas. Assim, cada réplica ocupa uma região do espaço de fases. Se o sistema for *ergódico* (isto é, depois de um tempo suficientemente grande cada réplica do sistema tiver passado por todas as regiões do espaço das fases onde a densidade de probabilidade não é nula), a média temporal, da qual as funções termodinâmicas são definidas, pode ser mais convenientemente, segundo Gibbs, substituída por médias de *ensemble*.

Equações de movimento diferentes geram sucessões de estados de acordo com *ensembles* diferentes. As equações de movimento de Newton, especificamente, geram

estados com energias constantes e, se o sistema em estudo estiver livre de qualquer campo externo, as equações de Newton podem ser aplicadas de maneira muito simples para a obtenção das trajetórias determinadas por estados do *ensemble* microcanônico (*NVE*).

O método da DM requer uma especificação das posições e orientações moleculares e também das velocidades iniciais, incluindo as velocidades angulares no caso de sistemas moleculares. As velocidades iniciais podem ser estabelecidas de diversas maneiras, por exemplo, pode-se usar uma distribuição de Boltzmann^[17], onde a energia cinética do sistema é determinada pela temperatura especificada, restringindo os valores das velocidades atribuídos àquelas distribuições onde haja uma resultante nula para a quantidade de movimento em todas as direções, caso contrário a caixa de simulação se deslocaria.

O próximo passo é definir a configuração inicial do sistema, que deve convergir o mais rapidamente possível para as estruturas e velocidades características de um líquido. A configuração inicial poderia ser construída a partir da distribuição aleatória das partículas na célula (ou caixa) de simulação. Isto, entretanto, poderia resultar em sobreposição das moléculas, e, conseqüentemente, em forças de interação intermoleculares muito grandes, o que poderia dificultar a solução das equações de movimento. As posições iniciais das partículas na caixa de simulação normalmente são organizadas de acordo com a disposição que as partículas ocupam em redes cristalinas. É muito conveniente adotar uma rede cúbica de face centrada (FCC), embora qualquer tipo de rede adequada pudesse ser usada. Dessa forma é possível distribuir $N=4 \cdot M^3$ partículas na caixa ($M=1,2,3$, etc.). O tamanho do lado da caixa (L) é determinado pela densidade experimental do líquido. Assim, se ρ^* é definida como a densidade reduzida, ρ a densidade numérica e V o volume da caixa, o tamanho (L) da caixa pode ser determinado por:

$$\rho^* = \rho \sigma^3 = \frac{N}{V} \sigma^3 = \frac{N}{L^3} \sigma^3 \quad (2.2)$$

onde σ é uma medida da molécula, como, por exemplo, seu diâmetro ou comprimento de uma ligação.

No decorrer da simulação a estrutura cristalina dará lugar à estrutura típica dos líquidos. Este período no qual o sistema converge a partir da configuração sólida é denominado de equilibração ou termalização e deve ser monitorado até o desaparecimento da configuração inicial. Nesta etapa, a temperatura é escalonada a cada passo, como se o sistema estivesse imerso em um banho térmico à temperatura constante.

A obtenção de resultados confiáveis depende de cálculos feitos a partir de sistemas em equilíbrio. Para se certificar que o sistema esteja equilibrado pode-se, por exemplo, acompanhar os valores da energia e da pressão no decorrer da simulação. O escalonamento de temperatura só deve parar quando os valores dessas quantidades passarem a oscilar em torno de valores médios. Pode-se também acompanhar a “fusão” da estrutura cristalina através do cálculo de parâmetros de ordem convenientemente definidos. Nos líquidos as partículas só apresentam alguma regularidade nas posições em distâncias curtas e, desta forma, pode-se dizer que o sistema atingiu o equilíbrio quando o valor do parâmetro de ordem oscilar ao redor de zero.

Estabelecidas as condições iniciais, o próximo passo é determinar as posições e velocidades nas etapas subsequentes. Isso pode ser feito através da resolução das equações diferenciais de movimento que governam o sistema sob condições estabelecidas pelo potencial de interação definido no modelo. Se o sistema estiver isolado, a hamiltoniana que define o sistema:

$$H_N(r^N, p^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |p_i|^2 + V_N(r^N) \quad (2.3)$$

é uma constante de movimento, ou seja, a soma da energia potencial e cinética do sistema é uma constante, e nestes casos, dadas as posições (r) e as velocidades (ou momento p) iniciais das partículas é possível obter as coordenadas das partículas em qualquer tempo através da resolução das equações de movimento de Newton:

$$0 = m\ddot{r}_i + \nabla_i V_N(r^N) \quad (2.4)$$

que são equações diferenciais de segunda ordem acopladas, onde N é o número de partículas do sistema. A solução desse conjunto de equações é convenientemente obtida por métodos de diferenças finitas. Existem diversos métodos, uns melhores que outros, para cada classe de sistemas e deve-se então determinar o método de integração mais apropriado para resolver essas equações diferenciais.

2-2) Movimentação das partículas

2-2.1) O algoritmo *leap-frog*

Um método muito utilizado para integrar as equações diferenciais de movimento é uma modificação do algoritmo de Verlet, chamada *leap-frog*^[19], que tem as mesmas propriedades que o método de Verlet e uma precisão maior. No método de Verlet, se a posição do centro de massa da molécula i no tempo t é $r_i(t)$, as posições nos tempos $(t \pm h)$ são dados por uma expansão de Taylor ao redor de $r_i(t)$:

$$r_i(t+h) = r_i(t) + h\dot{r}_i(t) + \frac{h^2}{2!}\ddot{r}_i(t) + \frac{h^3}{3!}\dddot{r}_i(t) + \mathcal{O}(h^4) \quad (2.5)$$

$$r_i(t-h) = r_i(t) - h\dot{r}_i(t) + \frac{h^2}{2!}\ddot{r}_i(t) - \frac{h^3}{3!}\dddot{r}_i(t) + \mathcal{O}(h^4) \quad (2.6)$$

Uma aproximação para o valor de h pode ser obtida como um valor menor que a metade do tempo de colisão entre as partículas. A determinação do valor a ser usado deve ser feita de acordo com o critério de conservação de energia. Dessa maneira ele é melhor determinado empiricamente através da verificação da flutuação da energia em diferentes rodadas de produção onde são usados valores diferentes de h .

Somando as duas equações, lembrando que a força nos sistemas conservativos (cujo potencial interno é independente das velocidades e do tempo) é uma função somente das coordenadas:

$$\ddot{r}_i(t) = \frac{F_i(t)}{m} \quad (2.7)$$

onde $F_i(t)$ é a resultante das forças agindo na molécula no instante t , obtém-se:

$$r_i(t+h) \cong -r_i(t-h) + 2r_i(t) + \frac{h^2}{m} F_i(t) \quad (2.8)$$

Apesar de a velocidade não aparecer explicitamente nas equações que determinam as trajetórias seu valor precisa ser conhecido no cálculo da energia cinética. Uma estimativa da velocidade das partículas pode ser obtida se subtrairmos a equação (2.6) da (2.6):

$$\dot{r}_i(t) \cong \frac{1}{2h} [r_i(t+h) - r_i(t-h)] \quad (2.9)$$

É necessária memória suficiente para armazenar 9N variáveis correspondentes às posição, velocidade e aceleração definidas em três dimensões. Para iniciar o algoritmo são necessários valores de posições e velocidades em duas etapas consecutivas. Normalmente as posições e velocidades iniciais são atribuídas de acordo com uma distribuição especificada e não se conhecem as posições e velocidades em instantes imediatamente inferiores ou superiores, mas, se são conhecidos x e v no instante t , o valor de x no instante $(t+h)$ pode ser obtido através da equação:

$$x(t+h) = x(t) + hv(t) + \frac{1}{2} h^2 f(t) \quad (2.10)$$

onde $f(t)$ é a força agindo sobre a partícula (se a massa for unitária).

Na aproximação *leap-frog* o algoritmo de Verlet foi reformulado e se calcula a velocidade explicitamente, aumentando a precisão numérica obtida com a aproximação do método de Verlet, que é da ordem de h^2 .

As velocidades são calculadas na metade do intervalo de tempo ($h/2$). Assim:

$$v\left(t + \frac{1}{2}h\right) = v\left(t - \frac{1}{2}h\right) + h.a(t) \quad (2.11)$$

$$r(t+h) = r(t) + hv\left(t + \frac{1}{2}h\right) \quad (2.12)$$

No tempo t , a velocidade é calculada por:

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[v\left(t - \frac{1}{2}h\right) + v\left(t + \frac{1}{2}h\right) \right] \quad (2.13)$$

Existem métodos muito precisos que, entretanto, requerem um armazenamento de memória maior (é o caso do método preditor-corretor de Gear). Uma revisão comparativa desses métodos é dada por Berendsen e van Gunsteren^[20].

2-2.2) Método de vínculos e *SHAKE*

Em modelos rígidos, cada sítio da molécula participa separadamente do cálculo das forças e são mantidos juntos por ligações intramoleculares de comprimento fixo, o que pode ser admitido sem levar em consideração as vibrações devido ao intervalo de tempo usado em cada etapa de simulação ser muito maior que a escala de tempo de vibração das ligações.

Para manter a geometria das moléculas é usado um de dois métodos. Um método convencional para a solução de equações de movimento envolve a separação de

coordenadas esféricas internas daquelas do centro de massa. Nas equações utilizadas neste método, o seno de um ângulo aparece como denominador de alguns termos, que divergem caso esse ângulo tenda a ter valor zero. Para resolver esse problema, uma solução proposta por Evans^[21] foi a utilização de *quatêrnions*, que são conjuntos de quatro quantidades escalares que representam a orientação da molécula, onde o quarto valor é uma variável redundante, utilizada somente para definir uma equação algébrica juntamente com as três primeiras. O uso de quatro variáveis independentes ao invés de três possibilita escrever equações de movimento livres de singularidades.

O segundo método é o *método de vínculos*, do qual uma aproximação muito conveniente para moléculas grandes é o *SHAKE*^[22]. Neste método as equações de movimento são resolvidas usando coordenadas cartesianas sem a necessidade de se considerar coordenadas internas, deixando a estrutura do programa muito semelhante à requerida para sistemas atômicos, e onde não há a possibilidade de divergências. Neste método, as equações de movimento dos sítios (como a equação 2.7) são descritas inserindo-se nelas termos de força que agem de maneira a preservar o comprimento das ligações de interesse entre os sítios^[2]. Assim, a equação de movimento do átomo i de uma molécula com n sítios pode ser da forma:

$$m_i \ddot{r}_i = F_i(t) + \sum_{j \neq i}^n \gamma_{ij}(t) \quad (2.14)$$

onde o termo γ_{ij} é a força de vínculo que mantém rígida a ligação entre os sítios i e j . Estas forças de vínculo têm suas direções paralelas às direções das ligações, isto é:

$$\gamma_{ij}(t) = \lambda_{ij}(t) r_{ij}(t) \quad i \neq j \quad (2.15)$$

onde λ_{ij} é uma quantidade escalar dependente do tempo (multiplicadores indeterminados de Lagrange). Segue da lei de ação e reação que

$$\gamma_{ji}(t) = \lambda_{ji}(t) r_{ji}(t) \quad (2.16)$$

$$\gamma_{ji}(t) = -\gamma_{ij}(t)$$

e então

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \quad (2.17)$$

Quando a equação (2.14) é ajustada a equações como a equação (2.8) para cada sítio e as distâncias entre os sítios são sujeitas a restrições equivalentes a:

$$|r_{ij}(t+h)|^2 = l^2 \quad (2.18)$$

onde l é o comprimento da ligação entre os sítios i e j , é obtido um conjunto com número de equações simultâneas igual ao número de multiplicadores indeterminados. Esse conjunto de equações é facilmente resolvido usando métodos iterativos.

O uso dos quatêrnions é mais conveniente quando a molécula em estudo é planar ou quando o centro das cargas não possui massa, porque as forças que mantêm a geometria da molécula no método das restrições podem causar distorção nessas estruturas. Os métodos de restrições, entretanto, são mais estáveis para moléculas rígidas permitindo um tempo de cálculo maior dentro da mesma precisão considerada^[23].

2-3) Cálculo das Forças

2-3.1) Soma de Ewald

O potencial de interação entre dois sítios distintos i e j de um par de moléculas é calculado pela soma de um termo correspondente ao potencial de curto alcance que converge rapidamente e um termo correspondendo às interações Coulômbicas que convergem vagarosamente.

$$V_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.19)$$

Entretanto, os sistemas são constituídos a partir de réplicas periódicas, o que sugeriu a Ewald que o termo correspondente às interações de longo alcance poderia convergir rapidamente no espaço recíproco, ou seja, que a energia potencial da interação de uma partícula com outra e suas imagens poderia ser calculada através de uma transformada de Fourier.

Por exemplo, em sistemas iônicos, como na Figura 2-1, o íon 1 interage com 2, 2a, 2b e todas as outras imagens do íon 2^[17]. A energia potencial de interação entre as cargas z é dada por:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j \left| r_{ij} + \mathbf{n} \right|^{-1} \right) \quad (2.20)$$

A soma sobre \mathbf{n} é sobre todas as células cúbicas, $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$, excluindo a $i=j$ quando $L = 0$. À medida que os termos vão sendo adicionados, o sistema vai se aproximando de um sistema infinito de maneira grosseiramente esférica, como na Figura 2-2.

Equações resultantes da utilização de transformadas de Fourier sobre alguns sistemas (iônicos e dipolos) podem ser encontrados na referência [17]. Outras referências são fornecidas neste trabalho para utilização do método em outros problemas específicos. Hansen^[18] apresenta resultados matemáticos da soma de Ewald quando o potencial eletrostático pode ser obtido da equação de Poisson.

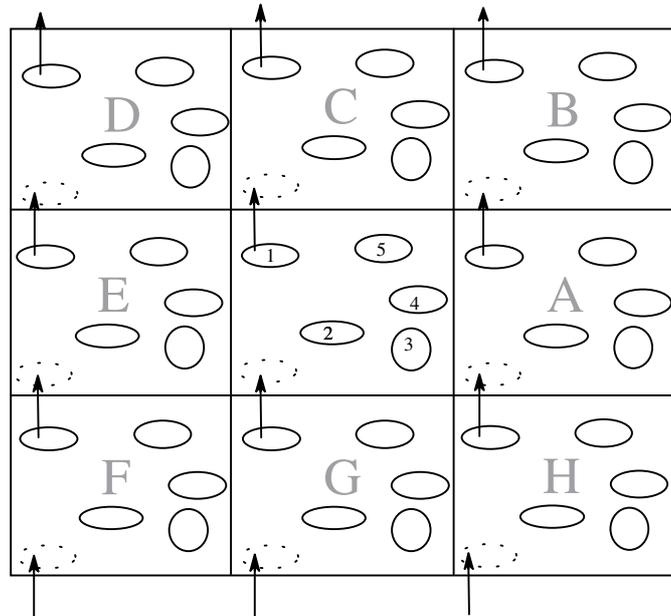


Figura 2-1: Sistema periódico em representação bidimensional. As partículas podem entrar ou sair de cada caixa atravessando qualquer um dos quatro lados da caixa. No sistema tridimensional, as partículas podem cruzar qualquer uma das seis faces do cubo.

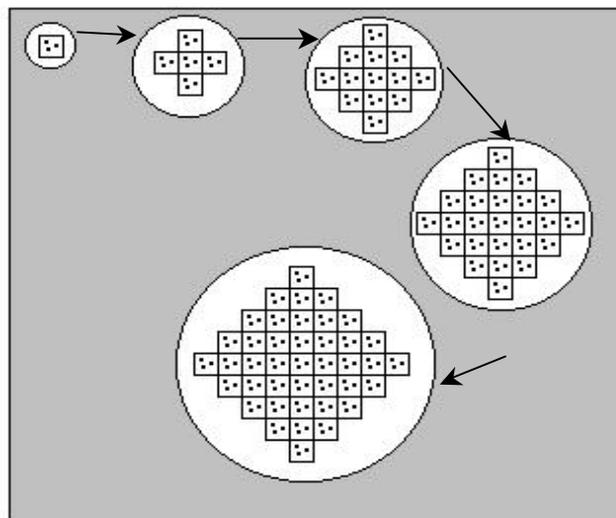


Figura 2-2: Representação bidimensional das esferas construídas a partir das caixas de simulação (para um sistema constituído de 3 partículas). A área cinza representa o dielétrico externo contínuo de permissividade relativa ϵ_e .

2-4) Determinação de Propriedades Físico-Químicas

2-4.1) Funções Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas básicas de um sistema modelado podem ser calculadas como médias em qualquer ensemble conveniente. A seguir será mostrado como são calculadas algumas destas propriedades. A energia cinética (K), função exclusivamente do momento da partícula ($p_{i\alpha}$), é determinada por:

$$K = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} \quad (2.21)$$

onde m_i é a massa molecular e α varre as coordenadas do sistema (x, y, z). A energia potencial, visto que o sistema é conservativo, é uma função das coordenadas das moléculas juntamente com um conjunto de variáveis que especificam as orientações moleculares, e pode ser obtida somando as contribuições de todos os termos envolvidos na descrição do potencial (interações com campos externos, de pares, de três corpos, etc). No caso onde só são consideradas as interações de pares, a energia potencial é obtida por:

$$V = \sum_i \sum_{j>1} v(r_i, r_j) \quad (2.22)$$

onde $v(r_i, r_j)$ é o modelo potencial adotado para descrever o sistema (tal como a equação (2.19)). A energia interna é simplesmente a soma das energias cinética e potencial.

2-4.2) Propriedades Estruturais

2-4.2.1) - Função de distribuição de pares

A função de distribuição de pares, $g_{\alpha\beta}(r)$, fornece a probabilidade de encontrar uma partícula β em uma camada esférica de espessura dr a uma distância r da partícula α , cuja posição é considerada a origem, relativamente à probabilidade esperada em uma distribuição completamente aleatória na mesma densidade. Seguindo essa definição, alterações na densidade local nas imediações das moléculas induzem a valores de $g(r)$ diferentes de 1, valor para o qual tende a distribuição em valores grandes de r .

Através de resultados de coordenadas cartesianas obtidos em simulações, a função de distribuição pode ser calculada por:

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_i) \delta(r_j - r) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.23)$$

Na prática a faixa de valores de r é dividida em intervalos pequenos e se constrói um histograma para determinar o número de partículas que se encontram naquela faixa estreita de distância da partícula considerada como origem.

2-4.2.2) - Estrutura tetraédrica da água

A existência da estrutura tetraédrica da água é caracterizada pelas posições dos primeiro (r_1) e segundo (r_2) picos da distribuição $O_A O_A$ situados em 2.8 e 4.6 Å, que aproximadamente satisfazem a relação tetraédrica $r_2 = 2\sqrt{2/3}r_1$ [24] (veja Figura 3.8). A Figura 2.3 apresenta a disposição das moléculas de água em uma estrutura tetraédrica. O segundo pico da distribuição $O_A H$ corresponde às disposições relativas entre oxigênios e hidrogênios mais distantes da molécula central da figura e que não formam pontes de

hidrogênio. Como se pode observar na figura, para cada par de OH formando pontes de hidrogênio há vários pares de OH que não formam estas pontes, e, portanto, o segundo pico da distribuição O_AH é maior que o primeiro.

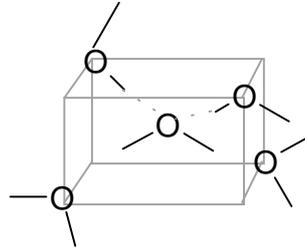


Figura 2-3: Estrutura tetraédrica das moléculas de água formada por associações por pontes de hidrogênio (linha tracejada) entre os átomos das moléculas.

2-4.3) Propriedades Dinâmicas

2-4.3.1) Determinação do coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão D pode ser calculado através da equação de Einstein:

$$D = \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{2dt} \quad (2.24)$$

onde $r(t)$ é a posição da partícula no instante t , $r(0)$ é sua posição inicial e d é a dimensão do sistema ($d=3$ nos sistemas aqui estudados). Para melhorar estatisticamente os resultados, podem ser considerados vários instantes iniciais para a partícula, sendo que as posições relativas são calculadas a partir das trajetórias subsequentes. Só a posição do centro de massa é armazenada para esses cálculos.

Um gráfico de $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ em função do tempo fornece uma curva da qual o coeficiente angular da melhor reta é seis vezes o valor do coeficiente de difusão.

2-4.3.2) Medidas experimentais que refletem as reorientações de dipolos^[25]

O objetivo deste ítem é relacionar a interação da radiação com a matéria às suas propriedades microscópicas.

As medidas espectroscópicas experimentais podem ser tomadas como um funcional da função de correlação entre dois pontos de alguma propriedade dinâmica coletiva do sistema. Essa correlação pode ser feita considerando qualquer vetor unitário de fácil manipulação das moléculas, tais como momento de dipolo, velocidade angular ou mesmo um vetor ao longo de uma ligação específica. O procedimento utilizado na derivação de uma função espectral em termos da transformada de Fourier de uma função de correlação temporal se inicia com uma expressão quanto-mecânica da teoria da perturbação^[26] para a probabilidade por unidade de tempo de uma transição entre estados e então, através de manipulações diretas, converte-se em uma transformada de Fourier. Por exemplo, para fluidos isotrópicos, a função espectral ($I(\omega)$) de uma absorção na região do infra-vermelho pode ser relacionada à função de correlação da densidade de dipolo total (M) de uma substância:

$$I(\omega) \leftrightarrow \int_0^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \frac{1}{2} \{ \langle M(0)M(t) \rangle \} \quad (2.25)$$

onde, neste caso, as transições são os decaimentos dos momentos de dipolo.

Em geral, deve-se considerar que o momento de dipolo seja aquele do sistema como um todo, ou seja, aquele devido às interações dos momentos de dipolos de todas as N moléculas que constituem o sistema. Então, na quantidade:

$$M(0).M(t) = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i(0) \right) \left(\sum_{j=1}^N \mu_j(t) \right) \quad (2.26)$$

há, em adição aos termos relacionados às moléculas individuais, termos cruzados da forma $[\mu_i(0).\mu_j(t)]$. Devido a estes termos cruzados, não se pode interpretar as correlações de dipolos coletivos em termos da orientação de um único dipolo quando a concentração de moléculas que têm momento de dipolo é grande. Isto, entretanto, pode ser feito se as moléculas que contêm dipolos estiverem em soluções diluídas onde o solvente não é polar, já que, neste caso, os termos cruzados podem ser negligenciados e a função de correlação pode ser interpretada em termos da orientação do momento de dipolo de uma única molécula:

$$\langle M(0).M(t) \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N \mu_j(0).\mu_j(t) \right\rangle = N \langle \mu(0).\mu(t) \rangle \quad (2.27)$$

Deve-se ressaltar, entretanto, que, em termos gerais, as observações experimentais tendem a ser influenciadas por mais que um processo dinâmico. Por exemplo, o espectro infra-vermelho é influenciado por relaxações orientacionais, vibracionais e por movimentações intermoleculares que não podem ser separados unicamente por considerações experimentais. Dessa forma, os resultados obtidos através de simulação computacional podem ser usados para aumentar a especificidade das informações que podem ser obtidas experimentalmente e, desta forma, justifica-se a determinação de espectros por simulação, ainda que aqui as funções de correlação sejam obtidas classicamente.

2-4.4) Propriedades Espectroscópicas - Obtendo espectros através de transformadas de Fourier das correlações de dipolos.

Espectros de frequências, como dito anteriormente, podem ser obtidos através de transformadas de Fourier de funções de correlação de pares. Essas funções, por sua vez, podem ser obtidas aplicando polinômios de Legendre à média da correlação temporal de dipolos de uma única molécula^[17,25].

$$C_l(t) = P_l(\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle) \quad (2.28)$$

onde l é a ordem do polinômio.

A transformada de $C_1(t)$ pode ser relacionada ao espectro infra-vermelho de uma única molécula e $C_2(t)$ ao espectro Raman^[27]. Entretanto, para que os resultados possam ser comparados a espectros reais, a função de correlação temporal deve ser obtida a partir da correlação de dipolos coletivos (a transformada da correlação temporal de uma única molécula pode fornecer, apesar disso, o comportamento aproximado do espectro devido a todas as moléculas presentes).

Estas funções de correlação temporal oscilam rapidamente em valores de frequência altos (pequenos valores de t) e o método de Filon^[28] é adequado por ser bastante preciso para fazer a transformada de Fourier de funções nestas condições.

A função $C(t)$ é separada em duas partes descritas por duas funções distintas:

$$C(t) = C_{af}(t) + C_{fit}(t) \quad (2.29)$$

onde $C_{af}(t)$ é a parte da função na região de alta frequência de $t = 0$ a $t = t_0$, onde t_0 é o tempo a partir do qual a curva pode ser fitada por uma função exponencial, descrita por $C_{fit}(t)$.

Dessa forma, a transformada $\hat{C}(w)$ é obtida através da soma de duas integrais:

$$\hat{C}(w) = \int_0^{t_0} C_{af}(t) \cos(wt) dt + \int_{t_0}^{\infty} C_{fit}(t) \cos(wt) dt \quad (2.30)$$

O segundo termo do somatório pode ser integrado analiticamente, já que $C_{fit}(t)$ pode ser fitado exponencialmente (e esse fit deve ser o melhor possível, de maneira que não intercepte a curva ao redor de t_0). O primeiro termo pode ser integrado aproximando $C_{af}(t)$ por um polinômio quadrático. O intervalo de tempo 0 a t_0 é dividido em $2n$ intervalos iguais:

$$t_0 = 2n\delta t \quad (2.31)$$

Se definirmos um ângulo θ :

$$\theta = \omega\delta t \quad (2.32)$$

podemos subtrair $C_{fit}(t)$ de $C(t)$ e então fazer transformada de $C_{fit}(t)$ (que apresenta características peculiares). Então:

$$\hat{C}_{af}(w) = 2\delta t [aC(t_0) \text{sen}(wt_0) + bC_p + dC_i] \quad (2.33)$$

onde:

$$a = \frac{1}{\theta^3} [\theta^2 + \theta \text{sen } \theta \cos \theta - 2 \text{sen}^2 \theta] \quad (2.34)$$

$$b = \frac{2}{\theta^3} [\theta(1 + \cos^2 \theta) - 2 \text{sen } \theta \cos \theta] \quad (2.35)$$

$$d = \frac{4}{\theta^3} [\text{sen } \theta - \theta \cos \theta] \quad (2.36)$$

C_p = soma das ordenadas pares da função $C_{af}(t)$, subtraindo metade do primeiro ($t=0$) e do último termo ($t = t_0$).

C_i = soma das ordenadas ímpares da função.

À transformada $\hat{C}_{af}(w)$ determinada é adicionada então a transformada analítica de $C_{fi}(t)$.

Capítulo 3

Identificando as estruturas formadas nas misturas DMSO-água

Propriedades estruturais, dinâmicas, termodinâmicas e espectroscópicas de misturas de DMSO e água varrendo toda a faixa de proporções entre os dois componentes são mostradas neste capítulo, a partir das quais se pode identificar as estruturas estáveis compostas por moléculas de ambos os líquidos que estão presentes nestas misturas. Uma destas estruturas não havia ainda sido determinada, apesar de resultados de difração de nêutrons e estudos prévios destas misturas através de *DM* apresentarem evidências claras da sua existência. Uma técnica espectroscópica é sugerida como uma maneira provável de confirmar experimentalmente a presença destas estruturas, principalmente em misturas com altas concentrações de DMSO.

3-1) Introdução

DMSO é um solvente aprótico altamente polar (com momento de dipolo estimado para a fase líquida de 4.3 D), com constante dielétrica de 46.4 a 25⁰C, que permanece no estado líquido de 18⁰C a 189⁰C^[29]. Estas propriedades o tornam um solvente peculiar: pode solubilizar compostos (orgânicos e inorgânicos) insolúveis na maioria dos outros líquidos; tem baixa toxicidade e, portanto, tem sido um solvente de extrema importância na indústria farmacêutica; além disso, DMSO por si só apresenta inúmeras propriedades farmacológicas, tais como efeitos bactericida e antisséptico. Uma outra vantagem em seu uso como solvente é que a velocidade das reações bimoleculares neste líquido são muito mais rápidas que em solventes polares próticos.

Suas propriedades como solvente estão estreitamente relacionadas à sua estrutura molecular e eletrônica. DMSO é uma molécula piramidal, com os cantos da pirâmide ocupados pelos átomos de carbono, oxigênio e enxofre. A ligação SO é melhor descrita como um híbrido de ressonância (Figura 3-1) entre uma ligação dupla semipolar (com momento de dipolo estimado de 3.0 D^[30]) e uma ligação dupla do tipo $(p \rightarrow d)_\pi$. Isto explica o alto valor do momento de dipolo da molécula e sua basicidade relativamente alta, embora o comprimento da ligação (1.48 Å) se aproxime do valor esperado para uma dupla ligação e o espectro infra-vermelho apresente frequências características de dupla ligação (1102 cm⁻¹).

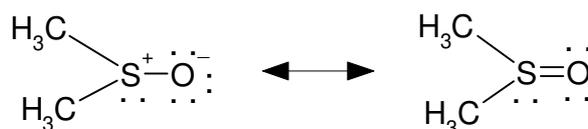


Figura 3-1: Formas canônicas do híbrido de ressonância que melhor representam a molécula de DMSO.

Skaf^[30] apresentou um estudo comparativo das propriedades dinâmicas, estruturais, termodinâmicas e dielétricas de cinco potenciais de interação rígidos e não polarizáveis citados na literatura para representar a molécula de DMSO. Seus resultados mostram que três deles (OPLS, VG e P2) representam melhor um maior número de propriedades, sem entretanto haver um entre estes que se destaque dos demais.

A carga negativa parcial localizada no átomo de oxigênio favorece a formação de pontes de hidrogênio com moléculas de água. DMSO e água estão fortemente associados em solução. O ponto de fusão de uma mistura na proporção de três partes de água e uma de DMSO é -70°C (explicando a utilização dessas misturas como agente crioprotetor), sendo que são 18.6 e 0°C para DMSO e água puros, respectivamente, refletindo as fortes interações entre os componentes quando misturados. Resultados cinéticos com misturas destes dois líquidos mostram que as interações entre eles são mais fortes que entre moléculas de água^[29], já que o DMSO é mais básico que a água por 1.5 ± 0.5 unidades de pK_b .

Inúmeros resultados experimentais, incluindo propriedades termodinâmicas, difusão, ressonância magnética nuclear e relaxação dielétrica, indicam a existência de associações entre duas moléculas de água e uma de DMSO [veja, por exemplo, a referência 31 e as referências nela citadas]. As interações entre estas substâncias em solução aparecem como desvios no comportamento ideal de misturas, como, por exemplo, nos valores experimentais de densidade e viscosidade nas diferentes concentrações medidos em 1961^[32] (Figura 3-2) onde os desvios da idealidade começam a ser notados quando a concentração de DMSO ultrapassa 30%.

Martin^[29] mencionou que uma molécula de DMSO se associa preferencialmente com duas moléculas de água, mas a estrutura de tais associações era duvidosa na data da publicação do trabalho (1975). Luzar^[33] citou em seu trabalho de 1989 que a natureza das interações entre as moléculas destas substâncias estava longe de ser compreendida.

Devido à importância do DMSO e suas soluções aquosas, extensivos estudos com estas misturas têm sido realizados tentando descrever o comportamento de seus constituintes de maneira mais precisa. Entre as técnicas que vêm sendo empregadas recentemente estão a difração de raio-X, de nêutrons, simulação computacional e estudos conjuntos utilizando mais de uma técnica^[34].

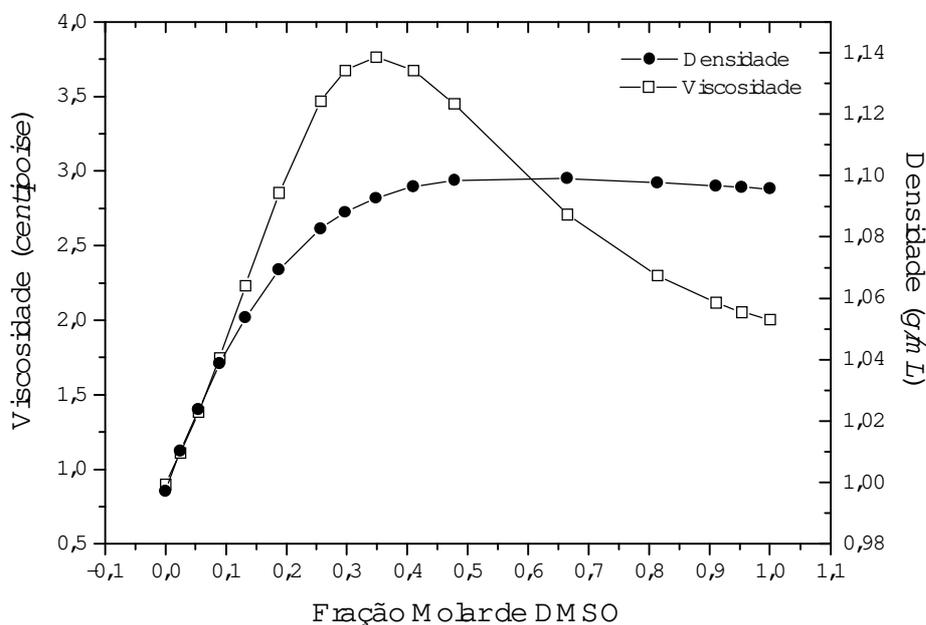


Figura 3-2: Densidades e viscosidades experimentais de misturas de DMSO e água medidos em toda faixa de concentrações.

Algumas simulações de misturas aquosas de DMSO foram realizadas^[9] para determinação de propriedades estruturais, nas quais as frações molares de DMSO não ultrapassaram 40%. Até esta concentração foi mostrado que o modelo do potencial de interação escolhido para o DMSO não interfere de maneira muito significativa nos valores resultantes para as propriedades termodinâmicas e estruturais das misturas. Os resultados aqui apresentados foram obtidos devido a um interesse nas propriedades estruturais e termodinâmicas de misturas com concentrações de DMSO maiores que as utilizadas em trabalhos encontrados na literatura, e também buscando informações a respeito das propriedades dinâmicas que não haviam sido investigadas nestas misturas.

3-2) Modelos e detalhes técnicos

Foram utilizados os modelos moleculares rígidos, não polarizáveis de potenciais de interação SPC/E^[35] para água (Tabela 3-1) onde a molécula é representada por três sítios de interação (seus átomos) e P2^[9] para o DMSO (Tabela 3-2), com quatro sítios, dois deles correspondendo ao grupo CH₃, onde os átomos de hidrogênio não são explicitados. O potencial P2 foi escolhido por ser o melhor entre os relatados até a data do início das simulações com estas misturas (1995). Como na maioria das simulações apresentadas na literatura, os potenciais não foram otimizados para se ajustarem ao comportamento de misturas.

Tabela 3-1: Parâmetros do potencial SPC/E para a água^[35].

Sítio	q (e)	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	massa (u.m.a.)
H(1)	0.4238	0.0	0.0	1.008
H(2)	0.4238	0.0	0.0	1.008
O	-0.8476	78.20	0.31655	16.0

Na tabela, q é a carga do sítio; ϵ/k_B e σ são, respectivamente, as energias pela constante de Boltzmann e os diâmetros de Lennard-Jones usados para calcular as interações entre pares de átomos; a massa é dada em unidade de massa atômica. A distância entre os sítios O-H é 1.0 Å e o ângulo HÔH é 109.28°.

Tabela 3-2: Parâmetros do potencial P2 para o DMSO^[9].

Sítio	q (e)	ϵ (kJ/mol)	σ (Å)
O	-0.459	0.29922	2.8
S	0.139	0.99741	3.4
CH ₃	0.160	1.230	3.8

As definições são as mesmas da Tabela 3-1, excluindo a unidade dos parâmetros energéticos, que são em kJoules por mol; as distâncias entre os sítios S-O e S-CH₃ são 1.53 Å e 1.8 Å os ângulos ÔŜC e CŜC são 106.75° e 97.4°.

O potencial de interação entre dois sítios distintos de um par de moléculas foi calculado pela soma de um termo correspondente ao potencial de curto alcance que representa as forças de van der Waals e as forças de dispersão de London (potencial de Lennard-Jones) e um termo correspondendo à interação Coulômbica entre as cargas elétricas parciais localizadas nos sítios que compõem as moléculas (como na equação 2.19).

$$V_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.19)$$

onde r é a distância entre os sítios, q_i é a carga parcial do sítio i , ϵ e σ são, respectivamente, a energia e o diâmetro de Lennard-Jones.

Para obter os valores de ϵ_{ij} e σ_{ij} entre dois sítios diferentes, foram utilizadas as regras de recombinação de Lorentz-Berthelot^[17]:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (3.1)$$

Foi utilizado o ensemble *NVE* com condições periódicas de contorno. Os sistemas estudados consistiram de misturas com frações molares de DMSO de aproximadamente 13%, 35%, 50%, 66% e 81% (que contêm respectivamente 115, 302, 432, 574 e 703 moléculas de DMSO) varrendo assim toda faixa de concentrações. As 864 moléculas totais de cada mistura foram distribuídas em caixas cúbicas, a uma temperatura média de 298 K. Em cada concentração as dimensões das caixas foram escolhidas de maneira a corresponderem às densidades experimentais a 298 K e 1 atm. Os comprimentos do lado (L) de cada caixa foram 32.84 Å, 37.14 Å, 39.74 Å, 42.29 Å e 44.39 Å, respectivamente para concentrações de DMSO 13%, 35%, 50%, 66% e 81%, correspondendo às densidades experimentais (em g/mL) respectivas aproximadas^[32] de 1.0537, 1.0927, 1.0983, 1.0990 e 1.0976.

As forças de Lennard-Jones foram calculadas até à distância de $\frac{1}{2} L$ enquanto às forças eletrostáticas (de longo alcance) foram aplicadas somas de Ewald, supondo que

sistema estivesse encerrado por uma esfera metálica, ou seja, a constante dielétrica em distâncias muito grandes tende a infinito.

As equações diferenciais de movimento foram resolvidas com o algoritmo *leap-frog*^[36] e as geometrias moleculares foram restauradas utilizando *SHAKE*^[37], o que possibilitou cálculos contínuos até tempos de aproximadamente 20 *ps* para cada mistura, com a energia total sendo conservada dentro do limite de 0.1% de erro. Foram realizadas quatro rodadas de produção de aproximadamente 20 *ps* para cada sistema, nas quais as velocidades foram rescaladas a cada 4 *ps* para manter a temperatura especificada. Antes das etapas de produção, cada mistura foi equilibrada entre 40 e 60 *ps*, iniciando de uma distribuição aleatória das moléculas de água e DMSO em rede FCC. No Apêndice A está apresentada uma demonstração da variação da energia interna em função do tempo de simulação, desde o tempo inicial (correspondente à distribuição das moléculas na rede FCC) até um tempo onde se pode observar que o equilíbrio do sistema foi alcançado.

3-3) Resultados e Discussão

3-3.1) Propriedades Termodinâmicas

Antes dos resultados estruturais, de maior interesse, serão apresentados alguns dos comportamentos termodinâmicos exibidos por misturas de DMSO e água, que estão entre as maneiras mais simples de evidenciar experimentalmente a existência de associações entre as moléculas destes líquidos.

A quantidade de calor envolvida na promoção de uma mudança de fase em uma substância está diretamente associada às interações entre suas partículas. No caso específico da transição entre as fases líquida e gasosa, a entalpia de vaporização está relacionada à energia potencial do sistema líquido, que por sua vez reflete a intensidade das interações moleculares, já que as interações entre as moléculas do vapor são muito pequenas e podem ser desconsideradas. Então, experimentalmente, a energia interna do sistema pode ser determinada por:

$$U \approx -(\Delta H^{vap.} - RT) \quad (3.2)$$

O mesmo acontece com os sistemas constituídos por mais de um componente. A energia interna de uma mistura pode ser determinada por:

$$U_{mist.} = -(\Delta H_{mist.}^{vap.} - RT) \quad (3.3)$$

onde

$$\Delta H_{mist.}^{vap.} = H_{mist.}^{gas.} - H_{mist.}^{líq.} \quad (3.4)$$

Se considerarmos que a fase gasosa tem comportamento ideal de mistura (já que as interações entre as moléculas na fase gasosa são muito pequenas), a entalpia na fase gasosa pode ser calculada através da proporção dos constituintes no sistema. Para a mistura binária de DMSO (*d*) e água (*a*), a entalpia da mistura gasosa é aproximadamente:

$$H_{mist.}^{gas.} = x_a \cdot H_a^{gas.} + x_d \cdot H_d^{gas.} + \Delta H_{exc.}^{gas.} \quad (3.5)$$


onde x_i é a fração molar do constituinte i , e $\Delta H_{exc.}^{gas.}$ pode ser desprezado com relação aos valores dos outros termos.

Na fase líquida devemos incluir a entalpia de excesso de mistura ($\Delta H_{exc.}$):

$$H_{mist.}^{líq.} = x_a \cdot H_a^{líq.} + x_d \cdot H_d^{líq.} + \Delta H_{exc.} \quad (3.6)$$

Portanto:

$$\Delta H_{mist.}^{vap.} = x_a \cdot H_a^{gas.} + x_d \cdot H_d^{gas.} - (x_a \cdot H_a^{líq.} + x_d \cdot H_d^{líq.} + \Delta H_{exc.}) \quad (3.7)$$

$$\Delta H_{mist.}^{vap.} = x_a \cdot (H_a^{gas.} - H_a^{líq.}) + x_d \cdot (H_d^{gas.} - H_d^{líq.}) - \Delta H_{exc.} \quad (3.8)$$

$$\Delta H_{mist.}^{vap.} = x_a \cdot \Delta H_a^{vap.} + x_d \cdot \Delta H_d^{vap.} - \Delta H_{exc.} \quad (3.9)$$

A energia interna experimental do sistema binário é, então, aproximadamente obtida por:

$$U_{mist.} \approx -x_a \cdot \Delta H_a^{vap.} - x_d \cdot \Delta H_d^{vap.} + \Delta H_{exc.} + RT \quad (3.10)$$

A energia potencial média por mol (U) obtida por simulação para cada sistema pode ser comparada ao correspondente valor experimental na Tabela 3-3.

Os valores experimentais das entalpias de excesso das misturas com frações molares de DMSO 0.13, 0.35, 0.50, 0.66 e 0.81 são, respectivamente^[13], -1.91, -2.88, -2.59, -1.89 e -1.08 (em kJ/mol). As entalpias de vaporização experimentais a 25° C da água e do DMSO são 44.02 kJ/mol ^[38] e 52.89 kJ/mol ^[39].

Nota-se que a energia potencial média calculada exibe um valor mínimo nas misturas com 50 a 66% de DMSO, o que não acontece com os valores experimentais. Isto indica que os potenciais moleculares usados na simulação sobrestimam, ainda que pouco (menos de 3 kJ/mol), as interações entre os constituintes das misturas[†].

As entalpias de excesso de misturas em variadas composições determinadas experimentalmente foram relatadas por diferentes autores^[13,32,40]. Como as simulações realizadas não foram adaptadas para manter a pressão dos sistemas constante (uma forma conveniente de determinar entalpia), escolheu-se comparar aos valores das entalpias de excesso experimentais os valores da energia interna de excesso (Figura 3-3). As energias internas de excesso podem ser então determinadas subtraindo da energia de mistura os

[†] A energia potencial de cada mistura foi calculada, levando em consideração a correção que deve ser feita devido à energia de polarização do modelo usado para água (SPC/E). Isso é feito adicionando o valor da energia potencial calculado a um fator obtido multiplicando 5.22 kJ/mol à fração molar de água no sistema^[33], $U = U_{calc.} (kJ / mol) + x_A \cdot 5,22$.

fatores correspondentes às energias dos componentes puros (energia do componente vezes sua fração molar).

Tabela 3-3: Energia potencial média calculada (U) para cada mistura e suas respectivas energias internas experimentais ($U_{mist.}$) obtidas a partir de entalpias de vaporização das misturas^[38,39].

Fração molar de DMSO	$-U$ (kJ/mol) ^(a)	$-U_{mist.}$ (kJ/mol) ^(b)
0.00	41.0	41.5
0.13	45.1	44.6
0.35	49.6	47.5
0.50	50.7	48.6
0.66	50.6	49.3
0.81	49.8	49.8
1.00	49.1	50.4

(a) erro de ± 0.15 kJ/mol

(b) valores experimentais foram estimados a partir da equação (3.10).

$$U_{exc.} = U - U_a \cdot x_a - U_d \cdot x_d \quad (3.11)$$

Seria esperado que os valores das energias internas e entalpias de excesso tivessem valores muito próximos, já que por definição^[41] eles diferem por $pV^{exc.}$ que tem um valor muito pequeno ($\sim 10^{-4}$ kJ/mol ou menos) em toda a faixa de composição:

$$U^{exc.} = H^{exc.} + pV^{exc.} \quad (3.12)$$

Os valores mostrados na Figura 3-3 se enquadram em escalas diferentes, sendo que aquela da energia interna de excesso é duas vezes maior que a da entalpia. Entretanto, em valores absolutos, estas quantidades relativas às misturas nas mesmas concentrações não diferem

entre si por mais que 3 kJ/mol. Para estas diferenças se encontra explicação na diferença entre os valores de U e U_{mist} da Tabela 3-1, que provém do fato que a energia interna calculada por simulação é ligeiramente sobrestimada devido à falta de ajuste nos parâmetros dos potenciais para representar as misturas.

Ainda assim, os valores da energia interna de excesso e o calor de mistura (Figura 3-3) apresentam a mesma tendência com a composição, com mínimos nas misturas ao redor daquela com 40% de DMSO, indicando que o comportamento de ambas as funções termodinâmicas é influenciado por fortes interações entre os solventes, concordando com as proposições de Luzar^[33] a respeito da influência das pontes de hidrogênio sobre o comportamento das propriedades termodinâmicas das misturas DMSO-água. Interessa agora conhecer em maiores detalhes as propriedades microscópicas das misturas e estabelecer sua influência sobre as propriedades macroscópicas.

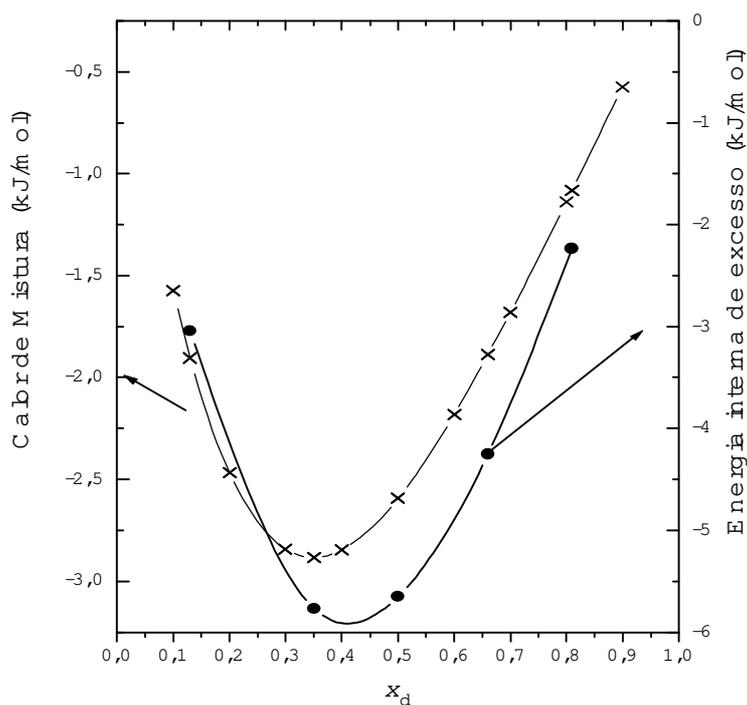


Figura 3-3: Funções termodinâmicas de excesso das misturas DMSO-água: (x) valores experimentais das entalpias de mistura e (•) valores das energias internas de excesso calculados na simulação.

3-3.2) Análises Estruturais

A maneira mais usual de estabelecer uma conexão entre resultados experimentais e de simulação a respeito das estruturas moleculares é através da análise da função de distribuição de pares, $g_{\alpha\beta}(r)$, que, experimentalmente, pode ser obtida através de resultados de difração de raios-X ou de nêutrons.

Nos resultados estruturais relatados até agora a respeito das misturas DMSO-água havia divergências nas conclusões em alguns aspectos. Um deles se relaciona aos supostos efeitos hidrofóbicos que seriam responsáveis pelo aumento das interações entre as moléculas de água nas vizinhanças dos grupos metílicos das moléculas de DMSO, fazendo com que essas moléculas se agrupassem em um empacotamento mais denso que na estrutura tetraédrica. Outros resultados indicaram que, ao contrário, o DMSO agiria como desestruturador, fazendo com que a estrutura tetraédrica da água fosse quebrada. Àqueles efeitos hidrofóbicos também foi atribuída a responsabilidade por supostas interações entre moléculas de DMSO, que tenderiam a se aproximar através de seus oxigênios, o que não concorda com a tendência eletrostática desses átomos que naturalmente se repelem mutuamente. Dados recentes de difração de nêutrons analisadas juntamente com resultados de simulação por $DM^{[34]}$ aparentemente haviam esclarecido muitos destes pontos contraditórios, estabelecendo que os efeitos hidrofílicos é que na verdade são os responsáveis pelas interações entre DMSO e água, além de verificar que o efeito provocado pela presença do DMSO sobre a estruturação da água, nas misturas com baixa concentração de DMSO, está associado com as fortes pontes de hidrogênio entre os hidrogênios da água e o oxigênio do DMSO, formando complexos 2água:1DMSO. Entretanto, mesmo nestes trabalhos ainda restaram pontos obscuros. Um deles é o fato de a distribuição dos átomos de oxigênio do DMSO se apresentarem mais próximos nas misturas que no DMSO puro, como estabelecido com base no potencial P2 usado na simulação^[9]. As distribuições entre pares de sítios do DMSO obtidas por resultados comparados de difração de nêutrons e DM estão na Figura 3-4. Os autores atribuíram como causa dessa maior proximidade a existência de resíduos do estado cristalino do DMSO puro, onde as ligações S-O entre moléculas vizinhas são alinhadas antiparalelamente umas às outras, como na Figura 3-5.

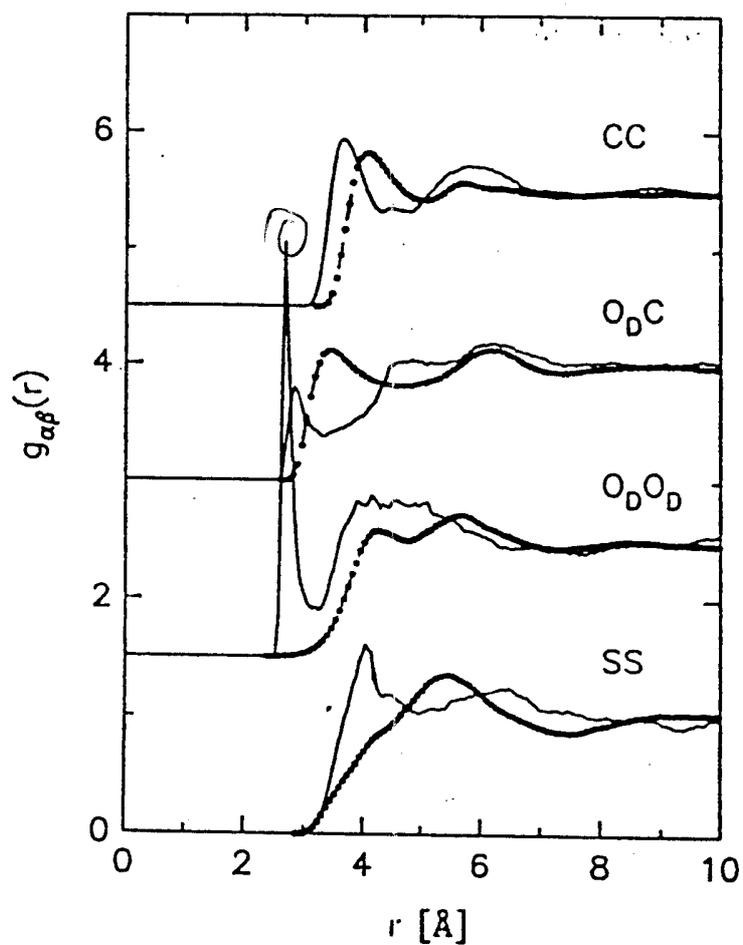


Figura 3-4: Função de correlação entre pares de átomos do DMSO. As linhas mostram resultados obtidos através de manipulação dos dados de difração de nêutrons e as linhas tracejadas com pontos mostram resultados de simulação de *DM*. O pico da distribuição $O_D O_D$ experimental em $\sim 2.5 \text{ \AA}$ é apenas consequência do tratamento dos resultados de difração de nêutrons por transformada de Fourier.

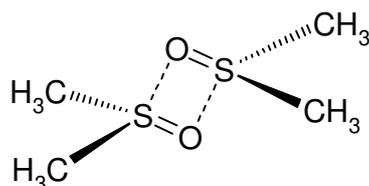


Figura 3-5: Associação de moléculas de DMSO na fase sólida. Esta estrutura também foi identificada em soluções de DMSO em tetracloreto de carbono em concentrações maiores que 0.08 molar^[42].

As Figuras 3-6 e 3-7 apresentam funções de distribuição de pares do DMSO nas diferentes concentrações estudadas, comparando àquela do DMSO puro. Nota-se na Figura 3-6 que, de maneira geral, a estrutura do DMSO parece pouco afetada pela presença de água no sistema. A distribuição SS, que aproximadamente fornece a distribuição dos centros de massa das moléculas, apresenta poucas alterações mesmo quando a concentração de DMSO é bastante baixa, como na solução com fração molar de DMSO (x_d) de 0.13. O mesmo acontece com a distribuição CC. As alterações mais perceptíveis nestas distribuições são as mudanças nas alturas dos picos causadas pela diminuição do número de moléculas de DMSO nas misturas à medida que a concentração de água aumenta.

Na Figura 3-7, contudo, o pico difuso da distribuição $O_D C$ apresentado pelo DMSO puro entre 6.4 Å e 7.4 Å se torna gradualmente mais bem definido ao redor de 6.4 Å com a adição de água ao sistema. Isso parece indicar uma estruturação das moléculas de DMSO devido à presença de água na mistura e que se acentua quando a quantidade de água aumenta. Ao mesmo tempo, os picos difusos das distribuições $O_D S$ e $O_D C$ nessa mesma região praticamente desaparecem quando a concentração de água no sistema se torna maior que 20%, indicando que a vizinhança do átomo de oxigênio está sendo gradualmente substituída por sítios da água.

Uma outra variação mais substancial com a concentração que pode ser observada nas curvas da função g_{OC} ocorre no primeiro pico, que se torna menos intenso com o decréscimo de x_D . Isso é devido à diminuição da proporção de DMSO disponível no sistema, forçando a substituição de grupos metílicos vizinhos dos oxigênios do DMSO por

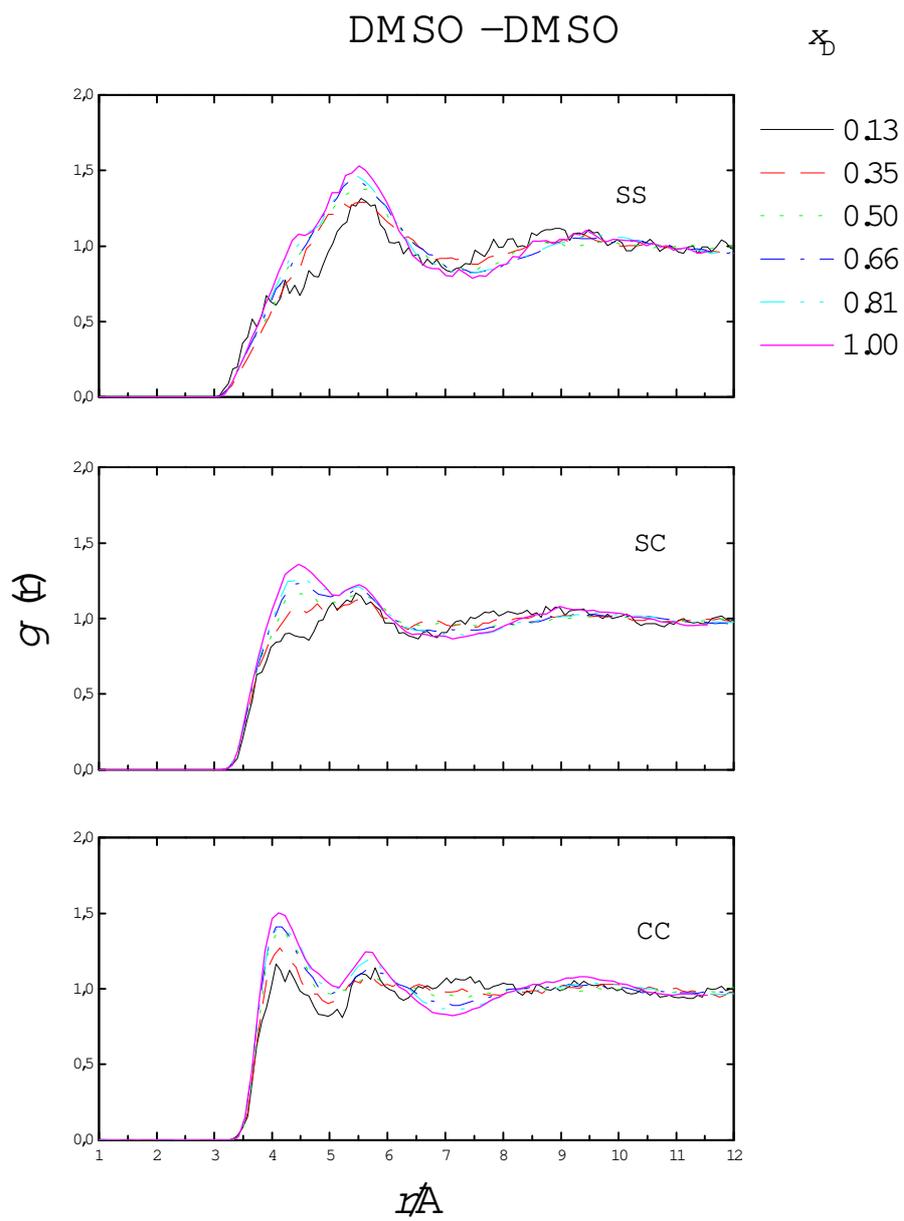


Figura 3-6: Distribuição dos pares SS, SC e CC do DMSO. C está representando o grupo metílico.

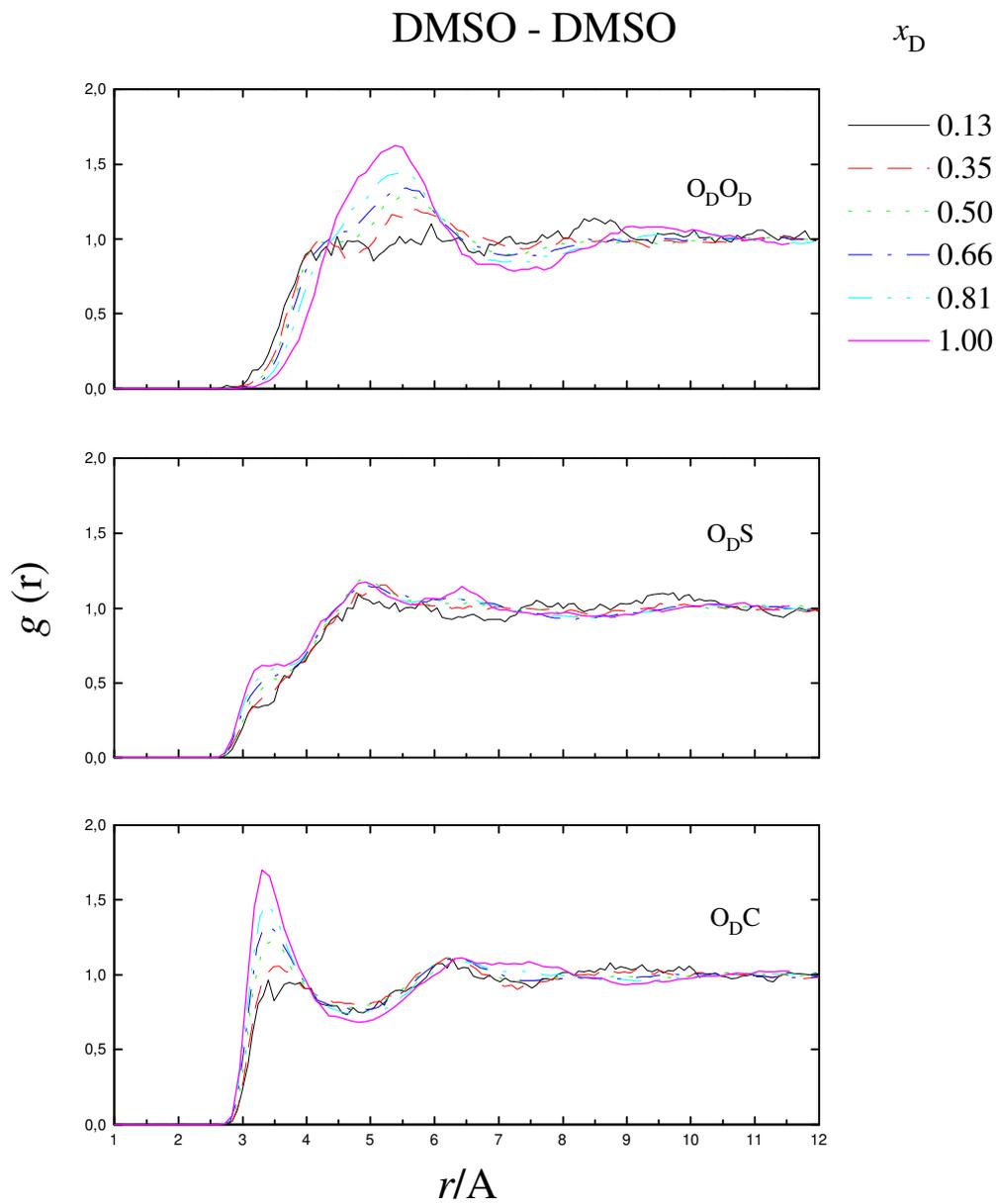


Figura 3-7: Distribuição dos pares OO, OS e OC do DMSO. C está representando o grupo metílico.

outras espécies de sítios, freqüentemente por hidrogênios da água.

A falta de grandes mudanças na estrutura apresentada pelo DMSO puro e em solução indica que quando a água é adicionada à mistura, suas moléculas tendem a ocupar primeiro os espaços intersticiais na estrutura do DMSO e que este processo é causado principalmente pelas fortes atrações eletrostáticas entre o oxigênio do DMSO e o hidrogênio da água.

Nos sistemas com altas concentrações de água pode-se notar a formação de um ombro ao redor de 4.3 Å no primeiro pico da distribuição $O_D O_D$. O aparecimento dessa saliência na curva a uma distância menor que aquela apresentada pela curva do DMSO puro (5.37 Å) sugeriu a alguns pesquisadores que essas moléculas tenderiam a se aglomerar com o aumento de água no sistema^[31], através de algum tipo de associação hidrofóbica, ou, ainda, que estivessem associadas entre si devido a algum efeito remanescentes das associações entre as moléculas de DMSO na fase cristalina^[34], como citado anteriormente. Como será discutido abaixo, nossos resultados mostram que esta associação entre moléculas de DMSO é intermediada por moléculas de água através de fortes interações hidrofílicas entre DMSO e água.

A Figura 3-8 apresenta a função de distribuição radial entre pares de átomos de água nas misturas e na água pura. Percebe-se primeiramente que a estrutura tetraédrica da água é mantida mesmo quando sua concentração na mistura é de apenas 50%. A existência desta estrutura tetraédrica é caracterizada pelas posições dos primeiro e segundo picos da distribuição $O_A O_A$ que grosseiramente satisfazem a relação tetraédrica.

O primeiro pico da distribuição $O_A O_A$, que correspondente à primeira camada de solvatação, se torna mais intenso com o aumento da concentração de DMSO. Isso significa que o potencial de força média entre as moléculas de água é aumentado na presença de moléculas grandes, tais como o DMSO^[9], mesmo quando a concentração local de água diminuiu no sistema. Na curva correspondente a $x_D = 0.81$, os primeiros picos das distribuições HH e $O_A H$ são, obviamente, menos intensos que em $x_D = 0.66$ porque a quantidade de água disponível no sistema para participar da solvatação é pequena. Percebe-se, em todas as distribuições das misturas, a caracterização de outras camadas de solvatação água-água além daquela apresentada pela água pura.

Água - Água

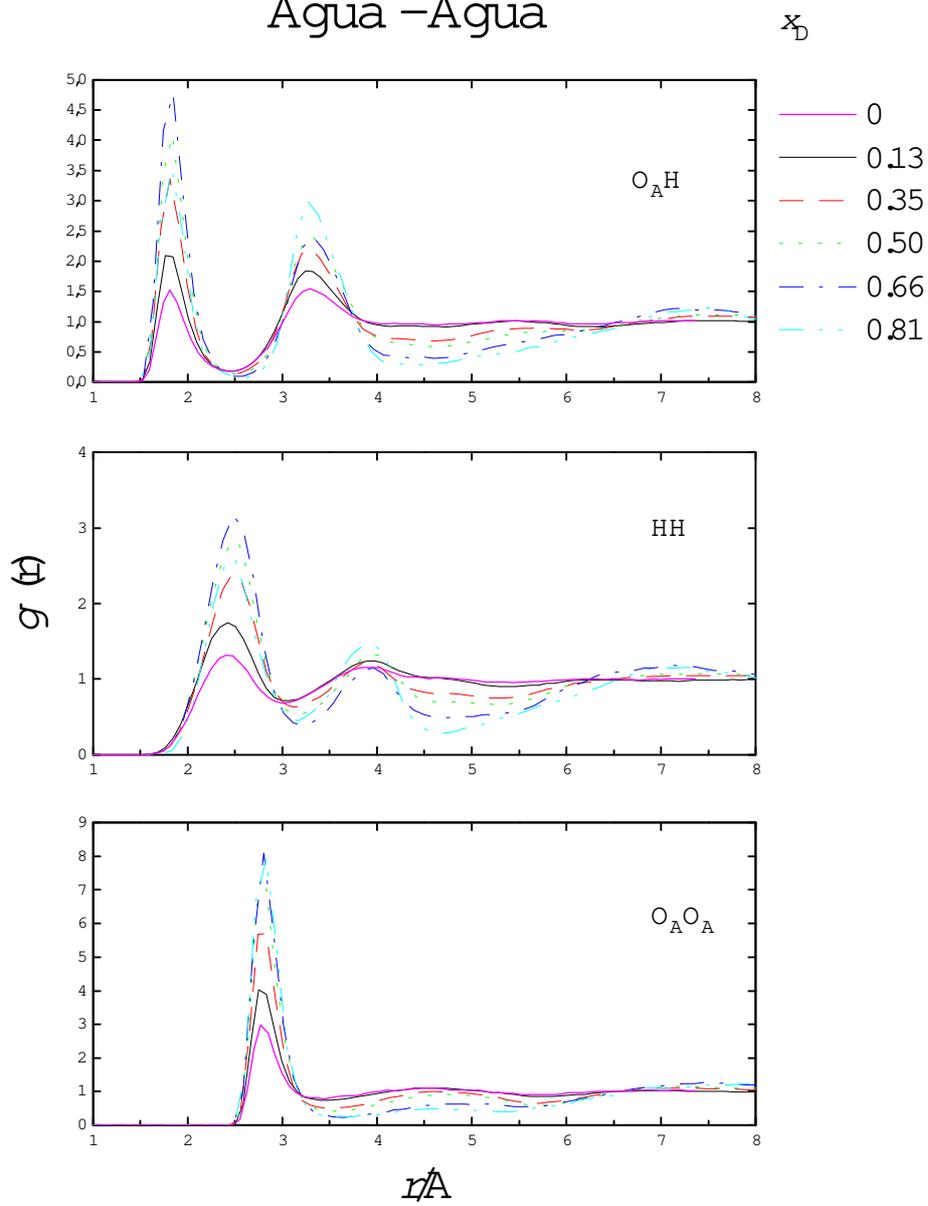


Figura 3-8: Distribuição radial entre pares de átomos da água.

A estrutura tetraédrica da água é mantida nas misturas com $x_d \leq 0.50$. Isto é possibilitado pelo fato que o DMSO faz em média duas pontes de hidrogênio com as moléculas de água e o ângulo entre estas pontes é aproximadamente tetraédrico (veja Figura 3-11). Os dois primeiros picos das distribuições HH e O_AH, típicos de moléculas vizinhas na água pura, permanecem mesmo quando a concentração de água é bastante baixa ($x_a = 0.19$), mostrando que mesmo em soluções com quantidades de água muito pequenas ainda podem ser caracterizados os dímeros de água presentes na substância pura.

As Figuras 3-9 e 3-10 apresentam distribuições das moléculas de água ao redor do DMSO. Na Figura 3-9, os picos da primeira camada de solvatação (picos altos e estreitos nas distribuições O_DO_A e O_DH em 2.6 e 1.6 Å, respectivamente) indicam que as moléculas de água próximas ao DMSO estão ligadas ao oxigênio deste por pontes de hidrogênio e estas ligações devem ser mais fortes que nas ligações água-água, já que a distância O_DH são menores que O_AH (1.8 Å; observe a Figura 3-6). A diferença entre as distâncias O_DO_A e O_DH é de 1.0 Å, que é o tamanho da ligação O_AH. Isso mostra que a ponte de hidrogênio entre água e DMSO apresenta uma geometria média onde os oxigênios que participam da ligação são colineares, como as pontes de hidrogênio entre moléculas de água. Apesar de as interações DMSO-água serem mais intensas que as interações água-água, as moléculas de água continuam formando pontes de hidrogênio entre si mesmo com a concorrência de um número muito maior de moléculas de DMSO presentes, como pode ser verificado nas distribuições HH e O_AH (Figura 3-8).

Entre os primeiro e segundo picos, a distribuição O_DH apresenta um mínimo muito próximo de zero, identificando uma região vizinha ao oxigênio do DMSO onde a probabilidade de se encontrar um átomo de hidrogênio da água é praticamente nula. Isto indica que as pontes de hidrogênio formadas entre DMSO e água devem ser relativamente rígidas. Entretanto, as rotações dos hidrogênios das moléculas de água ligadas ao DMSO e que não formam pontes de hidrogênio com essa molécula (os H(b) da Figura 3-11) ao redor da ligação de hidrogênio entre DMSO e água poderiam ocorrer, em princípio, e requerendo uma quantidade bastante pequena de energia (a temperatura ambiente seria suficiente). Uma outra evidência da definição do posicionamento deste hidrogênio é encontrada na existência de um pico bem definido em 4.4 Å da distribuição SH em $x_D = 0.81$ e que se torna difuso com o aumento da concentração de água. Esta

DMSO - Água

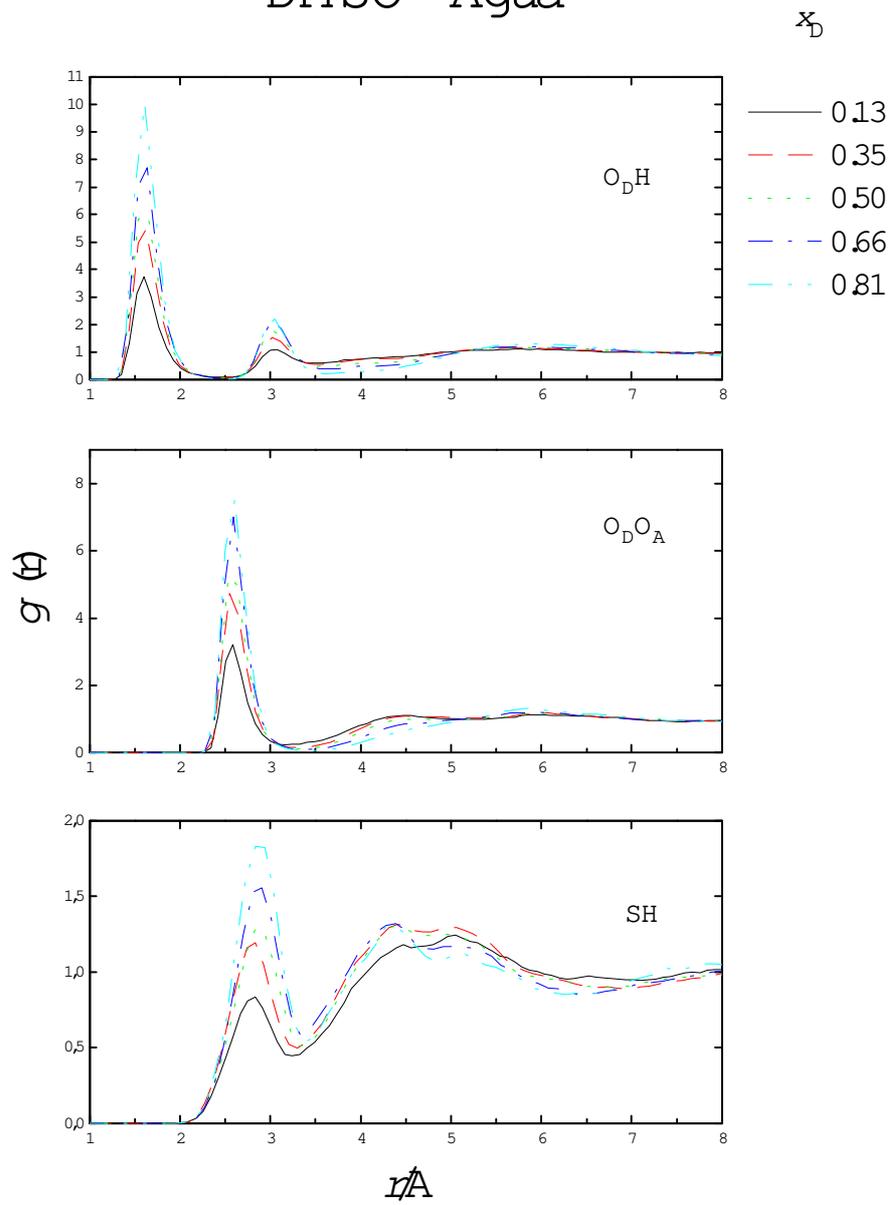


Figura 3-9: Distribuição radial dos pares de átomos $O_D H$, $O_D O_A$ e SH das moléculas de DMSO e de água.

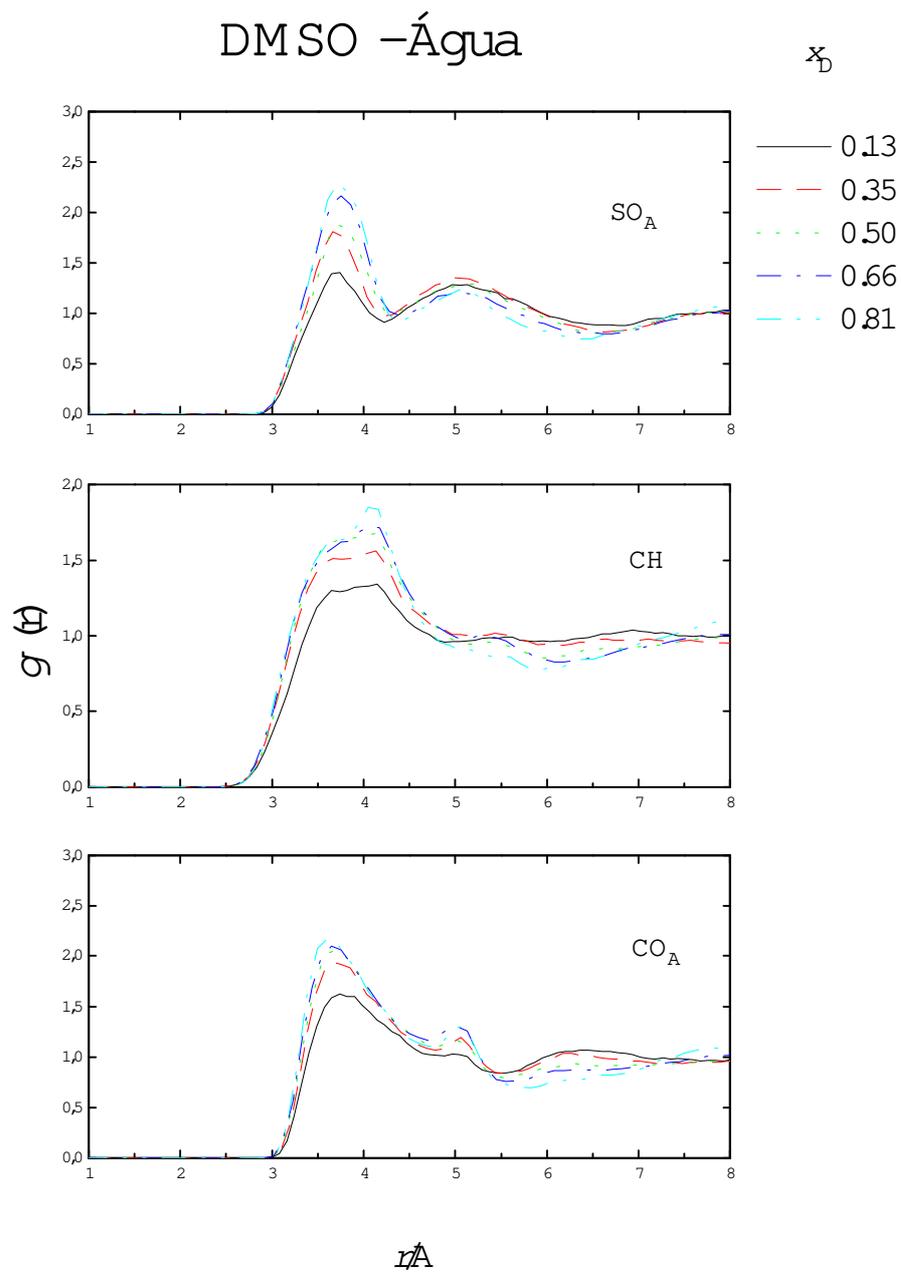


Figura 3-10: Distribuição radial entre os pares de átomos SO_A , CH e CO_A das moléculas de DMSO e de água.

distância corresponde àquela entre S e H(b) da Figura 3-11 e o aparecimento desse pico parece indicar a existência de uma estrutura envolvendo DMSO e água em misturas com altas concentrações de DMSO, na qual a água provavelmente forma duas pontes de hidrogênio, uma com DMSO e outra com outra molécula de água ou de DMSO, o que explicaria perda da rotação do hidrogênio.

Observa-se que quanto menor a concentração de DMSO, mais próximos estão os oxigênios do DMSO e das moléculas de água que formam a segunda camada de solvatação (na Figura 3-9, veja $O_D O_A$) e percebe-se um afastamento dessas moléculas com o aumento de DMSO no sistema.

Considerando a existência de estruturas estáveis entre DMSO e água, a Figura 3-11 apresenta a distribuição provável das moléculas de água que se associam por pontes de hidrogênio ao oxigênio do DMSO, onde os ângulos foram determinados a partir das posições dos picos de $g_{\alpha\beta}(r)$. Em média, os átomos consecutivos $S=O_D-H-O_A$ (considerando as duas moléculas de água) estão no mesmo plano. O ângulo entre as pontes de hidrogênio de 108° deixa os hidrogênios $H_{(a)}$ a uma distância de aproximadamente 2.7 Å. Este valor é muito próximo ao da distância entre hidrogênios na água pura e concorda com a posição da distribuição HH da Figura 3-6. A posição do H(b) da Figura 3-9, caso ele tenha liberdade rotacional ou não, contribui para estabelecer a definição do pico em 3.0 Å na distribuição $O_D H$. A posição de um largo pico na distribuição CO_A também é consistente com as disposições das moléculas na figura. A estrutura da Figura 3-9 concorda com a análise de outros autores^[9,10] que mostra que quando DMSO é adicionado à água ele substitui gradualmente as moléculas de água que formam pontes de hidrogênio com outras moléculas de água, mantendo a coordenação tetraédrica local praticamente inalterada. Em concentrações maiores que $x_d = 0.5$, o pico localizado ao redor de 4.5 Å na distribuição $O_A O_A$ (Figura 3-8) tende a desaparecer, fazendo parecer que houve uma perda da organização característica do arranjo tetraédrico nestas concentrações. Isto é facilmente explicado quando se nota que nestas concentrações o número de moléculas de água presentes no sistema é muito pequeno e as moléculas de água vão sendo substituídas pelas de DMSO.

O fato de as distribuições de pares exibirem estruturas típicas de pontes de hidrogênio direcionou nossos interesses ao comportamento das distribuições das pontes de

hidrogênio nas diferentes concentrações, cujos resultados podem ser vistos nas Figuras 3-12 e 3-12*. A Figura 3-12* foi colocada unicamente para facilitar a visualização. Um critério geométrico foi adotado para definição do estabelecimento de pontes de hidrogênio entre as moléculas. Nele, duas moléculas são consideradas ligadas por pontes de hidrogênio se estiverem localizadas relativamente umas às outras de forma que a distância entre os oxigênios dessas moléculas (O...O) seja menor que 3.5 Å, a distância O...H seja menor que 2.6 Å e o ângulo $\angle \text{H-O...O}$ não seja maior que 30°. Este critério geométrico é bem estabelecido e concorda com a distribuição de energia de pares, pelo menos no caso da água pura. Outros critérios utilizados por outros autores forneceram resultados qualitativamente semelhantes.

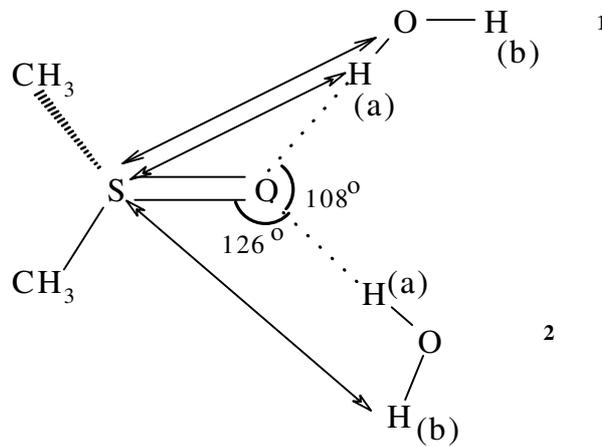


Figura 3-11: Estrutura provável das moléculas que se ligam ao DMSO por pontes de hidrogênio. As distâncias S-H(a) e S-H(b) são, aproximadamente, 2.8 e 4.4 Å (Figura 3-9) e S-O_A é aproximadamente 3.7 Å (Figura 3-10).

Percebe-se que em $x_D = 0.66$ e $x_D = 0.81$ a maioria das moléculas de água formam pontes com duas moléculas de DMSO (Figura 3-10(a) ou 3-10*(a)), indicando a formação de um agregado formado por uma molécula de água e duas de DMSO. A existência de uma estrutura estável com esta composição não havia sido noticiada na literatura e, dessa forma, o próximo passo foi buscar outras evidências da formação desse tipo de agregado e de sua estrutura.

Distribuição de pontes de H

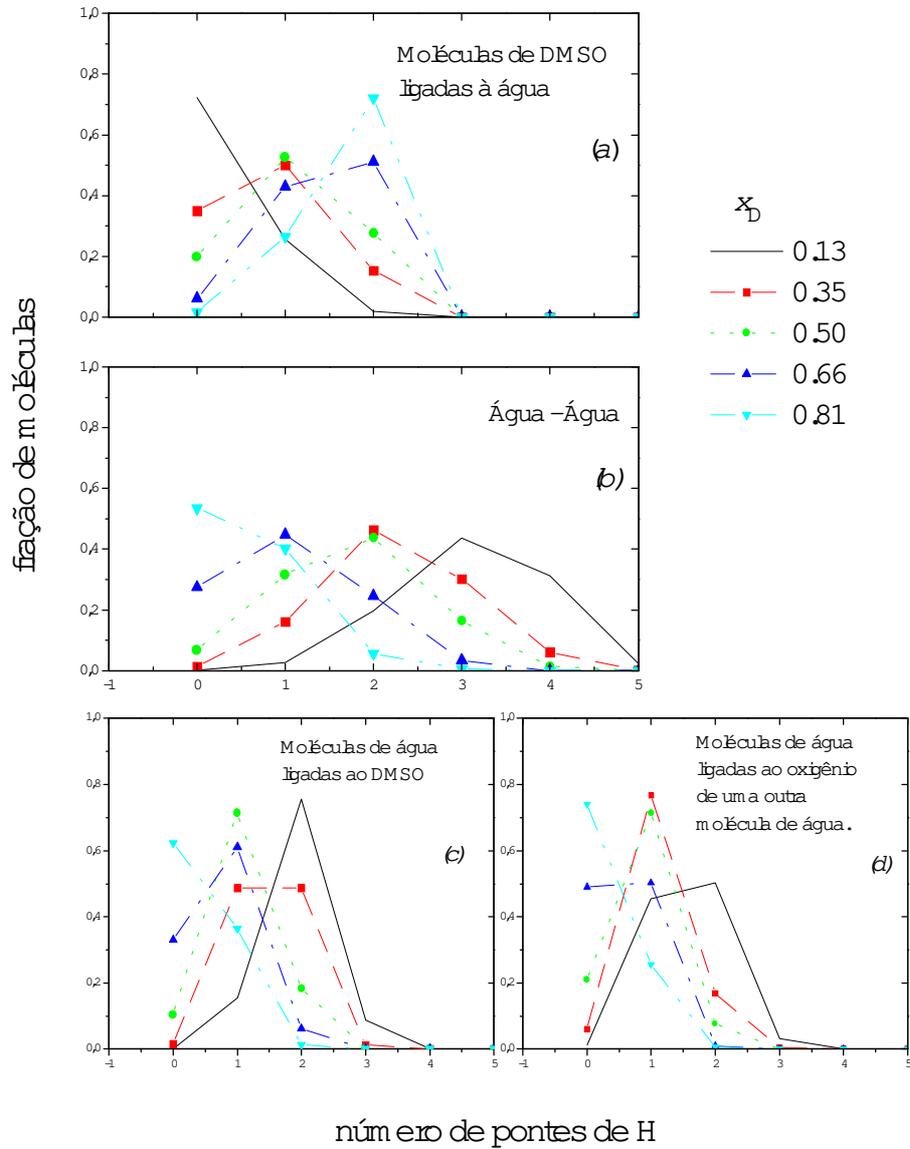


Figura 3-12: Distribuição de pontes de hidrogênio. Painel (a): fração de moléculas de DMSO que formam pontes de H com cada molécula de água; painel (b): fração de moléculas de água ligadas a outras moléculas de água; painel (c): fração de moléculas de água ligadas a uma molécula de DMSO; painel (d): fração de moléculas de água ligadas a outras moléculas de água que participam da ligação de hidrogênio fornecendo o oxigênio.

Distribuição de pontes de H

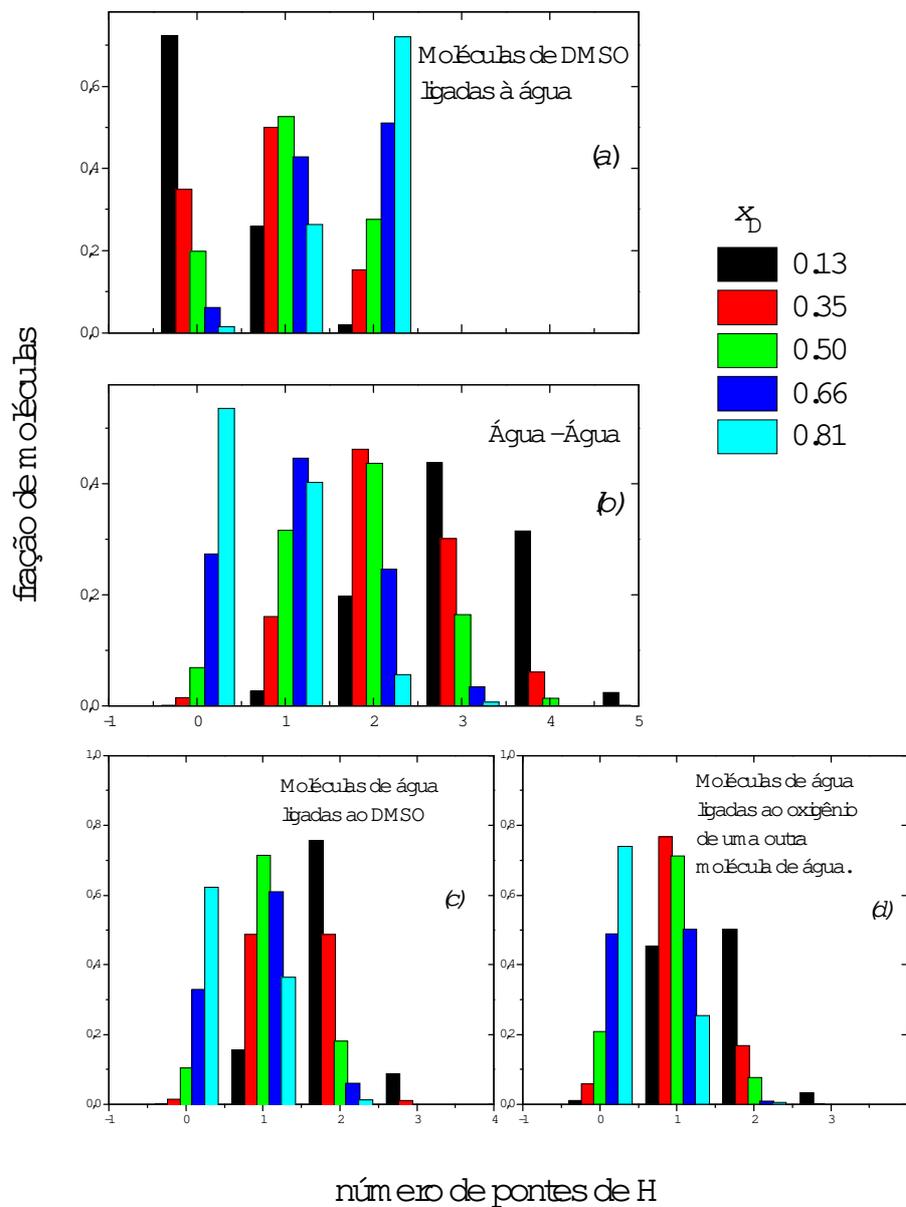


Figura 3-12*: Distribuição de pontes de hidrogênio. Painel (a): fração de moléculas de DMSO que formam pontes de H com cada molécula de água; painel (b): fração de moléculas de água ligadas a outras moléculas de água; painel (c): fração de moléculas de água ligadas a uma molécula de DMSO; painel (d): fração de moléculas de água ligadas a outras moléculas de água que participam da ligação de hidrogênio fornecendo o oxigênio.

A Figura 3-13 apresenta a estrutura provável das moléculas de água formando ligações de hidrogênio com duas moléculas de DMSO. As distâncias entre os átomos podem ser encontradas nas Figuras 3-9 e 3-10. A formação da estrutura 1água:2DMSO pode ser acompanhada observando, na Figura 3-7, a definição do pico $O_D C$ ao redor de 6.4 Å. A presença de um pico na distribuição $O_D O_D$ na posição ao redor de 4.3 Å também deveria aparecer, e, de fato, o aparecimento de um ombro nesta localização pode ser observado. O DMSO exibe funções de distribuição de pares com máximos e mínimos a distâncias maiores que a água por ser um líquido relativamente empacotado e de moléculas grandes. Atribui-se o aparecimento de outras camadas de solvatação bem definidas observadas nos $g_{\alpha\beta}(r)$ da água (Figura 3-8) ao fato de a água acompanhar a estrutura do DMSO, ao qual está ligada por pontes de hidrogênio. Esta estrutura 1água:2DMSO também explica o afastamento do segundo pico $O_D O_A$ (Figura 3-9): as moléculas de água ligadas ao DMSO só participam com o oxigênio na formação de pontes de hidrogênio com outras moléculas de água, e, então, os oxigênios pertencentes a moléculas de água mais próximos dessa estrutura são aqueles como das moléculas A2 da Figura 3-13. A presença dos picos SO_A e SH ao redor de 5.1 Å indica que além de haver outra molécula de água agregada à estrutura DMSO-água-DMSO esta segunda molécula de água tem um dos seus hidrogênios e o oxigênio equidistantes do átomo de enxofre do DMSO.

Em concentrações menores de DMSO essas estruturas 1água:2DMSO também aparecem mas em proporção menor que as estruturas 2água:1DMSO^[43]. Uma hipótese sem muitos fundamentos da existência de complexos na composição 1água:2DMSO havia sido sugerida de acordo com resultados experimentais de RMN^[44], mas só a segunda havia sido discutida com fundamentos em resultados de difração de nêutrons e de simulação computacional^[10,31]. As funções de distribuição de pares obtidas por difração de nêutrons, mostradas na Figura 3-4, apresentam picos, não muito definidos mas bastante sugestivos, que caracterizam a existência desses complexos 1água:2DMSO e que não poderiam ser explicados se só a estrutura 2água:1DMSO estivesse presente nas misturas, ainda que aqueles resultados sejam relativos às misturas onde a proporção desse segundo composto é muito maior. Um destes picos pode ser encontrado em aproximadamente 4.3 Å na distribuição $O_D O_D$.

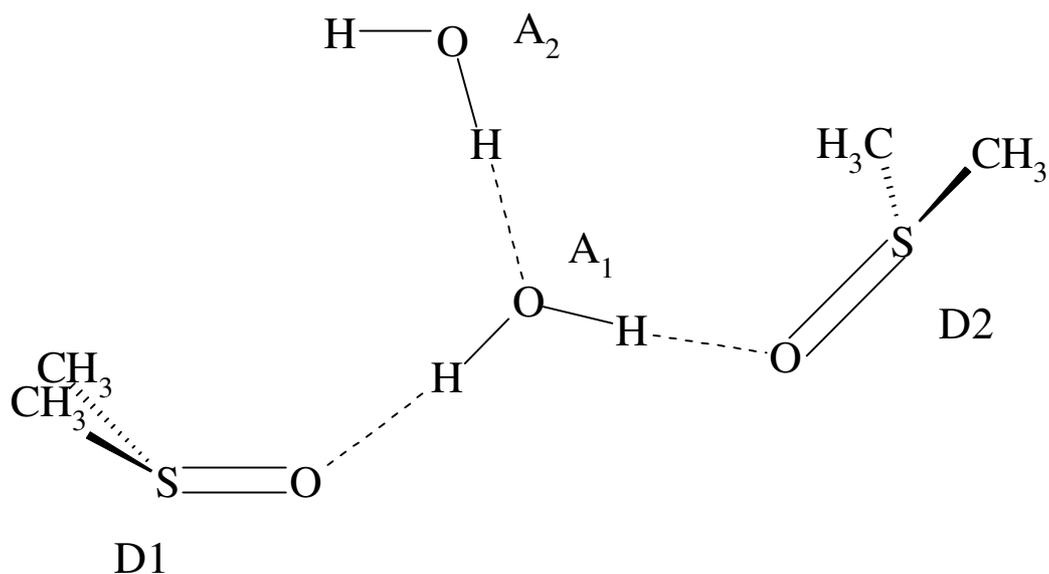


Figura 3-13: Arranjo entre moléculas de água e DMSO nas misturas concentradas em DMSO. As distâncias $O_D O_D$, SS e SC são, aproximadamente, 4.3 Å (Figura 3-7), 5.5 Å e 6.2 Å (Figura 3-6).

3-3.3) Propriedades Dinâmicas e Espectroscópicas

Se ocorre a formação de estruturas estáveis formadas por moléculas de diferentes espécies em misturas líquidas, deve-se esperar que elas afetem tanto a dinâmica translacional quanto a rotacional dos componentes envolvidos. A presença dessas estruturas deveria afetar a dinâmica translacional tornando mais lenta a movimentação de cada espécie na mistura. A Figura 3-14 mostra coeficientes de difusão de cada líquido, obtidos por simulação nas diferentes proporções de mistura juntamente com resultados experimentais^[45]. Percebe-se por essa figura que a mobilidade de ambos os constituintes muda consideravelmente com a composição. A mobilidade experimental de ambos os líquidos é menor em x_d entre 30 e 40% e o mesmo acontece com os valores obtidos por simulação para o DMSO. Entretanto em valores de $x_d > 50\%$ os valores dos coeficientes de difusão calculados para o DMSO são maiores que os experimentais e isto deve ser

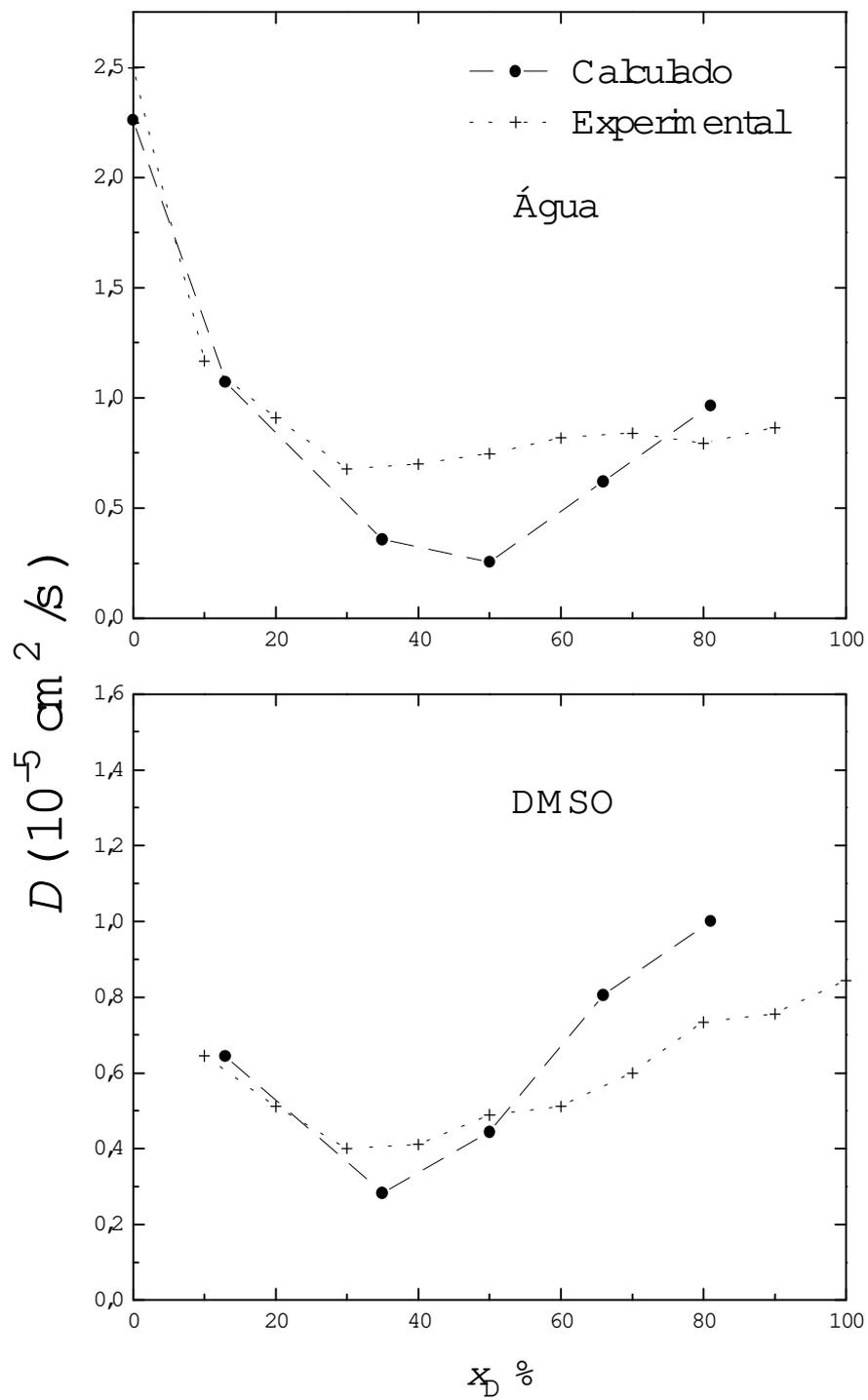


Figura 3-14: Coeficientes de difusão calculados e experimentais nas diferentes concentrações.

causado pelo fato de o modelo P2 utilizado aqui apresentar propriedades dinâmicas mais rápidas que o líquido real. Os valores calculados para a água apresentam boa concordância com os valores experimentais em misturas com baixa concentração de DMSO (até $\sim x_d = 20\%$). O mínimo dos valores calculados, contudo, está localizado na fração equimolar. O fato de a água se difundir mais rapidamente que o esperado nos cálculos indica que as interações entre as moléculas no modelo teórico adotado estão sendo sobrestimadas. Em ambos os líquidos observam-se menores mobilidades na região entre $x_D = 0.30$ e $x_D = 0.50$, onde se pode esperar uma alta concentração das estruturas estáveis 2água:1DMSO. O fato desses agregados serem muito pesados deve explicar a queda tão acentuada do coeficiente de difusão nestas concentrações.

Uma maneira de determinar a influência dos agregados sobre a dinâmica rotacional é verificar a variação com o tempo de alguma propriedade relacionada à orientação das moléculas. Com essa finalidade, as funções de correlação temporais $C^\alpha(t) = \langle \hat{\mu}_\alpha(t) \cdot \hat{\mu}_\alpha(0) \rangle$ ($\alpha =$ água ou DMSO) foram calculadas e estão apresentadas na Figura 3-15. Os vetores utilizados na correlação tinham a mesma direção que a ligação OH nas moléculas de água e a mesma direção do dipolo elétrico nas moléculas de DMSO. Em tempos maiores a relaxação de $C(t)$ para ambos os líquidos pode ser aproximada por um decaimento exponencial simples ou duplo-exponencial. A partir dessa aproximação pode-se determinar o tempo de relaxação de cada substância. As concentrações nas quais água e DMSO apresentam maior tempo de relaxação a longo alcance são as com $x_D = 0.35$ e $x_D = 0.50$. Essas proporções de aproximadamente 2água:1DMSO e 1água:1DMSO favorecem a formação de estruturas com pontes de hidrogênio nas mesmas proporções entre os dois componentes das misturas. Exceto em baixas concentrações de DMSO, a água se apresenta um pouco mais vagarosa que o DMSO na mistura. Em x_d aproximadamente 0.35 os tempos de relaxação de ambas as espécies são semelhantes, sugerindo, então, que alguns dos agregados moleculares devem girar concomitantemente.

Consideremos agora a existência de dois tipos de moléculas de água, o primeiro (AO) sendo constituído pelas moléculas que participam da formação da ligação de hidrogênio fornecendo o sítio negativo (como o DMSO) e o segundo, aquele das moléculas que participam como fornecedoras dos hidrogênios. Comparando os painéis (c) e (d) das Figuras 3-12 e 3-12* que mostram respectivamente as frações de moléculas de água ligadas

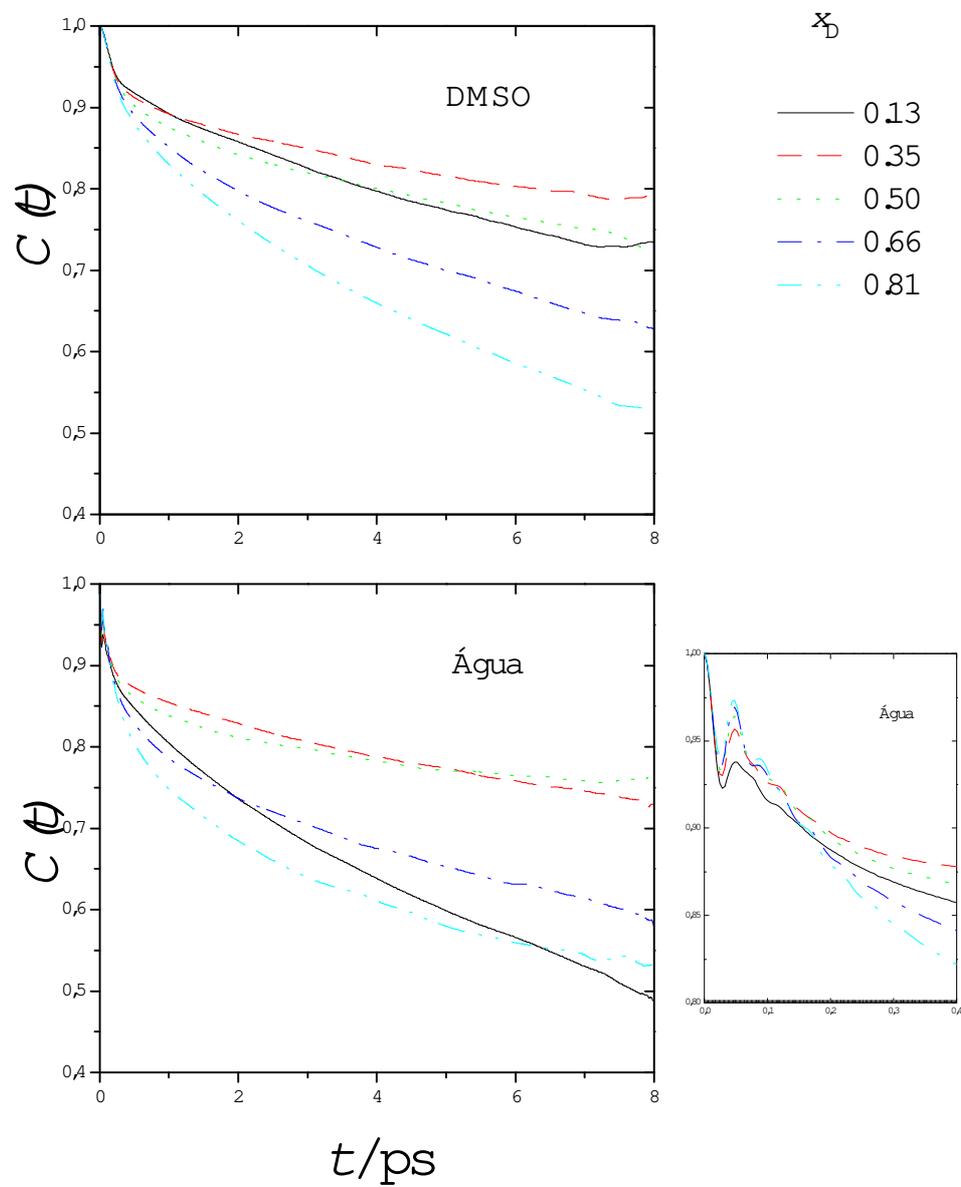


Figura 3-15: Relaxação de dipolos do DMSO, da água e da água em tempos muito pequenos (painel inferior direito).

às moléculas de DMSO e AO, nota-se que o DMSO forma, em todas as concentrações, um número maior de pontes de hidrogênio com a água. Isso provavelmente se deve à menor movimentação, incluindo movimentos rotacionais, das moléculas de DMSO que favorece a estabilização das pontes de hidrogênio.

Em tempos curtos o decaimento de $C(t)$ para água é altamente não exponencial (Figura 3-15, painel inferior direito). Isso reflete o movimento libracional de alta frequência associado ao pequeno momento de inércia da água, correspondente ao movimento do hidrogênio ao redor do eixo $O-H_{\text{não ligado}}$. Nota-se que esses movimentos de alta frequência vão se prolongando e persistem após diversos períodos à medida que se aumenta a concentração de DMSO na mistura. Os movimentos prolongados de alta frequência que ocorrem com as moléculas de água devem ser então ocasionados pelo aprisionamento da molécula de água entre moléculas de DMSO, o que dificulta a ruptura da ponte de hidrogênio entre essas moléculas nessas concentrações. O aumento na intensidade das interações também pode ser observado entre as próprias moléculas de água.

Da mesma forma, a contribuição inercial para o decaimento diminui à medida que aumenta a concentração de DMSO (aproximadamente de 7% para 5%), e, como a rotação livre das moléculas de água é a responsável pelo rápido decaimento inicial, novamente se constata que as moléculas de água, em altas concentrações de DMSO, devem estar menos livres para rotação, ou seja, mais presas a algum tipo de estrutura envolvendo o DMSO.

Os tempos de relaxação que podem ser determinados experimentalmente são aqueles obtidos por ressonância magnética nuclear a partir dos tempos de relaxação longitudinal T_1 (*spin lattice*), considerando muitas simplificações, incluindo reorientação isotrópica das moléculas de água, que, como apontado por Gordalla e Zeidler^[46], podem não ser verdadeiras para soluções concentradas se complexos duradouros estiverem presentes nas soluções. Por simulação, esses tempos de relaxação (τ_2) são calculados integrando as funções de correlação $C_2(t) = \langle P_2 [\hat{\mu}(t) \cdot \hat{\mu}(0)] \rangle$, onde P_2 é o polinômio de Legendre e $\hat{\mu}$ um vetor unitário de direção fixa na molécula (na água, este vetor é paralelo à direção de uma ligação OH).

A Figura 3-16 apresenta os tempos de relaxação calculados para DMSO e água e as mesmas quantidades experimentais da água^[46]. Resultados experimentais e calculados têm

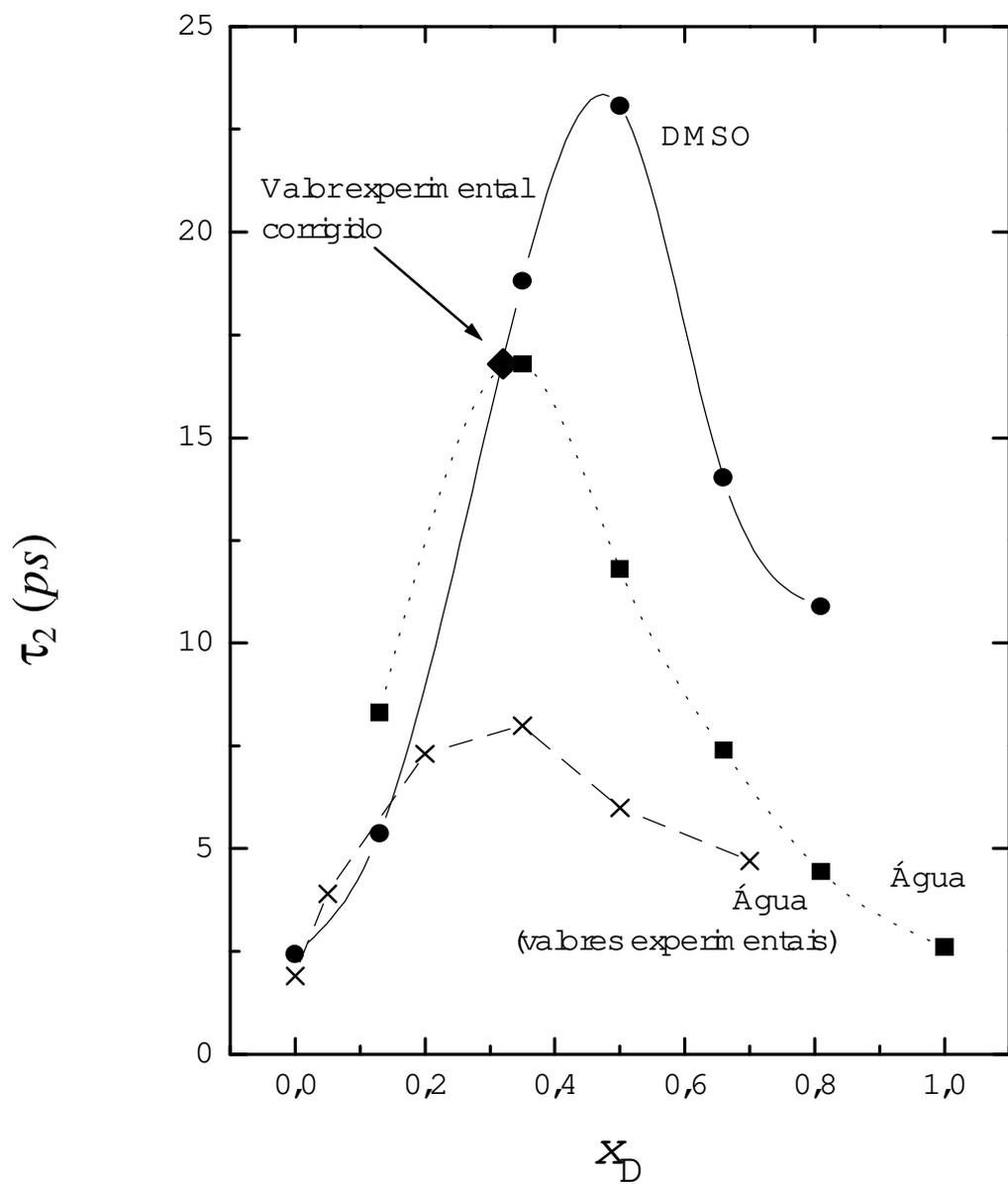


Figura 3-16: Tempos de relaxação calculados para água e DMSO e experimentais da água em diferentes concentrações.

boa concordância nas soluções diluídas, mas nas misturas com concentração de DMSO maior que ~40%, os valores calculados para os tempos de relaxação da água são consideravelmente maiores que os respectivos valores experimentais. Podem-se destacar duas razões aparentes para explicar estas diferenças. A primeira delas é uma evidência encontrada em vários resultados apresentados que as interações entre DMSO e água são sobrestimadas, afetando a dinâmica do sistema. A segunda delas consiste das próprias considerações assumidas na obtenção dos valores experimentais.

Posteriormente, com uma técnica mais aperfeiçoada, os mesmos autores^[47] encontraram um tempo de correlação de 16.8 (ao invés de 8) *ps* para a água em $x_d = 0.32$. Este resultado está muito próximo do valor calculado. Aqueles mesmos autores atribuíram este acréscimo no tempo de relaxação a uma variação no comprimento da ligação OH intramolecular quando a água compõe misturas, com relação ao mesmo comprimento na água pura. Apesar de eles não terem recalculado valores para outras concentrações, este argumento supõe um aumento nos outros valores experimentais. Em vista disto, pode-se considerar satisfatória a concordância entre valores calculados e experimentais para os tempos de correlação da água, que, apesar de todas as considerações, passam ambos por um mínimo em misturas com aproximadamente 35% de DMSO.

Em vista dos fatos já apresentados, percebe-se que complexos 2água:1DMSO podem ser evidenciados através de diferentes propriedades físico-químicas de mistura, onde os extremos ocorrem em concentrações ao redor de 30-50% de DMSO; a existência da estrutura 1água:2DMSO, entretanto, é menos expressiva. Pela própria disposição das moléculas nesta última estrutura (como sugerido na Figura 3-13), pode-se prever que a movimentação das moléculas de água, tais como as A1, deva ser influenciada pela presença de duas moléculas bastante pesadas a elas ligadas pelo menos em curta escala de tempo quando os movimentos libracionais são predominantemente responsáveis pelo decaimento da correlação. Dessa forma, qualquer medida experimental que forneça uma maneira adequada para acompanhar a relaxação libracional deve ser suficiente para detectar a presença desse agregado, e dentre as técnicas experimentais disponíveis para tanto se encontra a espectroscopia de infra-vermelho.

A Figura 3-17 mostra a transformada de Fourier de $C_I(t)$ do dipolo de uma única molécula de água (com valores multiplicados pela fração molar da água para facilitar a

visualização). O pico característico do movimento libracional da água pura localizado ao redor de 700 cm^{-1} é gradualmente separado, apresentando novos máximos em 630 e 750 cm^{-1} . Pode-se sugerir que essa separação ocorra devido à presença da estrutura 1água:2DMSO que dificulta a movimentação da molécula de água principalmente na direção do eixo de movimentação perpendicular ao plano que contém essa molécula.

Os resultados da Figura 3-17, entretanto, apesar de esclarecedores quanto à distinção entre os espectros em soluções diluídas e concentradas de DMSO, não levam em consideração a existência de correlações entre partículas diferentes da mesma espécie e entre partículas de diferentes espécies. Estas correlações cruzadas afetam de modo significativo os espectros de misturas reais. Para comparar os espectros a resultados reais, o coeficiente de absorção no infra-vermelho longínquo (FIR), que fornece informações a respeito da dinâmica libracional da água, foi calculado por Skaf^[48] a partir da correlação temporal do dipolo coletivo $C_M(t) = \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle / \langle |\mathbf{M}(0)|^2 \rangle$, através da relação:

$$\alpha(\omega) = \frac{[\varepsilon(0) - 1]\omega^2}{n(\omega)c} \frac{\tanh(\beta\hbar\omega/2)}{\beta\hbar\omega/2} \int_0^{\infty} C_M(t) \cos(\omega t) dt \quad (3.13)$$

onde $n(\omega)$ é o índice de refração dependente da frequência e c é a velocidade da luz no vácuo. A constante dielétrica $\varepsilon(0)$ e a função de correlação $C_M(t)$ foram calculadas usando simulações muito longas. Da mesma forma como no espectro de uma única partícula, o espectro FIR calculado identificou claramente os dois submáximos ao redor de 630 e 750 cm^{-1} na mistura mais rica em DMSO, sugerindo que uma medida experimental do coeficiente de absorção do espectro de infra-vermelho longínquo poderia ser utilizada para detectar a existência da estrutura estável 1água:2DMSO em misturas aquosas com predominância de DMSO. Entretanto, deve-se ressaltar que o espectro experimental do DMSO puro apresenta picos estreitos em 672 e 689 cm^{-1} ^[49] correspondentes aos estiramentos simétricos e antissimétricos das ligações C-S que poderiam interferir na determinação experimental.

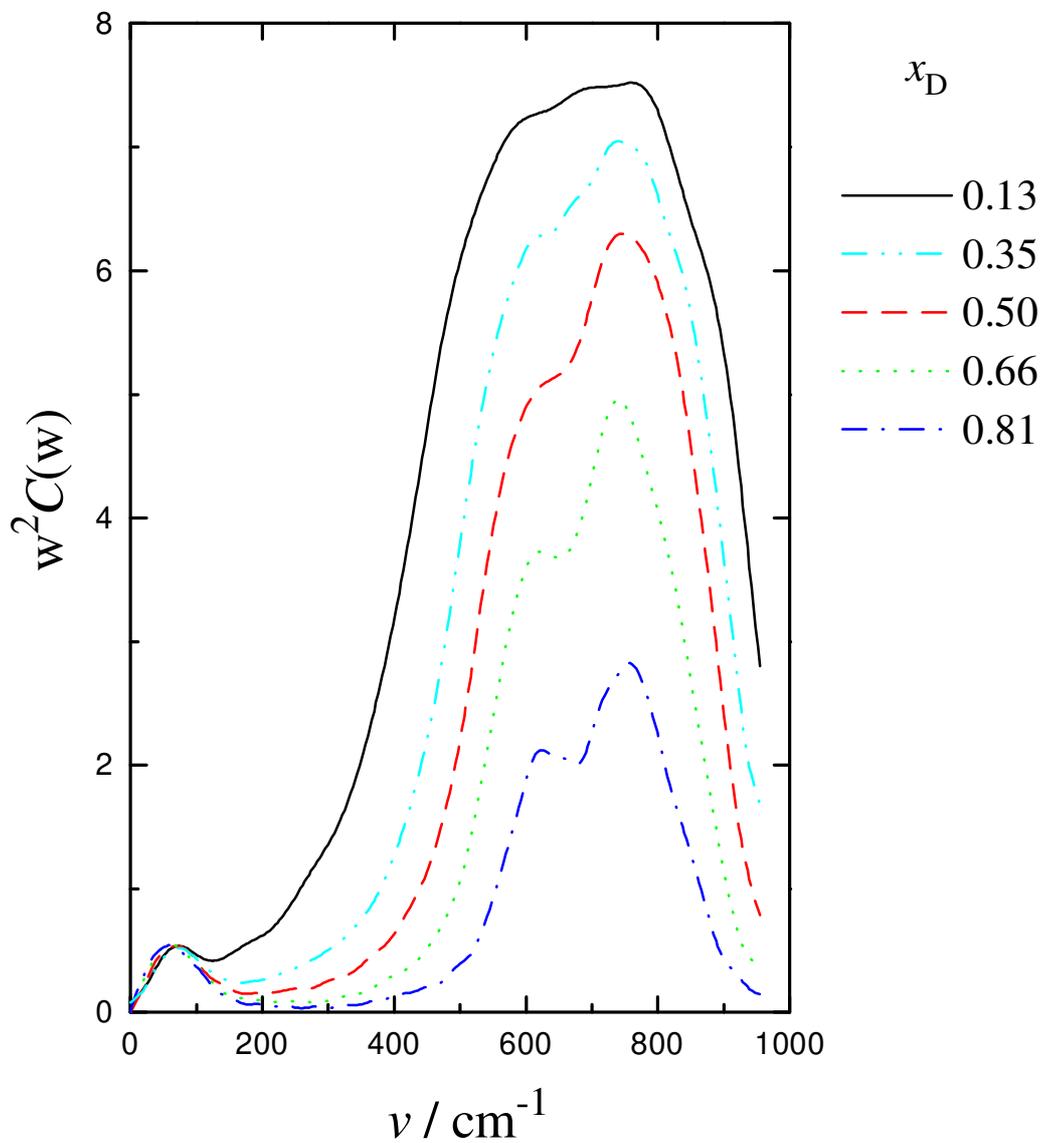


Figura 3-17: Espectro de frequências das correlações temporais de dipolo da água nas misturas com diferentes concentrações. Para melhor visualização, o espectro foi multiplicado pela fração molar da água na mistura.

3-4) Conclusões

Misturas de DMSO e água são capazes de formar estruturas estáveis de diferentes composições, através de ligações por pontes de hidrogênio. Nas misturas com concentrações de DMSO entre 30 e 50% as estruturas mais prováveis são aquelas formadas por uma molécula de DMSO e duas moléculas de água e nas misturas com pequenas concentrações de água as estruturas encontradas em maior proporção são as formadas por uma molécula de água formando ligações de hidrogênio com duas moléculas de DMSO.

As ligações de hidrogênio entre água e DMSO têm comprimento menor que as ligações entre água e água, sugerindo que as ligação DMSO-água são mais fortes. Considerando junto a isto o fato que as moléculas de DMSO apresentam momento de inércia maior que o da água, o que dificulta a quebra da ligação água-DMSO, o tempo de vida desta última ligação deve ser maior que aquele entre duas moléculas de água, como sugerido por Luzar e Chandler^[9], ainda que resultados experimentais de difusão mostrem que a simulação sobrestima as forças das interações nas ligações por pontes de hidrogênio.

Sugerimos que a nova estrutura proposta aqui possa ser determinada por espectroscopia no infra-vermelho longínquo, onde o espectro de frequências da água que apresenta um único pico deve apresentar uma separação, apresentando novos máximos em 630 e 750 cm^{-1} .

Apêndice 3A

A Figura 3-18 apresenta a variação do negativo da energia interna em função do tempo, na etapa de equilíbrio, de um sistema constituído por 256 moléculas de DMSO e água, onde 35% delas são moléculas de DMSO. Nesta concentração a mistura demora mais para se equilibrar que nas outras consideradas. Entre cada etapa de cálculo há um intervalo de tempo de 2 *fs*. Nota-se que a partir de aproximadamente 800 etapas (ou 1.6 *ps*) a energia interna do sistema começa a oscilar ao redor de um valor médio, indicando que o equilíbrio do sistema foi alcançado.

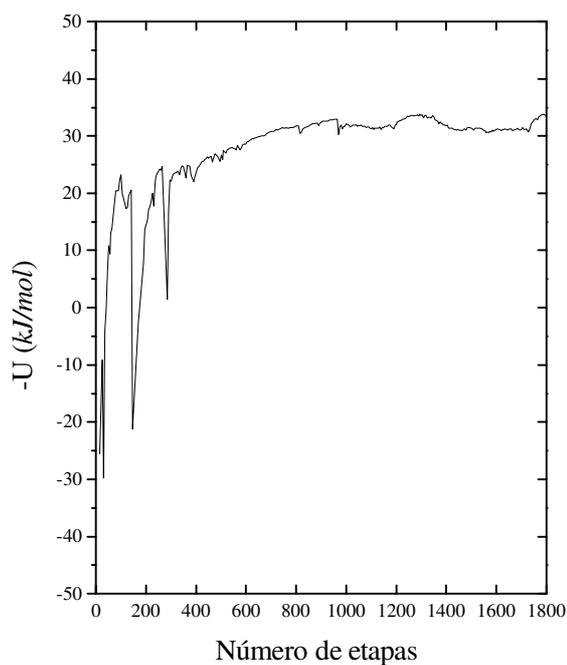


Figura 3-18: Energia interna (-U) em função do tempo de simulação. Cada etapa corresponde a um intervalo de tempo de 2 *fs*.

Capítulo 4

Dinâmica de solvatação de um soluto dipolar em mistura de metanol e água

Neste capítulo são apresentados resultados de estudos da dinâmica de solvatação de soluções compostas por um soluto diatômico imerso em uma mistura equimolar de metanol e água. É mostrada a evolução temporal das funções de distribuição de pares entre os sítios do soluto (no qual é provocada uma troca de cargas instantânea) e os sítios das moléculas dos solventes, que tendem a se reequilibrar ao redor da nova distribuição de cargas induzida. Os diâmetros dos átomos dos solutos foram variados, mantendo sua carga, para analisar a influência da densidade de cargas na velocidade de reorientação dos solventes, observada através dos tempos envolvidos na ruptura e formação de pontes de hidrogênio entre soluto e solventes.

4-1) Introdução

A solvatação tem uma importância inquestionável em muitos dos processos químicos e em alguns casos é a etapa limitante na velocidade de reações. A dinâmica de solvatação vem sendo estudada através de modelos teóricos com uma considerável evolução nos últimos anos. A maioria dos modelos teóricos trata o solvente como um meio contínuo, sendo que as melhores aproximações consideram o meio como não homogêneo. Estes modelos são bem sucedidos no caso de solventes simples. Entretanto, líquidos polares têm tempos de relaxação longitudinal menores que os previstos teoricamente por modelos dielétricos contínuos, refletindo o fato de que a relaxação do solvente está associada à interação entre várias de suas moléculas^[50]. Por exemplo, no intervalo de tempo entre uma perturbação do soluto (tal como uma redistribuição interna de cargas) e o retorno ao estado fundamental (com a formação de novas estruturas de solvatação), um número grande de processos químicos e físicos podem ocorrer, os mais rápidos ocorrem antes mesmo que o solvente possa se mover. Existe uma dificuldade muito grande de englobar todos esses eventos em descrições teóricas e, desta forma, interações entre moléculas de solventes durante o decaimento do soluto não são consideradas. Teorias muito mais elaboradas seriam necessárias para descrever a solvatação envolvendo mais que um solvente.

Para tentar compreender os processos envolvidos na dinâmica de solvatação, um grande interesse vem sendo depositado na influência do solvente sobre a formação e o decaimento do estado formado em reações de transferência de cargas intramoleculares que podem ser provocadas em alguns solutos, onde estudos são feitos na subsequente movimentação das moléculas do solvente, que se reorganizam ao redor do soluto em sua nova condição, de maneira a reequilibrar o sistema.

Uma mudança súbita na distribuição de cargas corresponde a uma transição eletrônica do soluto que acontece muito mais rapidamente que o núcleo possa responder ao novo campo de forças a que ele fica sujeito, de acordo com o princípio de Franck-Condon. Após a transição, a molécula no estado eletronicamente excitado pode interagir com outras moléculas vizinhas (normalmente moléculas do solvente), passando ao menor nível vibracional do estado eletrônico excitado. Se as moléculas do solvente não forem capazes de absorver toda energia necessária para conduzir o soluto a seu estado fundamental, ele

pode sofrer uma emissão espontânea e emitir o excesso de energia remanescente como radiação, que terá menor frequência que aquela absorvida, num processo denominado fluorescência.

O curso da solvatação (enquanto o solvente se reequilibra com a nova distribuição de cargas do soluto) é diretamente acompanhado experimentalmente pelo deslocamento de Stokes dependente do tempo, através de uma função $C(t)$ normalizada da frequência $\nu(t)$ no máximo da banda de fluorescência:

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad (4.1)$$

Castner *et al*^[51], por exemplo, apresentam resultados de cinética de solvatação de um corante em solventes polares medindo a evolução temporal do espectro de fluorescência em escalas de subpicosegundos. As funções de correlação do deslocamento de Stokes apresentadas para diferentes solventes foram melhor aproximadas por um decaimento biexponencial que pelo decaimento exponencial simples de Debye, refletindo o fato de que a dinâmica de solvatação é caracterizada por tempos de relaxação diferentes de acordo com a distância do soluto. Relacionando os resultados aos respectivos solventes foi então salientada a importância do aspecto molecular do solvente em regiões muito próximas ao soluto.

Misturas de água e metanol exibem comportamentos anômalos quando comparados àqueles dos constituintes puros, os quais por si próprios estão longe de apresentarem comportamento simples, já que suas moléculas são fortemente unidas por ligações de hidrogênio. Enquanto a água pura exibe uma estrutura de coordenação tetraédrica^[52], o metanol contém cadeias de moléculas unidas por ligações de hidrogênio^[53,54]. Líquidos que formam ligações de hidrogênio têm sido extensivamente estudados através de simulação computacional^[8]. O sucesso desses estudos depende crucialmente da disponibilidade de potenciais intermoleculares capazes de fornecerem propriedades estruturais, termodinâmicas e dinâmicas razoavelmente bem comparadas aos valores experimentais, além de não comprometerem a velocidade dos cálculos^[55].

Resultados comparativos entre propriedades obtidas em simulações onde são empregados vários modelos de potenciais intermoleculares para água são fornecidos no trabalho de Jorgensen *et al*^[55], e para o metanol no trabalho de Haughney *et al*^[56]. Ferrario *et al*^[57] utilizaram os potenciais TIP4P^[55] e H1^[56], ambos modelos moleculares rígidos, para água e metanol, respectivamente, em simulações de misturas e valores obtidos, tais como as propriedades termodinâmicas de excesso e coeficientes de difusão, mostraram-se bastante próximos a seus valores experimentais, mesmo sem a otimização dos potenciais para mistura.

O comportamento peculiar desse líquidos influenciou Skaf e Ladanyi^[15,16] na realização de trabalhos em sistemas consistindo de um soluto dipolar em misturas de metanol e água, onde enfocaram explicitamente a resposta de solvatação. Aqui será abordada, mais especificamente, a evolução temporal das estruturas de solvatação associadas àquela resposta. Estes resultados foram publicados em [58].

4-2) Modelos e detalhes técnicos

Para representar as moléculas de metanol foi utilizado o modelo H1^[56] de 3 sítios e para água foi utilizado o modelo TIP4P^[55] de 4 sítios, onde um deles é o centro de cargas. Os parâmetros dos modelos H1 e TIP4P estão mostrados nas Tabelas 4-1 e 4-2, respectivamente.

Tabela 4-1: Parâmetros do potencial H1 para o metanol^[56].

Sítio	q (e)	ϵ/k_B (K)	σ (Å)
CH ₃	0.297	91.15	3.861
O	-0.728	87.94	3.083
H	0.431	0.0	0.0

Na tabela, q é a carga do sítio; ϵ/k_B e σ são, respectivamente, energias pela constante de Boltzmann e diâmetros de Lennard-Jones. As distâncias O-H_o, C-O e C-H são 0.9451 Å, 1.4246 Å e 1.0936 Å. Os ângulos CÔH_o e HĈH são 108.53° e 108.63°.

Tabela 4-2: Parâmetros do potencial TIP4P para a água^[55].

Sítio	q (e)	ϵ/k_B (K)	σ (Å)
O	0.0	78.02	3.152
H	0.52	0.0	0.0
M	-1.04	0.0	0.0

As definições são como na Tabela 4-1. *M* é um sítio de carga negativa e sem massa, situado na bissetriz do ângulo HÔH. As distâncias O-H e O-M são 0.9572 Å e 0.15 Å. O ângulo HÔH é 104.52°.

Foram utilizados solutos de dois tamanhos diferentes para que se pudesse verificar a influência da densidade de cargas na dinâmica de solvatação. O diâmetro do soluto menor é o mesmo do oxigênio do metanol, enquanto que o do soluto maior excede o do grupo metílico^[16]. Os parâmetros dos sítios dos solutos estão mostrados na Tabela 4-3.

Tabela 4-3: Parâmetros dos sítios dos solutos^[16].

Sítio	q (e)	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	massa (u.m.a.)
Neg. peq.	-0.5	87.9	3.08	30
Pos. peq.	+0.5	87.9	3.083	30
Neg. grande.	-0.5	87.9	4.200	30
Pos. grande.	+0.5	87.9	4.200	30

Definições na Tabela 4-1. O comprimento da ligação entre os átomos dos dois solutos é 1.40 Å.

Foi utilizado o ensemble *NVE* com condições periódicas de contorno a uma temperatura média de 298 K. Esta temperatura foi mantida durante o curso da simulação da fase de equilíbrio através de rescalonamento das velocidades. A mistura continha 250 moléculas de metanol, 249 moléculas de água e um soluto diatômico. As 500 moléculas

foram distribuídas em caixas cúbicas com 28.66 Å de lado. A dimensão da caixa de simulação foi escolhida de maneira a corresponder à densidade experimental de uma mistura equimolar a 298 K e à pressão atmosférica, ou seja, 28.66 Å^[16].

As equações diferenciais de movimento foram integradas com o algoritmo *leap-frog*^[36] em intervalos de tempos de 4 femtosegundos e as geometrias das moléculas foram restauradas utilizando *SHAKE*^[37] para o metanol e o método das restrições^[23] para água.

As interações sítio-sítio foram representadas por termos de interação de pares de Lennard-Jones e interações Coulômbicas da mesma forma como na equação (2.19) e os parâmetros de Lennard-Jones para as interações entre sítios diferentes foram obtidos através das regras de recombinação de Lorentz-Berthelot (equação 3.1)

As interações de Lennard-Jones foram consideradas quando a distância entre os sítios eram menores ou iguais a metade do comprimento da caixa e a parte das forças Coulômbicas de longa alcance foram calculadas usando a soma de Ewald.

A partir de arquivos de trajetórias de equilíbrio independentes (veja detalhes da técnica de simulação na referência [16]) com o soluto em seu estado fundamental, provocou-se uma troca de carga instantânea nos átomos de soluto diatômico. A relaxação dos solventes foi acompanhada através da verificação dos perfis das funções de correlação de pares ao longo do tempo, desde a troca das cargas até uma nova reestruturação das camadas de solvatação.

4-3) Resultados e discussão

A Figura 4-1 apresenta a função de distribuição radial entre os sítios das moléculas e os dois sítios dos dois solutos quando o sistema está em equilíbrio.

Observa-se uma diferença pronunciada na distribuição das moléculas de água quando se varia o tamanho do soluto. As moléculas de água se apresentam muito mais estruturadas ao redor do soluto menor.

O soluto pequeno é solvatado de maneira bastante similar pelo metanol e pela água. O padrão das funções de distribuição indica que neste soluto a influência eletrostática é acentuadamente marcada na solvatação, o que não ocorre com o soluto grande. Isto pode

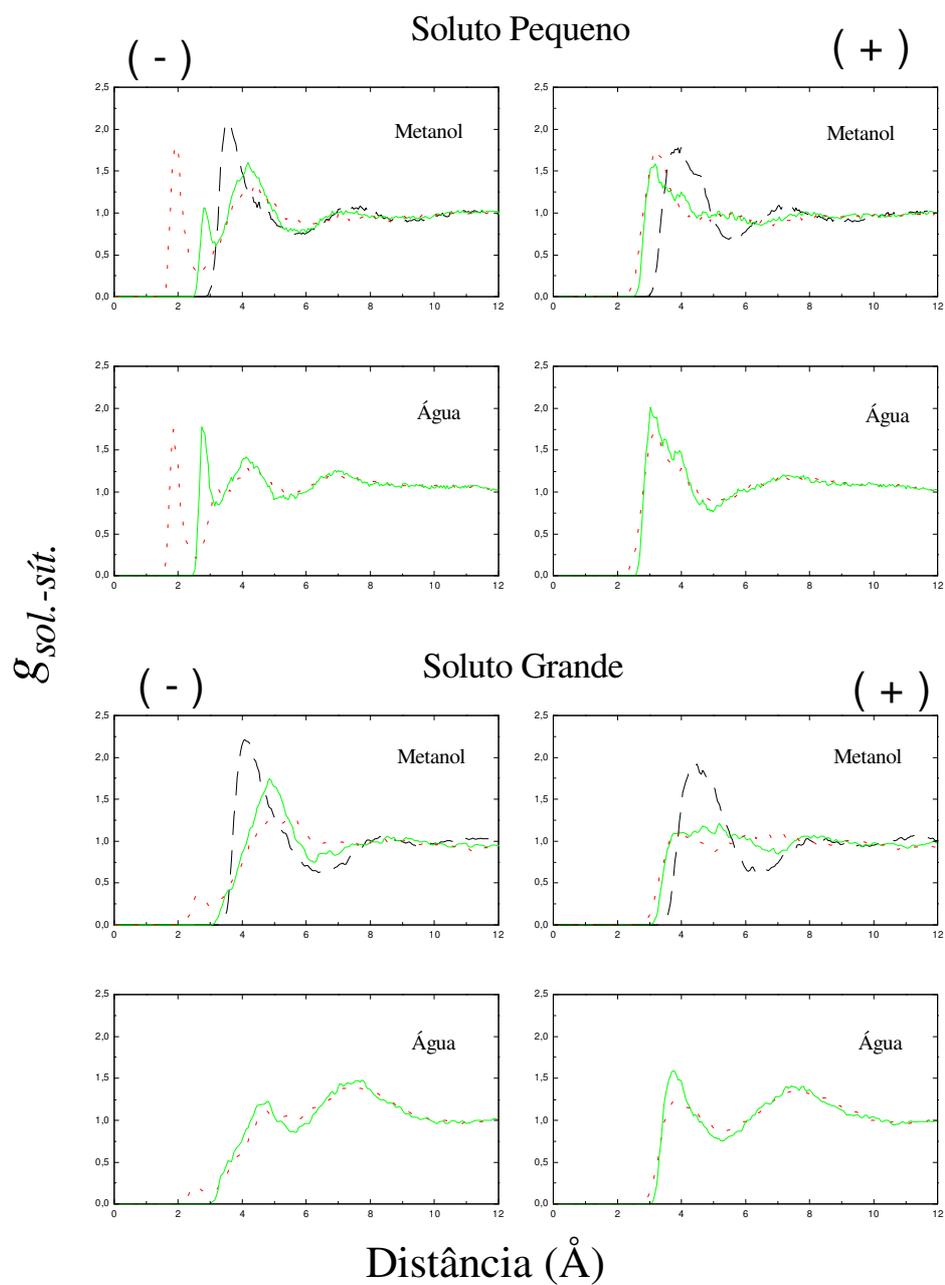


Figura 4-1: Distribuição dos sítios do metanol e da água ao redor dos solutos. Nos painéis referentes ao metanol, as linhas pretas correspondem ao CH₃, as verdes ao oxigênio e as vermelhas ao hidrogênio. Nos painéis da água, as linhas verdes correspondem ao oxigênio e as vermelhas ao hidrogênio. Os painéis da esquerda correspondem aos sítios negativos dos solutos e os da direita aos positivos. Os painéis superiores são do soluto pequeno e os inferiores do soluto grande.

ser verificado pela presença de picos bem localizados nas distribuições dos hidrogênios e oxigênios, principalmente, ao redor do soluto pequeno^[16].

Segundo Skaf e Ladanyi^[16], o soluto grande é preferencialmente solvatado pelas moléculas de metanol, o que pode ser concluído através da determinação do número de coordenação das duas espécies, que são 11 e 6 respectivamente para metanol e água. Vários indícios foram relevantes para chegarem à conclusão que a influência eletrostática não tem prioridade na determinação da disposição dos solventes ao redor do soluto maior, mas sim que esta disposição é altamente afetada pelo efeito estérico devido ao volumoso sítio metílico do metanol:

- a distribuição do grupo metílico ao redor dos sítios positivo e negativo não diferem consideravelmente.
- o oxigênio do metanol está mais estruturado ao redor do sítio negativo que do positivo, ao contrário do que deveria acontecer se a influência eletrostática predominasse. Isto se deve ao fato de que o grupo metílico impede o oxigênio de se aproximar do sítio positivo, causando uma distribuição de aspecto difusivo do oxigênio ao redor deste sítio.
- O oxigênio da água está um pouco mais estruturado ao redor do sítio positivo. Entretanto, como as primeiras camadas de solvatação ao redor dos dois sítios do soluto são muito parecidas, pode-se dizer que a presença do soluto grande não influi consideravelmente na estrutura que este líquido puro apresenta.
- Os hidrogênios dos dois solventes são só fracamente atraídos pelo soluto negativo. A baixa intensidade do primeiro pico de solvatação (localizado em aproximadamente 2.6 Å) indica que o soluto grande age como um fraco receptor de pontes de hidrogênio.

Quando o sítio de um soluto sofre uma troca de cargas instantânea, espera-se que a disposição dos solventes ao seu redor se modifique de forma que quando o sistema estiver equilibrado se estabeleça uma nova estrutura de solvatação ao redor do sítio carregado recém formado. É de se esperar que esta nova estruturação do solvente seja a mesma apresentada pelo sítio do mesmo soluto (de carga oposta) antes da troca de cargas. O que não são previstas são as velocidades de desestruturação e de reestruturação dos solventes após a troca de carga do soluto.

As Figuras 4-2 a 4-5 apresentam a evolução temporal das funções de distribuição de pares dos sítios ao redor do soluto desde a troca de cargas (tempo zero) até aproximadamente 0.2 ps após este ocorrido, bem como a distribuição de equilíbrio (curva superior de cada painel) que é a mesma do sítio de carga oposta no instante da troca de cargas. As curvas estão deslocadas verticalmente de uma unidade. Os tempos indicados nas curvas correspondem àqueles nos quais as funções de distribuição de pares foram obtidas.

As menores alterações são observadas nas posições dos grupos metílicos do metanol em ambos os solutos. Isto se deve ao fato de o grupo metílico não sofrer grandes influências eletrostáticas e também ao fato de ser um sítio pesado de difícil movimentação.

No soluto grande (Figuras 4-2 e 4-3) todos os sítios perdem sua estruturação inicial aproximadamente após 40 fs da troca das cargas. Os hidrogênios da água ao redor dos dois sítios do soluto já não apresentam a estrutura inicial nos primeiros 20 fs da etapa de reestruturação dos solventes. Pode-se atribuir este fato à leveza do hidrogênio e ao pequeno momento de inércia associado à rotação ao redor da ligação O-H_(que não participa da ligação de H). Neste tempo está incluída uma relaxação inicial inercial da molécula de água e todo o tempo gasto em movimentos libracionais desta molécula provocados pelas forças restauradoras associadas às pontes de hidrogênio entre o soluto e a água.

Percebe-se que a formação de uma nova camada de solvatação ao redor dos sítios do soluto é um processo mais demorado que a desestruturação das antigas camadas. As moléculas de água ainda não têm uma estrutura definida mesmo após 200 fs, sendo que a reestruturação ao redor do sítio negativo é um pouco mais rápida que ao redor do sítio positivo para ambos os solventes, devido, novamente, à fácil movimentação do átomo de hidrogênio. Os sítios do metanol começam a apresentar as posições encontradas no equilíbrio de modo geral após 140 fs.

Como o impedimento estérico predomina sobre o efeito eletrostático na solvatação dos sítios do soluto maior, pode-se relacionar o tempo gasto na formação de novas estruturas de solvatação com uma fraca competição entre os sítios do soluto e os sítios dos próprios solventes que procuram restabelecer pontes de hidrogênio entre si. O fator estérico deixa ainda em desvantagem a solvatação do sítio positivo do soluto pelo metanol porque dificulta a aproximação entre este sítio e o oxigênio do metanol.

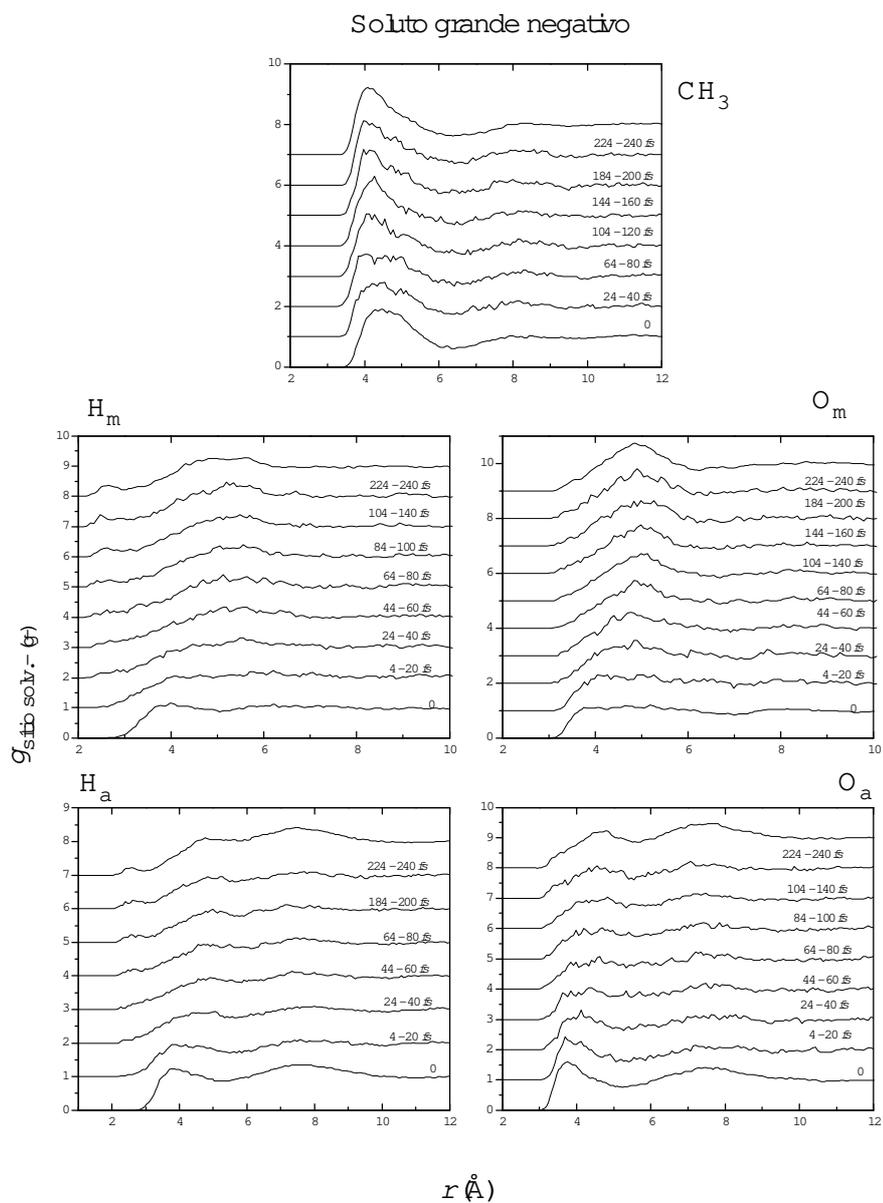


Figura 4-2: Evolução temporal das disposições dos sítios dos dois solventes ao redor do sítio negativo do soluto grande.

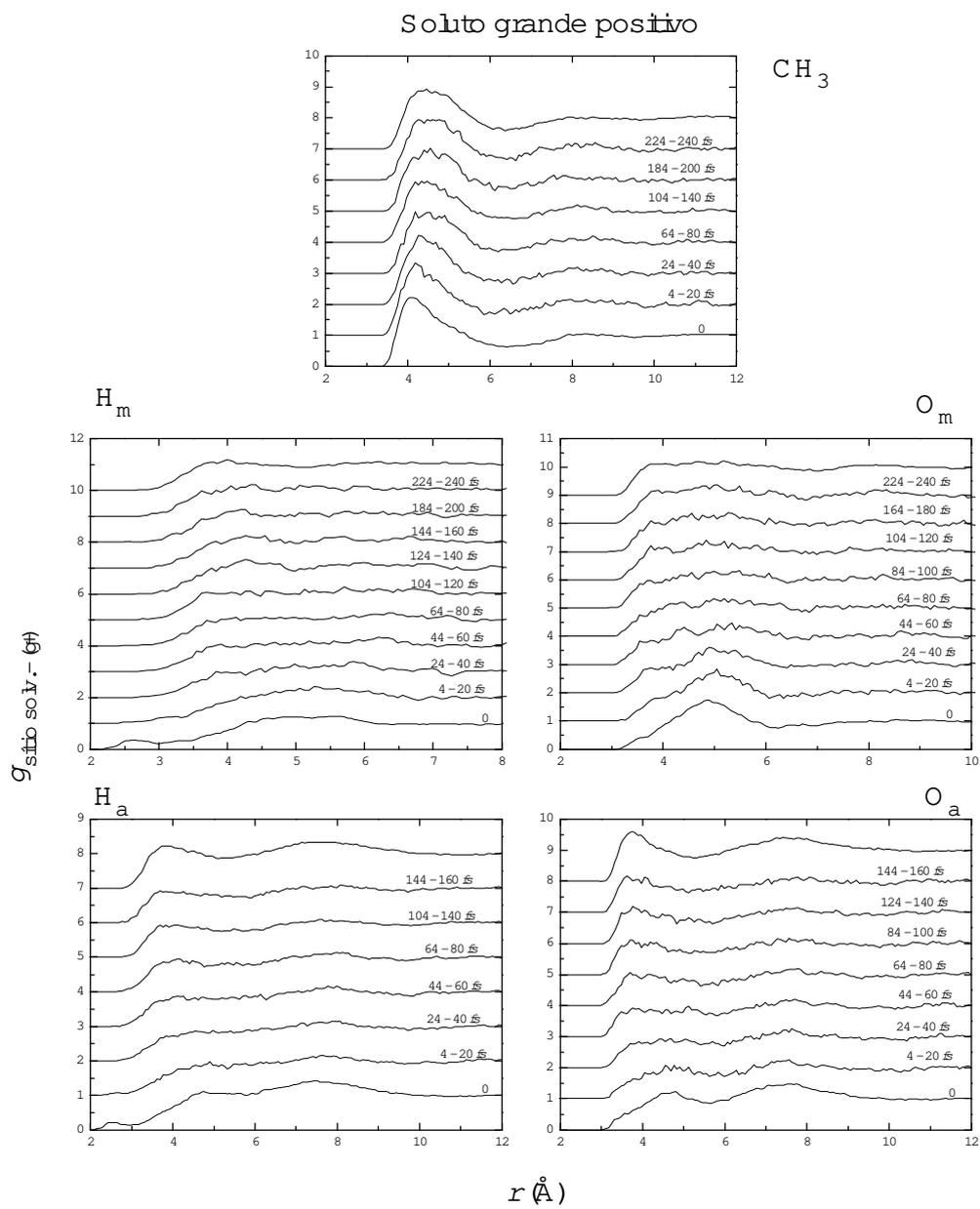


Figura 4-3: Evolução temporal das disposições dos sítios dos dois solventes ao redor do sítio positivo do soluto grande.

As escalas de tempo associadas com a solvatação do soluto pequeno (Figuras 4-4 e 4-5) são muito menores. Como antes, entretanto, os grupos metílicos do metanol apresentam pouca diferença entre a estrutura ao redor do sítio positivo ou negativo.

A ruptura das pontes de hidrogênio ocorre nos primeiros 20 *fs* após a troca de cargas, ou seja, em um tempo muito menor que o apresentado pelo soluto grande. A responsável por isso é a grande influência eletrostática relacionada à solvatação do soluto pequeno, fazendo que a forte atração eletrostática entre soluto-solvente antes da troca das cargas se transforme em repulsão.

O fato de o hidrogênio ser um átomo muito leve e de fácil movimentação facilita seu deslocamento devido a efeitos atrativos e repulsivos, fazendo que ele se mova muito mais rapidamente que os outros sítios das moléculas dos solventes. Pode-se verificar, então, o rápido deslocamento do hidrogênio ao redor do sítio positivo recém formado (painéis à esquerda da Figura 4-5). Da mesma forma, pode-se observar a grande velocidade da orientação dos hidrogênios em direção ao sítio negativo recém formado (painéis à esquerda da Figura 4-4).

Estruturas semelhantes àsquelas do equilíbrio podem ser encontradas, de modo geral, após 120 *fs*. Isto significa que a formação de pontes de hidrogênio entre os sítios do soluto pequeno e os solventes está grandemente favorecida. Comparando as curvas de distribuição dos oxigênios do metanol e da água ao redor do sítio negativo recém formado (painéis à direita da Figura 4-4) percebe-se que a reestruturação da água começa a ser estabelecida ligeiramente mais rápido (~ 80 *fs*) que a do metanol (~ 100 *fs*). Isto novamente está relacionado à presença do grupo metílico ligado ao oxigênio no metanol que dificulta sua movimentação. Entretanto, no equilíbrio as proporções dos dois solventes presentes na primeira camada de solvatação são aproximadamente iguais^[16].

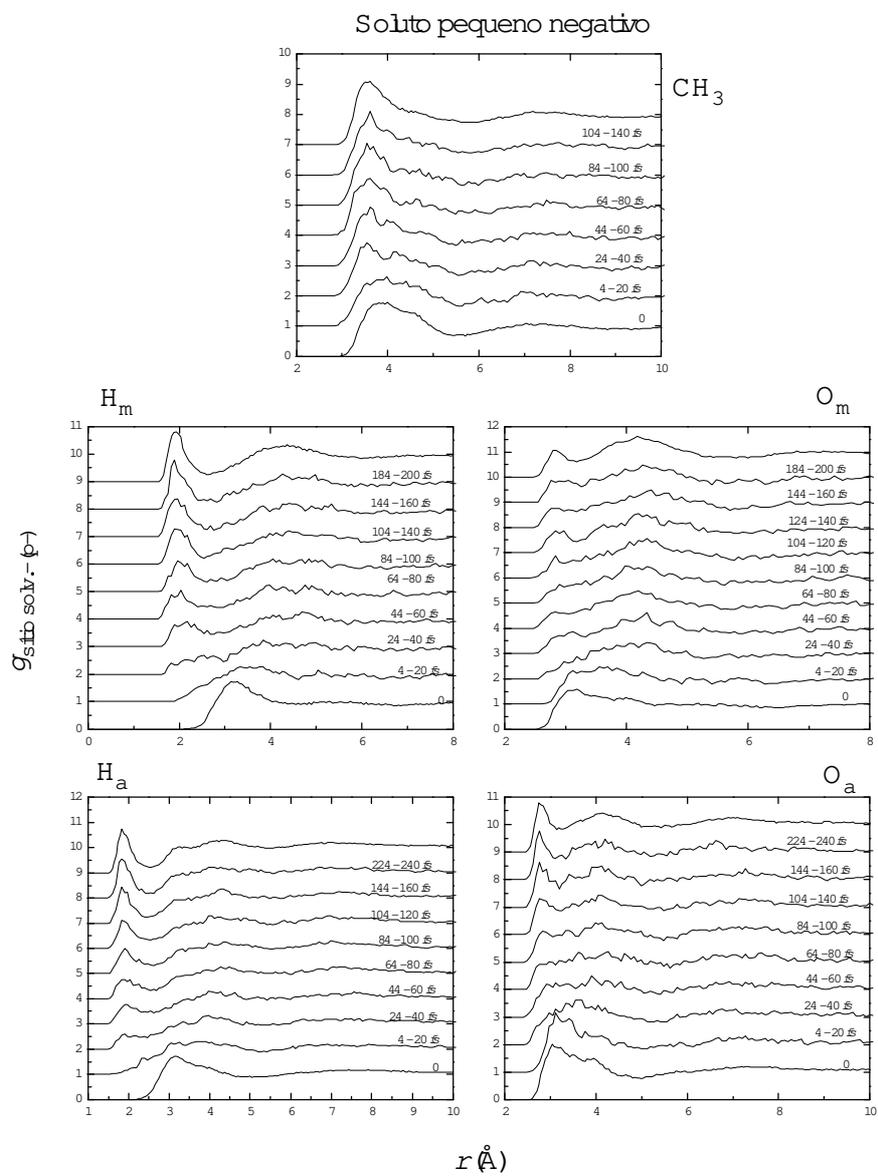


Figura 4-4: Evolução temporal das disposições dos sítios dos dois solventes ao redor do sítio negativo do soluto pequeno.

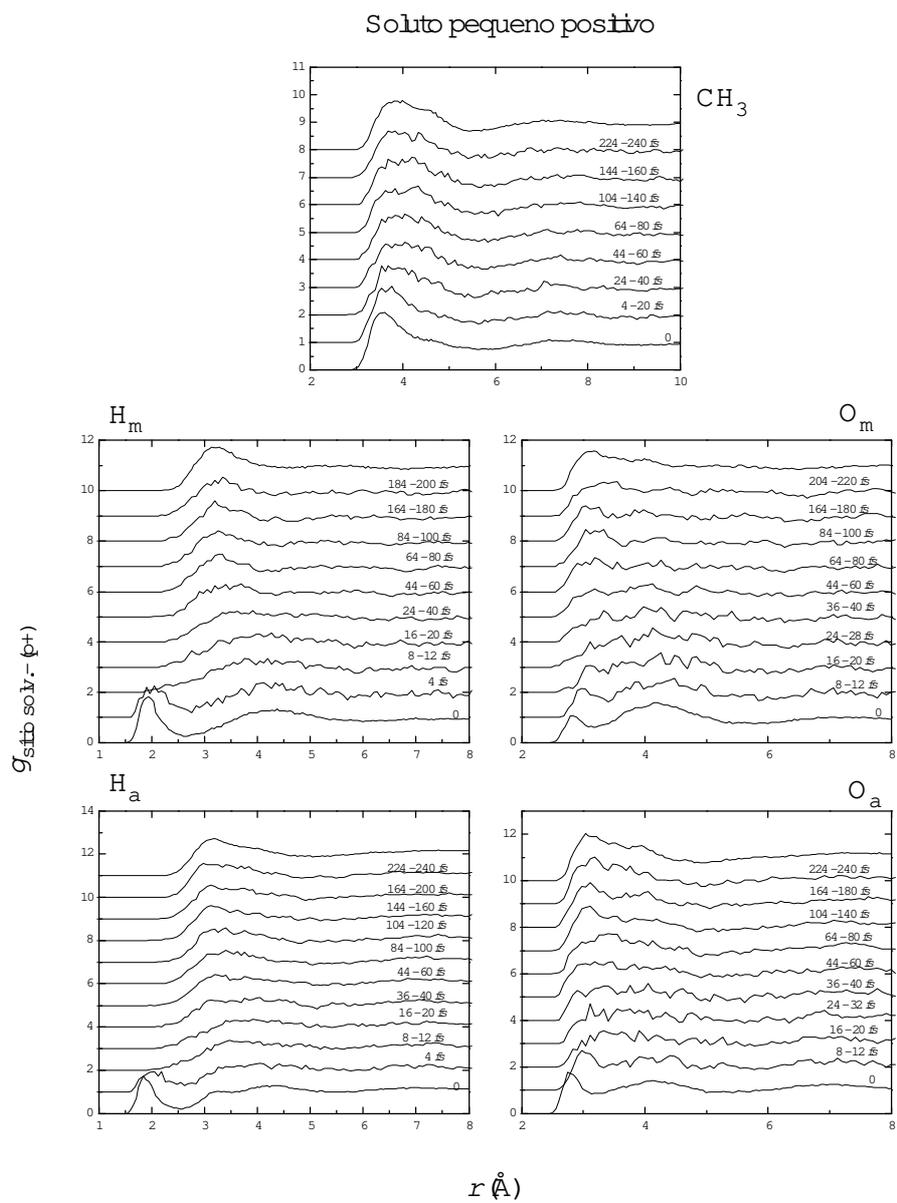


Figura 4-5: Evolução temporal das disposições dos sítios dos dois solventes ao redor do sítio positivo do soluto pequeno.

4-4) Conclusões

Em curto intervalo de tempo desde a troca das cargas parciais do soluto, os solventes se reorganizam com uma velocidade muito maior ao redor de solutos pequenos, onde a influência das forças eletrostáticas são pronunciadas nas interações entre soluto e solventes. O inverso é notado quando se mede essa velocidade de reorganização em larga escala de tempo^[16].

As pontes de hidrogênio entre o soluto e o solvente que existiam antes da troca de cargas do soluto são rapidamente quebradas e constituem um dos mecanismos mais rápidos do processo de reorganização do solvente. Por outro lado, a formação de novas pontes é um dos processos mais lentos e talvez seja a etapa limitante na velocidade da dinâmica de solvatação.

Capítulo 5

Conclusões

Através da análise das propriedades estruturais, dinâmicas e espectroscópicas de misturas aquosas de DMSO, determinadas através de simulação por dinâmica molecular, foi possível identificar em solução a presença de estruturas estáveis constituídas por moléculas de ambos os componentes. A existência de um destes agregados, formado por uma molécula de DMSO e duas de água, já havia sido caracterizada por outros autores através de resultados de difração de nêutrons, de raio-X e de dinâmica molecular em soluções pouco concentradas em DMSO. Entretanto, destes trabalhos haviam restado pontos obscuros na interpretação dos resultados, que a presença de uma única estrutura não poderia explicar. A existência simultânea nas misturas daquela estrutura já estabelecida e de uma segunda identificada neste trabalho, onde uma molécula de água forma pontes de hidrogênio com duas moléculas de DMSO, pode esclarecer a formação de alguns picos nas funções de distribuição de pares apresentadas pelos outros autores que ainda tinham explicações baseadas em hipóteses pouco fundamentadas. Foram utilizados, nas simulações, modelos de potenciais parametrizados para os líquidos puros, sem a adaptação destes potenciais para misturas, e, mesmo assim, as características dos sistemas foram capturadas de maneira comparável com as obtidas por procedimentos experimentais. Partindo de manipulações dos resultados de relaxação de correlação de dipolos de uma única molécula de água foi possível sugerir que um espectro de infra-vermelho provavelmente seja suficiente para identificar experimentalmente o agregado 1água:2DMSO.

Apresentamos também resultados da dinâmica de solvatação em duas soluções compostas por metanol e água, dois líquidos associativos, e um soluto diatômico que sofre uma súbita troca em suas cargas. O tamanho dos solutos foi variado para que se pudesse verificar a interferência da densidade de cargas na velocidade de reestruturação dos solventes. Através da verificação do comportamento das funções de distribuição de pares ao longo do tempo, desde a troca das cargas, foi possível estabelecer que as etapas limitantes das reações que envolvem associações por pontes de hidrogênio são as formações destas ligações, principalmente quando os solutos apresentam pequena densidade de cargas. Nestes, o fator estérico predomina sobre as interações eletrostáticas na velocidade de reorganização dos solventes, e, desta forma, em curto intervalo de tempo formam pontes de hidrogênio preferencialmente com a água. Os solutos pequenos (com alta densidade de cargas), onde prevalecem os efeitos das interações eletrostáticas, formam pontes de hidrogênio em velocidades bem maiores que os solutos grandes.

Referências Bibliográficas

1. Uma revisão das teorias para líquidos pode ser encontrada em: J.A. Barker; D. Henderson, *Reviews of Modern Physics* **48**(4), 587 (1976).
2. J.P. Hansen; I.R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press, London (1986).
3. B.J. Alder; T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
4. B.J. Alder; T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
5. A. Rahman, *Phys. Rev. A* **136**, A405 (1964).
6. A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **45**, 258 (1966).
7. D.K. Phelps; M.J. Weaver, *Chem. Phys.* **176**, 575 (1993).
8. B.M. Ladanyi; M.S. Skaf, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 335 (1993).
9. A. Luzar; D.J. Chandler, *J. Chem. Phys.* **98**, 8160 (1993).
10. A.K. Soper; A. Luzar, *J. Chem. Phys.* **97**, 1320 (1992).
11. G.J. Safford; P.C. Schaffer; P.S. Leung; G.F. Doebler; G.W. Brady; E.F.X. Lyden, *J. Chem. Phys.* **50**, 2140 (1969).
12. F. Rallo; F. Rodante; P. Silvestroni, *Thermochim. Acta* **1**, 311 (1970).
13. M.F. Fox; K.P.J. Whittingham, *Chem. Soc., Faraday Trans. I* **71**, 1407 (1975).
14. G. Petrella; M. Petrella; M. Castagnolo; A. Dell'Atti; A. De Giglio, *J. Solution Chem.* **10**, 129 (1981).
15. M.S. Skaf; B.M. Ladanyi, *Theochem* **335**, 181 (1995).
16. M.S. Skaf; B.M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.* **100**, 18258 (1996).
17. M.P. Allen; D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).
18. J.-P. Hansen, in: G. Ciccotti; W.G. Hoover (Eds.), *Molecular-dynamics simulation of statistical-mechanical systems*, North-Holland, Amsterdam (1986).
19. R.W. Hockney, *Methods Comput. Phys.* **9**, 136 (1970).

20. H.J.C. Berendsen; W.F. van Gunsteren, in: G. Ciccotti; W.G. Hoover (Eds.), *Molecular-dynamics simulation of statistical-mechanical systems*, North-Holland, Amsterdam (1986).
21. D.J. Evans, *Molecular Phys.* **34**, 317 (1977).
22. J.P. Ryckaert, G. Ciccotti, H.J.C. Berendsen, *J. Comput. Phys.* **23**, 327 (1977).
23. G. Ciccotti; M. Ferrario; J.-P. Ryckaert, *Mol. Phys.* **47**, 1253 (1982).
24. P.J. Rossky, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **36**, 321 (1985).
25. P.A. Madden, in: G. Ciccotti; W.G. Hoover (Eds.), *Molecular-dynamics simulation of statistical-mechanical systems*, North-Holland, Amsterdam (1986).
26. D.A. McQuarrie, *Statistical mechanics*, Harper & Row, New York (1976).
27. J. Yarwood, in: A.J. Barnes; W.J. Orville-Thomas; J. Yarwood (Eds.), *Molecular liquids, dynamics and interactions*, NATO ASI series, V. 135, Reidel, New York (1984).
28. L.N.G. Filon, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **A49**, 38 (1928).
29. D. Martin; H.G. Hauthal, *Dimethyl sulphoxide*, John Wiley & Sons, New York (1971).
30. M.S. Skaf, *J. Chem. Phys.* **107**, 7996 (1997).
31. I.I. Vaisman; M.L. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7889 (1992).
32. M.G. Cowie; P.M. Toporowski, *Can. J. Chem.* **39**, 224 (1964).
33. A. Luzar, *J. Chem. Phys.* **91(6)**, 3603 (1989).
34. A.K. Soper; A. Luzar, *J. Phys. Chem.* **100**, 1357 (1996).
35. H.J.C. Berendsen; J.R. Grigera; T.P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
36. E.A. Carter; J.T. Hynes, , *J. Phys. Chem.* **93**, 2184 (1989).
37. G. Ciccotti; J.-P. Ryckaert, *Comput. Phys. Rep.* **4**, 345 (1986).
38. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th Edition, CRC Press, Inc., Florida (1988).
39. T.B. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2001 (1948).
40. H.L. Clever; S. Pigott, *J. Chem. Thermodyn* **3**, 221 (1971).
41. I. Prigogine; R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Éditions Desoer, Paris (1950).
42. R.H. Figueiroa; E. Roig; H.H. Szmant, *Spectrochim. Acta* **22**, 587 (1966).
43. I.A. Borin; M.S. Skaf, *J. Chem. Phys.* **110**, 6412 (1999).

44. T. Tokuhira; L. Menafrá; H.H. Szmant, *J. Chem. Phys.* **61**, 2275 (1974).
45. K.J. Packer; D.J. Tomlinson, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1302 (1971).
46. B.C. Gordalla; M.D. Zeidler, *Mol. Phys.* **59**, 817 (1986).
47. B.C. Gordalla; M.D. Zeidler, *Mol. Phys.* **74**, 975 (1991).
48. I.A. Borin; M.S. Skaf, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 125 (1998).
49. W.D. Horrocks Jr.; F.A. Cotton, *Spectrochim. Acta* **17**, 134 (1961).
50. M. Maroncelli; G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **89**, 5044 (1988).
51. E.W. Castner Jr.; M. Maroncelli; G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **86**, 1090 (1987).
52. A. Rahman; F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **55**, 3336 (1971).
53. W.L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.* **90**, 1276 (1986).
54. M. Haughney; M. Ferrario; I.R. McDonald, *Mol. Phys.* **58**, 849 (1986).
55. W.L. Jorgensen; J. Chandrasekhar; R.W. Impey; M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79(2)**, 926 (1983).
56. M. Haughney; M. Ferrario; I.R. McDonald, *J. Phys. Chem.* **91**, 4924 (1987).
57. M. Ferrario; M. Haughney; I.R. McDonald; M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **93(7)**, 5156 (1990).
58. M.S. Skaf; I.A. Borin; B.M. Ladanyi, *Molecular Engineering* **7**, 457 (1997).