

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GRUPO DE QUÍMICA TEÓRICA

DINÂMICA DE SOLVATAÇÃO DE UM SOLUTO
MONOATÔMICO EM ARGÔNIO E A TEORIA DA RESPOSTA
LINEAR

Dissertação de Mestrado

Edson Bernardi

77
541.1
B523 d

Porto Alegre, Junho de 2004

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado integralmente pelo autor, exceto pelas partes referidas no texto, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, durante o período de março de 2002 a fevereiro de 2004, sob orientação do Prof. Dr. Hubert Stassen.

Sumário

1	Introdução	1
2	Experimentos Computacionais em Líquidos	4
2.1	Aspectos Gerais	4
2.2	O modelo	6
2.3	Métodos em Simulação Computacional	9
2.4	Dinâmica Molecular	11
2.4.1	Apontamentos Históricos	11
2.4.2	Fundamentos	12
2.4.3	Modelo de Interação	13
2.4.4	Condições de Contorno Periódico	14
2.4.5	O Integrador	15
2.4.6	O Algoritmo de Verlet	16
2.4.7	Método Preditor-Corretor	17
2.4.8	A simulação	18
3	Dinâmica de Solvatação	20
3.1	Aspectos Gerais	20
3.2	Aspectos Históricos	21
4	Objetivo	28
5	Teoria	29
5.1	Energia de Solvatação	29

5.2	Dinâmica de Solvatação do Não Equilíbrio	30
5.3	Dinâmica de Solvatação no Equilíbrio	31
6	Metodologia	34
7	Resultados	37
7.1	Dinâmica de Solvatação para Aumento no Tamanho do Solute	37
7.2	Dinâmica de Solvatação para Mudanças na Polarizabilidade do Solute	50
7.3	Dinâmica de Solvatação para Mudanças na Polarizabilidade e no Tamanho do Solute.	55
8	Conclusão	64

Lista de Figuras

2.1	Relação entre experimentos, teorias e experimentos computacionais.	5
2.2	Principais etapas na montagem de um experimento computacional.	6
7.1	Resposta do solvente para um aumento de 5% (superior) e 15% (inferior) no valor do parâmetro sigma.	38
7.2	Resposta do solvente para um aumento de 20% no valor do parâmetro sigma.	40
7.3	Resposta do solvente para um aumento de 35% no valor do parâmetro sigma.	41
7.4	Resposta do solvente para variações do tamanho no estado termodinâmico A1 (superior) e A2 (inferior).	42
7.5	Resposta do solvente para variações do tamanho no estado termodinâmico A3(superior), A4(médio) e A5(inferior).	44
7.6	Tempos característicos mostrados em função dos estados termodinâmicos. Tempos para $C(t)$ na esquerda e $S(t)$ na direita.	45
7.7	Resposta do solvente para variações de 1%(esquerda) e 2%(direita) no tamanho do soluto, nos estados termodinâmicos A5 e A4.	47
7.8	Função de distribuição radial para soluto-solvente nos estados A1 e A5 e curva do potencial para $\sigma_1/\sigma_0 = 1$, $\sigma_1/\sigma_0 = 1,15$ e $\sigma_1/\sigma_0 = 1,35$	49
7.9	Funções resposta para alteração na polarizabilidade do soluto no estado A1 (superior) e A2(inferior).	51
7.10	Funções resposta para alteração da polarizabilidade do soluto nos estados termodinâmicos A3 (superior), A4 (médio) e A5 (inferior).	53
7.11	Resposta do solvente para $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$ (esquerda) e $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ (direita) para o estado A1.	55

7.12 Resposta do solvente para $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ (esquerda) e $\epsilon_1 = 2,0\epsilon_0$ (direita) para o estado A1.	56
7.13 Resosta do solvente para $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$ (esquerda) e $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ (direita), considerando duas alterações de tamanho, no estado A2.	58
7.14 Igual a figura-7.13, mas para $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ e $\epsilon_1 = 2,0\epsilon_0$	59
7.15 Resposta do solvente para $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$ (esquerda) e $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ (direita) para o estado A3.	60
7.16 Resposta do solvente para aumento de 50% (esquerda) e 100% (direita) na polarizabilidade para o estado A3.	60
7.17 Resposta do solvente para aumento de 5% (esquerda) e 20% (direita) na polarizabilidade para o estado A4 (superior) e A5 (inferior).	62
7.18 Resposta do solvente para aumento de 50% (esquerda) e 100% (direita) na polarizabilidade para o estado A4 (superior) e A5 (inferior).	63

Lista de Tabelas

1.1	Constante de velocidade relativa para a reação de termólise do α -clorobenzil metil éter em solventes de diferentes polaridades.	1
1.2	Constante de velocidade relativa para a reação de adição nucleofílica entre piperidina e metanoato de propargila.	1
6.1	Estados termodinâmicos simulados. T - temperatura (K), V_m - volume molar ($\times 10^{-6}m^3/mol$) e ρ - densidade ($10^{28}m^{-3}$).	35
6.2	Alterações realizadas no tamanho do soluto. As menores variações são feitas sobre o estado A4 e A5.	35
6.3	Alterações realizadas na polarizabilidade do soluto.	36
6.4	Alterações realizadas no tamanho e polarizabilidade do soluto.	36
7.1	Tempos característicos calculados para as funções resposta dentro e fora do equilíbrio.	45
7.2	Tempos característicos calculados para perturbações mínimas no tamanho do soluto.	46

Resumo

Aplicando métodos de simulação molecular com base em uma descrição clássica do sistema, buscamos estudar a dinâmica de solvatação de um soluto monoatômico em argônio. A investigação foi realizada sobre a solvatação apolar (mecânica) com alterações no tamanho e polarizabilidade do soluto acompanhando a relaxação do sistema ao novo ponto de equilíbrio. Diferentes graus de perturbação foram aplicados no sentido de avaliar o comportamento da mistura com relação a aplicabilidade da Teoria da Resposta Linear. Utilizaram-se programas desenvolvidos pelo nosso grupo para a obtenção da função resposta e da função de correlação temporal para a solvatação.

Os resultados obtidos mostram a importância da solvatação apolar no estudo da dinâmica de solvatação dentro do enfoque da resposta linear, indicando que aceitação da teoria e sua utilização na descrição de sistemas cujo soluto tem seu tamanho aumentado no intervalo de 1 a 35% não é adequada.

Capítulo 1

Introdução

Solventes e efeitos de solvente têm relevante importância sobre todas as áreas da química. Considerando uma reação química o solvente não é apenas o meio que possibilita aos reagentes efetivarem a reação. Seus movimentos e o modo como se arranjam em torno das moléculas dos reagentes influenciam diretamente o caminho e a velocidade das reações. O papel do solvente pode ser diretamente medido na velocidade da reação de termólise do α -clorobenzil metil éter levando a formação do benzaldeído e clorometano, em uma série de solventes de diferentes polaridades[1][2][3]. A tabela-1.1 ilustra os valores da constante de velocidade.

Solvente	CCL_4	C_6H_5Cl	$CHCl_3$	$C_6H_5NO_2$	CH_3CN
k_1^{rel}	1	36	750	22000	166000

Tabela 1.1: Constante de velocidade relativa para a reação de termólise do α -clorobenzil metil éter em solventes de diferentes polaridades.

O rompimento da ligação $C - Cl$ passando por um intermediário carregado com posterior formação do íon cloreto no meio reacional explica a maior velocidade em solventes polares capazes de estabilizar as espécies geradas. Um outro exemplo onde a polaridade do solvente altera a constante de velocidade está na reação de adição nucleofílica entre piperidina e metanoato de propinila[1][4].

Solvente	$c - C_6H_{12}$	$(C_2H_5)_2O$	C_6H_6	CH_3OH	1,4-Dioxano	CH_3CN
k_1^{rel}	1	2	10	65	73	865

Tabela 1.2: Constante de velocidade relativa para a reação de adição nucleofílica entre piperidina e metanoato de propargila.

Novamente neste exemplo o intermediário formado é altamente dipolar e o solvente com alta polaridade é capaz de estabilizá-lo mais adequadamente conforme ilustra a tabela-1.2.

Diferentes características do solvente agem sobre uma reação química, portanto, ele não pode ser considerado como um contínuo macroscópico o qual se caracteriza por algumas de suas propriedades físicas, tais como densidade e constante dielétrica. Ele deve ser discretizado considerando suas moléculas individualmente e como interagem entre si e com o soluto. A forma destas interações regulará a estrutura do líquido podendo ele ser altamente estruturado como a água ou fracamente organizado como os hidrocarbonetos[1]. Não obstante, essas características influenciarão na forma como o solvente se relacionará com o soluto e daí para os pontos citados acima.

De uma forma geral, o soluto sofre alguma alteração dentro de uma reação química, sendo ela referente a uma variação de carga ou na sua geometria. Surge então a questão de avaliar como o solvente responde a essas alterações. Ao estudo dos processos de relaxação de líquidos, os quais estão sujeitos a uma perturbação dependente do tempo da sua condição de equilíbrio, dá-se o nome de dinâmica de solvatação[5].

Estudos experimentais e teóricos, individualmente e em conjunto, vêm tentando buscar respostas a respeito de como ocorre essa relaxação em função dos movimentos moleculares, de quão rápido ela se dá e da resposta do solvente em função da modificação do soluto[5].

A abordagem experimental ao problema da dinâmica de solvatação é realizada a partir da espectroscopia laser de femtosegundo. Um soluto em equilíbrio com o solvente é retirado desta condição pela incidência de um pulso de luz. A alteração na distribuição de carga do soluto se dá em uma escala temporal instantânea em relação ao movimento nuclear do solvente fazendo com que este tenha que se reorganizar em torno do soluto excitado a fim de alcançar um novo estado de equilíbrio. A partir da criação deste estado de não-equilíbrio, faz-se o monitoramento da frequência de emissão, largura da banda e tipo de decaimento da intensidade[6].

Os trabalhos teóricos utilizam a dinâmica molecular através da qual é possível obter uma descrição detalhada do sistema em nível molecular em função do monitoramento das posições e velocidades de cada átomo do solvente e soluto. Os estudos realizados concentram-se em dois aspectos principais: o primeiro é o estudo da solvatação polar, onde o soluto sofre uma perturbação na distribuição de cargas levando a uma variação dos multipolos eletrostáticos[5][6][7]. Na solvatação polar não são avaliados os efeitos decorrentes de alterações na geometria molecular (comprimento de ligação, ângulos,

tamanho) os quais são característicos da solvatação mecânica, e estão sempre presentes quando uma perturbação nas cargas do soluto é realizada. O segundo é que o sistema em estudo trabalhe dentro do regime da resposta linear, ou seja, a resposta do sistema referente a sua retirada da condição de equilíbrio pode ser adequadamente medida considerando-se as flutuações do sistema no equilíbrio desde que a perturbação seja pequena, correspondendo a um leve desvio da condição de equilíbrio.

O trabalho de Fonseca e Ladanyi[8] foi o primeiro a mostrar uma quebra na aplicação da resposta linear para um sistema composto por um soluto diatômico que teve seu momento de dipolo subitamente aumentado de $0D$ para $6,87D$, em metanol, mas concentrado sobre a questão da solvatação polar. Entretanto, não se tem realizado um estudo mais sistemático com relação a aplicação da teoria da resposta linear (TRL) e avaliação de que nível de perturbação pode levar a uma não adequação do sistema a ela.

Neste estudo, nos propomos a fazer uma avaliação ordenada da aplicabilidade da TRL sobre soluções compostas por argônio como solvente e um soluto monoatômico, cujo estado fundamental possui os mesmos parâmetros para o potencial como o solvente. O enfoque será dado exclusivamente sobre a solvatação apolar, avaliando a influência da modificação dos referidos parâmetros sobre o sistema e a sua adequação dentro ou fora da RL.

Capítulo 2

Experimentos Computacionais em Líquidos

2.1 Aspectos Gerais

O estudo da fase líquida da matéria representa um intenso campo de investigação na área da físico-química e a união entre teoria, experimentos e simulações computacionais têm levado a um esclarecimento dos fenômenos presentes em sistemas líquidos.

Experimentos computacionais passaram a fazer parte deste quadro a partir do desenvolvimento de computadores com grande capacidade de processamento. Até então, a relação mantinha-se entre experimentos e teorias. No estudo experimental, algumas variáveis são controladas, o sistema responde, e faz-se medidas das mesmas ou outras variáveis as quais são expressas por números. Na teoria, um modelo do sistema é construído normalmente na forma de equações matemáticas. O modelo é então validado pela sua capacidade de reproduzir o sistema em algumas situações nas quais as equações possam ser resolvidas. Sob esta visão, há dificuldade em situar experimentos computacionais como estudos teóricos ou experimentais. Do ponto de vista teórico argumenta-se que simulações são claramente não experimentais porque não são feitas medidas reais - trabalha-se com modelos. O lado experimental argumenta que os resultados das simulações são utilizados como experimentos para testar teorias e estão sujeitos a problemas de reprodutibilidade e erro estatístico. O fato é que os experimentos computacionais alteraram significativamente a relação entre teoria e experimento. As simulações computacionais aumentaram a exigência sobre os modelos utilizados de forma que estes sejam os mais exatos possíveis no sentido de representar o fenômeno físico em consideração. A aproximação entre simulações e experimentos pode fazer com que o resultado obtido por ambos

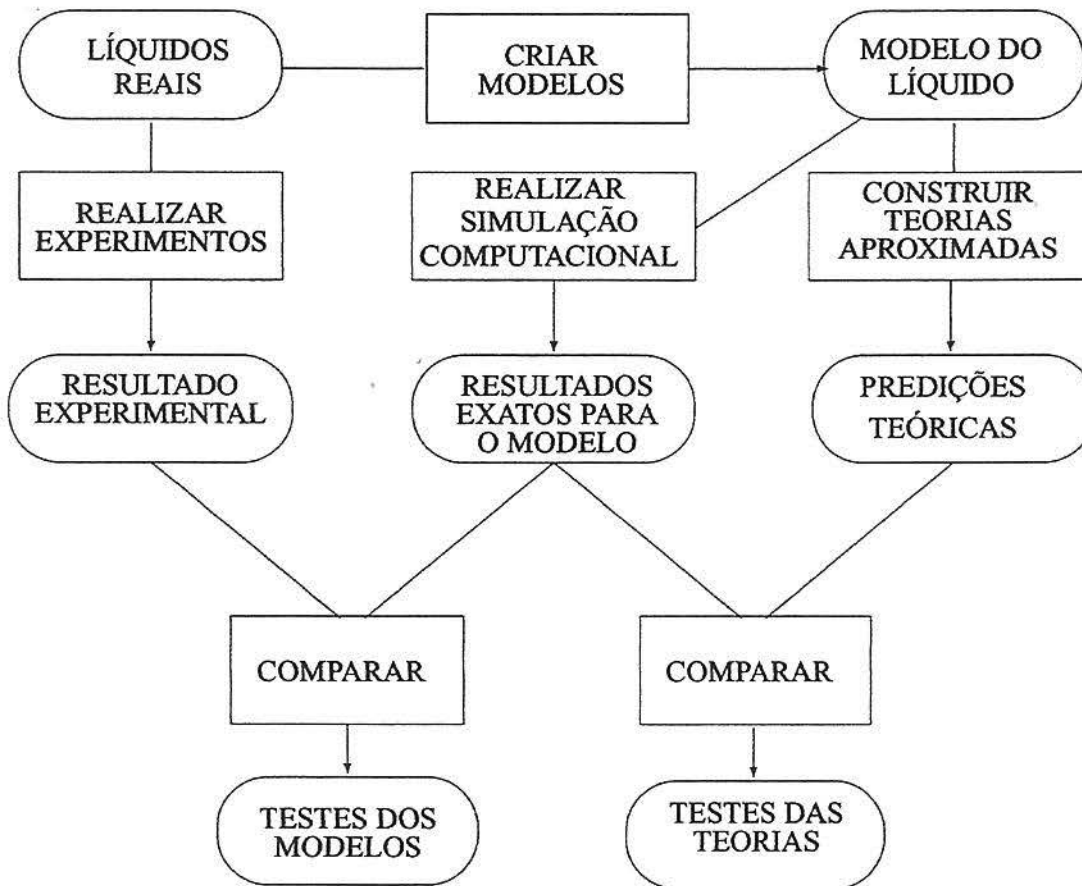


Figura 2.1: Relação entre experimentos, teorias e experimentos computacionais.

possam ser diretamente comparados tornando a simulação uma ferramenta extremamente poderosa não apenas para compreender ou interpretar o experimento no nível microscópico, mas também estudar regiões inacessíveis experimentalmente[9]. A saída está em pensar as simulações computacionais como formas de teoria. Uma boa representação das relações existentes entre as 3 abordagens é mostrado por Allen e Tildesley[10], aqui adaptado na figura-2.1. Outra questão que surge é a abordagem reducionista aplicada à teoria: um sistema complexo é dividido em subsistemas mais simples até que estes possam ser resolvidos[12]. O desenvolvimento dos experimentos computacionais elevou o limite de complexidade dos sistemas sob estudo, de forma que esses sejam os mais exatos possíveis no sentido de representar o fenômeno físico em consideração.

O experimento computacional tem seu início através do fenômeno físico o qual se deseja estudar visando alcançar resultados úteis a partir dele. Da identificação do fenômeno físico até a obtenção de resultados computacionais pode-se identificar um conjunto de etapas ilustradas na figura-2.2. Cada etapa representada introduz um grupo de restrições. De uma forma geral a formulação matemática é

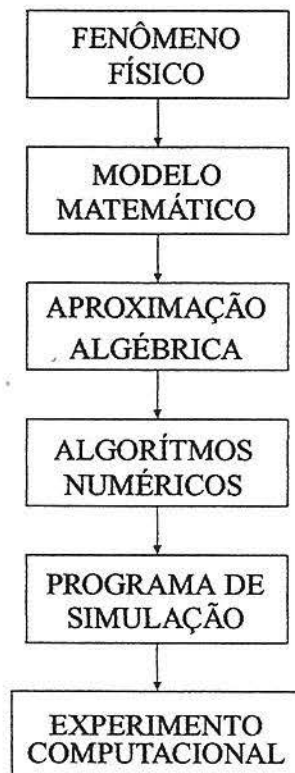


Figura 2.2: Principais etapas na montagem de um experimento computacional.

apenas uma descrição aproximada do fenômeno físico. Deve-se conhecer as simplificações introduzidas para conhecer o regime de validade das equações e, portanto, o modelo de simulação. A tradução das equações do modelo matemático para uma forma possível de ser manipulada computacionalmente pode trazer problemas como o número limitado de partículas, para não tornar a simulação impraticável, e erros numéricos decorrentes da resolução destas equações. A construção do algoritmo numérico deve levar em conta a qualidade da representação e o custo computacional. Um programa bem arquitetado deve ser fácil de ler, fácil de usar e se necessário fácil de modificar. Finalmente, o programa deve ser testado para verificar o algoritmo e o código. Somente quando os testes foram realizados é possível realizar o experimento.

2.2 O modelo

Conforme colocado na seção anterior o ponto inicial de uma simulação computacional é a descrição do modelo. No estudo de líquidos, o objetivo é explorar as propriedades macroscópicas de

um sistema através de simulações no nível microscópico. A conexão entre simulações em nível microscópico e propriedades macroscópicas é feita pela mecânica estatística, a qual fornece rigorosas expressões matemáticas que relacionam estas propriedades macroscópicas com a distribuição e o movimento dos átomos ou moléculas que compõem o sistema alvo de estudo. Lançando um olhar da mecânica clássica sobre o problema, o estado do sistema pode ser determinado a qualquer tempo. O conhecimento do estado, bem como da natureza do sistema, determinam suas propriedades mecânicas e o comportamento futuro. O estado microscópico do sistema é descrito pelas posições (coordenadas) e velocidades (derivadas temporais das coordenadas) ou momentos de cada partícula. Dessa forma, podemos descrever o sistema através da sua função Hamiltoniana que é dependente das coordenadas e momentos. A posição de cada partícula é dada pelo vetor posição cujas componentes podem ser as coordenadas cartesianas x, y, z . Em um sistema de N -partículas temos $3N$ coordenadas, as quais representam os graus de liberdade necessários para descrevê-lo. De outra forma, pode-se utilizar um outro sistema de coordenadas mais adequado, sendo conveniente definir um conjunto de coordenadas generalizadas q_1, q_2, \dots, q_N com N graus de liberdade e da mesma forma para os momentos p_1, p_2, \dots, p_N , definindo a Hamiltoniana em função das coordenadas e momentos generalizados. Em um sistema isolado, a energia total é uma quantidade que permanece constante e pode ser dada pela soma entre energia cinética e potencial.

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{r}^N) = E \quad (2.1)$$

O primeiro termo em 2.1 representa a energia cinética e o segundo a energia potencial. m refere-se a massa da partícula.

O tratamento dado é no sentido de se obter propriedades macroscópicas para o sistema, o que é alcançado através de médias na abordagem mecânico-estatística. Para esse propósito pode-se criar uma imagem cartesiana das posições e momentos distribuídos sobre os eixos ortogonais em um espaço multidimensional. Assim, para um sistema composto de N partículas têm-se $3N$ graus de liberdade para posições e $3N$ para os momentos. Este espaço $6N$ -dimensional é denominado como espaço de fases. O estado do sistema é especificado através de um ponto no espaço de fases denominado ponto de fase. O comportamento do sistema com sua evolução temporal é descrito pelo movimento dessa

"nuvem" de pontos governada pelas equações de Hamilton[14].

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (2.2)$$

$$i = 1, 2, \dots, 6N$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (2.3)$$

As médias citadas anteriormente para as propriedades observáveis do sistema podem ser obtidas como médias sobre a trajetória no espaço de fases (o método de Boltzmann) ou como médias sobre um ensemble de sistemas, cada um dos quais é uma réplica do sistema de interesse (o método de Gibbs).

Na formulação de Gibbs a distribuição dos pontos no espaço de fases é dada pela densidade de probabilidade $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$ e é interpretada como a probabilidade que em um tempo t o sistema físico esteja em um estado microscópico representado pelos pontos no espaço de fases situados em um elemento infinitesimal no espaço $6N$ -dimensional[13]. A priori, todos os pontos do espaço de fases possuem a mesma probabilidade, ou seja, um ponto tem a mesma probabilidade de estar em uma ou outra região do espaço de fase de mesma extensão.

Para uma grandeza $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, que pode ser expressa pelas coordenadas e momentos, a média temporal de $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ pode ser traduzida matematicamente através da integral dada pela equação-2.4.

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] dt \quad (2.4)$$

Uma forma alternativa de calcular a média termodinâmica como colocada pela equação-2.4, é através de uma média sobre o ensemble com os pontos distribuídos no espaço de fases de acordo com a densidade de probabilidade $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$.

$$\langle A \rangle_e = \int \dots \int A[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.5)$$

A média temporal da propriedade $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ permanece inalterada para um sistema em equilíbrio termodinâmico. Assim, se a média é calculada sobre um tempo longo é possível igualar as equações

2.4 e 2.5 o que é chamada de hipótese ergódica [15]. Nela, em um adequado intervalo de tempo ter-se-á passado um igual número de vezes por todos elementos do espaço o de fases que se situam dentro das condições macroscópicas definidas para o sistema. O estado macroscópico do sistema é estabelecido através de parâmetros como N (número de partículas), V (volume), P (pressão), T (temperatura)...os quais definem o ensemble no qual se trabalhará, bem como a função de distribuição de probabilidades.

Para um sistema isolado, onde N, V e E são constantes tem-se o ensemble *microcanônico*. Nele, os pontos do espaço de fases situam-se sobre uma hiper-superfície de energia constante. Esse ensemble constitui o ensemble natural para a abordagem clássica, visto que a energia permanece constante para um sistema de N -corpos que segue as leis da mecânica clássica. Quando os parâmetros que permanecem constantes são N, V e T , tem-se o ensemble *canônico*. Nele, considera-se que o conjunto de sistemas que formam o ensemble estão imersos em um banho de temperatura T . De maneira análoga o ensemble *isotérmico-isobárico*, onde N, P e T permanecem constantes, acopla-se um barostato ao ensemble de sistemas. Outro ensemble importante é o denominado por *gran-canônico* onde μ, V e T permanecem constantes. A escolha do ensemble dependerá da propriedade que se deseja calcular.

2.3 Métodos em Simulação Computacional

Existem essencialmente duas abordagens para calcular a trajetória molecular em uma simulação: estocástica e determinística.

A abordagem estocástica, denominada de Monte Carlo, é baseada na exploração da superfície de energia através da sondagem randômica da geometria do sistema. O método foi desenvolvido por von Neumann, Ulam e Metropolis no final da segunda guerra mundial para estudar a difusão de nêutrons em material fissionável[10]. O nome foi escolhido por Metropolis em 1947 devido ao uso de números randômicos no cálculo.

Nas simulações de Monte Carlo as posições são geradas estocasticamente, tal que uma configuração molecular $\mathbf{r}^N (\mathbf{r}^N = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ depende apenas da configuração anterior. Quando um evento estatístico ocorre dessa forma, ele é denominado de Cadeia de Markov ou Processo de Markov, o qual é caracterizado por uma falta de memória, ou seja, as propriedades estatísticas do futuro imediato são determinadas unicamente do presente, desconsiderando o passado.

O objetivo é calcular o valor de uma observável A do sistema. Considerando um ensemble cano-

nico o valor médio de A é calculado como equação-2.6.

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \quad (2.6)$$

Para calcular o valor médio de A , é necessário gerar um número bastante grande de configurações, de forma que se torna possível substituir a integral pelo somatório sobre o número de configurações.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A(i) \exp[-\beta V_N(i)]}{\sum_i \exp[-\beta V_N(i)]} \quad (2.7)$$

Na equação-2.7 o somatório corre de $i = 1$ até \mathcal{L} configurações e $V_N(i)$ é a energia potencial total de uma configuração. Estados i correspondendo a grandes valores de energia contribuem com um pequeno valor para o somatório, já que entram como argumento na exponencial decrescente. Assim, as regiões do espaço configuracional que tem maior contribuição para a equação-2.7 são as regiões amostradas mais frequentemente. O número de configurações é elevado e para tornar o método possível de ser resolvido, atribui-se a cada configuração uma probabilidade $P(i)$.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A(i) \exp[-\beta V_N(i)]/P(i)}{\sum_i \exp[-\beta V_N(i)]/P(i)} \quad (2.8)$$

Escolhendo a distribuição de Boltzmann para $P(i)$, o valor médio de A se reduz uma média aritmética[11], conforme equação-2.9.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} A(i) \quad (2.9)$$

De uma forma mais prática, considera-se o sistema em um estado i em um dado tempo. Um experimento é realizado, modificando a posição de uma partícula, levando o sistema para um estado adjacente j . Seja π_j a probabilidade de que o sistema esteja neste estado em um tempo t . Por se tratar de um processo descrito por uma cadeia de Markov, tal estado depende apenas do anterior. Para uma distribuição de Boltzmann tem-se a equação-2.10.

$$\pi_j = \frac{\exp[-\beta V_N(j)]}{\sum_i \exp[-\beta V_N(i)]} \quad (2.10)$$

Calcula-se então a variação na energia potencial $\Delta V_N = V_N(j) - V_N(i)$. De acordo com o critério de Metropolis, a nova configuração é aceita incondicionalmente se ΔV_N é negativo ($\pi_j \geq \pi_i$); é aceita com probabilidade $\exp[-\beta\Delta V_N]$ se ΔV_N é positivo ($\pi_j < \pi_i$). Neste último caso, um número randômico $0 \leq s \leq 1$ é gerado. Se $s \leq \exp[-\beta\Delta V_N]$ a configuração é aceita, caso contrário é rejeitada.

A abordagem determinística, denominada dinâmica molecular, simula a evolução do sistema molecular através da resolução numérica das equações do movimento para o conjunto de partículas, ao invés de uma cadeia de Markov.

Existem ainda outros métodos de simulação, onde as posições são calculadas por métodos híbridos que envolvem características do Monte Carlo e da Dinâmica Molecular.

2.4 Dinâmica Molecular

2.4.1 Apontamentos Históricos

A realização de simulações de dinâmica de partículas é fortemente dependente do equipamento computacional disponível, logo, o desenvolvimento da dinâmica molecular (DM) ocorreu concomitante com o avanço tecnológico dos computadores. O método de DM foi primeiramente introduzido por B.J. Alder e T.E. Wainwright no final dos anos 50[16][17]. No primeiro trabalho foi estudado transições de fase de esferas rígidas, sendo o método geral apresentado dois anos depois. Em 1960 Gibson, Goland, Milgran e Vineyard[18] publicaram um trabalho que apresenta a primeira aplicação do potencial contínuo e um método de integração baseado em diferenças finitas. Aneesur Rahman [19] publicou em 1964 um importante trabalho sobre propriedades do argônio líquido empregando um potencial de Lennard-Jones, com as equações de movimento resolvidas por um esquema de diferenças finitas. Este foi o primeiro trabalho onde foi utilizado um método exato para calcular quantidades dinâmicas como funções de autocorrelação e coeficientes de difusão. Em 1967 Loup Verlet[20][21] calculou o diagrama de fases do argônio empregando um potencial de Lennard-Jones e calculou funções de correlação para testar teorias do estado líquido. Neste artigo foi introduzido o *Verlet Neighbor List*. A primeira simulação de DM para água líquida foi realizada por Stillinger e Rahman em 1974[22]. Em 1977 foi realizada a primeira simulação de uma proteína por McCammon que estudou

o inibidor da tripsina pancreática bovina[23].

Com o intenso avanço tecnológico dos computadores e arquiteturas de processamento em paralelo a escala de tempo e comprimento das simulações puderam ser aumentadas trabalhando-se com números de partículas da ordem de 10^9 [24].

Atualmente o número de técnicas de simulação tem aumentado e sendo direcionadas para problemas específicos incluindo misturas entre simulações clássicas e mecânico-quânticas. Métodos de DM clássica são hoje aplicados a uma larga escala de problemas como propriedade de líquidos, defeitos em sólidos, fraturas, propriedade de superfícies, fricção, clusters moleculares, polieletrólitos e biomoléculas[9].

2.4.2 Fundamentos

A dinâmica molecular é uma técnica de simulação computacional que utiliza uma descrição clássica do sistema, portanto determinística, onde um conjunto de átomos ou moléculas que estão interagindo têm sua evolução no tempo descrita através da integração das equações do movimento colocadas na forma Lagrangiana, Hamiltoniana ou na descrição Newtoniana.

Na descrição Newtoniana o movimento translacional de uma partícula é dada pela segunda lei de Newton.

$$\mathbf{f}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (2.11)$$

Na equação-2.11 \mathbf{f}_i é a força sobre a partícula i decorrente da sua interação com as outras partículas, m_i é sua massa e \mathbf{a}_i é a aceleração da partícula. A aceleração é dada pela segunda derivada da posição com relação ao tempo.

$$\mathbf{a}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.12)$$

Onde \mathbf{r}_i é o vetor posição da partícula. A força é dada pelo negativo do gradiente do potencial intermolecular utilizado, conforme equação-2.13.

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}^N) \quad (2.13)$$

A resolução destas equações fornecem as posições e momentos de cada partícula do sistema em estudo. Retomando a imagem do espaço de fases formado por $3N$ eixos correspondendo as posições e $3N$ eixos relativos aos momentos em um instante de tempo t o sistema é descrito por um ponto nesse espaço de fases. No tempo t_1 um novo ponto o representa, de forma que podemos definir o objetivo de uma simulação de dinâmica molecular imitar a trajetória no espaço de fases.

2.4.3 Modelo de Interação

Um sistema é completamente determinado através do seu Hamiltoniano, H , composta pela energia cinética e potencial, conforme equação-2.1. O termo do potencial é um dos principais pontos em uma simulação computacional, pois através dele que se introduz o modelo físico do sistema. Assume-se que este modelo para o potencial intermolecular depende apenas das posições de cada partícula. A forma mais simples para descrevê-lo é assumir as interações como aditivas aos pares[9].

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (2.14)$$

A cláusula $j > i$ no segundo somatório tem o propósito de considerar cada par de átomos somente uma vez. A grandeza $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a separação entre os centros i e j .

Além da aditividade aos pares uma outra consideração pode ser feita na forma do potencial, dividindo-o entre interações de curto e longo alcance.

Interações de curto alcance oferecem a possibilidade de levar em conta partículas que estão posicionadas até uma determinada distância. Deste modo, um raio de corte (*cutoff*) é introduzido, além do qual interações mútuas são negligenciadas[9]. Para compensar essa negligência pode-se fazer uma correção de longo alcance. Pode-se escrever o potencial de curto alcance como equação-2.15.

$$V = \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij}|r_{ij} < R_c) + V_{cla} \quad (2.15)$$

As correções de longo alcance são dadas pela equação-2.16.

$$V_{cla} = 2\pi N \rho_0 \int_{R_c}^{\infty} r^2 g(r) V(r_{ij}) dr \quad (2.16)$$

A interação a curta distância é dada pelo termo de van der Waals e pode ser representada através do potencial de Lennard-Jones (12-6). Este potencial tem sido largamente aplicado na simulação de líquidos. A função matemática que o define é apresentada na equação-2.17.

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.17)$$

Identifica-se a parte repulsiva caracterizada pelo termo $(1/r^{12})$ e a parte atrativa proporcional a $(1/r^6)$. Os parâmetros σ_{ij} e ϵ_{ij} estão relacionados com o diâmetro da partícula e com o mínimo na curva do potencial respectivamente. Modificações no primeiro estão relacionadas a alterações no tamanho da partícula. Variações em ϵ correspondem a uma alteração na polarizabilidade da partícula trasladando verticalmente a superfície de potencial. Cabe salientar que para o sistema monoatômico com o qual trabalhamos, a equação-2.17 está bem colocada. Entretanto, para sistemas que envolvam graus de liberdade adicionais, a orientação molecular também se torna importante e é considerada no potencial.

Outras expressões para potencial de vibração das ligações, variações de ângulos e diedros além do termo eletrostático podem ser aplicados dependendo do sistema físico alvo de estudo e do objetivo que se pretende alcançar. Interações entre diferentes átomos podem ser aproximadas usando as regras de mistura Lorentz-Berthelot, onde α e β representam os átomos, conforme equação-2.18.

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}}{2} \quad \epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta}} \quad (2.18)$$

Para interações de longo alcance, como potencial de Coulomb, todas as partículas do sistema devem ser levadas em conta e a técnica do somatório de Ewald ou do campo de reação pode ser introduzida[10].

2.4.4 Condições de Contorno Periódico

Simulações de DM são aplicadas em sistemas formados por um número pequeno de átomos se comparadas aos sistemas reais. Em virtude desse fato, efeitos de fronteira podem tornar-se influentes devido a diferentes forças de interação entre as partículas no *bulk* do líquido e no limite da fronteira que compõem o sistema.

Este problema é resolvido mediante a implementação de condições de contorno periódico. Considera-

se uma caixa cúbica de lado L cujo volume está ocupado pelas partículas e denominada de célula primária. Replica-se essa célula primária em todas as direções formando uma rede infinita. Durante uma simulação as partículas se movem no interior desta célula e o fazem de forma idêntica nas células replicadas. Se uma partícula deixa a célula primária outra entra na face oposta, ou seja, as células são separadas por fronteiras abertas, mas mantêm o número de partículas constante no interior de cada uma. A partícula que entra na célula primária mantêm todas as propriedades da partícula que deixou a célula.

No cálculo do potencial atuando sobre uma partícula deve-se considerar todas as $N-1$ partículas situadas na caixa mais as interações com as imagens situadas nas caixas vizinhas. Certamente o número de interações cresce enormemente. Na prática, algumas aproximações podem ser feitas em virtude do curto alcance do potencial aplicado. Primeiramente, considera-se a partícula no centro de uma caixa de lado L , de mesmo tamanho que a célula primária, e computa-se suas interações com as outras partículas dentro desta nova caixa. Este é o chamado critério de imagem mínima que reduz o número de interações para um sistema de N partículas a $\frac{1}{2}N(N - 1)$. Indo além, considerando que as maiores contribuições advêm dos vizinhos mais próximos é possível estabelecer um raio de corte definindo uma região cujas partículas situadas no seu interior é que realmente entrarão no somatório do potencial. A distância do raio de corte r_c não deve ser superior a metade do valor de L para haver consistência com o critério de imagem mínima.

2.4.5 O Integrador

O ponto principal de um programa de DM é o algoritmo de integração das equações do movimento. Tais algoritmos são baseados em métodos de diferenças finitas, em que o tempo é discretizado em uma rede de intervalos de tamanho δt . Qualquer integrador deste tipo é naturalmente uma aproximação para um sistema se desenvolvendo continuamente no tempo. O integrador deve seguir algumas características fundamentais:

- Ser exato, no sentido de aproximar a *verdadeira* trajetória;
- Ser estável, no sentido de que ele conserve a energia e que pequenas perturbações não conduzam a instabilidade;

- Robusto, no sentido de que para grandes passos de tempo, δt ele propague eficientemente o sistema através do espaço de fases.

O objetivo do método é, partindo de posições e velocidades, previamente conhecidas, obter essas mesmas grandezas dinâmicas em um tempo $t + \delta t$. A forma mais simples de fazer isso é construir tais grandezas através de uma expansão de Taylor sobre o tempo. Dois métodos aplicados são os algoritmos de Verlet e o Preditor-Corretor.

2.4.6 O Algoritmo de Verlet

A classe de integradores utilizando essa abordagem de diferenças finitas é denominado Verlet-Störmer. A expansão de Taylor sobre a posição $r(t + \delta t)$ e $r(t - \delta t)$ para δt pequeno são dadas pelas equações-2.19 e 2.20.

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + \dots \quad (2.19)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 - \dots \quad (2.20)$$

Com \mathbf{a} e \mathbf{b} sendo a segundas e terceiras derivadas temporais da posição. Somando as equações-2.19 e 2.20 obtêm-se a expressão para a posição no tempo futuro.

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)\delta t^2 + O(\delta t)^4 \quad (2.21)$$

O método cujo corte é feito em δt^{n+1} é chamado de método de ordem n . A equação-2.21 é o centro do algoritmo de Verlet. Desde que se está resolvendo as equações do movimento de Newton, $\mathbf{a}(t)$ é força sobre massa e a força é por sua vez dependente das posições $r(t)$. O erro associado ao corte da expansão é da ordem de δt^4 . Um problema com essa versão do algoritmo de Verlet é que as velocidades não são diretamente geradas. Entretanto, elas podem ser necessárias para testar a conservação da energia total. A velocidade pode ser calculada usando a equação-2.22, embora o erro

associado para esta expressão seja da ordem de δt^2 .

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.22)$$

Para sobrepor essa dificuldade, variações do algoritmo de Verlet foram construídos (*Leap-Frog*, *Velocity Verlet*) alterando o tipo de variável armazenada e o tempo.

2.4.7 Método Preditor-Corretor

Também baseado na expansão de Taylor o algoritmo preditor-corretor pode ser resumido da seguinte forma:

1. Predizer as posições, velocidades e acelerações em um tempo $t + \delta t$, através dessas grandezas ao tempo t .

$$\mathbf{r}^p(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + \dots \quad (2.23)$$

$$\mathbf{v}^p(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{b}(t)\delta t^2 \dots \quad (2.24)$$

$$\mathbf{a}^p(t + \delta t) = \mathbf{a}(t) + \mathbf{b}(t)\delta t \dots \quad (2.25)$$

$$\mathbf{b}^p(t + \delta t) = \mathbf{b}(t) + \dots \quad (2.26)$$

2. Calcular forças, portanto, as acelerações, a partir das novas posições.
3. Corrigir as posições, velocidades, acelerações através das novas acelerações.

Com os dois valores para a aceleração estima-se o tamanho do erro na etapa preditor.

$$\Delta \mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}^c(t + \delta t) - \mathbf{a}^p(t + \delta t) \quad (2.27)$$

Este erro mais os valores obtidos na etapa preditor abastecem a etapa corretor.

$$\mathbf{r}^c(t + \delta t) = \mathbf{r}^p(t + \delta t) + C_0 \delta \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (2.28)$$

$$\mathbf{v}^c(t + \delta t) = \mathbf{v}^p(t + \delta t) + C_1 \delta \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (2.29)$$

$$\mathbf{a}^c(t + \delta t) = \mathbf{a}^p(t + \delta t) + C_2 \delta \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (2.30)$$

$$\mathbf{b}^c(t + \delta t) = \mathbf{b}^p(t + \delta t) + C_3 \delta \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (2.31)$$

4. Calcular qualquer propriedade de interesse.

A idéia é que $\mathbf{r}^c(t + \delta t)$ é a melhor aproximação para as verdadeiras posições e velocidades. Os coeficientes dependem da inclusão de mais ou menos derivadas temporais na expansão e da ordem das equações diferenciais que estão sendo resolvidas.

2.4.8 A simulação

Para efetivamente realizar uma simulação, é preciso definir as posições das partículas na caixa e as velocidades iniciais juntamente com o estado termodinâmico a ser simulado. As posições são normalmente definidas em uma rede assumindo determinada estrutura cristalina. O espaçamento da rede é escolhido de tal forma que a densidade do líquido no estado termodinâmico desejado seja obtido. Essa estrutura cristalina irá desaparecer no curso da simulação obtendo-se a configuração do líquido. No início deve-se introduzir um deslocamento randômico na estrutura em virtude do arranjo simétrico das partículas o que levaria as equações do movimento evoluírem da mesma maneira. A amplitude dos deslocamentos não deve ser grande para evitar sobreposição dos núcleos atômicos. As velocidades iniciais são tomadas de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, correspondendo à temperatura desejada.

A partir da inicialização da simulação com uma estrutura diferenciada daquela correspondendo ao estado líquido desejado, alguns passos de integração são necessários para fundir a estrutura cristalina e atingir a configuração do líquido no equilíbrio termodinâmico. Essa etapa é denominada *equilibração* e sua duração varia: ela depende de quão longe as condições iniciais estão do estado termodinâmico desejado. O objetivo da *equilibração* é assegurar que os valores computados para as propriedades de equilíbrio não sejam afetados pelas condições iniciais.

A identificação da *equilibração* pode ser observada através da análise de alguns pontos. Para um sistema isolado, por exemplo, a energia total deve permanecer constante, com pequenas flutuações na energia cinética e potencial. Temperatura e pressão devem permanecer flutuando sobre valores médios estáveis.

No final do período de *equilibração* os acumuladores das médias devem ser zerados e pode-se

iniciar a fase de produção.

Capítulo 3

Dinâmica de Solvatação

3.1 Aspectos Gerais

A dinâmica de solvatação (DS) refere-se aos estudos focados no exame da dinâmica de relaxação molecular de líquidos que estão sujeitos a uma perturbação dependente do tempo da sua condição de equilíbrio[5]. De uma forma mais específica, investiga-se o comportamento do solvente com relação a uma modificação do soluto, a qual pode encerrar variações de carga, geometria e tamanho do soluto.

A completa compreensão da química em fase líquida envolve uma detalhada descrição dos movimentos moleculares que estão envolvidos na reação. Nesse aspecto, as interações moleculares são extremamente importantes e considerando a fase líquida, tais interações são de elevada magnitude para serem tratadas pela teoria cinética dos gases, ou muito pequenas para serem tratadas pela física do estado sólido[1]. Ou seja, o solvente não é um meio indiferente no qual o soluto se difunde de forma irregular, nem uma estrutura ordenada como um cristal. Esses aspectos da química de fase condensada salientam a complexidade do estudo destes sistemas.

O efeito do solvente em processos de solvatação tem sido avaliado através de técnicas experimentais envolvendo espectroscopia laser de femtosegundo, bem como por simulações computacionais. A sinergia entre essas duas abordagens têm revelado diferentes aspectos na dinâmica de solvatação.

Considerando o caráter do trabalho, será dado maior ênfase para detalhes envolvendo estudos computacionais.

3.2 Aspectos Históricos

Em conjunto com as técnicas experimentais, investigações computacionais vêm tentando descrever os fenômenos envolvidos na solvatação. A abordagem empregada divide a metodologia em dois caminhos. Pode-se simular o sistema de interesse classificando seu comportamento como descrito pela resposta linear, ou seja, que as perturbações envolvidas possam ser descritas pelas flutuações do sistema no equilíbrio, ou introduzindo essas perturbações nas equações do movimento trabalhando-se então com a dinâmica fora do equilíbrio.

Os primeiros trabalhos tratando a DS foram publicados no início da década de 80 e não estão ligados com os pontos citados acima. Na publicação de Rao e Berne[25] estudou-se a estrutura da água (ST2) para uma súbita alteração do soluto ($Ne^0 \rightarrow Ne^{+2}$) e identificou-se um fenômeno importante e confirmado em simulações subsequentes. Foi observado um aquecimento local da primeira camada de solvatação do solvente para a temperatura decorrente do movimento rotacional da ordem de 1200K. Em 1984, Engström e Jönson[26] publicaram um estudo tratando da relaxação quadrupolar para Li^+ , Na^+ , e Cl^- . No final da década de 80 e início da década de 90 desenvolveram-se outros estudos tratando especificamente com DS, mas com o objetivo em avaliar reações químicas tipo SN_2 e de transferência de prótons.

Um trabalho mais próximo ao nosso interesse foi publicado em 1988 por Maroncelli e Fleming[27]. Foi avaliada a solvatação de solutos esféricos, cujo tamanho e carga foram alterados, em água (ST2). Identifica-se neste trabalho a mesma alteração na temperatura identificada no trabalho de Berne. A mudança de carga nos dois solutos (grande e pequeno) levam a um aquecimento local das moléculas mais próximas ao soluto. Além desse fato é estabelecido uma comparação entre as duas abordagens no estudo da DS. É mostrado que para o soluto grande, a mudança de carga (neutro-cátion) é adequadamente descrita pela RL, especialmente para tempos inferiores a 0,3ps, período no qual praticamente toda relaxação ocorre. Para o soluto menor, a situação se mostra mais complicada. Existe boa concordância entre as duas abordagens, destacadamente quando a função de correlação temporal para a energia de solvatação é obtida com o soluto no estado excitado.

Um estudo semelhante ao anterior foi publicado em 1990[7]. Solutos monoatômicos de diferentes tamanhos e cargas foram simulados em acetonitrila (ACN). Identifica-se nesses sistemas pontos semelhantes àqueles onde água é o solvente. O aumento da temperatura consequente da variação de

carga aplicada foi novamente identificada confirmando que esse fenômeno está presente somente nas simulações fora do equilíbrio. Para o soluto pequeno é demonstrado que a RL descreve de forma adequada a DS tanto para a mudança de carga na formação do cátion como para a volta ao estado fundamental. Da mesma forma como na água identifica-se um componente inercial em um intervalo de tempo de 100-250fs e um subsequente componente difusivo de decaimento.

O primeiro trabalho apresentando uma quebra da RL foi publicado em 1991 por Fonseca e Ladanyi[8]. O sistema estudado compreendia dois tipos de solutos diatômicos, um neutro e outro envolvendo a troca de um elétron entre os centros do soluto, levando a formação de um dipolo de 6,87D. O solvente utilizado foi metanol. A concordância inicial do decaimento até 20fs, colocado como o componente inercial, foi atribuído a livre rotação do hidrogênio sobre a ligação Me-O e quanto maior a contribuição desse componente inercial maior a concordância entre as duas abordagens. Entretanto, para tempos subsequentes foi identificado uma completa distinção entre as duas respostas mostrando quebra da RL.

Em 1993, Ladanyi, Phelps e Weaver publicaram um trabalho semelhante ao anterior[28]. Neste estudo foi relatado a solvatação de um soluto diatômico compreendendo dois tamanhos, sendo que ambos os centros permaneciam em contato e simulando uma reação de transferência de elétrons em metanol. Dessa forma, o soluto era formado por um centro carregado (ânion ou cátion) e outro centro neutro. Novamente, os resultados encontrados mostraram o comportamento presente nos trabalhos anteriores para a função resposta fora do equilíbrio:

1. Comportamento inicial dominado pela dinâmica inercial;
2. Libração da ligação hidrogênio;
3. Relaxação superamortecida a tempos longos.

É identificado também para estes sistemas que ocorre quebra da RL. A partir do cálculo das funções de distribuição radial dependentes do tempo é identificado uma variação na estrutura em torno do íon e do centro neutro do soluto para os dois tamanhos simulados, bem como a relação dessa variação de estrutura com os regimes de relaxação descritos acima e a quebra da RL.

Em 1994, Ladanyi e Fonseca[29] publicaram mais um estudo envolvendo metanol e um soluto diatômico com dois tamanhos diferentes. Foi considerado como perturbação a criação de um dipolo,

bem como a variação na direção do vetor do momento de dipolo. A avaliação da aplicabilidade da RL foi realizada para o caso onde há troca no sentido do vetor. Mais uma vez, fica evidenciado a falta de capacidade da RL em descrever a relaxação do solvente mediante uma perturbação do soluto, principalmente para aquele de menor tamanho, onde os dois processos de relaxação obtidos sob duas abordagens diferentes apresentam discordância mesmo a tempos curtos, na região do decaimento inercial.

Simulações de dinâmica molecular (DM) também foram realizadas empregando-se água como solvente e apesar das características em comum com o metanol (no que diz respeito a formação de pontes de hidrogênio), as respostas às perturbações são diferenciadas. Para a água o componente inercial e de caráter difusivo são mais salientes e responsáveis pela maior parte do decaimento da resposta de solvatação, enquanto que no metanol o regime difusivo tem papel mais importante. Essa diferença no decaimento inercial é atribuído ao fato de a molécula de água apresentar 3 momentos de inércia pequenos, enquanto que apenas um momento de inércia do metanol é pequeno. Outras diferenças nos regimes libracionais e rotacional-difusional dos dois líquidos estão relacionados ao número de ligações hidrogênio, bem como a conectividade e força dessas ligações na estrutura do líquido.

Dentro do estudo da solvatação de solutos diatômicos em misturas de água/metanol, Skaf e Ladanyi[29] apresentaram resultados com relação a inversão do vetor de dipolo em água pura. Para esse tipo de alteração ficou evidenciado a discordância para as duas abordagens. A livre rotação das moléculas de água que são responsáveis pelo rápido decaimento na resposta fora do equilíbrio, não têm papel tão importante na resposta no equilíbrio.

A avaliação da aplicabilidade da RL não tem sido feita apenas sobre modelos de solutos mais simples e próximos àqueles considerados nas teorias analíticas. Solutos com geometria semelhante a do benzeno e moléculas utilizadas nos trabalhos experimentais, como a coumarina 153, também foram e são simuladas. Um desses estudos iniciais com relação a utilização desse tipo de soluto foi publicado em 1995 por Kumar e Maroncelli[46], onde, entre outros aspectos, é avaliada a aplicabilidade da RL no estudo dos solutos citados em solventes como metanol e ACN. Para o caso do benzeno, uma redistribuição de cargas é feita conforme. Considerando tal soluto em ACN, percebe-se uma perfeita concordância entre as duas abordagens. Por outro lado, no caso do metanol, observa-se significativas diferenças para as duas variações de carga simuladas, mais significativamente quando a magnitude

da variação é de ± 1 elétron. Quando o soluto é a coumarina, a resposta da solvatação para as duas abordagens é bastante satisfatória para ambos os solventes.

Com poucas exceções, o estudo da DS tem se concentrado basicamente sobre mudanças na distribuição de cargas do soluto e seu reflexo sobre o comportamento do solvente sondando as formas de relaxação, variação da estrutura e aplicabilidade da RL. Para esse último ponto, nosso interesse, variações no tamanho do soluto têm recebido pouca atenção. Considera-se que a energia envolvida em uma alteração de cargas é muito superior àquela presente em uma alteração no tamanho. Esse quadro começou a mudar quando Tran e Schwartz[47] publicaram um estudo envolvendo água como solvente e empregando um soluto monoatômico num sistema semelhante ao estudado por Maroncelli. Nesse artigo é lançada a distinção entre duas classes de solvatação:

1. Solvatação dielétrica ou polar definida como aquela compreendendo os fenômenos envolvidos com uma variação na distribuição de cargas do soluto.
2. Solvatação mecânica ou não polar definida como aquela envolvendo fenômenos de relaxação decorrentes de uma alteração no tamanho do soluto.

Um outro aspecto importante levantado nesse artigo e relacionado às definições anteriores é a relação de grandeza em energia entre solvatação polar e mecânica. É mostrado que para o sistema em questão, quando ocorre diminuição no tamanho do soluto a diferença de energia (computada como a diferença de interação entre soluto e solvente, com o primeiro assumindo a condição de estado excitado ou fundamental respectivamente) permanece constante. Entretanto, quando o soluto tem seu tamanho aumentado, a diferença em energia aumenta abruptamente, sendo superior àquela devido, à variação de carga indicando que esse tipo de alteração do soluto tem importância na resposta do solvente.

Uma continuação deste trabalho foi publicada em 2000[50]. Nesse novo estudo os autores se concentraram na validade da RL para variações de tamanho e carga do soluto. Fica demonstrado indubitavelmente que a RL não consegue descrever a relaxação do solvente para aumento ou diminuição do tamanho do soluto para alterações da ordem de 20%. Através do espectro de influência obtido pela transformada de Fourier da diferença de energia entre a interação soluto/solvente fica indicado um acoplamento translacional-rotacional do solvente como o movimento responsável pelo decaimento mais rápido da função resposta fora do equilíbrio e que não estão presentes no espectro obtido dentro da RL. Apresenta-se ainda quebra da RL para o acoplamento entre a variação de carga e tamanho.

Esse fenômeno apresenta-se mais destacado quando ocorre formação de um cátion e diminuição do tamanho do soluto em 20%.

Em uma recente publicação, Bedard-Hearn, Larsen e Schwartz[51] apresentaram um importante trabalho sobre misturas de sódio e tetrahidrofurano como solvente, abordando justamente o aspecto da RL que aparentemente parecia ser bem aplicada a mistura. A perturbação introduzida no soluto foi a perda de carga, passando de ânion para soluto neutro com consequente redução no tamanho da ordem de 40%. A comparação inicial para as duas respostas apresentou surpreendente concordância, pois esperava-se que a descrição falharia em virtude da grandeza das alterações, especialmente pelo tamanho. Entretanto, quando foram avaliadas as contribuições dos termos eletrostáticos (Coulomb) e van der Waals (Lennard-Jones) ficando evidente a diferença, indicando uma quebra da RL que estava oculta. A dinâmica de relaxação para a RL apresentou um caráter altamente eletrostático, ou seja, o termo de Coulomb estava muito próximo à resposta total, enquanto que para a simulação fora do equilíbrio o termo de Coulomb e LJ apresentaram pesos muito próximos.

Outros aspectos interessantes com relação DS tem sido revelados no estudo de mistura de solventes [52][53]. A formação do ânion cloreto e cátion Cl^+ no sistema água/dimetil sulfóxido (DMSO)[54], mostra diferentes comportamentos de relaxação dependendo da concentração, quando são comparadas as funções obtidas no equilíbrio e fora do equilíbrio. Para misturas ricas em DMSO, a função resposta no equilíbrio mostra um comportamento mais próximo a função obtida fora do equilíbrio para a formação do cátion. Em misturas cuja fração molar de água é maior a função resposta no equilíbrio mostra comportamento semelhante ao obtido fora do equilíbrio para o ânion cloreto.

Em meio ao desenvolvimento dos trabalhos computacionais e experimentais sobre a DS, teorias analíticas buscam descrever os fenômenos envolvidos, tanto na solvatação polar quanto na mecânica. A presença de diferentes escalas de tempo nos dois tipos de solvatação atrai o interesse dos pesquisadores, visto que esse foi um fenômeno primeiramente identificado nas simulações computacionais e que não havia sido previsto pelos modelos.

A abordagem ao problema tem sido feita de diversas formas e de uma forma geral dentro da RL. Saven e Skinner[30] publicaram um artigo onde é desenvolvida uma teoria molecular para obtenção de linhas para espectros de absorção eletrônica. A dinâmica entre soluto-solvente é calculada a partir da equação de Smoluchovsky. A teoria é comparada aos resultados obtidos por DM para um modelo de argônio/argônio via potencial de Lennard-Jones. A perturbação foi introduzido sobre um parâmetro

do potencial (o qual descreve a profundidade da curva), com o objetivo de simular um estado excitado do soluto. Não é feita nenhuma comparação entre as funções obtidas dentro e fora da RL, mas ambas as funções de correlação calculadas mostram o mesmo rápido decaimento inercial, sendo que para a simulação há um pequeno mínimo devido a vibração dos átomos engaiolados na primeira camada de solvente. O decaimento segue de forma mais lenta devida a troca das moléculas do solvente entre a primeira e segunda camadas de solvatação. A função é ainda decomposta em contribuições de 2 e 3 corpos que apresentam sinais opostos mostrando um efeito de cancelamento.

Este trabalho foi expandido em 1996[31], onde foram considerados diferentes modelos de perturbação envolvendo tamanho, polarizabilidade e ambos em conjunto para diferentes densidades calculando-se tanto linhas de emissão como absorção. As funções de correlação temporal calculadas apresentam o comportamento característico de um decaimento inercial rápido seguido por um decaimento mais lento devido a difusão. Com relação a validade da RL é verificado que para o modelo onde a perturbação é feita sobre o parâmetro relacionado com a profundidade do potencial a RL não é válida. Para as outras modificações decorrentes da variação de tamanho e tamanho/polarizabilidade é identificada concordância para as duas abordagens.

Berg[32] apresentou um modelo de contínuo para a solvatação não polar, no qual a variação de tamanho ou forma do soluto é a perturbação que dirige a solvatação. O aumento do tamanho do soluto obriga a cavidade do solvente a expandir, a fim de acomodar o soluto excitado e esse movimento é modelado tratando o solvente como um contínuo viscoelástico. A função resposta da solvatação é calculada a partir do módulo elástico do solvente dependente do tempo ou da frequência. O modelo é um análogo ao modelo de contínuo para solvatação polar.

Uma abordagem mais geral ao problema, sem considerar a polaridade do solvente, mas tendo como fator determinante para a dinâmica do sistema a simetria de interação entre soluto e solvente, foi dada por Ladanyi e Stratt[33][34] que aplicaram a teoria INM (*Instantaneous-normal-mode*) para o estudo computacional da DS em tempos curtos na solvatação polar. Sob este enfoque, o comportamento inercial do solvente é determinado pelas vibrações harmônicas intermoleculares.

Outras teorias apresentam uma boa aplicação para determinar a resposta do solvente, com seu decaimento diferenciável dentro da escala temporal na solvatação não polar como a TDDFT (*time-dependent density functional theory*) de Bagchi[35][36] e a MCT (*Mode-Coupling Theory*) de Egorov[37]. Além destas, foram desenvolvidas teorias mecânico-estatísticas para a DS considerando aspectos mo-

leculares do soluto e solvente[38][39][40][41][42][43][44].

Capítulo 4

Objetivo

O objetivo deste trabalho é fazer uma avaliação sistemática da aplicabilidade da RL sobre misturas formadas por um soluto monoatômico em um solvente também monoatômico. Conforme foi exposto no capítulo anterior, os trabalhos desenvolvidos na área concentram-se na avaliação de aspectos relacionados à solvatação polar, onde a RL demonstra descrever de forma adequada a relaxação de um sistema que é retirado da sua condição de equilíbrio. Quando a solvatação apolar é considerada dentro do enfoque da RL, fica demonstrado que em alguns casos até agora estudados não há propriedade em aceitá-la de forma segura. Apesar destas investigações feitas, não foi apresentado um estudo sistemático da variação do tamanho e polarizabilidade do soluto e o reflexo destas perturbações sobre o sistema a fim de obter um mapeamento que mostre em que pontos a RL é válida ou não. Nesse sentido, é proposto uma larga variação destes parâmetros para avaliar a aplicabilidade da RL sobre esses sistemas de soluto e solvente monoatômicos.

Capítulo 5

Teoria

5.1 Energia de Solvatação

Quando um líquido é deixado relaxar ele evolui para uma situação de equilíbrio onde, dependendo da magnitude das forças presentes, um elevado grau de estruturação é atingido. Observando especificamente uma das moléculas desse líquido e considerando que ela se encontra em seu estado eletrônico fundamental, nota-se no seu entorno uma distribuição ordenada, mediada pelas interações moleculares. Em um tempo $t = 0$ uma perturbação sobre essa molécula é realizada a fim de imitar mudanças no estado eletrônico do soluto tirando-a da condição de equilíbrio. Tal perturbação pode ser compreendida como se uma função degrau fosse introduzida agindo diretamente sobre a molécula. Em um tempo imediatamente subsequente, $t = 0+$ a estrutura do solvente ainda está inalterada, mas com a evolução temporal ele se reagrupa em torno da molécula excitada a fim de solvatá-la novamente e atingir um novo ponto de equilíbrio para o sistema. A variação da energia de interação entre o soluto (molécula em questão) e solvente é a grandeza normalmente utilizada para medir a DS, conforme equação-5.1.

$$\Delta E = E_1 - E_0 \quad (5.1)$$

Onde E_1 é a energia de interação entre soluto no estado excitado e solvente e E_0 a energia de interação entre soluto no estado fundamental e solvente. Na simulação é possível trabalhar com apenas uma molécula de soluto em um sistema infinitamente diluído excluindo assim interações soluto-soluto.

Dessa forma, estas duas energias são calculadas considerando-se as interações entre moléculas do solvente e a molécula do soluto. Para a nossa situação onde estudamos sistemas de argônio dissolvido em argônio expressamos essa energias conforme equação-5.2.

$$E_D = \sum_{i=1}^{N-1} U(r_{ij}) \quad (5.2)$$

Onde o subscrito 'D' representa o estado do soluto, se no estado fundamental ou excitado, i é o contador para os átomos do solvente, j o átomo do soluto, N o número total de átomos do sistema, r_{ij} é a distância entre soluto e o i -ésimo átomo do solvente e $U(r_{ij})$ é o potencial de interação entre soluto e solvente dependente da distância entre os dois.

5.2 Dinâmica de Solvatação do Não Equilíbrio

Os recentes avanços nas técnicas espectroscópicas têm possibilitado o estudo de processos de relaxação do solvente em resposta a uma súbita alteração do soluto, em especial, a espectroscopia ultra-rápida, a qual torna possível a detecção destes processos com uma resolução de femtosegundo.

A idéia por trás dos estudos experimentais é bastante simples. As moléculas eletronicamente excitadas podem relaxar por uma diversidade de mecanismos. Assim, um soluto fluorescente em equilíbrio com o solvente é excitado do seu estado eletrônico fundamental, S_0 , para o estado eletrônico excitado S_1 , a partir de um súbito pulso de luz, como uma função delta. O solvente então se reorganizará na tentativa de relaxar essa situação de não equilíbrio e medidas na variação da frequência de emissão são realizadas conforme o solvente se arranja na tentativa de solvatar o soluto em S_1 .

Pelo princípio de Frank-Condon[55], quando ocorre uma transição de um estado eletrônico para outro, os núcleos permanecem fixos. Dessa forma, a frequência nos processos de relaxação é obtida pela equação-5.3[56]. A variação da frequência com o tempo é o parâmetro utilizado para medidas na espectroscopia fluorescente.

$$\hbar\bar{\omega}(t) = \hbar\omega^0 + \overline{\Delta E}(t) \quad (5.3)$$

E a dinâmica de $\hbar\bar{\omega}(t)$ é governada pela média das interações entre soluto (S_1) e solvente expressa

por $\overline{\Delta E}(t)$. $\hbar\omega^0$ é a energia de transição eletrônica na ausência do solvente em fase gasosa.

Pode-se definir uma medida desta frequência de fluorescência dependente do tempo através da função resposta, conforme equação-5.4.

$$S(t) = \frac{\hbar\omega(t) - \hbar\omega(\infty)}{\hbar\omega(0) - \hbar\omega(\infty)} \quad (5.4)$$

Substituindo-se a equação-5.3 em 5.4 obtemos $S(t)$ em função da energia de interação soluto/solvente.

$$S(t) = \frac{\overline{\Delta E}(t) - \overline{\Delta E}(\infty)}{\overline{\Delta E}(0) - \overline{\Delta E}(\infty)} \quad (5.5)$$

A equação-5.5 caracteriza a relaxação do sistema no estado excitado do soluto, conforme $\overline{\Delta E}(t)$ evolui do seu valor inicial $\overline{\Delta E}(0)$ até seu valor de equilíbrio $\overline{\Delta E}(\infty)$. Na equação-5.5, a barra indica a média sobre o ensemble. Os valores médios são calculados sobre as trajetórias do não equilíbrio geradas propagando-se o sistema na presença do soluto alterado iniciando de varias configurações do equilíbrio, independentes, com o soluto no estado fundamental. Sob esta abordagem, as perturbações introduzidas no sistema através do potencial E_1 são efetivamente consideradas dentro das equações do movimento e $S(t)$ é para nós a função resposta de solvatação do não-equilíbrio.

5.3 Dinâmica de Solvatação no Equilíbrio

O estudo da DS no equilíbrio faz uso da teoria da resposta linear, na qual a perturbação introduzida no sistema é pequena. Evidentemente o significado do termo "pequeno" suscita a questão da magnitude dessas perturbações de forma que se torna impossível diagnosticar previamente se o sistema perturbado poderá ou não ser tratado pela RL. À luz do teorema da flutuação-dissipação[57], entende-se por perturbação pequena aquela em que o sistema é levado a uma posição fora do equilíbrio, mas ainda se encontra próximo a ele, sendo guardada uma relação linear entre as perturbações e os desvios que retiram o sistema do equilíbrio. O teorema da flutuação-dissipação recebe esse nome porque relaciona as flutuações de uma quantidade física de um sistema em equilíbrio aos processos de dissipação, os quais podem ser compreendidos quando o sistema é alvo de uma força externa, colocando-o fora do equilíbrio. Assim, é possível encontrar as propriedades do sistema fora equilíbrio através da análise das flutuações térmicas do sistema em equilíbrio. Nesse sentido, a mecânica esta-

tística dos processos irreversíveis pode ser reduzida ao estado de equilíbrio tratando com processos de flutuações dependentes do tempo.

De uma maneira mais objetiva, considera-se o sistema em equilíbrio descrito pelo Hamiltoniano $H(t)$. Após a perturbação o novo Hamiltoniano pode ser escrito segundo equação-5.6.

$$H(t) = H_0 + \Delta H(t) \quad (5.6)$$

Na equação acima, H_0 caracteriza o sistema não perturbado e $\Delta H(t)$ representa a perturbação dependente do tempo e é dada pela equação-5.7.

$$\Delta H(t) = -f(t)A \quad (5.7)$$

Onde a função $f(t)$ é uma medida da amplitude do distúrbio e $A(t)$ é a variável do sistema que acopla com a perturbação produzindo uma energia, cuja flutuação é dada pela equação-5.8

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle \quad (5.8)$$

e que depende linearmente de $f(t)$.

Considerando a energia de solvatação como a grandeza do sistema que acopla a uma modificação, define-se a sua flutuação conforme equação-5.9.

$$\delta \Delta E(t) = \Delta E(t) - \langle \Delta E \rangle \quad (5.9)$$

Onde $\Delta E(t)$ é o valor para a diferença em energia da interação soluto/solvente e $\langle \Delta E \rangle$ seu valor médio. A flutuação definida pela equação-5.9 ocorre em torno da média não trazendo nenhuma informação sobre a relaxação do sistema. A derivação do teorema da flutuação-dissipação leva a construção da função de correlação temporal (fct) para as flutuações na energia de solvatação, conforme equação-5.10.

$$C(t) = \langle \delta \Delta E(0) \delta \Delta E(t) \rangle \quad (5.10)$$

Introduzindo a equação-5.9 em 5.10 obtém-se a fct para a solvatação, a qual descreve a relaxação do sistema perturbado para uma nova posição de equilíbrio dentro do regime da RL.

$$C(t) = \langle \Delta E(0)\Delta E(t) \rangle - \langle \Delta E \rangle^2 \quad (5.11)$$

Capítulo 6

Metodologia

Neste capítulo descreve-se a metodologia aplicada para o cálculo das funções resposta para a solvatação fora do equilíbrio. As fct's para a abordagem dentro do equilíbrio foram retiradas do trabalho de Martins[58], onde há uma descrição detalhada para a obtenção destas funções.

O programa de DM utilizado por nós segue as características gerais de um programa de DM como apresentado no capítulo 2 e foi desenvolvido pelo Professor Hubert Stassen. Parte-se de uma estrutura cristalina fcc a qual é fundida até obtenção do líquido, trabalhando-se em um *ensemble* NVE. Todas as misturas foram montadas com um total de 256 átomos, sendo 255 considerados como solventes e um átomo de soluto. As equações do movimento foram resolvidas empregando-se o algoritmo predictor-corrector de quinta ordem com passo de integração de 2fs com condições de contorno periódicas. Para os 5 estados termodinâmicos estudados as misturas foram equilibradas por 60ps.

O maior custo computacional para as simulações fora do equilíbrio está no fato de que para cada perturbação deve-se partir de diferentes trajetórias independentes da anterior. Os passos para a obtenção de $S(t)$ podem ser resumidos da seguinte forma:

1. Equilibração de uma mistura binária Ar/Ar com o soluto no estado fundamental;
2. Montagem do arquivo de entrada para a DS ajustando novos tempos de equilíbrio, passos de simulação e parâmetros do soluto que serão alterados;
3. Cálculo de $S(t)$ a partir das novas definições.

A fase de equilíbrio foi controlada através da energia total (constante em NVE) e da temperatura que deveria ficar dentro do desvio padrão para o estado termodinâmico simulado. O programa foi

montado de forma que no final de cada trajetória os parâmetros do soluto são novamente alterados, retornando ao estado fundamental. Na nova trajetória o sistema passa por um período de reequilíbrio a fim de retomar o estado de equilíbrio para o soluto no estado fundamental, obtendo-se assim diferentes trajetórias de partida. O número de trajetórias necessárias para obtenção de funções comportadas, no sentido de apresentarem poucas flutuações, depende do tipo de perturbação aplicada e do estado termodinâmico simulado, como será discutido no capítulo subsequente. Os pontos do diagrama de fases estudados estão na tabela-6.1.

Estado Termodinâmico	T (K)	V_m	ρ
Supercrítico (A1)	151	113,0	0,533
Crítico (A2)	151	75,3	0,800
Sub-crítico (A3)	151	56,5	1,066
Sub-crítico (A4)	151	37,6	1,602
Sub-crítico (A5)	151	28,2	2,136

Tabela 6.1: Estados termodinâmicos simulados. T - temperatura (K), V_m - volume molar ($\times 10^{-6} m^3/mol$) e ρ - densidade ($10^{28} m^{-3}$).

As modificações do soluto foram realizadas de maneira a estudar a solvatação mecânica e se concentraram sobre alterações de tamanho, polarizabilidade e ambos, identificados como três modelos de solvatação. Este tipo de modelo já foi adotado anteriormente[30][31]. Os valores dos parâmetros para o estado fundamental são $\epsilon_0 = 119,8K$ e $\sigma_0 = 3,405[59]$. As tabelas-6.2 até 6.4 apresentam as modificações.

Alteração no Tamanho do Soluto - Modelo 1	
σ_1/σ_0	ϵ_1/ϵ_0
1,01	1
1,02	1
1,05	1
1,15	1
1,20	1
1,35	1

Tabela 6.2: Alterações realizadas no tamanho do soluto. As menores variações são feitas sobre o estado A4 e A5.

A magnitude da alteração do tamanho depende do tipo perturbação que é aplicada. Se a variação envolve mudança no estado de oxidação, é possível atingir modificações da ordem de 20%. O significado físico para a alteração de tamanho aplicada por nós não é relevante, visto que buscamos avaliar

a influência de tal alteração sobre o sistema inserindo modificações de menor e maior ordem.

Alteração na Polarizabilidade do Soluto - Modelo 2	
σ_1/σ_0	ϵ_1/ϵ_0
1	1,20
1	1,50
1	2,00

Tabela 6.3: Alterações realizadas na polarizabilidade do soluto.

Alteração no Tamanho e Polarizabilidade do Soluto - Modelo 3	
σ_1/σ_0	ϵ_1/ϵ_0
1,05	1,05
1,15	1,05
1,05	1,20
1,15	1,20
1,05	1,50
1,15	1,50
1,05	2,00
1,15	2,00

Tabela 6.4: Alterações realizadas no tamanho e polarizabilidade do soluto.

Capítulo 7

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das simulações realizadas com base nas modificações citadas anteriormente. Inicialmente estudaremos a solvatação mecânica envolvendo a alteração do tamanho do soluto avaliando todas as variações no tamanho, bem como a influência da densidade sobre a DS e RL. Posteriormente serão mostrados os resultados para alteração da polarizabilidade e finalmente o papel de ambas as perturbações sobre a DS.

7.1 Dinâmica de Solvatação para Aumento no Tamanho do Soluto

Na figura-7.1 estão mostradas as funções resposta para os aumentos de 5 e 15% nos 5 estados termodinâmicos simulados.

Observa-se que para $\sigma_1 = 1,05\sigma_0$ as funções $S(t)$ mostram velocidades de decaimento alternadas em diferentes intervalos de tempo. Na faixa entre 25-75fs o estado A3 apresenta relaxação mais rápida que os demais, enquanto que para as fct's o estado A5 decai mais rapidamente no mesmo intervalo de tempo. Neste mesmo período de tempo o decaimento mais lento é dado pelo estado A2, sendo ultrapassado por A5 em aproximadamente 60fs quando este passa a ser mais lento, e onde cerca de 30% da função decaiu. Para as fct's não é possível distinguir qual estado termodinâmico decai mais lentamente. Em aproximadamente 80fs, quando cerca de 40% da relaxação ocorreu, o decaimento

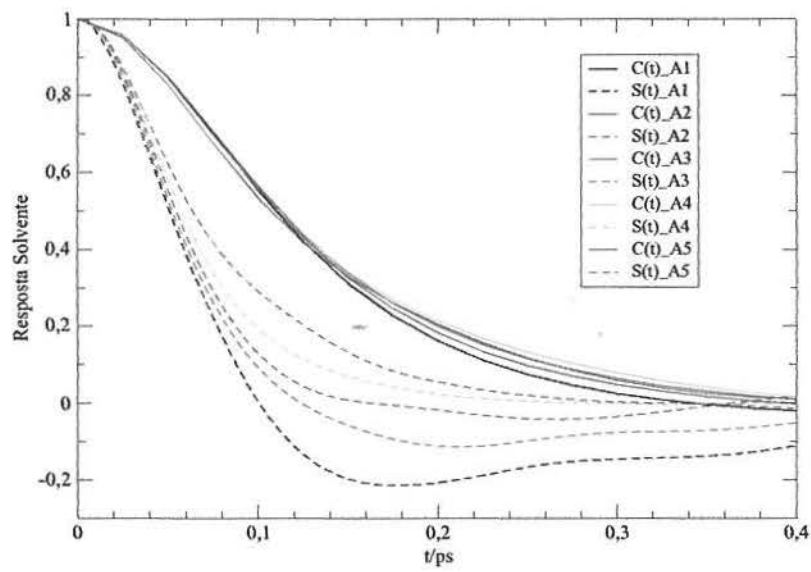
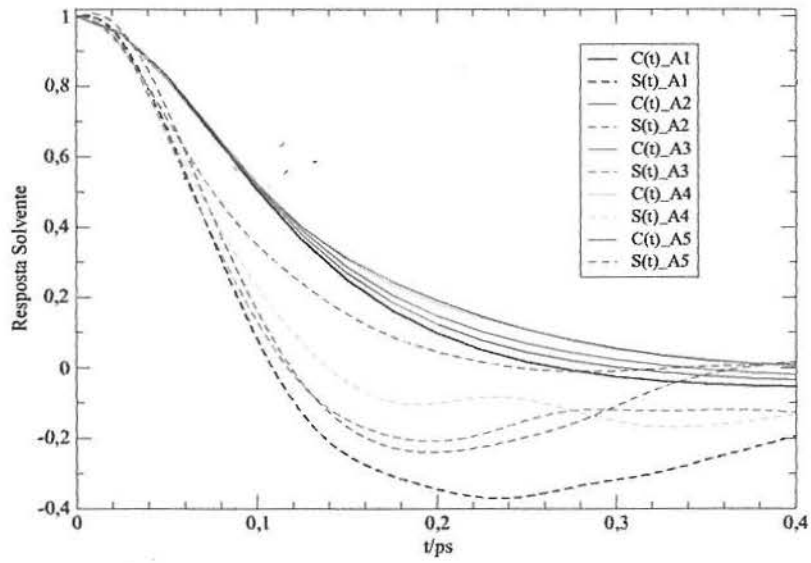


Figura 7.1: Resposta do solvente para um aumento de 5% (superior) e 15% (inferior) no valor do parâmetro sigma.

de A1 torna-se mais rápido que os demais para simulações dentro equilíbrio. Tal comportamento é verificado para $S(t)$ também em 80fs, mas quando o processo de relaxação está em 60%. A partir desse ponto pode-se estabelecer uma ordem para a relaxação das funções $C(t)$: A1,A2,A3 e A4-A5. Entretanto, essa não é a característica mostrada por $S(t)$, onde outros cruzamentos ainda acontecem. Entre 75 e 130fs o estado A3 é mais rápido que A2 atingindo relaxação completa. Para todos os estados, menos A5, as funções $S(t)$ ainda atingem um mínimo até mostrar decaimento completo flutuando em torno de zero.

Além dessas características identifica-se ainda que para os estados A4 e A5, $S(t)$ decai de forma mais rápida para A4, mas esse comportamento não é descrito por $C(t)$, onde nos 2 estados a relaxação ocorre igualmente com as funções sobrepondo-se por toda a escala temporal.

Para a alteração $\sigma_1 = 1,15\sigma_0$ o comportamento das funções resposta, $S(t)$, se mostra um pouco diferente se comparadas àquelas obtidas com a menor perturbação. É possível estabelecer uma ordem no decaimento já a partir de 25fs, ponto no qual as funções estão a 85% do seu valor inicial. Deste ponto em diante tem-se perfeita ordem no decaimento, sem cruzamentos: A1, A3, A2, A4 e A5. As fct's apresentam um comportamento diferenciado com relação as $S(t)$, mas bastante semelhante ao mostrado em $\sigma_1 = 1,05\sigma_0$. No intervalo entre 25-120fs o estado A5 se mostra mais rápido no decaimento, contrapondo ao que é verificado para $S(t)$. A ordem em $C(t)$ a partir de 160fs fica como A1,A2,A3-A5 e A4, diferente daquela mostrada por $S(t)$ e apresentada acima. Observa-se ainda que para os estados A1, A3 e A2 é possível identificar os mínimos presentes, mas diferenciando-se de $\sigma_1 = 1,05\sigma_0$ pelo fato de que $S(t)$ _A4, agora, não apresenta mínimo.

As figuras-7.2 e 7.3 mostram a resposta do solvente para perturbações de 20 e 35%. Para $\sigma_1 = 1,20\sigma_0$ o comportamento de $S(t)$ é semelhante àquele identificado em $\sigma_1 = 1,15\sigma_0$. A ordem no decaimento se mantém a mesma em praticamente todo intervalo de tempo, mas ocorrendo uma alteração no intervalo 125-235fs para os estados A3 e A2. Neste intervalo de tempo A2 decai mais rapidamente que A3. As funções estão mais próximas mostrando que a medida que o tamanho do soluto aumenta se estabelece um padrão de comportamento para as relaxações, com os mínimos diminuindo (presente somente no estado A1) de intensidade e passando para tempos mais curtos. Para $\sigma_1 = 1,35\sigma_0$ observam-se alterações para a relaxação de $S(t)$ comparadas as outras perturbações. O decaimento mais lento continua sendo desenvolvido pelo estado A5, mas o decaimento mais rápido agora não é apresentado por A1 e sim por A4. Como mostra a figura-7.3, $C(t)$ apresenta decaimentos

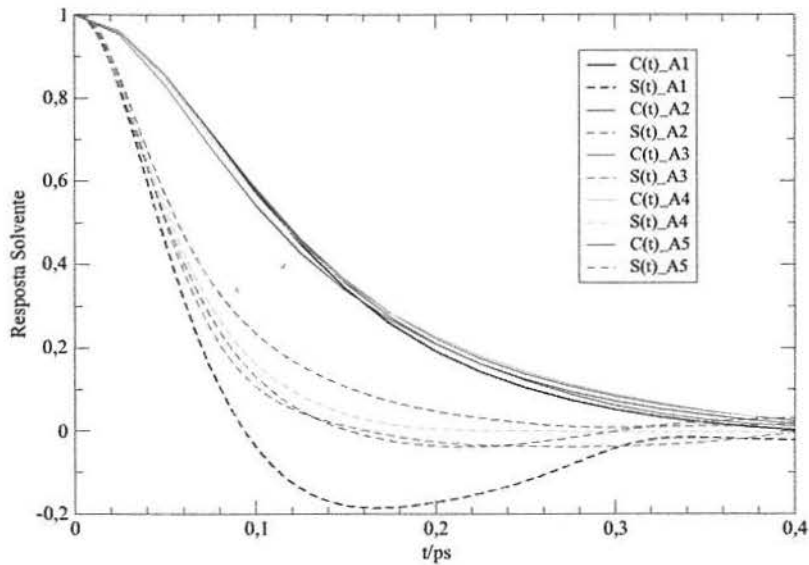


Figura 7.2: Resposta do solvente para um aumento de 20% no valor do parâmetro sigma.

mais rápidos para os estados A4 e A5, o que não é verificado completamente em $S(t)$.

Agora passaremos a avaliar as funções resposta para o aumento no tamanho dentro de cada estado termodinâmico. A figura-7.4 apresenta os resultados obtidos para os estados A1 e A2.

As funções revelam claramente que a resposta linear não é adequada para descrever a relaxação do sistema em ambos os estados. As fct's apresentam um comportamento bastante semelhante com decaimento constante, sendo mais rápido para a menor perturbação e tornando-se mais lento a medida que o tamanho do soluto é aumentado. Para as funções fora do equilíbrio, o decaimento mais rápido é verificado para a maior perturbação seguido pelos aumentos de 20,15 e 5% justamente o oposto ao mostrado por $C(t)$. Um ponto característico para a resposta fora do equilíbrio e não descrita pelas fct's é o cruzamento entre diferentes funções no processo de decaimento. A função $S(t)$ para $\sigma_1 = 1,35\sigma_0$ tem um comportamento de relaxação mais rápido que as demais até aproximadamente 75fs quando está a 18% do seu valor inicial. Neste instante ela cruza a $S(t)$ para $\sigma_1 = 1,20\sigma_0$ e em seguida também cruza as funções correspondentes a $\sigma_1 = 1,15\sigma_0$ (90fs) e $\sigma_1 = 1,05\sigma_0$ (105fs) seguindo até o relaxamento total. A figura-7.4 ainda apresenta outros cruzamentos em $S(t)$ não descritos pelas fct's. Quando $\sigma_1 = 1,20\sigma_0$ é possível identificar que esta função ultrapassa as outras duas cuja perturbação são as menores em torno de 110fs já na parte negativa destas 3 funções e onde praticamente se atingiu

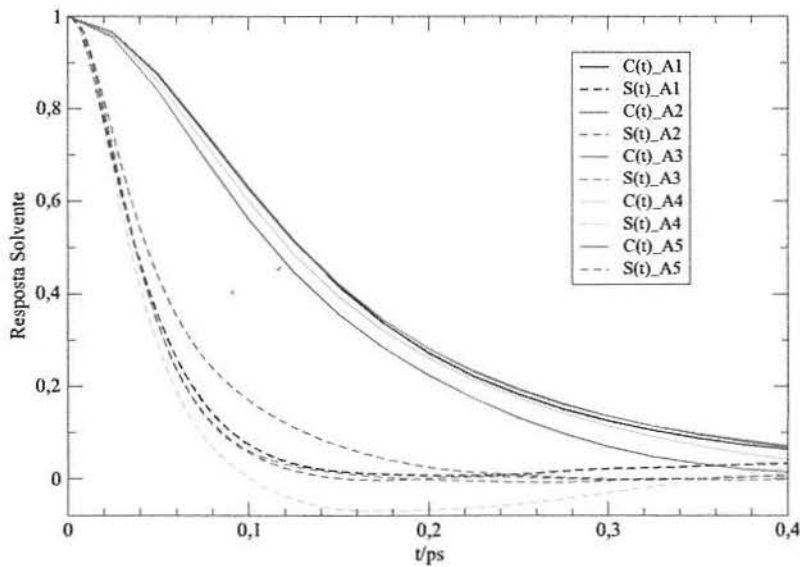


Figura 7.3: Resposta do solvente para um aumento de 35% no valor do parâmetro sigma.

um novo estado de equilíbrio chegando a ordem proposta pelas fct's. Visualiza-se ainda que os mínimos para todas $S(t)$ ocorrem em tempos mais curtos daqueles mostrados pelas fct's caracterizando mais um ponto que mostra a completa quebra da resposta linear.

Para o estado A2, o comportamento de relaxação apresenta algumas pequenas alterações se comparado ao estado A1. Os tempos onde ocorrem os cruzamentos são diversos daqueles demonstrados para o estado menos denso. O cruzamento entre a função correspondente a maior perturbação com relação as demais, ocorre em tempos maiores, enquanto que o cruzamento entre a menor perturbação e as duas intermediárias ocorre em tempos menores ressaltando o decaimento mais rápido de $S(t)$ a medida que a densidade aumenta. Como ponto semelhante tem-se novamente que a maior perturbação é aquela que apresenta o decaimento mais acelerado, seguida das alterações de 20 e 15% muito próximas uma da outra e finalmente aquela correspondente à menor perturbação. A comparação com as fct's mostra mais uma vez que a RL não é capaz de descrever a DS para este tipo de alteração. O decaimento de tais funções é notadamente mais lento, não se observa nenhum cruzamento entre as diferentes perturbações e a ordem de decaimento está colocada de forma inversa àquela apresentada pelas $S(t)$.

A figura-7.5 apresenta os resultados para as alterações de tamanho nos demais estados termodinâ-

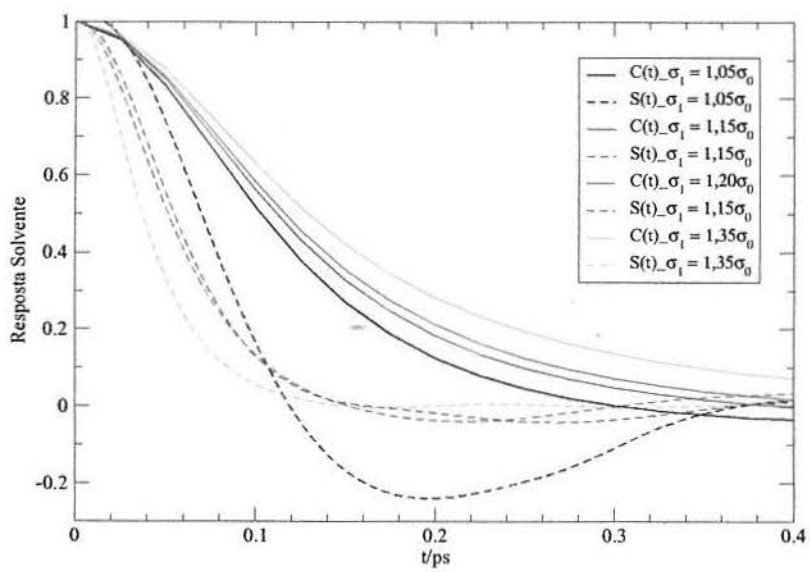
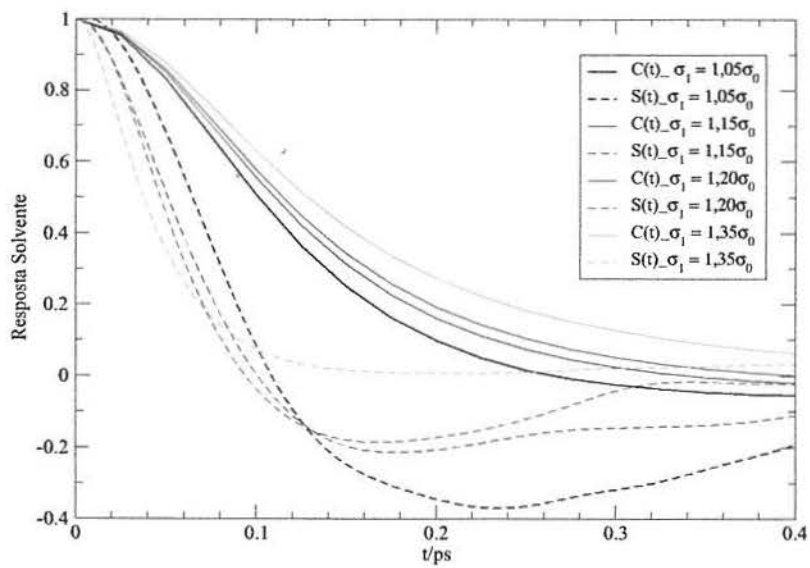


Figura 7.4: Resposta do solvente para variações do tamanho no estado termodinâmico A1 (superior) e A2 (inferior).

nicos.

De maneira geral percebe-se as mesmas características apresentadas nos estados A1 e A2, com a RL sendo incapaz de descrever o comportamento dos sistemas cujos solutos tem seus tamanhos aumentados.

No estado A3 as respostas fora do equilíbrio para aumentos de 15 e 20% em σ_0 estão muito próximas, praticamente sobrepondo-se até aproximadamente 97fs quando há o cruzamento entre estas funções. Neste ponto ambas estão a 16% do valor inicial e estão alcançando um novo ponto de equilíbrio. Para os estados A4 e A5 essa proximidade não é tão significativa situando-se da mesma forma como nos estados A1 e A2. Pontos em comun entre A3 e A2,A1 são mantidos. Entre eles está o fato de a maior perturbação continuar apresentando o decaimento mais rápido e a menor perturbação o mais lento, o que é mantido para os estado A4 e A5, mas que não é refletido nas fct's. Com relação aos mínimos também é possível notar uma tendência a medida que a densidade aumenta. A profundidade dos mínimos é diminuída conforme se passa do estado A3 para A4 e A5.

O decaimento das fct's bem como para $S(t)$, tem sido estudado em diversos trabalhos. Na sua teoria mecânico-estatística microscópica para a dinâmica de solvatação, Egorov[37] reproduz o múltiplo decaimento temporal da fct para a solvatação da mesma forma como é observado nos estudos espectroscópicos. Esse decaimento inicial é modelado através de uma expansão de $C(t)$ em tempos curtos. O tratamento dado ao rápido decaimento inicial foi adotar uma expressão semifenomenológica para esse componente, o qual reproduz de forma exata o rápido decaimento inicial, decaindo rapidamente a zero depois disso[48],[49]. A expressão aplicada aqui é mostrada na equação-7.1, onde τ representa o tempo de relaxação característico. Os tempos calculados para as funções $S(t)$ estão apresentadas na tabela-7.1 e foram obtidos para o intervalo entre 0 e 100fs. Importante perceber que quanto maior o valor de τ , mais lento o decaimento.

$$C(t) = \frac{C(0)}{\cosh^2(t/\tau)} \quad (7.1)$$

Os tempos calculados traduzem de forma objetiva as características destacadas até o momento. Observa-se claramente para $S(t)$ que a medida que o tamanho do soluto aumenta os tempos diminuem, consequência do decaimento mais rápido. Entretanto, esse comportamento não é traduzido nas

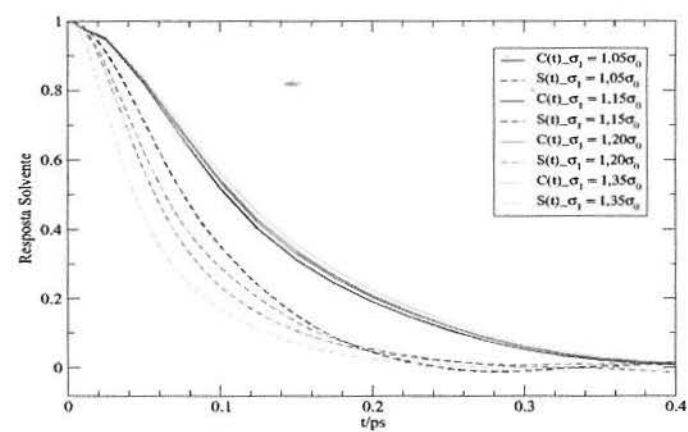
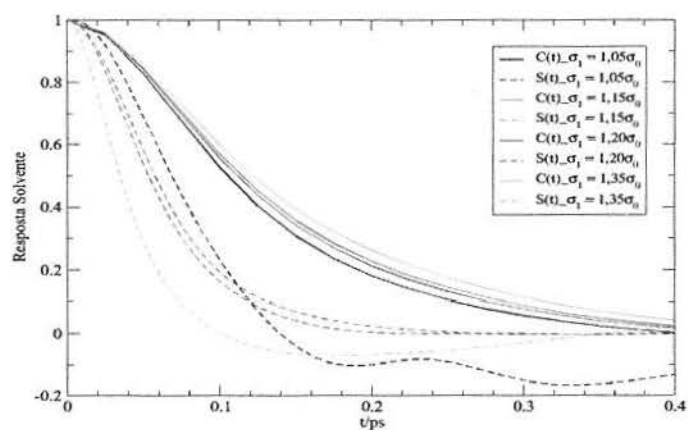
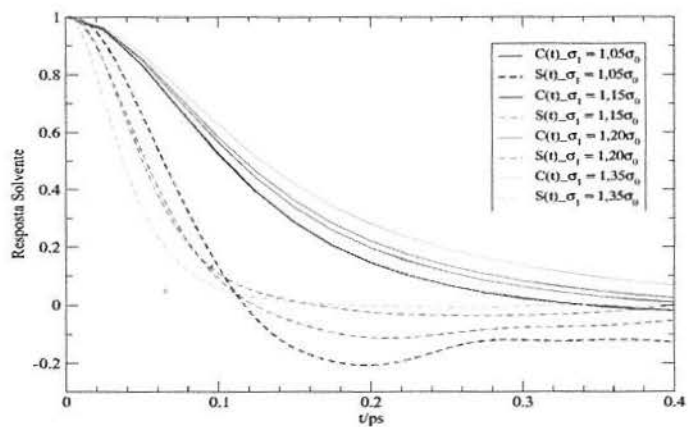


Figura 7.5: Resposta do solvente para variações do tamanho no estado termodinâmico A3(superior), A4(médio) e A5(inferior).

Tempos Característicos τ (fs)								
Perturbação	$\sigma_1 = 1,05\sigma_0$		$\sigma_1 = 1,15\sigma_0$		$\sigma_1 = 1,20\sigma_0$		$\sigma_1 = 1,35\sigma_0$	
Resposta Solvente	$S(t)$	$C(t)$	$S(t)$	$C(t)$	$S(t)$	$C(t)$	$S(t)$	$C(t)$
Supercrítico (A1)	70,11	114,74	55,02	123,48	50,32	127,95	44,79	140,24
Crítico (A2)	78,54	116,16	61,74	124,56	58,80	128,75	43,66	140,01
Sub-crítico (A3)	70,95	117,51	58,80	125,30	57,21	129,07	44,01	138,99
Sub-crítico (A4)	77,50	117,53	66,06	123,15	61,49	125,74	52,26	132,33
Sub-crítico (A5)	86,25	114,72	74,43	118,08	67,25	119,59	56,01	123,37

Tabela 7.1: Tempos característicos calculados para as funções resposta dentro e fora do equilíbrio.

fc τ 's, onde o tempo característico aumenta conforme o tamanho do soluto é aumentado, estabelecendo um comportamento oposto ao apresenta para as funções obtidas fora da RL e que foi verificado nas figuras 7.1, 7.2 e 7.3.

Para as mesmas variações de tamanho dentro dos diferentes estados termodinâmicos a interpretação dos dados fica melhor apresentada na figura-7.6.

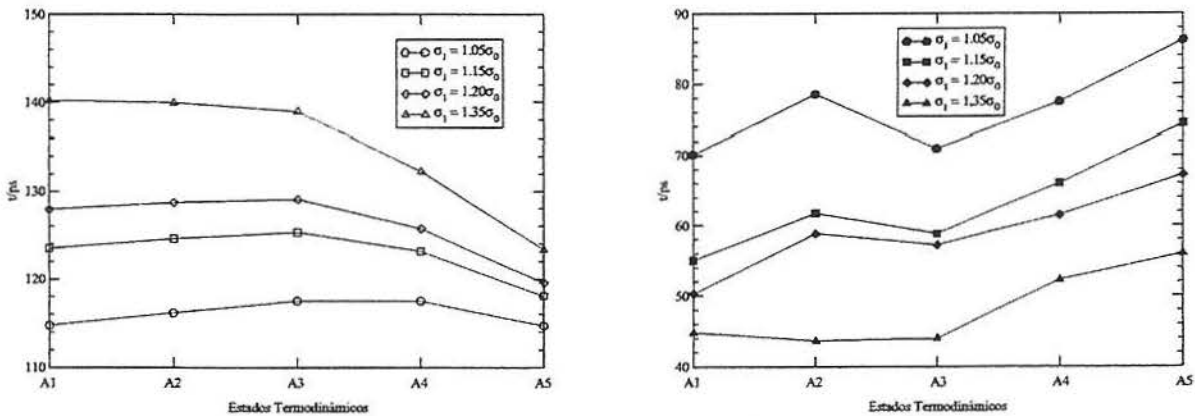


Figura 7.6: Tempos característicos mostrados em função dos estados termodinâmicos. Tempos para $C(t)$ na esquerda e $S(t)$ na direita.

O comportamento mostra que em $C(t)$ as perturbações de 5, 15 e 20% apresentam um leve aumento à medida que aumenta a densidade do sistema (A1 até A3). Para o maior aumento de tamanho os tempos ficam praticamente constantes independente do estado termodinâmico. A partir de A3 os tempos passam a decair conforme aumenta a densidade. Para $S(t)$ o comportamento dos tempos com o estado termodinâmico é diferenciado daquele visto para $C(t)$. Para a maior perturbação há semelhança para os estados menos densos, até A3, com os tempos permanecendo quase constantes. Entretanto, o consequente aumento na densidade faz com que o tempo aumente, refletindo o decaí-

mento mais lento. Para as outras perturbações observa-se um aumento no tempo de relaxação entre os estados A1 e A2, decaimento entre A2 e A3 e novo crescimento a partir de A3 contrapondo ao que foi visto em $C(t)$.

Conforme colocado na seção 3.2, a incapacidade da RL descrever de forma adequada a DS para uma mistura onde o soluto sofre alteração no tamanho, foi relatada por Schwartz[50], e em nosso entendimento foi o primeiro a registrar esse fato. De maneira análoga, também alteramos o tamanho do soluto na tentativa de avaliar o comportamento do solvente frente a essa nova situação aplicando a mesma magnitude de alteração e até mesmo alterações maiores, não identificadas experimentalmente, com objetivo de configurar da maneira mais completa possível a validade da RL. Pelos resultados aqui expostos, fica demonstrado que a RL não é capaz de tratar a DS para o sistema estudado. Em todas as situações avaliadas ocorre completa distinção entre as duas abordagens, especialmente para perturbações de 20 e 35%. Quando o soluto é aumentado em 5 e 15% é possível identificar um pequeno componente inercial até cerca de 10 e 20fs respectivamente, mas que não vai além desse ponto no eixo temporal com a consequente disparidade entre as duas funções.

Mediante o quadro apresentado de que a RL falha para todas as alterações no tamanho do soluto, buscamos avaliar perturbações menores no sentido de levar até o limite onde a RL possa ser aplicada. Nesse sentido simulamos misturas com o soluto aumentado em 1 e 2% para o estado A5 e 1% para o estado A4. Foram escolhidos estes dois estados em virtude de a densidade para ambos ser alta, de forma que as flutuações na energia de solvatação fossem pequenas se comparadas ao seu valor absoluto, tornando possível uma análise crítica sobre os resultados. A figura-7.7 apresenta os resultados.

Da mesma forma como para as outras perturbações, o decaimento inicial foi aproximado através da equação-7.1. Os valores para os tempos característicos estão mostrados na tabela-7.2.

Tempos Característicos τ (fs)				
Perturbação	$\sigma_1 = 1,01\sigma_0$		$\sigma_1 = 1,02\sigma_0$	
	$S(t)$	$C(t)$	$S(t)$	$C(t)$
Resposta Solvente				
Sub-crítico (A4)	94,06	115,09	-	-
Sub-crítico (A5)	101,40	110,47	93,27	113,64

Tabela 7.2: Tempos característicos calculados para perturbações mínimas no tamanho do soluto.

Conforme mostra a figura-7.7 pode-se identificar uma boa concordância entre $C(t)$ e $S(t)$ no

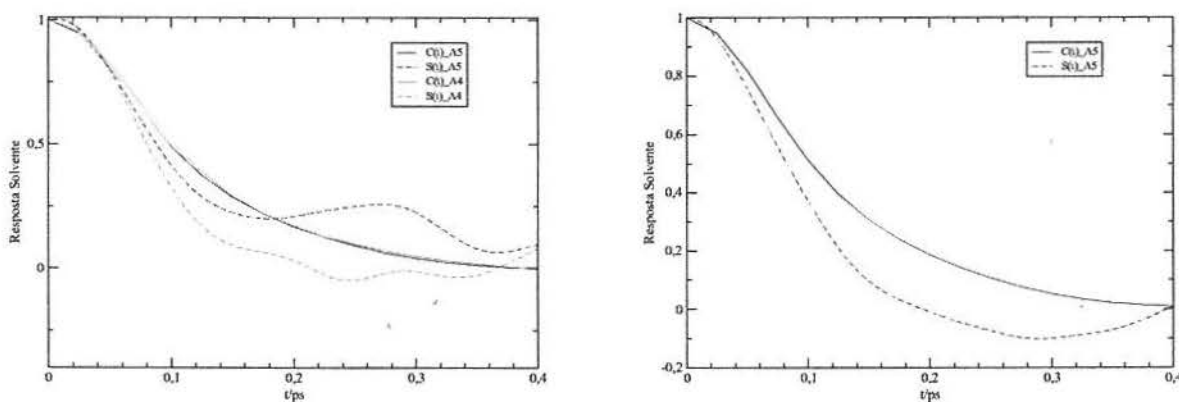


Figura 7.7: Resposta do solvente para variações de 1%(esquerda) e 2%(direita) no tamanho do soluto, nos estados termodinâmicos A5 e A4.

estado A5 (temperatura do ponto crítico e densidade do ponto triplo) quando o aumento no soluto é da ordem de 1% até aproximadamente 45fs. Percebe-se que o decaimento para a resposta fora do equilíbrio é mais rápida no intervalo de 45 a 185fs, quando ocorre a maior parte da relaxação. Esse fato é quantificado pelo tempo de relaxação mostrado na tabela-7.2 que assinala um tempo inferior para $S(t)$. Apesar de as funções apresentarem um comportamento bastante semelhante, os tempos de relaxação indicam uma diferença de 8,9% levando a conclusão de que a RL não descreve bem a relaxação do sistema mesmo para um perturbação pequena. No estado A4, o resultado não é diferente do visto anteriormente. Já para a perturbação de 1% no tamanho do soluto a RL não é capaz de descrever a relaxação do sistema. Apesar do decaimento inicial bastante próximo até 43fs há total divergência entre as duas funções no restante do processo de decaimento. $S(t)$ se mostra mais uma vez mais rápida com um tempo de relaxação inferior ao apresentado por $C(t)$.

Para o aumento de 2% no tamanho verifica-se mais uma vez quebra da RL. É possível notar uma concordância inicial entre as duas funções até cerca de 20fs, onde a relaxação é muito pequena. A medida que se avança na escala temporal observa-se completa diferença entre as duas funções, com $S(t)$ decaindo de maneira muito mais rápida que $C(t)$. O tempo de relaxação calculado indica esse fato tendo um valor inferior àquele obtido para $C(t)$.

A quebra da RL para o aumento do tamanho do soluto em todas as variações e em todas as densidades pode ser compreendida através de uma visão microscópica dos fenômenos envolvidos. Nas figuras-7.1 a 7.3, 7.4 e 7.5 o comportamento para as duas abordagens apresenta-se refletido por

uma reta diagonal, colocada entre os dois conjuntos de funções, especialmente para altas densidades. A inversão na ordem de decaimento fica bem evidenciada. Esse comportamento "espelhado" tem origem justamente na diferença da forma de obtenção das funções dentro e fora do equilíbrio.

Nas simulações no equilíbrio as posições dos átomos de solvente e soluto já estão definidos pelas trajetórias geradas com o soluto no estado fundamental. Dessa forma, independente do grau de perturbação, os movimentos que levam à relaxação do sistema são sempre os mesmos. Na situação fora do equilíbrio o quadro apresenta-se alterado. As perturbações são consideradas dentro das equações do movimento e o sistema está livre para relaxar sem uma trajetória pré-definida, fazendo com que haja diferença nas duas abordagens. É essa diferença que resulta em diferentes comportamentos entre $S(t)$ e $C(t)$.

Na figura 7.1 o aumento em 5% do tamanho do soluto faz com que $S(t)$ mostre um comportamento inicial crescente para os estados A1, A2 e A3. Pode-se entender que o aumento em 5% nos estados menos densos colocam o sistema em uma configuração de maior repulsão do que aquela para o soluto no estado fundamental. Assim, a relaxação não ocorre no sentido direto de atingir um novo ponto de equilíbrio. O sistema passa por uma configuração de maior desestabilização com posterior relaxamento até o ponto de equilíbrio final. A presença desses mínimos no estado de baixa densidade pode indicar a presença de efeitos de densidade local.

Um outro ponto interessante mostrado pelas simulações fora do equilíbrio é a presença de mínimos nas $S(t)$, como pode ser observado nas figuras-7.1 até 7.3. A presença dos mínimos é sempre verificada nos estados menos densos, especialmente A1 e tende a diminuir com o aumento da densidade chegando a desaparecer para o estado mais denso, conforme a figura-7.5. É interessante notar que o aumento no tamanho do soluto tem um efeito muito significativo sobre as forças presentes entre o soluto e solvente. A figura-7.8 ilustra esse ponto mostrando as funções de distribuição radial para dois estados com o potencial envolvido com solutos de tamanho diferenciados.

É possível notar dentro do que está colocado na figura-7.8 que a alteração no tamanho do soluto altera substancialmente a curva do potencial, colocando o ramo repulsivo ($1/r^{12}$), caracterizado pela parte de rápido crescimento, em diferentes posições. Na situação de estado fundamental, o termo repulsivo do potencial se encontra em uma distância intermediária entre o ponto onde não há praticamente nenhuma molécula do solvente e a primeira camada de solvatação. Quando o soluto aumenta de tamanho essa situação é alterada colocando o ramo repulsivo em uma posição de alta instabilidade

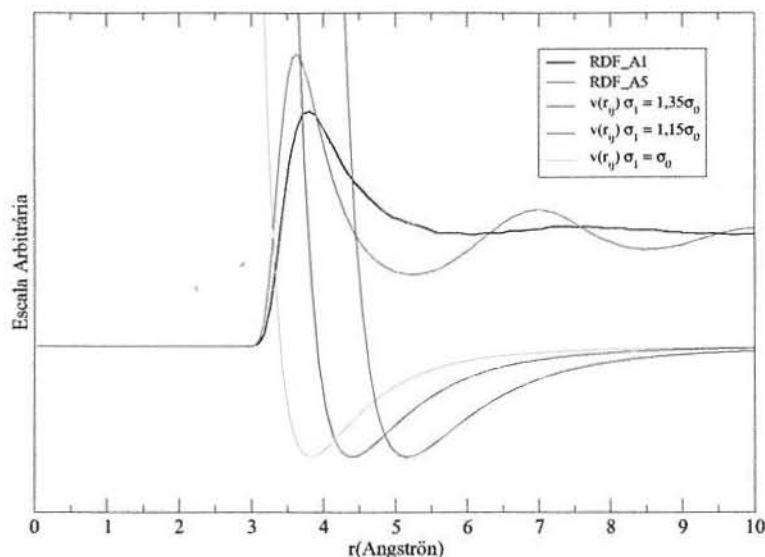


Figura 7.8: Função de distribuição radial para soluto-solvente nos estados A1 e A5 e curva do potencial para $\sigma_1/\sigma_0 = 1$, $\sigma_1/\sigma_0 = 1,15$ e $\sigma_1/\sigma_0 = 1,35$

em virtude da grande repulsão.

Com relação aos mínimos, na situação de menor perturbação e menor densidade há o afastamento dos átomos do solvente na primeira camada, em virtude da repulsão, e conseqüente relaxação do sistema. A passagem de $S(t)$ para valores negativos indica que a energia de interação entre solvete e soluto no estado fundamental é maior em módulo que aquela para o soluto no estado excitado. Microscopicamente, após o afastamento inicial da primeira camada, o soluto fica "livre" no sistema até que os átomos do solvente se reagrupem novamente em torno do soluto. Para maiores perturbações, os mínimos são menos pronunciados. Isso ocorre porque nas grandes perturbações o solvente "empurra" vigorosamente os átomos da primeira camada, podendo atingir até a segunda camada de solvatação destruindo completamente a estrutura presente. Tal evento ocorre rapidamente, como mostra as figuras 7.4 e 7.5, com a relaxação mais rápida para as grandes perturbações. Os cruzamentos mostrados nessas figuras também estão relacionados com a quebra da estrutura por partedo soluto e o "ricocheteio" dos átomos da primeira camada na segunda camada de solvatação.

Como colocado anteriormente o aumento do tamanho do soluto empurra os átomos do solvente na primeira camada para maiores distâncias. Entretanto, esse movimento translacional é dificultado

pela presença da segunda camada. Dessa forma, as alterações de 15, 20 e 35% mostram um tempo de resposta da segunda camada mais rápido para o estado A1 com os máximos em tempos mais curtos. Tal comportamento também é visto nos estados A2 e A3. Nos estados de maior densidade, A4 e A5, qualquer aumento no tamanho do soluto tem uma ação devastadora sobre a estrutura, destruindo-a completamente.

7.2 Dinâmica de Solvatação para Mudanças na Polarizabilidade do Solute

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes às modificações realizadas no parâmetro epsilon do potencial, de tal forma a simular a variação na polarizabilidade do soluto, caracterizando a sua passagem para o estado excitado. Como epsilon representa o mínimo na curva de potencial, matematicamente esta curva será deslocada verticalmente com a perturbação. Para os 3 modelos de ϵ_1 , todos $\epsilon_1 > \epsilon_0$ correspondendo a um estado excitado mais polarizável que o estado fundamental.

A função $C(t)$ obtida para a relaxação da energia de solvatação assumindo a RL fica invariante sob a modificação do parâmetro ϵ , visto que a perturbação entra como um fator multiplicativo na equação-2.17 e quando normalizada há o cancelamento de diferentes alterações.

Conforme exposto no capítulo 6, foram aplicados 3 modelos para ϵ_1 correspondendo a aumentos de 20, 50 e 100%. Perturbações menores em ϵ não são mostradas pelo fato de que as flutuações presentes tornam impossível a análise correta para $S(t)$ e sua comparação com o resultado obtido dentro da RL. Ainda com relação as flutuações, mesmo para as modificações aqui apresentadas, elas tornam inviável uma aproximação de $S(t)$ para tempos longos. Os resultados para o modelo 2, comparando cada alteração dentro dos estados termodinâmicos estão mostrados nas figuras-7.9 e 7.10.

No estado A1, supercrítico, nota-se que a RL é capaz de oferecer boa descrição para o processo de relaxação do solvente. O decaimento de $S(t)$ para todas os 3 aumentos mantém um comportamento qualitativo bastante semelhante. Todas apresentam um rápido decaimento inicial até aproximadamente 100fs para $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ e 150fs para $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ e $\epsilon_1 = 2,0\epsilon_0$. Nestes pontos observa-se a presença de um mínimo para as funções com posterior alteração no processo de relaxação, caracterizado por um decaimento mais lento. $C(t)$ descreve todas estas alterações no mecanismo de relaxação apre-

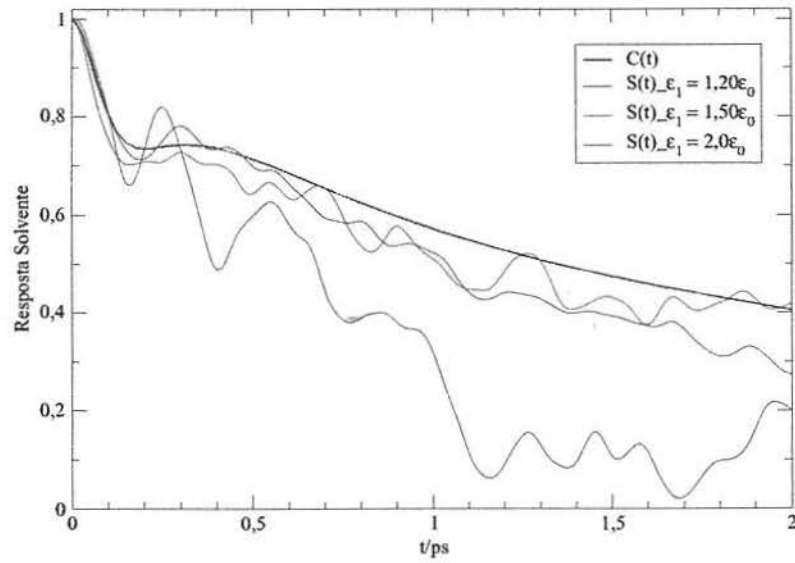
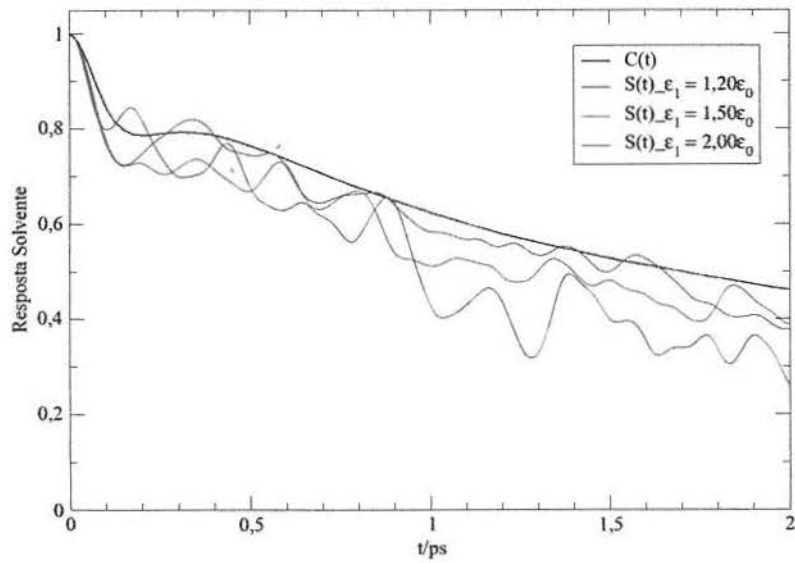


Figura 7.9: Funções resposta para alteração na polarizabilidade do soluto no estado A1 (superior) e A2(inferior).

sentando também um decaimento inicial mais rápido, seguido por um mínimo e posterior decaimento mais lento. Embora possa se afirmar que a RL trabalha de forma satisfatória para a situação colocada, é perceptível que o decaimento de $S(t)$ ocorre com maior velocidade nas duas etapas do processo. Os mínimos que indicam a divisão dos dois processos estão posicionados em tempos mais curtos, e o decaimento posterior também ocorre de forma mais rápida. As flutuações em $S(t)$ prejudicam a tentativa de estabelecer comparações entre as diferentes perturbações. Apesar disso, pode-se verificar para o decaimento inicial que o menor aumento na polarizabilidade é aquele mais rápido, apresentando o mínimo em um tempo inferior às outras duas alterações e com a função mostrando um decaimento de cerca de 20% do valor total dentro desse período, enquanto que para $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ e $\epsilon_1 = 2,0\epsilon_0$, 27,5% da função decai nesse período. No intervalo entre 200 e 900fs identifica-se uma faixa de transição da qual resulta que a menor perturbação é aquela mais rápida na relaxação do solvente em tempos longos, seguida por $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ e por último $\epsilon_1 = 2,0\epsilon_0$. Na parte inferior da figura-7.9 estão mostrados os resultados obtidos para o estado A2. O comportamento das funções é igual ao encontrado para o estado A1, um decaimento inicial rápido seguido por um processo mais lento de relaxação. Fica claro que a RL consegue descrever a relaxação do sistema de forma muito boa quando as perturbações envolvem aumentos de 50 e 100%. Para $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ o decaimento inicial apresenta boa concordância entre $C(t)$ e $S(t)$, mas para tempos longos $S(t)$ mostra grandes flutuações impossibilitando afirmar que a RL não trabalha bem para essa perturbação.

Na figura-7.10 são mostrados os resultados para os estados A3, A4 e A5.

Para o estado A3 mais uma vez é distinguido dois comportamentos para a relaxação das funções. Da mesma forma, há uma ótima concordância entre as duas abordagens, especialmente quando $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ e $\epsilon_1 = 2,0\epsilon_0$. A posição dos mínimos para estas duas perturbações estão situados em tempos bastante próximos aqueles demonstrados pelos estados A1 e A2, mas a relaxação nesse período inicial se torna maior, especialmente para $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$. Para esta última perturbação visualiza-se que a RL trabalha muito bem até cerca de 100fs quando $S(t)$ está a 75% do valor inicial. A partir deste ponto $C(t)$ se afasta de $S(t)$, com essa última continuando no relaxamento mais rápido até que atinja 60% de relaxação quando ocorre mudança no processo de relaxação.

A figura-7.10 mostra também os resultados obtidos para o estado A4. Novamente distingue-se dois mecanismos de relaxação, um rápido e outro lento. Em ambos os mecanismos comprova-se que a RL trabalha muito bem em toda a escala temporal e de forma mais forte no decaimento inicial,

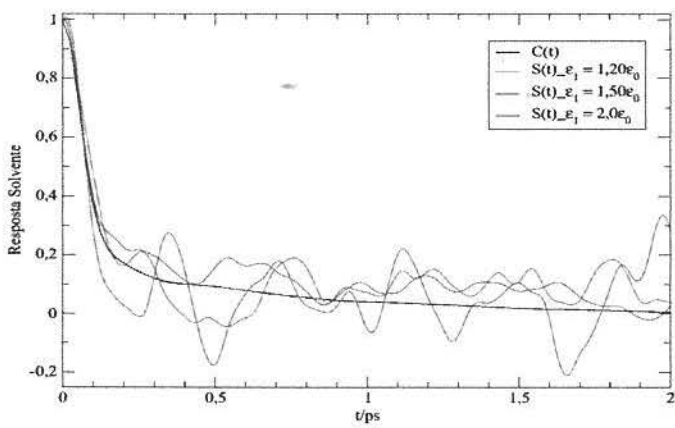
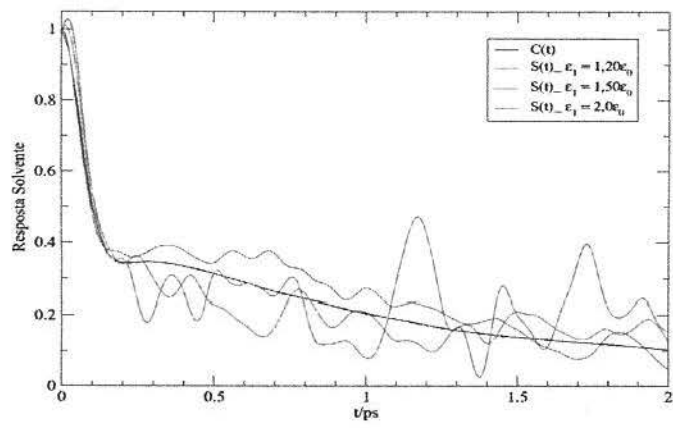
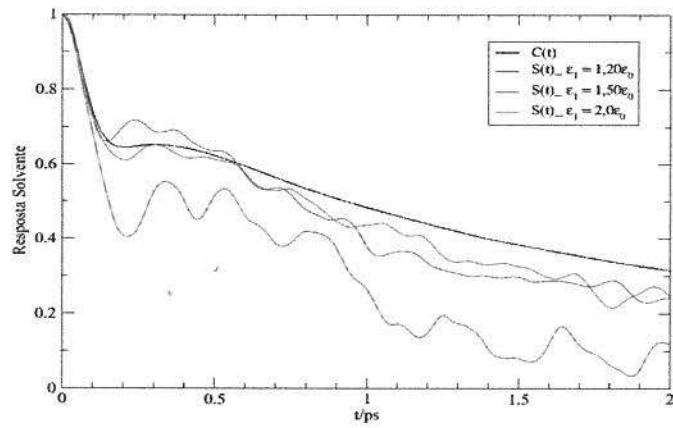


Figura 7.10: Funções resposta para alteração da polarizabilidade do soluto nos estados termodinâmicos A3 (superior), A4 (médio) e A5 (inferior).

onde há perfeita concordância entre as duas abordagens. O decaimento inicial de $C(t)$ vai até 200fs, posição do mínimo, quando cerca de 66% da função decaiu. Para a perturbação com $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ o mínimo está em 190fs e relaxação de 55%. Para $\epsilon_1 = 1,5\epsilon_0$ tanto a posição do mínimo como o percentual de relaxação é o mesmo como em $S(t)$ e para $\epsilon_1 = 2,0\epsilon_0$ o mínimo fica em 240fs com um relaxação de 63%. Esses valores mantêm a característica vista nos estados anteriores de que a primeira parte do decaimento ocorre antes de 200fs, sendo que o aumento da densidade do sistema faz com que a relaxação através do decaimento rápido cresça em importância.

O estado A5, temperatura do ponto crítico e densidade do ponto triplo, a tendência constatada nos estados anteriores permanece. O decaimento inicial mais rápido é mantido, sendo mais uma vez presente para tempos inferiores a 200fs. A concordância entre $C(t)$ e $S(t)$ é excelente nesse período inicial, especialmente para as maiores alterações (50 e 100%). Quando $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$, a concordância também existe, mas a partir de 70fs $S(t)$ passa a relaxar mais rapidamente decaindo quase de forma completa passando a oscilar em torno de $C(t)$. É possível concluir que dentro desse período inicial todas as funções decaem em praticamente toda sua totalidade com uma completa aplicação da RL para esse sistema.

A boa descrição da resposta do solvente para a DS através da RL pode ser compreendida por meio das forças envolvidas quando este tipo de perturbação é considerada. Na solvatação polar, verifica-se que a mudança de cargas modeladas com o potencial de Coulomb pode ser tratada dentro da RL pelo fato de que esse potencial envolve forças de longo alcance expressas matematicamente pelo inverso da distância ($1/r^6$), o que possibilita um acoplamento entre diversas moléculas do solvente, além daquelas mais próximas ao soluto excitado conduzindo o sistema para dentro da RL[47][50].

O parâmetro ϵ do potencial de LJ está relacionado com as forças de dispersão que envolvem o inverso da distância em uma potência de sexta ordem. Essas forças de longo alcance, se comparadas com inverso da distância em uma potência de décima segunda ordem, permitem a interação entre o soluto excitado e várias moléculas do solvente, além da primeira camada, colocando o sistema dentro da RL.

Além da concordância entre as duas abordagens, é possível perceber pontos importantes que diferenciam o comportamento dentro e fora do equilíbrio. Pode-se perceber no modelo 2, que em alguns estados termodinâmicos as funções $S(t)$ apresentam valores superiores a 1 no início do processo de relaxação. Este é o caso para aumento de 20% nos estados A2 e A5, 50% para o estado A4. Conforme

colocado para o modelo 1, esse comportamento reflete que o caminho seguido pelo sistema, para atingir o novo ponto de equilíbrio, não ocorre de forma direta. Ou seja, o aumento na polarizabilidade leva o sistema a um ponto ainda mais distante do equilíbrio para que depois ocorra a relaxação.

O aumento de ϵ faz com que o mínimo da curva de potencial seja aprofundado, de forma que as forças atrativas entre soluto e solvente sejam reforçadas. Sob este efeito, a componente de decaimento rápido cresce em importância no processo de relaxação, visto que há um maior número de átomos do solvente mais próximos para que seja possível relaxar a energia de excesso.

7.3 Dinâmica de Solvatação para Mudanças na Polarizabilidade e no Tamanho do Soluto.

Nesta seção avaliaremos a influência da variação do tamanho e da polarizabilidade sobre a dinâmica de solvatação e aplicabilidade da RL. O termo da polarizabilidade recebeu aumentos constantes durante as simulações nos valores de 5, 20, 50 e 100%. O tamanho do soluto recebeu um acréscimo de 5% e 20% durante cada aumento na polarizabilidade. A figura-7.11 ilustra os resultados para o estado A1.

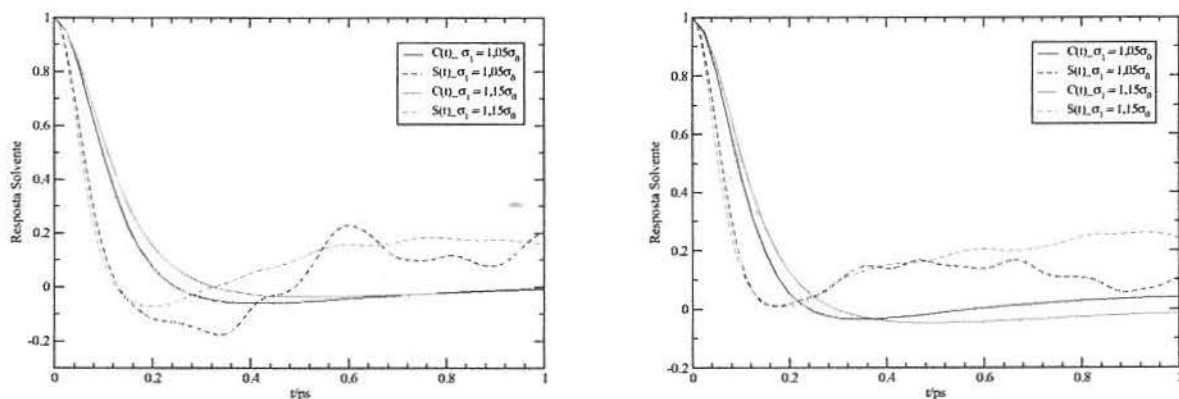


Figura 7.11: Resposta do solvente para $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$ (esquerda) e $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ (direita) para o estado A1.

Quando $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$ percebe-se que tanto para $\sigma_1 = 1,05\sigma_0$ como $\sigma_1 = 1,20\sigma_0$ há completa discordância entre as funções $C(t)$ e $S(t)$. Fica evidente que a RL não é capaz de descrever a relaxação do sistema submetido as alterações referidas. As duas funções fora do equilíbrio mostram

um comportamento de decaimento muito próximo até cerca de 180fs, onde é possível identificar um mínimo para a função na qual $\sigma_1 = 1,15\sigma_0$. Para $\sigma_1 = 1,05\sigma_0$ as flutuações impedem a percepção deste mínimo. Apesar disso, para tempos inferiores a 160fs, onde a função já decaiu completamente observa-se um comportamento bastante próximo para as duas perturbações. Essa característica não é refletida em $C(t)$, as quais mostram que o menor acréscimo em ϵ relaxa mais rapidamente. Para $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$, nas mesmas variações de tamanho, identifica-se as mesmas características da situação anterior, com a resposta fora do equilíbrio decaindo de forma muito semelhante durante todo intervalo de relaxação, mostrando um mínimo na mesma posição. As funções dentro da RL apresentam um decaimento mais lento principalmente para a maior perturbação. A comparação entre a figura-7.11 e a figura-7.4 mostra que a influência do tamanho na DS é fundamental para a quebra da RL.

Os resultados envolvendo aumentos de 50 e 100% na polarizabilidade estão mostrados na figura-7.12

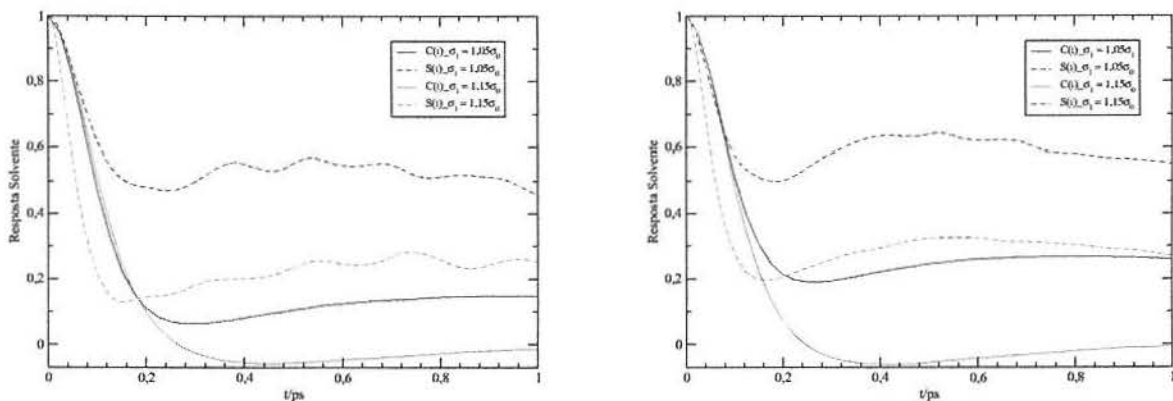


Figura 7.12: Resposta do solvente para $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ (esquerda) e $\epsilon_1 = 2,00\epsilon_0$ (direita) para o estado A1.

A influência do aumento da polarizabilidade sobre a relaxação do sistema torna-se mais significativa quando envolve aumento de 5% no tamanho do soluto. Para um aumento de 50% na polarizabilidade, $C(t)$ descreve bem o decaimento de $S(t)$ até cerca de 60fs correspondendo a 22% do total da função. A partir desse ponto a resposta fora do equilíbrio acentua seu decaimento mais lento passando por um mínimo e apresentando uma outra forma de relaxação análoga ao comportamento presente quando somente ϵ é alterado. Para a abordagem dentro da RL a divisão do decaimento também está presente, mas com o decaimento da função acontecendo mais fortemente na fase inicial, mais rápida, enquanto que para $S(t)$ tem-se uma distribuição quase idêntica na relaxação pelos dois

mecanismos. Na situação em que $\sigma_1 = 1,15\sigma_0$ a influência do tamanho é mais forte, mas é possível observar que ainda há distinção entre dois processos de decaimento em $S(t)$, o que é descrito por $C(t)$, mas de forma mais rápida. Na abordagem fora do equilíbrio, o decaimento inicial é o responsável pela maior parte da relaxação chegando a praticamente 87%, quando apresenta um mínimo em 150fs, e altera o mecanismo de decaimento.

O subsequente aumento na polarizabilidade, chegando ao dobro do valor inicial, mostra um comportamento muito semelhante ao demonstrado pela perturbação anterior. Novamente, uma concordância parcial entre $C(t)$ e $S(t)$ é mostrada quando o aumento do tamanho é o menor. O intervalo de validade da RL é um pouco maior ao anterior chegando até 100fs com uma relaxação de 37%. A distinção entre duas formas de decaimento está presente também nessa situação sendo mais lenta para a abordagem fora do equilíbrio. Quando $\sigma_1 = 1,15\sigma_0$ observa-se distinção total entre as duas funções, com quebra da RL. O decaimento de $S(t)$ é mais rápido e é responsável por cerca de 80% da relaxação na fase inicial. Após o mínimo em 160fs o posterior decaimento é descrito de forma mais rápido por $C(t)$ do que para $S(t)$.

A comparação entre as figuras-7.11, 7.12 e a figura-7.4 mostra que a influência do tamanho na DS é fundamental para a quebra da RL. Mesmo em um estado menos denso, em uma condição supercrítica, a influência do tamanho é fundamental para quebra da RL. Quando a alteração na polarizabilidade é pequena (5%) essa influência domina completamente a relaxação. No aumento de 20% em ϵ_0 percebe-se uma aproximação entre as funções, mas ficando ainda distante a possibilidade de aplicação da RL. Concordância parcial entre as duas abordagens é vista para as situações onde a polarizabilidade é dobrada e aumentada por 1,5 vezes com o mínimo aumento no tamanho. Conforme está mostrado na figura-7.9 há boa concordância entre as duas abordagens, especialmente no período inicial até 10fs para os 3 modelos de ϵ . Na situação em que um aumento no tamanho do soluto acompanha o aumento na polarizabilidade, apenas as maiores variações (50 e 100%) indicam concordância entre as simulações dentro e fora do equilíbrio, mas somente em uma parte do decaimento. Posterior a esse decaimento rápido a influência do tamanho domina o processo de relaxação conduzindo à quebra da RL.

As mesmas modificações foram estudadas para o estado A2. A figura-7.13 mostra os resultados para $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$ e $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$.

É possível identificar que o comportamento das funções tanto para a RL como para as simulações

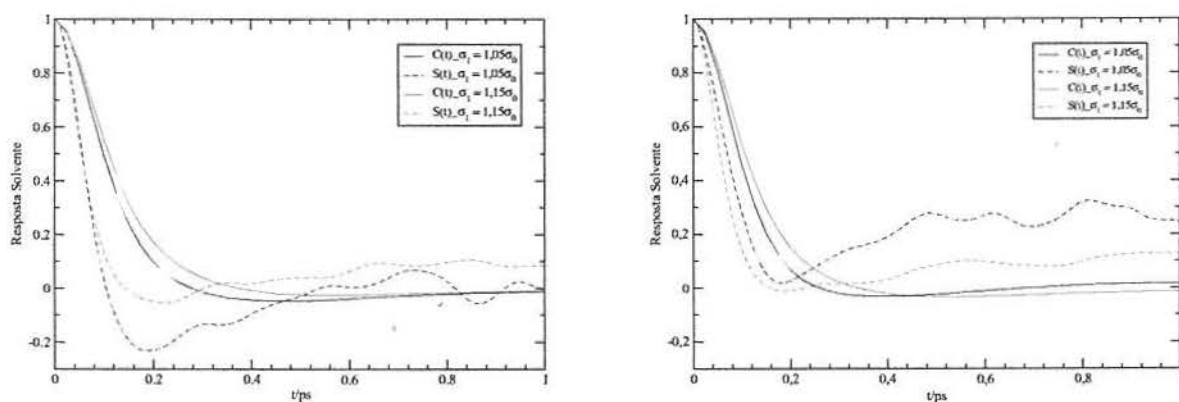


Figura 7.13: Resosta do solvente para $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$ (esquerda) e $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ (direita), considerando duas alterações de tamanho, no estado A2.

fora do equilíbrio se mantém semelhante aquele identificado em A1, com a quebra da RL mesmo para a mínima alteração do tamanho.

Considerando $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$, $S(t)$ relaxa mais rapidamente que as análogas dentro da RL com um decaimento completo em 100fs e 140fs para $\sigma_1 = 1,05\sigma_0$ e $\sigma_1 = 1,15\sigma_0$ respectivamente, enquanto que nesses pontos $C(t)$ está a 48 e 33% do seu valor inicial, para as mesmas perturbações. É possível identificar um máximo para a resposta fora do equilíbrio depois que a função passa pelo mínimo, alcançando o novo ponto de equilíbrio somente para tempos superiores a 1ps.

O aumento em ϵ de 20% também mantém as mesmas características no estado A2, apresentadas no estado A1. As respostas fora do equilíbrio decaem mais rapidamente que $C(t)$, identificando-se um mínimo no processo de relaxação em torno de 200fs para ambas as modificações. Após esse mínimo a função apresenta um máximo voltando a decair em tempos superiores a 1ps. Embora a RL não consiga descrever o comportamento do sistema, é possível notar que para a menor perturbação do tamanho, com $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ existe uma aproximação entre as funções indicando que a RL pode ser aplicada em sistemas que envolvam um aumento maior em ϵ . Essa suposição pode ser avaliada através da figura-7.14.

Os resultados da figura-7.14 estão muito próximos aos encontrados no estado A1 para as mesmas alterações. Quando σ é pequeno, a alteração na polarizabilidade predomina resultando em uma concordância entre $S(t)$ e $C(t)$ até aproximadamente 100fs tanto para $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ como para $\epsilon_1 = 2,0\epsilon_0$ com uma relaxação de 60 e 58% respectivamente. Após o decaimento inicial mais rápido, as funções

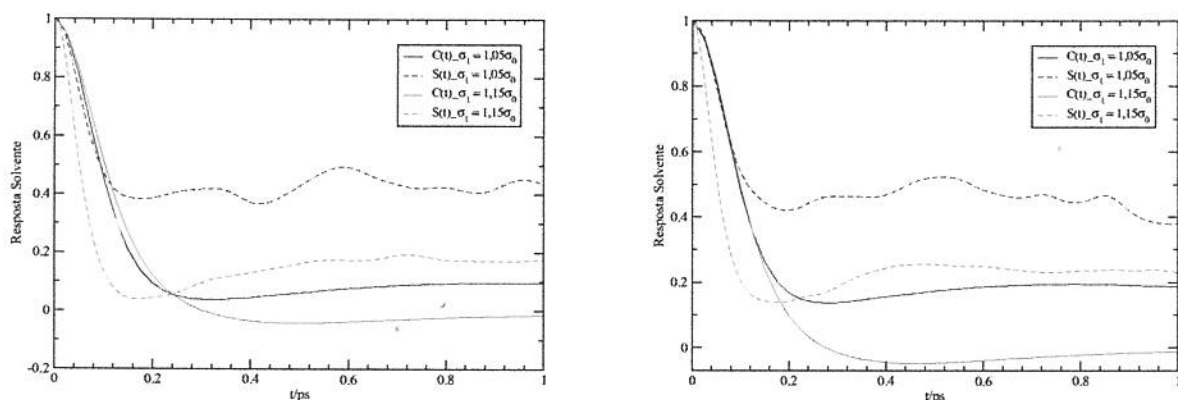


Figura 7.14: Igual a figura-7.13, mas para $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ e $\epsilon_1 = 2,0\epsilon_0$.

apresentam um mínimo em torno de 160fs e 200fs alterando o processo de relaxação a partir deste ponto tornando-se mais lento. A RL não descreve essa diferença de decaimento dentro da escala temporal, visto que mostra um comportamento monótono decrescendo continuamente a medida que se avança no tempo até 200fs. Quando $\sigma_1 = 1,15\sigma_0$ a RL mais uma vez falha na tentativa de descrever o sistema. Comparado ao menor aumento do tamanho nota-se que o decaimento rápido é o responsável pela maior parte da relaxação, que ocorre antes de 200fs, com uma posterior retomada no crescimento de $S(t)$ e posterior decaimento. $C(t)$ mostra o mesmo comportamento monótono relaxando continuamente sem apresentar diferentes decaimentos dentro da escala de tempo.

Continuando o estudo do acomplamento da variação de tamanho com polarizabilidade, mostramos na figura-7.15 os resultados para o estado A3. O comportamento mostrado no estado A3 não difere daquele apresentado para os estados A1 e A2. Quanto menor o aumento na polarizabilidade, maior o efeito do tamanho sobre a DS e consequente quebra da RL. O decaimento de $S(t)$ é notadamente mais rápido que o apresentado em $C(t)$, com a função cruzando o eixo temporal em torno de 120fs para ambas as alterações de tamanho, o que só ocorre em $C(t)$ em tempos superiores a 300fs. A diferença mais significativa entre as duas abordagens está na presença do máximo registrado para $S(t)$ após o decaimento inicial e que $C(t)$ não mostra. Quando $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ a influência do aumento na polarizabilidade pode ser notada pela proximidade entre $S(t)$ e $C(t)$, embora a RL novamente não descreva o comportamento do sistema. Ainda é possível diferenciar dois tipos de decaimento para a resposta fora do equilíbrio com um decaimento inicial rápido, a passagem por um mínimo, novo crescimento com a presença de um máximo e decaimento final. Percebe-se também para o

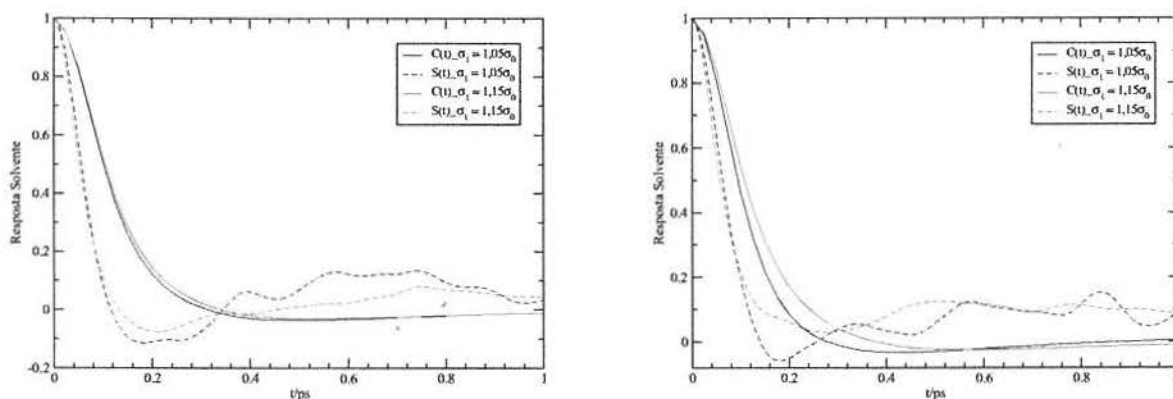


Figura 7.15: Resposta do solvente para $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$ (esquerda) e $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ (direita) para o estado A3.

estado A3 uma característica mostrada para os outros dois estados. O decaimento inicial de $S(t)$ para aumento de 5 e 20% na polarizabilidade é praticamente igual para os dois aumentos no tamanho do soluto, enquanto $C(t)$ mostra um decaimento mais rápido para a menor perturbação no tamanho, especialmente quando $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$.

Continuando o aumento da polarizabilidade, aumentos de 50 e 100% também foram aplicados ao estado A3, conforme a figura-7.16.

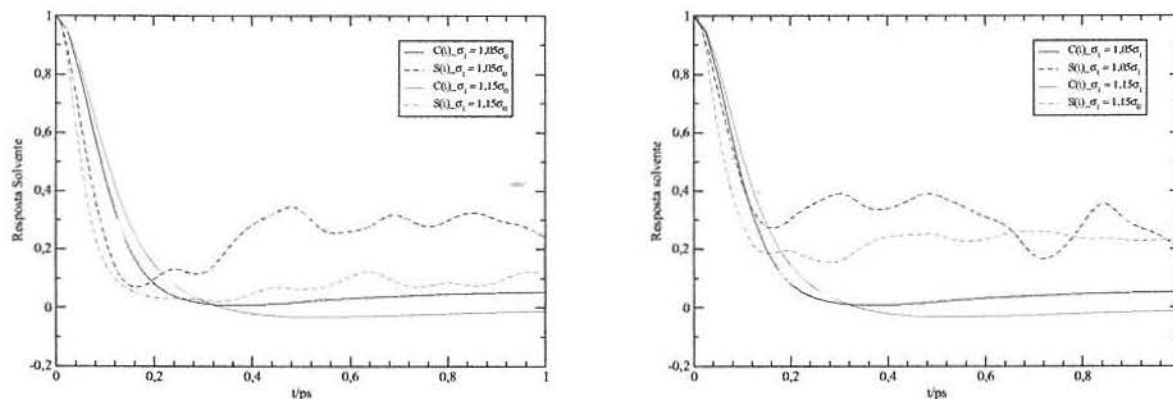


Figura 7.16: Resposta do solvente para aumento de 50% (esquerda) e 100% (direita) na polarizabilidade para o estado A3.

No estado A3, o sistema se encontra na fase líquida, e a influência do aumento da densidade se faz notar nas funções obtidas através das diferenças mostradas neste estado quando comparadas aos

anteriores.

Para $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$ as duas alterações de tamanho mostram quebra da RL. A relaxação quase completa das funções até cerca de 200fs se faz com total discordância entre as duas funções. Para $\sigma_1 = 1,15\sigma_0$ esse fenômeno já ocorria nos estados anteriores, entretanto, para o menor incremento no tamanho, uma concordância parcial podia ser observada. O aumento da densidade, com a passagem do sistema para o estado líquido, com energia potencial maior que energia cinética, faz com que a variação de tamanho se torne mais importante e dominante sobre a relaxação do sistema.

Na situação de máximo aumento da polarizabilidade o comportamento ainda se mantém semelhante aos anteriores. Na situação de menor acréscimo ao tamanho do soluto a concordância entre as duas abordagens se estabelece até cerca de 115fs com relaxação de 67%. A comparação entre as figuras-7.16,7.14 e 7.12 mostra que o comportamento inicial do decaimento para $\epsilon_1 = 2,00\epsilon_0$, com o mínimo aumento do tamanho é o maior responsável pela relaxação do sistema a medida que aumenta a densidade do sistema. O mesmo comportamento é notado quando apenas a polarizabilidade é aumentada. Para o aumento de 15% no tamanho do soluto, observa-se uma pequena concordância até 15fs com posterior disparidade entre $S(t)$ e $C(t)$. A diferença de mecanismos de solvatação também está presente para este estado.

Continuando a sondagem da aplicabilidade da RL para o modelo 3, avaliamos as alterações propostas para os estados A4 e A5. A figura-7.17 ilustra os resultados para $\epsilon_1 = 1,05\epsilon_0$ e $\epsilon_1 = 1,20\epsilon_0$.

A Figura-7.17 confirma aquilo que foi verificado nos estados anteriores. Para aumentos de 5 e 20% na polarizabilidade em conjunto com aumento de 5 e 15% no tamanho a RL não é capaz de descrever a relaxação do sistema. A influência do tamanho do soluto se mostra como ponto fundamental para que isso ocorra. Mesmo nos estados termodinâmicos supercrítico e crítico, onde a densidade é menor, a não aplicabilidade da RL é verificada. Para os estados A4 e A5, com densidade maior, essa característica é mantida mostrando ainda que a resposta fora do equilíbrio é mais rápida na relaxação com um decaimento praticamente completo antes de 200fs, enquanto que para a fct o decaimento completo é verificado para tempos além de 280fs.

O subsequente aumento na polarizabilidade mostra um comportamento distinto daquele visto nos estados anteriores para $\epsilon_1 = 2,00\epsilon_0$. A figura-7.18 mostra os resultados.

O comportamento das funções nos estados anteriores para as perturbações mostradas na figura

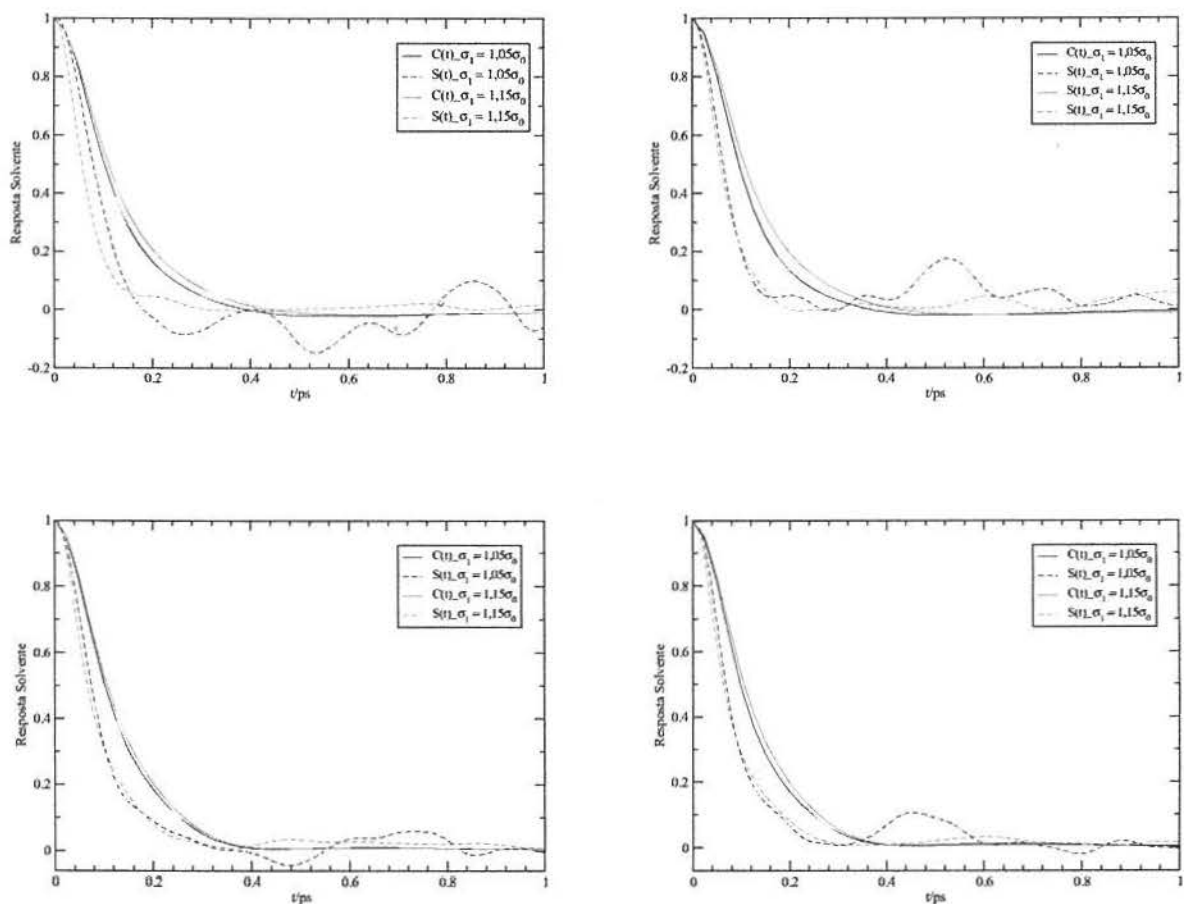


Figura 7.17: Resposta do solvente para aumento de 5% (esquerda) e 20% (direita) na polarizabilidade para o estado A4 (superior) e A5 (inferior).

acima, indica concordância parcial quando $\epsilon_1 = 1,50\epsilon_0$ e $\sigma_1 = 1,05\sigma_0$ até o estado A2. Para densidades abaixo do ponto crítico, visualiza-se quebra da RL. Nos estados A4 e A5 a tendência de quebra da RL a medida que tamanho do soluto aumenta é confirmada. A maior densidade salienta a influência do tamanho do soluto incorporando na relaxação das funções acima, características presentes no modelo 1 com um decaimento monótono sem apresentar mínimos.

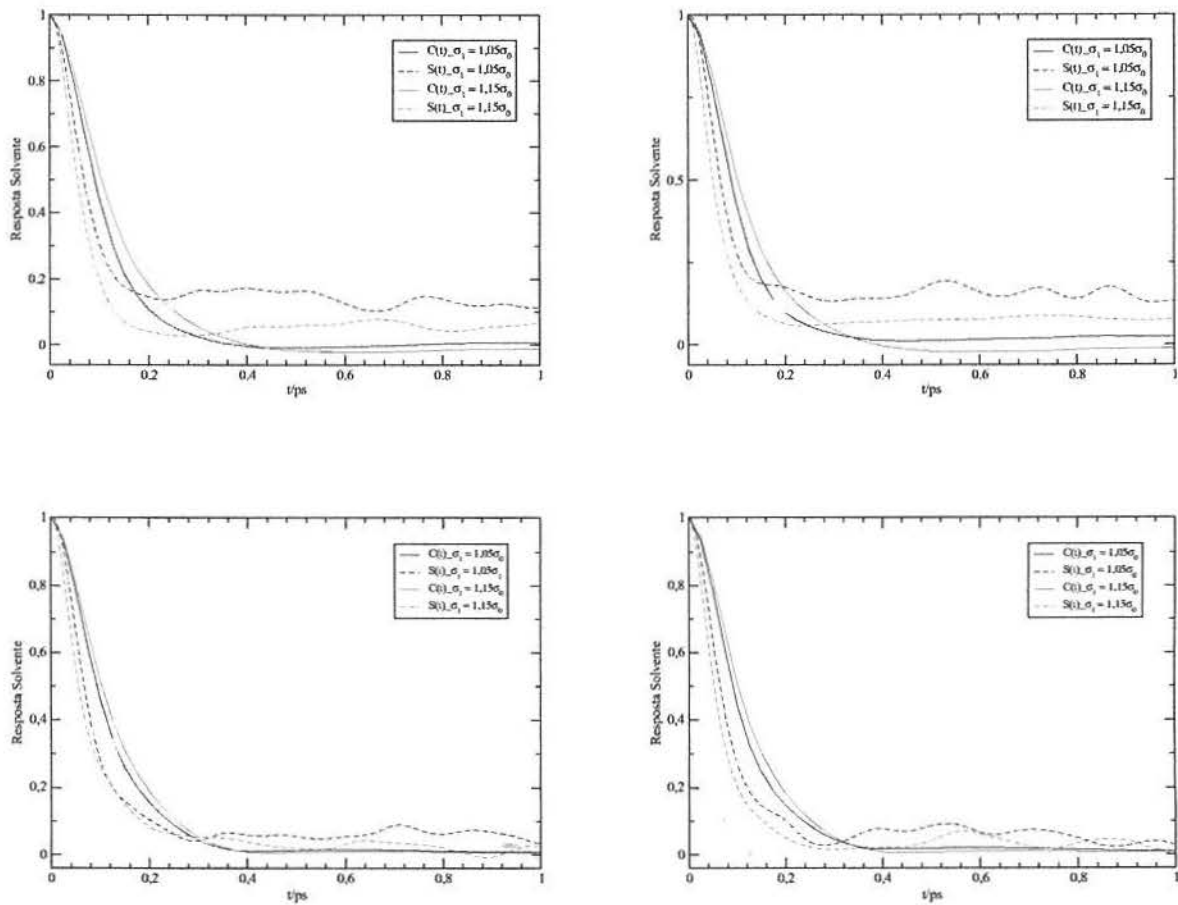


Figura 7.18: Resposta do solvente para aumento de 50% (esquerda) e 100% (direita) na polarizabilidade para o estado A4 (superior) e A5 (inferior).

Capítulo 8

Conclusão

Neste trabalho foi apresentada uma avaliação da teoria da resposta linear para misturas de Ar em Ar através da dinâmica molecular. Foram simulados 3 modelos para o soluto no estado excitado envolvendo alteração direta dos parâmetros do potencial Lennard-Jones buscando avaliar a influência da polarizabilidade e tamanho do soluto na quebra da RL.

Com o objetivo de explorar a influência da variação da polarizabilidade do soluto sobre a resposta do solvente foi utilizado 3 modelos para ϵ : acréscimos de 20, 50 e 100%. Aumentos inferiores a 20% não são apresentados devido ao fato de que as flutuações mostradas em $S(t)$ dificultam a comparação entre as funções. Isso acontece porque o valor absoluto para a variação de energia de interação entre soluto, no estado fundamental e excitado, e o solvente, descrita pela equação-5.1, é muito próxima as flutuações dessa grandeza o tempo. Somente quando a perturbação é superior a 20% tem-se um valor grande para $\Delta E(t)$ tal que as flutuações são de menor ordem e possibilitam a obtenção de uma função adequada para comparação.

Para esse modelo de perturbação do soluto ficou demonstrado que a RL descreve adequadamente bem o comportamento do solvente para os cinco estados termodinâmicos estudados. É identificado a presença de dois mecanismos na relaxação das resposta dentro e fora da RL as quais sofrem direta influência da variação de densidade. O processo de relaxação rápido aumenta em importância a medida que a densidade do solvente aumenta.

No estudo da resposta do solvente para a variação do tamanho, foram aplicadas 4 alterações: acréscimos de 5,15,20 e 35%. Para todos esses modelos verificamos quebra da RL nos cinco estados termodinâmicos. A não aplicabilidade da RL para aumento de tamanho é explicada pelas forças res-

ponsáveis pela relaxação do sistema, cujo caráter repulsivo e de curto alcance tem grande importância para os estados de alta densidade. Tal fato é refletido nos tempos de relaxação mostrados na tabela 6.4. Quanto maior o tamanho do soluto, menor o tempo de relaxação e mais rápido o decaimento de $S(t)$. A influência do tamanho é tão significativa que mesmo pequenas alterações mostram quebra da RL nos estados A4 e A5.

Para mudanças na polarizabilidade e tamanho do soluto o comportamento é semelhante ao mostrado quando altera-se apenas o tamanho, indicando que esta última perturbação é a principal responsável pela quebra da RL.

Pelos nossos resultados podemos constatar que o ponto principal para quebra da RL na solvatação mecânica é a variação do tamanho do soluto, sendo esta perturbação dominante quando tamanho e polarizabilidade do soluto são alterados.

Referências Bibliográficas

- [1] Reichardt, C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2^{ed}, NY, VCH, 1988.
- [2] Kwart, H.; Silver, P.A.; *Journal of Organic Chemistry*, **40**, 3019, 1975.
- [3] Kwart, H.; Lilley, T.H.; *Journal of Organic Chemistry*, **43**, 2374, 1978.
- [4] Giese, B.; Huisgen, R.; *Tetrahedron Letters*, 1889,1967.
- [5] Rossky, P. J.; Simon, J. D.; *Nature*, **370**, 263, 1994.
- [6] Maroncelli, M. J.; *Journal of Molecular Liquids*, **57**, 1, 1993.
- [7] Maroncelli, M.; *Journal Chemical Physics* **94**, 2084, 1991.
- [8] Ladanyi, B. M.; Fonseca, T.; *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 2116, 1991.
- [9] Ercolessi, F.; <http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/md/md>.
- [10] Allen, M. P., Tildesley, D. J.; *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, 1992.
- [11] Heermann, D. T.; *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, 1986.
- [12] Haile, J. M.; *Molecular Dynamics Simulation Elementary Methods*, John Wiley & Sons, 1992.
- [13] Hansen, J. P., McDonald, I. R.; *Theory of Simple Liquids*, 2^{ed}, Academic Press, 1986.
- [14] Fowles, G. R., Cassiday, G. L.; *Analytical Mechanics*, 6^{ed}, Saunders College Publishing, 1999.
- [15] MacQuarrie, D. A.; *Statistical Mechanics*, Harper & Row, 1976.
- [16] Alder, B. J., Wainwright, T. E.; *Journal of Chemical Physics*, **27**, 1208, 1957.
- [17] Alder, B. J., Wainwright, T. E.; *Journal of Chemical Physics*, **31**, 459, 1959.

- [18] Gibson, J. B., Golland, A. N., Milgran, M., Vineyard, G. H.; *Physical Review*, **120**, 1229, 1960.
- [19] Rahman, A.; *Physical Review*, **136**, 405, 1964.
- [20] Verlet, L.; *Physical Review*, **159**, 98, 1967.
- [21] Verlet, L.; *Physical Review*, **165**, 201, 1967.
- [22] Stillinger, F. H., Rahman, H.; *Journal of Chemical Physics*, **55**, 3336, 1971.
- [23] McCammon, J. A., Gelin, B. R., Karplus, M.; *Nature*, **267**, 585, 1977.
- [24] Roth, J., Gähler, F., Trebin, H. -R.; *International Journal of Modern Physics C*, **11**, 317, 2000.
- [25] Rao, M., Berne, B. J.; *Journal of Physical Chemistry*, **85**, 1498, 1981.
- [26] Engström, S., Jonsson, B.; *Journal of Chemical Physics*, **80**, 5481, 1984.
- [27] Maroncelli, M.; Fleming, G. R.; *Journal of Chemical Physics*, **89**, 5044, 1988.
- [28] Phelps, D. K., Weaver, M. J., Ladanyi, B. M.; *Chemical Physics*, **176**, 575, 1993.
- [29] Ladanyi, B. M.; Fonseca, T.; *Journal of Molecular Liquids*, **60**, 1, 1994.
- [30] Saven, J. G., Skinner, J. L.; *Journal of Chemical Physics* **99**, 4391, 1993
- [31] Stephens, M. D., Saven, J. G., Skinner, J.L.; *Journal of Chemical Physics*, **106**, 2129, 1996.
- [32] Berg, M.; *Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 17, 1998.
- [33] Ladanyi, B. M., Stratt, R. M.; *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 2502, 1995.
- [34] Ladanyi, B. M., Stratt, R. M.; *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 1266, 1996.
- [35] Bagchi, B.; *Journal of Chemical Physics*, **9**, 6658, 1994.
- [36] Bagchi, B., Biswas, R., Bhattacharyya, S.; *Journal of Chemical Physics*, **108**, 4963, 1998.
- [37] Egorov, S. A., Denny, R. A., Reichman, D. R.; *Journal of Chemical Physics*, **116**, 5080, 2002.
- [38] Raineri, F. O., Zhou, Y., Friedman, H. L., Stell, G.; *Chemical Physics*, **152**, 201, 1991.

- [39] Raineri, F. O., Resat, H., Friedman, H. L., Perng, B.-C., Hirata, F.; *Journal of Chemical Physics*, **100**, 1477, 1994.
- [40] Raineri, F. O., Friedman, H. L., Perng, B.-C.; *Chemical Physics*, **183**, 187, 1994.
- [41] Raineri, F. O., Resat, H., Friedman, H. L., Perng, B.-C.; *Journal of Physics-Condensed Matter*, **6**, A131, 1994.
- [42] Raineri, F. O., H., Friedman, H. L., Perng, B.-C., Newton M. D.; *Journal of Molecular Liquids*, **65/66**, 7, 1995.
- [43] Raineri, F. O., Friedman, H. L., Perng, B.-C., Hirata, F.; *Journal of Statistical Physics*, **78**, 239, 1995.
- [44] Chandra, A., Bagchi, B.; *Journal of Chemical Physics*, **99**, 553, 1993.
- [45] Ladanyi, B. M., Skaf, M. S.; *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 18258, 1996.
- [46] Kumar, P. V., Maroncelli, M.; *Journal of Chemical Physics*, **103**, 3038, 1995.
- [47] Tran, V.; Schwartz, B. J.; *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 5570, 1999.
- [48] Sjögren, L.; Sjölander, A.; *Journal of Physical Chemistry*, **12**, 4369, 1979.
- [49] Balucani, U., Zoppi, M.; *Dynamics of the Liquid State*, 2^{ed}, Clarendon-Oxford, 1994.
- [50] Aherne, D.; Tran, V.; Schwartz, B.J.; *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 5382, 2000.
- [51] Bedard-Hearn, M. J., Larsen, R. E., Schwartz, B.J.; *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 14464, 2003.
- [52] Day, T. J. F., Patey, G. N.; *Journal of Chemical Physics*, **110**, 10937, 1999.
- [53] Martins, L. R., Tamashiro, A., Laria, D., Skaf, M. S., *Journal of Chemical Physics*, 5955, 2003.
- [54] Laria, D., Skaf, M. S., *Journal of Chemical Physics*, 300, 1999.
- [55] McQuarrie, D. A.; Simon, J.D.; *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, 1997.

- [56] Carter, E. A., Hynes, J. T.; *Journal Of Chemical Physics*, **94**, 5961, 1991.
- [57] Chandler, D.; *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 1987.
- [58] Martins, M. M.; Stassen, H.; *J. Chem. Phys.*, **118**, 5558, 2003.
- [59] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B.; *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, NY, 1954.