



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Líquidos e Soluções: Aplicações do Método de
Monte Carlo e Estatística de Redes Complexas**

Juliana Angeiras Batista da Silva

Recife-PE Brasil

Novembro / 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Líquidos e Soluções: Aplicações do Método de Monte Carlo e Estatística de Redes Complexas

Juliana Angeiras Batista da Silva*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Co-Orientador: Prof. Dr. Francisco G. Brady Moreira

***Bolsista CNPq**

Recife-PE Brasil

Novembro / 2010

Silva, Juliana Angeiras Batista da.
Líquidos e soluções: aplicações do método de Monte Carlo e estatística de redes complexas / Juliana Angeiras Batista da Silva. - Recife: O Autor, 2010.

xix, 220 folhas : il. fig. tab.

Orientador: Ricardo Luiz Longo
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, 2010.

Inclui bibliografia.

1.Físico-química. 2.Mecânica estatística. 3.Monte Carlo, método de. 4. Ligação de hidrogênio. Título.

541.3

(22.ed.)

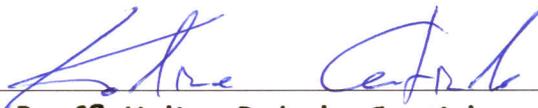
FQ 2010-063

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



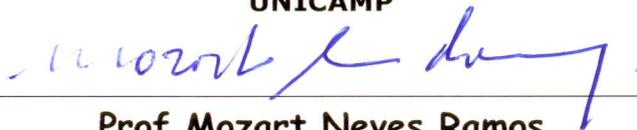
Prof. Ricardo Luiz Longo
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



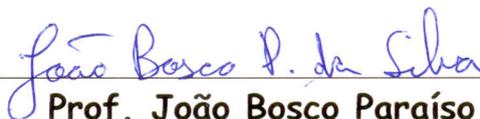
Prof^a. Kaline Rabelo Coutinho
Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Prof. Adauto José Ferreira de Souza
Instituto de Química
UNICAMP



Prof. Mozart Neves Ramos
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. João Bosco Paraíso da Silva
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

“Líquidos e Soluções: Aplicações do Método de Monte Carlo e Estatística de Redes Complexas”

por

Juliana Angeiras Batista da Silva

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil

05 de novembro de 2010

Agradecimentos

Quero agradecer primeiro à Deus por tudo o que ele tem feito por mim, por todas as conquistas e pessoas que Ele me permite o convívio, por sempre fazer acreditar nos meus sonhos.

Ao meu eterno orientador, Prof. Ricardo Longo, que desde minha iniciação científica está comigo, e sinto que vou sempre buscar nele respostas para os mais “variados” problemas, por sua enorme paciência e por confiar em mim permitindo que eu escolha a maneira que dou andamento aos trabalhos. Pela sua amizade e disponibilidade.

Ao meu co-orientador, Prof. Brady, pela disponibilidade e disposição em me ajudar sempre e pela sua amizade.

Aos meus pais que, que fizeram de mim a pessoa que sou hoje, por todo o incentivo, exemplo e carinho. Também à minha avózinha, minha amiga do coração.

Ao meu eterno amor, Albeu, que sempre me apoio em tudo, pela sua amizade, carinho e por sempre estar ao meu lado, e me proporcionar momentos sempre maravilhosos e de descontração. Com sua imensa paciência, agüentou e me apoio durante todo o doutorado.

À Sw, minha amiga do coração, sempre presente na minha vida, embora nem sempre fisicamente (culpa minha kk) e disposta a me ouvir e aconselhar.

À Viviani Santos, que de amiga de laboratório, passou a ser grande colaboradora em vários projetos de pesquisa e amiga sempre presente.

À Hélcio Batista, por todos os ensinamentos, orientação científica e por sua amizade.

A todos os meus amigos do laboratório, em especial, Victor, Érico, Marcus, Ênio, Carol, Gabriel, Eduardo, Renaldo, Diego, Miguel, Charles e Marconi por sempre me ajudarem nos “probleminhas” técnicos, e também aos amigos da Física, em especial Karlla e Fernando “maçã”.

Aos amigos Flávia, Dani, Carol Roma, Rogério, Karina, Elisa e Patrícia Farias pelos momentos de descontração.

À todos os professores do Departamento de Química Fundamental que contribuíram para minha formação acadêmica, em especial, aos professores André Galembeck e Lothar e também aos professores que fazem parte do grupo de Química Teórica e Computacional. Também à Patrícia e à Maurílio, da secretaria de pós-graduação, sempre dispostos a resolver os probleminhas burocráticos.

Às Agências CNPq, FACEPE, CAPES-SESu/MEC e RENAMI pela ajuda financeira.

Resumo

Metodologias baseadas no formalismo de redes complexas foram utilizadas para a obtenção de propriedades topológicas e da estatística de ilhas de líquidos, misturas e soluções que apresentam redes de ligações de hidrogênio, obtidas por simulação Monte Carlo (MC-*NPT*).

Inicialmente estudou-se o comportamento da rede de ligações de hidrogênio em dois sistemas modelos: água e metanol com o amortecimento (η) da contribuição eletrostática para a interação intermolecular. Estes sistemas apresentaram comportamentos distintos, incluindo padrões de pequenos mundos e transição de percolação. Foi estabelecida uma relação direta entre as transições de fase de propriedades macroscópicas (densidade e entalpia de vaporização) com as propriedades topológicas das redes de ligação de hidrogênio. O formalismo de redes complexas é robusto, pois as mesmas conclusões foram obtidas para potenciais diferentes (TIP5P \times 6-sítios) para água, bem como diferentes critérios para definição da ligação de hidrogênio, exceto o coeficiente de agrupamento, que apresentou grande dependência com o potencial e os critérios.

As propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio em água, metanol, *t*-butanol, *n*-butanol, amônia (em $-33,35^{\circ}\text{C}$) e suas misturas com água, obtidas por simulações de Monte Carlo, também foram analisadas com o formalismo de redes complexas. Os líquidos puros apresentam propriedades topológicas distintas, que podem ser correlacionadas com o número e a energia de interação de ligação de hidrogênio. Por exemplo, *t*-butanol apresenta padrões de pequenos mundos, enquanto os outros líquidos apresentam diferentes modos de agregação. Foram encontradas novas evidências de mudanças estruturais em frações molares de metanol próximas de 0,3 para misturas água-metanol, bem como características de microimiscibilidade. Diferenças marcantes foram encontradas nos modos de agregação dos isômeros do butanol e de suas misturas com água, principalmente nos coeficientes de agrupamento. As distribuições das conectividades intercalam entre os regimes *broad-scale*, sistemas que apresentam restrições na formação de ligações fazem parte desta classe de redes de pequenos mundos, e *single-scale*, dependendo da composição da mistura.

O método de Monte Carlo com penalidade (MC- σ) foi testado para a água líquida descrita pelo potencial analítico TIP5P com adição de ruído Gaussiano com desvio padrão σ . Os resultados foram insatisfatórios, tanto com a amostragem do espaço de fase restrita ao uso da probabilidade de aceitação com penalidade quanto sem o uso desta restrição. Pelo fato dos ruídos poderem ser negativos e assim diminuir a energia da configuração, ocorreu uma estabilização excessiva do sistema, isto é, as energias tornam-se muito negativas. Tentativas de correção deste método também foram inadequadas, e aparentemente o método MC- σ é aplicável apenas ao caso em que as energias são estocásticas, mas limitadas inferiormente, como em métodos de Monte Carlo quântico variacional.

Palavras-chave: *Simulação, Monte Carlo, ligação de hidrogênio, topologia, redes complexas.*

Abstract

Statistical mechanics based topological analysis and island (or cluster) statistics were used to study the hydrogen bond (H-bond) networks in liquids, mixtures and solutions with hydrogen bond interactions, obtained from Monte Carlo simulations (MC-*NPT*).

Firstly we have studied the behavior of hydrogen bond networks in two model systems: water and methanol with damping (η) in the Coulomb contribution to the intermolecular interaction potential. These systems presented quite distinct behaviors, including small-world patterns and percolation transitions. We have established direct relationships between phase transitions of macroscopic properties (density and vaporization enthalpy) and topological properties of the hydrogen bond networks. The complex networks formalism is robust, since the same conclusions were obtained with different potentials (TIP5P \times 6-sites) for water, as well for the different constraints in defining the hydrogen bond, except for the clustering coefficient that presented strong dependence with the potential and the constraints.

The topological properties of the hydrogen bond networks in water, methanol, *t*-butanol, *n*-butanol, ammonia (at -33,35°C) and their mixtures with water, obtained from Monte Carlo simulations, were also analyzed with the complex network formalism. Pure liquids showed distinct topological properties that can be correlated to the number and interaction strength of the hydrogen bonds. For instance, *t*-butanol has small-world pattern whereas the other liquids show different aggregation modes. We have found new evidences for the structural changes at methanol mole fraction near 0.3 for water-methanol mixtures, as well as microimmiscibility patterns. Significant differences were found in the aggregation modes of butanol isomers and their mixtures with water, mainly in the coefficient clustering. The degree of distributions interpolate between broad-scale, due to the high costs of connections within a system's network, and single-scale regimes, depending upon the mixture composition.

The penalty Monte Carlo method (MC- σ) was tested for liquid water described by the analytical potential TIP5P with a Gaussian noise with standard deviation σ . The results were unsatisfactory with either the sampling of the phase space constrained by the modified acceptance probability or not. Due to the fact that noises can be negative and thus decrease the configuration energy, there is an excessive stabilization of the system, i.e., the energies become very negative. Attempts to correct this method also were inadequate and it seems that the MC- σ method is only applicable to the case where the energies are stochastic but lower bounded, as in variational quantum Monte Carlo methods.

Keywords: *Simulation, Monte Carlo, hydrogen bond, topology, complex networks.*

Siglas e Notações

TIP5P	Potencial analítico de cinco sítios para a água (Mahoney <i>et al.</i> , 2000)
ANNs	Redes Neurais Artificiais (<i>Artificial Neural Networks</i>)
MC- σ	Método de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis modificado com a introdução da penalidade $\left(-\frac{1}{2}\sigma^2\right)$ na probabilidade de aceitação
MCM	Método de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis (<i>Monte Carlo Method</i>)
MC	Monte Carlo
MD	Dinâmica Molecular (<i>Molecular Dynamics</i>)
NPT	Número de partículas, pressão e temperatura constantes
NVT	Número de partículas, volume e temperatura constantes
MM	Mecânica Molecular (<i>Molecular Mechanics</i>)
QM/MM	Mecânica Quântica/Mecânica Molecular (<i>Quantum mechanics/molecular mechanics</i>)
P3M	Partícula-Partícula e Partícula-Malha (<i>Particle-Particle and Particle-Mesh</i>)
RDF	Função de Distribuição Radial (<i>Radial distribution function</i>)
TMD	Temperatura de máxima densidade (<i>temperature of maximum density</i>)
OPLS	Parâmetros Otimizados para Simulações de Líquidos (<i>Optimized Parameters for Liquid Simulations</i>)
V_{HB}	Valor máximo de energia de interação para definição da ligação de hidrogênio
T_{eb}	Temperatura de ebulição
$q_i, \sigma_i, \epsilon_i$	Parâmetros Lennard-Jones: carga, sigma e épsilon do sítio i .
NSTEP1	Número de configurações para a equilibração em ensemble NVT
NSTEP2	Número de configurações para a equilibração em ensemble NPT
NSTEPA	Número de configurações para a aquisição em ensemble NPT
ϵ	Constante dielétrica
r_c	Raio de corte
E_{AB}^{L-J}	Energia Lennard-Jones entre os sítios A e B

E_{AB}^C	Energia de Coulomb entre os sítios A e B
η	Fator de amortecimento
H ₂ O	Água
MeOH	Metanol
n-ButOH	<i>n</i> -butanol
t-ButOH	<i>t</i> -butanol
NH ₃	Amônia
χ_s	Fração molar do soluto s na mistura
N_{HB}	Número de ligações de hidrogênio
C	Coefficiente de agrupamento
L	Distância química ou
$P(k)$	Grau de distribuição
$\rho(\lambda)$	Densidade espectral
z	Conectividade média
ns	Número de ilhas com s componentes
N_{mi}	Número de componentes na maior ilha

Lista de Figuras

		<u>página</u>
Figura 1.1	Exemplos de sistemas estudados com o formalismo de redes complexas.	6
Figura 1.2	Rede de ligações de hidrogênio da água líquida em condições ambiente (298 K, 1 bar) (a), em condição supercrítica (673 K e 500 bar) (b) e o maior agregado da rede em condição supercrítica (c).	7
Figura 1.3	Representação esquemática da formação de dois contatos de ligação de hidrogênio equivalentes entre dímeros da amônia, adaptado da referência de Boese <i>et al.</i> (2003).	18
Figura 1.4	Série de Hofmeister adaptada da referência (Wilson, 2007).	20
Figura 2.1	Condições periódicas ilustrando um movimento para fora da caixa de referência.	40
Figura 2.2	Representação esquemática dos modelos TIP4P (a), TIP5P (b) e do modelo de 6-sítios (c).	53
Figura 3.1	Grau de distribuição que resulta da simulação numérica de um grafo aleatório com $N = 10^4$ nós e $p = 0,0015$.	68
Figura 3.2	Densidade espectral reescalada de três grafos aleatórios com $p = 0,05$ e $N = 100$ (linha cheia), 300 (linha tracejada) e 1000 (linha pontilhada).	69
Figura 3.3	Procedimento de religação aleatório do modelo de Watts e Strogatz.	70
Figura 3.4	Distância média $L(p)$ e coeficiente de agrupamento $C(p)$ para o modelo de Watts e Strogatz.	72
Figura 3.5	Comparação entre a distribuição de ligações de redes de pequenos mundos, geradas de redes quadradas, e a distribuição de Poisson para $z = 4$.	73
Figura 3.6	Gráfico log-log da distribuição cumulativa ou distribuição das conectividades da rede social de contatos sexuais.	74
Figura 3.7	Gráfico log-log da distribuição cumulativa ou distribuição das conectividades da rede social de atores de cinema.	75
Figura 3.8	Gráfico log-log da distribuição cumulativa ou distribuição das conectividades da rede social de amigos que são estudantes da escola Madison Junior High School.	75
Figura 5.1	Dependência com o fator de amortecimento η do número médio de ligações de hidrogênio (LH) normalizado pelo número de moléculas,	90

$$N_{\text{HB}}/N.$$

Figura 5.2	Caixas de simulação Monte Carlo em valores selecionados de η . Na parte superior estão as redes obtidas para a água e na parte inferior para o metanol.	92
Figura 5.3	Estatística de ilhas obtidas para $\eta = 1,0$ (a) e $\eta = 0,5625$ (b).	93
Figura 5.4	Dependência com o fator de amortecimento η do coeficiente de agrupamento escalonado, $C(\eta)/C(\eta = 1)$, e da distância química escalonada, $L(\eta)/L(\eta = 1)$.	95
Figura 5.5	Conectividade média, z , em função do fator de amortecimento, η , para a água e para o metanol.	96
Figura 5.6	Grau de distribuição $P(k)$, para $\eta = 1$ (a), $\eta = 0,5625$ (b) e $\eta = 0,5476$ para a água e $\eta = 0,314$ para o metanol (c).	99
Figura 5.7	Densidade espectral reescalada para $\eta = 1$ (água, $N = 512$) (a), $\eta = 0,5625$ (água, $N = 512$) (b), $\eta = 1$ (metanol, $N = 500$) (c), $\eta = 0,5625$ (metanol, $N = 500$) (d).	101
Figura 5.8	Dependência da entalpia por molécula (a), H/N em kcal/mol, da densidade (b), ρ em g/cm^3 , e da entalpia de vaporização (c), $\Delta_{\text{vap}}H$ em kcal/mol, com o fator de amortecimento, η , para a água ($N = 640$) e metanol ($N = 500$).	102
Figura 5.9	RDF obtidas para a água com $\eta = 1$ e $\eta = 0,5625$ para os pares: O–H (a), O–O (b) e H–H (c).	104
Figura 5.10	Estatística de ilhas obtidas para $\eta = 1,0$ (a) e $\eta = 0,5625$ para água TIP5P e $\eta = 0,5776$ para água 6-sítios (b).	106
Figura 5.11	Dependência com o fator de amortecimento η do coeficiente de agrupamento escalonado, $C(\eta)/C(\eta = 1)$, e da distância química escalonada, $L(\eta)/L(\eta = 1)$ para a água TIP5P com $N = 512$ e água 6-sítios com $N = 512$ (símbolos abertos).	107
Figura 5.12	Conectividade média, z , em função do fator de amortecimento, η , para a água TIP5P ($N = 512$) e para a água 6-sítios ($N = 512$).	108
Figura 5.13	Grau de distribuição $P(k)$, para $\eta = 1$ (a) e $\eta = 0,5625$ para a água TIP5P e $\eta = 0,5776$ para a água 6-sítios (b).	109

Figura 5.14	Densidade espectral reescalada obtida com o modelo TIP5P com $\eta = 1$ (a), $\eta = 0,5625$ (b), e com o modelo de 6-sítios com $\eta = 1$ (c) e $\eta = 0,5625$ (d).	110
Figura 5.15	Representação esquemática de agregados com (a) e sem (b) interação entre os vizinhos 2 e 3.	111
Figura 5.16	Dependência da densidade (a), ρ em g/cm^3 , e da entalpia de vaporização (b), $\Delta_{\text{vap}}H$ em kcal/mol, com o fator de amortecimento, η , para a água TIP5P ($N = 640$) e água 6-sítios ($N = 512$).	112
Figura 5.17	Distribuição das energias de interação individuais para a água TIP5P a 1 atm em diferentes temperaturas.	113
Figura 5.18	Dependência com o fator de amortecimento η do número médio de ligações de hidrogênio normalizado pelo número de moléculas, N_{HB}/N , para diferentes valores de V_{HB} .	114
Figura 5.19	Estatística de ilhas obtidas utilizando-se diferentes critérios energéticos (V_{HB} , em kcal/mol) para $\eta = 1,0$ (a) e $\eta = 0,5625$ (b).	115
Figura 5.20	Conectividade média, z , em função do fator de amortecimento, η , para a água ($N = 512$) com diferentes valores para o critério energético V_{HB} .	115
Figura 5.21	Dependência com o fator de amortecimento η do coeficiente de agrupamento escalonado, $C(\eta)/C(\eta = 1)$, e da distância química escalonada, $L(\eta)/L(\eta = 1)$ para a água ($N = 512$) os diferentes valores para o critério energético V_{HB} analisados.	116
Figura 5.22	Grau de distribuição $P(k)$, para $\eta = 1$ (a), $\eta = 0,5625$ (b) e $\eta = 0,5476$ (c) para a água ($N = 512$) com os diferentes critérios V_{HB} adotados.	117
Figura 5.23	Densidade espectral reescalada obtida com o modelo TIP5P para $\eta = 1$ utilizando o critério $V_{\text{HB}} = 0$ (a), $V_{\text{HB}} = -0,5$ (b) e $V_{\text{HB}} = -1,0$ (c) e para $\eta = 0,5625$ utilizando o critério $V_{\text{HB}} = 0$ (d), $V_{\text{HB}} = -0,5$ (e) e $V_{\text{HB}} = -1,0$ (f).	118
Figura 5.24	Estatística de ilhas obtidas em 25°C (a), 85°C (b) e 300°C (c).	120
Figura 5.25	Dependência com a temperatura da conectividade média, z .	121

Figura 5.26	Dependência com a temperatura do coeficiente de agrupamento escalonado, $C(\eta)/C(T = 25^\circ\text{C})$, e da distância química escalonada, $L(\eta)/L(T = 25^\circ\text{C})$ para a água ($N = 512$) e para o metanol ($N = 500$) em função da temperatura.	121
Figura 5.27	Grau de distribuição $P(k)$, em 25°C (a), 85°C (b) e 300°C (c).	122
Figura 5.28	Densidade espectral reescalada obtida para a água em 25°C (a) e 85°C (b) e para o metanol em 25°C (c) e 85°C (d).	123
Figura 6.1	Redes de ligações de hidrogênio obtidas para caixas de simulação com 500 moléculas de água em 25°C (a), metanol em 25°C (b), <i>t</i> -butanol em 25°C (c), <i>n</i> -butanol em 25°C (d), amônia em $-33,35^\circ\text{C}$ (e) e água em $-33,35^\circ\text{C}$ (f).	130
Figura 6.2	Graus de distribuição ($P(k)$) obtidos para água em 25°C (a), metanol em 25°C (b), <i>t</i> -butanol em 25°C (c) <i>n</i> -butanol em 25°C (d), amônia em $-33,5^\circ\text{C}$ (e) e água em $-33,5^\circ\text{C}$ (f).	133
Figura 6.3	Número médio de ilhas, ns , com tamanho s no interval $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$ para água em 25°C (a), metanol em 25°C (b), <i>t</i> -butanol em 25°C (c) <i>n</i> -butanol em 25°C (d), amônia em $-33,5^\circ\text{C}$ (e) e água em $-33,5^\circ\text{C}$ (f).	135
Figura 6.4	Densidade espectral reescalada obtidas para as redes de ligações de hidrogênio formadas pela água em 25°C (a), metanol em 25°C (b), <i>t</i> -butanol em 25°C (c) <i>n</i> -butanol em 25°C (d), amônia em $-33,5^\circ\text{C}$ (e) e água em $-33,5^\circ\text{C}$ (f).	136
Figura 6.5	RDF O–H para as interações água-água na água pura e em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$.	139
Figura 6.6	RDF O–H para as interações metanol-metanol no metanol puro e em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$.	139
Figura 6.7	RDF O–O para as interações metanol-metanol no metanol puro e em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$ e $\chi_{\text{MeOH}} = 0,7$.	140
Figura 6.8	RDF para interações água-água em $\chi_{\text{t-ButOH}} = 0,5, 0,3$ e 0 . (a) $g_{\text{O-H}}(r)$, (b) $g_{\text{O-O}}(r)$ e (c) $g_{\text{H-H}}(r)$.	142
Figura 6.9	RDF para interações <i>t</i> -butanol- <i>t</i> -butanol em $\chi_{\text{t-ButOH}} = 1, 0,5$ e $0,3$. (a) $g_{\text{O-H}}(r)$, (b) $g_{\text{O-O}}(r)$ e (c) $g_{\text{H-H}}(r)$.	143
Figura 6.10	RDF para o <i>n</i> -butanol puro (a) $g_{\text{O-H}}(r)$, (b) $g_{\text{O-O}}(r)$ e (c) $g_{\text{H-H}}(r)$.	144
Figura 6.11	RDF para interações água-água em $\chi_{\text{NH}_3} = 0$ e $0,5$. (a) $g_{\text{O-H}}(r)$, (b) $g_{\text{O-O}}$	146

	$o(r)$ e (c) $g_{H-H}(r)$.	
Figura 6.12	RDF para interações amônia-amônia em $\chi_{NH_3} = 1$ e 0,5. (a) $g_{N-H}(r)$, (b) $g_{N-N}(r)$ e (c) $g_{H-H}(r)$.	147
Figura 6.13	Particionamento da energia configuracional média por molécula (E/N) em função de χ_{MeOH} .	148
Figura 6.14	Energia por molécula, em kcal/mol, em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,5°C (c).	150
Figura 6.15	Densidade, em g/cm ³ , em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,5°C (c).	151
Figura 6.16	Entalpia de vaporização por molécula, em kcal/mol, em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,5°C (c).	152
Figura 6.17	Redes de ligações de hidrogênio obtidas para caixas de simulação com 500 molécula e (a) $\chi_{MeOH} = 0,3$; (b) $\chi_{MeOH} = 0,8$; (c) $\chi_{t-ButOH} = 0,3$; (d) $\chi_{t-ButOH} = 0,7$; (e) $\chi_{NH_3} = 0,25$ e (f) $\chi_{NH_3} = 0,7$.	154
Figura 6.18	Ilustração através de esferas de superposição das redes de ligação de hidrogênio com os nós das caixas de simulação das misturas água-metanol com $\chi_{MeOH} = 0,3$ (a), $\chi_{MeOH} = 0,5$ (b) e $\chi_{MeOH} = 0,7$ (c).	155
Figura 6.19	Coeficiente de agrupamento (C) (a) e distância química (L) (b) em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C, t -butanol em 25°C e amônia em -33,35°C. Para melhor visualização, o gráfico para as soluções água-metanol está apresentado em (c).	156
Figura 6.20	Coeficiente de agrupamento C e distância química L normalizadas pelos respectivos valores em $\chi_s = 0$ (água pura) em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,35°C (c).	157
Figura 6.21	Distâncias químicas (L e L_{rand}) e coeficiente de agrupamento (C e C_{rand}) em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,35°C (c).	158
Figura 6.22	Conectividade média (z) em função da fração molar do componente s ,	162

	χ_s , para $s =$ metanol em 25°C, t -butanol em 25°C e amônia em -33,5°C.	
Figura 6.23	Graus de distribuição ($P(k)$) obtidos em dois valores selecionados de fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,5°C (c).	164
Figura 6.24	Número médio de ilhas, ns , com tamanho que variam no interval $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$ em dois valores selecionados de fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,5°C (c).	168
Figura 6.25	Número médio de componentes N_{mi} , da maior ilha em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol (círculo fechado), t -butanol (círculo aberto) e amônia a $T = -33,5^\circ\text{C}$ (triângulo) (a). Os resultados para as misturas água-metanol estão também no gráfico (b)	169
Figura 6.26	Número médio de ilhas, n_i , contendo n_c componentes para as misturas com: $\chi_{\text{MeOH}} = 0,1$ (a), $\chi_{\text{MeOH}} = 0,2$ (b), $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$ (c) e $\chi_{\text{MeOH}} = 0,8$ (d).	170
Figura 6.27	Densidade espectral escalonada para as redes de ligações de hidrogênio formadas para as misturas com $\chi_{\text{MeOH}} = 0,3$ (a), $\chi_{\text{MeOH}} = 0,7$ (b), $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,3$ (c), $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,7$ (d), $\chi_{\text{NH}_3} = 0,3$ (e) e $\chi_{\text{NH}_3} = 0,7$ (f).	171
Figura 6.28	Graus de distribuição obtidos para as caixas contendo 1 íon e N moléculas de água. (a) $N = 250$, (b) $N = 512$.	173
Figura 6.29	Número médio de ilhas com tamanho s no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$ calculada para as caixas contendo 1 íon e N moléculas de água. (a) $N = 250$, (b) $N = 512$.	174
Figura 7.1	Distribuição Gaussiana dos números aleatórios gerada pelo programa gas_dev com média igual a ΔU e desvio padrão igual a σ .	178
Figura 7.2	Distribuição dos números aleatórios gerados de uma distribuição Gaussiana com média igual a zero e desvio padrão igual a um durante as simulações com 10^5 (a) e 10^6 configurações (b).	180
Figura 7.3	Distribuição dos valores das diferenças de energias exatas para as configurações geradas durante as simulações com 10^5 (a) e 10^6 configurações (b).	182
Figura 7.4	D Distribuições obtidas das simulações com $\sigma = 1,0$ e NSTEP = 10^5 configurações, para as diferenças de energia com incerteza (a), e para as diferenças de energia com incerteza nas configurações aceitas com os	182

-
- métodos MCM (b) e MC- σ (c).
- Figura 7.5 Distribuições obtidas das simulações com $\sigma = 0,1$ e NSTEP = 10^5 183
configurações, para as diferenças de energia com incerteza (a), e para as
diferenças de energia com incerteza nas configurações aceitas com os
métodos MCM (b) e MC- σ (c).
- Figura 7.6 Distribuições obtidas das simulações com $\sigma = 1,0$ e NSTEP = 10^6 183
configurações, para as diferenças de energia com incerteza (a), e para as
diferenças de energia com incerteza nas configurações aceitas com os
métodos MCM (b) e MC- σ (c).
- Figura 7.7 Distribuições obtidas das simulações com $\sigma = 0,1$ e NSTEP = 10^6 183
configurações, para as diferenças de energia com incerteza (a), e para as
diferenças de energia com incerteza nas configurações aceitas com os
métodos MCM (b) e MC- σ (c).
- Figura 7.8 Gráfico da diferença das RDF's $g_{O-H}(r)$ para água TIP5P em 298,15 K e 185
1 atm com diferentes valores de σ obtidas com o método MCM com
relação à RDF com $\sigma = 0$.
- Figura 7.9 Gráfico da diferença das RDF's $g_{O-H}(r)$ para água TIP5P em 298,15 K e 186
1 atm com diferentes valores de σ obtidas com o método MC- σ , com
relação à RDF com $\sigma = 0$.

Lista de Tabelas

		<u>página</u>
Tabela 2.1	Geometria e parâmetros para as funções potencial TIP4P (Jorgensen <i>et al.</i> , 1985), TIP5P (Mahoney <i>et al.</i> , 2000) e 6-sítios (Nada <i>et al.</i> , 2003).	54
Tabela 2.2	Parâmetros do potencial intermolecular para todos os compostos estudados.	57
Tabela 2.3	Parâmetros geométricos para o metanol, <i>n</i> -butanol e amônia.	57
Tabela 2.4	Parâmetros geométricos para o <i>t</i> -butanol.	57
Tabela 3.1	Agregado com 3 componentes e trajetórias possíveis com $k = 2, 3$ e 4 passos.	63
Tabela 4.1	Parâmetros utilizados nas simulações do capítulo 5.	83
Tabela 4.2	Parâmetros utilizados nas simulações do capítulo 6.	83
Tabela 5.1	Comprimento de caminho médio (L), coeficiente de agrupamento (C) e conectividade média (z) das redes de ligações de hidrogênio na água ($N = 512$) e no metanol ($N = 500$) em alguns valores selecionados do fator de amortecimento (η).	97
Tabela 6.1	Densidade (ρ) e entalpia de vaporização ($\Delta_{\text{vap}}H$) obtidos experimentalmente e por simulações anteriores e obtidos neste trabalho.	128
Tabela 6.2	Valores obtidos da distância química (L), coeficiente de agrupamento (C), conectividade média (z) e tamanho da maior ilha (N_{mi}) para os líquidos puros.	131
Tabela 6.3	Regressão linear entre o número de coordenação da primeira camada de solvatação, n_1 , e a fração molar de metanol na mistura, χ_{MeOH} .	138
Tabela 6.4	Comprimento de caminho médio (L), coeficiente de agrupamento (C) e conectividade média (z) das redes de ligações de hidrogênio das misturas ($N = 500$) em alguns valores selecionados de fração molar do componente s , χ_s .	161
Tabela 6.5	L , C , z , N_{mi} e L_{mi} calculados para a caixa com 1 íon e $N = 250$.	173
Tabela 6.6	L , C , z , N_{mi} e L_{mi} calculados para a caixa com 1 íon e $N = 512$.	173
Tabela 7.1	Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble NVT ($N = 512$, 298,15 K) com e sem incerteza na	181

	diferença de energia para 10^5 configurações.	
Tabela 7.2	Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble <i>NVT</i> ($N = 512, 298,15$ K) com e sem incerteza na diferença de energia para 10^6 configurações.	182
Tabela 7.3	Média e desvio padrão (E_r) das distribuições obtidas durante as simulações.	184
Tabela 7.4	Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble <i>NVT</i> ($N = 512, 298,15$ K) com e sem incerteza na diferença de energia para 10^5 configurações e com penalidade também na diferença de energia e nas energias das configurações aceitas.	188
Tabela 7.5	Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble <i>NVT</i> ($N = 512, 298,15$ K) com e sem incerteza na diferença de energia para 10^6 configurações e com penalidade também na diferença de energia e nas energias das configurações aceitas.	188
Tabela 7.6	Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble <i>NVT</i> ($N = 512, 298,15$ K) com $\sigma = 1,0$ e sem incerteza ($\sigma = 0$) na diferença de energia e com penalidade também na diferença de energia, que é removida nas energias das configurações aceitas.	189

Índice

	<u>página</u>
Resumo	iv
Abstract	v
Siglas e Notações	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xv
Capítulo 1 Introdução, Motivação e Objetivos	1
1.1 Água e Metanol Líquidos com Intensidade Variável das Ligações de Hidrogênio	8
1.1.1 Água	10
1.1.2 Metanol	12
1.2 Misturas Binárias de Líquidos	13
1.2.1 Misturas Água-metanol	13
1.2.2 Misturas Água- <i>t</i> -butanol	16
1.2.3 Misturas Água-amônia	17
1.3 Íons em Solução: A Série de Hofmeister	20
1.4 Simulações Monte Carlo com Energias Estocásticas	22
1.5 Objetivos e Estratégias	23
Capítulo 2 O Método de Monte Carlo	25
2.1 Métodos de Simulação Computacional de Líquidos	25
2.2 O Método de Monte Carlo	27
2.2.1 O Método de Monte Carlo com Algoritmo de Metropolis	32
2.3 Método de Monte Carlo Aplicado à Líquidos	34
2.3.1 O Método de Monte Carlo com Algoritmo de Metropolis	38
2.4 Métodos para gerar Trajetórias Aleatórias com Incerteza na Energia	42
2.4.1 O Método de Monte Carlo com Penalidade	42
2.4.2 O Método de Annealing Estocástico	45
2.5 Cálculo do Potencial de Interação Intermolecular	46
2.5.1 Potenciais de Curto Alcance	47
2.5.2 Potenciais de Longo Alcance	48

2.5.2.1 O Método de Campo de Reação	48
2.6 Determinação das Propriedades Termodinâmicas e Estruturais de Líquidos	50
2.7 Modelos de Potencial Intermolecular da Água	52
2.8 Modelos de Potencial Intermolecular do Metanol, <i>t</i> -Butanol, <i>n</i> -Butanol, Amônia e dos Íons Halogenetos e Amônio	55
2.9 Regras de Combinação	58
Capítulo 3 Redes Complexas	59
3.1 Propriedades de Redes Complexas	59
3.2 Grafos Aleatórios	64
3.3 Redes de Pequenos Mundos (<i>Small-world Networks</i>)	69
3.4 O Programa ANALYSIS	77
Capítulo 4 Procedimentos Computacionais	81
4.1 Protocolos de Simulação para a Obtenção das Redes de Ligação de Hidrogênio e das Propriedades Termodinâmicas	81
4.2 Protocolos para a Obtenção das Propriedades Topológicas e Estatística de Ilhas	83
Capítulo 5 Redes de Ligação de Hidrogênio em Água e Metanol com Intensidades de Interação Variável	87
5.1 Sistemas Modelos: Água e Metanol	89
5.1.1 Comportamento do Número Médio de Ligações de Hidrogênio	89
5.1.2 Estatística de Ilhas	90
5.1.3 Coeficiente de Agrupamento e Distâncias Químicas	94
5.1.4 Distribuições das Ligações (Graus de Distribuição): Redes <i>Broad-Scale</i>	97
5.1.5 Densidade Espectral	100
5.1.6 Propriedades Termodinâmicas	101
5.2 Propriedades Topológicas e Termodinâmicas no Modelo de 6-sítios	105
5.3 Dependência das Propriedades Topológicas com o Critério Energético Adotado para Determinação da Ligação de Hidrogênio	112
5.4 Dependência das Propriedades Topológicas da Água e do Metanol com a	119

Temperatura	
5.5 Conclusões	124
Capítulo 6 Análise das Propriedades Termodinâmicas e Topológicas de	126
Redes de Ligações de Hidrogênio em Misturas e Soluções Iônicas	
6.1 Líquidos Puros	127
6.2 Funções de Distribuição Radial (RDF's) dos Líquidos puros e Misturas com Água	136
6.2.1 Funções de Distribuição Radial (RDF's) da Água, Metanol e Misturas Água-metanol	136
6.2.2 Funções de Distribuição Radial (RDF's) do t-butanol, n-butanol e Misturas Água-t-butanol	140
6.2.3 Funções de Distribuição Radial (RDF's) da Água, Amônia e Misturas Água-amônia	145
6.3 Misturas Água-metanol, Água-t-butanol e Água-amônia	148
6.3.1 Médias Termodinâmicas	148
6.3.2 Propriedades Topológicas e Estatística de Ilhas	153
6.4 Soluções Iônicas	172
6.5 Conclusões	175
Capítulo 7 Simulações Monte Carlo com Energias Estocásticas	177
7.1 Procedimentos Computacionais	177
7.2 Simulações com o Método de Monte Carlo Metropolis (MCM) e Monte Carlo com penalidade (MC- σ) com Energias Estocásticas	179
7.3 Conclusões	190
Capítulo 8 Conclusões Gerais e Perspectivas	191
8.1 Conclusões	191
8.2 Perspectivas	194
Referências	196

Capítulo 1

Introdução, Motivação e Objetivos

A estrutura de sistemas moleculares que interagem por ligação de hidrogênio é fundamental para diversas áreas científicas. A água, o líquido mais importante para a vida, é o sistema que apresenta interações por ligação de hidrogênio mais estudado até hoje. Existem nos alcoóis também um amplo interesse nas propriedades dinâmicas e estruturais dos líquidos devido às suas aplicações como solventes em sínteses e processos e, no caso do metanol, como protótipo de uma grande classe de moléculas. A mistura de dois líquidos gera uma rede de interação ainda mais complexa que a de seus líquidos puros isolados. Estes tipos de misturas são frequentemente utilizadas em muitas aplicações em química e biologia, principalmente misturas água-álcool, como meios reacionais, nos quais vários processos químicos podem ser realizados e cujas propriedades podem ser ajustadas simplesmente mudando a composição da mistura. Assim, por exemplo, podem ser controladas as velocidades de reação, a solvatação seletiva e estabilidades relativas. Também em misturas de solventes quando um dos

componentes é a água, reações químicas podem ser fortemente influenciadas pelo efeito solvente (Ben-Naim, 1987; Reichardt, 1990; Engberts, 1979), apresentando inclusive comportamento não linear com a composição do sistema (Wakisaka *et al.*, 1987; Kaatze *et al.*, 1999; Das e Tembe, 1998; Liu *et al.*, 1998; Um *et al.*, 2000). A mistura destes dois solventes também pode servir como um modelo para o entendimento de hidratação e solvatação hidrofóbica em sistemas mais complexos tais como biomoléculas em ambientes aquosos.

As interações intermoleculares (ligação de hidrogênio, hidrofóbicas, dipolo-dipolo, repulsão, etc) características de líquidos e soluções são a chave para o entendimento de suas estruturas que dependem principalmente do balanço entre essas interações e podem levar à comportamentos peculiares ou anômalos de diversas propriedades. A estrutura de líquidos em que as interações por ligações de hidrogênio são dominantes, tais como água e metanol puros, ainda hoje representam um desafio, mesmo após um século de muitos estudos, tanto experimentais quanto teóricos e computacionais. Mesmo para o álcool mais simples, o metanol puro, várias conclusões contraditórias foram obtidas mesmo utilizando-se técnicas experimentais semelhantes. As incertezas tornam-se ainda maiores quando são consideradas soluções água-álcool.

Informações sobre as propriedades estruturais, dinâmicas e espectroscópicas podem ser obtidas experimentalmente através de difração de raios-X, difração de nêutrons, ressonância magnética nuclear, infravermelho e experimentos resolvidos no tempo [Arencibia *et al.*, 2002; Bowron *et al.*, 1998; Dixit *et al.*, 2002; Dougan *et al.*, 2004; Eaves *et al.*, 2005; Head-Gordon e Johnson, 2006; Guo *et al.*, 2003; Huang *et al.*, 2009; Hura *et al.*, 2003; Yoshida e Yamaguchi, 2001; Kashtanov *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2010; Ludwing, 2005; Ricci *et al.*, 1995; Smith *et al.*, 2004; Soper *et al.*, 1997; Takamuku *et al.*, 2000 e 2002; Tokushima *et al.*, 2008; Wakisaka *et al.*, 1998; Woods e Wiedemann, 2005 A e B; Woutersen, 2007]. Contudo, a interpretação microscópica da informação experimental vem recebendo contribuições da modelagem computacional de líquidos [Arencibia *et al.*, 2002; Dixit *et al.*, 2002; Eaves *et al.*, 2005; Head-Gordon e Johnson, 2006; Hura *et al.*, 2003; Kashtanov *et al.*, 2005; Smith *et al.*, 2004; Tokushima *et al.*, 2008; Woods e Wiedemann, 2005 A e B].

Em décadas recentes, o desenvolvimento de novas técnicas computacionais permitiu uma nova abordagem qualitativa e quantitativa para o estudo de líquidos. Essa

nova etapa teve início com as publicações dos trabalhos pioneiros que introduziram os métodos de Monte Carlo (Metropolis *et al.*, 1953) e de dinâmica molecular (Alder e Wainwright, 1957; 1959). Essas técnicas computacionais têm sido amplamente utilizadas para a investigação de líquidos moleculares complexos e de processos químicos em solução, fornecendo informações termodinâmicas, estruturais e, no caso de dinâmica molecular, espectros e difusão, a partir de modelos moleculares de suas interações.

Como exemplo, podemos citar sistemas nos quais se deseja calcular propriedades de condução de íons em solução, ou estudar a conformação de (bio)moléculas em solução, catálise heterogênea, ação enzimática, efeito solvente, efeitos térmicos e estruturais. A simulação computacional ainda permite a conexão entre propriedades macroscópicas e microscópicas, algo que não seria possível para a maioria dos casos em que se trabalha apenas com informações experimentais. Entretanto, a conexão microscópica-macroscópica nem sempre é imediata, pois pode depender de características locais, semi-locais ou coletivas. Por exemplo, líquidos e soluções que possam formar redes de interação, como redes de ligações de hidrogênio, precisam de análises mais específicas, já que suas propriedades dependem das características destas redes.

Existem diversos modelos estruturais para a descrição de redes de ligações de hidrogênio. Alguns dos modelos utilizados para a água e para o metanol estão descritos brevemente nas seções 1.1.1 e 1.1.2, respectivamente. A maioria dos modelos para a água está baseado em grandezas locais, tais como número de coordenação e ordem tetraédrica (Vedamuthu *et al.*, 1994; Rice e Sceats, 1981; Speedy, 1982; Errington e Debenedetti, 2001; De Santis e Rocca, 1997; Yan *et al.*, 2007), e para o metanol, baseados no ordenamento de grandes cadeias lineares (até 10 unidades), ou pequenas cadeias lineares (3-4 membros), ou estruturas cíclicas (6-8 anéis). Estes modelos conseguem reproduzir e elucidar algumas das principais características e anomalia observadas, contudo certas ordens de alcance intermediário nas redes de ligações de hidrogênio, por exemplo, na água (super)congelada, parece produzir heterogeneidades estruturais e dinâmicas, sendo necessário extensões e/ou novos modelos e teorias que descrevam o sistema nas condições supercongelada, normal e supercríticas (Mallamace *et al.*, 2007; Mallamace, 2009).

Com relação aos tipos de análises topológicas de redes de ligações de hidrogênio em líquidos, a maioria delas estão restritas à estatística de polígonos e outras propriedades definidas localmente (Speedy *et al.*, 1987; Jedlovszky, 2000; Matsumoto *et al.*, 2007). Análises de tamanhos e formas de agregados presentes no metanol líquido também são predominantes em simulações computacionais, contudo estes resultados são bastante dependentes do potencial intermolecular adotado para a descrição das interações e do protocolo de simulação, com tamanhos médios dos agregados que variam de 4 a 12 (Jorgensen, 1980; Haughney *et al.*, 1987; Svishchev e Kusalik, 1994; Shilov *et al.*, 1999; Tsuchida *et al.*, 1999; Pagliai *et al.*, 2003).

Outro aspecto importante está nas interpretações dos dados experimentais de líquidos baseadas em simulações computacionais (clássicas e/ou quânticas), que apresentam limitações inerentes quando aplicadas à dinâmica de líquidos (Hura *et al.*, 2003; Smith *et al.*, 2005; Zubova *et al.*, 2005; Adya *et al.*, 2000; Arencibia *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 2003; Kashtanov *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2010).

Assim, uma completa teoria de líquidos deve descrever o sistema em todas as condições termodinâmicas. Para este fim, dadas as dificuldades para as investigações experimentais diretas, simulações computacionais e uma apropriada análise estatística de redes são ferramentas importantes para interpretação e determinação da estrutura de líquidos dominada por interações do tipo ligações de hidrogênio.

Nas últimas duas décadas, novas abordagens foram construídas para o estudo de redes complexas e a identificação e caracterização de novos padrões, como por exemplo, padrões de pequenos mundos (Watts e Strogatz, 1998; Amaral *et al.*, 2000; Strogatz *et al.*, 2001; i Cancho *et al.*, 2001; Albert e Barabási, 2002; Santos *et al.*, 2004), que parecem descrever bem uma ampla variedade de sistemas na natureza e na sociedade, e estão sendo investigados com o intuito de se determinar propriedades topológicas e a dinâmica de crescimento de redes complexas. Estes padrões são observados em diversas redes que descrevem uma grande variedade de sistemas na natureza e sociedade. Por exemplo, uma célula pode ser descrita como uma rede complexa de substâncias químicas conectadas por reações químicas (Jeong *et al.*, 2000; Wagner *et al.*, 2000); a *internet* é uma rede complexa de roteadores e computadores ligados por várias ligações físicas e/ou sem fio (*wireless*) (Yook *et al.*, 2002; Pastor-Satorras *et al.*, 2001); a *world wide web* é uma enorme rede virtual de páginas

conectadas por hyperlinks (Adamic, 1999); redes de colaborações científicas, em que os nós são os cientistas e dois nós estão conectados se os cientistas escreveram algum artigo juntos (Albert e Barabási, 2002); muitas doenças sexualmente transmitidas, incluindo a AIDS, se espalham em uma rede de relações sexuais (Liljeros *et al.*, 2001). Estes sistemas representam apenas uma pequena amostra dos inúmeros exemplos que, nos últimos anos, têm chamado à atenção da comunidade científica na investigação de mecanismos que determinem a topologia e a dinâmica de crescimento de redes complexas (figura 1.1).

A principal característica de redes de pequenos mundos é que elas apresentam um alto grau de agregação e uma pequena distância mínima média entre os nós (estas propriedades serão discutidas detalhadamente no capítulo 3), ou seja, a maioria dos nós não são vizinhos um do outro (no sentido físico da palavra, ou seja, não estão conectados na rede), mas a maioria dos nós podem ser alcançados a partir de outros nós através de um número pequeno desses nós (atalhos). Assim, redes deste tipo parecem ser mais robustas às perturbações que outros tipos de redes. Por exemplo, sistemas biológicos que estão sujeitos a danos por mutação ou infecção viral, teriam menores chances de sofrerem tais ataques. Outro exemplo é a rede de pequenos mundos formada pelos aeroportos conectados por vôos ou conexões. Nesta rede, se um dos aeroportos deixa de operar, não haveria um aumento do número médio de vôos que passageiros em outros aeroportos teriam que fazer para chegarem a seus respectivos destinos. Em comparação, em redes aleatórias, na qual a distribuição de conectividades entre os nós é uma distribuição gaussiana, a probabilidade de ocorrer um ataque em qualquer nó acarretaria um rápido aumento na distância mínima média entre quaisquer dois nós. Neste sentido, redes aleatórias são mais vulneráveis às perturbações aleatórias, enquanto redes de pequenos mundos são robustas.

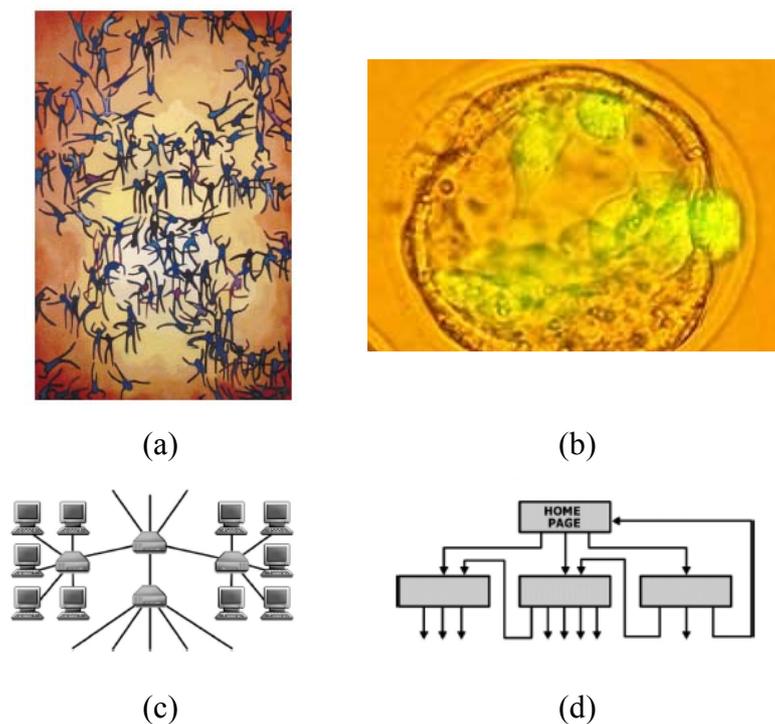


Figura 1.1: Exemplos de sistemas estudados com o formalismo de redes complexas: rede social de contatos sexuais (a), rede de substâncias químicas conectadas por reações químicas em células (b), rede de roteadores e computadores ligados por várias ligações físicas e/ou sem fio (*wireless*) na internet (c) e a rede virtual de páginas conectadas por hyperlinks (*world wide web*) (d).

Várias aplicações (Estrada e Hatano, 2007A e B; Ginosar *et al.*, 2008; Gutman *et al.*, 2007) do formalismo de redes complexas foram realizadas para interpretação e obtenção de propriedades tais como entropia, energia interna e energia livre de Helmholtz a partir da função de partição da rede, bem como de propriedades conformacionais e a dinâmica de crescimento/evolução das redes (modelos ou reais), como por exemplo, no estudo de redes metabólicas e redes de interação proteína-proteína.

Uma análise das propriedades topológicas locais e globais das redes de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água geradas a partir de simulações computacionais indica o aparecimento de padrões típicos de pequenos-mundos (*small-world*), isto é, alto grau de agrupamento e pequenas distâncias químicas, para as simulações em condições próximas da supercrítica (Santos *et al.*, 2004). Em condições normais, estas redes não apresentam tais padrões, pois se observa um alto grau de agrupamento e a percolação do

sistema. Entretanto, ainda não é conhecida a origem da formação de padrões deste tipo em líquidos e suas conseqüências principalmente com relação às flutuações externas. Vale ressaltar também que um modelo de rede aleatória contínua de ligações de hidrogênio com um, dois ou vários motivos estruturais ainda é uma descrição válida (figura 1.2).

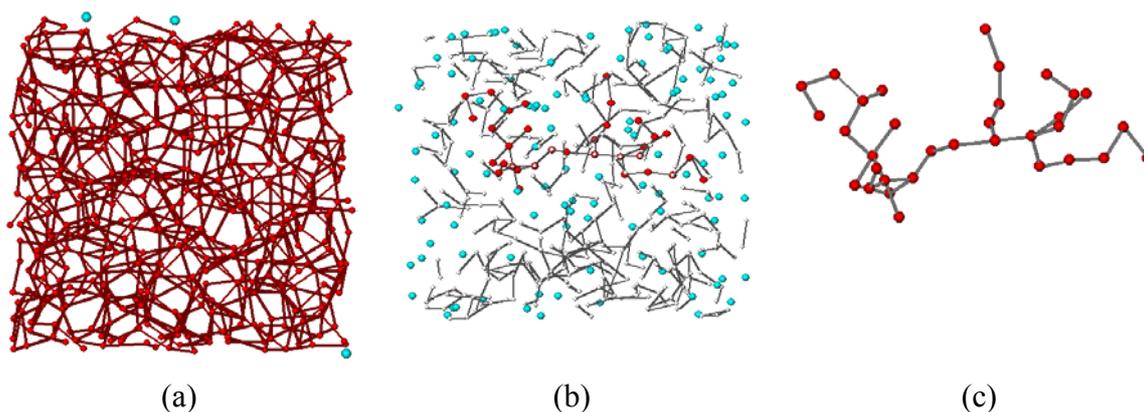


Figura 1.2: Rede de ligações de hidrogênio da água líquida em condições ambiente (298 K, 1 bar) (a), em condição supercrítica (673 K e 500 bar) (b) e o maior agregado da rede em condição supercrítica (c). Cada círculo (sítio) representa uma molécula de água e as conexões representam as ligações de hidrogênio. Os nós em vermelho e cinza são moléculas que estão ligadas e os nós em azul são moléculas isoladas (Santos *et al.*, 2004).

Devido à sua aparente universalidade, padrões de pequenos mundos podem produzir informações sobre as propriedades de redes complexas, tais como adaptabilidade e robustez com relação às flutuações externas, permitindo a obtenção de novas informações e perspectivas sobre a relação entre as propriedades de líquidos e as redes de ligação de hidrogênio.

Simulação computacional associada aos métodos de análise topológica e estatística de ilhas pode auxiliar no entendimento de sistemas que apresentam interações por ligação de hidrogênio dominantes, pois possibilitam obter informações detalhadas sobre a estrutura, existência de regimes de percolação ou presença de agregados, além de seus tempos de vida e de fatores que influenciam sua formação ou degradação.

Motivados pelos resultados obtidos por Santos *et al.* (2004) decidimos estudar diferentes tipos de sistemas que formam redes de ligações de hidrogênio através da

obtenção de propriedades topológicas locais, semi-locais e globais. Tais redes foram obtidas a partir de simulação computacional utilizando o método de Monte Carlo. Os sistemas escolhidos serão detalhados nas seções a seguir.

1.1 Água e Metanol Líquidos com Intensidade Variável das Ligações de Hidrogênio

Vários fatores tais como interação eletrostática, estrutura, efeitos estéricos, entre outros podem contribuir para a formação de redes de ligações de hidrogênio e sistemas estruturados em sistemas reais e, na prática, os efeitos que estes fatores causam não podem ser estudados separadamente. Entretanto, a construção de líquidos a partir de modelos modificados em que estes fatores são alterados independentemente de maneira controlada permite a determinação da contribuição que cada fator causa separadamente. Assim, no caso de potenciais do tipo Coulomb + Lennard-Jones, por exemplo, o efeito nas propriedades do líquido devido a cada contribuição poderia ser avaliado modificando-se cada um dos termos do potencial separadamente enquanto os outros termos permaneceriam constantes. Isto já foi feito anteriormente por Lynden-Bell (2010) no estudo da água líquida utilizando o modelo de potencial SPC/E. Neste trabalho, determinou-se separadamente e de maneira controlada a contribuição do parâmetro ϵ do termo de Lennard-Jones (que determina a profundidade do potencial), da estrutura molecular (mais especificamente, o ângulo de ligação H–O–H) e da constante de força de deformação angular, para se investigar seus efeitos na estrutura do líquido, solvatação e propriedades termodinâmicas. Contudo, a modificação da contribuição de Coulomb ainda não foi estudada e, portanto, o efeito nas redes de ligação de hidrogênio ainda não é conhecido. Em adição, existem vários campos de força que empregam constante dielétrica variável no cálculo das interações eletrostáticas. Os efeitos destas constantes dielétricas variáveis nas propriedades dos líquidos não estão claros, mas podem ser simulados por um fator de amortecimento na contribuição de Coulomb para as interações intermoleculares. Assim, este estudo pode produzir informações relevantes sobre o efeito de se incluir constantes dielétricas nos campos de força.

Como primeira etapa desta tese, decidimos investigar o comportamento da água e do metanol em condições ambiente (298 K e 1 atm), utilizando os potenciais efetivos de pares TIP5P e OPLS (descritos nas seções 2.7 e 2.8), respectivamente para a água e para o metanol. Estes potenciais são descritos a partir de uma contribuição do tipo Lennard-Jones (E_{AB}^{L-J}) e outra do tipo Coulomb ou eletrostática (E_{AB}^C). Esta última contribuição inclui um fator de amortecimento (η) que modifica as cargas dos sítios, permitindo assim, de forma controlada, reduzir a formação das ligações de hidrogênio. Para um par de moléculas A e B podemos escrever:

$$E_{AB} = E_{AB}^{L-J} + \eta E_{AB}^C = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left\{ \eta \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}, \quad 1.1$$

nos quais ϵ_{ij} e σ_{ij} são os parâmetros Lennard-Jones, q_i é a carga no sítio i , e é a carga do elétron e r_{ij} é a distância entre os sítios i e j localizados nas moléculas A e B , respectivamente.

Variações no parâmetro η fazem com que o sistema deixe de ser água líquida ou metanol líquido nas condições ambiente ($\eta = 1$), e passe a ser um sistema modelo, no qual a interação entre as moléculas tornam-se mais fracas, reduzindo, assim, a formação de ligações de hidrogênio. O parâmetro η foi variado de 1 até 0,49 para a água e de 1 até 0,15 para o metanol. Vale ressaltar que quando a contribuição eletrostática é amortecida (η diminui), o potencial para ambos os líquidos torna-se menos direcional e para valores de η suficientemente pequenos, o sistema torna-se um líquido Lennard-Jones. Com isso, todas as propriedades, em especial as propriedades termodinâmicas e estruturais, são funções paramétricas de η . O objetivo desta etapa foi investigar as propriedades termodinâmicas e topológicas em função deste parâmetro.

Água e metanol foram escolhidos como os sistemas modelos que interagem com intensidade variável das ligações de hidrogênio. Estes líquidos formam ligações de hidrogênio com energias diferentes bem como conectividades médias por moléculas distintas, assim permitindo a investigação dos efeitos das forças das conexões e saturação dos nós nas topologias das redes.

Considerando fatores como: (i) cálculos de química quântica de agregados obtidos a partir de estruturas descorrelacionadas em simulação computacional de líquidos são ferramentas fundamentais para as análises e atribuições de muitos resultados espectroscópicos experimentais; (ii) o comportamento das redes de ligações de hidrogênio dependem sobretudo do potencial que descreve as interações intermoleculares; (iii) e da inabilidade de simulações computacionais reproduzirem mais que um motivo estrutural para a água líquida ter sido atribuído aos potenciais de interação, número limitado de moléculas simuladas e/ou número limitado de configurações (regiões restritas do espaço de fase), parece ser importante entender e quantificar a dependência da topologia de redes de ligações de hidrogênio com o número médio e a intensidade das ligações de hidrogênio, podendo auxiliar no planejamento de novas simulações computacionais de líquidos dominados por ligações de hidrogênio dominantes.

Assim, este estudo pode produzir informações relevantes sobre a contribuição de Coulomb nas redes de ligação de hidrogênio e também sobre o efeito de se incluir constantes dielétricas nos campos de força.

1.1.1 Água

Provavelmente devido à sua importância para a vida, a água é o líquido mais estudado e para o qual mais modelos estruturais detalhados foram desenvolvidos. Considerando que as propriedades anômalas da água líquida foram atribuídas à estrutura (Vedamuthu *et al.*, 1994; Stanley *et al.*, 2007; Smith *et al.*, 2004, 2005; Nilsson *et al.*, 2005; Ludwig, 2005; Woutersena, 2007; Stanley *et al.*, 2003; Ciach e Perera, 2009; Mantz *et al.*, 2006; Zoranić *et al.*, 2007; Perera *et al.*, 2007; Speedy, 1982; Errington *et al.*, 2001; Shilov *et al.*, 1999) e a dinâmica (Woutersena, 2007; Speedy, 1982; Stanley *et al.*, 2003; Starr *et al.*, 1999, Eaves *et al.*, 2005; Laage e Hynes, 2006; Pagliai *et al.*, 2003) da rede de ligações de hidrogênio, existe bastante discussão acerca de sua estrutura. Um dos modelos mais empregados para a descrição da estrutura da água líquida, a rede tridimensional contínua de ligações de hidrogênio na qual as moléculas de água estão coordenadas (quasi)tetraedricamente (Head-Gordon e Johnson, 2006; Rice *et al.*, 1981; Henn e Kauzmann, 1989; Ciach e Perera, 2009), reproduz e elucida

com sucesso algumas anomalias observadas por medidas de quantidades locais da rede, tais como número de coordenação e ordem tetraédrica (Vedamuthu *et al.*, 1994; Rice e Sceats, 1981; Speedy, 1982; Errington e Debenedetti, 2001; De Santis e Rocca, 1997; Yan *et al.*, 2007), bem como propriedades espectroscópicas e termodinâmicas em condições normal e em altas temperaturas (Rice e Sceats, 1981; Henn e Kauzmann, 1989; Berry *et al.*, 2000). Assim, este modelo é o que melhor representa o avanço no planejamento de modelos para a água. A rede aleatória produzida por tal modelo é caracterizada por duas escalas temporais distintas: os processos de difusão e relaxação são muito mais lentos que os processos vibracionais e translacionais, os quais caracterizam a rede de ligações de hidrogênio como quasi-estatística. Contudo, certas ordens de alcance intermediário nas redes de ligações de hidrogênio na água (super)congelada parece produzir heterogeneidades estruturais e dinâmicas, sendo necessário extensões e/ou novos modelos e teorias (Mallamace *et al.*, 2007, Mallamace, 2009), tais como modelo de dois- ou muitos-estados (Tokushima *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2003; Kashtanov *et al.*, 2005), teoria de percolação (Stanley *et al.*, 1980), modelo *gelation* e teoria *mode-coupling* (Stanley *et al.*, 1983).

Um importante avanço para a modelagem deste sistema ocorreu quando o grau de tetraedralidade (Kusalik e Svishchev, 1994; Sato e Hirata, 1999) foi quantificado para designar um parâmetro de ordem tetraédrico a cada molécula (Errington e Debenedetti, 2001; Kumar *et al.*, 2009). Devido às mudanças que ocorrem muito rapidamente nos arredores destas moléculas, foi proposto que mesmo em condições normais, a água líquida apresenta graus distintos de tetraedralidade devido à ordem estrutural de alcance intermediário e heterogeneidades dinâmicas, resultando em um líquido polimórfico (Mallamace, 2009), com duas densidades locais heterogêneas: um líquido de baixa densidade, caracterizado por uma rede local de ligações de hidrogênio mais aberta, e um líquido de alta densidade, no qual esta rede não está tetraedricamente coordenada (Huang *et al.*, 2009). A abordagem teórica desenvolvida para explicar este comportamento está baseada na hipótese de um ponto crítico líquido-líquido (Kusalik e Svishchev, 1994; Poole *et al.*, 1992). No outro extremo, ou seja, água em condições supercríticas, evidências experimentais e teóricas sugerem que algum grau da rede de ligações de hidrogênio ainda persiste nesta região (Santos *et al.*, 2004; Skarmoutsos e Guardia, 2010). Análise das propriedades topológicas locais e globais de redes de

ligação de hidrogênio da água próxima das condições supercríticas indicou padrão de pequenos mundos com grande coeficiente de agrupamento e pequenas distâncias químicas (Santos *et al.*, 2004).

1.1.2 Metanol

Devido à sua ampla aplicação como solvente em química orgânica, em bioquímica e biotecnologia, e como protótipo de uma grande classe de moléculas, a obtenção das propriedades estruturais e dinâmicas do metanol é de extrema importância. Modelos estruturais (Yamaguchi *et al.*, 1999; Woods e Wiedemann, 2005B; Adya *et al.*, 2000; Arencibia *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 2003; Kashtanov *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2010; Ludwig, 2005; Woutersena, 2007) baseados no ordenamento de grandes cadeias lineares (até 10 unidades), ou pequenas cadeias lineares (3-4 membros), ou estruturas cíclicas (6-8 anéis), foram utilizadas para interpretar a estrutura do líquido. Evidências experimentais recentes baseadas em espectroscopia de absorção/emissão de raios-X (*X-ray absorption spectroscopy* – XAS e *X-ray emission spectroscopy* - XES) favorecem a predominância de cadeias de ligações de hidrogênio e anéis com iguais abundâncias de seis e/ou oito moléculas (Guo *et al.*, 2003; Kashtanov *et al.*, 2005). Estas técnicas estão sendo recentemente utilizadas na investigação de líquidos, como água e metanol e envolvem a análise de transições eletrônicas entre orbitais do caroço e orbitais de valência. Embora os elétrons de valência estejam delocalizados na fase condensada, o envolvimento de níveis de caroço tornam ambos XAS e XES sondas locais da estrutura eletrônica com especificidade de átomo e sensível ao ambiente químico. Já resultados de espectroscopia Raman são melhores interpretados assumindo-se que a estrutura microscópica do metanol líquido é dominada por cadeias e anéis de 3 a 5 membros (Lin *et al.*, 2010). Simulação de dinâmica molecular Car-Parrinello (Pagliai *et al.*, 2003) mostra a predominância de cadeias com um comprimento médio de aproximadamente 10 unidades de metanol, contudo, foi encontrado um número significativo de moléculas envolvidas em três ligações de hidrogênio, implicando na ocorrência de bifurcações nas cadeias. A complexidade na agregação foi atribuída à interação direcional mais fraca entre os átomos de hidrogênio das metilas e o oxigênio das moléculas vizinhas. Também neste estudo, foi mostrada a dependência do momento dipolar das moléculas

com o número de ligações de hidrogênio, e que, na média, seu valor aumenta em torno de 28% devido à agregação no líquido.

Resumindo, em simulações computacionais a análise de tamanhos e formas de agregados presentes no metanol líquido também foram predominantes, contudo, estes resultados são bastante dependentes do potencial intermolecular adotado para a descrição das interações e do protocolo de simulação com tamanhos médios dos agregados que vão de 4 a 12 (Jorgensen, 1980; Haughney *et al.*, 1987; Svishchev e Kusalik, 1994; Shilov *et al.*, 1999; Tsuchida *et al.*, 1999; Pagliai *et al.*, 2003). Assim, também para este sistema são necessárias extensões e/ou novos modelos e teorias.

1.2 Misturas Binárias de Líquidos

Misturas binárias interagindo via ligações de hidrogênio formam redes complexas e podem apresentar padrões característicos destes tipos de redes. Assim, utilizando o formalismo de redes complexas, decidimos estudar líquidos puros e as misturas aquosas de metanol e *t*-butanol em condições ambiente, e a mistura aquosa de amônia na temperatura de ebulição da amônia ($T_{eb} = -33,35^{\circ}\text{C}$) (Haar e Gallagher, 1978) e em pressão normal, realizadas em vários valores de composição. A seguir estão descritas as principais características e resultados encontrados na literatura para os sistemas aquosos estudados neste trabalho.

1.2.1 Misturas água-metanol

O interesse nas misturas água-metanol, que apresentam muitas aplicações em química, não está apenas na importância de que ambas as moléculas interagem através de ligações de hidrogênio, mas também porque tal sistema pode servir como um modelo para o entendimento de interações (incluindo solvatação) hidrofílicas e hidrofóbicas em sistemas mais complexos tais como biomoléculas em ambientes aquosos (Woods e Wiedemann, 2005A). A relação entre as propriedades termodinâmicas e estruturais destas misturas ainda não está bem estabelecida. Determinações recentes da composição na vizinhança de uma molécula na mistura água-metanol por Shulgin and Ruckenstein

(2008) mostram resultados atípicos para este sistema de acordo com resultados experimentais que combinam espectrometria de massas e difração de raios-X (Takamuku *et al.*, 2000, 2002; Yoshida e Yamaguchi, 2001) que indicam que existe uma mudança estrutural na fração molar de metanol, $\chi_{\text{MeOH}} \approx 0,3$, mesma composição na qual ocorre um mínimo na entalpia de excesso da mistura (o processo de mistura desses líquidos é exotérmico) (Marcus, 1985; Freitas, 1993), ou seja, mesma composição na qual ocorre o maior desvio do comportamento ideal de misturas. Em geral, a mistura de solventes orgânicos com água é normalmente acompanhada por uma diferença de entalpia, indicando que suas propriedades termodinâmicas estão longe da idealidade (Wakisaka *et al.*, 1998). Este desvio é atribuído às interações intermoleculares que, dependendo das forças relativas entre os tipos de pares presentes na mistura (neste caso: água-água, água-metanol e metanol-metanol), levam à formação de misturas mais ideais ou menos ideais. Também dados experimentais mostram haver contração volumétrica associada com este desvio (Marcus, 1985; Freitas, 1993). Medidas de absorção/emissão de raios-X em misturas água-metanol (Guo *et al.*, 2003) diferem de resultados obtidos de difração de nêutrons (Dixit *et al.*, 2002) com relação ou número de cadeias e anéis e também com relação à quantidade de moléculas de água livre, sem ligação de hidrogênio (*free-swimming*).

As estruturas destas misturas foram estudadas experimentalmente principalmente através da análise da formação de agregados. Espectrometria de massas do vapor de misturas água-metanol de composições variadas foram examinadas por Kebarle *et al.* (1967) e Stace e Shukla (1982) sugerindo que o metanol é encontrado preferencialmente em pequenos agregados. Wakisaka *et al.* (1998) utilizando espectrometria de massa mostraram que as moléculas de álcool têm interação substitucional com os agregados de água. Espectrometria de massa e difração de raios-X também sugerem que os agregados com formatos de cadeia presentes nas misturas ricas em metanol dão lugar às estruturas tetraédricas quando se aumenta a concentração de água na mistura no intervalo de fração molar de metanol de 0,7 a 0,3 (Takamuku *et al.*, 2000).

Existem alguns trabalhos de simulações das misturas água-metanol na literatura (Pálinkás e Bakó, 1991; Stouten e Kroon, 1990; Bolis *et al.*, 1982; Jorgensen e Madura, 1983) tratando do comportamento termodinâmico e das forças intermoleculares

presentes nestas misturas. Contudo, a complexidade apresentada por sistemas deste tipo ainda é um obstáculo. Análise da estrutura de microgotas de misturas água-metanol simulados por dinâmica molecular (Brodskaia, 2001) mostra que as moléculas do álcool se concentram mais na superfície, retendo a mesma estrutura do líquido puro, mas com as moléculas de água reorientadas de modo que os átomos de oxigênio façam ligação de hidrogênio com as moléculas de metanol. Dougan *et al.* (2004) mostra que há significativa segregação de água do metanol em todas as concentrações e que os agregados de metanol não formam cadeias de ligação de hidrogênio na mesma extensão que existe no líquido puro.

Dougan *et al.* (2004) também observaram que na região de composição (fração molar, χ) $0,27 < \chi_{\text{MeOH}} < 0,54$ há a percolação simultânea dos agregados de ambos água e metanol (bi-percolação), região que coincide com a concentração na qual muitas propriedades termodinâmicas são extremas (Gibson, 1935; Lama e Lu, 1965; Tomaszkiwicz *et al.*, 1986; Schott, 1965; Derlacki *et al.*, 1985; Soliman e Marschall, 1990), e sugere que a natureza e a extensão do agrupamento nas misturas água-metanol podem oferecer uma explicação estrutural para as anomalias termodinâmicas nestas concentrações. Estudo adicional mostra que os agregados nestas misturas têm dimensão fractal que aumenta com a concentração de água na mistura, característico de objetos 2D, daí a formação de cadeias, folhas e/ou cilindros ou estruturas tridimensionais, esta última forma sendo encontrada apenas na situação de composição mais elevada de água na mistura, a saber, $\chi_{\text{MeOH}} = 0,05$. A topologia dos agregados pequenos (até 20 unidades) mostrou-se independente da concentração com dimensão fractal aproximadamente 1,6, também encontrado em misturas aquosas de THF (Oleinikova *et al.*, 2002). Contudo, Pártay *et al.* (2007) discordam da afirmação de que existe a formação de um agregado infinito nestes sistemas, e propõem a existência de agregados finitos abaixo do limiar de percolação, daí a obtenção de dimensões fractais menores que 2,53 (menor valor possível para que o fractal seja infinito no espaço 3D), frequentemente observados nos experimentos e simulação computacional (Oleinikova *et al.*, 2002; Dougan *et al.*, 2004; Alexandrov *et al.*, 1999; Yoshii *et al.*, 1999). Além disso, estudos de percolação das redes de ligação de hidrogênio nas misturas água-metanol foram realizadas comparando-se a distribuição média do tamanho dos agregados (n) nestas misturas com as de uma rede aleatória cúbica 3D, para a qual

$P(n) = n^{-2,14}$ (Bakó *et al.*, 2008). Como consequência, surgem discrepâncias nas interpretações dos resultados obtidos de simulações bem como dos valores do limiar de percolação. Ainda sobre a teoria de percolação, seria possível a presença de duas redes percoladas apenas se uma delas possuísse escala mesoscópica, e que duas redes 3D infinitas poderiam existir em misturas ternárias, no qual o terceiro componente, por exemplo, um surfactante, estabilizaria a estrutura bicontínua. Assim, a aplicação da teoria de percolação a estes sistemas também leva a resultados e/ou interpretações contraditórias.

1.2.1 Misturas água-*t*-butanol

Os isômeros *t*-butanol e o *n*-butanol possuem estruturas químicas diferentes e também inúmeras propriedades físicas e químicas distintas. O estudo destes casos torna-se mais interessante devido à presença de interações hidrofóbicas mais fortes que no caso água-metanol, e a análise final pode revelar informações relevantes sobre o complexo balanço entre os diferentes tipos de interações presentes nestes sistemas.

O *t*-butanol é a maior molécula de álcool completamente miscível com água. As misturas água-*t*-butanol possuem um comportamento que difere ainda mais do comportamento de misturas ideais se comparada às misturas água-metanol. As interações hidrofóbicas presentes nestas misturas são refletidas pelo significativo aumento da coordenação das moléculas de *t*-butanol por outras moléculas deste álcool em regiões de composição rica em água, caracterizado pela auto-agregação e/ou expulsão de moléculas de água. De fato, foi mostrado por Shulgin e Ruckenstein (2008) que o *t*-butanol está em excesso em torno de uma molécula central de *t*-butanol, enquanto que a água está em excesso em torno de uma molécula de água, ou seja, ambos os componentes exibem tendências de auto-agregação com valores máximos em torno da fração molar de *t*-butanol, $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,15$. Em regiões de composição rica em álcool este excesso torna-se pequeno, indicando a ausência de microheterogeneidades.

O *n*-butanol é imiscível com a água no intervalo de 0,02 a 0,49 de fração molar de *n*-butanol. Simulações de dinâmica molecular utilizando o modelo molecular flexível e reparametrizado proposto por Ferrari *et al.* (2006), fornecem o comportamento correto

para o diagrama de fases e da separação de fase das soluções na região de imiscibilidade. Análise qualitativa da formação de agregados nas misturas binárias formadas por água-(*t* e *n*)-butanol (Ferrari *et al.*, 2006) revelou diferenças significativas, principalmente com relação ao modo de agregação das moléculas de álcool. Para misturas com o *n*-butanol, em regiões de composição ricas em água, observou-se a formação preferencial de dímeros de *n*-butanol, e o aumento da concentração do álcool levou a um aumento do número e do tamanho das cadeias formadas por *n*-butanol e também a formação de alguns poucos anéis. Para misturas água-*t*-butanol em regiões de composição ricas em água, preferencialmente ocorre a formação de dímeros de *t*-butanol e também foi observado que em $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,609$, as moléculas do álcool formam preferencialmente anéis ao invés de cadeias (principal modo de agregação dos sistemas água-*t*-butanol). Também foi registrada a formação de clatratos de *t*-butanol (Prasad *et al.*, 2006; Lara e Desnoyers, 1981) em frações molares muito pequenas deste álcool. Clatratos são formados a partir de uma rede de um tipo de molécula (neste caso a água) que forma uma gaiola que aprisiona ou mantém um segundo tipo de molécula, a molécula hóspede (neste caso o *t*-butanol), através de interações intermoleculares.

1.2.1 Misturas água-amônia

A amônia é um solvente polar prótico muito útil no laboratório e suas interações por ligação de hidrogênio são de importância fundamental para a determinação da estrutura e reatividade de sistemas biológicos. O dímero da amônia possui características bastante diferentes de outros dímeros que interagem via ligação de hidrogênio, sendo estas muito mais fracas que, por exemplo, no dímero da água (Nelson *et al.*, 1987), razão pela qual vários trabalhos não utilizam critérios energéticos na determinação da ligação de hidrogênio entre moléculas de amônia (Gao *et al.*, 1993; Jorgensen e Ibrahim, 1980; Boese *et al.*, 2003). De fato, critérios bem menos restritivos são utilizados para este sistema. Outra característica importante observada na amônia é sua maior tendência em aceitar um próton através de uma ligação de hidrogênio, mesmo com doadores de prótons muito fracos, e pequena propensão a doar ligações de hidrogênio (Nelson *et al.*, 1987). Esta característica é um reflexo direto da alta basicidade da amônia ($pK_b(\text{NH}_3) = 4,75 \times pK_b(\text{H}_2\text{O}) = 7,0$ (Lide, 2001)).

Existem diversos estudos experimentais e teóricos na literatura que buscaram determinar a geometria dos dímeros da amônia em suas diversas fases, mais ainda há controvérsias. Durante muito tempo pensou-se que o dímero em fase gasosa apresentasse uma ligação de hidrogênio que fosse essencialmente linear (figuras 1.3a e 1.3b) ou quase-linear (figuras 1.3c e 1.3d) (Latajka e Scheiner, 1984; Frisch *et al.*, 1986; Liu *et al.*, 1986), similar ao do dímero da água que tem o ângulo H–O⋯O de apenas 5,5° (Kopler *et al.*, 2000). Entretanto, existem trabalhos que sugerem que o dímero da amônia é significativamente não-linear, com a possibilidade de formação de dois contatos de ligação de hidrogênio equivalentes (estrutura cíclica, figura 1.3e) (Hirao *et al.*, 1984; Sagarik *et al.*, 1986; Latajka e Scheiner, 1986).

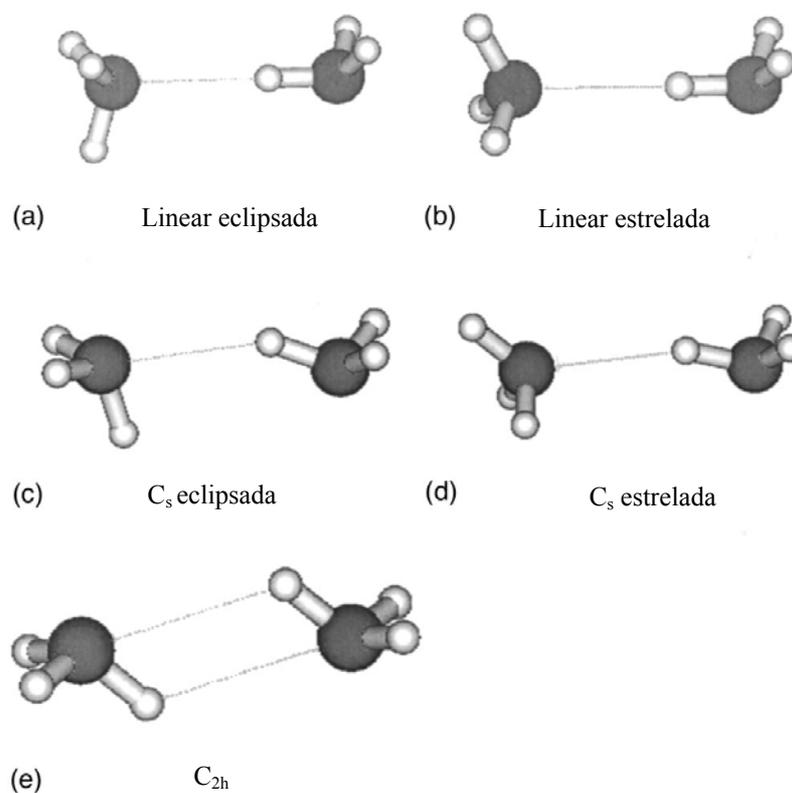


Figura 1.3: Estruturas mais prováveis para o dímero da amônia. Adaptado da referência Boese *et al.* (2003).

A controvérsia com relação à geometria do dímero permaneceu até a década de 90, quando técnicas experimentais avançadas e cálculos computacionais mais precisos chegaram ao consenso de que o dímero em fase gasosa é um complexo molecular fluxional, com uma estrutura de equilíbrio na qual a ligação de hidrogênio é não-linear e

existe pequena diferença em energia entre esta estrutura e a estrutura cíclica. Contudo, vários métodos teóricos e experimentais não encontraram concordância nos valores do ângulo da ligação de hidrogênio (foram encontradas variações de até 30°) e também no valor da diferença de energia entre estas estruturas (Olthof *et al.*, 1994A e B; Lee e Park, 2000; Stalring *et al.*, 2002).

Com relação ao estado líquido, estudos de difração de raios-X e de nêutrons mostraram que existe certo grau de ligações de hidrogênio na amônia líquida, mas não uma rede de ligações de hidrogênio estendida como se pensava anteriormente, e que estas interações são muito mais fracas que na água líquida, sem a presença clara de um pico característico destas interações nas funções de correlação de pares N–H e H–H, diferentemente do caso da água. Os valores de conectividade média estão entre 1 e 2 ligações por molécula, 1,8 e 1,5 obtidos para os modelos S-12-6-3-1 e 12-6-3-1, através da integração das distribuições de energia até os limites de -2,0 e -1,6 kcal/mol, respectivamente, que concordam com os valores obtidos das funções de distribuição radial N–H (Jorgensen e Ibrahim, 1980).

Ainda não está claro se a distorção observada para o dímero em fase gasosa permanece nas fases líquidas e sólidas. Todos os potenciais de pares construídos para a descrição das interações da amônia em fase condensada produzem uma ligação de hidrogênio quasi-linear para o dímero. Um estudo de dinâmica molecular *ab initio* Car-Parrinello (Boese *et al.*, 2003) mostrou que a geometria da ligação de hidrogênio é linear em fase líquida, e que há pequena possibilidade de formação de ligações de hidrogênio multifurcadas, diferentemente da geometria encontrada em fase gasosa. Entretanto, a primeira camada de solvatação é dominada mais por efeitos estéricos de empacotamento do que por ligações de hidrogênio direcionais, já que o número médio de ligações de hidrogênio por molécula está em torno de 1-2 e a primeira camada de solvatação contém cerca de 13 moléculas. Estudos utilizando métodos QM/MM (HF/MM e B3LYP/MM) que fornecem resultados em melhor concordância com dados experimentais também sugerem tal comportamento (Steiner, 2002).

1.3 Íons em Solução

O efeito que íons em soluções aquosas causam na rede de ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas de água também foi abordado, com o objetivo de auxiliar na resolução de antigos problemas, como a explicação da série de Hofmeister (1888) (figura 1.4). Esta série ordena a capacidade de cátions e ânions em precipitar proteínas, por exemplo, SO_4^{2-} e F^- precipitam proteínas enquanto SCN^- e I^- não têm essa habilidade.

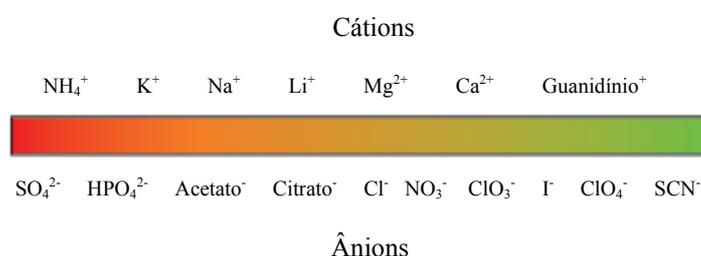


Figura 1.4: Série de Hofmeister adaptada da referência Wilson, 2007. Os íons localizados mais à direita da série têm maior capacidade de produzirem soluções que precipitam proteínas.

Existe uma série de trabalhos publicados (Wilson, 2007), principalmente experimentais, sobre o efeito dos íons em solução. Originalmente, pensou-se que a influência do íon nas propriedades macroscópicas era causada pelo seu efeito de formação/quebra da estrutura da água. Neste contexto, íons dissolvidos em água afetavam diferentemente a estrutura da rede de ligações de hidrogênio da água. Este conceito, que foi amplamente aceito durante o último século e ainda hoje é utilizado, considera que alguns íons são formadores da estrutura (*structure makers*), aumentando o número de ligações de hidrogênio, e conseqüentemente fortalecendo a rede na região em torno destes íons. Outros íons seriam classificados como rompedores da estrutura (*structure breakers*), enfraquecendo a rede devido à sua presença. Estes fatores foram considerados determinantes na solubilidade de proteínas em soluções iônicas (Hofmeister, 1888). Contudo, estes conceitos estavam baseados apenas nas propriedades macroscópicas, como por exemplo, viscosidade e entropia de solvatação. Medidas

recentes com experimentos resolvidos no tempo e estudos termodinâmicos demonstraram que a estrutura da água não é central na determinação do efeito de Hofmeister. Leberman e Soper (1995) mostraram que a presença de íons em soluções aquosas tem efeitos similares ao aumento da temperatura ou da pressão. Outras metodologias indicam que íons causam mudanças desprezíveis à estrutura da água, não sendo observada nenhuma influência relevante dos íons além da primeira ou segunda camada de solvatação (Zhang e Cremer, 2006; Chandrasekhar *et al.*, 1984; Zhu e Robinson, 1992; White *et al.*, 2000; Lightstone *et al.*, 2001). Além disso, Zhang e Cremer (2006) afirmaram que o fenômeno de Hofmeister deve ser entendido em termos da interação direta entre os íons e as macromoléculas e entre os íons e as moléculas de água na primeira camada de solvatação da macromolécula.

Medidas recentes do tempo de correlação orientacional de moléculas de água em soluções de $Mg(ClO_4)_2$, $NaClO_4$, e Na_2SO_4 por meio de espectroscopia de femtossegundos pulsada (Omta *et al.*, 2003) não observou influência na dinâmica rotacional das moléculas de água fora da primeira camada de solvatação dos íons, mostrando que a presença dos íons não leva ao enriquecimento ou quebra da rede de ligações de hidrogênio na água líquida. Entretanto, outras técnicas (Yamaguchi *et al.*, 1982, 1997; Kameda *et al.*, 1993) como difração de nêutrons e de raios-X, não puderam distinguir os efeitos dos íons na estrutura da água, a não ser na estrutura local (primeiras camadas de hidratação) e RMN quando aplicado à soluções iônicas não consegue distinguir as moléculas de água da camada de solvatação dos íons, das camadas mais externas. (Ohtaki e Radnai, 1993).

Algumas simulações computacionais forneceram resultados que corroboravam com o conceito existente de formadores e de rompedores da rede de ligações de hidrogênio da água (Chandrasekhar e Jorgensen, 1982; Obst e Bradaczek, 1996; Tongraar *et al.*, 1998), mas outras simulações não os confirmaram (Chandrasekhar *et al.*, 1984; Zhu e Robinson, 1992; White *et al.*, 2000; Lightstone *et al.*, 2001). Os efeitos de longo alcance dos íons nas simulações foram apontados como responsáveis pelos resultados inconclusivos (Omta *et al.*, 2003).

Assim, espera-se que a aplicação da metodologia de redes complexas aplicada às soluções aquosas possa auxiliar na determinação dos efeitos de íons na rede de ligações de hidrogênio.

1.4 Simulações de Monte Carlo com Energias Estocásticas

O método de Monte Carlo foi o método utilizado extensivamente neste trabalho para a obtenção das redes de ligações de hidrogênio e propriedades termodinâmicas e, por isso, propomos uma modificação neste método para simulações na qual a energia de cada configuração é obtida de forma estocástica. Neste método, as configurações do sistema que farão parte da amostragem são escolhidas de modo estocástico, de acordo com um peso estatístico proporcional à distribuição de equilíbrio termodinâmico do sistema: a distribuição de Boltzmann. Portanto, o algoritmo da trajetória aleatória utilizado no método de Monte Carlo usa apenas a diferença de energia entre o estado atual do sistema $\{s\}$ e o novo estado gerado $\{s'\}$ para aceitar ou rejeitar movimentos. Para a maioria das aplicações aos líquidos e soluções, o potencial de interação é descrito por funções analíticas para o cálculo das energias. Estas funções analíticas são ajustadas para reproduzir resultados experimentais e/ou de química quântica *ab initio* (Bukowski *et al.*, 2007). No caso de se ajustar aos dados quânticos, existem erros associados com o ajuste que podem ser quantificados, por exemplo, pela variância (s^2). Erros também podem surgir quando se utiliza um método quântico aproximado para o cálculo da energia de interação. Por exemplo, métodos semi-empíricos têm sido reparametrizados para reproduzirem superfícies de energia potencial obtidas com métodos *ab initio* correlacionados para uma reação específica e, então, aplicados ao estudo da dinâmica de reação. Similarmente, métodos semi-empíricos ou métodos *ab initio* de baixo custo computacional podem ser utilizados para calcular energias de interação cujos erros e variâncias podem ser determinadas comparando-se com resultados mais precisos ou exatos. Também redes neurais artificiais (ANNs) podem ser treinadas para reproduzirem as energias de interação de cálculos *ab initio* (Santos, 2004). Assim, os resultados obtidos com essas ANNs possuem incertezas, mas com uma variância e distribuição de erros conhecidas.

De fato, métodos para trajetórias aleatórias com incertezas na energia têm sido propostos. Um deles é o método de Monte Carlo com penalidade (MC- σ) (Ceperley e Dewing, 1999), que introduz uma penalidade na função probabilidade de aceitação dos movimentos devido à incerteza na energia ou na diferença de energia. Entretanto, este método ainda não foi testado em sistemas reais como líquidos e soluções. Outro

método, introduzido por Ball *et al.* (2003), é utilizado para simular sistemas em equilíbrio térmico quando suas energias não podem ser calculadas exatamente e também não se conhece a distribuição de erros, sendo restrito apenas a erros distribuídos simetricamente. Estes métodos serão discutidos no capítulo 2.

Outro aspecto relevante é o cálculo de propriedades termodinâmicas com potenciais aproximados que mapeiam os resultados obtidos por simulações de Monte Carlo ao potencial exato, tendo em vista que se pode obter muito mais facilmente potenciais aproximados com erros conhecidos através de ajustes aos resultados exatos.

1.5 Objetivos e Estratégias

O objetivo geral deste trabalho consiste em utilizar o formalismo de redes complexas baseado na mecânica estatística no estudo da topologia e estatística de ilhas de sistemas moleculares que interagem por ligação de hidrogênio e, assim, verificar sua utilidade para determinação de propriedades topológicas relevantes destes líquidos e posterior estabelecimento de uma ferramenta robusta para análise de líquidos que apresentam interações de ligações de hidrogênio dominantes. Assim, os objetivos específicos são destacados a seguir:

- i) Estudar sistemas modelos com interações por ligação de hidrogênio com intensidades variáveis, além da influência do potencial e dos critérios adotados para a definição da ligação de hidrogênio nas propriedades topológicas e estatística de ilhas, para verificar a robustez da metodologia proposta.
- ii) Aplicar o formalismo de redes complexas para determinar as propriedades topológicas e estatística de ilhas de líquidos puros, de misturas binárias e de soluções iônicas. Especialmente, investigar as características das redes de ligação de hidrogênio e determinar se existe percolação e/ou padrões de pequenos mundos com o intuito de relacionar as transições de fase termodinâmica e topológica em tais sistemas.

Com relação às simulações Monte Carlo com energias estocásticas, o objetivo foi testar o método MC- σ proposto por Ceperley e Dewing (1999), que introduz uma penalidade no cálculo da diferença de energia causando uma redução na probabilidade de aceitação dos movimentos na amostragem aleatória do algoritmo de Metropolis

devido à incerteza na energia ou na diferença de energia, para líquidos e soluções. Assim, espera-se verificar a robustez do método MC- σ para simulações de líquidos e misturas com relação aos níveis de ruído, bem como com a simetria da distribuição dos erros na estimativa das energias intermoleculares. Para isto, devemos aplicar o método MC- σ às simulações de água e misturas água-metanol em um ensemble com energias de interação calculadas com potenciais analíticos com e sem ruído. Descreveremos as modificações realizadas no programa DIADORIM (Freitas, 2009), que utiliza o método MCM. Inicialmente será testado o ruído normal com variâncias (σ) entre 0,001 e 0,1 kcal/mol. Posteriormente outros tipos de ruídos serão testados no mesmo intervalo de variância, como o ruído branco, o erro linear tipo ruído e o ruído assimétrico.

No capítulo 2 o método de Monte Carlo está descrito incluindo suas aplicações para o cálculo de propriedades de líquidos e soluções. Também neste capítulo estão apresentados os métodos utilizados para o tratamento das interações de curto e longo alcance, a determinação das propriedades termodinâmicas e estruturais, e também os modelos de potencial utilizados para a água, o metanol, o (*t*- e *n*-)butanol, a amônia, os íons halogenetos e amônio, e misturas.

O capítulo 3 contém os fundamentos do formalismo de redes complexas e as metodologias para a obtenção de propriedades topológicas e estatística de ilhas.

No capítulo 4 estão descritos os procedimentos computacionais adotados para as simulações e análises realizadas neste trabalho.

No capítulo 5 estão apresentados os resultados das propriedades termodinâmicas, da análise topológica e estatística de ilhas dos sistemas modelos, água e metanol líquidos com intensidade variável das ligações de hidrogênio, e no capítulo 6 os resultados para os líquidos puros, misturas binárias e soluções iônicas.

No capítulo 7 estão apresentados os resultados obtidos com o método MC- σ em um ensemble *NVT* para a água com energias de interação calculadas com potenciais analíticos com e sem ruído.

Finalmente, no capítulo 8 estão apresentadas as principais conclusões e perspectivas.

2

O Método de Monte Carlo

Neste capítulo serão abordados: o método de Monte Carlo Metropolis (MCM) e sua aplicação à simulação de líquidos, o método de Monte Carlo com penalidade proposto por Ceperley e Dewing (1999), os métodos para o cálculo dos potenciais de interação intermolecular de curto e longo alcance, a metodologia para se calcular as propriedades termodinâmicas e estruturais e os modelos de potenciais utilizados para todos sistemas estudados neste trabalho.

2.1 Métodos de Simulação Computacional de Líquidos

Em décadas recentes, o desenvolvimento de novas técnicas computacionais e experimentais permitiu uma nova abordagem qualitativa e quantitativa para o estudo de líquidos. Historicamente, podemos relacionar o início dessa nova etapa com publicações

dos trabalhos pioneiros que introduziram os métodos de Monte Carlo (Metropolis *et al.*, 1953) e de dinâmica molecular (Alder e Wainwright, 1957, 1959). Essas técnicas computacionais têm sido amplamente utilizadas na a investigação de líquidos moleculares complexos. Estes métodos fornecem informações termodinâmicas, estruturais e dinâmicas (no caso de dinâmica molecular) de líquidos, a partir de modelos moleculares de suas interações.

Em ambos os casos, cria-se uma caixa de simulação contendo entre 10^2 e 10^4 moléculas, geralmente cúbica, e se utiliza condições periódicas para remover os efeitos de superfície. O tamanho do sistema é, em geral, limitado, principalmente pelos recursos computacionais disponíveis. A energia do sistema (intramolecular e intermolecular) é, em geral, calculada a partir de funções de potencial ou definidos pelos chamados campos de força. Em simulações com o método de Monte Carlo (MC), o modelo do potencial de interação com geometrias rígidas, em geral, inclui somente contribuições intermoleculares, visto que muitas das propriedades de interesse sofrem poucos efeitos dos graus de liberdade intramoleculares. O sucesso desses métodos reside, principalmente, na qualidade dos modelos de potencial empregados, sem comprometer a viabilidade computacional dos cálculos.

Os métodos de dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC) diferenciam-se pela forma de exploração do espaço de fase, contudo, devem tender aos mesmos resultados quando o tempo de simulação MD for muito longo e o número de configurações MC muito grande e um número suficientemente grande de estados forem sondados. A escolha de uma ou outra metodologia depende das propriedades de interesse e do sistema a ser simulado. Por exemplo, quando se deseja calcular propriedades dependentes do tempo, como, por exemplo, coeficientes de transporte, opta-se pelo método MD. Para investigar sistemas em equilíbrio, com pressão e temperatura bem definidas, opta-se pelo método MC.

No ensemble *NPT*, adotado nas simulações deste trabalho, o número de moléculas (N), a temperatura (T) e a pressão (P) são mantidas fixas, enquanto se permite variar o volume da caixa de simulação. Este ensemble é particularmente apropriado para simulação de líquidos, visto que os dados experimentais são frequentemente obtidos em pressão e temperatura constantes. O método de Monte Carlo foi adotado neste trabalho

e, portanto, será detalhado a seguir (Tomé e Oliveira, 2001, Barlette e Freitas, 1999, Frenkel e Smit, 1996 e Leach, 1996; Freitas *et al.*, 2007).

2.2 O Método de Monte Carlo

De acordo com a mecânica estatística, as propriedades de um sistema em equilíbrio termodinâmico são obtidas a partir de uma distribuição de probabilidade $P(s)$, conhecida *a priori*, definida para os possíveis estados (microscópicos) s do sistema. Seja $f(s)$ uma propriedade do sistema, a média $\langle f \rangle$ é dada por

$$\langle f \rangle = \sum_s f(s)P(s), \quad 2.2.1$$

em que

$$P(s) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta H(s)\} \quad 2.2.2$$

A função de partição Z é dada por

$$Z = \sum_s \exp\{-\beta H(s)\}. \quad 2.2.3$$

com $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, e $H(s)$ a Hamiltoniana (energia) do sistema no estado s .

O método de Monte Carlo fornece uma estimativa para a média $\langle f \rangle$ e consiste em gerar certo número M de estados de equilíbrio de acordo com a probabilidade $P(s)$. Então, a média aritmética

$$\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(s_i) \quad 2.2.4$$

será uma estimativa para $\langle f \rangle$ em que s_1, s_2, \dots, s_M são os estados gerados. A estimativa será tanto melhor quanto maior for o valor de M . Logo, devemos resolver o problema de gerar estados com a probabilidade desejada $P(s)$. A solução se encontra na construção de um processo Markoviano (escolher seqüência de configurações independentes que constituem uma cadeia de Markov) cuja probabilidade estacionária seja $P(s)$. Isto é, devemos construir uma matriz estocástica $T(s, s')$ tal que

$$\sum_{s'} T(s, s') P(s') = P(s). \quad 2.2.5$$

Entende-se por processo Markoviano aquele em que a probabilidade condicional de uma variável aleatória que depende de um parâmetro t , tenha um determinado valor x_t depende somente do seu valor x_{t-1} . Se t for tempo esta variável recebe o nome de variável estocástica. Um processo estocástico fica completamente definido até o instante l pela distribuição de probabilidade conjunta

$$P_l(n_0, n_1, n_2, \dots, n_l) \quad 2.2.6$$

de que x_t tenha o valor n_0 em $t = 0$, o valor n_1 em $t = 1, \dots$, e o valor n_l em $t = l$.

Se a probabilidade condicional

$$P_{l+1}(n_{l+1} | n_0, n_1, n_2, \dots, n_l) \quad 2.2.7$$

de que a variável estocástica x_t tenha o valor n_{l+1} em $t = l + 1$, dado que ela teve o valor n_0 em $t = 0$, o valor n_1 em $t = 1, \dots$, e o valor n_l em $t = l$, for igual à probabilidade condicional

$$P_{l+1}(n_{l+1} | n_l) \quad 2.2.8$$

de que a variável estocástica x_t tenha o valor n_{l+1} em $t = l + 1$, dado que ela teve o valor n_l em $t = l$, então o processo estocástico é um processo Markoviano.

A partir da definição de probabilidade condicional pode-se obter a probabilidade conjunta,

$$P_l(n_0, n_1, n_2, \dots, n_l) = P_l(n_l | n_{l-1}) \dots P_2(n_2 | n_1) P_1(n_1 | n_0) P_0(n_0) \quad 2.2.9$$

Vemos, portanto, que o processo Markoviano fica completamente definido pelas propriedades condicionais dadas por $P_{l+1}(n_{l+1} | n_l)$ e pela probabilidade inicial $P_0(n_0)$. Definindo agora a probabilidade $P_l(n_l)$ de que a variável x_t tenha o valor n_l em $t = l$ independentemente de quais valores ela teve nos instantes anteriores

$$P_l(n_l) = \sum P_l(n_0, n_1, n_2, \dots, n_l) \quad 2.2.10$$

com a soma se estendendo sobre n_0, n_1, \dots, n_{l-1} , mas não sobre n_l , podemos usar a equação (2.2.9) para obter a seguinte equação de recorrência:

$$P_l(n_l) = \sum_{n_{l-1}} P_l(n_l | n_{l-1}) P_{l-1}(n_{l-1}) \quad 2.2.11$$

Portanto, dado $P_0(n_0)$, podemos obter $P_l(n_l)$ em qualquer instante.

A probabilidade condicional $P_{l+1}(n_{l+1} | n_l)$ é interpretada como a probabilidade de transição do estado n_l para o estado n_{l+1} . Em princípio, ela pode depender do instante considerado. Isto é, dado dois estados, a probabilidade de transição entre eles poderia ser diferente para cada instante de tempo. Entretanto, consideraremos somente processos Markovianos cujas probabilidades de transição não variam no tempo. Nesse caso, escrevemos,

$$P_{l+1}(n_{l+1} | n_l) = T(n_{l+1} | n_l) \quad 2.2.12$$

de modo que a equação (2.2.11) se torna, de forma simplificada,

$$P_l(n) = \sum_m T(n, m) P_{l-1}(m) \quad 2.2.13$$

em que $T(n, m)$ pode ser interpretada como o elemento de uma matriz T e deve possuir as seguintes propriedades:

$$T(n, m) \geq 0, \quad 2.2.14$$

pois $T(n, m)$ é uma probabilidade (condicional) e

$$\sum_n T(n, m) = 1, \quad 2.2.15$$

pois ela deve estar normalizada. Ou seja, os elementos da matriz T não podem ser negativos e a soma dos elementos de uma coluna qualquer deve ser igual à unidade. Note que a somatória é feita sobre a primeira variável, que denota o índice de linha da matriz. Qualquer matriz quadrada que possua essas duas propriedades é chamada de matriz estocástica.

Se definirmos a matriz P_l como a matriz coluna cujos elementos são $P_l(n)$, então a equação (2.2.11) pode ser escrita na forma de um produto de matrizes, isto é,

$$P_l = T P_{l-1} \quad 2.2.16$$

Dessa forma, dada a matriz coluna inicial P_0 , obtemos P_l através de

$$P_l = T^l P_0 \quad 2.2.17$$

e o problema de determinar $P_l(n)$ se reduz ao cálculo da l -ésima potência da matriz estocástica T . O elemento de matriz $T^l(n, m)$ é interpretado como a probabilidade de transição do estado m para o estado n em l passos, ou seja, é a probabilidade de a variável x_t tenha o valor n num certo instante t dado que ela teve o valor m em um instante anterior $t - l$.

O problema fundamental dos processos Markovianos é determinar quais são as propriedades da matriz estocástica T para que no limite,

$$\lim_{l \rightarrow \infty} P_l = P, \quad 2.2.18$$

P seja a solução estacionária, isto é, satisfaz a equação

$$TP = P \quad 2.2.19$$

ou

$$P(n) = \sum_m T(n, m)P(m). \quad 2.2.20$$

Obter uma matriz T que satisfaça a equação 2.2.20 é difícil, porém é possível impor uma condição muito mais restritiva, que é o balanceamento, descrito por

$$\sum_m \{T(n, m)P(m) - T(m, n)P(n)\} = 0, \quad 2.2.21$$

que satisfaz a equação 2.2.20, pois $\sum_n T(n, m) = 1$. Portanto, cada parcela da somatória se anula, então a solução estacionária satisfaz o balanceamento detalhado ou a condição de reversibilidade microscópica. Nesse caso, dizemos que $P(n)$ é a probabilidade de equilíbrio termodinâmico. Entretanto, a reversibilidade microscópica é uma propriedade da matriz estocástica e, portanto, do processo estocástico que estamos considerando. Alguns processos estocásticos possuem reversibilidade microscópica, outros não.

A maneira mais utilizada para construir a matriz estocástica é fazer uso da condição do balanceamento detalhado, isto é, construirmos $T(s', s)$ tal que

$$T(s, s')P(s') = T(s', s)P(s). \quad 2.2.22$$

A equação (2.2.5) fica automaticamente satisfeita desde que

$$\sum_{s'} T(s', s) = 1. \quad 2.2.23$$

Portanto, o problema de gerar estados com a probabilidade desejada $P(s)$, construindo uma matriz estocástica $T(s, s')$ que satisfaça a equação (2.2.5), como no caso de simulações, é o inverso do que se apresenta normalmente em processos Markovianos. Em geral, a matriz T é dada e desejamos determinar P . Em simulações deste tipo, P é dado e desejamos obter T . Em geral, podemos ter mais de uma solução para esse último problema, o que é muito conveniente do ponto de vista computacional.

2.2.1 O Método de Monte Carlo com Algoritmo de Metropolis (MCM)

Um dos algoritmos mais utilizados para construir a matriz estocástica é o denominado de algoritmo de Metropolis. Para cada estado s definimos um conjunto $V(s)$ de estados vizinhos a s e adotamos $T(s', s) = 0$ para o caso em que s' não pertença a essa vizinhança. Isto significa que a transição de s para estados fora de sua vizinhança é proibida. É importante escolher as vizinhanças dos diversos estados de modo que se um dado estado s' não pertence à vizinhança de um outro estado s , então s não pertence à vizinhança de s' . Por simplicidade, todas as vizinhanças são escolhidas com o mesmo número de estados que denotamos por N .

Para um estado s' que pertença à vizinhança de s , a matriz estocástica é definida por

$$T(s', s) = \frac{1}{N} \exp\{-\beta[H(s') - H(s)]\}, \text{ se } H(s') > H(s), \quad 2.2.24$$

e

$$T(s', s) = \frac{1}{N}, \text{ se } H(s') \leq H(s), \quad 2.2.25$$

desde que s' seja distinto de s . O fator $1/N$ é devido à escolha de sortear uma molécula por vez no algoritmo. O elemento diagonal é dado por

$$T(s, s) = 1 - \sum_{s' (\neq s)} T(s', s). \quad 2.2.26$$

Para mostrar que a condição de balanceamento detalhado (2.2.22) é satisfeita, considere dois estados s_1 e s_2 tais que $H(s_1) > H(s_2)$. Nesse caso, de acordo com as equações (2.2.24) e (2.2.25), temos:

$$T(s_1, s_2) = \frac{1}{N} \exp\{-\beta[H(s_1) - H(s_2)]\} \text{ e } T(s_2, s_1) = \frac{1}{N}. \quad 2.2.27$$

Por outro lado,

$$P(s_1) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta H(s_1)\} \text{ e } P(s_2) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta H(s_2)\}. \quad 2.2.28$$

em que Z é função de partição. Substituindo esses resultados em (2.2.22), vemos que a condição de balanceamento detalhado é satisfeita. É importante notar que na construção de $T(s', s)$ não necessitamos de Z , mas tão somente da diferença entre $H(s')$ e $H(s)$.

Se as vizinhanças forem escolhidas de forma que qualquer estado pode ser alcançado a partir de qualquer outro, garantimos que a matriz estocástica será regular e, portanto, para l suficientemente grande, o estado s_l será escolhido com a probabilidade de equilíbrio $P(s_l)$.

Computacionalmente, começamos por um estado qualquer s_0 . A partir dele, geramos uma seqüência de estados, s_1, s_2, s_3, \dots da seguinte forma. Suponha que no l -ésimo instante o estado seja s_l . No instante seguinte escolhemos aleatoriamente um estado da vizinhança de s_l . Suponha que o estado escolhido seja s_m . Calculamos então a diferença de energia entre os estados s_l e s_m , $\Delta H = H(s_m) - H(s_l)$.

- a) Se $\Delta H \leq 0$, então o novo estado será de fato s_m , isto é, $s_{l+1} = s_m$.
- b) Se $\Delta H > 0$, calculamos $p = \exp\{-\beta \Delta H\}$ e geramos um número aleatório ξ uniformemente distribuído no intervalo $[0, 1]$. Se $\xi \leq p$ então $s_{l+1} = s_m$, caso contrário $s_{l+1} = s_l$, isto é, o estado não se altera.

Após descartar os primeiros D estados necessários para o sistema atingir o equilíbrio, podemos usar os M estados seguintes para estimar a média $\langle f \rangle$ de qualquer função de estado por

$$\langle f \rangle = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M f(s_{l+D}). \quad 2.2.29$$

2.3 Método de Monte Carlo aplicado a Líquidos

Através da função de partição têm-se relações entre as propriedades termodinâmicas e os níveis de energias de uma molécula. Métodos de estrutura eletrônica permitem a obtenção da função de partição para gases ideais, através da determinação de seus níveis de energia utilizando, em geral, aproximações de oscilador harmônico e do rotor rígido. Para sistemas em que as moléculas interagem, em geral, as propriedades de interesse são determinadas pelas interações intermoleculares e um tratamento clássico é, em muitos casos, adequado. Nessa aproximação, a energia do sistema é representada pela Hamiltoniana, H , que depende das posições e dos momentos das partículas do sistema. A função de partição é, então, transformada de uma soma sobre os níveis de energia para uma integral multidimensional sobre as posições e momentos das partículas, ou seja, (McQuarrie, 1976)

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \int dp^N dr^N \exp \left[-\frac{H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T} \right] \quad 2.3.1$$

em que o fator $N!$ leva em conta a indistinguibilidade das partículas, $H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ é a Hamiltoniana que corresponde à energia total do sistema, $\mathbf{p}^N \equiv \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$ e $\mathbf{r}^N \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$, N é o número total de partículas, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. A Hamiltoniana pode ser escrita como a soma das energias cinética e potencial do sistema, $U(\mathbf{r}^N)$,

$$H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N). \quad 2.3.2$$

As integrais na função de partição podem ser separadas em integrais sobre as posições e sobre os momentos:

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N \exp\left[-\frac{|\mathbf{p}|^2}{2mk_B T}\right] \int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right] \quad 2.3.3$$

Esta separação é possível apenas se a função energia potencial, $U(\mathbf{r}^N)$, não for dependente das velocidades, condição satisfeita por quase todas as funções potencial normalmente utilizadas. A integral sobre os momentos pode agora ser calculada analiticamente, resultando em:

$$\int d\mathbf{p}^N \exp\left[-\frac{|\mathbf{p}|^2}{2mk_B T}\right] = (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}} \quad 2.3.4$$

A função de partição pode, assim, ser escrita como

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} Q_{NVT} \quad 2.3.5$$

em que a integral sobre as posições,

$$Q_{NVT} = \int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right] \quad 2.3.6$$

é frequentemente chamada de integral configuracional.

Em um gás ideal não existem interações entre as partículas e, então, a função energia potencial, $U(\mathbf{r}^N)$, é igual a zero. Logo, a integral configuracional é igual a V^N ,

em que V é o volume. Isto leva ao seguinte resultado, para a função de partição canônica de um gás ideal:

$$Z_{NVT}^{ideal} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad 2.3.7$$

Da discussão acima, pode-se concluir que a função de partição para um sistema real tem uma contribuição devido ao comportamento de gás ideal (os momentos) e uma contribuição devido às interações entre as partículas. Quaisquer desvios do comportamento do gás ideal são devidos às interações dentro do sistema. Isto nos habilita a escrever a função de partição como:

$$Z_{NVT} = Z_{NVT}^{ideal} Z_{NVT}^{ex} \quad 2.3.8$$

A parte em excesso (ex) da função de partição é dada por:

$$Z_{NVT}^{ex} = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right] \quad 2.3.9$$

Uma consequência de escrever a função de partição como o produto das funções de partição de um excesso (interações) e de um gás ideal, é a correspondente separabilidade das propriedades termodinâmicas. Por exemplo, a energia de Helmholtz está relacionada à função de partição canônica por:

$$F = -k_B T \ln Z_{NVT} \quad 2.3.10$$

Escrevendo a função de partição como um produto, equação 2.3.8, implica em

$$F = F^{ideal} + F^{ex}, \quad 2.3.11$$

em que a contribuição de gás ideal pode ser determinada analiticamente por integração sobre os momentos.

A conclusão importante é que todos os desvios do comportamento de gás ideal são devidos à presença de interações entre as partículas no sistema. Se a função potencial utilizada for independente dos momentos, uma simulação Monte Carlo pode ser feita para calcular as contribuições do excesso que dão origem aos desvios do comportamento ideal.

Tendo estabelecido que se possa explorar o espaço de fase configuracional e obter as propriedades termodinâmicas, vamos considerar como se pode alcançar isto na prática. A média sobre o ensemble (NVT) de uma dada propriedade A é uma média no espaço de fase configuracional de $3N$ dimensões,

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]} \quad 2.3.12$$

em que $\beta = 1/k_B T$.

Para o ensemble NPT esta média torna-se

$$\langle A \rangle = \frac{\int dV d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N, V) \exp[\beta(-U(\mathbf{r}^N) + pV)]}{\int dV d\mathbf{r}^N \exp[\beta(-U(\mathbf{r}^N) + pV)]} \quad 2.3.13$$

em que a integral adicional é sobre o volume do sistema. Esta equação contém o peso de Boltzmann modificado, $\exp[\beta(-U(\mathbf{r}^N) + pV)]$, e um espaço de integração de $(3N + 1)$ dimensões, que inclui o volume como variável adicional. O denominador de 2.3.13 é a função de partição configuracional Q_{NPT} no ensemble NPT . As propriedades obtidas desta forma, portanto, aparecem como média sobre algum espaço de fase.

Por exemplo, a energia potencial média pode, pelo menos em princípio, ser determinada pelo cálculo da integral:

$$\langle U(\mathbf{r}^N) \rangle = \int d\mathbf{r}^N U(\mathbf{r}^N) \rho(\mathbf{r}^N) \quad 2.3.14$$

em que $\rho(\mathbf{r}^N)$ é a probabilidade de obter a configuração \mathbf{r}^N , isto é,

$$\rho(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{Z} \quad 2.3.15$$

As configurações espaciais que farão parte da amostragem são obtidas através de um gerador de números aleatórios utilizado para modificar as coordenadas espaciais das partículas que compõem o sistema. Estas configurações são escolhidas de modo probabilístico, de acordo com um peso estatístico proporcional à distribuição de equilíbrio termodinâmico do sistema, a distribuição de Boltzmann, portanto, ao processo de geração de configurações não está associada uma lei dinâmica de evolução temporal. A cinética de que trata o método de MC é uma cinética estocástica, em que configurações sucessivas, ou passos MC, não são, necessariamente, temporalmente consecutivas.

Como existem muitas configurações que não têm energia muito próxima à energia média de equilíbrio termodinâmico, estas configurações têm uma contribuição desprezível para o cálculo dos valores médios. Portanto, é necessário o uso de um algoritmo que amostrasse configurações com significativa contribuição para o cálculo dos valores médios, acelerando a convergência. O algoritmo de amostragem por importância (*importance sampling*) foi introduzido em 1953 por Metropolis *et al.*, juntamente com condições periódicas ao método. Com este algoritmo, as médias são calculadas sobre o espaço configuracional amostrado, constituído de um número suficientemente grande de configurações espaciais, e escolhidas de acordo com os pesos estatísticos de Boltzmann. Na próxima seção, o método para o cálculo de médias de propriedades utilizando este algoritmo será detalhado.

2.3.1 Método de Monte Carlo com Algoritmo de Metropolis (MCM)

Com as condições periódicas, a amostra macroscópica, nesse caso o líquido a ser modelado, é considerada como infinitas réplicas de uma célula básica de referência. Essas condições de contorno são válidas para sistemas homogêneos. Nesses sistemas, pode-se considerar que os movimentos feitos pelas moléculas nas células réplicas são os

mesmos que ocorrem na célula de referência. A célula de referência contém um número N de moléculas, usualmente entre $10^2 - 10^4$, cuja densidade média é finita e a mesma da amostra macroscópica. A vantagem desse procedimento é reduzir um problema de alta dimensionalidade a um problema tratável computacionalmente, ao mesmo tempo em que permite, em princípio, alcançar o limite termodinâmico.

A idéia básica do método de MC convencional é calcular numericamente as integrais envolvidas na equação 2.3.12, ou 2.3.13, aproximando-as por somas sobre um número n de pontos escolhidos aleatoriamente no espaço de fase τ ,

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{v=1}^n A(\mathbf{r}_v^N) \exp[-\beta U(\mathbf{r}_v^N)]}{\sum_{v=1}^n \exp[-\beta U(\mathbf{r}_v^N)]}, \quad 2.3.16$$

em que a energia potencial, $U(\mathbf{r}_v^N)$, corresponde à energia potencial total das N moléculas na v -ésima configuração.

Entretanto, como já foi discutido na seção anterior, muitas configurações têm contribuições desprezíveis para o cálculo dessas médias e, portanto, um procedimento mais eficiente para a seleção das configurações deve estar restrito às regiões mais densas do espaço de fase e termodinamicamente mais prováveis. O algoritmo de amostragem por importância (*importance sampling*) proposto por Metropolis e colaboradores evita a amostragem excessiva de configurações que tem pequena contribuição (peso de Boltzmann) para o cálculo das médias. Este algoritmo calcula a probabilidade de que um movimento pode ser feito, caracterizando a transição de uma configuração s para uma configuração s' , através de um processo probabilístico, denominado processo de Markov.

Assim, para gerar as configurações tentativas que passarão pelo critério dos pesos de Boltzmann, inicialmente colocam-se as N moléculas em uma configuração (arbitrária) em uma célula de referência denominada de caixa de simulação. Uma configuração tentativa é gerada fazendo-se um movimento de translação ou rotação, numa molécula escolhida aleatoriamente. Em condições NPT , variações do volume da célula também são tentadas e levam às novas configurações.

Movimentos de translação da n -ésima molécula ao longo de cada um dos três eixos cartesianos fixos no espaço pode ser feito como,

$$x_n^v \rightarrow x_n^{v'} = x_n^v + (2\xi_x - 1)\Delta r_{\max}, \quad 2.3.21$$

e analogamente para os eixos y e z , em que ξ_k são números aleatórios distribuídos no intervalo $[0, 1]$ e Δr_{\max} é o máximo deslocamento permitido, ou seja, a molécula poderá deslocar-se de $-\Delta r_{\max}$ a $+\Delta r_{\max}$ na caixa de referência. De acordo com as condições periódicas, se a molécula, como resultado dos movimentos acima, sair da caixa de referência, uma outra molécula da caixa réplica entrará pelo lado oposto, de modo a manter constante o número de moléculas. Isto é ilustrado na figura 2.1.

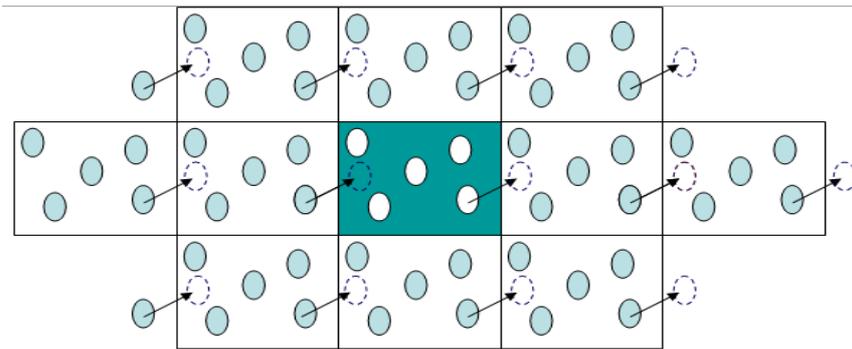


Figura 2.1: Condições periódicas ilustrando um movimento para fora da caixa de referência. Adaptado da referência Allen e Tildesley (1987).

A rotação ao redor do centro de massa (ou centro de simetria da molécula) da n -ésima molécula é feita em um dos três eixos cartesianos fixos no espaço e escolhido aleatoriamente. Uma vez escolhido um eixo para a rotação, os deslocamentos angulares podem variar entre $-\Delta\Theta_{\max}$ e $+\Delta\Theta_{\max}$ de acordo com os ângulos:

$$\theta_n^v \rightarrow \theta_n^{v'} = \theta_n^v + (2\xi_\theta - 1)\Delta\Theta_{\max} \quad 2.3.22$$

Para o ensemble NPT , o sistema também pode expandir ou contrair seu volume. Para uma caixa de referência cúbica as três dimensões são iguais (L), de modo que $V =$

L^3 . Os movimentos de contração ou expansão são tentados de $-\Delta V_{max}$ a $+\Delta V_{max}$ de acordo com,

$$V^v \rightarrow V^{v'} = V^v + (2\xi_V - 1)\Delta V_{max}. \quad 2.3.23$$

Após o movimento de volume, todas as coordenadas das moléculas na caixa de referência são multiplicadas pelo fator $\alpha = L'/L$. Em geral, esses movimentos são tentados com uma frequência controlada, ao longo da simulação. Isso implica em uma redução de tempo computacional, uma vez que em movimento de volume, todos os $\frac{1}{2}[N(N - 1)]$ elementos da matriz de interação entre as N moléculas devem ser recalculados, ao passo que quando só uma molécula é movimentada por translação ou rotação somente uma linha desta matriz deve ser calculada.

Os deslocamentos dos movimentos em cada passo são governados pelos deslocamentos máximos, que são parâmetros ajustáveis cujos valores são normalmente escolhidos de modo que razão de aceitação fique em torno de 40-50%. Se os deslocamentos máximos forem muito pequenos, muitos movimentos serão aceitos e os estados serão muito similares, de modo que o espaço de fase será explorado muito lentamente. E se os deslocamentos máximos forem muito grandes, muitos movimentos serão rejeitados, porque pode ocorrer mais facilmente a sobreposição de moléculas, aumentando muito a energia do par. Valores típicos para esses parâmetros para líquidos nas condições normais são $\Delta r_{max} = 0,15 \text{ \AA}$, $\Delta \Theta_{max} = 15^\circ$ e $\Delta V_{max} = 200-600 \text{ \AA}^3$.

Assim, pode-se resumir o algoritmo de Metropolis aplicado em simulações de líquidos como segue. Inicialmente especifica-se uma configuração inicial para o sistema. Gera-se, a partir desta configuração, uma nova configuração de acordo com as equações 2.3.21 ou 2.3.22, dependendo se o movimento é de translação ou de rotação, respectivamente, ou ainda, se o ensemble é o NPT , se vai ser feita uma contração ou expansão do volume. Calcula-se, então, a diferença de energia (potencial) entre a configuração nova e a antiga, $\Delta U = U(\mathbf{r}_S^N) - U(\mathbf{r}_S^N)$. Se a energia da nova configuração é menor ou igual do que a energia da configuração anterior ($\Delta U \leq 0$) o movimento é aceito, caso contrário é sorteado um número aleatório no intervalo $[0, 1]$ e comparado ao peso de Boltzmann (equação 2.3.20). Para o ensemble NPT , este número é

comparado à densidade de probabilidade no ensemble isotérmico-isobárico, que é proporcional à $\exp[\beta(-U(\mathbf{r}^N) + pV) + N \ln V]$, ou seja, o peso de Boltzmann modificado. Se este número for menor que o peso de Boltzmann, o movimento é aceito pelo algoritmo de Metropolis, caso contrário, esse movimento é rejeitado e retorna-se a configuração anterior. A configuração anterior é, então, contada novamente para o cálculo das médias. A seguir, um novo movimento é tentado.

As configurações aceitas por este procedimento serão, então, utilizadas para o cálculo das médias com a equação 2.3.16 ou, no caso do ensemble NPT , a equação 2.3.16.

2.4 Métodos para gerar Trajetórias Aleatórias com Incerteza na Energia

2.4.1 O Método de Monte Carlo com Penalidade (MC- σ)

Modificações no método de MCM para gerar trajetórias aleatórias com incertezas na energia têm sido propostas. Um deles é o método MC- σ (Ceperley e Dewing, 1999), que introduz uma penalidade no cálculo da probabilidade de aceitação dos movimentos devido à incerteza na energia ou na diferença de energia.

Suponha que quando um movimento é feito de uma configuração s para s' , obtém-se uma estimativa da diferença de energia denotada por $\delta(s, s')$. Se agora $a(s, s')$ é a probabilidade de aceitação modificada e assumindo-se que ela depende apenas da estimativa δ da diferença de energia e se $Q(\delta; s, s')d\delta$ é a probabilidade de se obter um valor entre δ e $\delta + d\delta$, então, a razão de aceitação média de s para s' é

$$A(s, s') = \int_{-\infty}^{\infty} d\delta Q(\delta; s, s') a(\delta) \quad 2.4.1$$

O balanço detalhado requer que

$$e^{-\beta U(s)} D(s, s') A(s, s') = e^{-\beta U(s')} D(s', s) A(s', s), \quad 2.4.2$$

Definindo

$$\Delta(s, s') = \beta [U(s') - U(s)] - \ln \frac{D(s', s)}{D(s, s')} \quad 2.4.3$$

a equação do balanço detalhado 2.4.2 torna-se

$$A(s \rightarrow s') = e^{-\Delta} A(s' \rightarrow s) \quad 2.4.4$$

Em termos da probabilidade de se obter δ e da probabilidade de aceitação modificada, e ainda se o processo para estimar δ é simétrico em s e s' , isto é, $Q(\delta; s, s') = Q(-\delta; s', s)$, a equação para o balanço detalhado pode ser expressa como

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\delta Q(\delta; s, s') [a(\delta) - e^{-\Delta} a(-\delta)] = 0. \quad 2.4.5$$

com a seguinte restrição $0 \leq a(\delta) \leq 1$, pois a é uma probabilidade. Durante a construção da trajetória aleatória em um algoritmo de MC não se conhecem $Q(\delta; s, s')$ e Δ . Portanto, deve-se encontrar uma função $a(\delta)$ que satisfaça a equação 2.4.5 para todos $Q(\delta)$ e Δ .

Pode-se assumir uma forma particularmente útil para $Q(\delta; s, s')$. Em muitos casos interessantes, o ruído da diferença de energia possui distribuição normal. O teorema do limite central garante que a distribuição de probabilidade de δ se aproxima de uma distribuição normal se a variância da diferença de energia existe e se esta é grande o suficiente. Então, $\langle \delta \rangle = \Delta$ e a probabilidade de se obter um valor particular de δ é dada por

$$Q(\delta) = \left(\frac{1}{2\sigma^2\pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{(\delta - \Delta)^2}{2\sigma^2} \right). \quad 2.4.6$$

Ceperley e Dewing (1999) encontraram uma solução exata da equação 2.4.5 para o caso de uma distribuição normal com variância conhecida σ . Assim, a probabilidade de aceitação modificada para um movimento de s para s' é dada por

$$a_Q(\delta; \sigma) = \min \left[1, e^{\left(\frac{-\delta - \sigma^2}{2} \right)} \right] = \min \left[1, e^{\left(\frac{-\delta + \sigma^2}{2} \right)} \right] \quad 2.4.7$$

A penalidade que aparece na probabilidade de aceitação para compensar o ruído no cálculo da (diferença de) energia, $u = -\frac{1}{2}\sigma^2$, causa uma redução na probabilidade de aceitação devido à incerteza no cálculo desta propriedade. Claramente, quando $\sigma = 0$, retorna-se à fórmula de Metropolis.

Substituindo-se 2.4.6 e 2.4.7 na equação 2.4.1 obtém-se o seguinte resultado para a probabilidade de aceitação média da transição do estado s ao s'

$$A(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(\frac{-(\delta - \Delta)^2}{2\sigma^2} \right)} \min \left[1, e^{\left(\frac{-\delta - \sigma^2}{2} \right)} \right] d\delta \quad 2.4.8$$

$$= \frac{1}{2} \left[e^{-\Delta} \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{\sqrt{2\sigma^2}} \left(\frac{\sigma^2}{2} - \Delta \right) \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{\sqrt{2\sigma^2}} \left(\frac{\sigma^2}{2} + \Delta \right) \right) \right] \quad 2.4.9$$

em que $\operatorname{erfc}(z)$ é a função erro complementar,

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-x^2} dx \quad 2.4.10$$

2.4.2 O Método de Annealing (Recozimento) Estocástico

Ball *et al.*(2003) mostraram como simular um sistema em equilíbrio térmico quando sua energia não pode ser calculada exatamente e também não se conhece a distribuição de erros (sendo exigido apenas que esta seja simétrica). Se $x = \Delta E(\Gamma) + y$ é a estimativa da variação de energia exata, $\Delta E(\Gamma)$, sendo y o erro estatisticamente independente com média e distribuição dada por $f(y|\Gamma)$, então, a probabilidade de aceitação de um movimento com variação de energia exata igual a $\Delta E(\Gamma)$ é dada por

$$K(\Delta E) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y|\Gamma)A[\Delta E(\Gamma) + y]dy, \quad 2.4.12$$

em que $A(x)$ tem que ser escolhido tal que $K(\Delta E)$ satisfaça a equação do balanço detalhado, 2.4.2. Escolhendo-se $A(x) = 1$ para $x < 0$ e $A(x) = 0$, caso contrário, obtém-se uma boa aproximação para K quando f é uma distribuição Gaussiana. Este método foi aplicado com sucesso a um problema de enovelamento de proteína.

Aplicação deste método a um sistema em que a energia não pode ser calculada exatamente e com distribuição de erros Gaussiana obtém-se uma expressão para $A(x)$, tal que K satisfaz exatamente a equação do balanço detalhado. Esta expressão é a mesma obtida por Ceperley e Dewing (1999). Aplicação desta teoria a distribuição de erros conhecida, mostra que não é necessário restringir a forma funcional da distribuição de erros f , exigindo-se apenas que esta distribuição seja simétrica e expressando a probabilidade de aceitação por

$$A(x) = \frac{1}{\tilde{f}(\omega)} \int_{-\infty}^{\infty} K_{Metropolis}(x - y)e^{-\beta y} f(y)dy, \quad 2.4.13$$

em que $\tilde{f}(\omega)$ é o valor da transformada de Fourier-Laplace da distribuição de erros f em β . Esta probabilidade satisfaz o balanço detalhado, como pode ser verificado por substituição direta e sugere uma forma de gerar corretamente a amostragem quando a distribuição de erros não é conhecida, usando-se uma amostragem para o cálculo da

distribuição de erros a ser utilizada na integral da equação 2.4.13. Para fazer isso, basta estimar a variação de energia e a estimativa do erro na variação de energia, respectivamente, como

$$x = \frac{(x_1 + x_2)}{2} \text{ e } y = \frac{(x_3 - x_4)}{2} \quad 2.4.11$$

em que os x_i 's são quatro cálculos estatisticamente independentes da mesma variação de energia, e a probabilidade de aceitação passa a ser dada por

$$A(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{C} \min \left[e^{-\frac{\beta}{2}(x_1+x_2)}, e^{-\frac{\beta}{2}(x_3-x_4)} \right] \quad 2.4.7$$

Esta probabilidade de aceitação é menor que a da solução ótima. A diferença é que neste caso não foi imposto que a probabilidade de aceitação máxima fosse igual a 1. Este é o papel do parâmetro C . De fato, a determinação deste parâmetro para simulações de sistemas reais como líquidos e soluções é um problema em aberto.

2.5 Cálculo do Potencial de Interação Intermolecular

Quando se utiliza condições periódicas em uma simulação, existe um número infinito de interações (interações entre as partículas da caixa e suas respectivas infinitas imagens) e, portanto, o potencial de interação não pode ser calculado diretamente.

O potencial de interação pode ser dividido em contribuições de curto alcance e de longo alcance. Os termos de curto alcance apresentam dependência com r^{-n} , em que $n > 3$, e, geralmente, são truncados em algum raio de corte. Os termos de longo alcance como, por exemplo, aqueles que descrevem interações carga-carga (Coulombianos) apresentam dependência com r^{-1} , e termos que descrevem interações dipolo-dipolo escalam com r^{-3} , não podem ser truncados e por causa disso se tornam um sério problema computacional, tendo em vista que a demanda computacional exigida para esses cálculos é da ordem de N^2 , em que N é o número de sítios de interação. Alguns

dos principais métodos para tratar as interações de curto e longo alcance serão detalhados a seguir.

2.5.1 Potenciais de Curto Alcance

No cálculo de potenciais de curto alcance, o erro que resulta quando se ignoram as interações entre partículas além do raio de corte pode se tornar arbitrariamente pequeno escolhendo-se um raio de corte r_c suficientemente grande. Valores de r_c menores que $L/2$ (em que L é o comprimento da caixa) são de interesse especial porque utiliza a interação de uma determinada partícula i apenas com as imagens periódicas mais próximas de qualquer outra partícula j . Se o potencial intermolecular não é zero para $r \geq r_c$, o truncamento do potencial neste raio de corte resultará em um erro sistemático na energia total. Se a interação decai rapidamente, pode-se corrigir este erro adicionando-se uma contribuição à energia total,

$$U^{tot} = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) 4\pi r^2 \quad 2.5.1$$

em que u_c é a função energia potencial truncada, ρ é a densidade em número e assume-se implicitamente que a função de distribuição radial, $g(r)$, é igual a um, para $r \geq r_c$. Se o potencial decai mais rapidamente que r^{-3} esta correção é finita.

Existem várias formas de se truncar potenciais em simulação. Embora os métodos tenham sido desenvolvidos para produzirem resultados similares, deve-se perceber que os resultados podem diferir significativamente, em particular na vizinhança de pontos críticos. Os principais métodos são: truncamento simples do potencial, potencial truncado e deslocado e convenção da imagem mínima.

Com o método de truncamento simples, todas as interações além do raio de corte, r_c , são ignoradas, introduzindo, assim, uma descontinuidade no potencial em r_c . Este potencial não é adequado em simulações de dinâmica molecular, mas pode ser utilizado em simulações de Monte Carlo sem problemas, atentando apenas para o cálculo da pressão real do sistema, a qual deve ser adicionada uma correção devido à contribuição da descontinuidade.

O potencial truncado e deslocado é muito comum em simulações de dinâmica molecular, pois neste caso, o potencial vai a zero no raio de corte e, portanto, não existem descontinuidades no potencial intermolecular e nenhuma correção precisa ser adicionada à pressão. As forças serão finitas permitindo-se integrar as equações de movimento.

Por fim, o método da convenção da imagem mínima, no qual uma partícula interage com todas as $(N - 1)$ partículas da caixa. Como consequência, este potencial não é constante na superfície de um cubo em torno de uma dada partícula e por isso não deve ser utilizado em simulações de dinâmica molecular.

2.5.2 Potenciais de Longo Alcance

Para uma simulação típica com 500 moléculas, o alcance das interações de longo alcance são maiores que $L/2$ e, portanto, a correção dada pela integral 2.5.1 diverge e consequentemente a convenção da imagem mais próxima não pode ser usada. Em tais casos, as interações com todas as imagens periódicas devem ser levadas em consideração explicitamente. Os métodos de campo de reação (Onsager, 1936), soma de Ewald (Ewald, 1921), P3M (*Particle-Particle and Particle-Mesh*) (Eastwood *et al.*, 1980), entre outros, foram desenvolvidos para tratar este problema.

Abaixo está descrito o método de campo de reação, que é um dos métodos mais utilizados para tratar interações de longo alcance nas simulações MC (Allen e Tildesley, 1987) e é utilizado neste trabalho.

2.5.2.1 O Método do Campo de Reação

O campo em um dipolo durante a simulação consiste de duas partes: a primeira é uma contribuição de curto alcance das moléculas situadas dentro da esfera \mathcal{R} delimitada por algum raio de corte, e a segunda surge das moléculas fora desta esfera \mathcal{R} que são consideradas como formadoras de um meio contínuo (ϵ_s) produzindo um campo de reação dentro da cavidade. A intensidade do campo de reação atuando na molécula i é proporcional ao somatório dos momentos das moléculas que pertencem à cavidade ou esfera construída em torno desta molécula,

$$\mathbf{E}_i = \frac{2(\varepsilon_s - 1)}{2\varepsilon_s + 1} \frac{1}{r_{\text{rf}}^3} \sum_{j \in \text{cavidade}} \boldsymbol{\mu}_j \quad 2.5.2$$

em que a soma se estende sobre todas as moléculas na cavidade, incluindo i , r_{rf} é o raio de corte da cavidade e $\boldsymbol{\mu}_j$ é o vetor momento de dipolo devido à carga em j atuando em i . A contribuição para a energia do campo de reação é, então,

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i = -\frac{(\varepsilon_s - 1)}{2\varepsilon_s + 1} \frac{1}{r_{\text{rf}}^3} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i^2 \quad 2.5.3$$

Para simulação de sistemas contendo partículas carregadas, um fator de correção, $corr$, dado por $corr(ij) = 1 + \frac{(\varepsilon_s - 1) d_{ij}^3}{2\varepsilon_s + 1 r_{\text{rf}}^3}$, é calculado para cada par de partículas

i, j e multiplicado ao termo $\left(\frac{q_i q_j}{d_{ij}} ccon \right)$, em que d_{ij} é a distância entre as partículas i e j

e $ccon$ é um fator de conversão para obtenção da energia em kcal/mol. Este termo, então, se somará à contribuição de todos os pares de partículas carregadas para posteriormente ser utilizado para o cálculo da energia.

A utilização deste método pode resultar em uma fraca conservação de energia em simulações de dinâmica molecular, pois sempre que uma molécula entra ou sai da cavidade, ocorre uma descontinuidade na energia devido às interações diretas dentro da cavidade e na contribuição do campo de reação. Também podem surgir espúrios na função de distribuição radial em $r = r_{\text{rf}}$. Em casos em que isso ocorre, podem-se evitar estes problemas fazendo-se um amortecimento das interações na superfície da cavidade: interações explícitas entre as moléculas i e j são escalonadas por um fator $f_t(r_{ij})$, o qual se aproxima continuamente de zero a partir de $r_{ij} = r_t$, até $r_{ij} = r_{\text{rf}}$. O valor $r_t = 0,95 r_{\text{rf}}$ tem se mostrado satisfatório para cálculos de líquidos polares (Adams *et al.*, 1979). Alguns autores sugerem que se adotem formas mais sofisticadas deste amortecimento que a forma linear discutida acima (Adams *et al.*, 1979, Andrea *et al.*, 1983, Berens *et al.*, 1983).

2.6 Determinação das Propriedades Termodinâmicas e Estruturais de Líquidos

Propriedades termodinâmicas, como densidade, entalpia de vaporização e energia interna são obtidas a partir de médias sobre as configurações.

A densidade, ρ , é expressa em termos do volume médio (V) pela equação

$$\rho = \frac{M}{0,6022V / N}, \quad 2.6.1$$

em que M é a massa molecular expressa em g/mol, N é o número de moléculas na caixa de simulação, V é o volume médio calculado em \AA^3 e o fator 0,6022 de conversão de unidades é introduzido de modo que a densidade seja dada em g/cm^3 (Mahoney e Jorgensen, 2000).

A entalpia de vaporização para modelos rígidos de moléculas é aproximada pela energia de coesão do líquido e do termo $\Delta(pV)$

$$\Delta_{\text{vap}} H = \Delta E + \Delta(pV), \quad 2.6.2$$

e considerando o vapor como gás ideal (Mahoney e Jorgensen, 2000),

$$\Delta_{\text{vap}} H \approx -\frac{E_{\text{liq}}}{N} + RT, \quad 2.6.3$$

em que R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta.

Para a caracterização da estrutura dos líquidos, foram calculadas as funções de distribuição radial de pares (RDF's) das posições atômicas $g_2(r_i, r_j)$ ou simplesmente, $g(r)$. Estas funções dão a probabilidade de se encontrar um par de átomos separados por uma distância r , em relação à probabilidade esperada de uma distribuição completamente aleatória de mesma densidade. No ensemble canônico (Allen e Tildesley, 1987),

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta U(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \dots, \mathbf{r}_N)). \quad 2.6.4$$

Obviamente a escolha de $i = 1$ e $j = 2$ é arbitrária em um sistema de partículas idênticas. Uma definição equivalente utiliza a média no ensemble sobre pares

$$g_{AB}(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle. \quad 2.6.5$$

Em simulações computacionais, a função delta é substituída por uma função não-nula num pequeno intervalo de separação (δr) e um histograma é construído para todas as separações entre os pares que estão dentro de cada intervalo. Após todas as M -configurações serem processadas, o histograma é normalizado para fornecer $g(r)$. Suponha que um dado *bin* " b " corresponde ao intervalo $(r, r + \delta r)$ e contém $n_{hist}(b)$ pares. Então o número médio de partículas cuja distância da partícula de referência está neste intervalo é

$$n(b) = \frac{n_{hist}(b)}{N \times M}. \quad 2.6.6$$

em que N é o número de partículas que formam o par ij . O número médio de partículas no mesmo intervalo num fluido ideal à mesma densidade ρ é

$$n^{id}(b) = \frac{4\pi\rho}{3} [(r + \delta r)^3 - r^3]. \quad 2.6.7$$

Portanto, usando a definição de $g(r)$ dada pela equação 2.6.5 tem-se

$$g(r + \frac{1}{2} \delta r) = \frac{n(b)}{n^{id}(b)}. \quad 2.6.8$$

Os números de coordenação são obtidos das respectivas funções de distribuição radial como,

$$n_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho_{\beta} \int_0^r g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr. \quad 2.6.9$$

O valor desta integral integrada até o primeiro mínimo da função de distribuição do par α - β é o número de átomos de coordenação do tipo β em torno de átomos do tipo α e ρ_{β} é a densidade em número de átomos do tipo β .

2.7 Modelos de Potencial Intermolecular da Água

Existem inúmeros modelos para a descrição das interações entre as moléculas de água, que são, em geral, agrupados em três categorias. No modelo de sítios de interação simples cada molécula de água é mantida numa geometria fixa e a interação entre as moléculas é descrita usando as expressões de Lennard-Jones e coulômbicas; modelos flexíveis permitem mudanças na estrutura da molécula; e modelos que incluem os efeitos de polarização e de muitos corpos explicitamente.

Antes de 1983, em simulações computacionais para a água líquida geralmente eram usadas as funções potenciais de quatro sítios de Bernal e Fowler (1933), BNS e MCY, ambas revisados por Beveridge *et al.* (1983), e ST2 (Stillinger e Rahman, 1974). A partir de 1983, os modelos para água mais comumente utilizados têm sido os modelos TIPnP (*Transferable Intermolecular Potencial n-polarization*) com $n = 3$ (Jorgensen *et al.*, 1983), 4 (Jorgensen e Madura, 1985) e 5 (Mahoney e Jorgensen, 2000), SPC (*Simple Point Charge*) (Berendsen *et al.*, 1981) e SPC/E (*Extended Simple Point Charge*) (Berendsen *et al.*, 1987). Estes modelos foram desenvolvidos em conjunto com cálculos de estado líquido, geralmente em 25°C, e têm sido utilizados com sucesso para o estudo de inúmeras propriedades da água líquida em condições longe daquelas utilizadas na parametrização original.

O modelo TIP5P proposto em 2000, resultou em significativo progresso em relação aos outros modelos rígidos com cargas fixas para a água líquida. Por exemplo, a densidade e a energia em função da temperatura são reproduzidas com um erro médio inferior a 1%, no intervalo de -37,5°C a 62,5°C, com o valor correto da temperatura de

máxima densidade (TMD); a dependência correta da constante dielétrica com a temperatura é obtida e, em particular, seu valor a 25°C reproduz o valor experimental; o erro médio na densidade em função da pressão até 9000 atm, em 25°C, é menor que 2% e a TMD desloca-se corretamente para uma temperatura mais baixa com o aumento da pressão; e as funções de distribuição radiais concordam bem com o experimento. O problema principal está na capacidade calorífica ser muito alta e a densidade aumentar muito rapidamente com o aumento da pressão ou com a diminuição da temperatura acima da TMD.

As geometrias dos modelos TIP4P e TIP5P estão ilustradas nas figuras 2.2a e b respectivamente, e os parâmetros correspondentes estão na tabela 2.1. Os valores dos parâmetros são denominados de OPLS (*Optimized Parameters for Liquid Simulations*), pois são obtidos através da reprodução de propriedades experimentais do líquido (densidade, entalpia de vaporização, funções de distribuição radial, capacidade calorífica, etc.) por simulações MC.

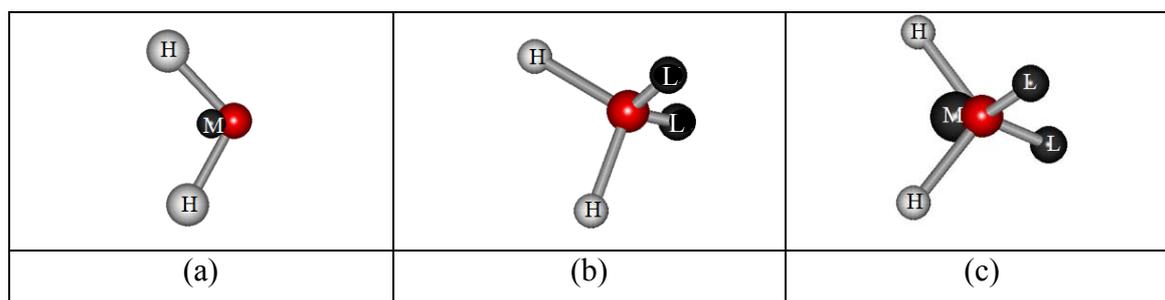


Figura 2.2: Representação esquemática dos modelos TIP4P (a), TIP5P (b) e do modelo de 6-sítios (c).

Tabela 2.1: Geometria e parâmetros para os potenciais TIP4P (Jorgensen e Madura, 1985), TIP5P (Mahoney e Jorgensen, 2000) e 6-sítios (Nada e van der Eerden, 2003).

Parâmetros	TIP4P (figura 2.2a)	TIP5P (figura 2.2b)	6-sítios (figura 2.2c)
q_H (e)	0,52	0,2410	0,477
q_L (e)	-	-0,2410	-0,044
q_M (e)	-1,04	-	-0,866
σ_O (Å)	3,154	3,12	3,115
σ_H (Å)	-	-	0,673
ε_O (kcal/mol)	0,1550	0,16	0,1709
ε_H (kcal/mol)	-	-	0,0276
r_{O-L} (Å)	0,15	0,7	0,8892
r_{O-H} (Å)	0,9572	0,9572	0,980
r_{O-M} (Å)	-	-	0,230
θ_{HOH} (°)	104,52	104,52	108,00
θ_{LOL} (°)	-	109,47	111,00

A energia potencial entre duas moléculas de água, a e b , representada pelos modelos TIPnP é dada por

$$E_{ab} = \sum_{i \in a} \sum_{j \in b} \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + 4\varepsilon_O \left[\left(\frac{\sigma_O}{r_{O-O}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_O}{r_{O-O}} \right)^6 \right], \quad 2.7.1$$

em que i e j denota os sítios carregados, nas moléculas a e b , respectivamente, r_{O-O} é a distância oxigênio–oxigênio.

Nada e van der Eerden (2003) propuseram um modelo de 6-sítios (figura 2.2c e tabela 2.1) para a descrição das interações intermoleculares da água. Este modelo foi construído com o objetivo de se estudar o gelo e a água em temperaturas próximas à temperatura de fusão do gelo. Consideráveis melhorias foram obtidas com relação aos modelos de TIPnP para estas condições, reproduzindo a real temperatura de fusão do gelo, bem como as reais estruturas e densidades do gelo e da água em temperaturas próximas à fusão.

2.8 Modelos de Potencial Intermolecular do Metanol, *t*-butanol, *n*-butanol, Amônia e dos Íons Halogenetos e Amônio.

Os modelos de potenciais utilizados para a descrição das interações intermoleculares são descritos por uma contribuição do tipo Lennard-Jones e Coulombiana,

$$E_{AB} = E_{AB}^{L-J} + E_{AB}^C = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad 2.8.1$$

nos quais ε_{ij} e σ_{ij} são os parâmetros Lennard-Jones obtidos das regras de combinação usuais (a serem discutidas na próxima seção), q_i é a carga no sítio i , e é a carga do elétron e r_{ij} é a distância entre os sítios i e j localizados nas moléculas A e B , respectivamente.

Os valores dos parâmetros utilizados neste trabalho os OPLS e estão apresentados na tabela 2.2. As geometrias das moléculas foram mantidas fixas durante toda a simulação (modelos rígidos) e encontram-se nas tabelas 2.3 e 2.4.

Para o metanol foi utilizado um modelo de três sítios desenvolvido por Jorgensen *et al.* (Jorgensen,1986; Jorgensen *et al.*, 1984). Neste modelo, o grupo CH₃ é representado por um único sítio (modelo de átomos unidos) que continuará sendo denominando de sítio CH₃. Os parâmetros do potencial deste modelo correspondem às entradas 4, 5 e 6 da tabela 2.2 e os parâmetros geométricos estão na tabela 2.3.

O *t*-butanol foi descrito através do modelo de potencial proposto por Lee e van der Vegt (2005), que além de ter sido desenvolvido para reproduzir as propriedades termodinâmicas das misturas água-*t*-butanol, a parametrização também foi realizada de modo a descrever a formação de agregados e a solvatação preferencial nestas misturas. As entradas 9, 6, 10, 11 na tabela 2.2 correspondem aos parâmetros deste potencial. Também foram testados os parâmetros das entradas 4, 6, 7, 8, que correspondem aos valores obtidos por Jorgensen *et al.* (Jorgensen,1986; Jorgensen *et al.*, 1984) para alcoóis, mas os resultados não foram muito satisfatórios. Lee e van der Vegt (2007) registraram uma diferença nas propriedades estruturais e termodinâmicas da solvatação

do metano em misturas água-*t*-butanol devido a utilização de diferentes potenciais para a descrição deste álcool, mostrando que o potencial desenvolvido por Lee e van der Vegt (2005) é o mais adequado para o estudo destes sistemas. Os parâmetros geométricos para este álcool estão na tabela 2.4.

O *n*-butanol foi descrito pelo potencial OPLS obtido por Jorgensen *et al.* (Jorgensen,1986; Jorgensen *et al.*, 1984), entradas 4, 6, 12, 13 e 14 da tabela 2.2. Os parâmetros geométricos estão na tabela 2.3.

A amônia foi descrita pelo potencial de 4 sítios OPLSAA (*all atoms*) (Rizzo e Jorgensen, 1999), conforme as entradas 15 e 16 da tabela 2.2 e os parâmetros geométricos da tabela 2.3.

Para os íons halogenetos e o íon amônio (descrito também por um sítio – modelo de átomos unidos) foram utilizados os parâmetros OPLS obtidos por Jensen e Jorgensen (2006), que correspondem aos parâmetros das entradas 17 a 21 na tabela 2.2, respectivamente.

Tabela 2.2: Parâmetros do potencial intermolecular para todos os compostos estudados.

Átomo/ grupo	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	$q(e)$	Identificação
1 O	3,120	0,16000	0,000	oxigênio-TIP5P (Mahoney e Jorgensen, 2000)
2 H	0,000	0,00000	0,241	hidrogênio-TIP5P (Mahoney e Jorgensen, 2000)
3 XX	0,000	0,00000	-0,241	dummy-TIP5P (Mahoney e Jorgensen, 2000)
4 O	3,070	0,17000	-0,700	oxigênio MeOH-OPLS (Jorgensen,1986)
5 C	3,775 ^a	0,20700 ^a	0,265 ^b	CH ₃ (a.u.)-OPLS (^a Jorgensen <i>et al.</i> , 1984; ^b Jorgensen,1986)
6 H	0,000	0,00000	0,435	hidrogênio MeOH-OPLS (Jorgensen,1986)
7 C	3,850	0,08000	0,265	carbono- <i>sp</i> 3 isobutano-OPLS (Jorgensen <i>et al.</i> , 1984)
8 CH3	3,910	0,16000	0,000	CH ₃ (a.u.) isobutano-OPLS (Jorgensen <i>et al.</i> , 1984)
9 O	2,960	0,20310	-0,700	oxigênio(O-O _{água} /O-O)-modelo LV (Lee e van der Vegt, 2005)
10 C	6,640	0,00167	0,265	carbono- <i>sp</i> 3-modelo LV (Lee e van der Vegt, 2005)
11 CH3	3,750	0,20730	0,000	CH ₃ (a.u.)-modelo LV (Lee e van der Vegt, 2005)
12 CH2-O	3,905	0,11800	0,265	CH ₂ (a.u.)-O <i>n</i> -butano-OPLS (Jorgensen <i>et al.</i> , 1984)
13 CH2	3,905	0,11800	0,000	CH ₂ (a.u.) <i>n</i> -butano-OPLS (Jorgensen <i>et al.</i> , 1984)
14 CH3	3,905	0,17500	0,000	CH ₃ (a.u.) <i>n</i> -butano-OPLS (Jorgensen <i>et al.</i> , 1984)
15 N	3,420	0,17000	-1,020	nitrogênio amônia-OPLSAA (Rizzo e Jorgensen, 1999)
16 H	0,000	0,00000	0,340	hidrogênio amônia-OPLSAA (Rizzo e Jorgensen, 1999)
17 F ⁻	3,050	0,71000	-1,000	fluoreto-OPLS Jensen e Jorgensen (2006)
18 Cl ⁻	4,020	0,71000	-1,000	cloreto-OPLS Jensen e Jorgensen (2006)
19 Br ⁻	4,280	0,71000	-1,000	brometo-OPLS Jensen e Jorgensen (2006)
20 I ⁻	4,810	0,71000	-1,000	iodeto-OPLS Jensen e Jorgensen (2006)
21 NH ₄ ⁺	5,340	0,00050	1,000	amônio-OPLS Jensen e Jorgensen (2006)

Tabela 2.3: Parâmetros geométricos para o metanol, *n*-butanol e amônia.

Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação (°)	Referência
O-H	0,945	C-O-H 108,5
C-O	1,430	C-C-O 108,0
C-C	1,530	C-C-C 112,0
N-H	1,010	H-N-H 106,4

Tabela 2.4: Parâmetros geométricos para o *t*-butanol (Lee e van der Vegt, 2005).

Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação (°)
O-H	1,000
C-O	1,430
C-C	1,530

2.9 Regras de Combinação

Os modelos descritos anteriormente representam as moléculas como uma coleção de sítios rígidos interagentes e a energia entre duas moléculas a e b tem contribuições dos termos Lennard-Jones descritos pelos parâmetros σ_j e ε_j referentes ao sítio j .

Termos cruzados que representam as interações entre sítios i e j de duas moléculas de naturezas diferentes foram obtidos através das regras de combinação $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$ e $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}$. Esta regra é a mesma utilizada por vários autores para estes tipos de potenciais e fluidos (Freitas *et al.*, 1999; Freitas, 1993; Sinoti *et al.*, 1996; Mahoney e Jorgensen, 2000; Jorgensen *et al.*, 1983; Jorgensen, 1983) e corresponde à implementada no programa DIADORIM (Freitas, 2009), embora alguns autores (Allen e Tildesley, 1987, Brodskaya, 2001) prefiram utilizar as regras de combinação de Lorentz-Berthelot: $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$ e $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$.

Capítulo 3

Redes Complexas

Nas próximas seções introduzimos e discutimos as principais propriedades que caracterizam as redes complexas (seção 3.1) e algumas dessas propriedades para grafos aleatórios (seção 3.2) e redes de pequenos mundos (seção 3.3), que são os modelos mais utilizados no estudo de redes complexas. Na seção 3.4 está uma discussão sobre o programa utilizado na análise topológica e estatística de ilhas.

3.1 Propriedades de Redes Complexas

Redes são representadas matematicamente por grafos. Grafos são pares de conjuntos $G = \{P, E\}$, em que P é um conjunto de N nós (ou vértices) e E é um conjunto de ligações (ou arestas) que conectam dois elementos de P . A representação destes grafos é feita através de pontos (representando os nós) e linhas (representando as conexões) conectando os pontos. Ao longo deste trabalho, consideramos as moléculas

como os nós ou vértices e as ligações de hidrogênio como as conexões ou ligações da rede. Assim, cada molécula está conectada ou ligada à outra se estas duas interagem por ligação de hidrogênio, ou seja, se elas satisfazem certos critérios definidos *a priori* para a determinação da ligação de hidrogênio entre duas moléculas (estes critérios serão discutidos no capítulo 4).

A seguinte notação foi adotada: \bar{g} é a média da propriedade g sobre a rede inteira (a caixa de simulação completa) com N nós (moléculas) e $g = \langle \bar{g} \rangle$ é a média de \bar{g} sobre todas as caixas de simulação ou configurações descorrelacionadas (média sobre o ensemble ou média configuracional).

As principais propriedades calculadas para caracterizar as redes complexas são o coeficiente de agrupamento (C), o comprimento de caminho médio ou distância química (L), o grau de distribuição ($P(k)$), e a densidade espectral ($\rho(\lambda)$) (Albert e Barabási, 2002). Estas propriedades serão brevemente discutidas abaixo. Também a estatística de ilhas pode auxiliar no estudo destes sistemas (Stauffer e Aharony, 1993).

Uma ilha ou agregado de tamanho s consiste do conjunto de s elementos (ou nós), tais que existe pelo menos um caminho conectando quaisquer dois elementos. A estatística de ilhas considera o estudo da formação de agregados ou ilhas. Esta análise se baseia na construção de histogramas, também obtidos como médias sobre ensemble, do número de ilhas (ns) com mesmo número de componentes, s . Para melhor visualização dos histogramas, a coordenada bin é utilizada ao longo deste trabalho. Assim, o gráfico tem como ordenada o número de ilhas (ns) com s componentes, s no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$, e como abscissa o bin. Ou seja, no bin 1, estão somadas as ilhas com s igual a 1 componente, no bin 2, estão somadas as ilhas com s no intervalo de componentes $[2, 3]$, no bin 3 estão somadas as ilhas com s no intervalo $[4, 7]$, e assim por diante.

O coeficiente de agrupamento, C_i , do nó ou sítio (molécula) i é definido como a razão entre o número de ligações ou conexões entre os k_i vizinhos de i , E_i , e o número total de conexões caso formassem um círculo fechado, ou seja, se existisse todas as possíveis conexões entre os vizinhos, $k_i(k_i-1)/2$. O coeficiente de agrupamento, \bar{C} , da rede inteira (caixa de simulação) com N nós (moléculas) é então a média sobre todos os C_i 's,

$$\bar{C} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{2E_i}{k_i(k_i-1)} \quad 3.1$$

De acordo com a definição adotada acima, o coeficiente de agrupamento, C , de um sistema simulado é obtido como a média de \bar{C} sobre um dado número de caixas de simulação descorrelacionadas, ou seja, $C = \langle \bar{C} \rangle$.

O comprimento de menor caminho conectando dois nós i e j , ambos dentro de uma mesma ilha com n nós (com $n \leq N$) que pertence à rede com N nós, é dado por $l_{\min}(i,j)$. Assim, o comprimento de caminho médio (ou distância química) de um dado nó é

$$l(i) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n l_{\min}(i,j) \quad 3.2$$

O comprimento de caminho médio de uma dada rede (ou caixa de simulação) é a média da distância química sobre todos os nós da rede,

$$\bar{L} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N l(i) \quad 3.3$$

tal que o comprimento de caminho médio ou distância química (média sobre ensemble) é dado pela média deste valor obtido para um determinado número de configurações descorrelacionadas, $L = \langle \bar{L} \rangle$. Vale ressaltar neste ponto que esta não é uma distância física (ou Euclidiana), mas a distância em número de conexões ou ligações entre os nós da rede e que, portanto, o comprimento de caminho médio não está definido para dois nós que estão em ilhas diferentes.

Também é definida a conectividade média da rede, \bar{k} , como o número médio de vizinhos que um nó da rede está conectado ou ligado. Similarmente, a média sobre o ensemble é dada pela média dos valores de \bar{k} obtidos para um determinado número de amostras ou configurações descorrelacionadas, ou seja, $z = \langle \bar{k} \rangle$.

A distribuição de ligações é calculada devido ao fato de que em uma rede nem todos os nós têm o mesmo número de ligações, isto é, de vizinhos. O número de vizinhos de um dado sítio é definido como sendo a conectividade do sítio k_i . Assim, esta distribuição é obtida a partir da construção de um histograma contendo o número de moléculas da rede (caixa de simulação) que tem k_i ligações. A média sobre ensemble desta distribuição e normalização pelo número de nós da rede fornece o grau de distribuição, $P(k)$. Dessa forma, a probabilidade de que um sítio qualquer da rede possua k ligações é dada por $P(k)$.

As características topológicas da rede também estão diretamente relacionadas à densidade espectral. Os autovalores da rede podem ser obtidos a partir da matriz de adjacência $A(G)$ com $N \times N$ elementos A_{ij} que representam o grafo G com N nós, quando os elementos satisfazem a condição $A_{ij} = A_{ji} = 1$ se os nós i e j estão conectados e 0, caso contrário. A diagonalização da matriz $A(G)$ produz um conjunto de N autovalores, λ_j , que é o espectro do grafo G e origina a seguinte densidade espectral:

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta(\lambda - \lambda_j) \quad 3.4$$

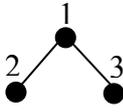
que se aproxima de uma função contínua quando $N \rightarrow \infty$. O m -ésimo momento pode ser escrito como

$$\sum_{j=1}^N \rho(\lambda_j)^m \lambda_j^m = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \lambda_j^m = \frac{1}{N} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_m} A_{i_1 i_2} A_{i_2 i_3} \dots A_{i_m i_1}, \quad 3.5$$

ou seja, esta soma corresponde ao número de trajetórias ou caminhos que vão para outros nós e voltam para o mesmo nó através de m passos. Por exemplo, considere o agregado que possui matriz de conectividade ou adjacência dada pela equação 3.6 e representado pelo grafo da primeira coluna da tabela 3.1. As trajetórias correspondentes para $m = 2, 3$ e 4 passos também estão mostradas nesta tabela. Pode-se observar para este exemplo que momentos ímpares não existem, ou seja, não existe um caminho que vá e volte para o mesmo nó através de um número ímpar de passos.

$$\mathbf{A}(G) = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 3.6$$

Tabela 3.1: Agregado com 3 componentes e trajetórias possíveis com $m = 2, 3$ e 4 passos.

Agregado	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
	1221	0	12211221
	1331		13311331
	2112		12211331
	3113		13311221
			21133112
	31122113	21122112	
		31133113	

A diagonalização da matriz de adjacência deste exemplo produz os autovalores, $\lambda = 0, +\sqrt{2}$ e $-\sqrt{2}$ e os momentos correspondentes à $m = 2, 3$ e 4, descritos respectivamente por

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \left(0 + (\sqrt{2})^2 + (-\sqrt{2})^2 \right) &= \frac{4}{3}, \\ \frac{1}{3} \left(0 + (\sqrt{2})^3 + (-\sqrt{2})^3 \right) &= 0, \\ \frac{1}{3} \left(0 + (\sqrt{2})^4 + (-\sqrt{2})^4 \right) &= \frac{8}{3}. \end{aligned} \quad 3.7$$

Assim, estes três autovalores produzem 3 picos no gráfico da densidade espectral. Assim, no caso de grafos aleatórios (discutido na próxima seção) existe praticamente um contínuo de autovalores, que é atribuído ao fato de existirem muitas possibilidades de formação dessas trajetórias. Quanto maior o número de agregados similares, ou seja, com mesmo número de componentes e conectividades semelhantes,

menor é o número de momentos que contribuirão para a densidade espectral. Grafos com grande número de sítios ou nós isolados apresentam um pico elevado em $\lambda = 0$.

A densidade espectral é uma medida global da topologia, desde que ela envolve a diagonalização da matriz de conectividade, que leva em consideração todos os nós da rede. O coeficiente de agrupamento, por exemplo, é uma medida da topologia local da rede, desde que em seu cálculo, envolve apenas os vizinhos de um dado nó. Já a distância química é tratada como uma medida da topologia global (Watts e Strogatz, 1998), pois é a distância (não a distância física, mas o caminho ou número médio de conexões) entre os nós da rede. Contudo, consideramos, de fato, esta propriedade como uma medida semi-global, pois esta é calculada dentro de um grafo, ou no caso de agregados isolados, como uma média dessas distâncias dentro dos agregados. No nosso caso, as diversas redes de ligações de hidrogênio estudadas neste trabalho apresentam regiões com grande número de agregados desconexos e, portanto, a propriedade topológica que melhor descreve o comportamento global da rede é a densidade espectral.

3.2 Grafos Aleatórios

Grafos aleatórios são grafos nos quais as ligações estão distribuídas aleatoriamente. Redes com uma topologia complexa e com princípios organizacionais desconhecidos freqüentemente parecem ser aleatórias, assim, a teoria de grafos aleatórios (Erdős e Rényi, 1959, 1960) é normalmente usada no estudo de redes complexas.

Paul Erdős e Alfred Rényi, em seu artigo original (Erdős e Rényi, 1959), propuseram um modelo no qual um grafo aleatório com N vértices é obtido ligando-se cada par de vértices com probabilidade p . Desta forma, o número total de ligações é uma variável com valor esperado igual a $p[N(N - 1)/2]$. Em um grafo aleatório, cada nó i possui um determinado número de ligações k_i . O número médio de ligações por sítio, ou a conectividade média \bar{k} , do grafo é dada por

$$\bar{k} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N k_i = \frac{1}{N} 2 \frac{p[N(N-1)]}{2} = p(N-1) \approx pN, \quad 3.8$$

sendo a aproximação final válida para N muito grande.

A teoria de grafos aleatórios estuda propriedades do espaço de probabilidades associado com grafos com N nós, no limite $N \rightarrow \infty$. Muitas propriedades de tais grafos aleatórios podem ser determinadas usando argumentos probabilísticos. Normalmente o que se deseja determinar são questões relacionadas com a conectividade do grafo, agrupamento e dependência do diâmetro com o tamanho do grafo.

O principal objetivo da teoria de grafos é determinar a probabilidade de conexão p , na qual uma propriedade particular do grafo irá surgir ou haverá uma mudança de comportamento. Erdős e Rényi mostraram que muitas propriedades importantes de grafos aleatórios aparecem subitamente, ou seja, em uma dada probabilidade ou quase todo o grafo tem alguma propriedade (por exemplo, todo par de nós está conectado por um caminho de ligações consecutivas) ou quase nenhum não a tem, sendo a transição muito rápida. Qual dos dois regimes prevalece, depende apenas de p ser menor ou maior que p_c , a probabilidade crítica na qual a transição ocorre. O valor de p_c é aquele do limite $p_c = p_c(N \rightarrow \infty)$, que é obtido por escalonamento de tamanho finito. Este procedimento é aceito baseado na existência deste limite, refletindo o fato de que o limiar de percolação é independente do tamanho do sistema. Este é normalmente o caso de sistemas finitos, que incluem a maioria dos sistemas físicos de interesse para a teoria de percolação e fenômenos críticos.

Uma das quantidades de interesse é o diâmetro do grafo, definido como a distância máxima entre quaisquer dois de seus nós. No caso particular de um grafo desconectado, que é constituído de vários agregados isolados, o diâmetro do grafo é definido como o diâmetro máximo de seus agregados. Grafos aleatórios em geral têm diâmetros pequenos, desde que p não seja muito pequena. Pode-se mostrar que o diâmetro apresenta apenas uma dependência logarítmica com o número de nós.

O diâmetro é a distância máxima entre quaisquer dois pares de nós de um grafo aleatório e tem sido estudado por muitos autores (Chung e Lu, 2001). Uma conclusão geral é que, para a maioria dos valores de p , em quase todos os grafos com mesmos N e

p , a faixa de valores no qual o diâmetro varia é muito pequena e se concentra em torno do valor seguinte

$$d_{rand} = \frac{\ln(N)}{\ln(\bar{k})}. \quad 3.9$$

Considerações sobre a conectividade do grafo aleatório produzem resultados diferentes para o diâmetro do grafo aleatório (Albert e Barabási, 2002). Resumidamente,

- Se $\bar{k} = pN < 1$, o grafo aleatório é constituído de agregados ou árvores isoladas e, assim, o diâmetro do grafo é igual ao diâmetro de uma árvore.
- Se $\bar{k} > 1$, um agregado gigante aparece e o diâmetro do grafo é igual ao diâmetro do agregado gigante, que é proporcional a $\ln N / \ln \bar{k}$.
- Se $\bar{k} \geq \ln N$, quase todo grafo está completamente conectado e o diâmetro de grafos com mesmos p e N se concentram em torno do valor de $\ln N / \ln \bar{k}$.

Uma outra forma de caracterizar um grafo aleatório é através do cálculo da distância média entre qualquer par de nós, ou o comprimento de caminho médio. A distância média entre vértices varia com N e \bar{k} da mesma forma que o diâmetro

$$L_{rand} \sim \frac{\ln(N)}{\ln(\bar{k})}. \quad 3.10$$

Verifica-se que o comprimento de caminho médio de redes reais está próximo do valor para grafos aleatórios com o mesmo número de nós (Albert e Barabási, 2002).

A partir da definição de coeficiente de agrupamento, dada na equação 3.1, e de que o número de ligações entre os k_i vizinhos de um nó i é

$$E_i^{rand} = \frac{pk_i(k_i - 1)}{2}, \quad 3.11$$

obtem-se o coeficiente de agrupamento de um grafo aleatório

$$C_{rand} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{p k_i (k_i - 1) / 2}{k_i (k_i - 1) / 2} = p = \frac{\bar{k}}{N} \quad 3.12$$

De fato, a probabilidade de que dois vizinhos de um nó estejam ligados entre si é igual à probabilidade de que dois nós quaisquer do grafo estejam ligados entre si. De acordo com a relação acima, em redes aleatórias a razão C_{rand} / \bar{k} apresenta dependência com N^{-1} . Por outro lado, redes reais não apresentam esta dependência, e alguns trabalhos sugerem que esta razão é independente do valor de N . Esta propriedade é característica de grandes redes ordenadas, cujos coeficientes de agrupamento dependem apenas do número de coordenação da rede e não do seu tamanho (Watts e Strogatz, 1998).

O estudo da conectividade máxima e mínima de um grafo aleatório também foi feito por Erdős e Rényi, enquanto que a distribuição de probabilidade de ligações foi obtida por completo alguns anos mais tarde por Bollobás (1981). A probabilidade de que um nó qualquer de um grafo aleatório tenha k ligações (isto é, k vizinhos) é dada pela distribuição binomial

$$P(k) = C_{N-1}^k p^k (1-p)^{N-1-k}. \quad 3.13$$

Esta expressão representa o número de arranjos em que k ligações podem ser feitas a partir de um dado nó, p^k é a probabilidade que um dado nó tenha k ligações, $(1-p)^{N-1-k}$ é a probabilidade de que não existam outras ligações e C_{N-1}^k é a quantidade de formas de se fazer as k ligações.

Para pequenos valores de p ($p \ll 1$) e grandes valores de N ($N \gg k$), a distribuição binomial pode ser aproximada por uma distribuição de Poisson. Utilizando-se a fórmula de Stirling ($\ln N! \approx N \ln N - N$), pode-se mostrar que $C_{N-1}^k \approx N^k / k!$, e utilizando-se a aproximação $\ln(1-p) \approx -p$, obtemos $(1-p)^{N-1-k} \approx e^{-pN}$. Substituindo estas aproximações na equação 3.13, tem-se

$$P(k) \approx \frac{z^k}{k!} e^{-z}, \quad 3.14$$

o que mostra que $P(k)$ é aproximadamente uma distribuição de Poisson com média $\lambda = pN = z$, ilustrada na figura 3.1.

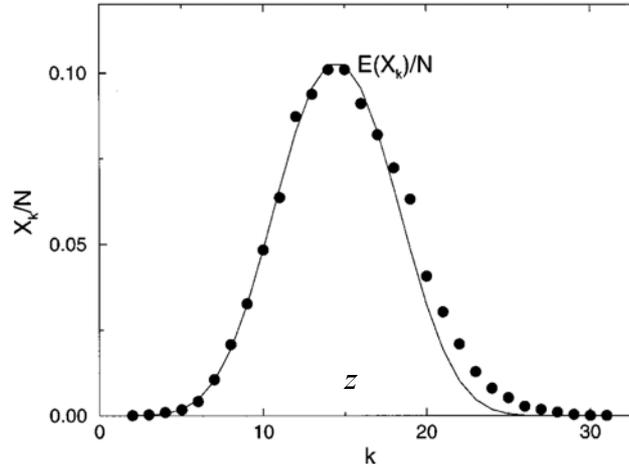


Figura 3.1: Grau de distribuição que resulta da simulação numérica de um grafo aleatório com $N = 10^4$ nós e $p = 0,0015$. A linha cheia corresponde à distribuição de Poisson. Adaptado da referência Albert e Barabási, 2002.

Com relação às propriedades espectrais de um grafo aleatório, considere uma rede com N nós e probabilidade de conexão p , $G_{N,p}$, com $p(N) = cN^h$. Para $h < 1$, tem-se um cluster infinito, e quando $N \rightarrow \infty$, qualquer nó pertence ao cluster infinito (Albert e Barabási, 2002). Neste caso, a densidade espectral converge para uma distribuição semi-circular

$$\rho(\lambda) = \begin{cases} \frac{\sqrt{4Np(1-p) - \lambda^2}}{2\pi Np(1-p)}, & \text{se } |\lambda| < 2\sqrt{Np(1-p)} \\ 0 & , \text{ caso contrário} \end{cases}, \quad 3.15$$

que é conhecida como lei de Wigner ou lei do semi-círculo (figura 3.2), sendo útil para caracterizar globalmente redes em várias áreas de física quântica, estatística ou de estado sólido.

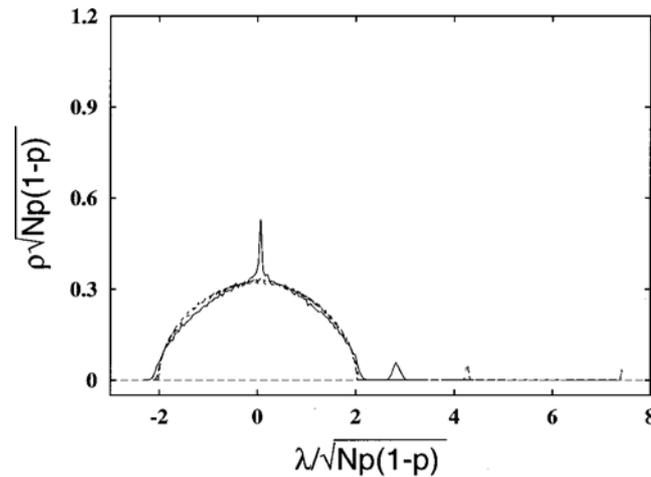


Figura 3.2: Densidade espectral reescalada de três grafos aleatórios com $p = 0,05$ e $N = 100$ (linha cheia), 300 (linha tracejada) e 1000 (linha pontilhada). Os picos isolados correspondem o autovalor principal. Adaptado da referência Albert e Barabási, 2002.

3.3 Redes de Pequenos Mundos (*Small-world Networks*)

O segundo modelo mais utilizado para descrever redes complexas são as redes de pequenos mundos. Muitas redes do mundo real têm características de pequenos mundos, apresentando topologias altamente agrupadas (característica de redes regulares) e pequenas distâncias médias (característica de redes aleatórias). Além disso, o coeficiente de agrupamento parece ser independente do tamanho da rede. Esta última propriedade é característica de redes ordenadas, cujo coeficiente de agrupamento é independente do tamanho e depende apenas do número de coordenação (ou ligações ou conexões).

D. J. Watts e S. H. Strogatz em 1998 propuseram um modelo com as características acima. Este modelo tem suas raízes em redes sociais, no qual a maioria das pessoas é amiga dos seus vizinhos imediatos (vizinhos da mesma rua, colégios, etc.). Contudo, todo mundo tem um ou mais amigos que estão longe (pessoas em outros países, amigos antigos), que são representados por ligações de longo alcance, que no modelo Watts-Strogatz (WS) são obtidas por religação.

O algoritmo para construção do modelo é o seguinte:

1. Inicia-se com uma rede regular que consiste de N nós e K ligações por nó, com $N \gg K \gg \ln(N) \gg 1$. A condição $K \gg \ln(N)$ garante que o grafo aleatório esteja conectado (Bollobás, 1985).
2. Escolhe-se aleatoriamente um nó e uma de suas ligações. Com probabilidade p (probabilidade de religação) a ligação sorteada é transferida para outro nó também escolhido aleatoriamente. As autoligações e ligações duplicatas são excluídas.

No artigo original (Watts e Strogatz, 1998), foi ilustrado o processo para uma cadeia com $N = 20$ nós, onde cada nó possui $K = 4$ ligações. Se o valor da probabilidade de religação for zero, $p = 0$, a rede não recebe nenhuma ligação de longo alcance e permanece como uma rede regular. Se $p = 1$, todas as ligações de curto alcance são substituídas por ligações de longo alcance e a rede aproxima-se ao máximo de um grafo aleatório. Quando $0 < p < 1$, tem-se uma fração p de ligações de longo alcance e a topologia da rede é um meio termo entre uma rede regular e um grafo aleatório. A figura 3.3 representa o processo de religação e a transição de uma rede regular para uma rede aleatória, passando pelo regime de pequenos mundos (*small-world*). Observe que esse processo de criação de uma rede *small-world* a partir de uma rede regular, proposto por Watts e Strogatz, não altera o número de ligações nem a conectividade média da rede, uma vez que o processo de religação altera apenas o sítio final da ligação.

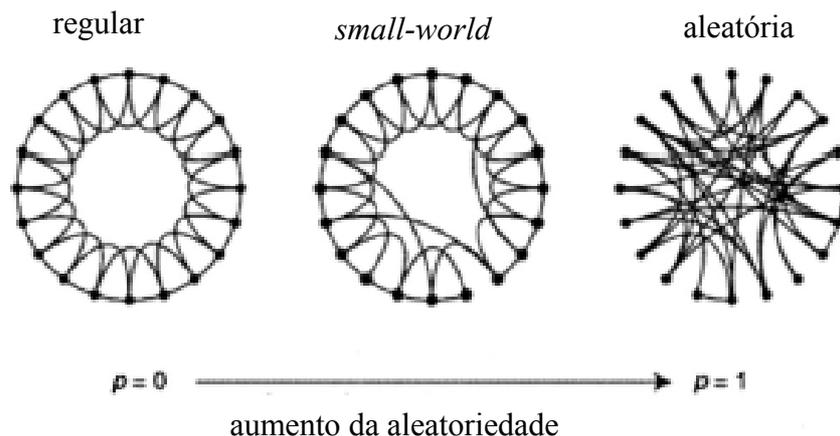


Figura 3.3: Procedimento de religação aleatório do modelo de Watts e Strogatz. Este modelo interpola entre uma rede regular e uma rede aleatória sem alterar o número de nós ou de ligações. Adaptado da referência Watts e Strogatz, 1998.

Para este modelo foi estudado o comportamento do coeficiente de agrupamento $C(p)$ e da distância média $L(p)$ como função da probabilidade de religação, p . Watts e Strogatz observaram que o comportamento dessas grandezas é bastante robusto, apresentando variações semelhantes para diversos tipos de redes regulares iniciais.

No limite $p \rightarrow 0$ tem-se

$$L(0) \sim \frac{N}{2K} \gg 1 \text{ e } C(0) \approx \frac{3}{4} \quad 3.16$$

assim, L depende linearmente do tamanho do sistema e o coeficiente de agrupamento é grande. Por outro lado, quando $p \rightarrow 1$, o modelo converge para um grafo aleatório, onde se tem

$$L(1) \sim \frac{\ln(N)}{\ln(K)} \text{ e } C(1) \sim \frac{K}{N} \quad 3.17$$

assim, L depende logaritmicamente de N e o coeficiente de agrupamento diminui com N . Estes casos limites podem sugerir que grandes valores de C estejam sempre associados com grandes valores de L e pequenos valores de C com pequenos valores de L . Entretanto, pode se observar o contrário no gráfico da figura 3.4, que apresenta um grande intervalo de p (note a escala logarítmica) no qual $L(p)$ é quase tão pequeno quanto $L(1)$, que é o próprio L_{rand} , enquanto que $C(p) \gg C(1)$. Este regime origina-se de uma rápida queda do valor de $L(p)$ para pequenos valores de p , por causa da introdução de algumas poucas ligações de longo alcance. Tais atalhos conectam nós que antes eram distantes. Para pequenos p , cada atalho tem um efeito altamente não linear em L , diminuindo a distância não somente entre pares de nós que eles conectam, como também entre seus vizinhos imediatos, vizinhos dos vizinhos, etc. Entretanto, uma ligação removida de uma vizinhança agrupada faz um atalho ter um efeito linear em C ; conseqüentemente $C(p)$ permanece praticamente inalterado para pequenos valores de p , mesmo embora $L(p)$ diminua rapidamente. Portanto, localmente, considerando-se apenas $C(p)$, a transição para *small-world* quase não é detectada.

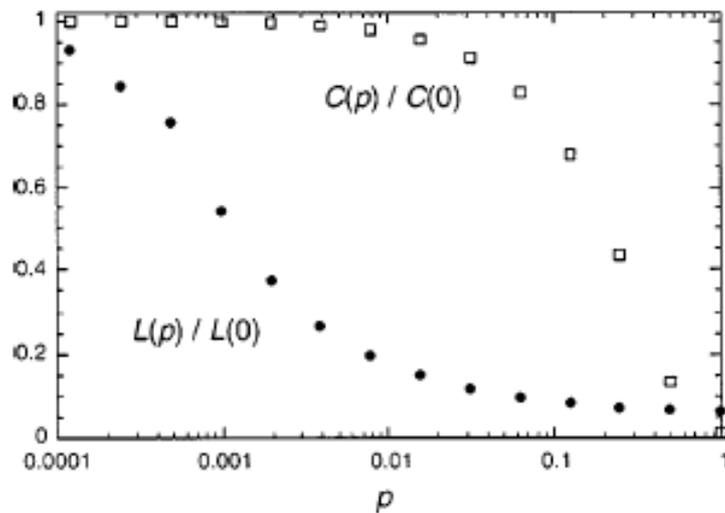


Figura 3.4: Distância média $L(p)$ e coeficiente de agrupamento $C(p)$ para o modelo de Watts e Strogatz. Os dados estão normalizados pelos valores de $L(0)$ e $C(0)$, para uma rede regular. Adaptado da referência Watts e Strogatz, 1998.

Em geral, também para redes de pequenos mundos, estamos interessados nas propriedades que caracterizam estas redes, tais como distância média, coeficiente de agrupamento e distribuição de ligações ou grau de distribuição.

Como discutido anteriormente, há uma mudança na dependência da distância média quando a probabilidade de religação p é aumentada. Os atalhos criados aleatoriamente, conectando nós que antes estavam distantes, causam um significativo impacto no valor da distância mínima média entre os sítios. Mesmo uma fração pequena de atalhos é suficiente para drasticamente diminuir esse valor, ainda que, localmente, a rede permaneça altamente ordenada. Além das pequenas distâncias médias, redes de pequenos mundos possuem um coeficiente de agrupamento relativamente alto.

O modelo Watts e Strogatz com $p = 0$ corresponde a uma rede regular onde cada nó da rede tem $k = z$ ligações. Logo, a distribuição de ligações é uma função delta centrada em z , $P(k) = \delta(k - z)$. Para valores não nulos de p , o processo de religação retira ligações de alguns nós adicionando-se a outros, provocando um alargamento da distribuição $P(k)$ em torno de z . A forma da distribuição de ligações de uma rede *small-world* é semelhante à de um grafo aleatório, possuindo um máximo em $k = z$ e decaindo exponencialmente para valores de k maiores que z , como mostrado na figura 3.5. A linha contínua é a distribuição de Poisson, com média $\lambda = z = 4$ (equação 3.14).

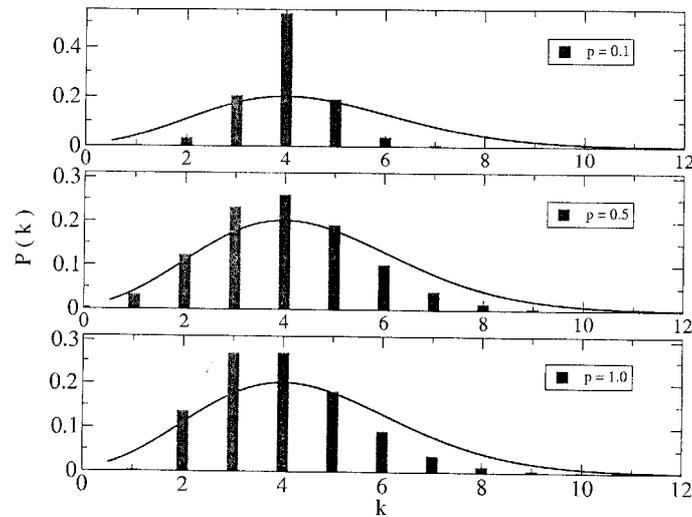


Figura 3.5: Comparação entre a distribuição de ligações de redes de pequenos mundos, geradas de redes quadradas, e a distribuição de Poisson para $z = 4$. Adaptado da referência Pereira, 2005.

Baseado nas distribuições das ligações ou nos graus de distribuição, Amaral *et al.* (2000) apresentam uma série de evidências da ocorrência de três classes de redes de pequenos mundos, brevemente comentadas e exemplificadas a seguir:

(a) redes *scale-free*, caracterizadas por uma distribuição de conectividade com decaimento como lei de potência

$$P(k) \approx k^{-\gamma}; \quad 3.18$$

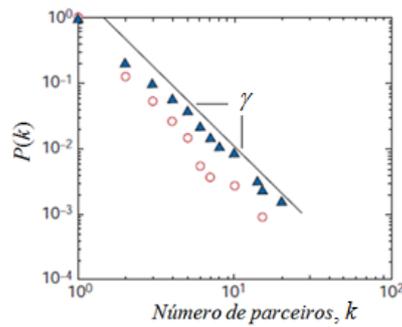


Figura 3.6: Gráfico log-log da distribuição cumulativa ou distribuição das conectividades da rede social de contatos sexuais (os nós da rede sendo as pessoas e as conexões entre elas aparecem e desaparecem conforme as relações são iniciadas ou terminadas). As distribuições são ambas lineares, indicando o comportamento *scale-free* (lei de potência). Nota-se que para os homens (símbolos cheios) o número de parceiros é sempre maior que no caso das mulheres (símbolos abertos). Para esta rede, $N = 4781$ suecos com idades entre 18 e 74 anos que responderam questionários sobre os relacionamentos nos últimos 12 meses da entrevista. Adaptado da referência Liljeros *et al.*, 2001.

(b) redes *broad-scale*, caracterizadas por uma distribuição de conectividade que tem regime em lei de potência, seguido por um corte

$$P(k) \approx k^{-\gamma} f\left(\frac{k}{\xi}\right); \quad 3.19$$

(c) redes *single-scale*, caracterizadas por uma distribuição de conectividade com um rápido decaimento, tal como exponencial ou gaussiana,

$$P(k) \approx f\left(\frac{k}{\xi}\right). \quad 3.20$$

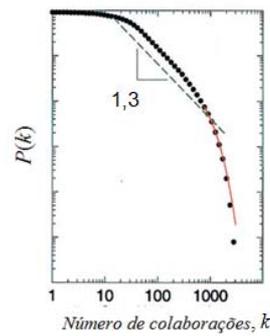


Figura 3.7: Gráfico log-log da distribuição cumulativa ou distribuição das conectividades da rede social de atores de cinema: os nós da rede sendo os atores e dois atores estão conectados se ambos atuaram no mesmo filme. Este gráfico sugere que para valores do número de colaborações entre 30 e 300, os dados são consistentes com um decaimento em lei de potência. Para grande número de colaborações, o decaimento em lei de potência é truncado, consistente com o comportamento de redes *broad-scale*. Adaptado da referência Amaral *et al.*, 2000.

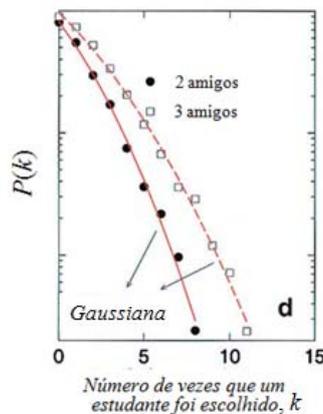


Figura 3.8: Gráfico log-log da distribuição cumulativa ou distribuição das conectividades da rede social de amigos que são estudantes da escola Madison Junior High School. As conexões são representadas pelo número de vezes que um estudante foi escolhido como um dos 2 (símbolos cheios) ou 3 (símbolos abertos) melhores amigos de um determinado estudante (ou nó). Observa-se que o ajuste à gaussianas reproduzem o comportamento dessas redes, característico de redes *single-scale*. Adaptado da referência Amaral *et al.*, 2000.

A teoria de grafos aleatórios e o modelo Watts e Strogatz não conseguem reproduzir todas estas características. Barabási e Albert (1999) foram os primeiros a estudar as origens deste tipo de distribuição de ligações para redes complexas reais e propuseram possíveis explicações para este comportamento.

A primeira causa provável seria que os modelos de redes discutidos até agora assumem que a rede inicia e permanece com o número fixo de nós N , que são, então, conectados ou religados aleatoriamente, sem modificar N . Na realidade, a maioria das redes reais descreve sistemas abertos que crescem pela adição contínua de novos nós. Por exemplo, a *world wide web* cresce constantemente pela adição de novos servidores e páginas na *web*, a bibliografia científica também cresce pela publicação de novos artigos, etc.

A segunda causa seria que nos modelos anteriores a probabilidade que dois nós estejam conectados (ou suas ligações sejam religadas) é independente do número de ligações que cada nó possui, isto é, as novas ligações são colocadas aleatoriamente. Contudo, a maioria das redes reais possui a propriedade de ligação preferencial, isto é, a probabilidade de um novo nó se conectar a outro nó já existente depende do número de ligações que este nó possui. Um exemplo bastante claro dessa ligação preferencial em uma rede real é o caso da rede de citações de artigos científicos. A probabilidade de que um novo artigo cite um artigo já muito conhecido, e conseqüentemente muito citado, é muito maior do que a probabilidade de que ele cite um artigo menos conhecido (menos citado).

A ligação preferencial, entretanto, pode ser impedida por duas classes de fatores: a “idade” dos vértices, e o custo da adição de novas ligações ou a capacidade limitada de um vértice. O primeiro fator implica que mesmo nós altamente conectados irão, eventualmente, parar de receber novas ligações. O nó ainda fará parte da rede, contribuindo para a estatística, mas não recebe mais conexões. Assim, a “idade” dos vértices limita a ligação preferencial prevenindo uma distribuição com decaimento como lei de potência. Este efeito pode ser observado em redes formadas por atores, que um dia irão parar de atuar. O segundo fator pode ser exemplificado pela rede formada pelos aeroportos, que devido à restrições de espaço e de tempo, cada aeroporto tem número limitado de partidas, chegadas e número de passageiros. Conseqüentemente, custos físicos da adição de novas ligações e capacidade limitada de um nó irão limitar o

número de possíveis ligações que um dado nó faz. Estes fatores fazem surgir as classes de redes *broad-scale* e *single-scale*.

Ainda para ilustrar tais efeitos, Amaral *et al.* (2000) faz uma analogia entre as possíveis distribuições de conexões e a teoria de fenômenos críticos (Stanley, 1971): no ponto crítico líquido-gás, a distribuição do tamanho das gotas no líquido é *scale-free* e não existe custo energético para sua formação, ou seja, o tamanho s das gotas está distribuído em lei de potência, $P(s) \approx s^{-\gamma}$. Saindo do ponto crítico, tensões superficiais muito pequenas introduzem um custo na energia livre para a formação das gotas que limita seus tamanhos de tal forma que a distribuição torna-se *broad-scale*,

$P(s) \approx s^{-\gamma} f\left(\frac{s}{\xi}\right)$, em que ξ é o tamanho típico para o qual a tensão superficial torna-se

significante e a função f introduz um corte que limita o tamanho das gotas quando $s < \xi$. Longe do ponto crítico, o valor de ξ torna-se tão pequeno que nenhum regime em lei de potência é observado e a distribuição do tamanho das gotas torna-se *single-scale*,

$$P(s) \approx f\left(\frac{s}{\xi}\right).$$

3.4 O programa ANALYSIS

Para a análise topológica das redes de ligações de hidrogênio, foi utilizada uma versão modificada e ampliada do programa ANALYSIS desenvolvido por Santos *et al.* (2004).

Este programa inicialmente lê informações como número de moléculas, número de sítios das moléculas, coordenadas da caixa de simulação e as restrições para a determinação das ligações de hidrogênio. Depois lê as coordenadas dos sítios na caixa de simulação equilibrada com o programa DIADORIM (Freitas, 2009), que estão em relação ao centro de massa das moléculas, e as transformam em relação à origem das coordenadas da caixa de simulação. Feito isto, os sítios recebem as informações necessárias para o cálculo do potencial, como carga, σ e ϵ .

A partir daí, o programa calcula as distâncias entre os átomos doadores de ligação de hidrogênio (oxigênio, nitrogênio) e entre os átomos doadores e os átomos de

hidrogênio de todos os possíveis pares de moléculas, comparando-as com as restrições geométricas utilizadas para a determinação da ligação de hidrogênio. A determinação da ligação de hidrogênio está baseada em dois tipos de critérios, geométrico e energético, conforme será discutido no capítulo 4. As informações sobre as conexões entre os átomos ficam armazenadas em uma matriz de conexões simétrica ($N \times N$). Nesta matriz, se a molécula i e a molécula j estão conectadas, os correspondentes elementos na matriz são 1, caso contrário, são zero.

Inicialmente constrói-se a matriz de conexões apenas com as restrições geométricas e, a partir desta, calcula-se a energia entre todos os pares conectados na rede e aplica-se o critério energético. A partir daí, constrói-se uma nova matriz de conexão ($N \times N$), obedecendo aos dois critérios. Conta-se, então, o número de pares que satisfazem estes critérios e o número de ligações de hidrogênio que cada molécula faz, levando-se também em consideração o tipo (ou natureza) das moléculas, no caso de misturas.

Como agora a rede de ligações de hidrogênio já está definida, podem-se calcular as propriedades de redes, como coeficiente de agrupamento, conectividade média e distância química (ou comprimento de caminho médio), obter-se as distribuições de ligações e os histogramas das estatísticas de ilhas.

Para calcular o coeficiente de agrupamento, conta-se com quantas moléculas uma dada molécula está conectada, k_i , a partir da matriz de conexão, e calcula-se o coeficiente de agrupamento para esta molécula por

$$C_i = \frac{2E_i}{k_i(k_i - 1)}, \quad 3.21$$

em que E_i é o número de ligações que existem entre os k_i vizinhos. Isto é feito para todas as moléculas e o valor do coeficiente de agrupamento da rede (\bar{C}) é dado pela média sobre as moléculas.

A conectividade média da rede (\bar{k}) é calculada a partir da média do número de conexões que cada molécula tem, também através da matriz de conexão.

A distância química da rede (\bar{L}) é calculada verificando-se dentro de cada ilha a menor distância entre todos os pares de nós e tomando-se a média sobre todos os nós do agregado, e por fim, a média destes valores sobre todos os agregados da rede.

A distribuição de ligações é obtida contando-se o número de moléculas que tem um determinado número de conexões e armazenando-se em um vetor cujo comprimento é igual ao número máximo de conexões.

O histograma com a distribuição dos tamanhos das ilhas nas redes é construído de maneira semelhante à distribuição de ligações, mas nesse caso o valor armazenado é o número de ilhas ou agregados com o mesmo tamanho (ou número de componentes).

A densidade espectral é calculada a partir da diagonalização da matriz de conexão. Uma malha de $nptmax$ pontos é construída no intervalo de abscissa $[rmin, rmax]$, com $rmax = nptmax \times rincr$, cujo $rincr$ é o incremento utilizado para a construção da malha. Os autovalores obtidos da diagonalização são utilizados na diferença entre os valores dos pontos da malha da abscissa e os N autovalores. Se esta diferença for menor que um certo limiar ($thresh$), então é acrescida uma unidade ao valor da densidade espectral, conforme o código em Fortran apresentado a seguir:

```

rlambda = rmin
do 87 npts = 1, nptmax
  densit = 0.00d0
  do 91 nn1 = 1, nmols
    if (abs(rlambda - d(nn1)) .le. thresh) then
      dens = 1.00d0
    else
      dens = 0.00d0
    endif
    densit = densit + dens
  91 continue
  rnmols = dble (nmols)
  density = (1.00/rnmols)*densit
  write(luout11, 5000) rlambda, density
  rlambda = rlambda + rincr
  nn1 = 1
87 continue
end

```

Os valores utilizados foram $nptmax = 800$, $rmin = -4,0$, $rincr = 10^{-2}$, $thresh = 10^{-2}$.

Os valores de todas estas propriedades são apresentados como médias configuracionais, ou seja, médias sobre um determinado número de configurações (ou amostras), obtidas a partir da caixa de simulação equilibrada. Entre cada uma dessas amostras há uma diferença de 10^4 configurações MC, garantindo que estas sejam configurações descorrelacionadas. Assim, foi desenvolvido um programa que gera um número pré-determinado de amostras e realiza o cálculo de todas essas propriedades para cada amostra. Por fim, este programa calcula as médias configuracionais de cada uma destas propriedades, sendo o histograma de ilhas construído em coordenada bin e a densidade espectral é reescalada de acordo com,

$$\begin{aligned} \text{Reescalamento da ordenada: } & \rho [Np(1-p)]^{1/2} \\ \text{Reescalamento da abscissa: } & \lambda / [Np(1-p)]^{1/2}, \end{aligned} \tag{3.22}$$

sendo $p = \frac{\bar{k}}{N}$ obtido da teoria de grafos aleatórios (equação 3.11) e é equivalente à probabilidade de conexão, ρ é a densidade e λ é o autovalor, calculados para cada amostra e posteriormente realizada a média sobre todas as amostras.

Capítulo 4

Procedimentos Computacionais

Neste capítulo estão descritos os procedimentos computacionais adotados para a obtenção das propriedades termodinâmicas, geração das redes de ligação de hidrogênio, obtenção das propriedades topológicas e estatística de ilhas referentes aos resultados obtidos nos capítulos 5 e 6.

4.1 Protocolos de Simulação para a Obtenção das Redes de Ligação de Hidrogênio e das Propriedades Termodinâmicas

Simulações computacionais de Monte Carlo em ensemble isotérmico-isobárico (*NPT*) foram executadas para a obtenção das propriedades termodinâmicas e também para geração das amostras utilizadas no cálculo das propriedades topológicas e estatística de ilhas. Para as simulações foram utilizadas caixas cúbicas com um volume

inicial consistente com a densidade experimental. As caixas cúbicas iniciais foram geradas aleatoriamente a partir do programa randombox (Freitas *et al.*, 2004). O número de moléculas foi escolhido de forma a garantir que não se tenha efeito de tamanho finito da amostra, ou seja, já se tem alcançado o limite em que as propriedades de interesse não sejam dependentes do tamanho do sistema (Allison *et al.*, 2005; Dougan *et al.*, 2004). Foram adotadas condições periódicas e raio de corte esférico que variou de acordo com o líquido estudado, conforme tabelas a seguir.

Os deslocamentos máximos para a translação ($\Delta r = \pm 0.155 \text{ \AA}$), rotação ($\Delta \theta = \pm 15.5^\circ$) e variação de volume ($\Delta V = 186 \text{ \AA}^3$) foram ajustados para produzirem uma razão de aceitação de aproximadamente 40%, de acordo com os trabalhos anteriores para estes tipos de potencial e fluidos (Mahoney e Jorgensen, 2000; Freitas, 1993). Para o cálculo da energia configuracional, as interações intermoleculares foram calculadas se quaisquer dos sítios de uma molécula estão numa distância menor do que o raio de corte. Para as interações além do raio de corte, foi utilizado o método de campo de reação com os valores da constante dielétrica apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2. Para as misturas ($A + B$), consideramos a média ponderada pelo número de moléculas de cada tipo de solvente, isto é, $\epsilon = \chi_A \epsilon_A + \chi_B \epsilon_B$, em que χ_j é a fração molar da espécie j .

A equilibração do sistema foi realizada em duas etapas. Na primeira gerou-se NSTEP1 configurações em ensemble NVT para a minimização da energia, e posteriormente gerou-se NSTEP2 configurações em ensemble NPT com tentativa de variação de volume a cada 2000 tentativas de movimentos moleculares. No programa DIADORIM, cada tentativa movimentava duas moléculas em cada passo. A condição de equilíbrio foi testada utilizando-se energia, densidade, funções de distribuição radial, entre outras propriedades. A média para as propriedades termodinâmicas foi obtida sobre NSTEPA configurações extras. Os valores de temperatura (T), número de configurações geradas durante a equilibração (NSTEP1, NSTEP2) e a aquisição das propriedades termodinâmicas (NSTEPA), raio de corte para o cálculo das interações intermoleculares (r_c) e constante dielétrica (ϵ) para cada líquido estão apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente para os sistemas estudados nos capítulos 5 e 6.

As simulações computacionais foram realizadas com o programa DIADORIM (Freitas, 2009).

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados nas simulações do capítulo 5.

	N	$T(^{\circ}\text{C})$	NSTEP1	NSTEP2	NSTEPA	$r_c(\text{\AA})$	ϵ
Água (TIP5P)	512, 640, 1000	25,0	10^7	5×10^7	10^7	9,0	80,0
Água (6-sítios)	512	25,0	10^7	4×10^8	10^8	9,0	80,0
Metanol	500	25,0	10^7	5×10^7	10^7	13,0	32,6

Tabela 4.2: Parâmetros utilizados nas simulações dos capítulos 6.

	N	$T(^{\circ}\text{C})$	NSTEP1	NSTEP2	NSTEPA	$r_c(\text{\AA})$	ϵ
Água	500	25,0	10^7	5×10^7	10^7	9,0	80,0
Metanol	500	25,0	10^7	5×10^7	10^7	13,0	32,6
<i>t</i> -butanol	500	25,0	10^7	2×10^8	10^8	13,0	10,9
<i>n</i> -butanol	500	25,0	10^7	2×10^8	10^8	13,0	17,1
Água	500	-33,35	10^7	2×10^8	5×10^7	13,0	88,0
Amônia	500	-33,35	10^7	2×10^8	5×10^7	13,0	22,0

Para as simulações dos íons em solução (seção 6.4), foram adotados os mesmo procedimentos para todos os íons, a saber, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{NSTEP1} = 10^7$, $\text{NSTEP2} = 10^8$, $\text{NSTEPA} = 10^7$, $r_c = 13,0 \text{ \AA}$, $\epsilon = 80$ e caixas com 512 e 250 moléculas. Para estas soluções, foi utilizado o algoritmo de amostragem preferencial (Barlette e Freitas, 1999) em torno do soluto.

4.2 Protocolos para a Obtenção das Propriedades Topológicas e Estatística de Ilhas

Para a realização das análises topológicas e estatística de ilhas, é necessária a adoção de critérios para a determinação da ligação de hidrogênio entre as moléculas, para a construção da matriz de conectividade, da qual todas as propriedades topológicas e estatística de ilhas podem ser obtidas.

Um dos obstáculos importantes para a caracterização do comportamento de moléculas em termos de sua estrutura de ligações de hidrogênio é a definição do que é ligação de hidrogênio. Tradicionalmente, a ligação de hidrogênio tem sido

qualitativamente interpretada como interações preferenciais da distribuição de carga positiva no átomo de hidrogênio em uma molécula com a distribuição de carga negativa no átomo, que pode ser oxigênio, nitrogênio, enxofre, flúor, ou um centro de carga entre dois átomos, como nas ligações duplas e triplas (Arunan, 2007), entre outros, em uma outra parte (intramolecular) da molécula ou em outra molécula (intermolecular), mas esta interação tem carência de uma definição quantitativa não ambígua. Esta definição é essencial para decidir se um par de moléculas vizinhas estão ligadas por ligação de hidrogênio ou não, e para fenomenologicamente conectar a evolução das propriedades peculiares de líquidos e misturas com as características das redes de ligações de hidrogênio.

Duas abordagens mais freqüentemente utilizadas são aquelas que descrevem quantitativamente ligações de hidrogênio baseadas em critérios geométricos e energéticos. Estes critérios devem, em princípio, ser consistentes entre si, isto é, a energia configuracional associada com a ligação de hidrogênio deve ser uma função explícita e única dos parâmetros que definem o critério geométrico. Na prática, contudo, esta conexão pode ser ambígua e faz surgir situações na qual a definição energética prevê a ligação de hidrogênio quando a correspondente geometria está em desacordo com a estrutura qualitativa aceita da ligação de hidrogênio.

Em geral, a adoção de critérios entre vários autores não é única para um determinado sistema. Alguns trabalhos publicados (Ferrario *et al.*, 1990; Pagliai *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 1992, Bakó *et al.*, 2008) registram a utilização de dois tipos de critérios: geométricos e energéticos. Os critérios geométricos, como os valores de distâncias mínimas entre átomos, por exemplo, O–H e H–H no caso da água, são muitas vezes determinados a partir das funções de distribuição radial, e os ângulos, a partir das funções de distribuição angular. Já os critérios energéticos, a partir da distribuição das energias de pares. Contudo, existem grupos que utilizam critérios bem menos rigorosos, por exemplo, não adotando um critério energético (Boese *et al.*, 2003) e/ou utilizando apenas um critério energético (Jorgensen, 1980, 1981, 1986; Jorgensen e Ibrahim, 1980, 1982; Jorgensen *et al.*, 1983) ou geométrico, por exemplo, uma distância mínima entre os átomos de oxigênio, no caso da água ou de álcoois (Allison *et al.*, 2005, Dougan *et al.*, 2004), ou entre os átomos de nitrogênio (Ferrario *et al.*, 1990) ou entre os átomos de

nitrogênio e hidrogênio (Gao *et al.*, 1993; Diraison e Martyna, 1999), no caso da amônia.

Neste trabalho foram adotados dois critérios: um geométrico e outro energético. A seguir estão listados os critérios geométricos utilizados entre os pares de moléculas considerados:

1. Água-água: para as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água, as restrições geométricas adotadas para as interações foram aquelas utilizadas por Chialvo e Cummings (1996), que transformadas para a maior distância possível entre os sítios constituintes da ligação da molécula doadora de hidrogênios e a receptora, sendo a distância entre dois sítios de oxigênios (O), $R_{O-O} \leq 3,5 \text{ \AA}$ e a distância entre o sítio de hidrogênio (H) em uma molécula e o sítio de par isolado de elétrons (L), $R_{H-L} \leq 2,74 \text{ \AA}$.
2. Álcool-Álcool: para as interações entre as moléculas de álcool, foram adotados os critérios geométricos baseados nas restrições propostas por Pagliai *et al.* (2003), sendo $R_{O-H} \leq 2,6 \text{ \AA}$, $R_{O-O} \leq 3,5 \text{ \AA}$.
3. Água-álcool: para as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e álcool, $R_{O(\text{água})-O(\text{álcool})} \leq 3,5 \text{ \AA}$ e $R_{O(\text{água})-H(\text{álcool})}$ ou $R_{O(\text{álcool})-H(\text{água})} \leq 3,1 \text{ \AA}$.
4. Amônia-amônia: para as interações entre as moléculas de amônia, foram adotados os critérios geométricos baseados nas restrições propostas por Boese *et al.* (2003), sendo $R_{N-N} \leq 5,25 \text{ \AA}$, e $R_{N-H(\text{amônia})} \leq 2,7 \text{ \AA}$.
5. Água-amônia: para as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e amônia, foram utilizados valores intermediários àqueles adotados entre moléculas de água e entre moléculas de amônia, $R_{O-N} \leq 4,4 \text{ \AA}$, $R_{O(\text{água})-H(\text{amônia})} \leq 3,1 \text{ \AA}$ e $R_{N-H(\text{água})} \leq 3,1 \text{ \AA}$.

A existência de ligação de hidrogênio é aceita quando as restrições geométricas descritas acima são satisfeitas e ainda a energia calculada do par é negativa ($E_{ab} < 0$).

Os valores das propriedades topológicas e de ilhas correspondem às médias configuracionais sobre 100 amostras, exceto para a densidade espectral que foi obtida da média configuracional sobre 500 amostras. Os desvios padrões (s) foram obtidos das médias configuracionais por

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad 4.2.1$$

em que n é o número de amostras e x_i é valor da variável para i -ésima amostra.

As configurações foram obtidas a partir da caixa equilibrada com o programa DIADORIM (Freitas, 2009) em ensemble *NVT*. Entre cada uma dessas amostras há uma diferença de 10^4 configurações MC ou cerca de 20 passos MC, garantindo que estas sejam configurações descorrelacionadas. Esta garantia foi verificada através da comparação das propriedades topológicas obtidas com diferença de 10^6 configurações ou cerca de 2000 passos MC, que mostrou que as propriedades topológicas são bastante robustas com relação à descorrelação das configurações utilizadas na amostragem, embora alguns autores tenham que utilizar diferença entre as amostras muito maior (mais que 20×10^4 passos MC para acetona em água (Coutinho e Canuto, 2003; Orozco-González *et al.*, 2010) e 5×10^2 para o benzeno (Coutinho *et al.*, 2000)) para a obtenção de amostras descorrelacionadas energeticamente no estudo de propriedades espectroscópicas e de efeito solvente em líquidos homogêneos.

Capítulo 5

Redes de Ligação de Hidrogênio em Água e Metanol com Intensidades de Interação Variável

Como primeira etapa no trabalho de investigação de propriedades topológicas de redes de ligações de hidrogênio, decidimos investigar o comportamento da água e do metanol em condições ambiente (298 K e 1 atm), utilizando os potenciais efetivos de pares TIP5P e OPLS (descritos nas seções 2.7 e 2.8), respectivamente para a água e para o metanol. Estes potenciais são descritos a partir de uma contribuição do tipo Lennard-Jones (E_{AB}^{L-J}) e outra do tipo Coulomb ou eletrostática (E_{AB}^C). Esta última contribuição inclui um fator de amortecimento (η) que modifica as cargas dos sítios, permitindo assim, de forma controlada, reduzir a formação das ligações de hidrogênio. Para um par de moléculas A e B podemos escrever:

$$E_{AB} = E_{AB}^{L-J} + \eta E_{AB}^C = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \eta \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{q_{\alpha} q_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}, \quad 5.1$$

na qual ε_{ij} e σ_{ij} são os parâmetros Lennard-Jones, r_{ij} é a distância entre os átomos de oxigênio nas moléculas A e B , q_{α} é a carga no sítio α , e é a carga do elétron e $r_{\alpha\beta}$ é a distância entre os sítios com as cargas α e β localizados nas moléculas A e B , respectivamente.

Variações no parâmetro η fazem com que o sistema deixe de ser água líquida ou metanol líquido nas condições ambiente ($\eta = 1$) e passe a ser um sistema modelo, no qual a interação entre as moléculas tornam-se mais fracas, reduzindo, assim, a formação de ligações de hidrogênio. O parâmetro η foi variado de 1 até 0,49 para a água e de 1 até 0,15 para o metanol. Vale ressaltar que quando a contribuição eletrostática é amortecida (η diminui), o potencial para ambos os líquidos torna-se menos direcional e para valores de η suficientemente pequenos, basicamente o sistema torna-se um líquido Lennard-Jones. Com isso, todas as propriedades, em especial as propriedades termodinâmicas e estruturais, são funções paramétricas de η . O objetivo desta etapa foi investigar as propriedades termodinâmicas e topológicas em função deste parâmetro.

Os resultados das propriedades termodinâmicas, tais como densidade e entalpia de vaporização, e propriedades estruturais, tais como as funções de distribuição radial H–O, O–O e H–H, obtidos neste trabalho para os sistemas com $\eta = 1$, concordam bem com aqueles obtidos em simulações anteriores (Jorgensen, 1980, 1981, 1986; Jorgensen e Ibrahim, 1982; Jorgensen e Madura, 1983; Mahoney e Jorgensen, 2000).

Na seção 5.1 estão os resultados obtidos para os sistemas modelo água e metanol, utilizando os potencial TIP5P e OPLS, respectivamente, com o fator de amortecimento incluído na parte eletrostática destes potenciais. Na seção 5.2 estão apresentados os resultados da análise da influência da utilização de outro potencial, o potencial de 6-sítios proposto por Nada e van der Eerden (2003), para a descrição das interações entre as moléculas de água nas propriedades topológicas e na estatística de ilhas em função do fator de amortecimento. Na seção 5.3 estão apresentados os resultados da análise da influência da utilização de diferentes critérios energéticos para determinação da ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água nas propriedades

topológicas e estatística de ilhas. Na seção 5.4 estão os resultados obtidos para a dependência com a temperatura das propriedades topológicas e estatística de ilhas da água pura em condições normais de pressão.

Os parâmetros dos modelos de potencial para a descrição das interações entre as moléculas de água e entre as moléculas de metanol, utilizados na equação 5.1, estão descritos no capítulo 2. O protocolo de simulação bem como as restrições para determinação da ligação de hidrogênio entre duas moléculas estão apresentados no capítulo 4.

5.1 Sistemas Modelos: Água e Metanol

5.1.1 Comportamento do Número Médio de Ligações de Hidrogênio

O gráfico do número médio de ligações de hidrogênio normalizado pelo número de moléculas, N_{HB}/N versus η (figura 5.1) é uma função monotonicamente crescente do parâmetro η e independente do valor de N . Os valores de N_{HB}/N são maiores para a água que para o metanol, isto porque as moléculas de metanol possuem menos sítios de interação por ligação de hidrogênio (2 para o metanol e 4 para a água) e maior energia de interação ($E_{metanol-metanol} = -8,54$ kcal/mol e $E_{água-água} = -10,16$ kcal/mol). Assim, as redes de ligação de hidrogênio no metanol não são completamente conectadas como no caso da água. Foi realizado o ajuste dos dados à uma equação de decaimento exponencial conforme a equação,

$$N_{HB}/N = a_1(1 - a_2e^{-\eta/\tau}), \quad 5.2$$

no qual a_1 e a_2 são constantes positivas da ordem de um e $1/\tau$ é a razão de decaimento. Para os três valores de N estudados no caso da água e para o metanol, as curvas foram obtidas com ajustes muito bons ($R^2 = 0,981-0,994$). Os valores de τ são bastante diferentes para os dois sistemas, $\tau_{água} = 0,18$ e $\tau_{metanol} = 0,62$. Com relação à taxas de

decaimento, já se esperava ser menor para o metanol que para a água ($1/\tau_{\text{metanol}} = 1,61$ e $1/\tau_{\text{água}} = 5,55$), conforme discutido acima.

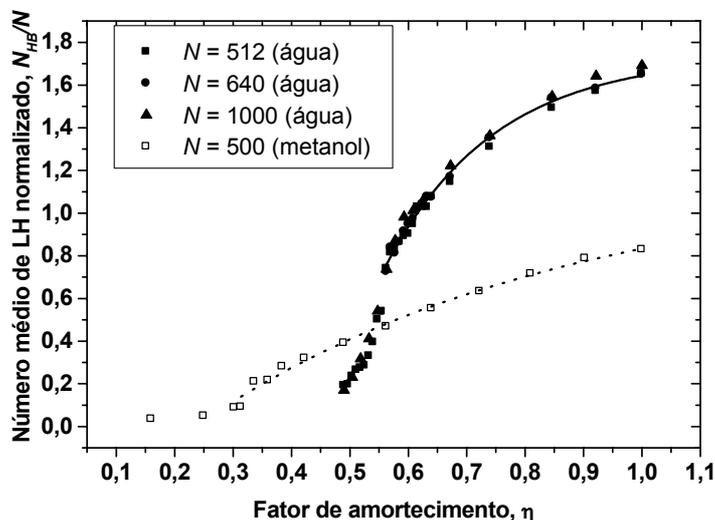


Figura 5.1: Dependência com o fator de amortecimento η do número médio de ligações de hidrogênio (LH) normalizado pelo número de moléculas, N_{HB}/N . As linhas sólidas e tracejadas são curvas de decaimento exponencial ajustadas para a água ($N = 1000$ e $0,55 < \eta < 1,0$) e para o metanol ($N = 500$ e $0,35 < \eta < 1,0$), respectivamente.

5.1.2 Estatística de Ilhas

Para as redes com valores de η menores que um e, portanto, em valores de intensidade de interação menores, é razoável esperar que ocorra a formação de agregados isolados e espaços vazios. Isso foi verificado de forma qualitativa pela visualização das caixas de simulação, algumas ilustradas na figura 5.2, e quantitativamente pelos cálculos de propriedades topológicas das redes. Contudo, deve-se levar em conta que esta análise qualitativa é limitada, pois não se trata de uma média, mas de uma configuração instantânea utilizada para simples visualização, além da representação em 2-D.

A rede de ligações de hidrogênio para água com $\eta = 1$ percola através da caixa de simulação inteira, enquanto que no metanol já existem algumas ilhas isoladas de vários tamanhos, que corroboram com os resultados obtidos para o metanol líquido,

onde foram encontradas cadeias e/ou anéis de diferentes tamanhos com até 12 moléculas (Jorgensen, 1980; Haughney *et al.*, 1987; Svishchev e Kusalik, 1994; Shilov *et al.*, 1999; Tsuchida *et al.*, 1999; Pagliai *et al.*, 2003). A diminuição de η torna as redes mais esparsas e os agregados maiores diminuem de tamanho, tornando-se mais raros. Para a água, uma clara mudança de comportamento pode ser observada em $\eta = 0,578$, no qual a rede percolada torna-se não percolada em $\eta = 0,548$, com indicações de padrões de pequenos mundos. Para o metanol não existe percolação, contudo, foi detectada uma transição estrutural, um pouco mais sutil, como pode ser observado para a caixa com $\eta = 0,5625$, em que há um grande número de agregados com diferentes tamanhos e ramificações, enquanto que para $\eta = 0,314$ os poucos agregados que ainda persistem são de tamanhos bem menores e do tipo cadeias lineares.

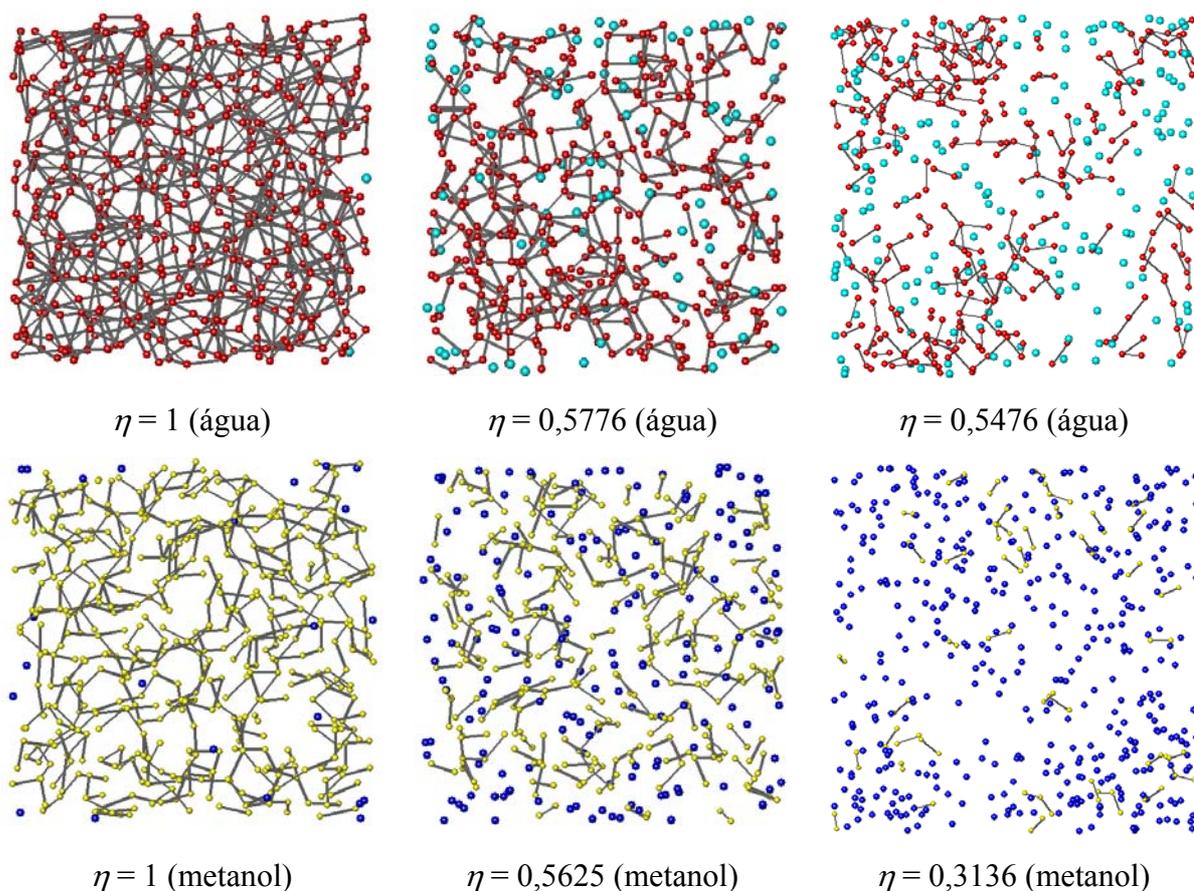


Figura 5.2: Caixas de simulação Monte Carlo em valores selecionados de η . Na parte superior estão as redes obtidas para a água e na parte inferior para o metanol. Cada círculo (nó) representa uma molécula e as linhas representam ligações de hidrogênio. Os nós conectados são mostrados em vermelho e amarelo e os nós sem conexão alguma com outros nós da rede em azul claro e azul escuro, respectivamente para a água e para o metanol.

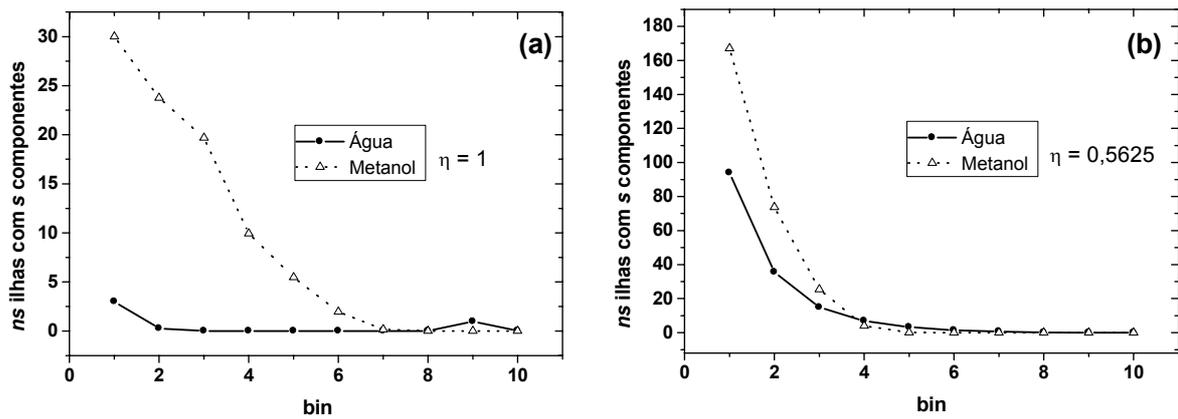


Figura 5.3: Estatística de ilhas obtidas para $\eta = 1,0$ (a) e $\eta = 0,5625$ (b). Cada bin contém as ilhas com tamanho s , com s no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$. Os símbolos cheios são para a água ($N = 512$) e os símbolos abertos são para o metanol ($N = 500$).

Uma análise de agregados utilizando estatística de ilhas mostra que o cálculo do número de ilhas, n_s , com s componentes, resulta em um comportamento claramente distinto para as regiões analisadas. Para uma melhor visualização gráfica, considera-se que para cada “bin” (na abscissa do gráfico) têm-se ilhas com número de componentes no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$. Para a água, a estatística de ilhas também mostra duas regiões bastante distintas: em $\eta > 0,55$, tem-se a formação de um grande agregado (percolação), contendo em média, 99% dos componentes, e para $\eta < 0,54$, existe um grande número de monômeros, dímeros e trímeros (não há percolação). Para o metanol, esta análise mostra comportamento bastante diferente daquele observado para a água. Já em $\eta = 1,0$, observa-se um grande número de monômeros, dímeros e trímeros. A figura 5.3 contém os histogramas obtidos da análise quantitativa dos agregados em dois valores selecionados de η .

É observado que a água com $\eta = 1,0$, ou seja, a água com o potencial não modificado, apresenta um agregado gigante no bin 9 e portanto, com tamanho s no intervalo $[256, 511]$, que caracteriza a rede de ligações de hidrogênio como percolada e completamente conectada. Para o metanol neste mesmo valor de η , vários agregados de diferentes tamanhos são observados, não sendo observada a percolação, devido à ausência de ilhas com bin = 8 ou 9. O histograma que contém a estatística de ilhas para o metanol em $\eta = 1$ (figura 5.3a) mostra valores diferentes de zero para os bins de 1 a 6,

ou seja, o bin 1, contém ilhas com tamanho $s = 1$ (monômeros), o bin 2, contém ilhas com tamanho s no intervalo $[2, 3]$ (dímeros e trímeros), bin 3: $[4, 7]$, bin 4: $[8, 15]$, bin 5: $[16, 31]$, bin 6: $[32, 63]$. Estes resultados são consistentes com simulações anteriores que também observaram agregados de diferentes tamanhos variando de tetrâmeros até dodecâmeros (Jorgensen, 1980; Haughney *et al.*, 1987; Svishchev e Kusalik, 1994; Shilov *et al.*, 1999; Tsuchida *et al.*, 1999; Pagliai *et al.*, 2003).

5.1.3 Coeficiente de Agrupamento e Distâncias Químicas

Uma forma de quantificar o grau de agregação e detectar possíveis transições entre regimes aleatório e/ou regular em redes é através do cálculo do coeficiente de agrupamento C e da distância química, ou menor caminho médio entre os sítios da rede L , discutidos no capítulo 3. Estas duas propriedades topológicas são funções paramétricas do fator de amortecimento, η , e escalonadas pelos respectivos valores em $\eta = 1$, $C(\eta)/C(\eta = 1)$ e $L(\eta)/L(\eta = 1)$, possibilitam a detecção de padrões de pequenos mundos. O regime de pequenos mundos é intermediário àqueles observados em redes regulares e aleatórias, pois possuem elevados valores de coeficiente de agrupamento, característico de redes regulares, e pequenas distâncias químicas (ainda menores que as observadas em redes aleatórias), característico de redes aleatórias. Em geral, redes regulares possuem elevados valores de coeficiente de agrupamento, mas possuem distâncias químicas que crescem linearmente com o número de nós da rede (N), e redes aleatórias possuem pequenas distâncias químicas. Entretanto, redes de pequenos mundos podem apresentar distâncias químicas ainda menores que em redes aleatórias, desde que estas últimas possuem pequenos coeficientes de agrupamento devido ao número de conexões ser menor e, portanto, as distâncias químicas são maiores.

Claramente se observa uma região de pequenos mundos (figura 5.4) nos dois sistemas modelo estudados nos intervalos $\eta \approx 0,60-0,75$ para a água e $\eta \approx 0,55-0,70$ para o metanol. Nestas regiões, as redes possuem ($L \ll L_{rand}$), característico de redes aleatórias, enquanto o coeficiente de agrupamento ainda é bastante elevado ($C \gg C_{rand}$), como esperado para redes regulares. Alguns destes valores estão apresentados na tabela 5.1. Para comparação, estão incluídos os valores de L_{rand} e C_{rand} das correspondentes redes aleatórias, ou seja, redes aleatórias geradas com o mesmo número de nós e

conectividade média. Esta análise é independente do tamanho do sistema, ou seja, do número de moléculas ($N = 512, 640, 1000$).

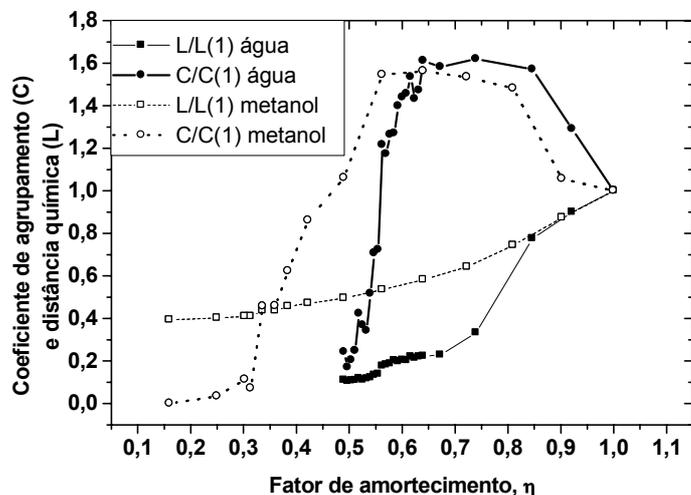


Figura 5.4: Dependência com o fator de amortecimento η do coeficiente de agrupamento escalonado, $C(\eta)/C(\eta = 1)$, e da distância química escalonada, $L(\eta)/L(\eta = 1)$. Nesta figura estão os resultados para a água com $N = 512$ (símbolos cheios) e metanol com $N = 500$ (símbolos abertos).

Como discutido na seção 3.3, uma análise similar foi primeiro realizada para o modelo Watts-Strogatz (Watts e Strogatz, 1998; Albert e Barabási, 2002), mas para comparação com nossos resultados, tem que se levar em consideração o fato de que neste modelo a conectividade média é constante (definição do próprio modelo, ou seja, em sua construção são permitidas apenas religações aleatórias de uma rede regular), enquanto nos nossos sistemas, os líquidos simulados apresentam conectividade média que variam significativamente com η , conforme mostrado na figura 5.5. Comparação da figura 3.4 para o modelo Watts-Strogatz com a figura 5.4 para os nossos sistemas modelos, mostram que o primeiro possui um coeficiente de agrupamento que praticamente permanece constante em um intervalo bastante amplo de probabilidade de re ligação, enquanto nas redes de ligação de hidrogênio dos sistemas modelo água e metanol, estes coeficientes aumentam quando as interações de Coulomb são amortecidas, seguidas por uma significativa diminuição. Também nota-se neste gráfico que existe um intervalo de η comum aos dois sistemas modelos, que pode ser entendido

em termos da similaridade que existe entre as moléculas de água e as moléculas de metanol, que diferem apenas no grupamento $-H$ (na água) e $-CH_3$ (no metanol).

Ainda com relação à conectividade média em função do fator de amortecimento η para estes sistemas, observa-se que para valores de η abaixo de 0,55 a conectividade média é menor do que o limiar de percolação, $\sim 1,6$ (Blumberg e Stanley, 1984), de modo que não se observa mais a formação de redes contínuas de ligação de hidrogênio.

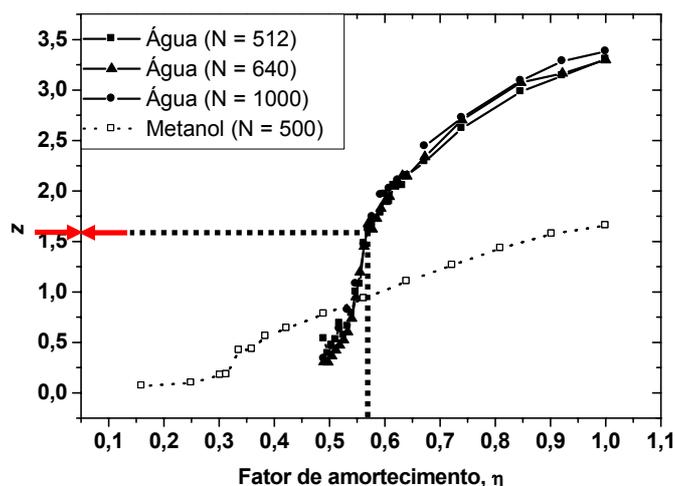


Figura 5.5: Conectividade média, z , em função do fator de amortecimento, η , para a água (símbolos cheios) com diferentes números de moléculas ($N = 512, 640$ e 1000) e para o metanol com 500 moléculas (símbolos abertos). As setas indicam o limiar de percolação para a água, $z = 1,6$ (Blumberg e Stanley, 1984).

Tabela 5.1: Comprimento de caminho médio (L), coeficiente de agrupamento (C) e conectividade média (z) das redes de ligações de hidrogênio na água ($N = 512$) e no metanol ($N = 500$) em alguns valores selecionados do fator de amortecimento (η). Para comparação, os valores de L_{rand} e C_{rand} para os correspondentes grafos aleatórios são também incluídos.

	Água			Metanol		
	$\eta = 1$	$\eta = 0,64$	$\eta = 0,548$	$\eta = 1$	$\eta = 0,64$	$\eta = 0,314$
L	21,9	4,89	2,92	5,15	3,00	2,11
L_{rand}	5,19	8,09	a)	12,30	62,77	a)
L/L_{rand}	4,22	0,60	a)	0,42	0,05	a)
C	0,02888	0,04654	0,0204	0,00706	0,01103	0,000510
C_{rand}	0,00646	0,00421	0,00195	0,00331	0,00221	0,000362
C/C_{rand}	4,47	11,05	10,46	2,13	4,99	1,41
z	3,306	2,154	0,999	1,657	1,104	0,181

a) Para conectividades médias menores que 1, a equação 3.9 não é aplicável.

5.1.4 Distribuição das Ligações (Grau de Distribuição): Redes Broad-Scale

A conectividade média é o número médio de ligações que uma molécula da rede está conectada à moléculas vizinhas. Contudo, em geral, existe uma distribuição relativamente ampla do número de conexões que uma molécula realiza, principalmente devido ao movimento térmico que causa mudanças contínuas no número de vizinhos e, portanto, na conectividade da rede. Assim, a distribuição das ligações é um histograma que reflete a configuração instantânea sobre a conectividade dos nós na rede. O grau de distribuição, $P(k)$, é a normalização desta distribuição, ou seja, a frequência de nós da rede (moléculas) que tem k conexões (vizinhos que interagem por ligação de hidrogênio). Também análise desta propriedade revelou que $P(k)$ é uma função paramétrica do fator de amortecimento η , $P(k; \eta)$. A figura 5.6 apresenta o grau de distribuição para alguns valores selecionados de η . Os três valores de η foram escolhidos de forma a mostrar os três comportamentos distintos observados para estas redes. Para $\eta = 1$, ou seja, os líquidos puros, as redes se comportam como redes

aleatórias, ou seja, o grau de distribuição se assemelha à uma distribuição de Poisson. Ajustes muito bons à funções gaussianas foram obtidos para ambos os líquidos puros (figura 5.6a). Os valores médios das gaussianas foram 3,5 e 1,7, respectivamente para a água e para o metanol, de acordo com os resultados da tabela 5.1. Para $\eta = 0,5625$ (figura 5.6b), ou seja, região na qual foram detectados padrões de pequenos mundos para ambos os modelos, foram observados comportamentos que são consistentes com os de redes *broad-scale* (Amaral *et al.*, 2002). Estas redes pertencem à uma classe de redes de pequenos mundos que apresentam um corte, $f(k/k_{\text{cut}})$, no grau de distribuição descrito como uma lei de potência, $P(k) \approx k^{-\gamma} f(k/k_{\text{cut}})$, em que k_{cut} é o corte no número de conexões ou ligações de hidrogênio. Os valores ajustados para os expoentes γ são 10,07 para a água e 14,03 para o metanol, ambos com $k_{\text{cut}} = 4-5$. Esta forma da distribuição é esperada quando ocorrem restrições limitando o número de conexões, sendo as mesmas dificilmente formadas. Isto é consistente com os resultados para estas redes de ligações de hidrogênio, tendo em vista que a formação da ligação de hidrogênio para valores de η em um certo intervalo é muito custosa devido à fraca interação entre os nós da rede, refletindo na forma do grau de distribuição (Amaral *et al.*, 2002). Assim, estas formas de distribuição são bastante diferentes daquelas esperadas para as distribuições de Poisson de redes aleatórias com as mesmas conectividades médias e probabilidades de conexão, sendo outro indicativo do comportamento de pequenos mundos nesta região. Os valores obtidos dos ajustes para os expoentes são maiores que aqueles obtidos para outras redes do mundo real, como por exemplo, redes que descrevem circuitos eletrônicos ($\gamma \sim 3,0$) (i Cancho *et al.*, 2001) que também apresentam alto custo na adição de novas conexões. Por fim, com o diminuição do fator de amortecimento, as redes voltam a apresentar comportamento *single-scale*, mas neste caso, o grau de distribuição é descrito como uma função de decaimento exponencial da conectividade, como pode ser observado para $\eta = 0,5476$ para a água e $\eta = 0,314$ para o metanol (figura 5.6c), ou seja, fora da região de pequenos mundos.

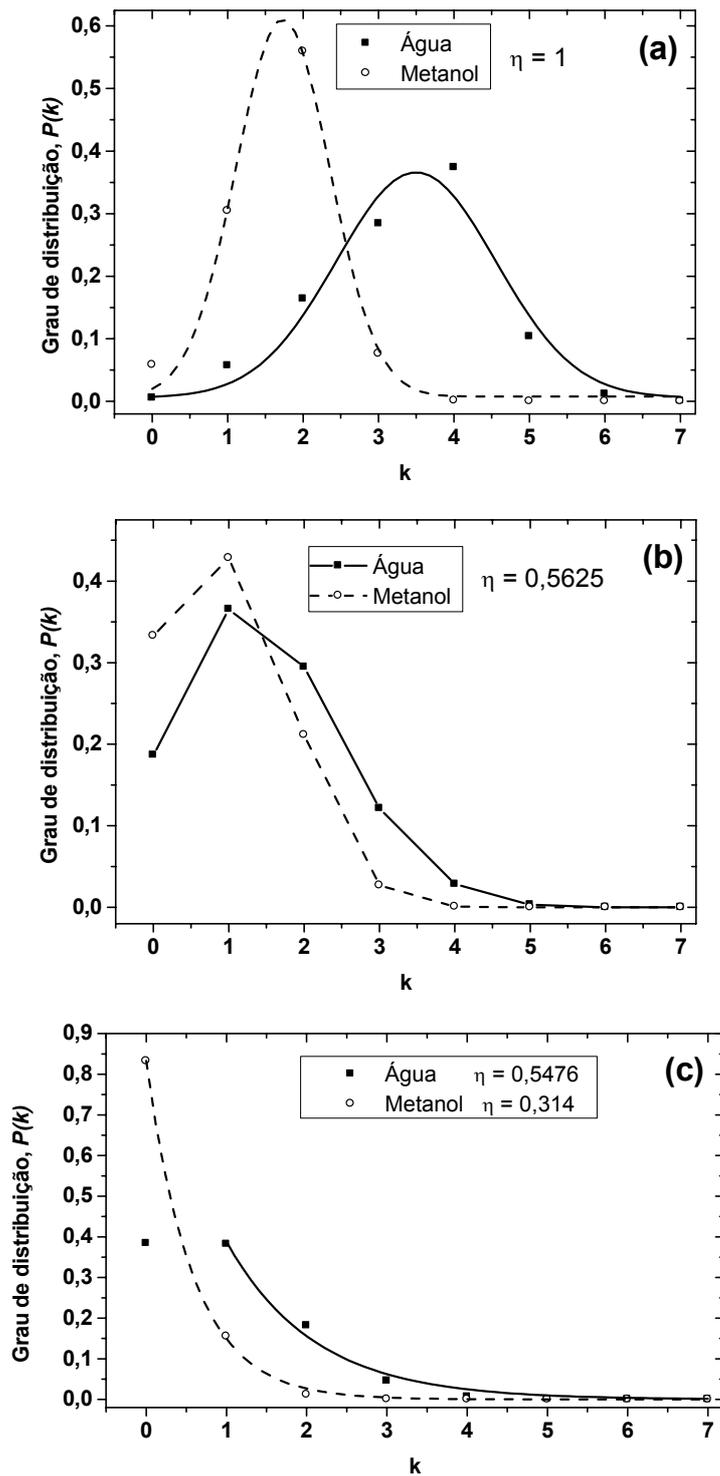


Figura 5.6: Graus de distribuição $P(k)$, para $\eta = 1$ (a), $\eta = 0,5625$ (b) e $\eta = 0,5476$ para a água e $\eta = 0,314$ para o metanol (c). Os símbolos cheios são para a água ($N = 640$) e os símbolos abertos são para o metanol ($N = 500$).

5.1.5 Densidade Espectral

Conforme foi discutido no capítulo 3, a densidade espectral é uma medida global da topologia, pois envolve a diagonalização da matriz de conectividade, que leva em consideração todos os nós da rede. O coeficiente de agrupamento, por exemplo, é uma medida local da topologia da rede, pois seu cálculo envolve apenas os vizinhos de um dado nó. Já a distância química é tratada como uma medida global da topologia (Watts e Strogatz, 1998). Contudo, consideramos que a distância química seja uma medida semi-global, visto que é calculada dentro de um grafo, ou no caso de agregados isolados, como uma média dessas distâncias dentro dos agregados. No nosso caso, as redes apresentam regiões com grande número de agregados desconexos e, portanto, a propriedade topológica que melhor descreve o comportamento global da rede é a densidade espectral. Na figura 5.7 estão apresentados os resultados para as redes de ligação de hidrogênio da água e do metanol em $\eta = 1$ e $\eta = 0,5625$.

Para a água com o potencial não modificado, como obtido anteriormente (Santos *et al.*, 2004), a densidade espectral é dominada pelo primeiro momento (figura 5.7a), como esperado em processos de percolação, isto é, redes nas quais existe um agregado gigante completamente conectado, e a densidade espectral torna-se mais similar àquela de redes aleatórias (lei do semi-círculo). Para o metanol vários momentos são observados mesmo com o potencial não modificado, consistente com a presença de um grande número de agregados isolados, como observado na figura 5.7c e visualizado na figura 5.2. Quando o potencial de Coulomb é amortecido, conexões são quebradas e ilhas de diferentes tamanhos começam a aparecer na água, fazendo surgir termos de ordens maiores que 1 no gráfico da densidade espectral (figura 5.7b), enquanto que no metanol, o número de moléculas isoladas já é bastante elevado e o número de ilhas começa a diminuir, como refletido pelo desaparecimento de alguns termos de maior ordem no gráfico da densidade espectral (figura 5.7d).

Resultados similares são obtidos para a água com $N = 640$ e 1000 , mas a altura do pico principal cresce à medida que o tamanho do sistema aumenta. Comparação com os resultados obtidos por Santos *et al.* (2004) para a água pura em condições normais e em condição próxima da supercrítica (médias sobre 100 amostras), mostra que nossa

análise (médias sobre 500 amostras) produziu espectros com um aumento da razão sinal/ruído e com melhor resolução.

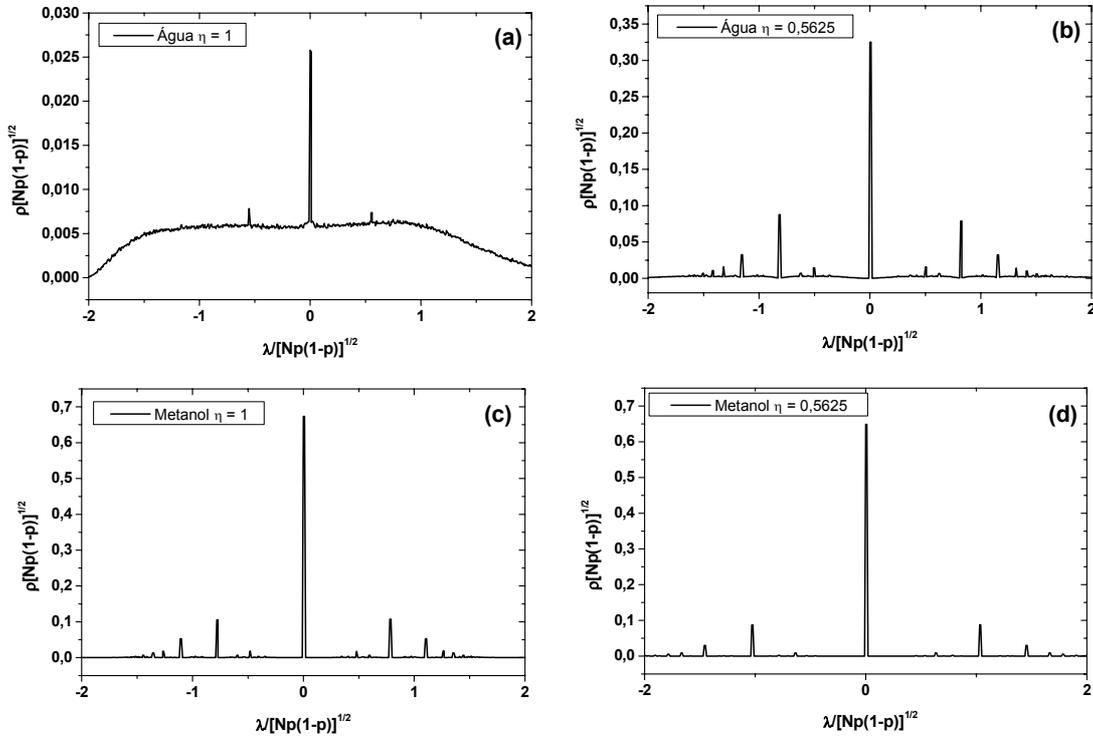


Figura 5.7: Densidade espectral reescalada para $\eta = 1$ (água, $N = 512$) (a), $\eta = 0,5625$ (água, $N = 512$) (b), $\eta = 1$ (metanol, $N = 500$) (c), $\eta = 0,5625$ (metanol, $N = 500$) (d).

5.1.6 Propriedades Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas, tais como a entalpia, a densidade e a entalpia de vaporização, foram analisadas em função do fator de amortecimento, η . Várias outras propriedades estão correlacionadas à estas propriedades, tal que suas análises devem produzir os principais efeitos do fator de amortecimento nas propriedades macroscópicas. A figura 5.8 apresenta a dependência destas propriedades com η .

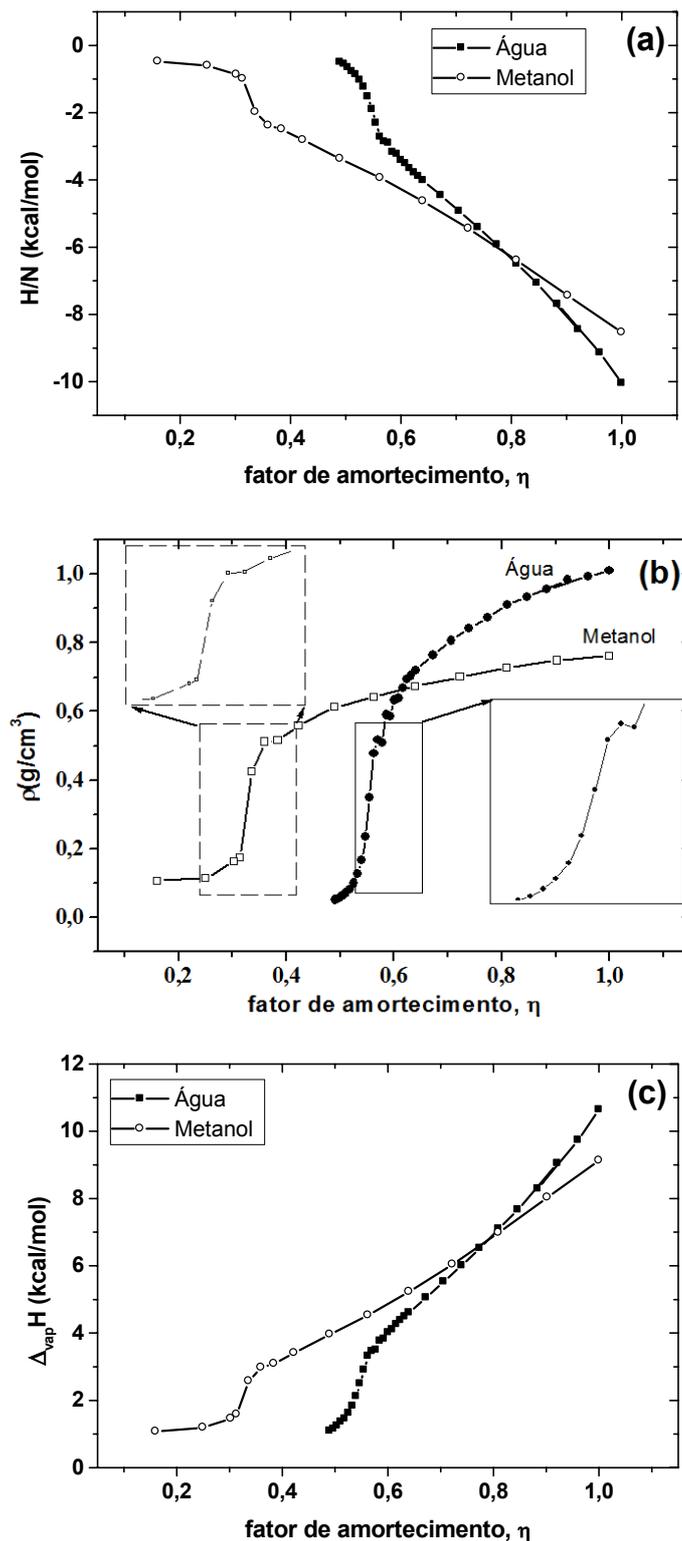


Figura 5.8: Dependência da entalpia por molécula (a), H/N em kcal/mol, da densidade (b), ρ em g/cm³, e da entalpia de vaporização (c), $\Delta_{\text{vap}}H$ em kcal/mol, com o fator de amortecimento, η , para a água ($N = 640$) e metanol ($N = 500$).

Similarmente à algumas propriedades topológicas, tais como aquelas ilustradas nas figuras 5.1, 5.4 e 5.5, está claro que também as propriedades termodinâmicas (figura 5.8) mostram uma inflexão que caracterizam uma transição de fase. Ainda não está clara a natureza destas transições de fase. Os resultados sugerem uma transição de fase de segunda ordem para a água e de primeira ordem para o metanol, que pode ser melhor visualizado pelo gráfico da figura 5.8b, que contém um zoom na região de transição de fase para cada sistema. Os valores críticos do parâmetro de amortecimento, $\eta_c = 0,555$ para a água e $\eta_c = 0,336$ para o metanol, obtidos das propriedades termodinâmicas (figura 5.8) coincidem com aqueles obtidos das propriedades topológicas (figuras 5.1 e 5.5). A natureza destas transições de fase ainda precisa ser estudada com mais detalhe, contudo, algumas análises preliminares podem ser feitas. Por exemplo, estas inflexões podem estar relacionadas à transições de um fluido estruturado de ligações de hidrogênio para uma fase fluida não estruturada do tipo van der Waals. Comparação das funções de distribuição radial (RDF), obtidas para a água com $\eta = 1$ e $\eta = 0,5625$ (figura 5.9), mostra que o primeiro máximo muito estreito, indicativo da presença de ligações de hidrogênio na RDF O–H em torno de 1,8 Å para $\eta = 1$ praticamente não existe para $\eta = 0,5625$. O segundo máximo em torno de 3,2 Å sofre um alargamento. Na RDF O–O o primeiro máximo que ocorre em torno de 2,75 Å é característico de moléculas que interagem através de ligação de hidrogênio, contudo para $\eta = 0,5625$ ocorre também um alargamento da distribuição, representando uma interação menos estruturada, e mostrando que praticamente não há interação entre a molécula central e a camada de interação ou solvatação. Também o segundo pico praticamente desaparece para $\eta = 0,5625$. Estes resultados confirmam que há uma perda de estrutura devido ao enfraquecimento das redes de ligação de hidrogênio, no qual interações, por exemplo, do tipo van der Waals, passam a ser mais importantes.

Também a coincidência dos valores críticos obtidos das propriedades topológicas (ou estruturais) das redes de ligações de hidrogênio e das propriedades termodinâmicas sugerem, como proposto anteriormente por evidências teóricas e experimentais, uma clara conexão entre propriedades das redes de ligações de hidrogênio e as propriedades macroscópicas. Assim, estes resultados devem também ser importantes na análise e/ou planejamento de simulações computacionais que visam a

determinação ou não das características de padrões (ou motivos, do inglês *motifs*) multi-estruturais de fluidos que interagem por ligação de hidrogênio.

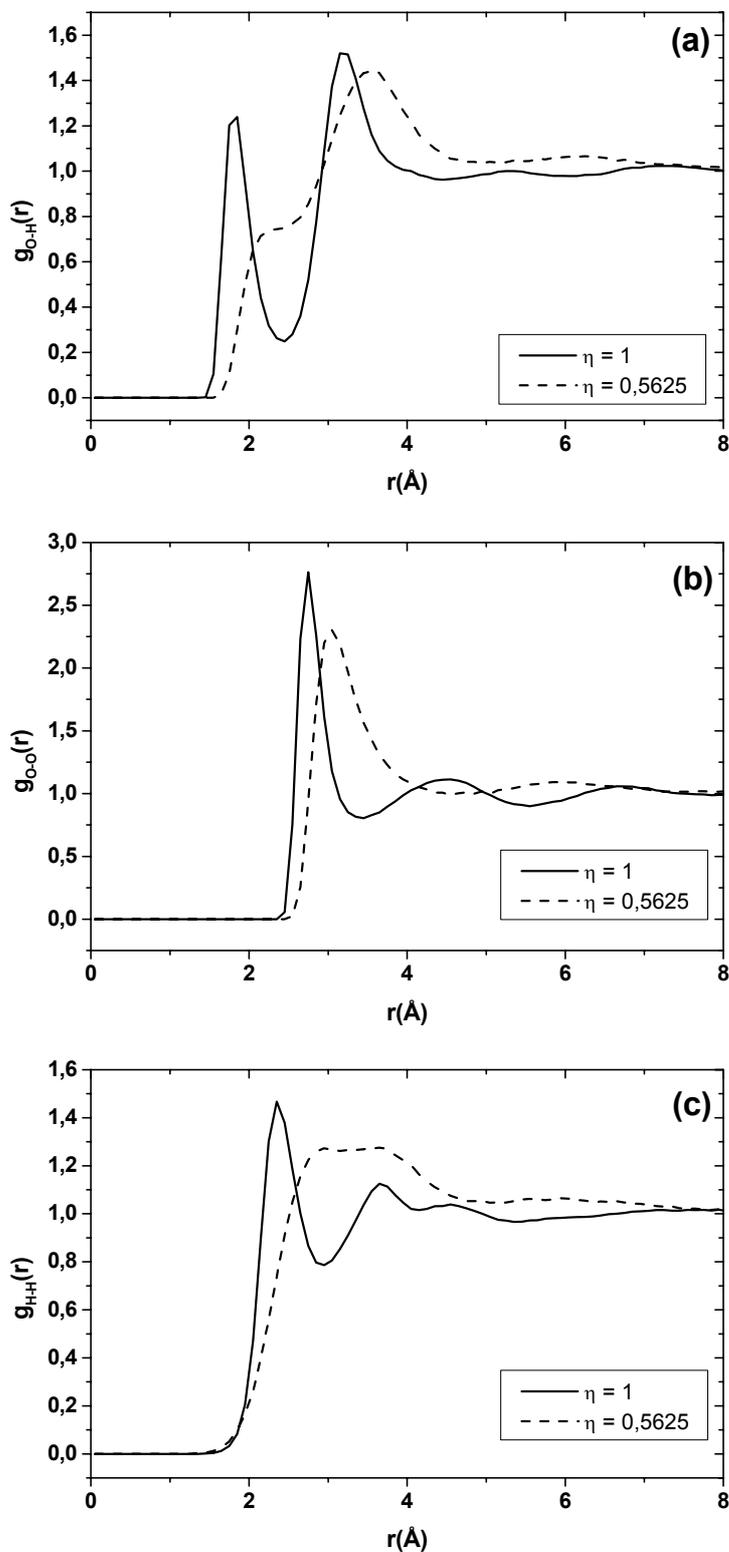


Figura 5.9: RDF obtidas para a água com $\eta = 1$ e $\eta = 0,5625$ para os pares: O–H (a), O–O (b) e H–H (c).

5.2 Propriedades Topológicas e Termodinâmicas no Modelo de 6-sítios

Para verificar a influência do potencial utilizado na descrição das interações intermoleculares nas propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio, aplicamos a mesma metodologia utilizada com o potencial TIP5P para a água com o potencial de 6-sítios, proposto por Nada e van der Eerden (2003), cujos parâmetros estão descritos no capítulo 2. Foram utilizados os mesmos critérios para a definição da ligação de hidrogênio adotados na análise apresentada na seção anterior.

Qualitativamente este potencial produziu o mesmo comportamento das propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio que a água com o potencial TIP5P, embora a transição entre regimes topológicos ocorram em valores de η um pouco diferentes. A seguir, algumas das propriedades analisadas serão comparadas para os dois potenciais (TIP5P e 6-sítios) adotados para a descrição das interações intermoleculares da água.

O histograma com a quantidade de ilhas (ns) com s componentes, com s no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$, em alguns valores selecionados de η estão apresentados na figura 5.10. Para $\eta = 1$, praticamente não há diferença entre as distribuições obtidas para estes potenciais, mas para $\eta = 0,5625$ existe uma variação muito grande do número de moléculas isoladas. Assim, são apresentados os histogramas de $\eta = 0,5625$ para o modelo TIP5P e $\eta = 0,5776$ para o modelo de 6-sítios, em que os comportamentos são semelhantes para estes dois potenciais.

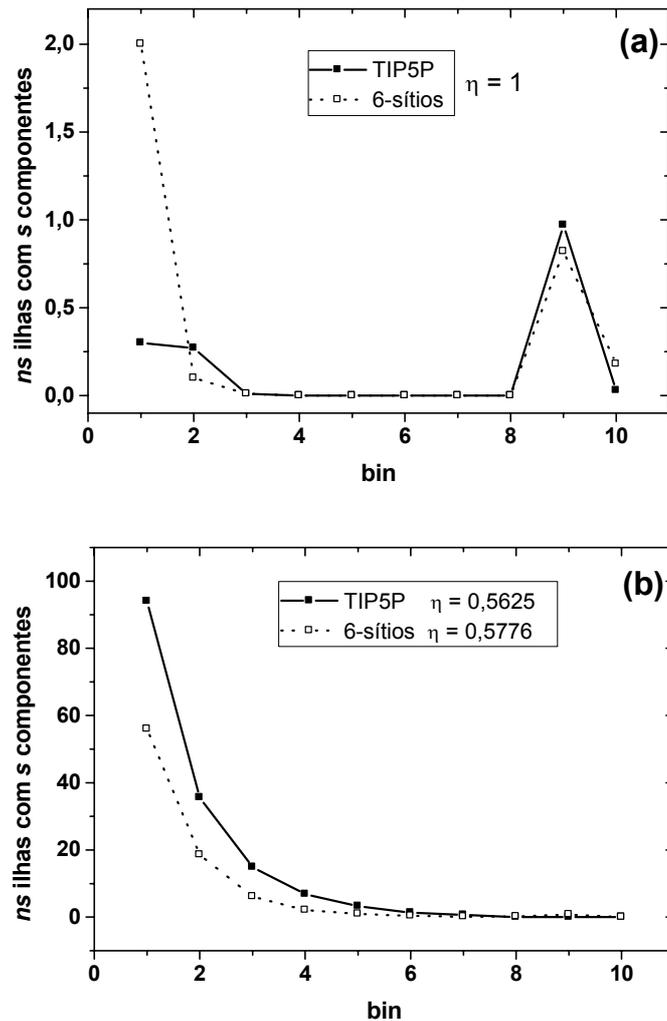


Figura 5.10: Estatística de ilhas obtidas para $\eta = 1,0$ (a) e $\eta = 0,5625$ para água TIP5P e $\eta = 0,5776$ para água 6-sítios (b). Cada bin contém as ilhas com tamanho s , com s no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$. Os símbolos cheios são para a água TIP5P ($N = 512$) e os símbolos abertos são para a água 6-sítios ($N = 512$).

A dependência do coeficiente de agrupamento e da distância química em função de η , normalizados pelos respectivos valores em $\eta = 1$ para ambos os potenciais, está mostrada na figura 5.11. A região de pequenos mundos aparece em intervalo de η um pouco menor para o potencial de 6-sítios que para o potencial TIP5P, contudo, os valores do coeficiente de agrupamento são cerca de 2 vezes maior para o potencial e 6-sítios nesta região. A conectividade média em função do parâmetro de amortecimento (figura 5.12) também mostra um deslocamento do valor crítico para valores mais elevados de η para o modelo de 6-sítios em relação ao resultado obtido para o potencial

TIP5P. Note que aparentemente há uma transição de fase de segunda ordem para a conectividade média obtida com o modelo TIP5P, enquanto que o modelo de 6-sítios fornece uma transição de primeira ordem, mais evidente ainda que a transição observada para o metanol (figura 5.5). Transições de fase de primeira ordem normalmente estão associadas à mudanças de simetria e, neste caso, sugerindo uma mudança da simetria tetraédrica do modelo de 6-sítios em η_c para, por exemplo, um tetraedro distorcido ou uma simetria do tipo trigonal. Algumas considerações devem ser feitas neste ponto: por exemplo, a geometria (figura 2.5) e a distribuição de cargas (tabela 2.1) nos dois modelos considerados são bastante diferentes. Os sítios de interação que representam os pares isolados (L) no modelo TIP5P possuem cargas iguais a $-0,2410e$ e no modelo de 6-sítios, iguais a $-0,044e$. Além disto, no modelo de 6-sítios, existe uma carga bastante elevada ($-0,866e$) entre os sítios localizados nos átomos de hidrogênio, que embora seja blindada pelas cargas positivas dos hidrogênios no modelo de 6-sítios em relação ao modelo TIP5P, por causa dos critérios adotados para a ligação de hidrogênio serem os mesmos, era de se esperar que houvesse algumas diferenças no valor absoluto das propriedades topológicas. Contudo, independente do modelo de potencial utilizado e dos critérios adotados para definição da ligação de hidrogênio, os modelos apresentam comportamentos qualitativos similares.

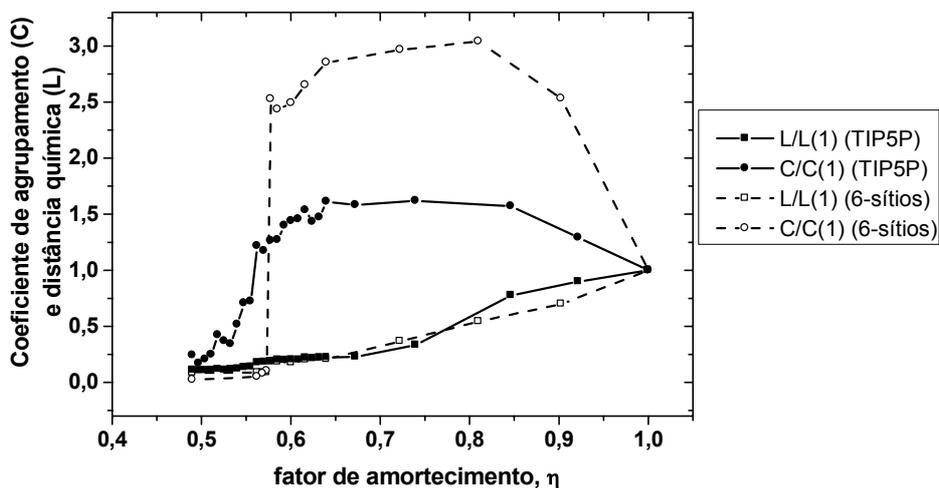


Figura 5.11: Dependência com o fator de amortecimento η do coeficiente de agrupamento escalonado, $C(\eta)/C(\eta = 1)$, e da distância química escalonada, $L(\eta)/L(\eta = 1)$ para a água TIP5P com $N = 512$ (símbolos cheios) e água 6-sítios com $N = 512$ (símbolos abertos).

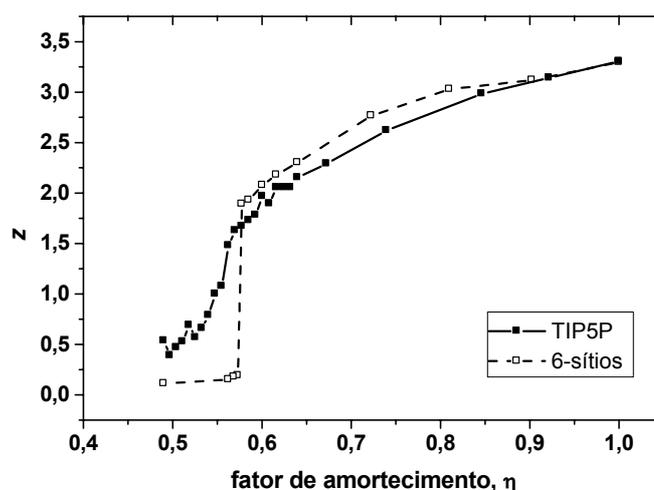


Figura 5.12: Conectividade média, z , em função do fator de amortecimento, η , para a água TIP5P ($N = 512$) (símbolos cheios) e para a água 6-sítios ($N = 512$) (símbolos abertos).

A distribuição das ligações normalizada pelo número de moléculas do sistema, o grau de distribuição, para $\eta = 1,0$ (figura 5.13a), mostra uma distribuição um pouco mais estreita em torno da conectividade média (z) para o potencial de 6-sítios, $z_{6\text{-sítios}} = 3,63$, que para o potencial TIP5P, que tem conectividade média $z_{\text{TIP5P}} = 3,50$. Para $\eta = 0,5625$ (figura 5.13b), as redes descritas com o potencial TIP5P para a água estão no regime de pequenos mundos, com graus de distribuição que correspondem aos de redes do tipo *broad-scale*. Contudo, este comportamento não corresponde ao grau de distribuição neste mesmo valor de η para o potencial de 6-sítios, sugerindo que neste valor de η este sistema já se encontra em outro regime, um regime pós-pequenos mundos. Isto foi constatado quando se observou o grau de distribuição em um valor de η um pouco maior, $\eta = 0,5776$ (figura 5.13b) e também pela observação de que a transição de fase utilizando o modelo de 6-sítios ocorre em valores um pouco maiores de η , como mostrado na figura 5.12. Para valores de η abaixo do valor crítico para ambos os sistemas, as distribuições são similares.

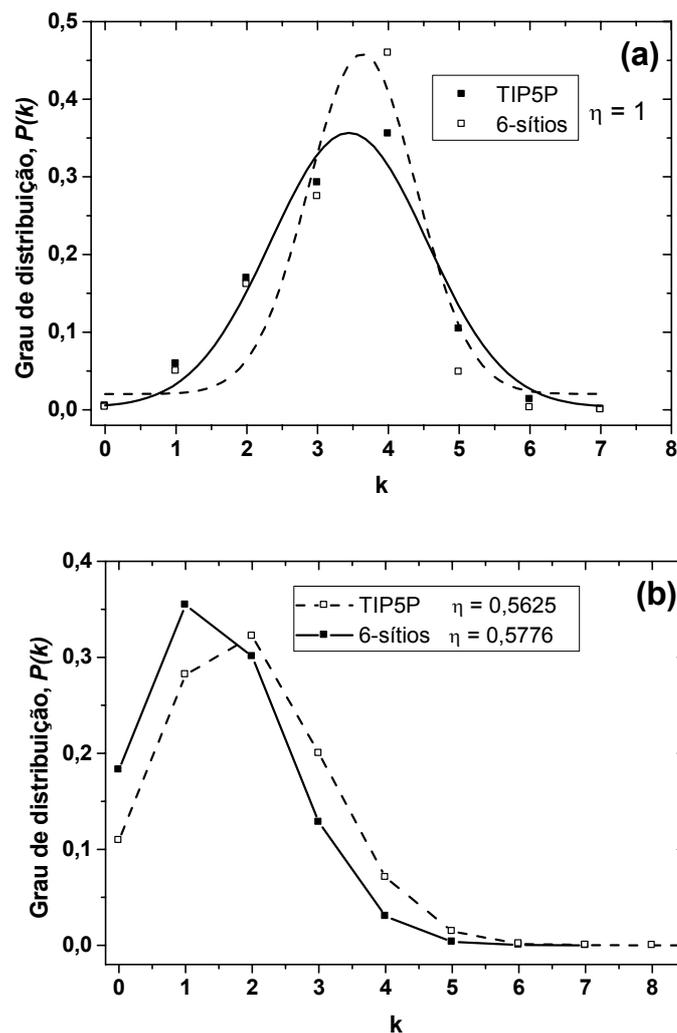


Figura 5.13: Grau de distribuição $P(k)$, para $\eta = 1$ (a) e $\eta = 0,5625$ para a água TIP5P e $\eta = 0,5776$ para a água 6-sítios (b). Os símbolos cheios são para a água TIP5P ($N = 512$) e os símbolos abertos são para a água 6-sítios ($N = 512$).

As densidades espectrais para estes modelos em dois valores do fator de amortecimento estão apresentadas na figura 5.14. Globalmente não foram detectadas diferenças significativas na topologia dessas redes. Para o modelo de 6-sítios, a densidade espectral está mostrada para $\eta = 0,5776$ (antes da transição) e para $\eta = 0,5625$ (após a transição), além de $\eta = 1$, pois a transição para este modelo ocorre em valor um pouco diferente, como pode ser observado pela mudança da contribuição dos momentos (figuras 5.14b e 5.14d).

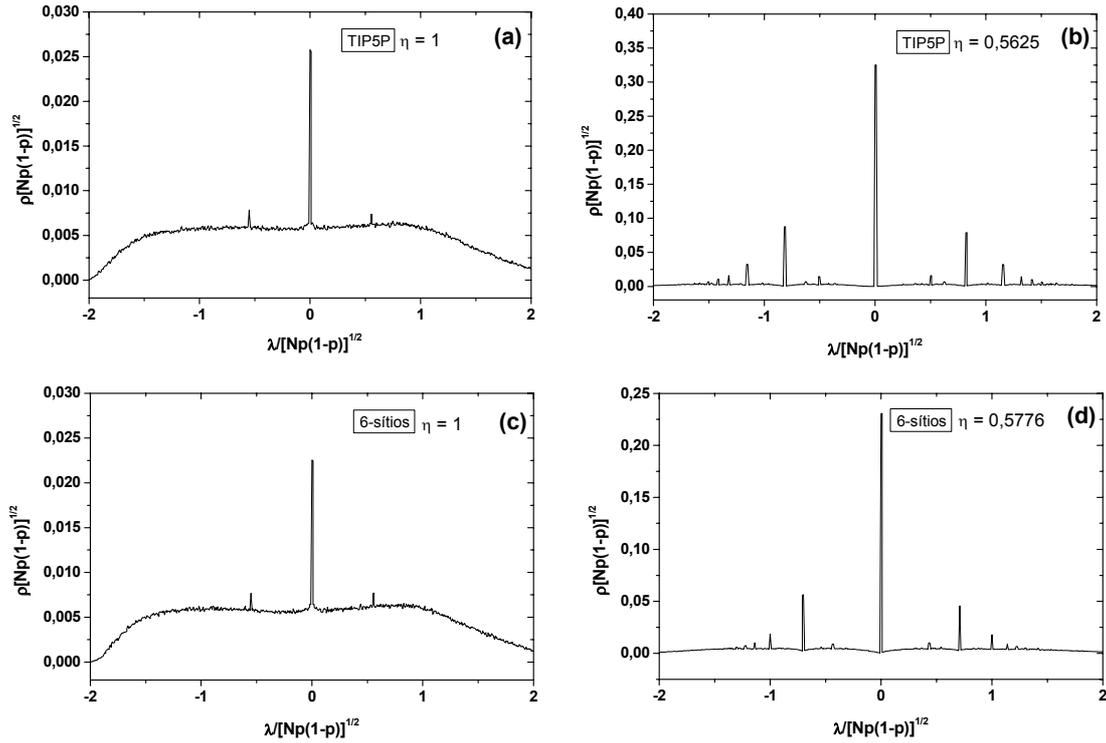


Figura 5.14: Densidade espectral reescalada obtida com o modelo TIP5P com $\eta = 1$ (a), $\eta = 0,5625$ (b), e com o modelo de 6-sítios com $\eta = 1$ (c) e $\eta = 0,5625$ (d).

Embora o modelo de 6-sítios tenha sido construído como um modelo híbrido dos modelos TIP4P e TIP5P, com o objetivo de aprimorar, principalmente, a descrição das propriedades do gelo e da água em temperaturas próximas à temperatura de fusão do gelo, as propriedades topológicas e a estatística de ilhas mostram um comportamento qualitativo similar para os modelos TIP5P e o modelo de 6-sítios, mas quantitativamente estes resultados sugerem que as vizinhanças são estruturalmente diferentes, refletidas pelo coeficiente de agrupamento maior para o modelo de 6-sítios que para o modelo TIP5P. O coeficiente de agrupamento é uma medida da interação *entre* os vizinhos e não de um determinado nó ou molécula com seu vizinho. Para exemplificar o efeito desta propriedade, considere a situação esquematizada na figura 5.15, na qual, por exemplo, existe interação entre os nós 2 e 3 presente no agregado da figura 5.15a e, portanto, com maior coeficiente de agrupamento. A diminuição do valor do coeficiente de agrupamento poderia ser devido à ausência desta interação, como no agregado da figura 5.15b. Portanto, a utilização do modelo de 6-sítios gera estruturas nas quais os agregados formam mais ciclos fechados, ou mais interações entre os

vizinhos, que o modelo TIP5P, possivelmente devido ao fato do modelo de 6-sítios priorizar a descrição das propriedades da água na fase sólida, na qual há uma maior estruturação das redes de ligações de hidrogênio. Este resultado é compatível com a observação de uma distribuição $P(k)$ mais estreita para o modelo de 6-sítios (5.13a) e o maior valor de conectividade média ($z_{6\text{-sítios}} = 3,63$ e $z_{\text{TIP5P}} = 3,50$).

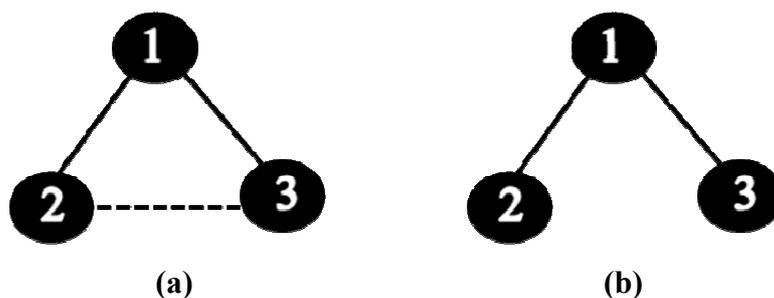


Figura 5.15: Representação esquemática de agregados com (a) e sem (b) interação entre os vizinhos 2 e 3.

Análises deste tipo podem ser importantes na parametrização de novos potenciais para a correta descrição do comportamento estrutural e topológico de sistemas que possuem interações por ligação de hidrogênio dominantes.

As propriedades termodinâmicas também mostram um deslocamento do valor crítico do fator de amortecimento η para valores mais elevados com a utilização do modelo de potencial de 6-sítios para a água em relação ao modelo TIP5P, como mostrado nos gráficos da dependência da densidade e da entalpia de vaporização com η , respectivamente, nas figuras 5.16a e 5.16b. Claramente a transição de fase é de primeira ordem no potencial de 6-sítios e de segunda ordem no potencial TIP5P. Comparações mais detalhadas com a transição de fase observada para o metanol (primeira ordem) podem fornecer informações relevantes sobre a natureza destas transições.

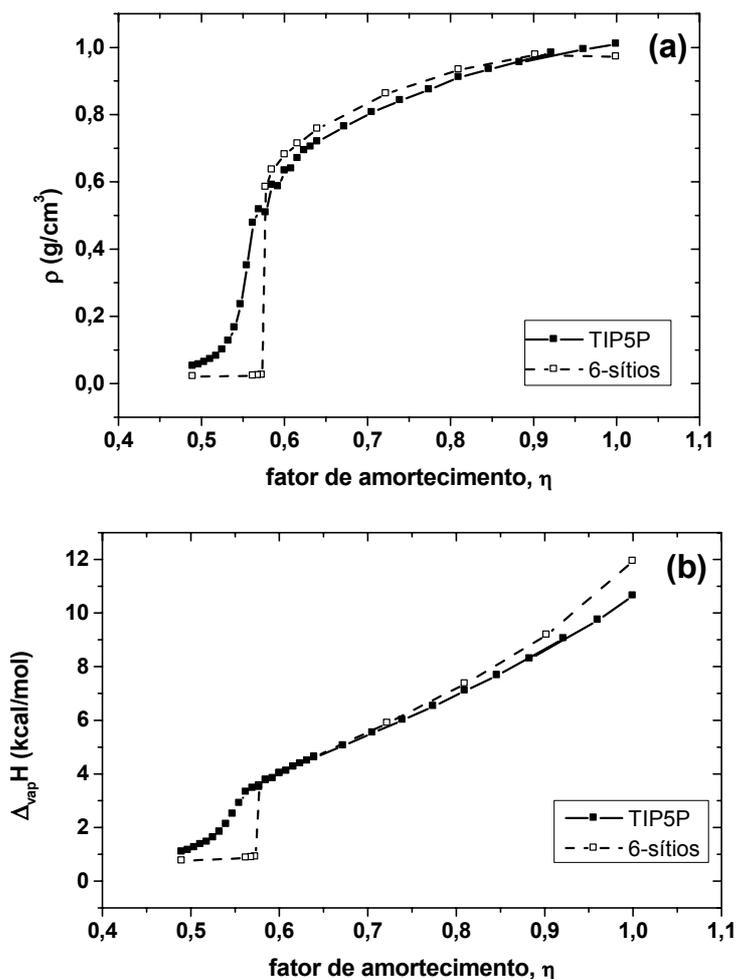


Figura 5.16: Dependência da densidade (a), ρ em g/cm³, e da entalpia de vaporização (b), $\Delta_{\text{vap}}H$ em kcal/mol, com o fator de amortecimento, η , para a água TIP5P ($N = 640$) e água 6-sítios ($N = 512$).

5.3 Dependência das Propriedades Topológicas com o Critério Energético Adotado para Determinação da Ligação de Hidrogênio

Devido ao fato dos critérios para a determinação da ligação de hidrogênio entre duas moléculas serem ambíguos e a escolha desses critérios por muitos grupos de pesquisa não ser única (seção 3.4), decidimos também avaliar o efeito nas propriedades topológicas e na estatística de ilhas da utilização de diferentes critérios energéticos. Até o momento, o critério energético utilizado para considerar duas moléculas conectadas consiste na interação, V_{ij} , entre elas ser negativa, ou seja, $V_{ij} < 0$. Modificações no

programa produziram as propriedades de interesse também para as energias de interação menores que um determinado valor (V_{HB}). Os critérios utilizados foram $V_{ij} < V_{HB}$, com $V_{HB} = 0$ (já discutido), -0,5 e -1,0 kcal/mol.

Para o potencial TIP5P (Mahoney e Jorgensen, 2000), a distribuição da energia de pares está mostrada na figura 5.17. O mínimo da energia está em torno de -2,3 kcal/mol. Integração até este valor produz o número médio de ligações de hidrogênio por molécula de água iguais a 3,9, 3,8, 3,7 e 3,6 em $T = -25, 0, 25, 50^\circ\text{C}$, respectivamente (Mahoney e Jorgensen, 2000). Assim, espera-se que os valores utilizados para V_{HB} não deva produzir grandes variações nas propriedades analisadas.

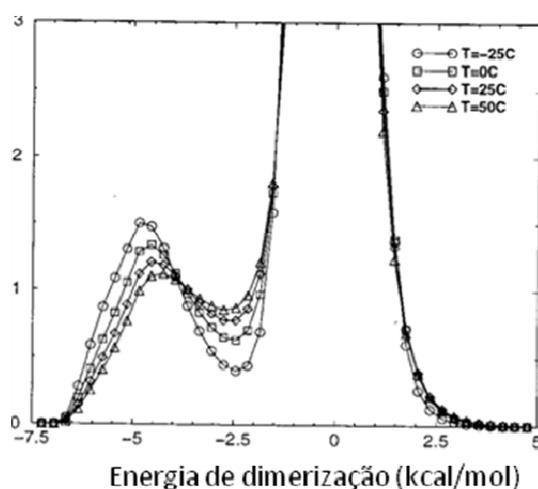


Figura 5.17: Distribuição das energias de interação individuais para a água TIP5P a 1 atm em diferentes temperaturas. A ordenada é o número de moléculas por unidade de energia. Adaptado da referência Mahoney e Jorgensen *et al.*, 2000.

O número médio de ligações de hidrogênio normalizado pelo número de moléculas do sistema em função do fator de amortecimento, η está apresentado na figura 5.18. Observa-se uma diminuição neste valor quando se aumenta a restrição na energia para a determinação da ligação de hidrogênio, parecendo que diminui ainda mais à medida que valores cada vez mais negativos de V_{HB} são utilizados.

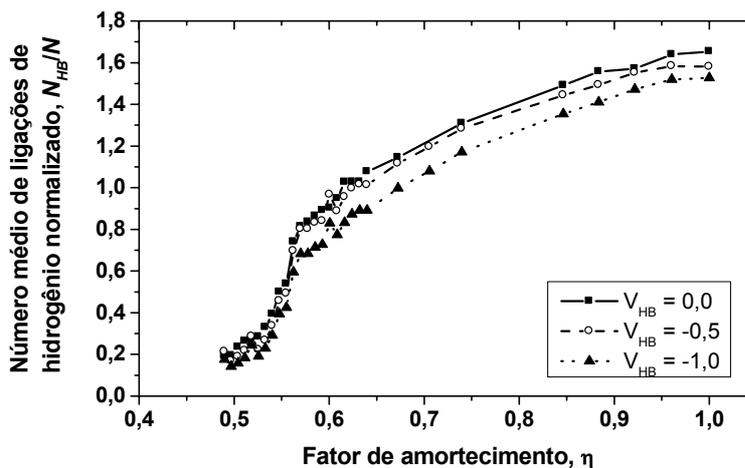


Figura 5.18: Dependência com o fator de amortecimento η do número médio de ligações de hidrogênio normalizado pelo número de moléculas, N_{HB}/N , para diferentes valores de V_{HB} .

A análise estatística dos agregados para as redes obtidas com os diferentes critérios energéticos para a determinação da ligação de hidrogênio também mostra uma diminuição no número de ligações de hidrogênio, refletido no aumento, embora pequeno, do número de moléculas isoladas (bin 1) e nos agregados de tamanhos pequenos, com até 7 moléculas (até o bin 3) (figura 5.19). Também na análise das conectividades médias (figura 5.20) esse comportamento fica claro. Os coeficientes de agrupamento e as distâncias químicas também diminuem com o aumento da restrição no critério energético, enquanto que a região de pequenos mundos é também reduzida (figura 5.21). O coeficiente de agrupamento é muito mais sensível às alterações do critério energético, ou seja, as propriedades de curto alcance são muito mais afetadas, tanto pela variação no critério energético quanto com o potencial utilizado (já discutido na seção anterior) para a descrição das interações intermoleculares da água. Já as propriedades semi-globais como a distância química (L) praticamente não se altera com a mudança do potencial (figura 5.11) ou do critério energético (figura 5.21).

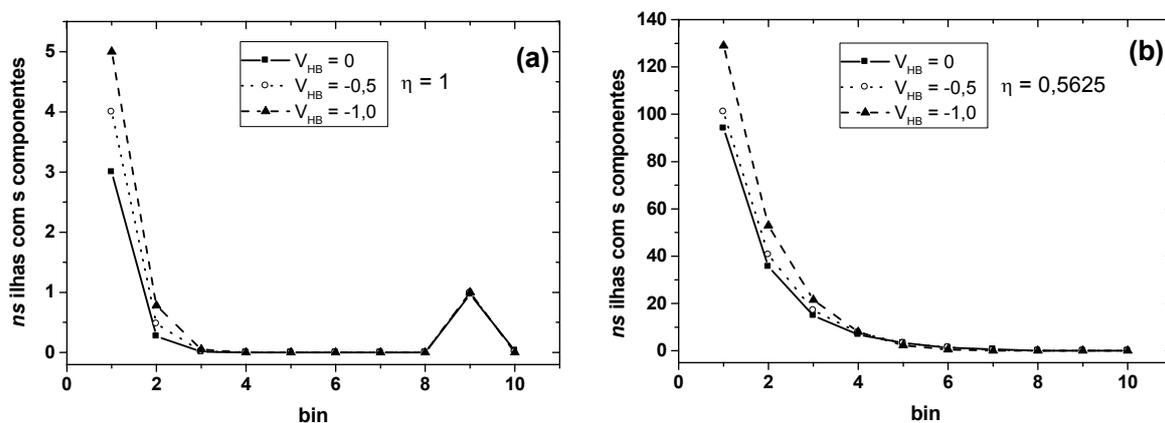


Figura 5.19: Estatística de ilhas obtidas utilizando-se diferentes critérios energéticos (V_{HB} , em kcal/mol) para $\eta = 1,0$ (a) e $\eta = 0,5625$ (b). Cada bin contém as ilhas com tamanho s , com s no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$.

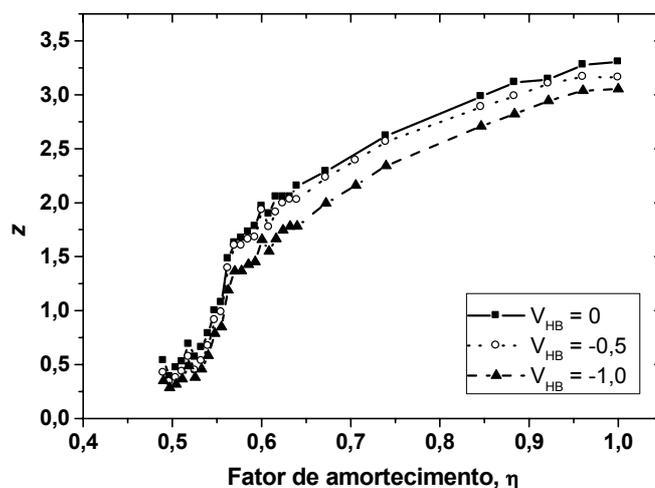


Figura 5.20: Conectividade média, z , em função do fator de amortecimento, η , para a água ($N = 512$) com diferentes valores para o critério energético V_{HB} .

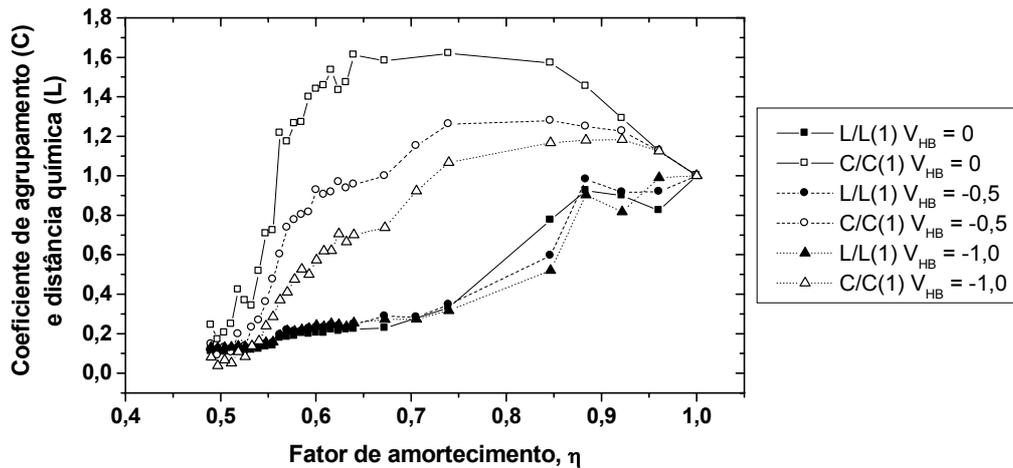


Figura 5.21: Dependência com o fator de amortecimento η do coeficiente de agrupamento escalonado, $C(\eta)/C(\eta = 1)$ (símbolos abertos), e da distância química escalonada, $L(\eta)/L(\eta = 1)$ (símbolos cheios) para a água ($N = 512$) os diferentes valores para o critério energético V_{HB} analisados.

O grau de distribuição, $P(k)$, apresentado na figura 5.22, sofre um pequeno deslocamento para valores menores de conectividade à medida que se aumenta a restrição no critério energético, mas são observados os mesmos comportamentos que aqueles obtidos para $V_{HB} = 0$.

As densidades espectrais obtidas para as redes geradas com a utilização dos diferentes critérios energéticos (figura 5.23) mostraram que também as propriedades topológicas globais praticamente não dependem destes critérios.

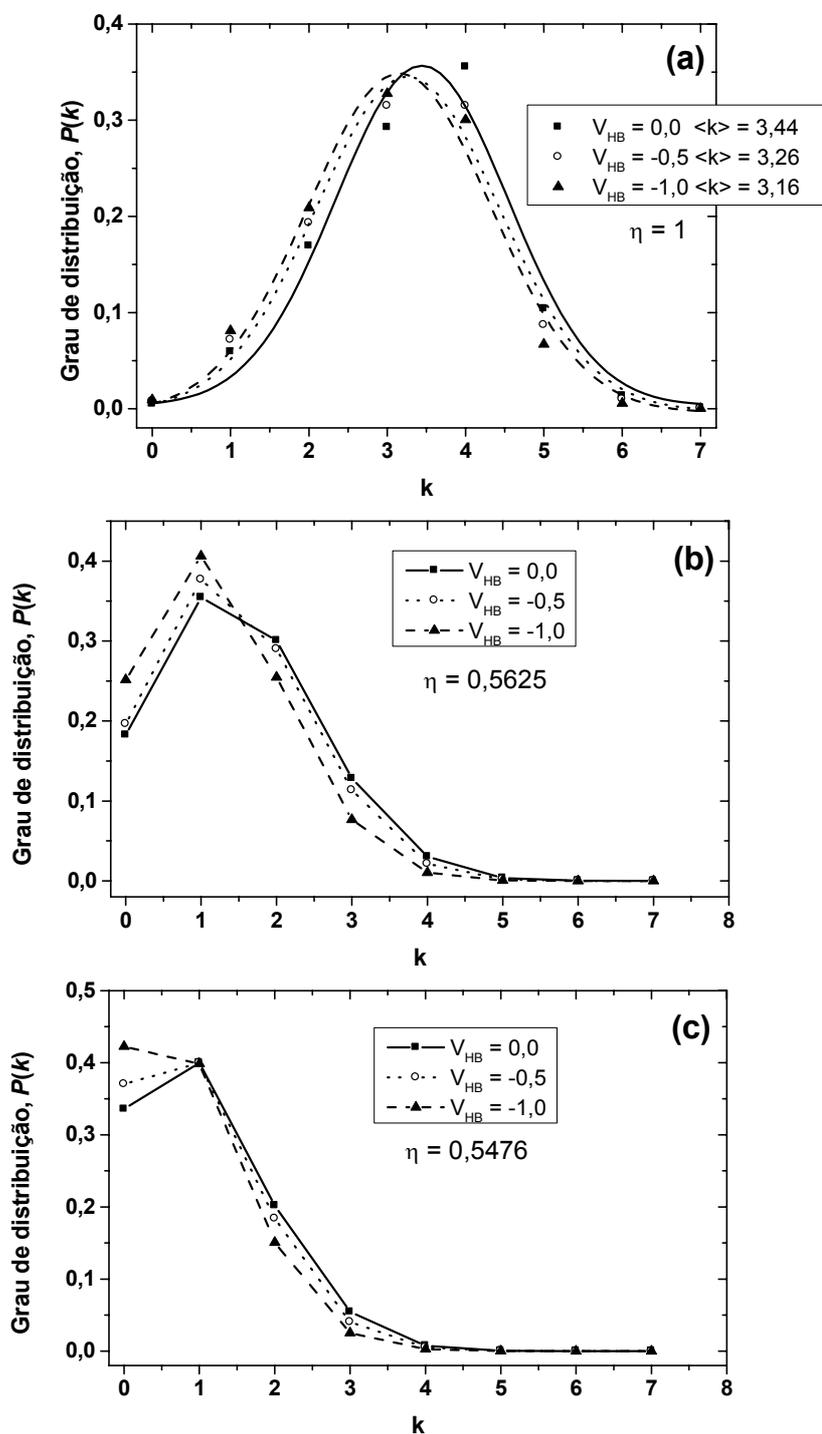


Figura 5.22: Grau de distribuição $P(k)$, para $\eta = 1$ (a), $\eta = 0,5625$ (b) e $\eta = 0,5476$ (c) para a água ($N = 512$) com os diferentes critérios V_{HB} adotados.

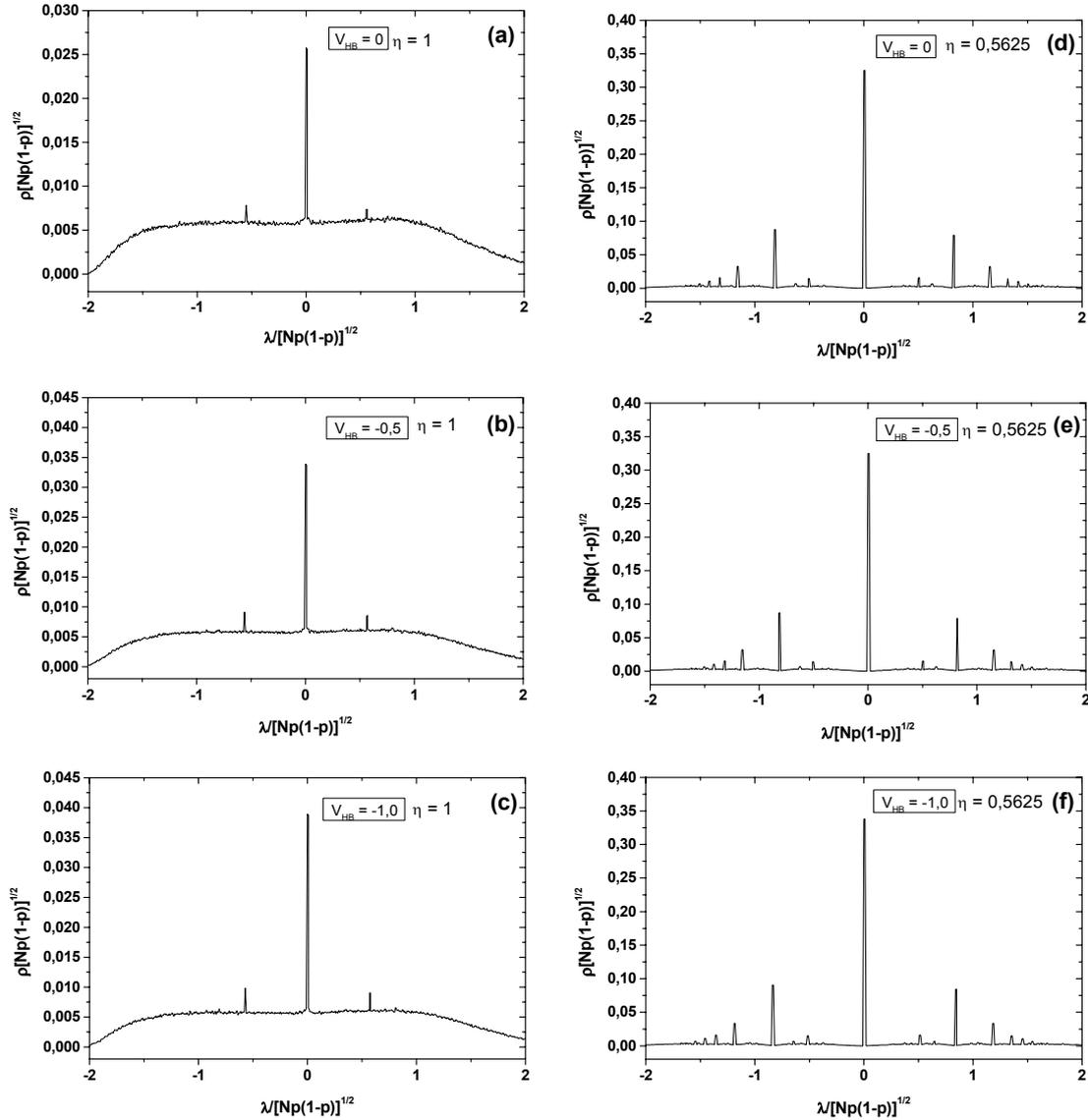


Figura 5.23: Densidade espectral reescalada obtida com o modelo TIP5P para $\eta = 1$ utilizando o critério $V_{HB} = 0$ (a), $V_{HB} = -0,5$ (b) e $V_{HB} = -1,0$ (c) e para $\eta = 0,5625$ utilizando o critério $V_{HB} = 0$ (d), $V_{HB} = -0,5$ (e) e $V_{HB} = -1,0$ (f).

Geiger e Stanley (1982) relacionaram a temperatura ao valor V_{HB} , ou seja, uma redução de temperatura equivale a V_{HB} tornar-se menos negativo, e estudaram o efeito da variação do valor de V_{HB} no número de coordenação.

Geiger *et al.* (1979) já estudaram a dependência de propriedades da rede de ligações de hidrogênio na água com o valor de V_{HB} , mas estes valores representaram restrições energéticas bem mais fortes, até valores próximos ao mínimo absoluto do potencial ST2, utilizado para a descrição das interações intermoleculares deste sistema.

Eles encontraram o valor de V_{HB} que representa o limiar de percolação ($V_{HB} \approx -4,7$ kcal/mol) e neste valor a conectividade média $z \approx 1,3$, valor muito próximo ao encontrado em nossos resultados no qual ocorre a transição de fase (figura 5.20). Também foi mostrado (Mezei e Beveridge, 1981; Geiger *et al.*, 1979) que qualquer definição química razoável para a ligação de hidrogênio produz a rede globalmente conectada e a mesma descrição estrutural qualitativa do sistema. Podemos concluir que as propriedades topológicas e a estatística de ilhas são também bastante robustas com relação à definição utilizada para a ligação de hidrogênio, exceto o coeficiente de agrupamento que é mais sensível às alterações de critérios para a definição de ligação de hidrogênio e do modelo de potencial adotado.

5.4 Dependência das Propriedades Topológicas da Água e do Metanol com a Temperatura

Variações das propriedades termodinâmicas da água com a temperatura já foram obtidas anteriormente por Mahoney e Jorgensen (2000). As propriedades topológicas para a água em condições ambiente e próximas à supercrítica (400°C e 500 bar) também já foram obtidas anteriormente por Santos *et al.* (2004), que caracteriza uma rede percolada e padrões de pequenos mundos, respectivamente, para estas condições termodinâmicas.

A estatística de ilhas obtida para várias temperaturas à pressão constante ($P = 1$ atm) mostra que a rede de ligações de hidrogênio torna-se menos conectada, como pode ser observado na figura 5.24, e ocorre a diminuição do tamanho do maior agregado e conseqüente formação de agregados menores, contudo estas mudanças são bastante sutis, como pode ser observado no gráfico da conectividade média em função da temperatura (figura 5.25). Mudanças mais significativas começam a ocorrer quando a água sofre mudança do estado líquido para o estado gás. Entretanto, apenas uma pequena variação na temperatura causa um aumento significativo no coeficiente de agrupamento e diminuição da distância química, com a caracterização de padrão de pequenos mundos na faixa de temperatura que vai de 45 a 200°C tanto para a água quanto para o metanol (figura 5.26).

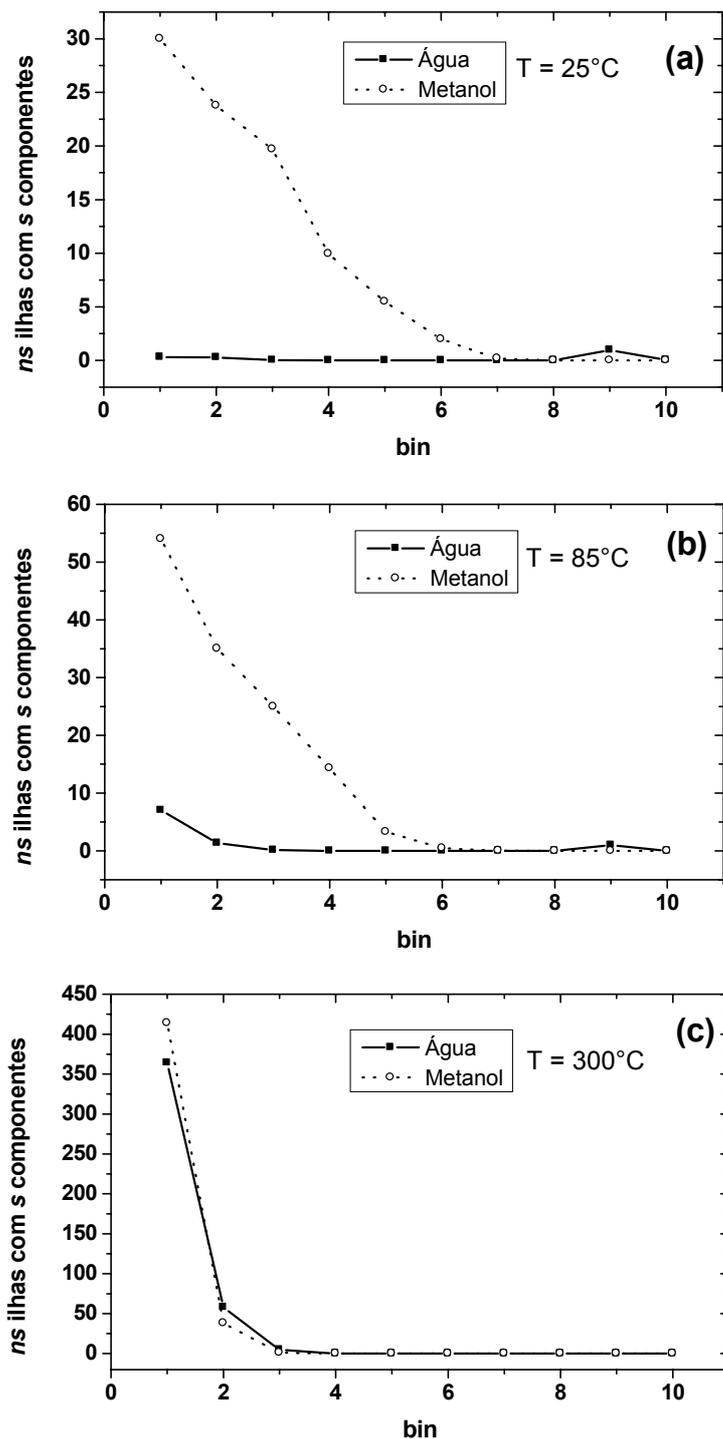


Figura 5.24: Estatística de ilhas obtidas em 25°C (a), 85°C (b) e 300°C (c). Os símbolos cheios são para a água TIP5P ($N = 512$) e os símbolos abertos para o metanol ($N = 500$). Cada bin contém as ilhas com tamanho s , com s no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$.

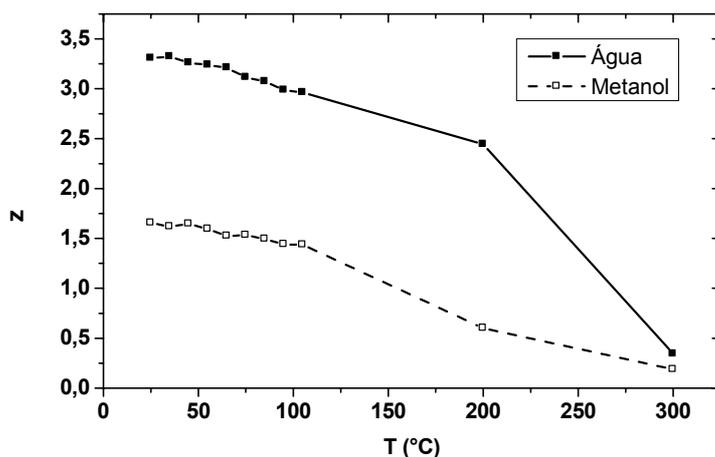


Figura 5.25: Dependência com a temperatura da conectividade média, z .

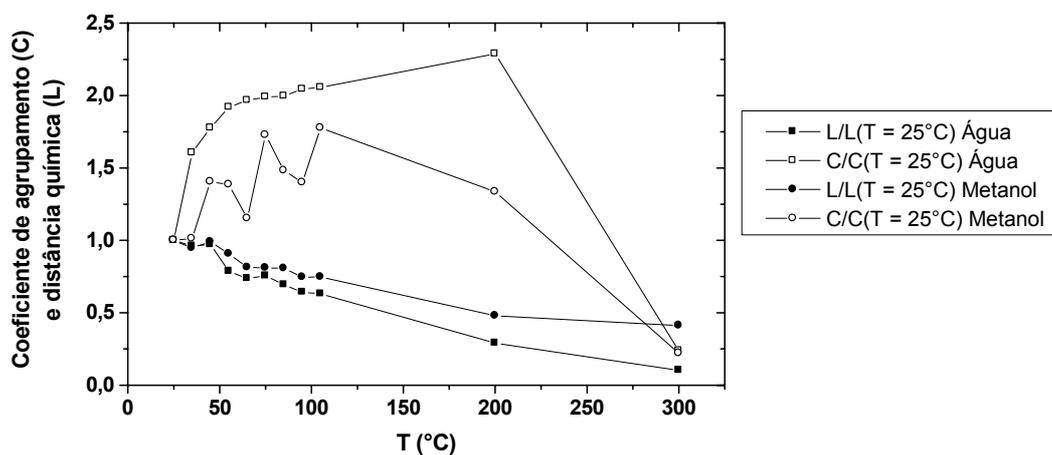


Figura 5.26: Dependência com a temperatura do coeficiente de agrupamento escalonado, $C(T)/C(T = 25^\circ\text{C})$ (símbolos abertos), e da distância química escalonada, $L(T)/L(T = 25^\circ\text{C})$ (símbolos cheios) para a água ($N = 512$) e para o metanol ($N = 500$) em função da temperatura.

O movimento térmico das moléculas é ainda maior quando se aumenta a temperatura do sistema, causando mudanças ainda maiores no número de ligações de hidrogênio. Assim, é esperado que os graus de distribuição $P(k)$ sofram alargamentos com o aumento da temperatura como mostrado para as redes em 25 e 85 °C nas figuras 5.27a e 5.27b, respectivamente. As redes em temperaturas abaixo da temperatura de vaporização são caracterizadas como redes *single-scale*. Significante mudança ocorre

quando se vaporiza a água, pois as distribuições passam a ter um rápido decaimento em valores pequenos de conectividade (figura 5.27c).

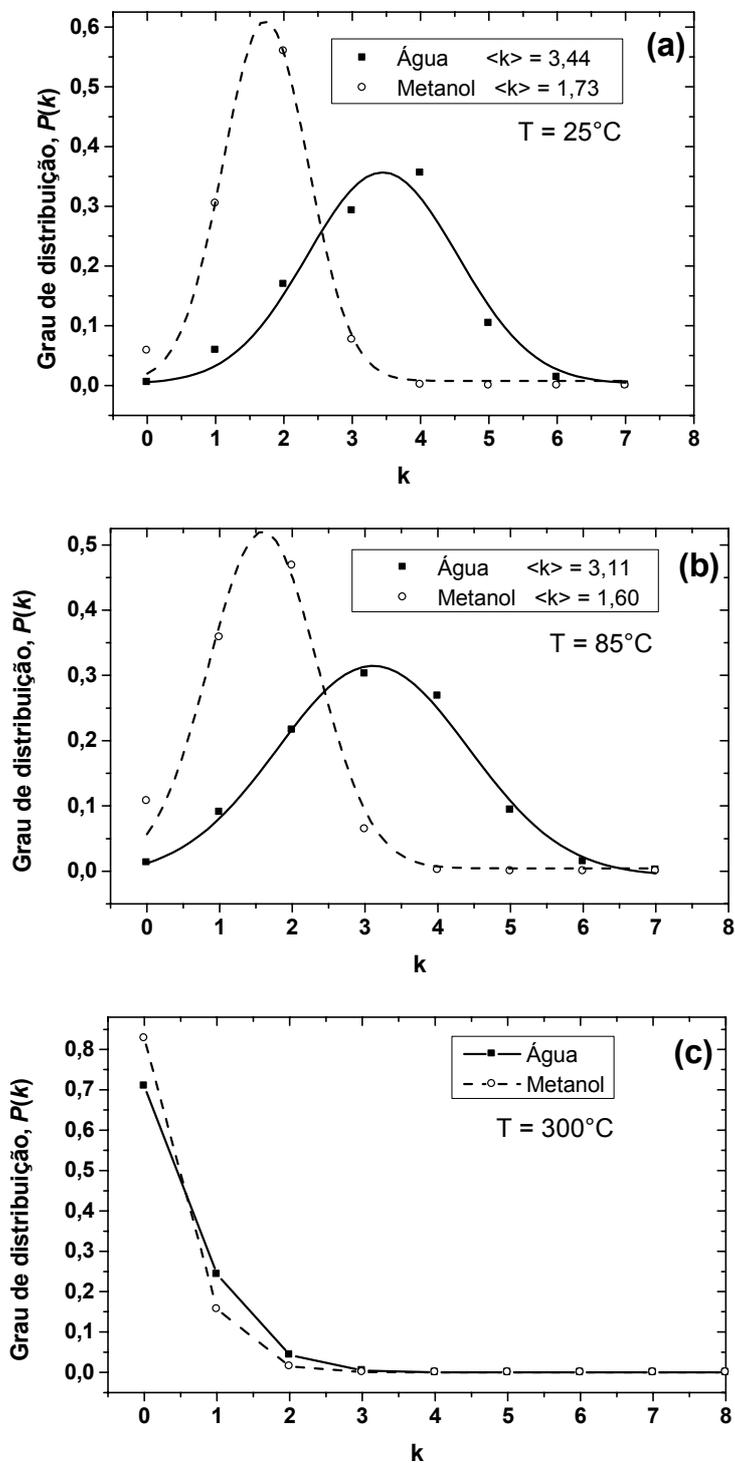


Figura 5.27: Grau de distribuição $P(k)$, 25°C (a), 85°C (b) e 300°C (c). Os símbolos cheios são para a água TIP5P ($N = 512$) e os símbolos abertos para o metanol ($N = 500$).

Por fim, as densidades espectrais, como propriedade global da rede, mostram que a temperatura tem pequena influência nas redes de ligação de hidrogênio em temperaturas abaixo da temperatura de vaporização dos líquidos puros (figuras 5.28a e 5.28b), contudo, acima da temperatura de ebulição, como pode ser observado nos gráficos das densidades espectrais em 25 e 85°C para o metanol (figuras 5.28c e 5.28d, respectivamente), que possui temperatura de ebulição 64,7°C ocorre mudança significativa na rede de ligações de hidrogênio.

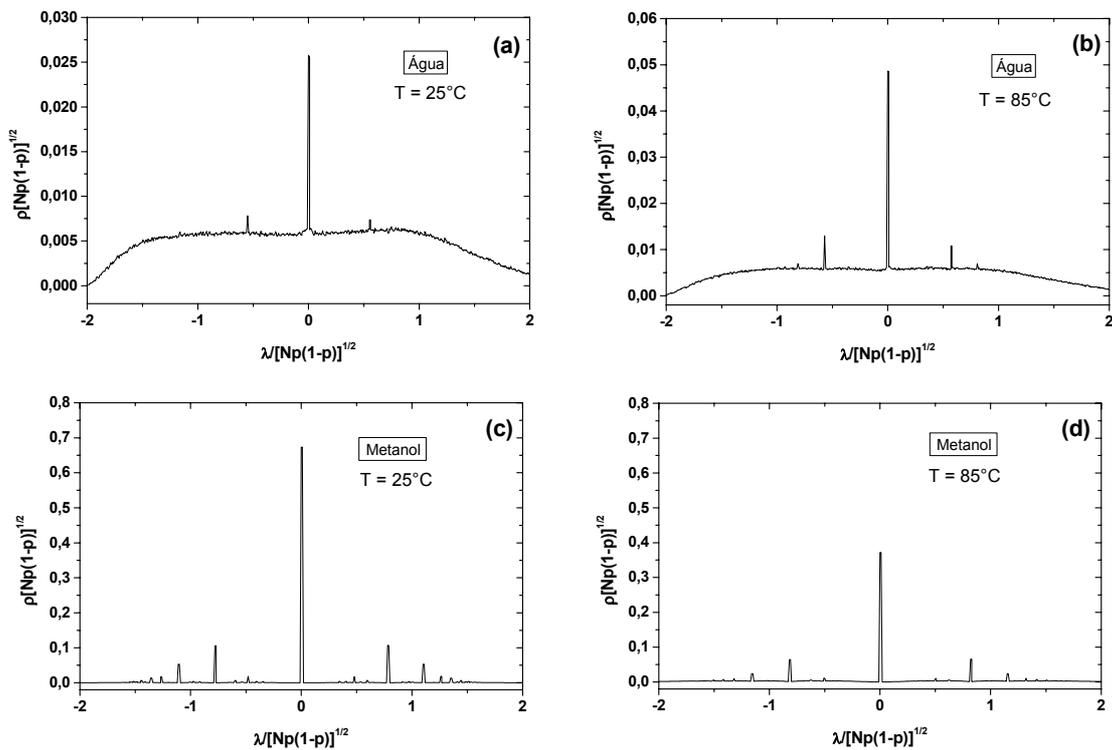


Figura 5.28: Densidade espectral reescalada obtida para a água em 25°C (a) e 85°C (b) e para o metanol em 25°C (c) e 85°C (d).

Já foi mostrado que mudanças provocadas por aumento de temperatura ocorrem na direção de perda da estrutura de ligação de hidrogênio do fluido, embora essas mudanças, quantificadas através das funções de distribuição de ligação de hidrogênio e do número médio de ligações de hidrogênio, sejam sutis para temperaturas um pouco acima da temperatura ambiente, sendo observadas mudanças estatisticamente importantes somente acima de 50°C (Mezei e Beveridge, 1981). Nossos resultados da estatística de ilhas e da conectividade estão de acordo com essas observações, contudo o

coeficiente de agrupamento e a distância química são medidas mais sensíveis às variações de temperatura. Comparação dos resultados obtidos para as propriedades topológicas e estatística de ilhas em função da temperatura com os resultados obtidos para água com o potencial de interação amortecido pode revelar uma relação inversa entre temperatura e o fator de amortecimento, $\eta \approx 1/T$. Contudo, os resultados obtidos para variações com a temperatura apresentam flutuações bem maiores que para variações do fator de amortecimento. Já foi sugerido que variações na intensidade da ligação de hidrogênio podem ser acompanhadas por mudanças na temperatura (Geiger e Stanley, 1982; Mezei e Beveridge, 1981). Geiger e Stanley (1982) relacionaram temperatura a V_{HB} , ou seja, uma redução de temperatura equivale a V_{HB} tornar-se menos negativo e estudaram o efeito da variação do valor de V_{HB} no número de coordenação.

5.5 Conclusões

Os sistemas modelo água e metanol com potenciais amortecidos apresentaram variações interessantes das propriedades topológicas e termodinâmicas em função do fator de amortecimento, η , incluindo padrões de pequenos mundos e transição de percolação. Comportamento de pequenos mundos foi encontrado para valores de η no intervalo 0,65–0,75 para ambos os líquidos. Similaridades na estrutura dos sistemas modelos água e metanol parecem levar ao aparecimento de padrões de pequenos mundos em regiões similares de η . O número médio de ligações de hidrogênio, a conectividade média e os graus de distribuição apresentaram comportamentos de transição de fase com valores críticos iguais a 0,55 para a água e 0,34 para o metanol. As propriedades macroscópicas tais como densidade e entalpia de vaporização também são funções paramétricas de η e apresentaram comportamentos de transição de fase em valores críticos que coincidem com aqueles obtidos das propriedades topológicas, caracterizando uma relação direta entre propriedades topológicas e termodinâmicas das redes de ligação de hidrogênio. Contudo, nossos resultados utilizando o modelo de potencial TIP5P para a água e OPLS para o metanol sugerem transições de fase nas propriedades macroscópicas (densidade e entalpia de

vaporização) bastante distintas para os dois modelos estudados, sendo uma transição de segunda ordem para a água e de primeira ordem para o metanol.

Comparação da análise das propriedades topológicas, estatística de ilhas e das propriedades termodinâmicas em função do fator de amortecimento utilizando o modelo de potencial de 6-sítios para a água mostra que este potencial produziu o mesmo comportamento das propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio que a água com o potencial TIP5P, embora a transição entre regimes topológicos ocorram em valores de η um pouco diferentes e também a natureza da transição de fase seja outra (transição de fase de primeira ordem para o modelo de 6-sítios), sugerindo diferenças de simetria dependentes do fator de amortecimento das interações intermoleculares.

As propriedades topológicas, com exceção do coeficiente de agrupamento, e a estatística de ilhas se mostraram bastantes robustas com relação à definição utilizada para a ligação de hidrogênio, com o potencial para a descrição das interações intermoleculares e também com relação ao número de configurações necessárias para a obtenção de amostras descorrelacionadas para o cálculo de propriedades topológicas.

Aumento de temperatura leva à diminuição do número de ligações de hidrogênio e no aumento da distribuição de conectividade devido ao movimento térmico, contudo, as mudanças nessas propriedades são sutis, exceto para o coeficiente de agrupamento que sofre mudanças significativas com a temperatura.

As propriedades locais, mais especificamente, o coeficiente de agrupamento, sofrem variações significativas tanto quando os critérios para a definição de hidrogênio são variados quando a temperatura é aumentada e quando se muda o modelo de potencial utilizado para a descrição das interações intermoleculares. Isso significa que a vizinhança, e não diretamente as conexões com os vizinhos, em torno das moléculas que interagem por ligação de hidrogênio, sofre significantes variações com V_{HB} , temperatura e potencial.

Assim, medidas topológicas das redes de ligações de hidrogênio podem ser importantes na parametrização de novos potenciais para a descrição adequada do comportamento estrutural e topológico de sistemas que possuem interações por ligação de hidrogênio dominantes.

Capítulo 6

Análise das Propriedades Termodinâmicas e Topológicas de Redes de Ligações de Hidrogênio em Misturas e Soluções

Neste capítulo está apresentado um estudo do comportamento de uma variedade de líquidos utilizando o formalismo de redes complexas. Os líquidos estudados foram: água (H₂O), metanol (MeOH), *t*-butanol (t-ButOH), *n*-butanol (n-ButOH) puros à temperatura e pressão ambientes (25°C e 1 atm), amônia (NH₃) à temperatura de ebulição, -33,35°C (Haar e Gallagher, 1978) e pressão ambiente, as misturas água-metanol, água-*t*-butanol e água-amônia em vários valores de composição, e soluções diluídas de íons fluoreto (F⁻), cloreto (Cl⁻), brometo (Br⁻), iodeto (I⁻) e amônio (NH₄⁺) em água. Como estes sistemas interagem via ligações de hidrogênio, podem formar redes complexas e apresentar padrões característicos destes tipos de redes. Nosso objetivo foi investigar as características das redes e determinar se existe percolação e/ou padrões de pequenos mundos com o intuito de relacionar as transições de fase

termodinâmica e topológica em tais sistemas, como sugerido pela análise dos sistemas estudados no capítulo 5.

As redes foram geradas por simulações Monte Carlo – *NPT* conforme descrito no capítulo 4, onde estão também os protocolos para a obtenção das propriedades termodinâmicas e topológicas. Os modelos de potenciais utilizados estão descritos no capítulo 2. Estudamos as propriedades: 1. termodinâmicas: energia, densidade e entalpia de vaporização; 2. estruturais: funções de distribuição radial (RDF); 3. topológicas: coeficiente de agrupamento (C), distância química (L), conectividade média (z), grau de distribuição ($P(k)$) e a densidade espectral $\rho(\lambda)$; e de ilhas: histograma do número de componentes nas ilhas e para as misturas água-metanol, o histograma do número de componentes nas ilhas de mesmo tipo.

Na seção 6.1 serão apresentados os resultados obtidos para as propriedades termodinâmicas e topológicas dos líquidos puros. Na seção 6.2 serão apresentadas as funções de distribuição radial obtidas para os líquidos puros e para as misturas aquosas. Na seção 6.3 estão os resultados obtidos para as propriedades termodinâmicas, topológicas e estatísticas de ilhas das misturas aquosas. Na seção 6.4 estão os resultados para a análise das soluções iônicas e, por fim, na seção 6.5 estão apresentadas as principais conclusões.

6.1 Líquidos puros

Os resultados das simulações Monte Carlo e da análise estatística das redes de ligações de hidrogênio para os líquidos puros estão apresentados nesta seção. Foi encontrada boa concordância entre nossos resultados para as propriedades termodinâmicas e aqueles obtidos através de experimentos e de simulações anteriores. Estes resultados asseguram que o protocolo de simulação utilizado é apropriado para o estudo destes sistemas. Também nossos resultados apresentam erros menores que 3% em relação ao resultado experimental para a água, metanol, *t*-butanol e *n*-butanol. Erros maiores foram obtidos para a amônia, atribuído principalmente ao fato de não se utilizar um modelo flexível, desde que os valores de densidade de 0,712 (Ferrario *et al.*, 1990) e 0,723 (Gao *et al.*, 1993) g/cm³ foram obtidos anteriormente por simulação Monte Carlo

e dinâmica molecular sem a utilização de um modelo flexível, e o valor de $0,697 \text{ g/cm}^3$ (Rizzo e Jorgensen, 1999) obtido utilizando-se o modelo flexível com os mesmos parâmetros para as interações não ligadas do modelo de potencial utilizado neste trabalho. Na tabela 6.1 estão alguns desses resultados para comparação.

Tabela 6.1: Densidade (ρ) e entalpia de vaporização ($\Delta_{\text{vap}}H$) obtidos experimentalmente e por simulações anteriores e obtidos neste trabalho.

	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$\Delta_{\text{vap}}H$ (kcal/mol)
Água (25°C)	0,997 ^a ; 0,999 ^b ; 1,005 ^c ; 1,009 ^m	10,51 ^a ; 10,46 ^b ; 9,96 ^c ; 10,76 ^m
Metanol (25°C)	0,77 ^c ; 0,759 ^d ; 0,787 ^e ; 0,76 ^m	9,18 ^c ; 9,05 ^d ; 8,94 ^e ; 9,13 ^m
<i>t</i> -butanol (25°C)	0,751 ^{f,1} ; 0,772 ^d ; 0,807 ^g ; 0,775 ^{f,2} ; 0,76 ^m	11,60 ^{f,1} ; 11,09 ^d ; 11,19 ^g ; 11,16 ^{f,2} ; 12,11 ^m
<i>n</i> -butanol (25°C)	0,747 ^{f,1} ; 0,81 ^{f,2} ; 0,81 ^m	12,56 ^{f,1} ; 12,51 ^{f,2} ; 12,96 ^m
Amônia (33,35°C)	0,712 ^h ; 0,723 ⁱ ; 0,697 ^j ; 0,682 ^l ; 0,635 ^m	5,37 ^h ; 5,45 ⁱ ; 5,42 ^j ; 5,58 ^l ; 4,60 ^m

^a)Kell, (1975) experimental; ^b)Mahoney e Jorgensen (2000) simulação; ^c)Santos (2004) simulação; ^d)Jorgensen (1986) simulação; ^e)Wilhoit e Zwolinski (1973) experimental; ^f)Ferrari *et al.* (2006) 1.simulação, 2.experimental; ^g)Gao *et al.* (1995) simulação; ^h)Ferrario *et al.* (1990) simulação; ⁱ)Gao *et al.* (1993) simulação; ^j)Rizzo e Jorgensen (1999) simulação; ^l)Haar, J.S. Gallagher (1978) experimental; ^m)Neste trabalho.

As redes formadas por ligações de hidrogênio nos líquidos puros estão representadas graficamente na figura 6.1. Cada molécula (ou nó) é representada por um sítio de interação da rede ou nó que está representado nos grafos das figuras apenas pelo centro de massa da molécula. A interação por ligação de hidrogênio entre duas moléculas existe se existe uma conexão ou ligação entre elas. A água líquida está em regime de percolação, enquanto o metanol líquido apresenta agregados de diversos tamanhos, algumas moléculas isoladas e grandes áreas vazias que sugerem a formação de bolsões hidrofóbicos, ou seja, com os grupos metila (não representados nas figuras) preenchendo esses bolsões. Qualitativamente são observados modos de agregação distintos para os dois isômeros do butanol. O *t*-butanol é constituído principalmente por anéis, de tamanhos variados, com os grupos *t*-butila (não representados) apontando para fora dos anéis devido ao efeito estérico, enquanto que o *n*-butanol é formado por longas

cadeias de interação. Isto é corroborado pelas similaridades entre os gráficos das figuras 6.2c e 6.2d e diferenças nas figuras 6.3c e 6.3d. A amônia em $-33,35^{\circ}\text{C}$ apresenta grande número de moléculas isoladas e moléculas com 1 ou 2 ligações, enquanto a água nesta mesma temperatura é altamente conectada e com praticamente todas as moléculas fazendo parte do agregado gigante.

Na tabela 6.2 estão os resultados obtidos para as propriedades topológicas, tais como distância química (L), coeficiente de agrupamento (C), conectividade média (z) e o tamanho da maior ilha (N_{mi}) para as redes de ligações de hidrogênio formadas pelos líquidos puros. Também estão registrados os valores da distância química (L_{rand}) e do coeficiente de agrupamento (C_{rand}) para as redes aleatórias correspondentes, ou seja, redes com o mesmo número de nós e conectividade média. Estas propriedades foram obtidas com erros menores que 2%, exceto o cálculo do coeficiente de agrupamento devido à diversidade dos tipos de agregados formados principalmente pelas moléculas de metanol e isômeros do butanol os desvios foram de aproximadamente 10%. Com relação aos isômeros do butanol, os modos de agregação distintos que foram observados qualitativamente pela visualização das caixas de simulação equilibradas, podem ser quantificados através do coeficiente de agrupamento, muito maior para o *t*-butanol (reflexo da formação de anéis), que para o *n*-butanol (grande número de cadeias). Embora altamente conectadas, as redes formadas pelas moléculas de água nas duas temperaturas analisadas possuem coeficientes de agrupamentos similares ao do *n*-butanol e da amônia, contudo estes dois últimos possuem conectividades médias bem menores que na água.

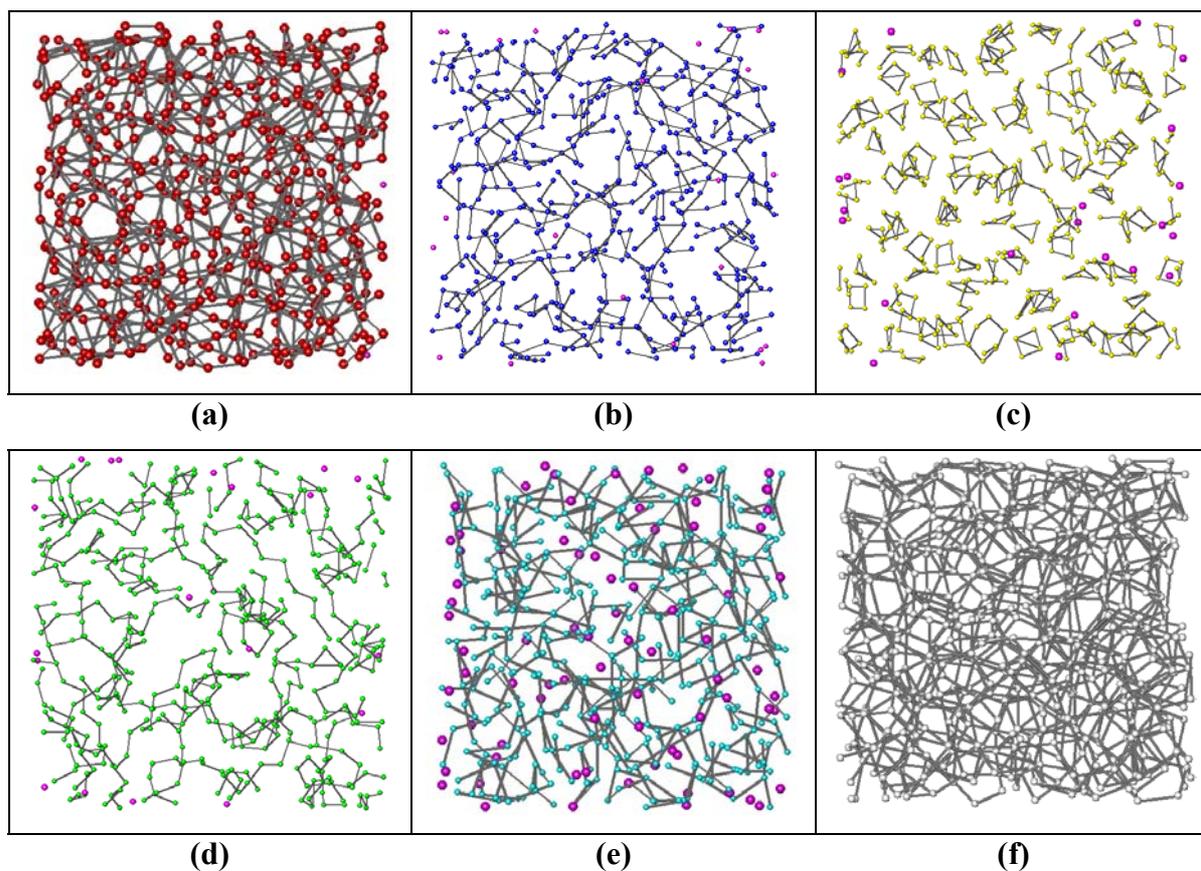


Figura 6.1: Redes de ligações de hidrogênio obtidas para caixas de simulação com 500 moléculas de água em 25°C (a), metanol em 25°C (b), *t*-butanol em 25°C (c), *n*-butanol em 25°C (d), amônia em -33,35°C (e) e água em -33,35°C (f). Cada nó ou sítio da rede representa uma molécula e as conexões representam ligações de hidrogênio. Os sítios que não tem conexão alguma estão mostrados em violeta.

Tabela 6.2: Valores obtidos da distância química (L), coeficiente de agrupamento (C), conectividade média (z) e tamanho da maior ilha (N_{mi}) para os líquidos puros. Para comparação, os valores de L_{rand} e C_{rand} para os correspondentes grafos aleatórios são também incluídos.

	L	L_{rand}	C	C_{rand}	z	N_{mi}
Água (25°C)	17,67	5,06	0,0418	0,0068	3,413	495,84
Metanol (25°C)	5,15	12,30	0,0071	0,0033	1,657	50,37
<i>t</i> -butanol (25°C)	3,12	9,95	0,2570	0,0037	1,867	12,76
<i>n</i> -butanol (25°C)	5,58	10,82	0,0525	0,0036	1,775	46,05
Amônia (-33,35°C)	4,09	12,74	0,0221	0,0033	1,628	201,02
Água (-33,35°C)	17,88	4,9913	0,02226	0,0070	3,47	497,95

As conectividades médias obtidas para os líquidos puros estão de acordo com os valores obtidos anteriormente: $z_{H_2O} \approx 4$ (Mahoney e Jorgensen, 2000); $z_{MeOH} \approx 2$ (Freitas, 1993; Dixit *et al.*, 2002), também para o metanol, com os mesmos critérios para a determinação da ligação de hidrogênio adotados neste trabalho, Pagliai *et al.* (2003) obtiveram o valor de $z_{MeOH} \approx 1,89$ e Wu *et al.* (1992) o valor de $z_{MeOH} \approx 1,58$; para os isômeros do butanol, $z_{t-ButOH} \approx 2$, $z_{n-ButOH} \approx 2$, ambos inferidos do trabalho Ferrari *et al.* (2006); e $z_{NH_3} \approx 2-3$ (Jorgensen e Ibrahim, 1980; Gao *et al.*, 1993; Ferrario *et al.*, 1990). Gao *et al.* (1993) e Ferrario *et al.* (1990) obtiveram valores um pouco diferentes entre si para a conectividade média da amônia, com médias entre 2 e 3 ligações por molécula, contudo eles levaram em consideração na integração das RDF's N–H, sítios que interagem não só por ligação de hidrogênio. Simulação computacionais de dinâmica molecular utilizando métodos diferentes (Boese *et al.*, 2003; Diraison e Martyna, 1999), encontram que as moléculas de amônia em geral aceitam e doam cerca de uma ligação de hidrogênio por molécula, totalizando 2 moléculas que interagem por ligação de hidrogênio por molécula, de acordo com nosso resultado.

Também da tabela 6.2, observa-se nas redes formadas pelos isômeros do butanol e pela amônia, que o valor de $C \gg C_{rand}$, enquanto $L < L_{rand}$, caracterizando o comportamento de pequenos mundos. Tanto a água nas duas temperaturas analisadas quanto o metanol não apresentaram comportamentos de pequenos mundos nas redes

formadas por seus líquidos puros, apenas em certo intervalo de concentração das misturas água-metanol, como será apresentado posteriormente.

Na figura 6.2 estão mostrados os gráficos dos graus de distribuição e para a maioria das redes, as distribuições de conectividades desviam significativamente de uma distribuição de Poisson, ou seja, não apresentam caráter de redes aleatórias. Água pura nas duas temperaturas analisadas tem $P(k)$ com formas similares à de grafos aleatórios (figura 6.2a e 6.2f). O ajuste à gaussiana dos dados para a água na temperatura ambiente é bem melhor do que para a água em $-33,5^{\circ}\text{C}$, com valores médios iguais a 3,518 e 3,711, respectivamente. Já os alcoóis estudados apresentam um pico pronunciado em $k \approx 2$, em concordância com simulações anteriores realizadas para o metanol (Pagliai *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 1992; Ferrario *et al.*, 1990) e um rápido decaimento em valores maiores de k (figuras 6.2b, 6.2c e 6.2d). Os graus de distribuição possuem um decaimento em lei de potência seguido por um corte, $P(k) \approx k^{-\gamma} f(k/k_{\text{cut}})$, em que k_{cut} é o corte no número de conexões ou ligações de hidrogênio. Os valores ajustados para os expoentes γ são 8,52 para o metanol, 9,46 para o *t*-butanol e 8,66 para o *n*-butanol, com $k_{\text{cut}} \approx 4$. As curvas foram obtidas com $R^2 \approx 0,92-0,97$. Esta forma de distribuição é esperada para uma classe de redes de pequenos mundos, redes *broad-scale*, que são caracterizadas pela restrição limitante na adição de novas conexões (Amaral *et al.*, 2000). A amônia apresenta uma distribuição de ligações com um decaimento mais suave (figura 6.2e) com cerca de 15% das moléculas com uma ligação, 20% com 4 ou mais ligações e 65% com 2 e 3 ligações de hidrogênio, de acordo com os resultados obtidos por simulações realizadas anteriormente (Gao *et al.*, 1993).

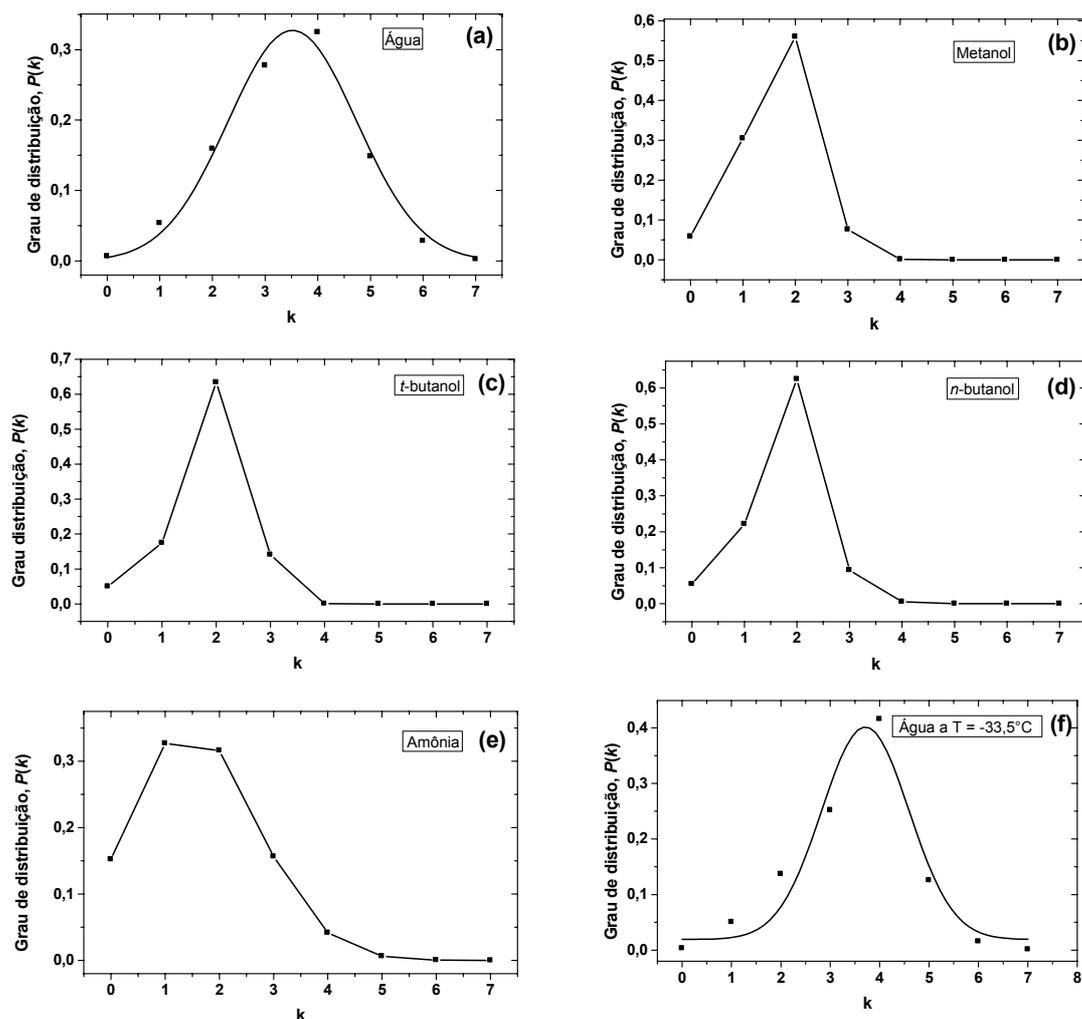


Figura 6.2: Graus de distribuição ($P(k)$) obtidos para água em 25°C (a), metanol em 25°C (b), *t*-butanol em 25°C (c) *n*-butanol em 25°C (d), amônia em -33,5°C (e) e água em -33,5°C (f).

O resultado da estatística de ilhas está mostrado através dos histogramas obtidos para o número de ilhas n_s , com s componentes no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$ (figura 6.3). Na água existe um agregado gigante com cerca de 99% das moléculas e em temperaturas mais baixas praticamente todas as moléculas pertencem à grande ilha, enquanto nos outros líquidos estudados, existe um grande número de agregados de diversos tamanhos. No metanol, existe um grande número de ilhas isoladas com tamanhos de até 15 unidades (até o bin 4, figura 6.3b), que corroboram com os resultados obtidos para o metanol líquido onde foram encontradas cadeias e/ou anéis de diferentes tamanhos com até 12 moléculas (Jorgensen, 1980; Haughney *et al.*, 1987;

Svishchev e Kusalik, 1994; Shilov *et al.*, 1999; Tsuchida *et al.*, 1999; Pagliai *et al.*, 2003). Novamente se pode constatar uma clara distinção nos modos de agregação entre os isômeros do butanol. Para o *t*-butanol, há a predominância de agregados contendo de 2 a 7 moléculas, enquanto que para o *n*-butanol, existe praticamente o mesmo número de monômeros, mas uma variedade muito maior de agregados com tamanhos diferentes, com agregados chegando a conter até 10% das moléculas da caixa. A amônia contém cerca de 15% de monômeros, em concordância com o valor obtido por Jorgensen e Ibrahim (1980) e 5% de dímeros e trímeros, valor também obtido por Ricci *et al.* (1995). Os valores médios dos tamanhos das maiores ilhas (tabela 6.2) estão de acordo com estas observações.

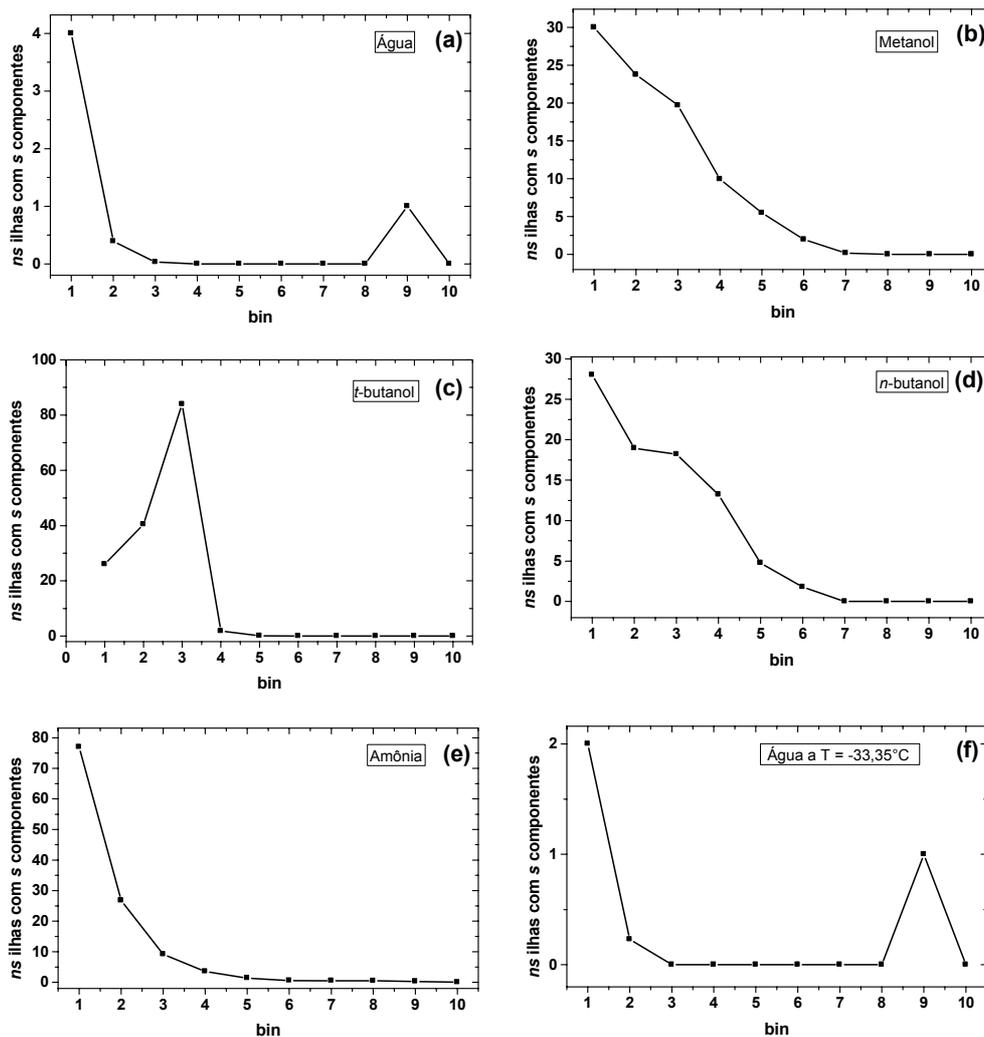


Figura 6.3: Número médio de ilhas, ns , com tamanho s no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$ para água em 25°C (a), metanol em 25°C (b), *t*-butanol em 25°C (c) *n*-butanol em 25°C (d), amônia em -33,5°C (e) e água em -33,5°C (f).

As densidades espectrais obtidas para a água pura nas duas temperaturas estudadas (figuras 6.4a e 6.4f) são àquelas esperadas para processos de percolação de redes aleatórias. Para os alcoóis e para a amônia (figuras 6.4b-6.4e), a densidade espectral é dominada por momentos de ordens superior a um, característica de redes com agregados de diversos tamanhos e ilhas que não estão completamente conectadas (árvores).

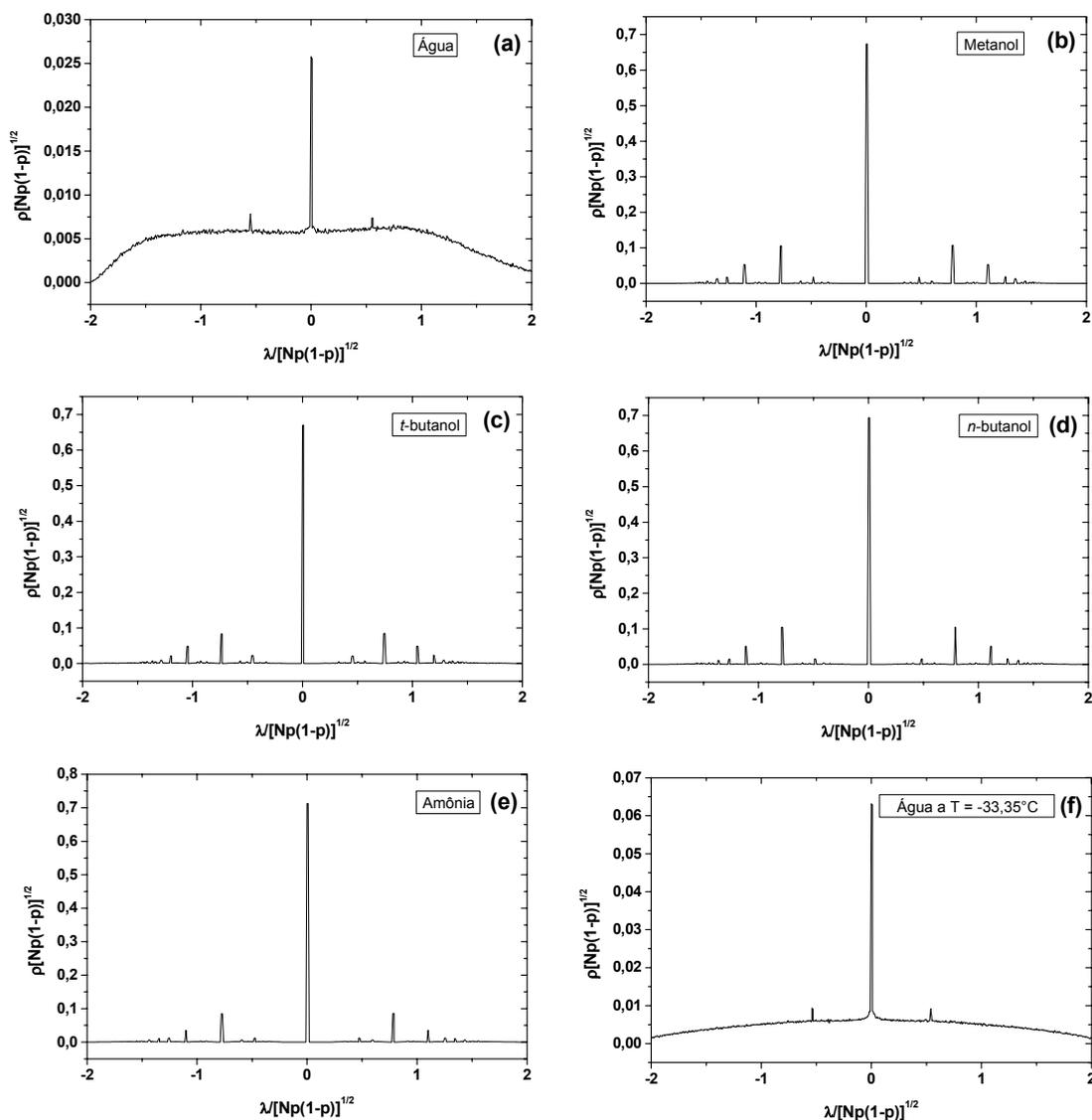


Figura 6.4: Densidade espectral reescalada obtidas para as redes de ligações de hidrogênio formadas pela água em 25°C (a), metanol em 25°C (b), *t*-butanol em 25°C (c) *n*-butanol em 25°C (d), amônia em -33,5°C (e) e água em -33,5°C (f).

6.2 Funções de Distribuição Radial (RDF's) dos Líquidos puros e Misturas com Água

6.2.1 Funções de Distribuição Radial (RDF's) da Água, Metanol e Misturas Água-metanol

As propriedades estruturais foram analisadas pelas RDF's obtidas para a água, para o metanol e para as misturas água-metanol. Todas as $g_{O-H}(r)$ (figuras 6.5 e 6.6) e as

$g_{O-O}(r)$ (figura 6.7) possuem o primeiro máximo muito estreito, indicativo da presença de ligações de hidrogênio. O primeiro máximo na RDF O–H em torno de 1,8 Å é atribuído aos átomos de hidrogênio que estão em ligações de hidrogênio. O segundo máximo em torno de 3,2 Å é devido à presença de um átomo de hidrogênio ligado covalentemente ao oxigênio que desempenha o papel de aceitador da ligação de hidrogênio. O primeiro máximo que ocorre em torno de 2,75 Å na RDF O–O é característico de moléculas que interagem através de ligação de hidrogênio. Comparações da RDF O–O (figura 6.7) com aquela obtida por Dixit *et al.* (2002) através de experimentos de difração de nêutrons com substituição isotópica para o metanol puro e para a mistura com fração molar de metanol (χ_{MeOH}) igual a 0,7, e também com os resultados obtidos por Bakó *et al.* (2008) através de simulação de dinâmica molecular, levam a conclusões praticamente idênticas, no qual é observado que não há deslocamento do primeiro pico com o aumento da concentração de metanol na mistura mas ocorre uma diminuição da altura do pico, e o segundo pico cresce em amplitude e seu máximo se desloca para a esquerda com o aumento da concentração de metanol na mistura, ou seja, aumento com χ_{MeOH} de 4,45 Å (na água pura) para 4,80 Å (em $\chi_{MeOH} = 0,9$), que pode ser comparado com o deslocamento de 4,5 para 5,3 Å observado em simulações de dinâmica molecular utilizando os potenciais SPC/E e OPLS para água e metanol, respectivamente (Bakó *et al.*, 2008). Juntamente com a análise das RDF's C–C e H(metila)–H(metila), este deslocamento observado do segundo pico em relação ao líquido puro foi atribuído ao fato de que a adição de água pressiona os grupos metila a ficarem mais próximos e empurrar os grupos –OH para longe, o que resulta na redução da extensão da ligação de hidrogênio na mistura. Esta pode ser a origem do efeito hidrofóbico. O estreitamento dos picos observados nas RDF's obtidas em nossas simulações utilizando o potencial TIP5P é provavelmente devido ao fato de que este potencial é mais direcional (5-sítios) que o potencial SPC/E, utilizado nas simulações obtidas por Bakó *et al.* (2008), e assim, a segunda camada de solvatação é menos rompida pelas moléculas de metanol.

Integração das RDF's $O\alpha \cdots O\beta$ até o primeiro mínimo, e adicional normalização por 4π e pela densidade em número de átomos do tipo β , produz o número médio de átomos do tipo β em torno do átomo central do tipo α , que pode ser considerado como o número de coordenação da primeira camada de solvatação (n_1) de um tipo de molécula

por outras espécies em solução. A dependência de n_1 com χ_{MeOH} está de acordo com os resultados publicados. De fato, existe uma correlação linear entre n_1 e a fração molar de metanol na mistura, χ_{MeOH} , para todos os pares: $\text{O}_a\text{-O}_a$, $\text{O}_m\text{-O}_m$ e $\text{O}_a\text{-O}_m$. Os resultados do ajuste linear estão apresentados na tabela 6.3.

Tabela 6.3 Regressão linear entre o número de coordenação da primeira camada de solvatação, n_1 , e a fração molar de metanol na mistura, χ_{MeOH} , em que $n_1 = a + b\chi_{\text{MeOH}}$ e R^2 é o coeficiente de correlação para 15-16 pontos. Os valores entre parênteses foram obtidos por Bakó *et al.* (2008) para 5-6 pontos.

RDFs	a	B	R^2
$\text{O}_a\cdots\text{O}_a$	5,12 (5,26)	-5,75 (-5,41)	0,967 (0,992)
$\text{O}_m\cdots\text{O}_m$	0,02 (0,04)	1,84 (1,96)	0,990 (0,999)
$\text{O}_a\cdots\text{O}_m$	0,03 (0,00)	3,46 (3,15)	0,992 (0,998)

A partir das funções de distribuição radial, Dixit *et al.* (2002) também obteve o número médio de ligações de hidrogênio para o metanol puro, água pura e para a mistura com $\chi_{\text{MeOH}} = 0,7$, respectivamente, 1,8, 3,6 e 2,3. Nossos resultados estão de acordo com estes valores, como será discutido na seção 6.3.2. No caso de interações entre moléculas de metanol, observa-se um comportamento menos estruturado das moléculas, pois neste caso existem menos sítios de interação que na água líquida e a interação entre estas moléculas por ligação de hidrogênio é mais fraca, a saber, $E_{\text{MeOH-MeOH}} = -8,54$ kcal/mol e $E_{\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}} = -10,16$ kcal/mol.

Também se nota que a posição do primeiro máximo para as interações água-água praticamente não é alterada pela presença de metanol nas misturas, assim como a para as interações metanol-metanol na mistura, como mostrado no gráfico da RDF O-H (figuras 6.5 e 6.6, respectivamente). Estes resultados estão em concordância com os resultados experimentais obtidos por Soper *et al.* (1997) e de simulação obtidos por Freitas (1993). Comportamentos similares foram obtidos para todas as frações molares de metanol na mistura.

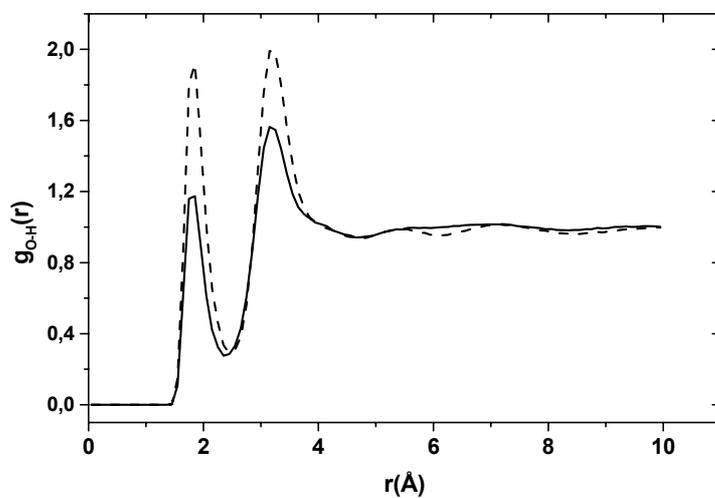


Figura 6.5: RDF O–H para as interações água-água na água pura (linha tracejada) e em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$ (linha sólida).

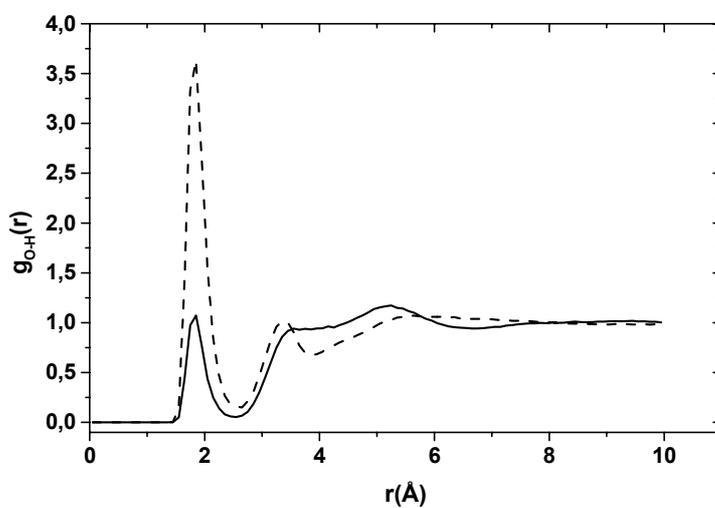


Figura 6.6: RDF O–H para as interações metanol-metanol no metanol puro (linha tracejada) e em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$ (linha sólida).

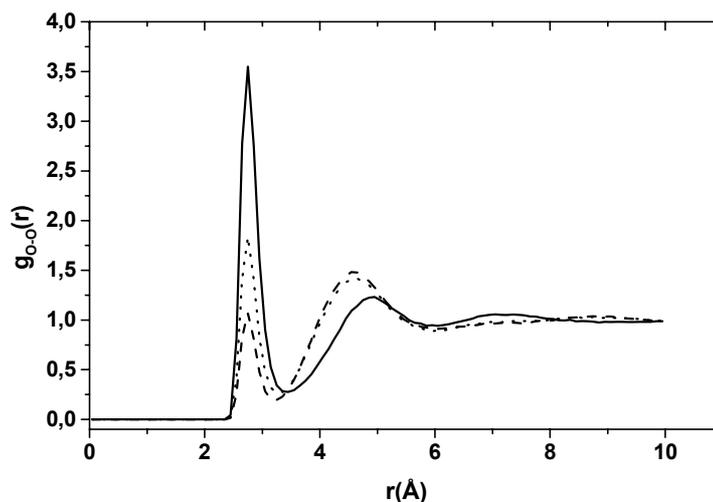


Figura 6.7: RDF O–O para as interações metanol-metanol no metanol puro (linha sólida) e em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,7$ (linha pontilhada) e $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$ (linha tracejada).

6.2.2 Funções de Distribuição Radial (RDF's) do *t*-butanol, *n*-butanol e Misturas Água-*t*-butanol

As propriedades estruturais foram analisadas pelas RDF's obtidas para a água, para o *t*-butanol, para o *n*-butanol e para as misturas água-*t*-butanol, que são indistinguíveis daquelas obtidas por simulações anteriores (Ferrari *et al.*, 2006), com máximos ocorrendo em distâncias um pouco mais curtas com relação aos resultados experimentais (Bowron *et al.*, 1998). Todas as $g_{\text{O-O}}(r)$ e as $g_{\text{O-H}}(r)$ possuem o primeiro máximo muito estreito, indicativo da presença de ligações de hidrogênio. O primeiro máximo na RDF O–H (figuras 6.8a, 6.9a e 6.10a) em torno de 1,5-1,6 Å é atribuído aos átomos de hidrogênio que estão em ligações de hidrogênio. O segundo máximo em torno de 2,8-3,2 Å é devido à presença de um átomo de hidrogênio ligado covalentemente ao oxigênio que desempenha o papel de aceitador da ligação de hidrogênio. O primeiro máximo que ocorre em torno de 2,75 Å que aparece na RDF O–O (figuras 6.8b, 6.9b e 6.10b) também é característico de moléculas que interagem através de ligação de hidrogênio. Para as misturas água-*t*-butanol a posição do primeiro máximo para as interações água-água praticamente não é alterada pela presença de *t*-butanol nas misturas, assim como para as interações *t*-butanol-*t*-butanol, em que praticamente não há deslocamento do primeiro nas misturas com relação ao líquido

puro, como mostrado no gráfico da RDF O–H (figuras 6.8a e 6.9a, respectivamente). A diminuição da altura dos picos com a diminuição da concentração de água (figura 6.8) ou *t*-butanol (figura 6.9) é esperada, visto que há uma diminuição dos contatos intermoleculares para os respectivos líquidos puros.

No caso de interações entre moléculas de *t*-butanol e entre moléculas do *n*-butanol, observa-se um comportamento menos estruturado com relação às interações água-água. Isto se deve ao fato destas moléculas possuírem sítios hidrofóbicos além de terem um volume molecular maior do que a água, tornando mais difícil a interação com outras moléculas.

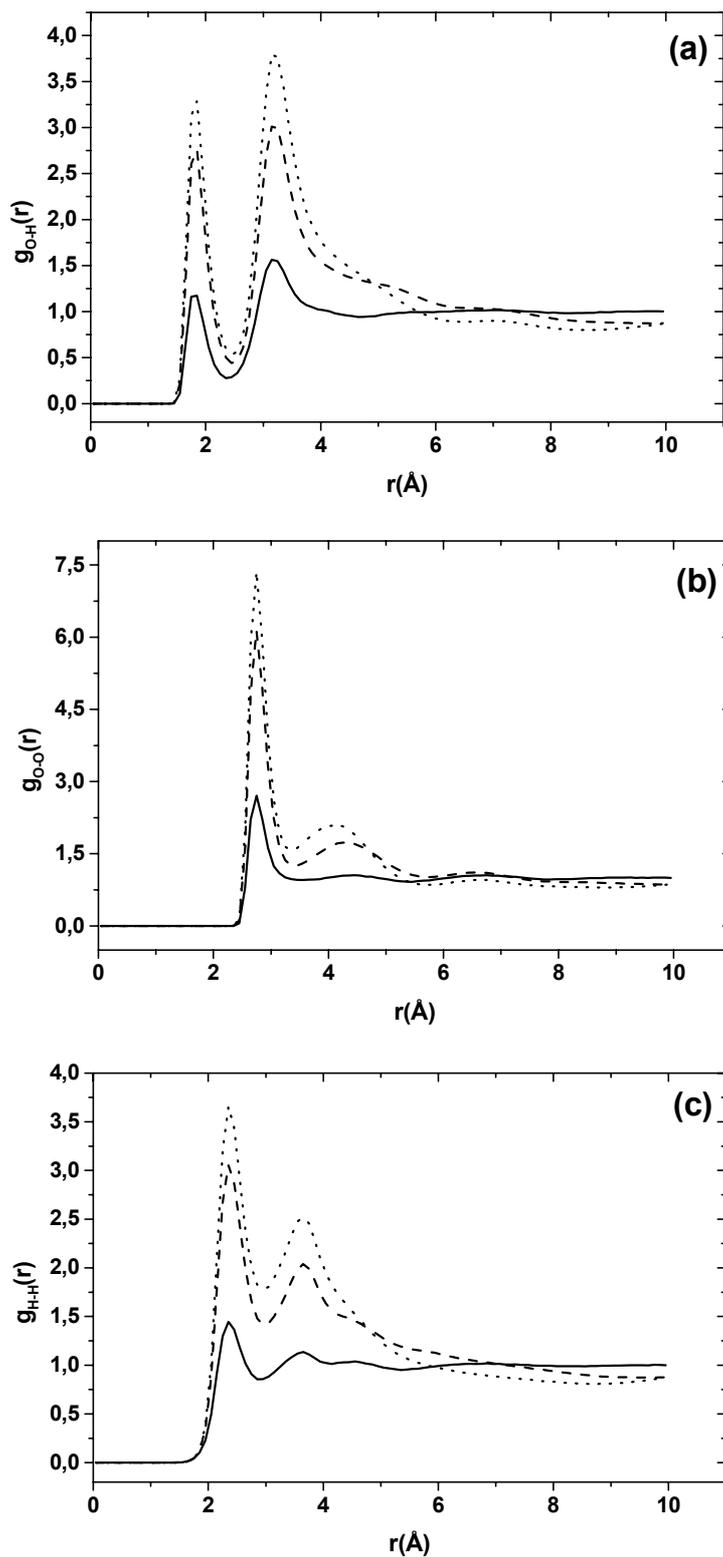


Figura 6.8: RDF para interações água-água em $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,5$ (linha sólida), $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,3$ (linha tracejada) e $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0$ (linha pontilhada). (a) $g_{\text{O-H}}(r)$, (b) $g_{\text{O-O}}(r)$ e (c) $g_{\text{H-H}}(r)$.

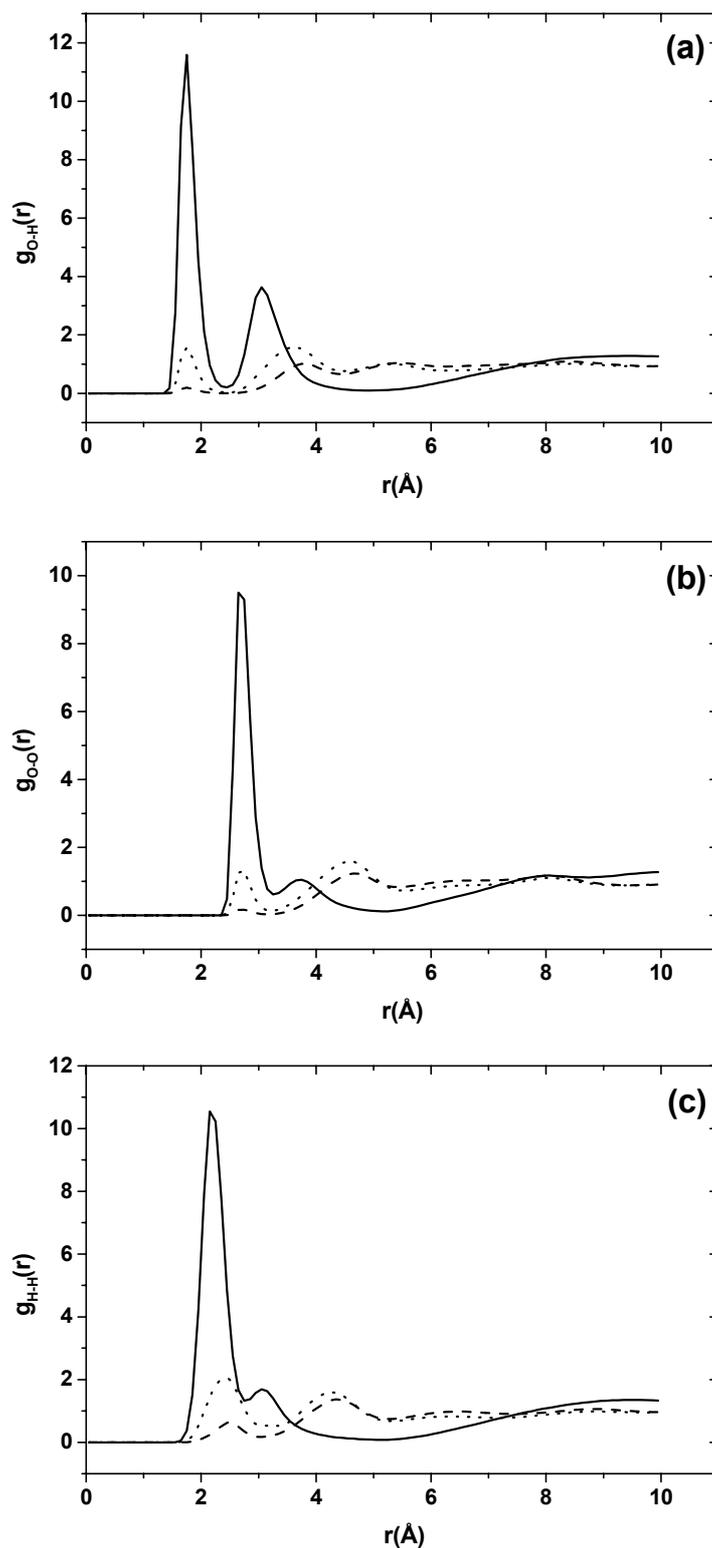


Figura 6.9: RDF para interações *t*-butanol-*t*-butanol em $\chi_{t\text{-ButOH}} = 1$ (linha s3lida), $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,5$ (linha pontilhada) e $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,3$ (linha tracejada). (a) $g_{\text{O-H}}(r)$, (b) $g_{\text{O-O}}(r)$ e (c) $g_{\text{H-H}}(r)$.

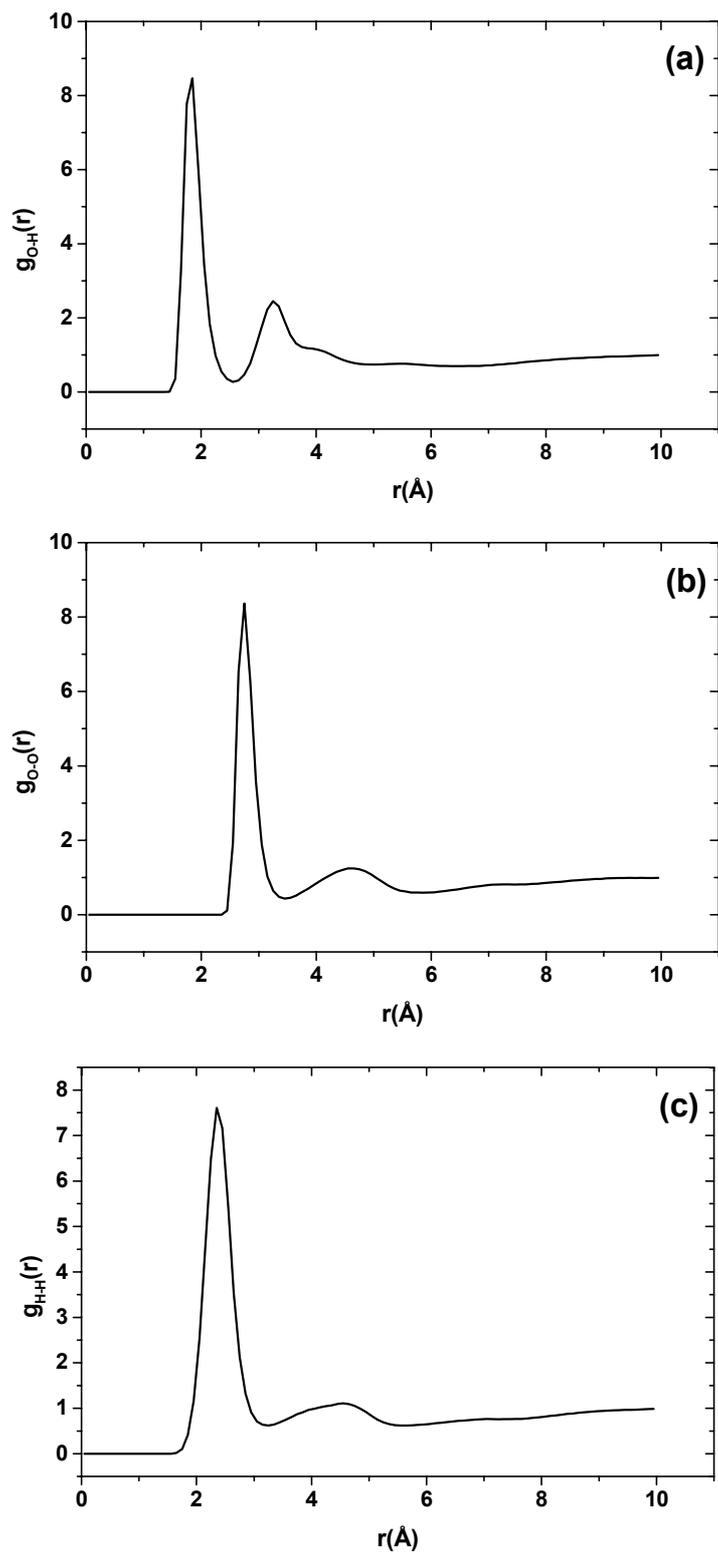


Figura 6.10: RDF para o *n*-butanol puro (a) $g_{\text{O-H}}(r)$, (b) $g_{\text{O-O}}(r)$ e (c) $g_{\text{H-H}}(r)$.

6.2.3 Funções de Distribuição Radial (RDF's) da Água, Amônia e Misturas Água-amônia

Todas as funções de distribuição radial para a amônia, para a água e para as misturas água-amônia foram obtidas em $-33,35^{\circ}\text{C}$. Nas figuras 6.11 e 6.12 estão mostradas as RDF's obtidas para interações água-água e água-amônia, respectivamente, para alguns valores de composição. As RDF's obtidas para a amônia pura são praticamente indistinguíveis daquelas obtidas por Gao *et al.* (1993) com a utilização de um potencial do tipo Lennard-Jones e Coulomb parametrizado levando em consideração interações bimoleculares. Também foi encontrada boa concordância com as RDF's obtidas utilizando o potencial de cinco sítios FHMK (Ferrario *et al.*, 1990), dinâmica molecular *ab initio* (Boese *et al.*, 2003) e o potencial parametrizado por Jorgensen e Ibrahim (1980), o mesmo potencial que foi utilizado para descrever as interações entre as moléculas de amônia neste trabalho. Também foi encontrada boa concordância com a RDF N–N obtida por difração de raios-X (Narten, 1977), embora exista uma dupla banda sugerida por um ombro pronunciado nesta curva experimental em $3,7 \text{ \AA}$ e pequenos deslocamentos dos primeiros picos nos resultados de simulação para valores menores ($\sim 0,2 \text{ \AA}$) em relação aos resultados experimentais. Com relação à RDF N–H, observa-se um ombro que vai de $2,3$ até cerca de $2,7 \text{ \AA}$, que pode ser atribuído aos átomos de hidrogênio que estão interagindo por ligação de hidrogênio, enquanto o pico mais pronunciado em torno de $3,75 \text{ \AA}$ corresponde aos átomos de hidrogênio na camada de coordenação que não interagem por ligação de hidrogênio. Esta distância está em boa concordância com o comprimento da ligação de hidrogênio no cristal de amônia ($2,37 \text{ \AA}$) obtida por difração de nêutrons da amônia deuterada (Reed e Harris, 1961). Comparação da RDF H–H (figura 6.12c) com àquela obtida com a utilização do potencial FHMK mostra que este último é mais estruturado que os potenciais utilizados neste trabalho e àquela parametrizado por Gao *et al.* (1993). Comportamentos similares foram obtidos para todas as composições da mistura analisadas.

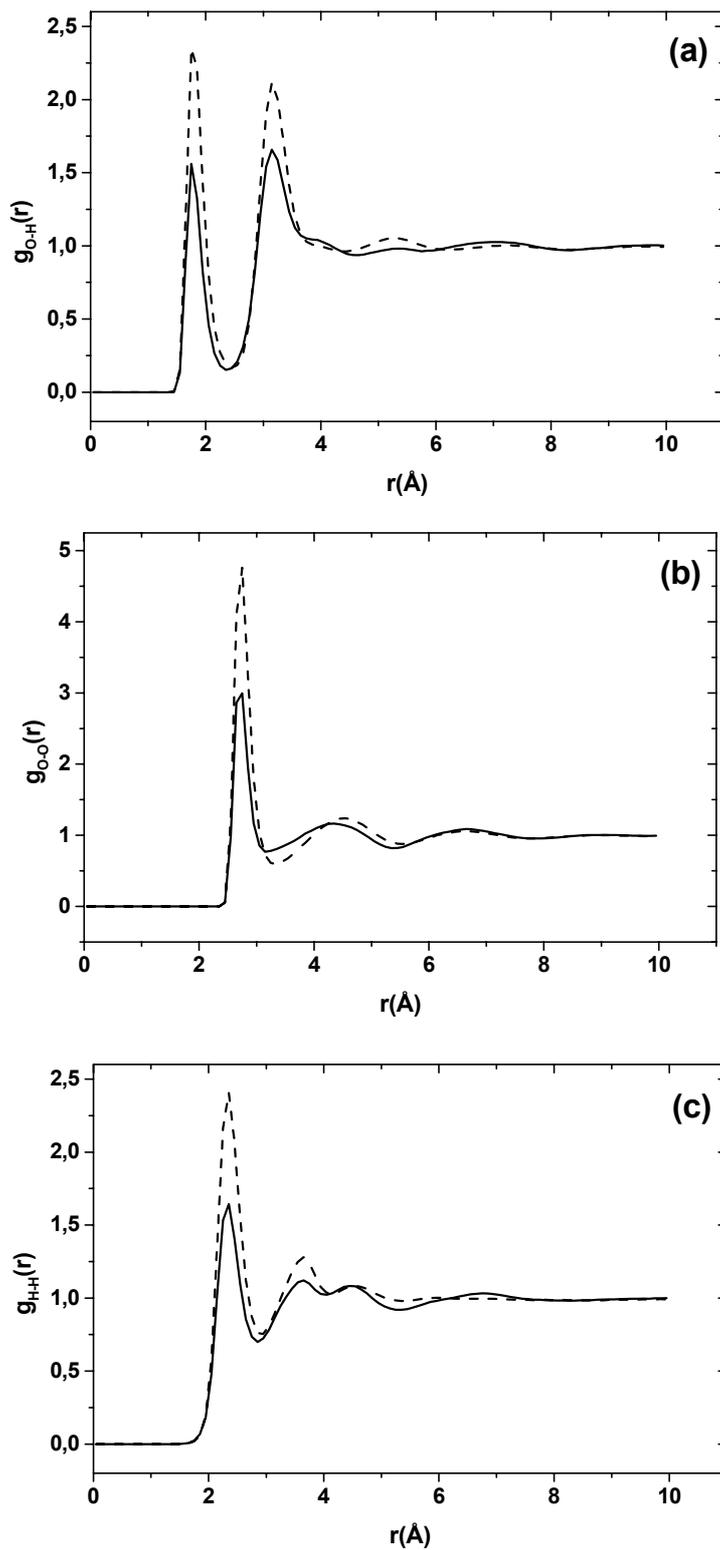


Figura 6.11: RDF para interações água-água em $\chi_{\text{NH}_3} = 0$ (linha tracejada) e $\chi_{\text{NH}_3} = 0,5$ (linha sólida). (a) $g_{\text{O-H}}(r)$, (b) $g_{\text{O-O}}(r)$ e (c) $g_{\text{H-H}}(r)$.

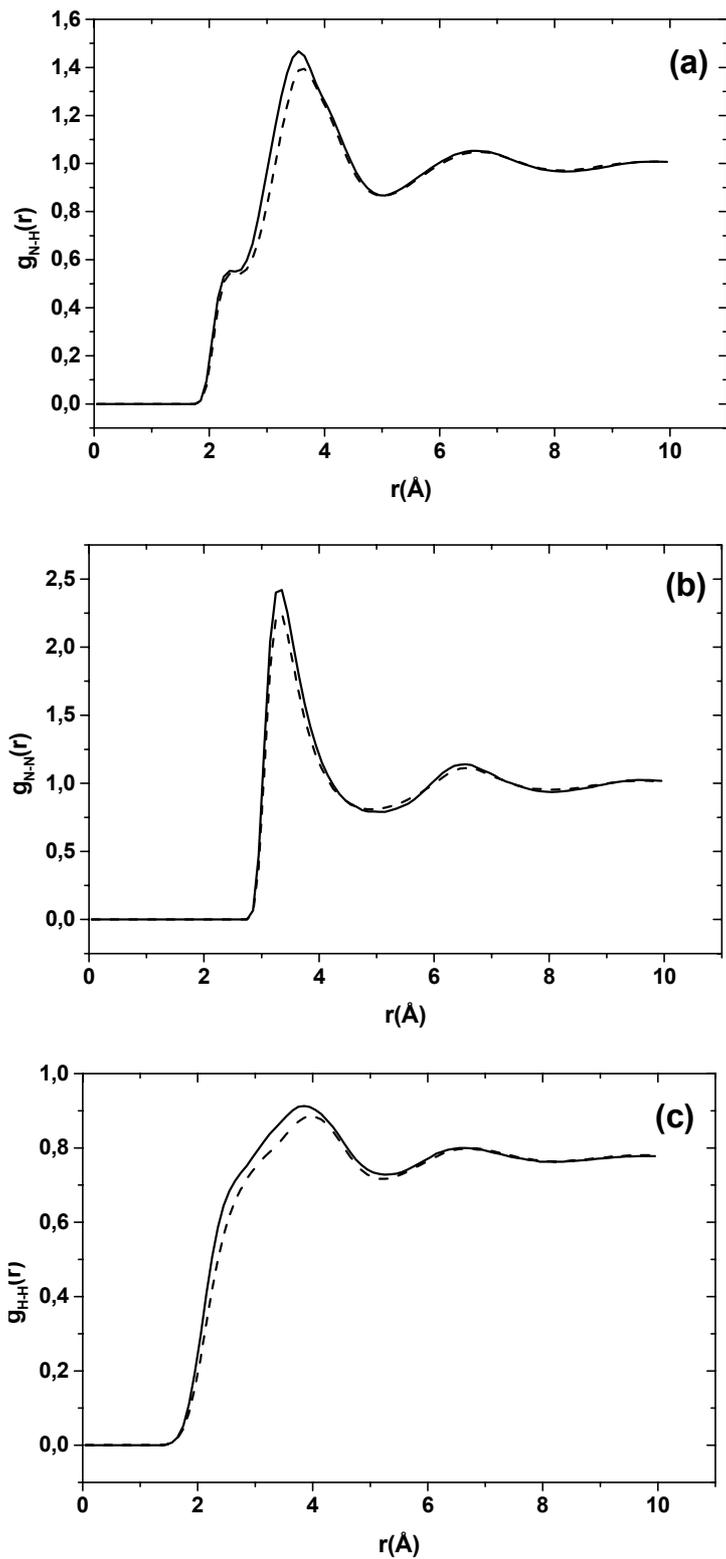


Figura 6.12: RDF para interações amônia-amônia em $\chi_{\text{NH}_3} = 1$ (linha tracejada) e $\chi_{\text{NH}_3} = 0,5$ (linha sólida). (a) $g_{\text{N-H}}(r)$, (b) $g_{\text{N-N}}(r)$ e (c) $g_{\text{H-H}}(r)$.

6.3 Misturas Água-metanol, Água-*t*-butanol e Água-amônia

6.3.1 Médias Termodinâmicas

Na figura 6.13 está apresentado o particionamento da energia de interação configuracional da mistura água-metanol em função da fração molar de metanol e corresponde ao comportamento esperado para sistemas binários com o aumento da contribuição de cada componente à medida que se aumenta sua concentração (Freitas *et al.*, 1999; Sinoti *et al.*, 1996). Observa-se que a energia total é aproximadamente linear com pequena contribuição quadrática com χ_{MeOH} (que pode ser observado na figura 6.14). Entretanto, a energia de interação água-metanol é altamente não-linear, o que pode ser a origem do alto desvio da idealidade da mistura. Estes valores de energias são médios e incluem efeitos de muitos corpos na média.

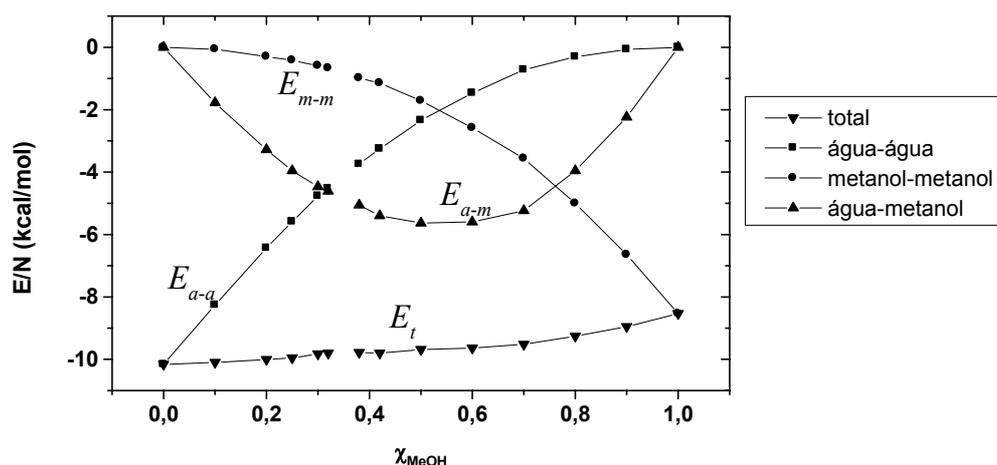


Figura 6.13: Particionamento da energia configuracional média por molécula (E/N) em função de χ_{MeOH} . E_t = Energia total, E_{a-m} = Energia de interação água-metanol, E_{a-a} = Energia de interação água-água e E_{m-m} = Energia de interação metanol-metanol.

A energia configuracional média por molécula (E/N), a densidade (ρ) e a entalpia de vaporização ($\Delta_{\text{vap}}H$) em função da fração molar de s , sendo s = metanol, t -butanol e amônia em água estão mostradas nas figuras 6.14-6.16, respectivamente. Vale ressaltar que a entalpia de vaporização está relacionada com a energia por molécula (equação 2.6.3). Para o sistema água-metanol há um comportamento anômalo em $\chi_{\text{MeOH}} \sim 0,3$, região na qual ocorre o maior desvio do comportamento não ideal, registrado

como um mínimo na entalpia de excesso da mistura (Marcus, 1993), indicando que neste valor pode estar ocorrendo uma transição de fase. Para o sistema água-*t*-butanol, há uma mudança de comportamento em $\chi_{t\text{-ButOH}} \sim 0,7$. Para $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,05, 0,1$ e $0,15$ as propriedades termodinâmicas apresentam um desvio em relação ao comportamento esperado para as misturas água-*t*-butanol, condizente com a formação de clatratos, ou seja, as moléculas do *t*-butanol, que está em baixa concentração, encontram-se dentro de gaiolas formadas por moléculas de água. Este arranjo apresenta uma maior estabilização, refletido pelos valores menores da energia por molécula, pelo valor maior da entalpia de vaporização e por um máximo na densidade em $\chi_{t\text{-ButOH}} \sim 0,05$. De fato, resultados experimentais obtidos por Prasad *et al.* (2006), no qual ultrassom com frequência fixa foi incidida nas misturas água-*t*-butanol com diferentes concentrações e em $\chi_{t\text{-ButOH}} \sim 0,05$ foi registrado o aparecimento de um pico de velocidade ultrassônica atribuído à formação desses clatratos (Lara e Desnoyers, 1981). O sistema água-amônia apresentou um comportamento praticamente linear com a composição do sistema.

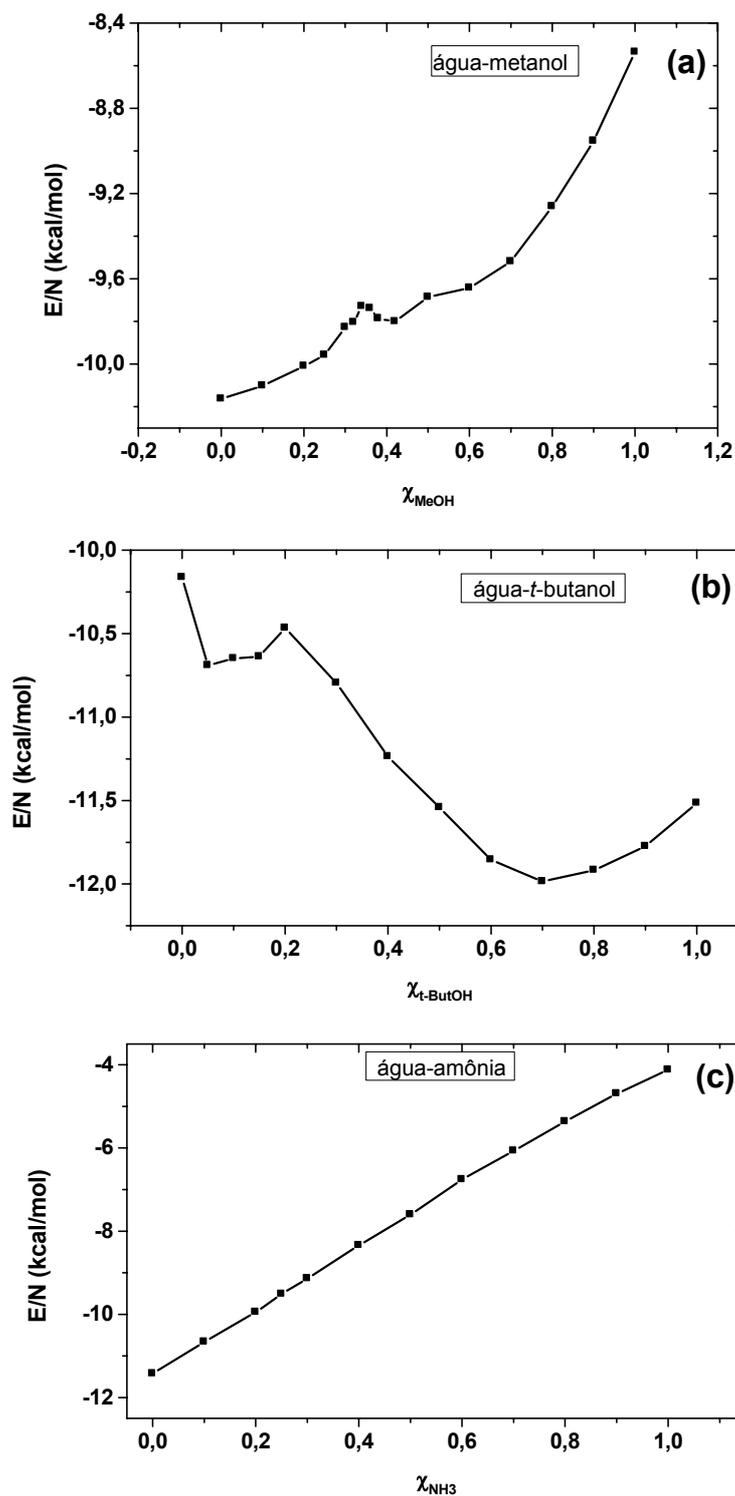


Figura 6.14: Energia por molécula, em kcal/mol, em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,5°C (c).

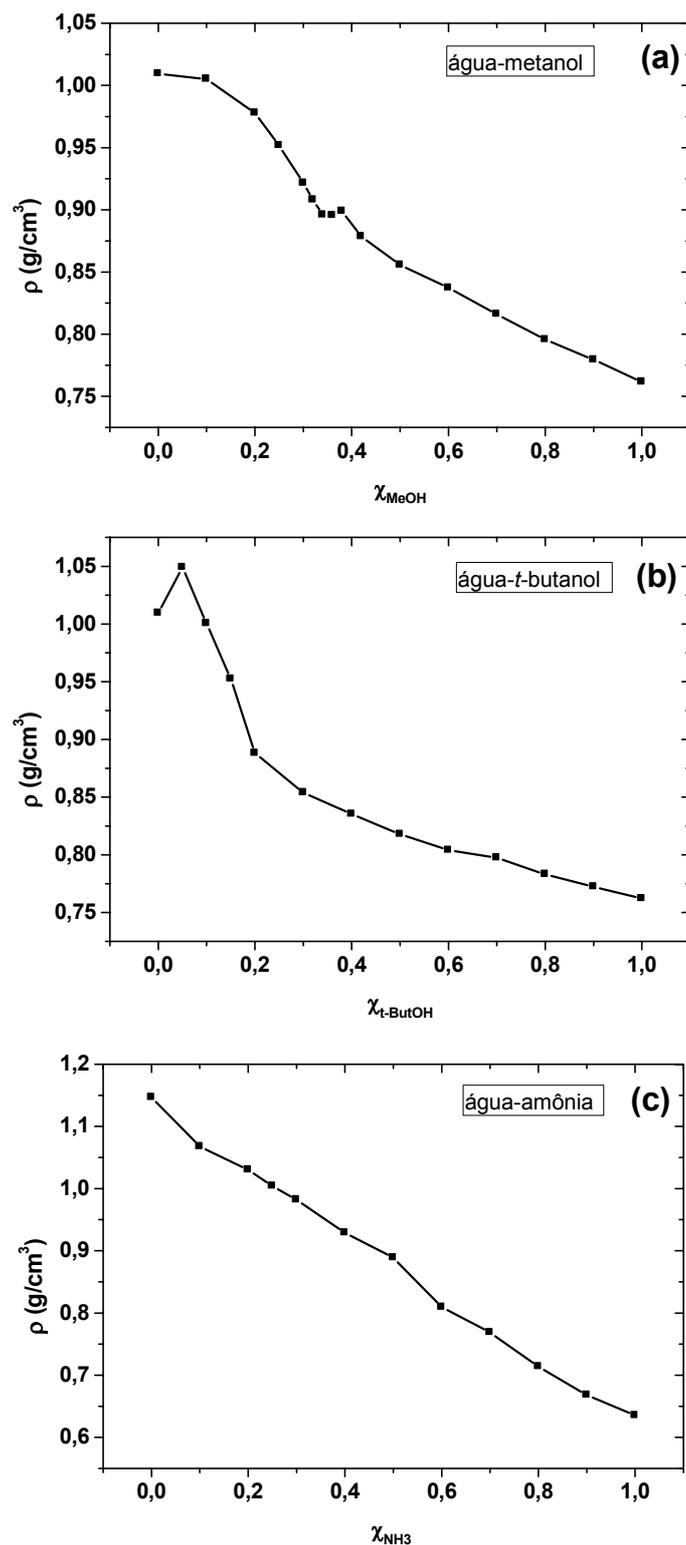


Figura 6.15: Densidade, em g/cm^3 , em função da fração molar do componente s , χ_s , para s = metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em $-33,5^\circ\text{C}$ (c).

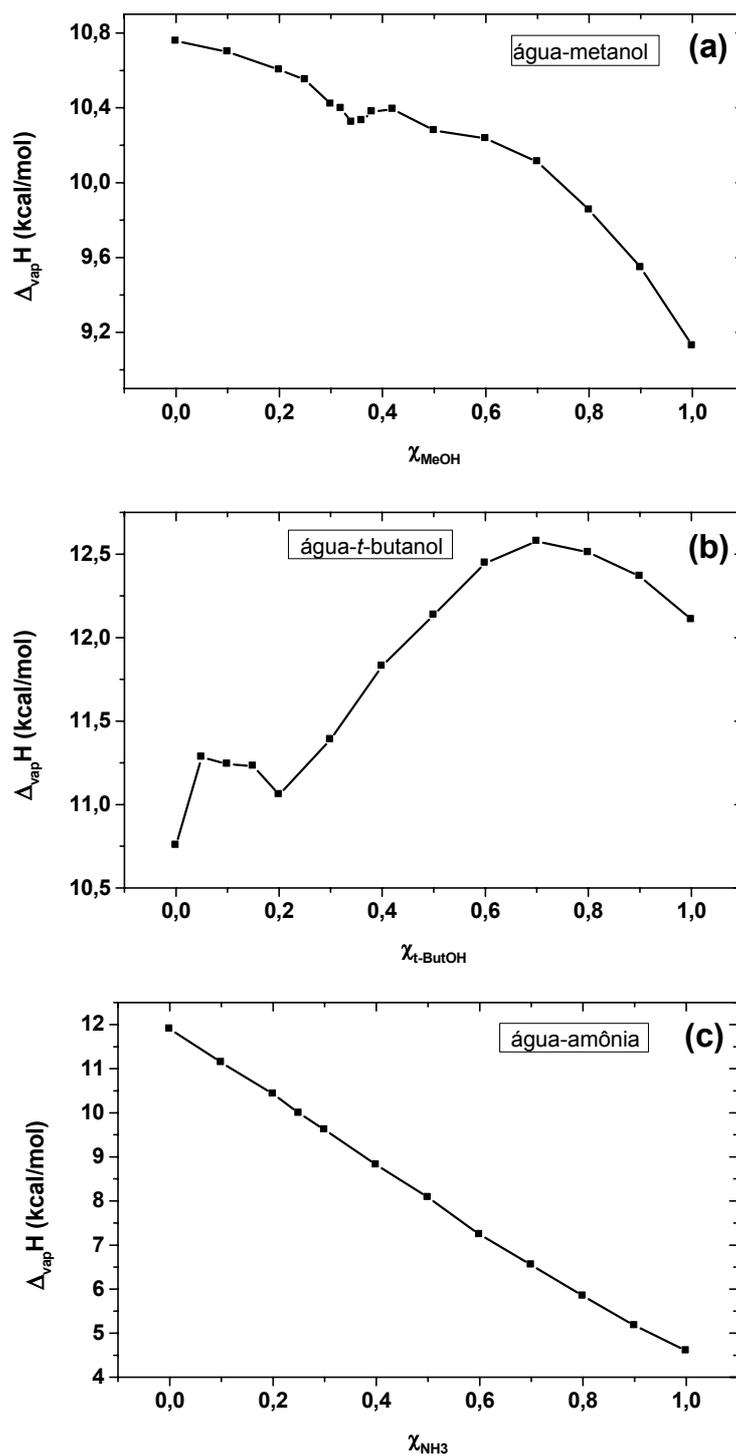


Figura 6.16: Entalpia de vaporização por molécula, em kcal/mol, em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,5°C (c).

6.3.2 Propriedades Topológicas e Estatística de Ilhas

A visualização gráfica das redes de ligações de hidrogênio para as misturas em água podem ser vista na figura 6.17. Nesta figura observa-se a presença de regiões altamente conectadas e espaços vazios e que quanto maior a concentração de água, mais conectada se torna a rede. Comparação entre as figuras 6.17a e 6.17b para as misturas água-metanol com as figuras 6.17c e 6.17d para as misturas água-*t*-butanol, mostra que há uma diferença muito grande com relação à homogeneidade no interior dessas redes. Vale ressaltar aqui, que tanto o metanol quanto o *t*-butanol possuem o mesmo número de sítios de interação por ligação de hidrogênio, mas existe uma grande diferença dos valores dos coeficientes de agrupamento obtidos para estes líquidos puros. Para as misturas água-amônia, observa-se que as redes são bastante conectadas, tornando-se ainda mais conectadas à medida que se aumenta a fração molar de água na mistura (figuras 6.17e e 6.1f).

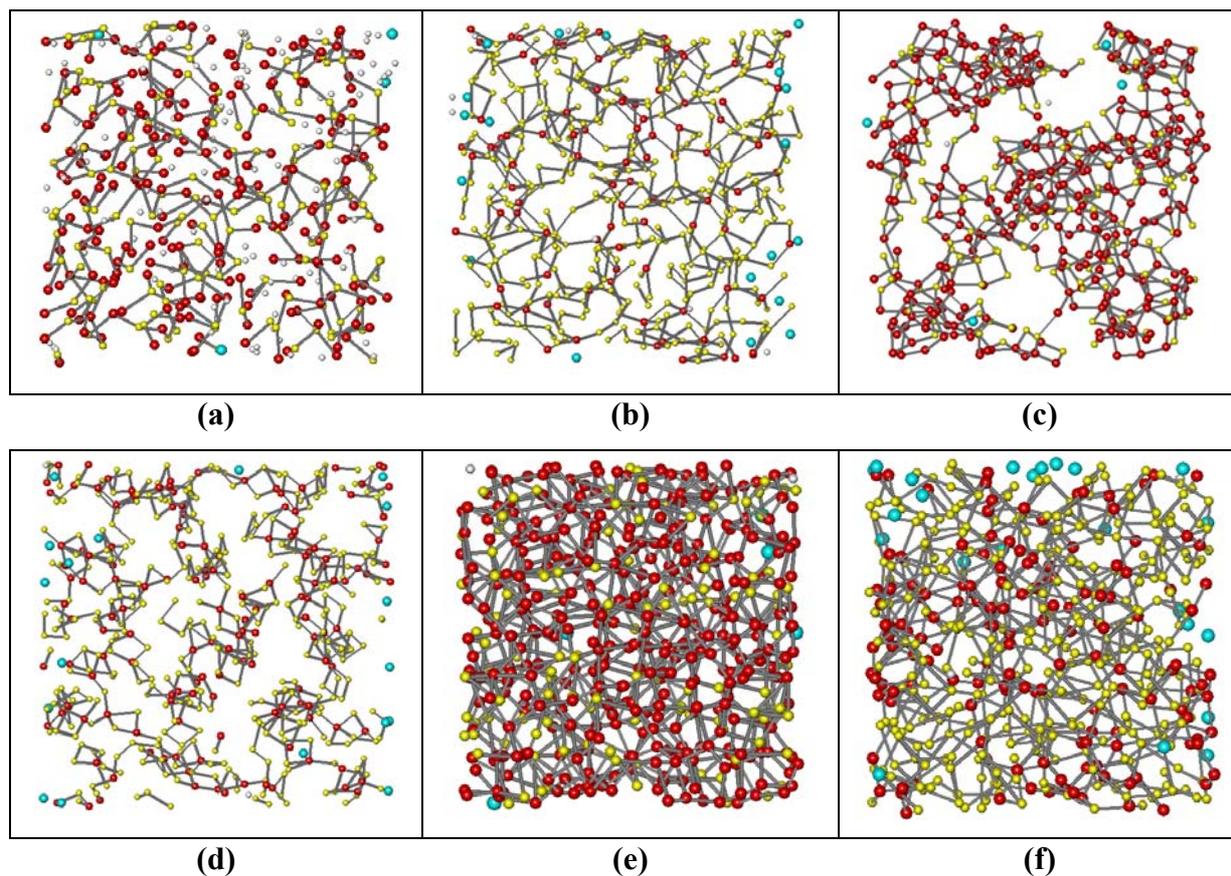


Figura 6.17: Redes de ligações de hidrogênio obtidas para caixas de simulação com 500 moléculas e (a) $\chi_{\text{MeOH}} = 0,3$; (b) $\chi_{\text{MeOH}} = 0,8$; (c) $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,3$; (d) $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,7$; (e) $\chi_{\text{NH}_3} = 0,25$ e (f) $\chi_{\text{NH}_3} = 0,7$. Cálculos em 25°C exceto para as misturas água-amônia que estão em -33,35°C. Cada nó ou sítio representa uma molécula e as conexões representam ligações de hidrogênio. Os sítios que não tem conexão alguma estão mostrados em branco (água) e azul (metanol/*t*-butanol/amônia) e aqueles ligados em vermelho (água) e amarelo (metanol/*t*-butanol/amônia).

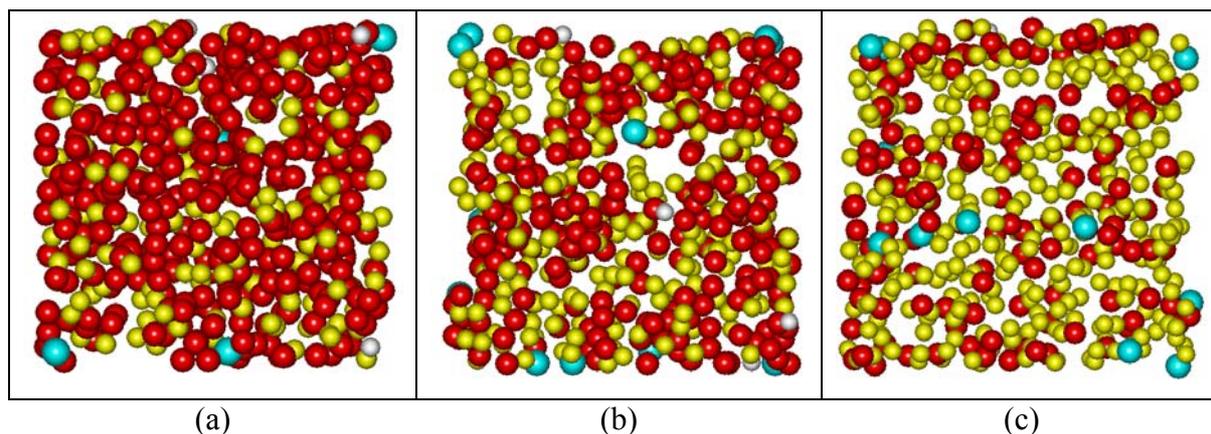


Figura 6.18: Ilustração através de esferas de superposição das redes de ligação de hidrogênio com os nós das caixas de simulação das misturas água-metanol com $\chi_{\text{MeOH}} = 0,3$ (a), $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$ (b) e $\chi_{\text{MeOH}} = 0,7$ (c). Os sítios que não tem conexão alguma estão mostrados em branco (água) e azul (metanol) e aqueles ligados em vermelho (água) e amarelo (metanol).

Na figura 6.18 encontra-se uma ilustração através de esferas de superposição das redes de ligações de hidrogênio de misturas água-metanol em vários valores de composição. Visualmente é observada segregação significativa entre moléculas do mesmo tipo em todas as concentrações para estas misturas, que pode caracterizar a microimiscibilidade em situações de altas e baixas concentrações de metanol na mistura, também observada anteriormente por simulação de dinâmica molecular (Dougan *et al.*, 2004), experimentos de difração de nêutrons (Dixit *et al.*, 2002) e utilizando o modelo EPSR (Dougan *et al.*, 2004).

O coeficiente de agrupamento (C) e a distância química (L) em função da fração molar do componente s , χ_s , estão apresentados nas figuras 6.19a e 6.19b, respectivamente, para as três misturas em água. O gráfico obtido da normalização destas propriedades pelos respectivos valores em $\chi_s = 0$ estão mostrados na figura 6.20. A escolha da normalização pelos respectivos valores em $\chi_s = 0$, que correspondem aos valores obtidos para a água pura, pode ser justificada por ser o único componente comum às misturas, facilitando a comparação, e também por não apresentar padrões de pequenos mundos. Comparação com a análise de Watts e Strogatz para o seu modelo deve ser feita com cuidado, pois a normalização no modelo é feita para o valor da probabilidade de religação (p) igual a zero e, portanto, nesta condição, o sistema

corresponde à uma rede regular. Vale ressaltar também que para todos os valores de p estudados no modelo de Watts e Strogatz, a conectividade média é constante. Assim, para validar nossa escolha para o fator de normalização, os valores dos coeficientes de agrupamento e das distâncias química foram comparados com os valores das correspondentes redes aleatórias (*rand*), ou seja, redes aleatórias com a mesma conectividade média z e mesmo número de sítios N (figura 6.21).

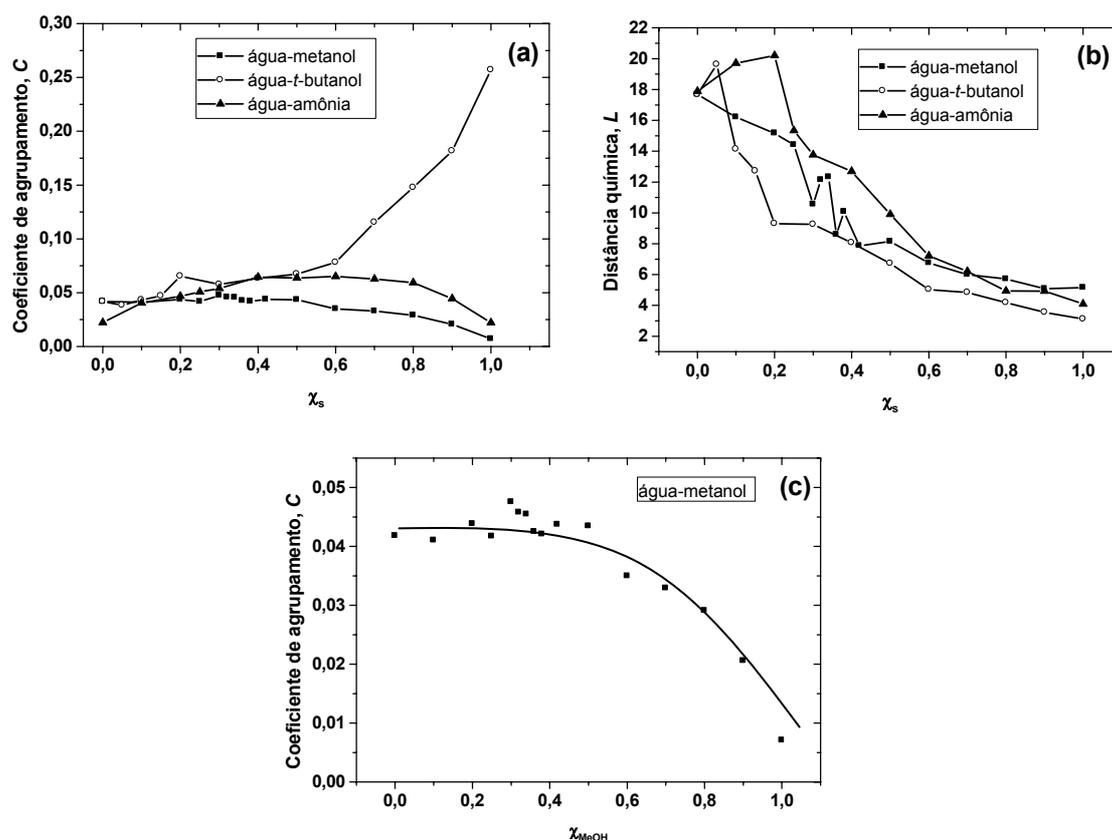


Figura 6.19: Coeficiente de agrupamento (C) (a) e distância química (L) (b) em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C , t -butanol em 25°C e amônia em $-33,35^\circ\text{C}$. Para melhor visualização, o gráfico para as soluções água-metanol está apresentado em (c).

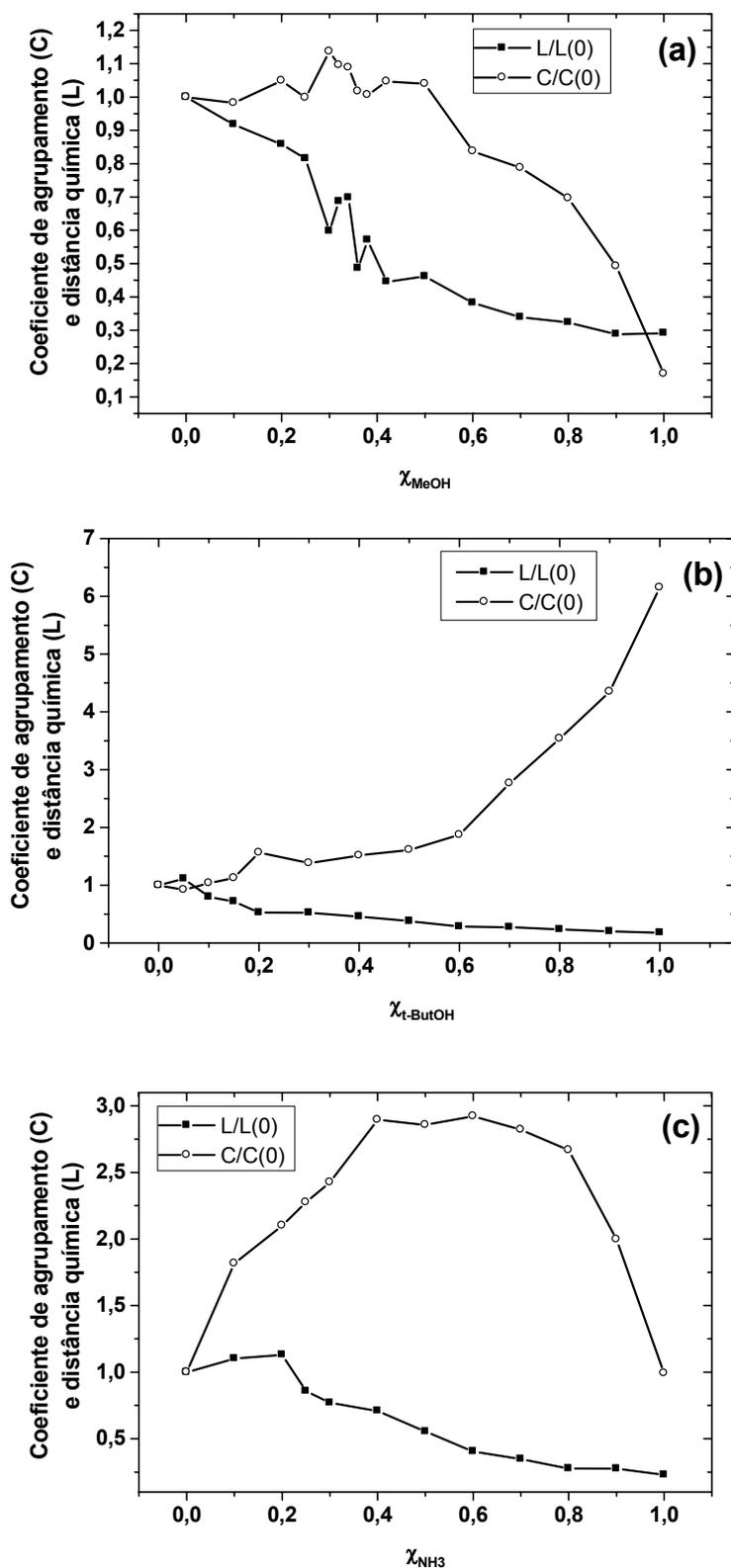


Figura 6.20: Coeficiente de agrupamento C e distância química L normalizadas pelos respectivos valores em $\chi_s = 0$ (água pura) em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,35°C (c).

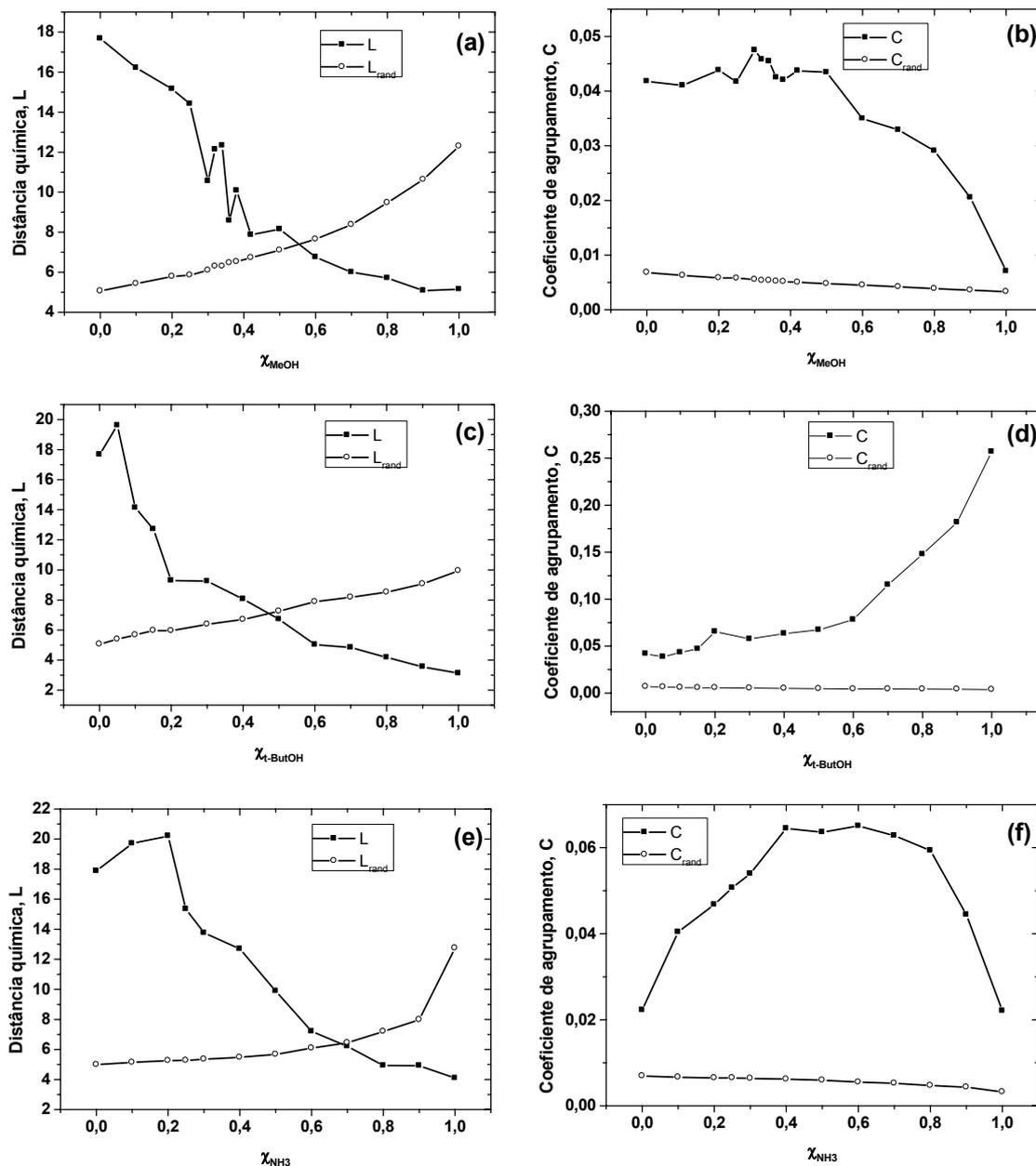


Figura 6.21: Distâncias químicas (L e L_{rand}) e coeficiente de agrupamento (C e C_{rand}) em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), t -butanol em 25°C (b) e amônia em -33,35°C (c).

Fora da região de pequenos mundos as redes de ligações de hidrogênio possuem $L > L_{rand}$ e $C \gg C_{rand}$, que sugere que a distância química da rede aumenta com seu coeficiente de agrupamento, característico de um agregado gigante que percola por todo o sistema (Albert e Barabási, 2002). Na região de pequenos mundos, se observa comportamento oposto, no qual as redes possuem muito menores distâncias químicas,

com $L_{rand} > L$, contudo, o coeficiente de agrupamento ainda é grande, $C \gg C_{rand}$ (Watts e Strogatz, 1998). Essas regiões são igualmente detectadas tanto através dos gráficos normalizados (figura 6.20) quanto dos gráficos com os respectivos valores para as redes aleatórias, validando nossa escolha para o fator de normalização. Para comparação, estão mostrados na tabela 6.4 os valores destas propriedades para dois valores selecionados de composição do sistema para as três misturas estudadas.

Para o sistema água-metanol, o coeficiente de agrupamento é aproximadamente constante para pequenos valores de χ_{MeOH} , mas quando este valor aumenta para valores próximos de $\chi_{MeOH} \approx 0,3$, ocorre um rápido decaimento do coeficiente de agrupamento (figura 6.19c). Este resultado pode ser melhor interpretado quando se analisa resultados experimentais de espectrometria de massa e difração de raios-X, que sugerem que quando o conteúdo de metanol na mistura aumenta de 0,3 a 0,7, espécies tetraédricas presentes na mistura rica em água vão desaparecendo e começam a surgir agregados tipo cadeia (Takamuku *et al.*, 2000), refletido pela rápida diminuição do coeficiente de agrupamento. A distância química tem um decaimento ainda mais rápido a partir de valores menores de χ_{MeOH} , com uma mudança de comportamento ocorrendo também na região em torno de $\chi_{MeOH} \approx 0,3$ (figura 6.19b). O gráfico obtido da normalização mostra que misturas ricas em metanol (diferentemente do metanol puro) apresentam alto coeficiente de agrupamento, característico de redes regulares, e pequenas distâncias químicas, característico de redes aleatórias, assim produzindo o comportamento de pequenos mundos nesta região. Estes resultados são consistentes com evidências experimentais de mudanças estruturais para a mistura água-metanol em $\chi_{MeOH} \approx 0,3$ registradas na literatura (Takamuku *et al.*, 2000, 2002; Yoshida e Yamaguchi, 2001). Também Shulgin e Ruckenstein (2008) calcularam a composição local, ou seja, a composição na vizinhança de uma molécula, para vários sistemas e encontraram que para misturas água-metanol existe uma mudança de comportamento próximo de $\chi_{MeOH} \approx 0,37$. Resultados similares foram obtidos quando realizamos as médias com o dobro do número de amostras.

Para o sistema água-*t*-butanol, existe um rápido aumento do coeficiente de agrupamento a partir de $\chi_{t-ButOH} \approx 0,6$. A distância química apresenta um comportamento oposto, ou seja, com o aumento de $\chi_{t-ButOH}$ ocorre uma rápida diminuição do valor da distância química até alcançar valores aproximadamente

constantes a partir de $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,6$. Nossos resultados corroboram os resultados de simulação de dinâmica molecular obtidos por Ferrari *et al.* (2006), que observaram que misturas água-*t*-butanol em regiões de composição rica em água preferencialmente ocorre a formação de dímeros de *t*-butanol (região na qual obtivemos baixo coeficiente de agrupamento) e também foi observado que em $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,6$, as moléculas do álcool formam preferencialmente anéis ao invés de cadeias, principal modo de agregação dos sistemas água-*t*-butanol e refletido pelo aumento observado no coeficiente de agrupamento a partir deste valor de composição. O gráfico obtido da normalização destas propriedades pelos respectivos valores em $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0$ (figura 6.20b) mostra que para este sistema, somente soluções ricas em *t*-butanol e o *t*-butanol puro apresentam padrões de pequenos mundos.

Para o sistema água-amônia, comportamento similar às misturas água-metanol na região rica no solvente orgânico foi observado, apresentando também padrões de pequenos mundos, embora o coeficiente de agrupamento apresente valores bem mais elevados nas misturas do que na água pura ou na amônia pura, chegando a ser 3 vezes maior (figura 6.20c). Vale ressaltar que estas propriedades foram obtidas em $-33,35^{\circ}\text{C}$ e, portanto, o valor do coeficiente de agrupamento para a água pura nesta situação, ou seja, em $\chi_{\text{NH}_3} = 0$ é diferente do valor em $\chi_{\text{MeOH}} = 0$ ou em $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0$.

Provavelmente devido a características intrínsecas para a formação das ligações de hidrogênio nestes sistemas, por exemplo, a existência de três tipos de interações com diferentes forças relativas (água-água, água-soluto e soluto-soluto), as propriedades topológicas não exibiram um comportamento regular como observado para os sistemas modelos estudados no capítulo 5.

Comportamento de pequenos mundos também foi detectado para a água em condições próximas da supercrítica (Santos *et al.*, 2004) e para os sistemas modelos com interações amortecidas discutidos no capítulo 5.

Tabela 6.4: Comprimento de caminho médio (L), coeficiente de agrupamento (C) e conectividade média (z) das redes de ligações de hidrogênio das misturas ($N = 500$) em alguns valores selecionados de fração molar do componente s , χ_s . Para comparação, os valores de L_{rand} e C_{rand} para os correspondentes grafos aleatórios são também incluídos.

	Água-metanol (25°C)		Água- <i>t</i> -butanol (25°C)		Água-amônia (-33,35°C)	
	$\chi_{MeOH} = 0,3$	$\chi_{MeOH} = 0,9$	$\chi_{t-ButOH} = 0,3$	$\chi_{t-ButOH} = 0,9$	$\chi_{NH_3} = 0,3$	$\chi_{NH_3} = 0,7$
L	10,56	5,08	9,25	3,55	13,76	6,21
L_{rand}	6,10	10,64	6,38	9,07	5,35	6,44
L/L_{rand}	1,73	0,48	1,45	0,39	2,57	0,96
C	0,04749	0,02057	0,05767	0,18170	0,05400	0,06279
$C_{rand} = p$	0,00554	0,00359	0,00529	0,00397	0,00639	0,00524
C/C_{rand}	8,57	5,73	10,90	45,77	8,45	11,98
z	2,768	1,793	2,646	1,983	3,194	2,622

A conectividade média (z), isto é, o número médio de ligações de hidrogênio por molécula é uma função decrescente de χ_s para todos os sistemas estudados (figura 6.22). O aumento de χ_s , diminui o número de moléculas com maior número de sítios de conexão e/ou com interações mais forte. Nossos resultados para os líquidos puros $z_{H_2O} = 3,4$, $z_{MeOH} = 1,7$, e para a mistura com $\chi_{MeOH} = 0,7$, $z_{\chi(MeOH)=0,7} = 2,1$, estão de acordo com os resultados obtidos por Dixit *et al.* (2002), respectivamente, 3,6, 1,8, e 2,3.

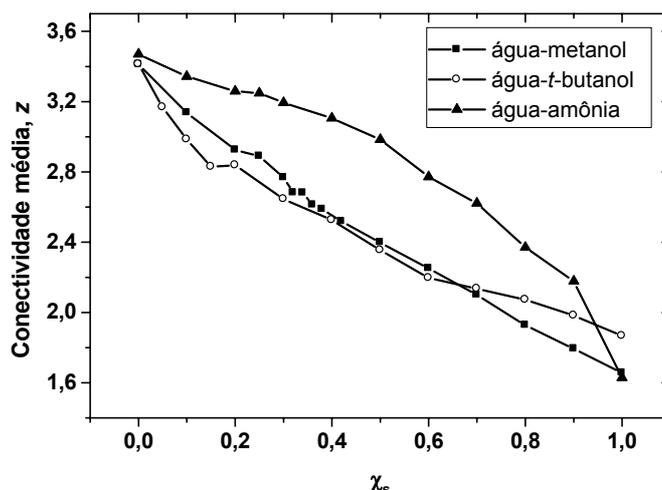


Figura 6.22: Conectividade média (z) em função da fração molar do componente s , χ_s , para s = metanol em 25°C, t -butanol em 25°C e amônia em -33,5°C.

Os graus de distribuição, $P(k)$, para as redes formadas pelas ligações de hidrogênio nas misturas estão mostrados na figura 6.23. Para as misturas água-metanol, observam-se comportamentos distintos para as regiões ricas em água e regiões ricas em metanol (figura 6.23a). Para as misturas ricas em água, a distribuição das ligações tem forma similar à de grafos aleatórios, como pode ser observado pelo bom ajuste dos dados à uma gaussiana com média em torno de 2,764 obtida para $\chi_{\text{MeOH}} = 0,3$, enquanto que para misturas ricas em metanol, observa-se um pico pronunciado em torno do valor da conectividade média e um decaimento exponencial para grandes valores de k . Como discutido no capítulo 3, esta forma de distribuição é esperada para a classe de redes de pequenos mundos *broad-scale*, que são caracterizadas pela restrição limitante na adição de novas conexões (Amaral *et al.*, 2000). Esta conjectura é consistente com nossos resultados, desde que para se formar novas ligações nas situações de valores mais elevados de χ_{MeOH} , ou seja, a formação das redes em ambiente rico em metanol, é muito mais custoso devido às interações entre as moléculas de metanol serem mais fracas além do menor número de sítios de formação de ligação de hidrogênio no metanol (2 sítios) que na água (4 sítios). Vale ressaltar que para a mistura com $\chi_{\text{MeOH}} = 0,7$, existem cerca de 4% de moléculas sem conexão alguma e que quase 100% são moléculas de metanol, resultados que estão de acordo com o trabalho de Guo *et al.* (2003). Ambos os resultados discordam de Dixit *et al.* (2002), que encontraram cerca de

13% de moléculas de água livres em solução (*free-swimming water*) para misturas neste valor de composição.

Para o sistema água-*t*-butanol, foi observado que para regiões de composição rica em água existe uma distribuição bem ampla das conectividades enquanto que para valores maiores que $\chi_{t\text{-ButOH}} \approx 0,6$, existe um número de vizinhos no qual preferencialmente a maioria dos sítios estão conectados, com probabilidade pequena de ocorrência de valores menores ou maiores de conexão e que diminui ainda mais com o aumento da concentração de *t*-butanol na mistura. Assim como foi obtido para os sistemas água-metanol na região em que foram detectados padrões de pequenos mundos, misturas água-*t*-butanol apresentam distribuições de ligações características de redes que apresentam padrões de pequenos mundos do tipo *broad-scale*, como pode ser observado na figura 6.23b para $\chi_{t\text{-ButOH}} = 0,9$. A restrição limitante para a formação de novas ligações nas situações de valores mais elevados de $\chi_{t\text{-ButOH}}$, ou seja, a formação das redes em ambiente rico em *t*-butanol, pode ser atribuída ao aumento do número de moléculas com maiores impedimentos estéricos, menor número de sítios de interação por ligação de hidrogênio e forças relativas das interações serem mais fracas. Para as misturas água-amônia, os graus de distribuição foram ajustados à gaussianas para $\chi_{\text{NH}_3} = 0,7$ e $\chi_{\text{NH}_3} = 0,3$ (figura 6.23c), e produziram valores de conectividades médias iguais a 2,566 e 3,251, respectivamente, que caracteriza estas redes de pequenos mundos como sendo do tipo *single-scale*.

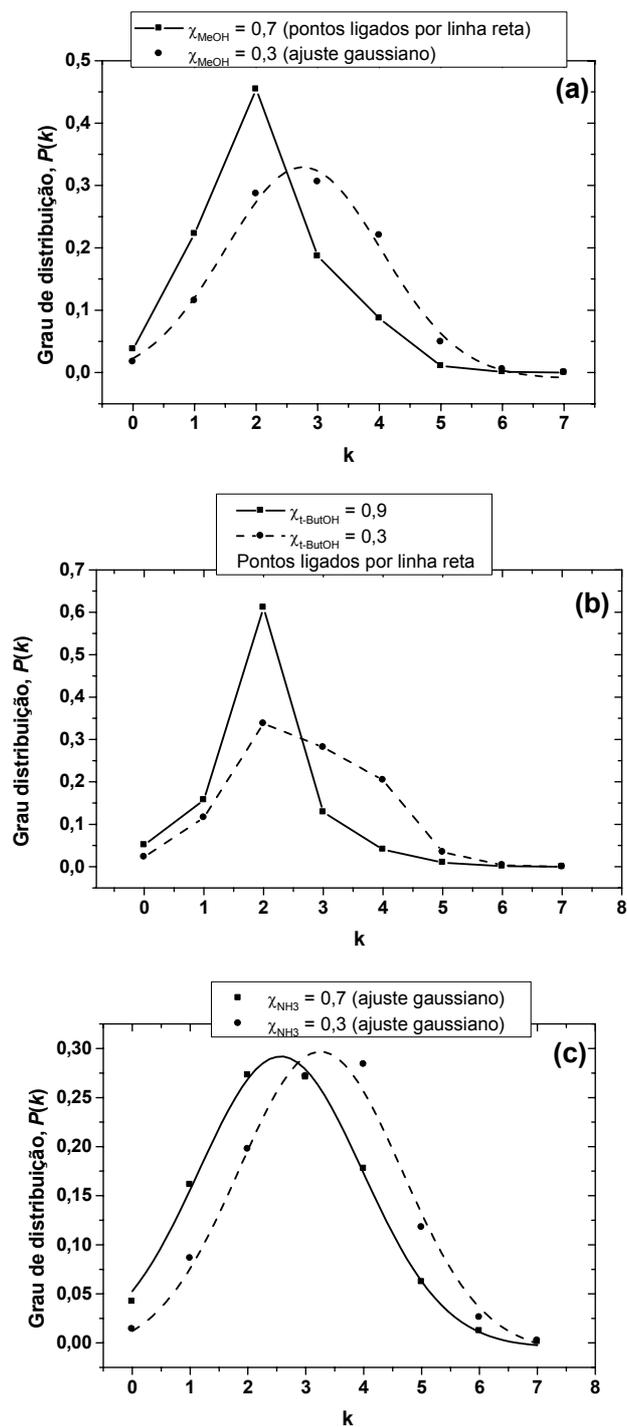


Figura 6.23: Graus de distribuição ($P(k)$) obtidos em dois valores selecionados de fração molar do componente s , χ_{s} , para $s =$ metanol em 25°C (a), *t*-butanol em 25°C (b) e amônia em -33,5°C (c).

A estatística de ilhas (figura 6.24) mostra que as misturas apresentam comportamentos intermediários entre os dos líquidos puros constituintes. As misturas água-metanol em região rica em metanol possuem um número de ilhas com uma variedade de tamanhos muito maior que as misturas ricas em água, que possuem um grande agregado com mais de 50% das moléculas (figura 6.24a). Para as misturas água-*t*-butanol (figura 6.24b), à medida que $\chi_{t\text{-ButOH}}$ aumenta, o agregado gigante presente na água pura, vai se desintegrando: em $\chi_{t\text{-ButOH}} < 0,3$ existem algumas moléculas isoladas e pequenos agregados, mas a maioria das moléculas pertence ao agregado gigante; para $\chi_{t\text{-ButOH}} \geq 0,3$, ainda se observa a formação de um agregado gigante contendo mais que 50% das moléculas da caixa de simulação, mas o número de agregados menores torna-se maior; para $\chi_{t\text{-ButOH}} \geq 0,6$, existem agregados de diversos tamanhos, contendo de 1 a 127 moléculas. Para as misturas água-amônia, em todas as composições existe uma grande ilha contendo de 50 a 100% do número de moléculas da caixa de simulação cujo tamanho varia com a composição do sistema, como constatado pela forma do histograma de ilhas em blocos opostos (figura 6.24c), diferentemente da amônia pura, como discutido na seção 6.1.1, que apresenta uma grande variedade de ilhas de diferentes tamanhos. Todas estas observações estão relacionadas com o número de componentes encontrados na maior ilha, que diminui com o aumento de χ_s (figura 6.25). A simples visualização das caixas de simulação não pode refletir o comportamento de percolação destas misturas. No caso de misturas água-metanol, Bakó *et al.* (2008) comparou a distribuição do tamanho dos agregados nestas misturas com aqueles obtidos do modelo cúbico de redes aleatórias tridimensional e obteve que para valores de $\chi_{\text{MeOH}} < 0,5$, as redes de ligações de hidrogênio percolam. Alternativamente, utilizamos estatística de ilhas para analisar o tamanho médio da maior ilha ou agregado, N_{mi} , em função da composição do sistema. Estes resultados estão apresentados para todas as misturas no gráfico da figura 6.25a. No gráfico da figura 6.25b encontram-se os resultados para a mistura água-metanol que mostra que para $\chi_{\text{MeOH}} < 0,5$, o tamanho médio da maior ilha é praticamente constante, variando de 496 em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,0$ para 466 em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$, com inclinação da reta obtida por regressão linear de aproximadamente -65, com pequeno coeficiente de correlação linear ($R = 0,92$). Este comportamento está de acordo com os estudos anteriores de percolação destas misturas (Dougan *et al.*, 2004; Bakó *et al.*, 2008; Morrone e Tuckerman, 2002; Morrone *et al.*, 2006), que mostraram

que estes sistemas percolam para composições até $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$. Como o número de moléculas na caixa de simulação é igual a 500, o tamanho médio da maior ilha está de acordo com o comportamento de percolação observado. Para $\chi_{\text{MeOH}} > 0,5$, foi observado um queda abrupta do valor de N_{mi} , com uma inclinação da reta obtida por regressão linear dos dados igual a -1038 , com elevado coeficiente de correlação ($R = 0,97$). Estes resultados mostram a quebra da rede de ligações de hidrogênio para misturas com $\chi_{\text{MeOH}} > 0,5$, levando a regimes de não-percolação. Estas mudanças drásticas observadas com a composição do sistema caracterizada por comportamentos aproximadamente lineares, ainda não tinham sido registradas na literatura.

A análise do histograma de ilhas foi estendida para a investigação de quais tipos de moléculas estão formando os agregados nas misturas água-metanol, isto é, qual é a proporção de um determinado tipo de molécula está presente nos agregados, permitindo assim detectar a formação de agregados com apenas um tipo de molécula no sistema água-metanol, sendo relevante para a caracterização de microimiscibilidade em escala molecular. Na figura 6.26 estão mostrados os histogramas obtidos para $\chi_{\text{MeOH}} = 0,1$, $\chi_{\text{MeOH}} = 0,2$, $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$ e $\chi_{\text{MeOH}} = 0,8$. Em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,8$, por exemplo, a maioria dos dímeros e trímeros são formados apenas por moléculas de metanol, entretanto, em $\chi_{\text{MeOH}} = 0,2$, equivalente a $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8$, este comportamento não foi observado, ou seja, não se observou a formação preferencial de dímeros e trímeros contendo apenas moléculas de água. Este resultado mostra a efetividade que as moléculas de metanol têm em se inserirem dentro de agregados de água. Apenas em $\chi_{\text{MeOH}} \leq 0,1$ (ou $\chi_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0,9$) observa-se a formação de agregados contendo apenas moléculas de água. Em misturas ideais, espera-se que as propriedades possuam comportamentos simétricos com relação à concentração de um dos componentes da mistura. Desde que os sistemas água-metanol possuem interações intermoleculares de diferentes tipos (hetero-interações) com diferentes forças em relação às moléculas do mesmo tipo (desvios da lei de Raoul) (ver figura 6.13), os resultados obtidos a partir desta análise mostram que existe um limiar no qual ocorre a formação de grande número de pequenos agregados preferencialmente formados por apenas um tipo de molécula e que este valor não é simétrico com relação aos componentes da mistura. Assim, de acordo com estes resultados, existem algumas composições nas quais agregados homo-moleculares são preferencialmente formados em comparação com a formação aleatória esperada de

agregados homo- e hetero-moleculares, sendo um indicativo de microimiscibilidade, observada anteriormente (Dougan *et al.*, 2004; Dixit *et al.*, 2002).

Outro resultado a ser observado é que mesmo com um número pequeno de moléculas de metanol presente na mistura, a rede altamente conectada formada pelas moléculas de água observada para água pura é quebrada pelas hetero-interações e os agregados formados por moléculas do mesmo tipo possuem tamanhos menores que nos respectivos líquidos puros. Assim como as moléculas de metanol quebram a rede de ligações de hidrogênio da água, os agregados de água quebram a rede de ligações de hidrogênio presente no metanol puro, como também sugerido pelos resultados de simulações de dinâmica molecular obtidos por Allison *et al.* (2005), que mostram que o tempo de vida dos agregados formados apenas por moléculas de metanol são muito mais curtos nas misturas que no líquido puro.

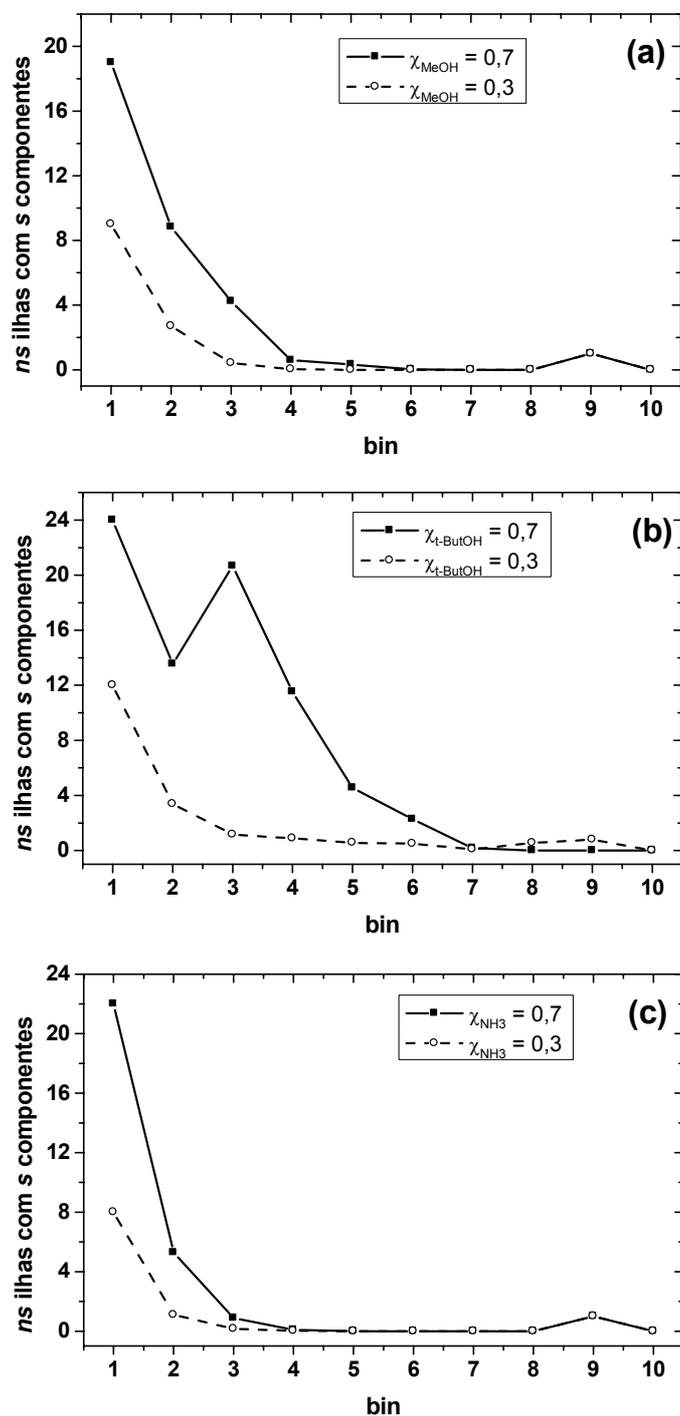


Figura 6.24: Número médio de ilhas, ns , com tamanho que variam no interval $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$ em dois valores selecionados de fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol em 25°C (a), *t*-butanol em 25°C (b) e amônia em -33,5°C (c).

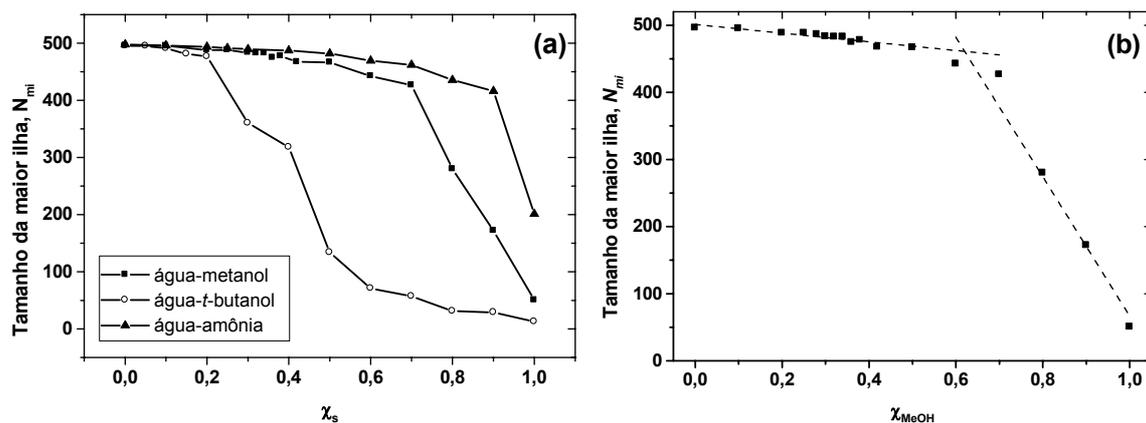


Figura 6.25: Número médio de componentes N_{mi} , da maior ilha em função da fração molar do componente s , χ_s , para $s =$ metanol (círculo fechado), *t*-butanol (círculo aberto) e amônia a $T = -33,5^\circ\text{C}$ (triângulo) (a). Os resultados para as misturas água-metanol estão também no gráfico (b) em que as linhas pontilhadas são ajustes lineares para os dados no intervalo $[0,00 - 0,50]$ com $R^2 = 0,85$ (12 pontos) e $[0,60 - 1,00]$ com $R^2 = 0,95$ (5 pontos).

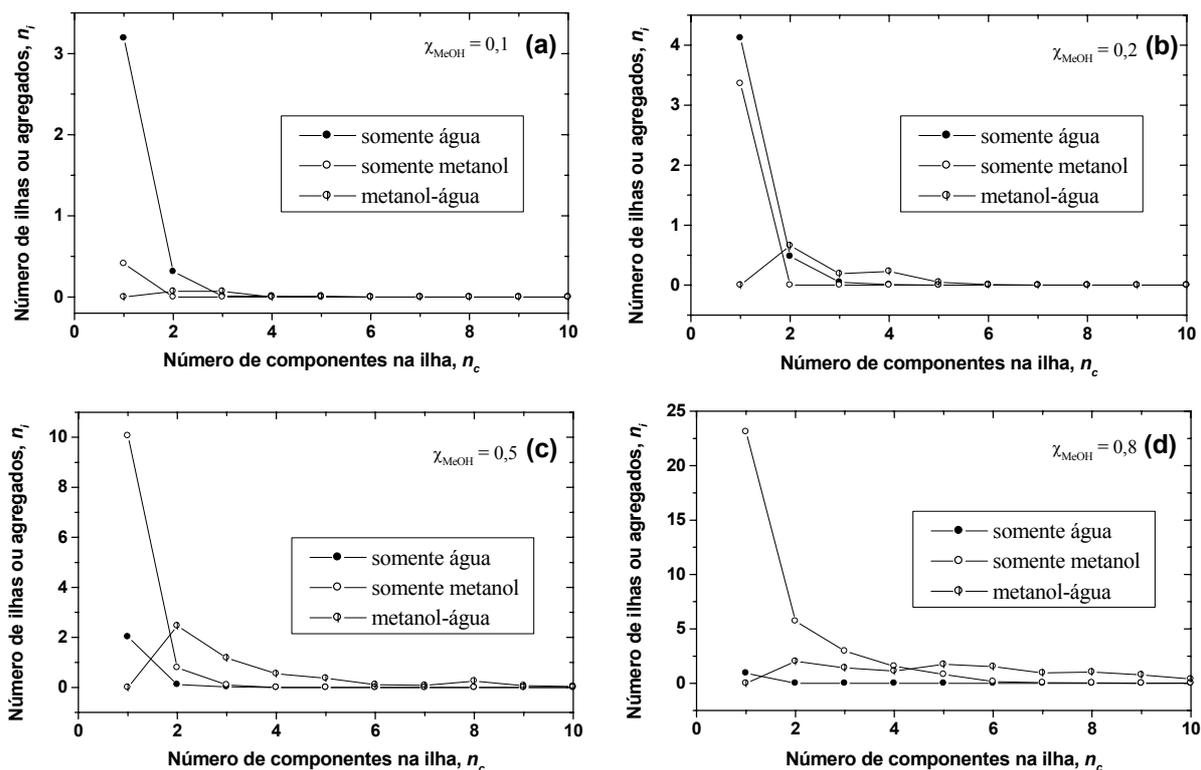


Figura 6.26: Número médio de ilhas, n_i , contendo n_c componentes para as misturas com: $\chi_{\text{MeOH}} = 0,1$ (a), $\chi_{\text{MeOH}} = 0,2$ (b), $\chi_{\text{MeOH}} = 0,5$ (c) e $\chi_{\text{MeOH}} = 0,8$ (d). Os símbolos abertos são para as ilhas contendo apenas moléculas de água, os símbolos cheios para as ilhas contendo apenas moléculas de metanol e os símbolos meio abertos são para as ilhas contendo moléculas de água e metanol. A distribuição é mostrada apenas para as ilhas contendo até 10 componentes.

A densidade espectral escalonada foi obtida para todas as composições de todas as misturas investigadas. Na figura 6.27, estão mostrados os resultados obtidos para dois valores selecionados de fração molar do componente s , χ_s . Para as misturas ricas em água, a densidade espectral é dominada pelo primeiro momento, como esperado para processos de percolação, isto é, a formação de um agregado gigante, embora, o comportamento para a água pura apresente características bastante mais pronunciada do processo de percolação de redes aleatórias, com a presença marcante da função em forma de semi-círculo (figura 6.4a). Por outro lado, mistura ricas no soluto apresentam contribuições para a densidade espectral de momentos de ordens maiores que um, que variam com χ_s , reflexo do número aumentado de árvores e ilhas de diversos tamanhos.

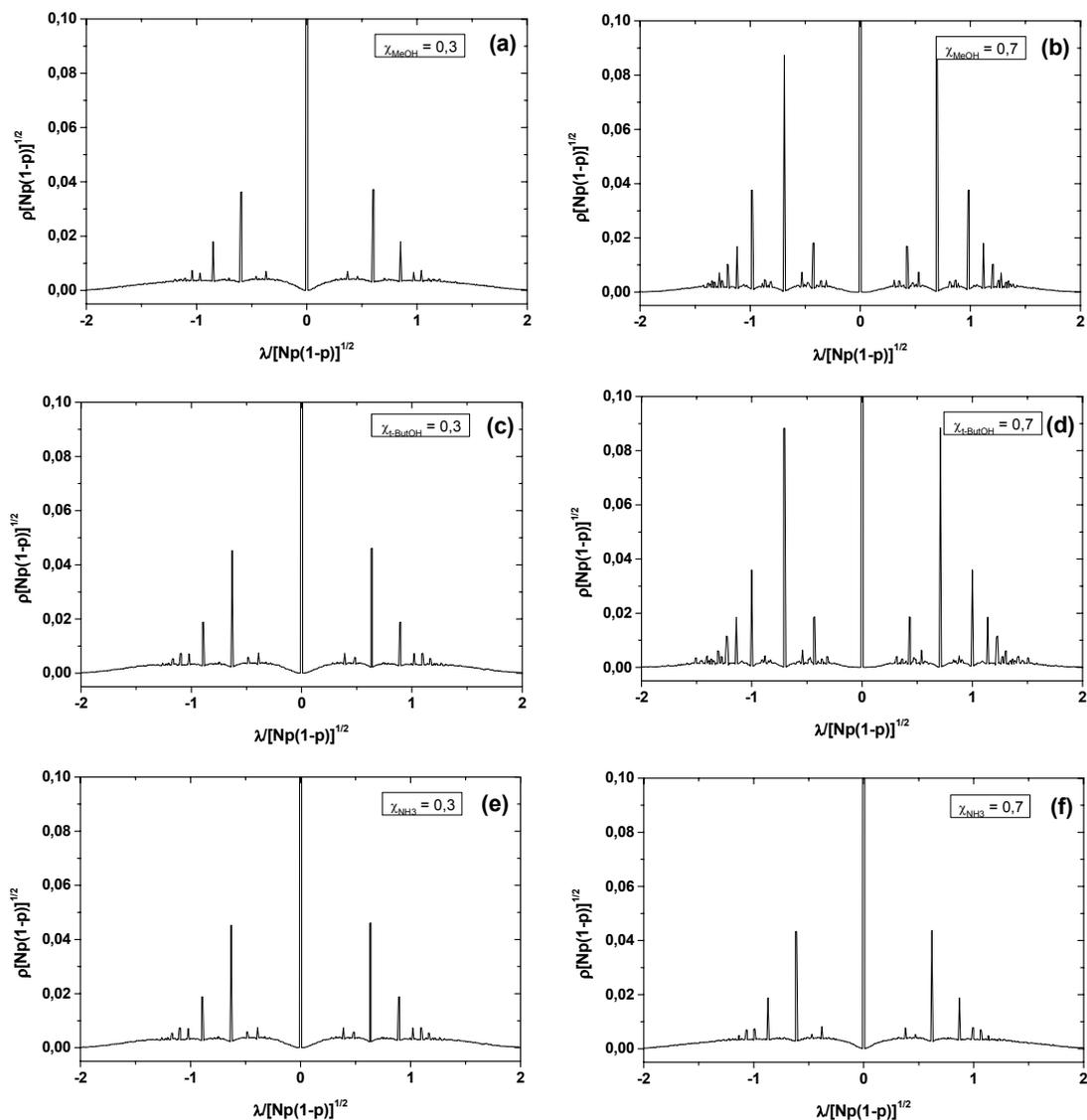


Figura 6.27: Densidade espectral escalonada para as redes de ligações de hidrogênio formadas para as misturas com $\chi_{\text{MeOH}} = 0,3$ (a), $\chi_{\text{MeOH}} = 0,7$ (b), $\chi_{\text{t-ButOH}} = 0,3$ (c), $\chi_{\text{t-ButOH}} = 0,7$ (d), $\chi_{\text{NH}_3} = 0,3$ (e) e $\chi_{\text{NH}_3} = 0,7$ (f). Simulações em 25°C exceto água-amônia que estão em -33,35°C. Os gráficos foram cortados em 0,1. Os picos principais estão em torno de 0,7.

6.4 Soluções Iônicas

Dando continuidade à aplicação do método de Monte Carlo e da análise topológica de redes e estatística de ilhas à líquidos e soluções, decidimos estudar o efeito que diferentes íons em água causam na rede de ligações de hidrogênio. Nesta seção estão apresentados os resultados preliminares da aplicação do formalismo de redes complexas a estes sistemas. Inicialmente foram realizadas simulações para obtenção das propriedades topológicas das soluções iônicas aquosas com o algoritmo convencional implementando no programa ANALYSIS, utilizando caixas com 512 moléculas de água e 1 íon e também com 250 moléculas de água e 1 íon.

Nas tabelas 6.5 e 6.6 estão os resultados obtidos para a distância química (L), o coeficiente de agrupamento (C), a conectividade média (z), o tamanho da maior ilha (N_{mi}), e a distância química dentro da maior ilha (L_{mi}), respectivamente para as caixas contendo $N = 250$ e 512 moléculas de água. Os erros médios (desvio padrão) obtidos nas propriedades calculadas foram de 26,0% 32,7%, 2,0%, 1,0%, 5,1%, respectivamente para as caixas contendo 250 moléculas de água e 26,1%, 21,9%, 1,2%, 0,4% e 3,4% para as caixas contendo 512 moléculas de água. Para um número de amostras 5 vezes maior, foram obtidos resultados similares e praticamente com os mesmos erros médios. Mezei e Beveridge (1981) utilizando Monte Carlo e uma análise das redes de ligações de hidrogênio desenvolvida por Geiger *et al.* (1979) também obtiveram barras de erros elevadas atribuídas ao fato de que as perturbações provocadas pelos solutos na estrutura do solvente são muito pequenas e resultados significantes são difíceis de se obter.

A distância química e o coeficiente de agrupamento praticamente não se alteram quando se troca o íon central da caixa e estes valores estão muito próximos aos valores obtidos para a água pura. As diferenças observadas estão dentro do erro estatístico e, assim, são inconclusivas. Como pode ser observado na figura 6.28, os graus de distribuição são praticamente os mesmos com relação àqueles obtidos para a água pura, assim como são os resultados obtidos da estatística de ilhas (figura 6.29), nos quais se observa a formação de um grande agregado, contendo em média, mais que 98% dos componentes, com a existência de uma pequena quantidade de monômeros ou dímeros e o gráfico tem a forma de blocos opostos com pequenos *ns*. Também os valores do tamanho médio da maior ilha para as caixas contendo $N = 250$ e 512 moléculas de água

apresentados nas tabelas 6.5 e 6.6, respectivamente, mostram que quase todas as moléculas da caixa fazem parte do grande agregado.

Tabela 6.5: L , C , z , N_{mi} e L_{mi} calculados para a caixa com 1 íon e $N = 250$ moléculas de água.

Íon	L	C	z	N_{mi}	L_{mi}
F ⁻	15,94	0,03486	3,102	246,61	20,01
Cl ⁻	18,15	0,03140	3,065	246,53	21,81
Br ⁻	15,53	0,02967	3,051	246,60	17,10
I ⁻	15,45	0,03237	3,132	247,12	17,33
NH ₄ ⁺	16,72	0,03059	3,151	246,91	18,71
Água	17,46	0,03082	3,122	247,06	21,52

Tabela 6.6: L , C , z , N_{mi} e L_{mi} calculados para a caixa com 1 íon e $N = 512$ moléculas de água.

Íon	L	C	Z	N_{mi}	L_{mi}
F ⁻	19,70	0,02960	3,236	508,62	23,10
Cl ⁻	19,45	0,03156	3,319	507,75	23,77
Br ⁻	22,22	0,02992	3,245	508,36	24,90
I ⁻	22,79	0,03310	3,246	508,21	26,66
NH ₄ ⁺	19,47	0,02811	3,271	507,78	22,66
Água	21,90	0,02888	3,306	508,75	22,92

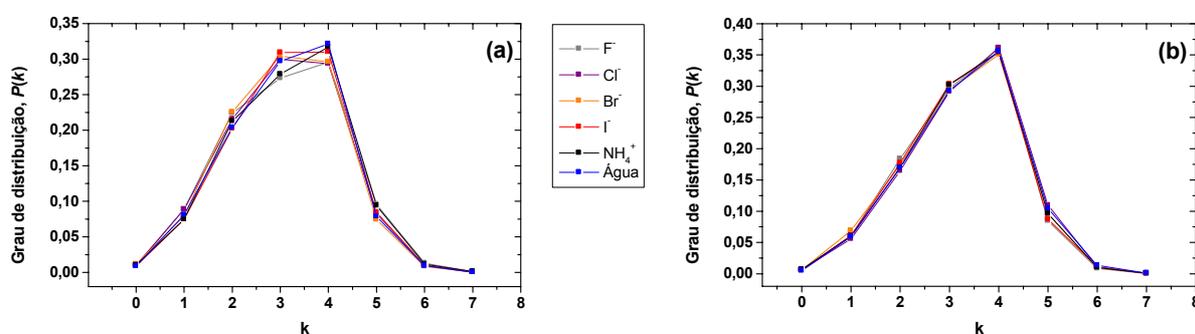


Figura 6.28: Graus de distribuição obtidos para as caixas contendo 1 íon e N moléculas de água. (a) $N = 250$, (b) $N = 512$.

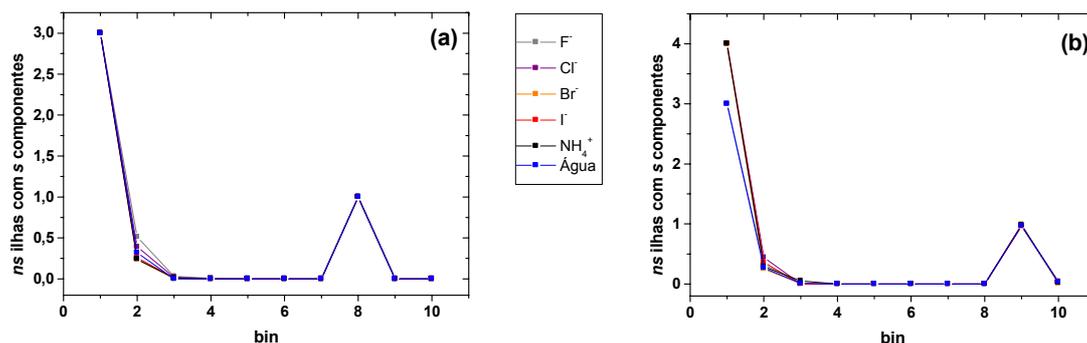


Figura 6.29: Número médio de ilhas com tamanho s no intervalo $[2^{\text{bin}-1}, 2^{\text{bin}}-1]$ calculada para as caixas contendo 1 íon e N moléculas de água. (a) $N = 250$, (b) $N = 512$.

Os gráficos da densidade espectral escalonada são similares entre todos os íons analisados e também ao resultado obtido para a água pura (figura 6.4a). Neste gráfico, observa-se que a densidade espectral é dominada pelo primeiro momento, resultado esperado para sistemas que apresentam processos de percolação, ou seja, a formação de um agregado gigante e, assim, por ser uma propriedade global não é relevante para o estudo do efeito que solutos causam localmente na rede.

Em uma segunda etapa do estudo da influência dos íons na rede de ligações de hidrogênio presente na água, foi utilizada uma versão modificada do programa ANALYSIS para a análise das redes dentro de uma esfera de em torno do soluto com vários raios de corte (r_{cut}). Nesta etapa foram obtidos resultados para vários raios de corte: 4, 5 e 6 Å, e as médias foram realizadas sobre 200, 500, 1000 e 5000 amostras. Assim, foram determinadas propriedades considerando apenas as moléculas dentro da esfera, de duas formas: *i*) considerando conexões que ocorrem apenas entre as moléculas de dentro da esfera; *ii*) considerando as conexões com as moléculas que estão fora da esfera. As propriedades calculadas desta forma foram: o número médio de moléculas dentro da esfera, as conectividades médias, coeficiente de agrupamento dentro esfera, a conectividade média e o número médio de ligações de hidrogênio.

As propriedades obtidas desta forma para a água pura e para as soluções iônicas apresentaram valores praticamente iguais, com diferenças que estão dentro do erro estatístico. Entre os íons analisados, não se percebeu nenhuma relação das propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio com a série de Hofmeister. Contudo, esses resultados são inconclusivos devido às flutuações nas propriedades analisadas.

Assim, de acordo com trabalhos anteriores (Omta *et al.*, 2003; Zhang e Cremer, 2006; Chandrasekhar *et al.*, 1984; Zhu e Robinson, 1992; White *et al.*, 2000; Lightstone *et al.*, 2001) do estudo da influência de íons na rede de ligações de hidrogênio, não foi observada nenhuma influência relevante dos íons além da primeira ou segunda camada de solvatação, e ainda, não se observou nenhuma relação de quebra ou formação da rede de ligações de hidrogênio na água devido a presença destes íons com a série de Hofmeister.

6.5 Conclusões

A análise das ligações de hidrogênio nas misturas água-metanol com o formalismo de redes complexas apresenta novas evidências de mudanças estruturais ocorrendo em fração molar de metanol $\chi_{\text{MeOH}} \approx 0,3$ bem como várias evidências do comportamento não ideal, característico de sistemas que têm interações intermoleculares entre as moléculas de diferentes tipos (hetero-interações) com diferentes forças com relação às moléculas de mesmo tipo (desvio da lei de Raoul). Por exemplo, energia, densidade e entalpia de vaporização em função da fração molar de metanol presente na mistura, apresenta um comportamento atípico com uma inflexão em $\chi_{\text{MeOH}} \approx 0,3$, valor no qual ocorre o maior desvio do comportamento não ideal e de mudanças estruturais registrados na literatura (Shulgin e Ruckenstein, 2008; Takamuku *et al.*, 2000, 2002; Yoshida e Yamaguchi, 2001). Mudanças do comportamento nas propriedades topológicas, principalmente coeficiente de agrupamento e distância química, também ocorrem em $\chi_{\text{MeOH}} \approx 0,3$; A presença de padrões de pequenos mundos foi observada em valores intermediários de $\chi_{\text{MeOH}} \approx [0,4-0,9]$; Além disso, foram detectadas assimetrias na formação de pequenos agregados contendo apenas um tipo de molécula. Nossos resultados sugerem que uma pequena quantidade de metanol adicionado à água pura causa a quebra da rede contínua de ligações de hidrogênio formadas pelas interações água-água levando a uma possível microimiscibilidade, conforme sugerida anteriormente (Dougan *et al.*, 2004; Dixit *et al.*, 2002).

Diferenças marcantes foram encontradas no modo de agregação dos isômeros do butanol, tanto observado qualitativamente, através da visualização das caixas de

simulação, quanto quantitativamente, através do coeficiente de agrupamento, muito maior para o *t*-butanol que para o *n*-butanol.

Diferenças marcantes foram encontradas entre os líquidos puros e as misturas água-metanol, água-*t*-butanol e água-*n*-butanol, mesmo embora estas moléculas diferirem somente pelo grupo alquil.

As misturas água-amônia apresentaram comportamentos lineares das propriedades termodinâmicas com a fração molar de amônia na mistura, sugerindo que estas misturas devem ter comportamentos de soluções ideais. Padrões de pequenos mundos foram detectados em quase todas as composições.

As distribuições das conectividades intercalam entre os regimes *broad-scale* (sistemas que apresentam restrição na formação de ligações fazem parte desta classe de redes de pequenos mundos) e *single-scale*, dependendo da composição do sistema. Os líquidos puros não apresentam padrões de pequenos mundos, exceto o *t*-butanol, assim como todas as misturas em certas regiões de composição.

As propriedades obtidas para a água pura não apresentaram nenhuma diferença significativa com relação àquelas obtidas para as soluções iônicas. Entre os íons analisados, não se percebe nenhuma relação das propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio com a série de Hofmeister e nenhuma influência relevante dos íons além da primeira ou segunda camada de solvatação foi observada. Contudo, esses resultados são inconclusivos devido às flutuações nas propriedades analisadas.

Capítulo 7

Simulações Monte Carlo com Energias Estocásticas

Neste capítulo estão descritos os procedimentos computacionais adotados para estudar a robustez do método de Monte Carlo com penalidade (MC- σ) conforme discutido na seção 2.4.1, na obtenção de propriedades termodinâmicas com energias estocásticas. Na seção 7.2 estão mostrados os resultados para água com energias estocásticas com distribuição Gaussiana de erros obtidos com o método MCM e MC- σ .

7.1 Procedimentos Computacionais

Para aferir a robustez do método MC- σ foram realizadas três tipos de simulação:

- i*) com energias exatas (analíticas) com o método MCM;
- ii*) com energias estocásticas (analíticas + ruídos) com o método MCM;
- iii*) com energias estocásticas (analíticas + ruídos) com o método MC- σ .

Para realizar as simulações com o método MC- σ foram feitas modificações no algoritmo MCM convencional implementado no programa DIADORIM (Freitas, 2009). Essas modificações incluíram:

a) Adição de um ruído Gaussiano à diferença de energia determinado para cada configuração com o auxílio do programa gas_dev (Press *et al.*, 1992) que gera números aleatórios com distribuição Gaussiana. A diferença de energia é agora calculada como

$$\beta\Delta U_{\text{estocástica}} = \beta\Delta U_{\text{analítica}} + x\sigma \quad 7.1.2$$

em que $\Delta U_{\text{analítica}}$ é a diferença de energia calculada analiticamente, x é um número aleatório gerado com distribuição de probabilidade Gaussiana e σ é o desvio padrão da distribuição de probabilidade Gaussiana, como mostra a figura 7.1.

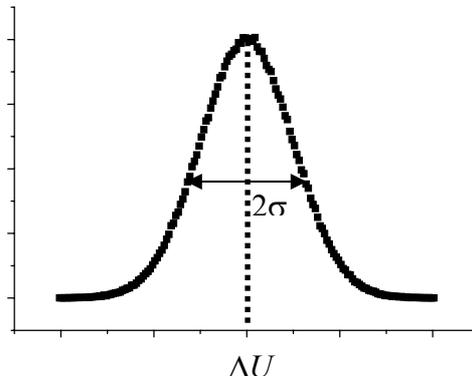


Figura 7.1: Distribuição Gaussiana dos números aleatórios gerada pelo programa gas_dev com média igual a ΔU e desvio padrão igual a σ .

b) Modificação da probabilidade de aceitação dos movimentos de acordo com a equação 2.4.7

$$a_q(\delta; \sigma) = \min \left[1, e^{\left(\frac{-\delta - \sigma^2}{2} \right)} \right] = \min \left[1, e^{\left(\frac{\delta + \sigma^2}{2} \right)} \right] \quad 7.1.2 \quad (2.4.7)$$

com $\delta = \beta(U_{\text{estocástica}}(s') - U_{\text{estocástica}}(s)) = \beta\Delta U_{\text{estocástica}}$.

O método MC- σ foi descrito no capítulo 2, seção 2.4.1, e envolve incerteza na diferença de energia $\delta = \beta(U_{\text{estocástica}}(s') - U_{\text{estocástica}}(s))$. Entretanto, além de incluir ruídos Gaussianos nas diferenças de energia exatas (TIP5P), foram incluídos ruídos nas energias das duas configurações (s e s') e em cada energia de par, que somados fornecem a energia total da configuração.

Para comparações entre as simulações com os métodos MCM e o MC- σ foram realizados cálculos de propriedades termodinâmicas tais como energia por molécula, densidade (ρ), entalpia de vaporização ($\Delta_{\text{vap}}H$), capacidade calorífica, compressibilidade isotérmica (κ), coeficiente de expansão térmica (α), bem como de propriedades estruturais como posição do primeiro máximo nas funções de distribuição radial (RDF's) dos pares oxigênio-hidrogênio, oxigênio-oxigênio e hidrogênio-hidrogênio, a posição do segundo máximo da RDF do par oxigênio-hidrogênio, largura e altura dos primeiros picos.

7.2 Simulações com o Método de Monte Carlo Metropolis (MCM) e Monte Carlo com penalidade (MC- σ) com Energias Estocásticas

Os resultados apresentados nesta seção incluem ruídos gerados aleatoriamente e, como o programa DIADORIM foi desenvolvido para o cálculo de propriedades de misturas binárias, o primeiro líquido foi tratado como um soluto "dummy" fixo no centro da caixa. Assim, o algoritmo foi modificado de modo a incluir a penalidade apenas no líquido 2. Outras tentativas de simulação com o método MC- σ foram realizadas, por exemplo, mudando a forma de geração e/ou armazenamento do ruído, tais como o ruído obtido a partir de matriz fixa durante a simulação ou ainda, ruídos limitados a 80%, ou ainda com relação à forma de inclusão do ruído na energia, por exemplo, adicionando o ruído à energia de interação total ou à energia de interação de pares, sendo os resultados mais significativos apresentados nesta seção.

Para auxiliar na aferição da robustez do método MC- σ foram feitas comparações dos resultados obtidos com o método MC- σ com aqueles fornecidos por dois outros

tipos de simulação. Primeiro, as simulações MCM com ruído na diferença de energia e nas energias configuracionais, mas sem inclusão da correção na probabilidade de aceitação (penalidade). Depois, os cálculos realizados com o método MC- σ utilizando as mesmas caixas iniciais e as mesmas sementes para geração dos números aleatórios, de tal maneira que foram gerados os mesmos ruídos.

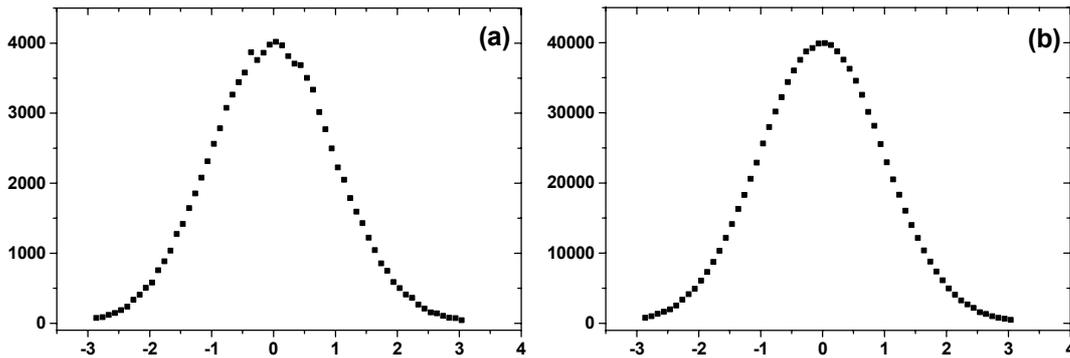


Figura 7.2: Distribuição dos números aleatórios gerados de uma distribuição Gaussiana com média igual a zero e desvio padrão igual a um durante as simulações com 10^5 (a) e 10^6 configurações (b).

Partindo-se de uma configuração equilibrada *NPT* foram realizadas simulações *NVT* com o mesmo protocolo de simulação, mas agora com incerteza (ruído Gaussiano) na diferença de energia utilizando os métodos MCM e MC- σ .

Na figura 7.2 estão apresentadas as distribuições dos números aleatórios gerados durante as simulações com 10^5 e 10^6 configurações. Gaussianas foram geradas com média igual a zero e desvio padrão igual a um. Multiplicação por σ fornece então a distribuição utilizada em cada simulação com diferentes valores de σ .

As tabelas 7.1 e 7.2 apresentam os resultados obtidos das simulações *NVT* com os métodos MCM e MC- σ , com ($\sigma \neq 0$) e sem incerteza ($\sigma = 0$) na diferença de energia para 10^5 e 10^6 configurações, respectivamente, e também os erros relativos calculados com relação ao valor considerando $\sigma = 0$. No algoritmo de Monte Carlo, como discutido no capítulo 2, a aceitação de configurações que farão parte do cálculo das médias é feita da seguinte maneira: calcula-se a diferença de energia entre uma configuração nova e a configuração atual, $\Delta U = U(s') - U(s)$. Se a energia da nova configuração (s') é menor do que a energia da configuração atual (s), isto é, $\Delta U < 0$, então o movimento é aceito

(critério energético), caso contrário, é sorteado um número aleatório no intervalo $[0, 1]$ e comparado ao peso de Boltzmann, $\exp[\beta(-\Delta U)]$; se este número for menor que o peso de Boltzmann, o movimento é aceito (critério de Boltzmann), caso contrário, esse movimento é rejeitado e retorna-se à configuração anterior. Assim, nas tabelas 7.1 e 7.2 são incluídas as porcentagens de configurações aceitas, $nc_{aceitas}$, configurações aceitas pelo critério energético, $nc_{energia}$, e pelo critério de Boltzmann, $nc_{Boltzmann}$. Ruídos menores foram testados, mas observa-se que para $\sigma \leq 0,01$ algumas propriedades termodinâmicas calculadas como energia por molécula, densidade, volume molar e entalpia de vaporização são iguais dentre dos erros estatísticos, sofrendo aumento gradativo do erro conforme o ruído aumenta. Os valores obtidos para a capacidade calorífica, compressibilidade isotérmica e coeficiente de expansão térmica não foram satisfatórios, tendo em vista o número limitado de configurações na amostragem.

Os gráficos obtidos das distribuições para as diferenças de energia exatas, (DE-exato), para as diferenças de energia com incerteza, (DE-ruído), e para as diferenças de energia com incerteza apenas das configurações aceitas, (DE-aceitas), estão mostrados nas figuras 7.3-7.7.

Tabela 7.1: Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble NVT ($N = 512$, 298,15 K) com e sem incerteza na diferença de energia para 10^5 configurações.

	$\sigma = 0$	$\sigma = 1$	$\sigma = 1$	$\sigma = 0,1$	$\sigma = 0,1$
		(MCM)	(MC- σ)	(MCM)	(MC- σ)
$nc_{aceitas}$ (%)	41,1	45,3	23,3	41,3	41,0
$nc_{energia}$ (%)	20,6	31,3	11,6	20,8	20,5
$nc_{Boltzmann}$ (%)	20,5	14,0	11,7	20,5	20,5
$E/molécula$ (kcal/mol)	-9,6	-31,0	-28,5	-9,8	-9,9

Tabela 7.2: Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble NVT ($N = 512$, 298,15 K) com e sem incerteza na diferença de energia para 10^6 configurações.

	$\sigma = 0$	$\sigma = 1$	$\sigma = 1$	$\sigma = 0,1$	$\sigma = 0,1$
		(MCM)	(MC- σ)	(MCM)	(MC- σ)
$nc_{aceitas}$ (%)	41,1	48,4	23,0	41,2	40,4
$nc_{energia}$ (%)	20,6	33,8	11,5	22,4	20,0
$nc_{Boltzmann}$ (%)	20,5	14,6	11,5	18,8	20,4
$E/molécula$ (kcal/mol)	-9,6	-246,4	-199,4	-12,9	-13,0

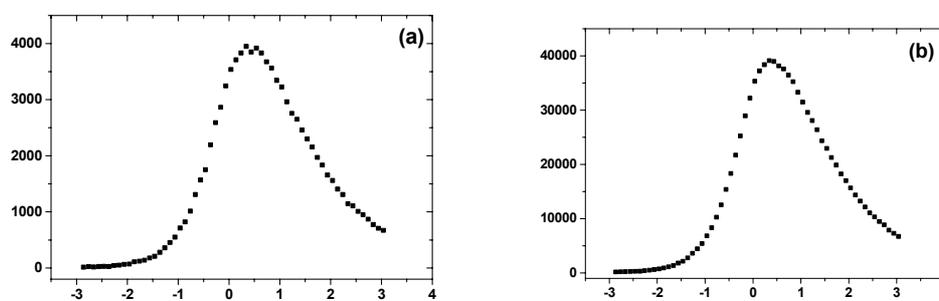


Figura 7.3: Distribuição dos valores das diferenças de energias exatas para as configurações geradas durante as simulações com 10^5 (a) e 10^6 configurações (b).

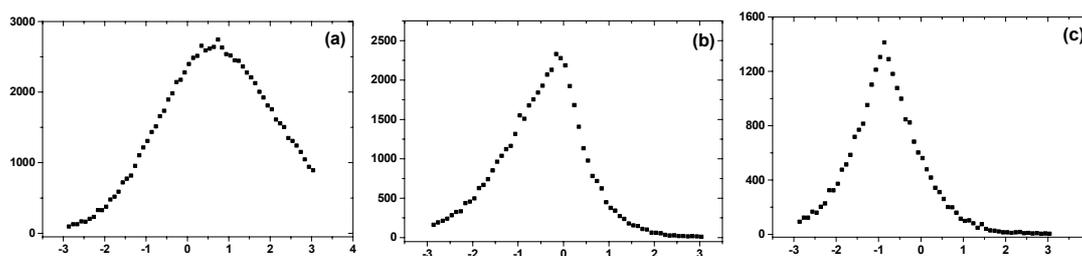


Figura 7.4: Distribuições obtidas das simulações com $\sigma = 1,0$ e $NSTEP = 10^5$ configurações, para as diferenças de energia com incerteza (a), e para as diferenças de energia com incerteza nas configurações aceitas com os métodos MCM (b) e MC- σ (c).

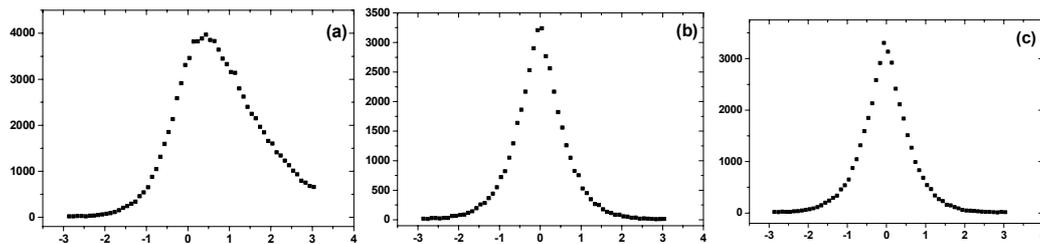


Figura 7.5: Distribuições obtidas das simulações com $\sigma = 0,1$ e $NSTEP = 10^5$ configurações, para as diferenças de energia com incerteza (a), e para as diferenças de energia com incerteza nas configurações aceitas com os métodos MCM (b) e MC- σ (c).

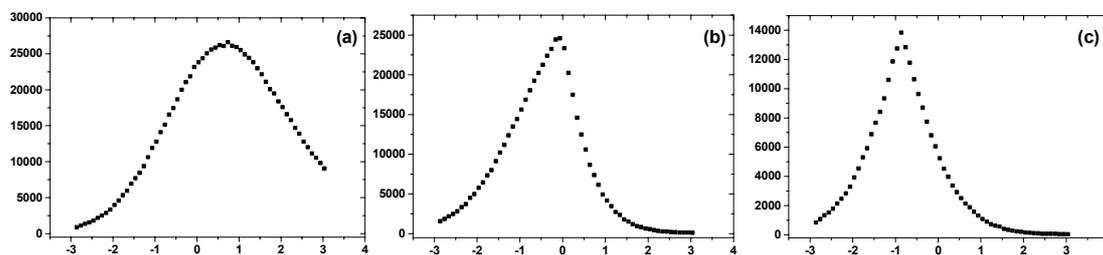


Figura 7.6: Distribuições obtidas das simulações com $\sigma = 1,0$ e $NSTEP = 10^6$ configurações, para as diferenças de energia com incerteza (a), e para as diferenças de energia com incerteza nas configurações aceitas com os métodos MCM (b) e MC- σ (c).

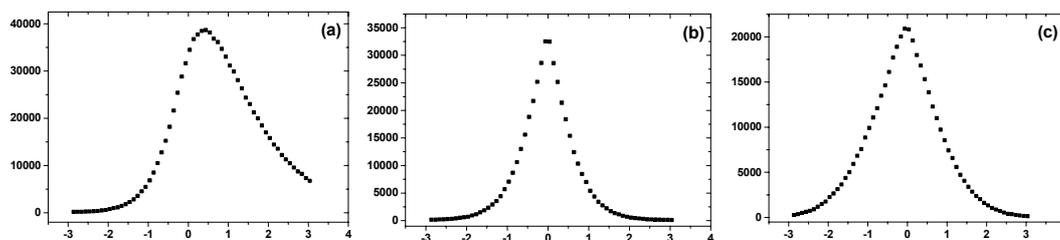


Figura 7.7: Distribuições obtidas das simulações com $\sigma = 0,1$ e $NSTEP = 10^6$ configurações, para as diferenças de energia com incerteza (a), e para as diferenças de energia com incerteza nas configurações aceitas com os métodos MCM (b) e MC- σ (c).

Tabela 7.3: Média e desvio padrão (Er) das distribuições obtidas durante as simulações.

	DE-exata	Er(DE-exata)	DE-ruído	Er(DE-ruído)	DE-aceitas	Er(DE-aceitas)
NSTEP = 10^5						
$\sigma = 0$	1,0107	1,3570	1,0107	1,3570	$5,686 \times 10^{-4}$	0,6709
$\sigma = 1,0$ (MC- σ)	1,0180	1,3609	1,0176	1,6937	-0,8377	0,8927
$\sigma = 1,0$ (MCM)	0,9240	1,5433	0,9235	1,8383	-0,5009	0,9920
$\sigma = 0,1$ (MC- σ)	1,0005	1,3490	1,0005	1,3526	$-8,509 \times 10^{-4}$	0,6738
$\sigma = 0,1$ (MCM)	1,0092	1,3609	1,0091	1,3644	$-7,358 \times 10^{-3}$	0,6766
NSTEP = 10^6						
$\sigma = 0$	1,0253	1,3727	1,0253	1,3727	$8,718 \times 10^{-5}$	0,6684
$\sigma = 1,0$ (MC- σ)	1,0273	1,3754	1,0279	1,7021	0,8445	0,8952
$\sigma = 1,0$ (MCM)	0,7645	1,4178	0,7651	1,7363	-0,5088	0,9712
$\sigma = 0,1$ (MC- σ)	1,0375	1,3836	1,0376	1,3872	$-8,648 \times 10^{-3}$	0,6740
$\sigma = 0,1$ (MCM)	1,0145	1,3679	1,0146	1,3715	$-8,418 \times 10^{-3}$	0,6716

Como se pode observar da tabela 7.3, praticamente não houve diferenças significativas quando se utiliza o método MC- σ dos resultados das simulações MCM e MC- σ com energias estocásticas e, portanto, a penalidade incluída desta forma não está permitindo que seja feita uma amostragem corrigida do espaço de fase e os ruídos adicionados na diferença de energia levam à obtenção de propriedades com erros elevados com relação às propriedades obtidas por simulação com o método de MCM convencional com $\sigma = 0$. Contudo, os desvios padrão foram menores quando se utilizou o método de Monte Carlo com penalidade.

As RDF's obtidas com o método de MCM com e sem incerteza na diferença de energia apresentaram sobreposição quase perfeita para os valores de ruído adicionados, mostrando que as propriedades estruturais praticamente não são afetadas pela inclusão do ruído na diferença de energia. Isto se deve ao fato de que as trajetórias na exploração do espaço de fase são praticamente as mesmas, como se pode observar pelos índices de aceitação para tentativa de movimentos de translação e rotação que praticamente não sofreram mudança, e como partimos da mesma caixa, os resultados são praticamente os mesmos. Resultado similar foi obtido para o caso de se adicionar incerteza na energia, ou invés de se adicionar na diferença de energia. O gráfico da figura 7.8, foi obtido da

diferença entre a RDF O–H calculada com o método MCM com $\sigma = 0$ e as RDF's calculadas para diferentes valores de σ com o método MCM, ou seja, $g_{O-H}(r)_{\sigma=0} - g_{O-H}(r)_{\sigma \neq 0 - \text{MCM}}$.

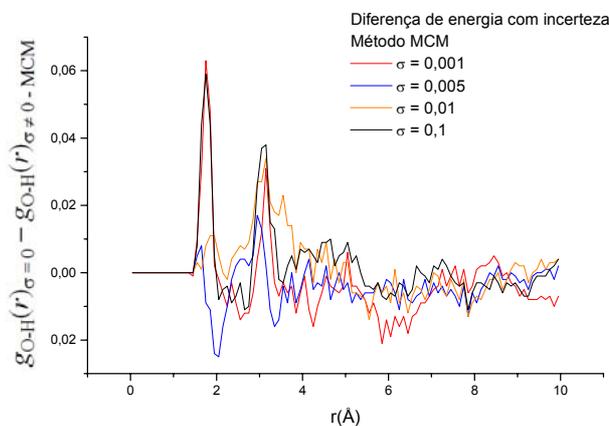


Figura 7.8: Gráfico da diferença das RDF's $g_{O-H}(r)$ para água TIP5P em 298,15 K e 1 atm com diferentes valores de σ obtidas com o método MCM com relação à RDF com $\sigma = 0$.

As RDF's obtidas com o método MC- σ com e sem incerteza na diferença de energia também apresentaram sobreposição quase perfeita para os diferentes valores de ruído (σ) adicionados. A inclusão desta penalidade não provocou mudança deste resultado. O gráfico da figura 7.9 foi obtido da diferença entre a RDF O–H calculada com o método MCM com $\sigma = 0$ e as RDF's calculadas para diferentes valores de σ com o método MC- σ , ou seja, $g_{O-H}(r)_{\sigma=0} - g_{O-H}(r)_{\sigma \neq 0 - \text{MC-}\sigma}$.

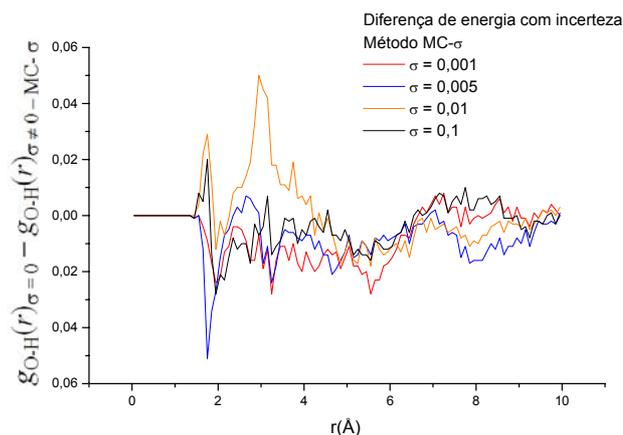


Figura 7.9: Gráfico da diferença das RDF's $g_{O-H}(r)$ para água TIP5P em 298,15 K e 1 atm com diferentes valores de σ obtidas com o método MC- σ , com relação à RDF com $\sigma = 0$.

Um resultado inesperado observado nas tabelas 7.1 e 7.2 é a tendência do sistema tornar-se cada vez mais estável (energia por molécula mais negativa) com a adição do ruído. Isto pode ser notado se compararmos os resultados obtidos para $\sigma = 1$ com os métodos MCM e MC- σ . Podemos racionalizar estes resultados analisando os critérios de aceitação e observando que quando o número aleatório gerado é menor que zero, ou seja, $x < 0$, a probabilidade de aceitação é maior, porque há uma maior chance de ocorrer uma das seguintes situações: quando $x < 0$ e $\Delta U < 0$ esta configuração será aceita pelo critério energético, ou ainda, quando $x < 0$ e $\Delta U > 0$, se $|x\sigma| > \beta\Delta U$ esta configuração também será aceita pelo critério energético, mas se $|x\sigma| < \beta\Delta U$ ainda há a possibilidade de a configuração ser aceita pelo critério de Boltzmann. As tabelas 7.1 e 7.2 também evidenciam isto com a utilização do método MC- σ que gera número de configurações aceitas menor que com o método MCM, assim como o número total de configurações aceitas pelo critério de Boltzmann. Com isso, verifica-se a diminuição contínua da energia do sistema com o número de configurações (aceitas).

Podemos racionalizar esses resultados em termos de como o potencial TIP5P foi ajustado ou parametrizado, ou seja, de modo a reproduzir resultados de entalpia de vaporização, $\Delta_{vap}H$, que está relacionada com a energia por molécula E/N da seguinte forma,

$$\Delta_{vap} H = \Delta E + \Delta(pV) \quad 7.1.3 \quad (2.6.2)$$

Então, espera-se que a energia por molécula seja mínima para o potencial TIP5P. Assim, fazendo uma analogia com o princípio variacional em mecânica quântica, a inclusão de ruído à energia calculada através deste potencial, eliminaria a condição variacional, ou seja, o limite inferior para a energia. Isto explicaria o fato observado de que o aumento do número de configurações da amostragem leva o sistema a torna-se indefinidamente mais estável. Ceperley *et al.* (2002) apresenta uma série de aplicações com sucesso desta metodologia em simulações utilizando o método Monte Carlo Quântico para sistemas acoplados entre elétrons e caroço, tipo Carr-Parrinello, em que a estabilização excessiva do sistema não é observada. Entretanto, o método utilizado o cálculo da energia da configuração é variacional, tornando a energia exata um limite inferior. Assim, utilizando esta analogia, propomos corrigir o valor da energia com ruído pela penalidade, $\sigma^2/2$:

$$\beta\Delta U_{\text{estocástica}} = \beta\Delta U_{\text{analítica}} + x\sigma + \frac{\sigma^2}{2} \quad 7.1.4$$

Os resultados apresentados nas tabelas 7.4 e 7.5 mostram que ainda há uma diminuição da probabilidade de aceitação para $\sigma = 1,0$, como pode ser notado pelo valor de nc_{aceitas} , e também o número de configurações aceitas pelo critério energético (nc_{energia}) diminui. Entretanto, para $\sigma = 0,1$ isto não ocorre.

Tabela 7.4: Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble NVT ($N = 512$, 298,15 K) com e sem incerteza na diferença de energia para 10^5 configurações e com penalidade também na diferença de energia e nas energias das configurações aceitas.

	$\sigma = 0$	$\sigma = 1,0$	$\sigma = 1,0$	$\sigma = 0,1$	$\sigma = 0,1$
		(MCM)	(MC- σ)	(MCM)	(MC- σ)
$nc_{aceitas}$ (%)	41,1	14,2	7,3	27,5	40,7
$nc_{energia}$ (%)	20,6	3,9	0,4	14,1	20,1
$nc_{Boltzmann}$ (%)	20,5	10,3	6,9	13,4	20,6
$E/\text{molécula}$ (kcal/mol)	-9,6	-4,1	-7,1	-10,9	-9,3

Tabela 7.5: Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble NVT ($N = 512$, 298,15 K) com e sem incerteza na diferença de energia para 10^6 configurações e com penalidade também na diferença de energia e nas energias das configurações aceitas.

	$\sigma = 0$	$\sigma = 1,0$	$\sigma = 1,0$	$\sigma = 0,1$	$\sigma = 0,1$
		(MCM)	(MC- σ)	(MCM)	(MC- σ)
$nc_{aceitas}$ (%)	41,1	11,9	6,6	24,6	40,0
$nc_{energia}$ (%)	20,6	2,9	0,3	12,3	19,7
$nc_{Boltzmann}$ (%)	20,5	9,0	6,3	12,3	20,3
$E/\text{molécula}$ (kcal/mol)	-9,6	47,8	21,1	-10,5	-7,7

Nota-se que esta proposta de correção não foi bem sucedida, pois causou um aumento excessivo da energia média do sistema devido à adição da constante positiva $\sigma^2/2$, que causa o aumento da energia com o número de configurações. Este resultado é racionalizado pelo fato de que a constante positiva $\sigma^2/2$ é carregada para a energia da configuração, que se aceita, é calculada como $U(s') = U(s) + x\sigma + \sigma^2/2$. Entretanto, esta penalidade foi adicionada na diferença de energia na tentativa de manter a aproximação da energia exata como limite inferior. Logo, esta penalidade não deveria aparecer na energia da nova configuração aceita, isto é, $U(s') = U(s) + x\sigma$. De fato, se esta modificação for realizada na determinação da energia média. Os resultados estão apresentados na tabela 7.6, mas ainda resultados insatisfatórios foram obtidos.

Tabela 7.6: Resultados das simulações com os métodos MCM e MC- σ para água TIP5P em ensemble NVT ($N = 512$, 298,15 K) com $\sigma = 1,0$ e sem incerteza ($\sigma = 0$) na diferença de energia e com penalidade também na diferença de energia, que é removida nas energias das configurações aceitas.

	$\sigma = 0$	10 ⁵ configurações		10 ⁶ configurações	
		(MCM)	(MC- σ)	(MCM)	(MC- σ)
$nc_{aceitas}$ (%)	41,1	19,0	5,3	16,4	41,2
$nc_{energia}$ (%)	20,6	7,0	0,6	5,7	3,1
$nc_{Boltzmann}$ (%)	20,5	12,0	4,7	10,7	38,1
$E/molécula$ (kcal/mol)	-9,6	-11,3	-11,4	-12,2	-12,3

Ceperley e Dewing (1999) também aplicaram a expressão da probabilidade de aceitação modificada 7.1.1 (2.4.7), com energias adimensionais, em vários problemas simples e mostrou que se obtêm resultados exatos, dentro da precisão estatística. Com relação ao nível de ruído, tem-se que, uma diferença de energia calculada com um nível de ruído elevado, pode ser calculada rapidamente, mas, por causa da penalidade na equação 2.4.7, a razão de aceitação se torna baixa, reduzindo a eficiência global da simulação. Um dos sistemas estudados foi o poço duplo unidimensional com o potencial dado por

$$\beta U(s) = -0,288s^2 + 0,009s^4 \quad 7.1.5$$

sendo s o deslocamento. O deslocamento máximo em s utilizado foi de 0,5. O erro no cálculo de $\langle s^k \rangle$ em uma cadeia de Markov utilizando 10^7 passos foi utilizado como medida da eficiência. Foram testados ruídos no intervalo $0 \leq \sigma \leq 6$. Ceperley e Dewing observaram que a razão de aceitação diminui muito rapidamente quando o nível de ruído é grande. Também o valor da densidade obtida usando o método de Monte Carlo da penalidade é praticamente igual ao valor exato, calculado por integração determinística. Neste exemplo, também foi mostrado que é muito mais eficiente fazer uma simulação com grandes níveis de ruído, pois é mais rápido realizar muitas tentativas de movimentos, embora muitos movimentos sejam rejeitados, do que tentar poucos onde a diferença de energia seja calculada mais exatamente. Entretanto, existem

problemas práticos no uso de grandes níveis de ruído. Por exemplo, para $\sigma > 2$ a eficiência se torna muito sensível ao ruído, devido às dificuldades de cruzamento da barreira.

As simulações realizadas neste trabalho levam a uma diminuição mais lenta da razão de aceitação de configurações com o aumento do nível de ruído, bem como a eficiência é muito mais sensível ao ruído adicionado.

7.3 Conclusões

O método de Monte Carlo com penalidade (MC- σ) foi testado para a água líquida descrita pelo potencial analítico TIP5P com adição de ruído Gaussiano com desvio padrão σ . Os resultados foram insatisfatórios, tanto com a amostragem do espaço de fase restrita ao uso da probabilidade de aceitação com penalidade quanto sem o uso desta restrição. Pelo fato dos ruídos poderem ser negativos e assim diminuir a energia da configuração, ocorreu uma estabilização excessiva do sistema, isto é, as energias tornam-se muito negativas. Tentativas de correção deste método também foram inadequadas, e aparentemente o método MC- σ é aplicável apenas ao caso em que as energias são estocásticas, mas limitadas inferiormente, como em métodos de Monte Carlo quântico variacional.

Capítulo 8

Conclusões Gerais e Perspectivas

Neste capítulo estão apresentadas as principais conclusões da aplicação da metodologia de redes complexas aos líquidos e soluções iônicas, e ainda as perspectivas para a aplicação das metodologias desenvolvidas e testadas, bem como o aprofundamento do conhecimento dos sistemas.

8.1 Conclusões

O formalismo de redes complexas para a obtenção de propriedades topológicas e da estatística de ilhas das redes de ligações de hidrogênio em líquidos, misturas e soluções, obtidas por simulações de Monte Carlo, foi implementado e aplicado pela primeira vez com sucesso. Nestas redes, cada molécula foi representada por um nó e uma ligação ou conexão entre nós existe, se estas moléculas interagem por ligação de

hidrogênio. Os critérios que definem uma ligação de hidrogênio não são únicos e os efeitos de se utilizar variações em um destes critérios também foram avaliados neste trabalho.

Os sistemas modelo para água e metanol em que as contribuições eletrostáticas foram amortecidas por fator η são muito ricos em termos de propriedades topológicas, apresentando transições entre percolação e padrões de pequenos mundos. As propriedades macroscópicas tais como densidade e entalpia de vaporização também são funções paramétricas de η e apresentaram comportamentos de transição de fase em valores críticos que coincidem com aqueles obtidos das propriedades topológicas, caracterizando uma relação direta entre propriedades topológicas e termodinâmicas das redes de ligação de hidrogênio. Também foram realizadas comparações das análises das propriedades topológicas, estatística de ilhas e das propriedades termodinâmicas em função do fator de amortecimento para dois modelos de potenciais da água, a saber, TIP5P e 6-sítios. Qualitativamente estes potenciais forneceram os mesmos comportamentos das propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio na água, embora a transição entre regimes topológicos ocorram em valores ligeiramente diferentes e a natureza destas transições seja de segunda ordem para o potencial TIP5P e de primeira ordem para o potencial de 6-sítios, sugerindo diferenças de simetria dependentes do fator de amortecimento das interações intermoleculares com o potencial de 6-sítios. Quantitativamente foram observadas diferenças que podem ser importantes na caracterização topológicas das redes de ligações de hidrogênio e ajudar na parametrização de novos potenciais.

As propriedades topológicas, com exceção do coeficiente de agrupamento, e a estatística de ilhas se mostraram bastantes robustas com relação à definição utilizada para a ligação de hidrogênio, com o potencial para a descrição das interações intermoleculares e também com relação ao número de configurações necessárias para a obtenção de amostras decorrelacionadas para o cálculo de propriedades topológicas.

Também foram analisadas as propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio em água, metanol, *t*-butanol, *n*-butanol, amônia e suas misturas com água, obtidas por simulações de Monte Carlo. Os líquidos puros apresentam propriedades topológicas distintas, que podem ser correlacionadas com o número e a energia de interação de ligação de hidrogênio. Por exemplo, *t*-butanol apresenta padrões de

pequenos mundos, enquanto os outros líquidos apresentam diferentes modos de agregação. As mudanças nas propriedades termodinâmicas com a composição relacionam-se com as modificações estruturais da rede, principalmente às mudanças no coeficiente de agrupamento, por exemplo, para as misturas água-metanol foram encontradas novas evidências de mudanças estruturais em frações molares de metanol (χ_{MeOH}) próximas de 0,3, bem como várias evidências do comportamento não ideal, característico de sistemas que tem interações intermoleculares entre as moléculas de diferentes tipos (hétero-interações) com diferentes forças com relação às moléculas de mesmo tipo (desvio da lei de Raoul). A densidade e entalpia de vaporização em função da fração molar de metanol presente na mistura, apresenta um comportamento atípico com uma inflexão em $\chi_{\text{MeOH}} \approx 0,3$, valor no qual ocorre o maior desvio do comportamento não ideal e de mudanças estruturais registrados na literatura (Shulgin e Ruckenstein, 2008; Takamuku *et al.*, 2000, 2002; Yoshida e Yamaguchi, 2001), a mudança do comportamento nas propriedades topológicas, coeficiente de agrupamento e distância química em $\chi_{\text{MeOH}} \approx 0,3$; também a presença de padrões de pequenos mundos em valores intermediários de χ_{MeOH} ; a determinação da assimetria na formação de pequenos agregados contendo apenas um tipo de molécula. Assim, também fica caracterizada uma relação entre transição de fase topológica e termodinâmica. Foram encontradas novas evidências de microimiscibilidade para misturas água-metanol. Diferenças marcantes foram encontradas nos modos de agregação dos isômeros do butanol e de suas misturas com água, principalmente nos coeficientes de agrupamento. As distribuições das conectividades intercalam entre os regimes *broad-scale*, sistemas que apresentam restrições na formação de ligações fazem parte desta classe de redes de pequenos mundos, e *single-scale*, dependendo da composição da mistura.

Os efeitos dos íons nas estruturas das redes de ligações de hidrogênio na água são muito localizados e não se observa nenhuma relação das propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio com a série de Hofmeister, sendo que a influência dos íons não vai além da primeira ou segunda camada de hidratação. Contudo, esses resultados são inconclusivos devido às flutuações nas propriedades analisadas.

Os resultados obtidos com o método de Monte Carlo com penalidade (MC- σ) para a água líquida descrita pelo potencial analítico TIP5P com adição de ruído Gaussiano com desvio padrão σ foram insatisfatórios, tanto com a amostragem do

espaço de fase restrita ao uso da probabilidade de aceitação com penalidade quanto sem o uso desta restrição. Pelo fato dos ruídos poderem ser negativos e assim diminuir a energia da configuração, ocorreu uma estabilização excessiva do sistema, isto é, as energias tornam-se muito negativas. Tentativas de correção deste método também foram inadequadas, e aparentemente o método MC- σ é aplicável apenas ao caso em que as energias são estocásticas, mas limitadas inferiormente, como em métodos de Monte Carlo quântico variacional.

Nossos resultados sugerem que propriedades topológicas das redes de ligações de hidrogênio podem ser importantes na parametrização de novos potenciais para a correta descrição do comportamento estrutural e topológico de sistemas em que as interações de ligação de hidrogênio são dominantes e que as propriedades topológicas destas redes, principalmente o coeficiente de agrupamento e o grau de distribuição, estão diretamente relacionadas às propriedades termodinâmicas e estruturais.

8.2 Perspectivas

O desenvolvimento deste trabalho permitiu a ampliação da aplicabilidade da metodologia de redes complexas aos líquidos, misturas e soluções que podem ser descritos por redes de ligação de hidrogênio. Algumas possíveis aplicações e também alguns pontos que merecem um estudo mais detalhado estão apresentados a seguir:

1. Estudo do comportamento das propriedades termodinâmicas e topológicas dos sistemas modelos na região de transição de fase para confirmar a natureza da transição de fase;
2. Estudo de percolação das redes ligação de hidrogênio da análise da distribuição de tamanho de ilhas;
3. Aplicação e extensão da metodologia para a análise topológica e estatística de ilhas aos sistemas:
 - i.* Misturas água-*n*-butanol, que exigem tempos maiores de equilíbrio e utilização de um método de equilíbrio mais eficiente para casos em que há imiscibilidade

entre os componentes da mistura, como por exemplo, o método de dinâmica molecular;

ii. Efeitos da pressão e da temperatura nas redes ligações de hidrogênio formadas em líquidos, por exemplo, o metanol, que embora intuitivamente espera-se que a complexidade dos agregados aumente com o aumento da pressão, a natureza da formação desses agregados ainda não está clara (Arencibia *et al.*, 2002);

iii. Estender as análises para misturas ternárias;

iv. Estender o formalismo para outros tipos de redes, como por exemplo, agregados de prata em vidros oxifluoretos (Santana, 2006);

4. Estudo do comportamento dinâmico da formação de ligações de hidrogênio e na topologia de líquidos;

5. Estudo da influência do método utilizado para a obtenção das redes de ligação de hidrogênio: utilização de métodos clássicos (Monte Carlo e dinâmica molecular) e métodos de química quântica (Monte Carlo com energias quânticas), que levaria em consideração, por exemplo, efeitos de muitos corpos, que recentemente foi mostrado por Bukowski *et al.* (2007) ser importante na obtenção da estrutura da água líquida, além dos efeitos de polarização.

O desenvolvimento do programa para a realização da simulação de Monte Carlo com energias quânticas se encontra em fase de teste, e o sistema escolhido para a realização destes testes foi o biodiesel e suas reações de degradação oxidativa. Durante o desenvolvimento deste trabalho, foi realizado um estudo da termoquímica dessas reações utilizando o método de química quântica B3LYP que considera as moléculas isoladas no vácuo (Santos *et al.*, 2010), contudo, nossos resultados sugerem que efeitos de muitos corpos podem ser relevantes ao estudo deste sistema.

Referências

Adamic, L. A. The small world web. *Proceedings of the Third European Conference, ECDL'99*, Springer-Verlag, Berlin, p. 443–452.

Adams, D. J. Computer simulation of ionic systems: The distorting effects of the boundary conditions. *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, 62, 329–332.

Adams, D. J.; Adams, E. H.; Hills, G. J. The computer simulation of polar liquids. *Mol. Phys.*, **1979**, 38, 387–400.

Adya, A. K.; Bianchi, L.; Wormald, C. J. The structure of liquid methanol by H/D substitution technique of neutron diffraction. *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 4231–4241.

Albert, R. Barabási, A.-L. Statistical mechanics of complex networks. *Rev. Mod. Phys.*, **2002**, 74, 47–97.

Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.*, **1957**, *27*, 1208–1209.

Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Studies in Molecular Dynamics.I. General Method, *J. Chem. Phys.*, **1959**, *31*, 459–466.

Alexandrov, Y.; Kozlovich, N.; Feldman, Y. Dielectric spectroscopy of cosurfactant facilitated percolation in reverse microemulsions *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 7023–7028.

Allen, M. P.; Tildesley D. J. *Computer Simulations of Liquids*, Oxford Science Publications, London (1987).

Allison, S. K.; Fox, J. P.; Hargreaves, R.; Bates, S.P. Clustering and microimmiscibility in alcohol-water mixtures: Evidence from molecular-dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 024201-1–5.

Amaral, L. A. N.; Scala, A.; Barthélémy, M.; Stanley, H. E. Classes of small-world networks. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2000**, *97*, 11149–11152.

Andréa., T. A.; Swope, W. C.; Andersen, H. C. The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 4576–4585.

Arencibia, A.; Taravillo, M.; Pérez, F. J.; Núñez, J.; Baonza V. G. Effect of pressure on hydrogen bonding in liquid methanol. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *89*, 195504-1–4.

Arunan, E. Hydrogen bonding and other molecular interactions. *Current Science*, **2007**, *92*, 17–18.

- Bakó, I.; Megyes, T.; Szabolcs, B.; Grósz, T.; Chihaiab, V. Water-methanol mixtures: topology of hydrogen bonded network. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 5004–5011.
- Ball, R. C.; Fink, T. M. A.; Bowler, N. E. Stochastic Annealing. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, 030201-1–4.
- Barabási, A. –L.; Albert, R. Emergence of Scaling in Random Networks. *Science*, **1999**, 286, 509–512.
- Barlette, V. E.; Freitas, L. C. G. Termodinâmica Estatística de Líquidos com o Método de Monte Carlo. I. Metodologia. *Química Nova*, **1999**, 22, 254–262.
- Ben-Naim, A. *Solvation Thermodynamics*; Plenum: New York, 1987.
- Berendsen, H. J. C.; Postman, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; Hermans, J. Interaction models for water in relation to protein hydration. *Intermolecular Forces*, **1981**, 331–342.
- Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 6269–9271.
- Berens, P. H.; Mackay, D. H. J.; White, G. M.; Wilson, K. R. Thermodynamics and quantum corrections from molecular dynamics for liquid water. *J. Chem Phys.*, **1983**, 79, 2375–2380.
- Bernal, J. D.; Fowler, R. H. A Theory of Water and ionic Solution, with a Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *J. Chem. Phys.*, **1933**, 1, 515–548.
- Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. *Physical Chemistry, 2nd ed.*: Oxford University Press: New York, 2000, pp. 752–756.

Beveridge, D. L.; Mezei, M.; Mehrotra, P. K.; Marchese, F. T.; Ravi-Shankar, G.; Vasu, T.; Swaminathan, S. *Molecular-Based Study of Fluids*, ACS Advances in Chemistry Series 204, edited by J.M. Haile, G.A.Mansoori (American Chemical Society, Washington, DC, 1983), p. 297.

Blumberg, R. L.; Stanley, H. E. Connectivity of hydrogen bonds in water liquid. *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 5230–5241.

Boese, A. D.; Chandra, A.; Martin, J. M. L.; Marx, D. From ab initio quantum chemistry to molecular dynamics: The delicate case of hydrogen bonding in ammonia. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 5965–5980.

Bolis, G.; Corongiu, G.; Clementi, E. Methanol in water solution at 300 K. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *86*, 299–306.

Bollobás, B. Degree Sequences of Random Graphs. *Discrete Mathematics*, **1981**, *33*, 1–19.

Bollobás, B. *Random Graphs*, Academic Press, London (1985).

Bowron, D. T.; Finnney, J. L.; Soper, A. K. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 3551–3563.

Brodskaya, E. N. Molecular-Dynamic Simulation of Mixed Water-Methanol Clusters: 1. Local Structure. *Colloid Journal*, **2001**, *63*, 5–9.

Bukowski, R.; Szalewicz, K.; Groenenboom, G. C.; Ad van der Avoird. Predictions of the properties of water from first principles. *Science*, **2007**, *315*, 1249–1252.

Ceperley, D. M.; Dewing, M. The penalty method for random walks with uncertain energies. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 9812–9820.

Ceperley, D., Dewing, M., Pierleoni, C. The Coupled Electronic-Ionic Monte Carlo Simulation Method, in *Bridging Time Scales: Molecular Simulations for the Next Decade*, edited by P. Nielaba, M. Mareschal, G. Ciccotti, Topics in Condensed Matter Physics, Springer-Verlag, Berlin, 2002.

Chandrasekhar, J.; Jorgensen, W. L. The nature of dilute solutions of sodium ion in water, methanol, and tetrahydrofuran. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 5080–5089.

Chandrasekhar, J.; Spellmeier, D. C.; Jorgensen, W. L. Energy Component Analysis for Dilute Aqueous Solutions of Li^+ , Na^+ , F^- , and C^- Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 903–910.

Chialvo, A. A.; Cummings, P. T. Microstructure of Ambient and Supercritical Water. Direct Comparison between Simulation and Neutron Scattering Experiments. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1309–1316.

Chung F.; Lu, L. The Diameter of Sparse Random Graphs. *Adv. Appl. Math.*, **2001**, *26*, 257–259.

Ciach, A.; Perera, A. A simple lattice model for the microstructure of neat alcohols: Application to liquid methanol. *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*, 044505-1–13.

Coutinho, K.; Canuto, S.; Zerner, M. C. A Monte Carlo-quantum mechanics study of the solvatochromic shifts of the lowest transition of benzene. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 9874–1-7.

Coutinho, K.; Canuto, S. The sequential Monte Carlo-quantum mechanics methodology. Application to the solvent effects in the Stokes shift of acetone in water. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2003**, *632*, 235–246.

Das, A. K.; Tembe, B. L. Solvent separated sodium chloride ion pairs in a water-DMSO mixture : friction kernels and transmission coefficients. *J. Mol. Liq.*, **1998**, *77*, 131–156.

De Santis, A.; Rocca, D. The local order in liquid water studied through restricted averages of the angular correlation function. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 9559–9568.

Derlacki, Z. J.; Eastal, A. J.; Edge, A. V. J.; Woolf, L. A.; Roksandic, Z. Diffusion coefficients of methanol and water and the mutual diffusion coefficient in methanol-water solutions at 278 and 298 K. *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 5318–5322.

Diraison, M.; Martyna, G. J. Simulation studies of liquid ammonia by classical ab initio, classical, and path-integral molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 1096–1103.

Dixit, S.; Crain, J.; Poon, W. C. K.; Finney, J. L.; Soper, A. K. Molecular segregation observed in a concentrated alcohol–water solution. *Nature (London)*, **2002**, *416*, 829–832.

Dougan, L.; Bates, S. P.; Hargreaves, R.; Fox, J. P.; Crain, J.; Finney, J. L.; Reat, V.; Soper, A. K.; Methanol-water solutions: A bi-percolating liquid mixture. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 6456–6462.

Eastwood, J. W.; Hockney, R. W.; Lawrence, D. P3M3DP—The three-dimensional periodic particle-particle/particle-mesh program. *Comput. Phys. Commun.*, **1980**, *19*, 215–261.

Eaves, J. D.; Loparo, J. J.; Fecko, C. J.; Roberts, S. T.; Tokmakoff, A.; Geissler, P. L. Hydrogen bonds in liquid water are broken only fleetingly. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2005**, *102*, 13019–13022.

Engberts, J. B. F. N. *Water: Compr. Treatise, 1972-1982* **1979**, *6*, Chapter 4.

Erdős P.; Rényi, A. On Random Graphs I. *Publ. Math. (Debrecen)*, **1959**, *6*, 290–297.

Erdős P.; Rényi, A. On the evolution of random graphs. *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.*, **1960**, *5*, 17–61.

Errington, J. R.; Debenedetti, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, **2001**, *409*, 318–321.

A Estrada, E.; Hatano, N. Statistical-mechanical approach to subgraph centrality in complex networks. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *439*, 247–251.

B Estrada, E.; Hatano, N. Tight-binding 'dihedral orbitals' approach to electronic communicability in macromolecular chains. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *449*, 216–220.

Ewald, P. P. Die Berchnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, **1921**, *64*, 253–287.

Ferrari, E. S.; Burton, R. C.; Davey, R. J.; Gavezzotti, A. Simulation of phase separation in alcohol/water mixtures using two-body force-field and standard molecular simulation. *J. Comput. Chem.*, **2006**, *27*, 1211–1219.

Ferrario, M.; Haughney, M.; McDonald, I. R.; Klein, M. L. Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures: Methanol, acetone, and ammonia. *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 5156–5166.

Freitas, L. C. G. Monte Carlo simulation of the binary liquid mixture water-methanol. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1993**, *282*, 151–152.

Freitas, L. C. G.; Cordeiro, J. M. M.; Garbujo, F. L. L. Theoretical studies of liquids by computer simulations: The water-acetone mixture. *J. Mol. Liq.*, **1999**, *79*, 1–5.

Freitas, L. C. G.; Moura, A. F. Programas CMIX e RANDOMBOX, escritos em Fortran, Departamento de Química, UFSCar (2004).

Freitas, L. C. G.; Moura, A. F.; Barlette, V. E. O Método de Monte Carlo: Aplicações no Estudo de Líquidos e Soluções. In: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editado por Nelson H. Morgon e Kaline Coutinho. Editora Livraria da Física, São Paulo (2007).

Freitas, L. C. G. DIADORIM: a Monte Carlo Program for Liquid Simulations including Quantum Mechanics and Molecular Mechanics (QM/MM) Facilities: Applications to Liquid Ethanol. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2009**, *20*, 1541–1548.

Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press (1996).

Frisch, M. J.; Del Bene, J. E.; Binkley, J. S.; Schaefer III, H. F. Extensive theoretical studies of the hydrogen-bonded complexes $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$, $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_2\text{H}^+$, F_2H^- , and $(\text{NH}_3)_2$. *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 2279–2289.

Gao, J.; Xia, X.; George, T. F. Importance of Bimolecular Interactions in Developing Empirical Potential Functions for Liquid Ammonia. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 9241–9247.

Gao, J.; Habibollazadeh, D.; Shao. A Polarizable Intermolecular Potential Function for Simulation of Liquid Alcohols. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 16460–16467.

Geiger, A.; Stillinger, F. H.; Rahman, A. Aspects of the percolation process for hydrogen-bond networks in water. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *70*, 4185–4193.

Geiger, A.; Stanley, H. E. Low-Density "Patches" in the Hydrogen-Bond Network of Liquid Water: Evidence from Molecular-Dynamics Computer Simulations. *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, *49*, 1749–1752.

Gibson, R. E. The Compressions and Specific Volumes of Aqueous Solutions of Resorcinol and Methanol at 25° and the Behavior of Water in these Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, *57*, 1551–1557.

Ginosar, Y.; Gutman, I.; Mansour, T.; Schork, M. Estrada index and Chebyshev polynomials. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *454*, 145–147.

Guo, J. H.; Luo, Y.; Augustsson, A.; Kashtanov, S.; Rubensson, J. E.; Shuh, D. K.; Ågren, H.; Nordgren, J. Molecular structure of alcohol-water mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, 157401-1–4.

Gutman, I.; Radenkovic, S.; Graovac, A.; Plavs, D. Monte Carlo approach to Estrada index. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *446*, 233–236.

Haar, L.; Gallagher, J. S. Thermodynamic properties of ammonia. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1978**, *7*, 635–792.

Haughney, M.; Ferrario, M.; McDonald, I. R. Molecular-dynamics simulation of liquid methanol. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 4934–4940.

Head-Gordon, T.; Johnson, M. E. Tetrahedral structure or chains for liquid water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2006**, *103*, 7973–7977;

Henn, A. R.; Kauzmann, W. Equation of state of a random network, continuum model of liquid water. *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 3770–3783.

Hirao, K., Fujikawa, T., Konishi, H.; Yamabe, S. A Theoretical study of ammonia polymers and cluster ions. *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *104*, 184–190.

Hofmeister, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. *Arch Exp Pathol Pharmacol*, **1888**, *24*, 247–260. [Title translation: About the science of the effect of salts.]

Huang, C.; Wikfeldt, K. T.; Tokushima, T.; Nordlund, D.; Harada, Y.; Bergmann, U.; Niebuhr, M.; Weiss, T. M.; Horikawa, Y.; Leetmaa, M.; Ljungberg, M. P.; Takahashi, O.; Lenz, A.; Ojamäe, L.; Lyubartsev, A. P.; Shin, S.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2009**, *106*, 15214–15218.

Hura, G.; Russo, D.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T.; Krack, M.; Parrinello, M. Water structure as a function of temperature from X-ray scattering experiments and *ab initio* molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 1981–1991.

i Cancho, R. F.; Janssen, C.; Solé, R. V. Topology of technology graphs: Small world patterns in electronic circuits. *Phys. Rev. E*, **2001**, *64*, 046119-1–5.

Jedlovsky, P. The local structure of various hydrogen bonded liquids: Voronoi polyhedra analysis of water, methanol, and HF. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 9113–9121.

Jensen, K. P.; Jorgensen, W. L. Halide, Ammonium, and Alkali Metal Ion Parameters for Modeling Aqueous Solutions. *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, *2*, 1499–1509.

Jeong, H.; Tombor, B.; Albert, R.; Oltvai Z. N.; Barabási, A. -L. The large-scale organization of metabolic networks. *Nature*, **2000**, *407*, 651–654.

Jorgensen, W. L. Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 7. Structure and properties of liquid methanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 543–549.

Jorgensen, W. L. Transferable intermolecular potential functions. Application to liquid methanol including internal rotation. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 341–345.

Jorgensen, W. L. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Alcohols. *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 1276–1284.

Jorgensen, W. L. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P.v.R. Schleyer. Wiley, New York (1998).

Jorgensen, W. L.; Ibrahim, M. Structure and Properties of Liquid Ammonia. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3309–3315.

Jorgensen, W. L.; Ibrahim M. Pressure dependence of hydrogen bonding in liquid methanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 373–378.

Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 926–935.

Jorgensen, W. L.; Madura, J. D. Solvation and conformation of methanol in water. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1407–1413.

Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6638–6646.

Jorgensen, W. L.; Madura, J. D. Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water. *Mol. Phys.*, **1985**, *56*, 1381–1392.

Jorgensen, W. L.; Briggs, J. M.; Contreras, M. L. Relative Partition Coefficients for Organic Solutes from Fluid Simulations. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 1683–1886.

Kaatze, U.; Telgmann, T.; Miecznik, P. Solvatomer dynamics of aluminium sulfate in dimethyl sulfoxide/water mixtures. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *310*, 121–129.

Kameda, Y.; Saitoh, H.; Uemura, O. The Hydration Structure of NO_3^- in Concentrated Aqueous Sodium Nitrate Solutions. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1993**, *66*, 1919–1923.

Kashtanov, S.; Augustson, A.; Rubensson, J. E.; Nordgren, J.; Ågren, H.; Guo, J. H.; Luo, Y. Chemical and electronic structures of liquid methanol from X-ray emission spectroscopy and density functional theory. *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 104205-1–8.

Kebarle, P.; Haynes, R. N.; Collins, J. G. Competitive solvation of the hydrogen ion by water and methanol molecules studied in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 5753–5757.

Kell, G. S. Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0° to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale. *J. Chem. Eng. Data*, **1975**, *20*, 97–105.

Klopper, W.; van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M., van Duijneveldt, F. B. Computational determination of equilibrium geometry and dissociation energy of the water dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 2227–2234.

Kumar, P.; Buldyrev, S. V.; Stanley, H. E. A tetrahedral entropy for water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2009**, *106*, 22130–22134.

Kusalik, P. G.; Svishchev, I. M. The spatial structure in liquid water. *Science*, **1994**, *265*, 1219–1221.

Laage, D.; Hynes, J. T. A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science*, **2006**, *311*, 832–835.

Lama, R. F.; Lu, B. C. -Y. Excess Thermodynamic Properties of Aqueous Alcohol Solutions. *J. Chem. Eng. Data*, **1965**, *10*, 216–219.

Lara, J.; Desnoyers, J. E. Isentropic Compressibilities of Alcohol-Water Mixtures at 25°C. *J. Sol. Chem.*, **1981**, *10*, 465–478.

Latajka, Z.; Scheiner, S. Effects of basis set and electron correlation on the calculated properties of the ammonia dimer. *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 407–409.

Latajka, Z.; Scheiner, S. The potential energy surface of (NH₃)₂. *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 341–347.

Leach, A. R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Longman. England. (1996).

Leberman, R.; Soper, A. K. Effect of high-salt concentrations on water-structure, *Nature*, **1995**, *378*, 364–366.

Lee, J. S.; Park, S. Y. Ab initio study of (NH₃)₂: Accurate structure and energetic. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 230–238.

Lee, M. E.; van der Vegt, N. F. A. A new force field for atomistic simulations of aqueous tertiary butanol solutions. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *112*, 114509-1–13.

Lee, M. E.; van der Vegt, N. F. A. Molecular Thermodynamics of Methane Solvation in tert-Butanol-Water Mixtures. *J. Chem. Theory Comput.*, **2007**, *3*, 194–200.

Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 82nd ed. CRC Press. 2001-2002.

Lightstone, F. C.; Schwegler, E.; Hood, R. Q.; Gygi, F.; Galli, G. A first principles molecular dynamics simulation of the hydrated magnesium ion. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *343*, 549–555.

Liljeros, F.; Edling, C. R.; Amaral, L. A. N.; Stanley, H. E.; Aberg, Y. The web of human sexual contacts. *Nature*, **2001**, *411*, 907–908.

Lin, K.; Zhou, X.; Luo, Y.; Liu, S. The microscopic structure of liquid methanol from Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 3567–3573.

Liu, S.; Dykstra, C. E.; Kolenbrander, K.; Lisy, J. M. Electrical properties of ammonia and the structure of the ammonia dimer. *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, 2077–2083.

Liu, C.; A. Bo.; Cheng, G.; Lin, X.; Dong, S. Characterization of the structural and functional changes of hemoglobin in dimethyl sulfoxide by spectroscopic techniques. *Biochim. Biophys. Acta*, **1998**, *1385*, 53–60.

Ludwig, R. The structure of liquid methanol. *ChemPhysChem*, **2005**, *6*, 1369–1375.

Lynden-Bell, R. M. Towards understanding water: simulation of modified water models. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2010**, *22*, 284107–1-6.

Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 8910–8922.

Mallamace, F.; Branca, C.; Broccio, M.; Corsaro, C.; Mou, C.-Y.; Chen, S.-H. The anomalous behavior of the density of water in the range $30\text{ K} < T < 373\text{ K}$. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2007**, *104*, 18387–18391.

Mallamace, F. The liquid water polymorphism. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2009**, *106*, 15097–15098.

Mantz, Y. A.; Chen, B.; Martyna, G. J. Structural correlations and motifs in liquid water at selected temperatures: Ab Initio and empirical model predictions. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 3540–3554.

Marcus, Y. *Ion Solvation*, Wiley, New York, 1985.

Matsumoto, M.; Baba, A.; Ohmine, I. Topological building blocks of hydrogen bond network in water. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 134504-1–9.

McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*, HaperCollins Publishers, 1976.

Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 1087–1092.

Mezei, M.; Beveridge, D. L. Theoretical studies of hydrogen bonding in liquid water and dilute aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 622–632.

Nada, H.; van der Eerden, J. P. J. M. An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point: A six-site model of H₂O. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 7401–7414.

Narten, A. H. Liquid ammonia: Molecular correlation functions from x-ray diffraction. *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 3117–3120.

Nelson, Jr., D. D.; Fraser, G. T.; Klemperer, W. Does Ammonia Hydrogen Bond? *Science*, **1987**, *238*, 1670–1674.

Nilsson, A.; Wernet, Ph.; Nordlund, D.; Bergmann, U.; Cavalleri, M.; Odelius, M.; Ogasawara, H.; Näslund, L.-Å.; Hirsch, T. K.; Ojamäe, L.; Glatzel, P.; Pettersson, L. G. M. Comment on “Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water”. *Science*, **2005**, *308*, 793a.

Obst, S.; Bradaczek, H. Molecular Dynamics Study of the Structure and Dynamics of the Hydration Shell of Alkaline and Alkaline-Earth Metal Cations. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *100*, 15677–15687.

Ohtaki, H.; Radnai, T. Structure and Dynamics of Hydrated Ions. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1157–1204.

Oleinikova, A.; Brovchenko, I.; Geiger, A.; Guillot, B. Percolation of water in aqueous solution and liquid–liquid immiscibility. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 3296–3304.

A Olthof, E. H. T.; van der Avoird, A.; Wormer, P. E. S. Structure, internal mobility, and spectrum of the ammonia dimer: Calculation of the vibration–rotation–tunneling states. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 8430–8443.

B Olthof, E. H. T.; van der Avoird, A.; Wormer, P. E. S.; Loeser, J. G.; Saykally, R. J. The nature of monomer inversion in the ammonia dimer. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 8443–8455.

Omta, A. W.; Kropman, M. F.; Woutersen, S.; Bakker, H. J. Negligible Effect of Ions on the Hydrogen-Bond Structure in Liquid Water. *Science*, **2003**, *301*, 347–349.

Onsager, L. Electric Moments of Molecules in Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, *58*, 1486–1493.

Orozco-González, Y.; Coutinho, K.; Canuto, S. Excited state electronic polarization and reappraisal of the $n \leftarrow \pi^*$ emission of acetone in water. *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, *499*, 108–112.

Pagliai, M.; Cardini, G.; Righini, R.; Schettino, V. Hydrogen bond dynamics in liquid methanol. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 6655–6662.

G. Pálinkás, I. Bakó, Z. Naturforsch, *Teil A.*, **1991**, *46*, 95.

Pártay, L. B.; Jedlovszky, P.; Brovchenkob, I.; Oleinikova, A. Formation of mesoscopic water networks in aqueous systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *29*, 1341–1346.

Pastor-Satorras, R.; Vasquez, A.; Vespignani, A. Dynamical and Correlation Properties of the Internet. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*, 258701-1–4.

Pereira, L. F. C. *Diagrama de Fases e Expoentes Críticos do Modelo do Voto da Maioria em Grafos Aleatórios*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física – UFPE (2005).

Perera, A.; Sokolić, F.; Zoranić, L. Microstructure of neat alcohols. *Phys. Rev. E*, **2007**, *75*, 060502-1–4.

Poole, P. H.; Sciortino, F.; Essmann, U.; Stanley, H. E. Phase behaviour of meta stable water. *Nature*, **1992**, *360*, 324–328.

Prasad, V. S.; Rajagopal, E.; Murthy, N. M. Ultrasonic behaviour of ternary mixtures containing water, dimethylformamide and t-butanol at 298.15 K. *J. Mol. Liq.*, **2006**, *124*, 1–6.

Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in Fortran 2nd Edition*. Cambridge University Press (1992) pg. 277. Disponível on line em <http://www.nrbook.com/a/bookfpdf/f7-2.pdf>. Acessado pela última vez em 12 de agosto de 2010.

Reed, J. W.; Harris, P. M. Neutron Diffraction Study of Solid Deuteroammonia. *J. Chem. Phys.*, **1961**, *35*, 1730–1737.

Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH: New York, 1990.

Ricci, M. A.; Nardone, M.; Ricci, F. P.; Andreani, C.; Soper, A. K. Microscopic structure of low temperature liquid ammonia: A neutron diffraction experiment. *J. Chem. Phys.*, **102** **1995**, *102*, 7650–7655.

Rice, S. A.; Sceats, M. G. A random network model for water. *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 1108–1119.

Rizzo, R. C.; Jorgensen, W. L. OPLS All-Atom Model for Amines: Resolution of the Amine Hydration Problem. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4827–4836.

Sagarik, K. P.; Ahlrichs, R.; Brode, S. Intermolecular potentials for ammonia based on the test particle model and the coupled pair functional method. *Mol. Phys.* **1986**, *57*, 1247–1264.

Santana, S. R. *Difusão e Formação de Agregados de Prata em Vidros Oxifluoretos*. 2006. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco.

Santos, V. M. L. *Estruturas e Propriedades de Fluidos Supercríticos e Líquidos Iônicos*. Tese de Doutorado, UFPE (2004).

Santos, V. M. L.; Moreira, F. G. B.; Longo, R. L. Topology of the hydrogen bond networks in liquid water at room and supercritical conditions: a small-world structure. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *390*, 157–161.

Santos, V. M. L., Silva, J. A. B., Stragevitch, L., Longo, R. L. Thermochemistry of Biodiesel Oxidation Reactions: A DFT Study. *Fuel*, **2011**, *90*, 811–817.

Sato, H.; Hirata, F. Ab initio study of water. II. Liquid structure, electronic and thermodynamic properties over a wide range of temperature and density. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 8545–8555.

Schott, H. Hydration of primary alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, **1965**, *14*, 237–239.

Shilov, I. Y.; Rode, B. M.; Durov, V. A. Long range order and hydrogen bonding in liquid methanol: A Monte Carlo simulation. *Chem. Phys.*, **1999**, *241*, 75–82.

Shulgin, I. L.; Ruckenstein, E. Excess around a central molecule with application to binary mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 1097–1105.

Sinoti, A. L. L.; Politi, J. R. S.; Freitas, L. C. G. Theoretical studies of liquids by computer simulations: the methanol-pyridine mixture. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1996**, *366*, 249–258.

Skarmoutsos, I.; Guardia, E. Effect of the local hydrogen bonding network on the reorientational and translational dynamics in supercritical water. *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 074502-1–10.

Smith, J. D.; Cappa, C. D.; Wilson, K. R.; Messer, B. M.; Cohen, R. C.; Saykally, R. J. Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water. *Science*, **2004**, *306*, 851–853.

Smith, J. D.; Cappa, C. D.; Messer, B. M.; Cohen, R. C.; Saykally, R. J. Response to comment on “Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water”. *Science*, **2005**, *308*, 793b.

Soliman, K.; Marschall, E. Viscosity of selected binary, ternary, and quaternary liquid mixtures *J. Chem. Eng. Data*, **1990**, *35*, 375–381.

Soper, A. K.; Bruni, F.; Ricci, M. A. Site–site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C: Revised analysis of new and old diffraction data. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 247–254.

Speedy, R. J. Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 982–991.

Speedy, R. J.; Madura, J. D.; Jorgensen, W. L. Network topology in simulated water. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 909–913.

Stace, A. J.; Shukla, A. K. Preferential solvation of hydrogen ions in mixed clusters of water, methanol, and ethanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5314–5318.

Stalring, J.; Schütz, M.; Lindh, R.; Karlström, G.; Widmark, P. -O. The ammonia dimer equilibrium dissociation energy: convergence to the basis set limit at the correlated level. *Mol. Phys.*, **2002**, *100*, 3389–3399.

Stanley, H. E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford Univ. Press, Oxford) (1971).

Stanley, H. E.; Teixeira, J. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures. Tests of a percolation model. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *73*, 3404–3422.

Stanley, H. E.; Blumberg, R. L.; Geiger, A. Gelation models of hydrogen bond networks in liquid water. *Phys. Rev. B*, **1983**, *28*, 1626–1629.

Stanley, H. E.; Buldyrev, S. V.; Giovambattista, N.; La Nave, E.; Mossa, S.; Scala, A.; Sciortino, F.; Starr, F. W.; Yamada, M. Application of statistical physics to understand static and dynamic anomalies in liquid water. *J. Stat. Phys.*, **2003**, *110*, 1039–1054.

Stanley, H. E.; Kumar, P.; Xu, L.; Yan, Z.; Mazza, M. G.; Buldyrev, S. V.; Chen, S. - H.; Mallamace, F. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress. *Physica A*, **2007**, *386*, 729–743.

Starr, F. W.; Nielsen, J. K.; Stanley, H. E. Fast and slow dynamics of hydrogen bonds in liquid water. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 2294–2297.

Stauffer, D.; Aharony, A. *Introduction to Percolation Theory*: Taylor & Francis: London, 2nd edition, 1993.

Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 48–76.

Stillinger, F. H.; Rahman, A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 1545–1557.

Stouten, P. F. W.; Kroon, J. Computation Confirms Contraction: A Molecular Dynamics Study of Liquid Methanol, Water and a Methanol-Water Mixture. *Mol. Simulation*, **1990**, *5*, 175–179.

Strogatz, S. H. Exploring complex networks. *Nature*, **2001**, *410*, 268–276.

Svishchev, I. M.; Kusalik, P. G. Structure in liquid methanol from spatial-distribution functions. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5165–5171.

Takamuku, T.; Yamaguchi T.; Asato, M.; Matsumoto, M.; Nishi, N. Structure of Clusters in Methanol-Water Binary Solutions Studied by Mass Spectrometry and X-ray Diffraction. *Z. Naturforsch.*, **2000**, *55a*, 513–525.

Takamuku, T.; Saisho, K.; Aoki, S.; Yamaguchi, T. Large-Angle X-ray Scattering Investigation of the Structure of 2-Propanol-Water Mixtures. *Z. Naturforsch.*, **2002**, *57a*, 982–994.

Tomé, T.; Oliveira, M. J. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (2001).

Tokushima, T.; Harada, Y.; Takahashi, O.; Senba, Y.; Ohashi, H.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A.; Shin S. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *460*, 387–400.

Tomaszkiewicz, I.; Randzio, S. L.; Gierycz, P. Excess enthalpy in the methanol-water system at 278.15, 298.15 and 323.15 k under pressures of 0.1, 20 and 39 mpa: II. Experimental results and their analytical presentation. *Thermochim. Acta*, **1986**, *103*, 281–289.

Tongraar, A.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. Born-Oppenheimer ab Initio QM/MM Dynamics Simulations of Na⁺ and K⁺ in Water: From Structure Making to Structure Breaking Effects. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 10340–10347.

Tongraar, A.; Kerdcharoen, T.; Hannongbua, S. Simulations of Liquid Ammonia Based on the Combined Quantum Mechanical/Molecular Mechanical (QM/MM) Approach. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 4924–4929.

Tsuchida, E.; Kanada, Y.; Tsukada, M. Density-functional study of liquid methanol. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *311*, 236–240.

Um, I. -H.; Park, Y. -M.; Buncel, E. The effect of solvent on the π -effect: the MeCN–H₂O solvent system. *Chem. Commun.*, **2000**, 1917–1918.

Vedamuthu, M.; Singh, S.; Robinson, G. W. Properties of liquid water: Origin of the density anomalies. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 2222–2230.

Wagner, A.; Fell, D. *Technical Report* N° 00-07-041, Santa Fe Institute (2000).

Wakisaka, A.; Ebbesen, T. W.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. Effect of water concentration on photoreduction of anthraquinone-2-sulfonate by 2-propanol in aqueous acetonitrile solution. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6547–6551.

Wakisaka, A.; Abdoul-Carime, H.; Yamamoto, Y.; Kiyosumi, Y. Non-ideality of binary mixtures Water–methanol and water–acetonitrile from the viewpoint of clustering structure. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 369–374.

Watts, D. J.; Strogatz, S. H. Collective dynamics of ‘small-world’ networks. *Nature*, **1998**, *393*, 440–442.

White, J. A.; Schwegler, E.; Galli, G.; Gygi, F. The solvation of Na⁺ in water: First-principles simulations. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 4668–4674.

Wilhoit, R. C.; Zwolinski, B. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.*, **1973**, *2*.

- Wilson, E. K. A Renaissance For Hofmeister. *Science & Technology*, **2007**, *85*, 47–49.
- A Woods, K. N.; Wiedemann, H. The influence of chain dynamics on the far-infrared spectrum of liquid methanol-water mixtures. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 134507-1–10.
- B Woods, K. N.; Wiedemann H. The influence of chain dynamics on the far-infrared spectrum of liquid methanol. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 134506-1–7.
- Woutersena, S. Simultaneous photon absorption as a probe of molecular interaction and hydrogen-bond cooperativity in liquids. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 154517-1–5.
- Wu, X.; Li, Y.; Lu, J.; Teng, T. Monte Carlo simulation of the water-methanol system. *Fluid Phase Equilibria*, **1992**, *77*, 139–156.
- Yamaguchi, T.; Lindquist, O.; Claeson, T.; Boyce, J. B. EXAFS and X-ray diffraction studies of the hydration structure of stereochemically active Sn(II) ions in aqueous solution. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *93*, 528–532.
- Yamaguchi, T., Niihara, M.; Takamaku, T.; Wakita, H.; Kanno, H. Scandium(III) hydration in aqueous solution from X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure measurements. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *274*, 485–490.
- Yamaguchi, T.; Hidaka, K.; Soper, A. K. The structure of liquid methanol revisited: A neutron diffraction experiment at 80°C and 25°C. *Mol. Phys.*, **1999**, *96*, 1159–1168; Erratum: The structure of liquid methanol revisited: A neutron diffraction experiment at -80°C and 25°C. *97*, 603–605.
- Yan, Z.; Buldyrev, S. V.; Kumar, P.; Giovambattista, N.; Debenedetti, P. G.; Stanley, H. E. Structure of the first- and second-neighbor shells of simulated water: Quantitative relation to translational and orientational order. *Phys. Rev. E*, **2007**, *76*, 051201-1–5.

Yook, S.; Jeong, H.; Barabási, A. -L. Modeling the internet's large-scale topology. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2002**, *99*, 13382–13386.

Yoshida, K.; Yamaguchi, T., Low-frequency Raman Spectroscopy of Aqueous Solutions of Aliphatic Alcohols. *Z. Naturforsch.*, **2001**, *56a*, 529–536.

Yoshii, N.; Miura, S.; Okazaki, S. Density Fluctuation and Hydrogen-Bonded Clusters in Supercritical Water. A Molecular Dynamics Analysis Using a Polarizable Potential Model. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, *72*, 151–162.

Zhang, Y.; Cremer, P. S. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology*, **2006**, *10*, 658–663.

Zhu, S. -B.; Robinson, G. W. Molecular dynamics computer simulation of an aqueous NaCl solution: Structure. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 4336–4349.

Zoranić, L.; Sokolić, F.; Perera, A. Microstructure of neat alcohols: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 024502-1–10.

Zubova, K. V.; Zubov, A. V.; Zubov V. A. Cluster structure of liquid alcohols, water, and *n*-hexane. *J. Appl. Spectrosc.*, **2005**, *72*, 321–328.