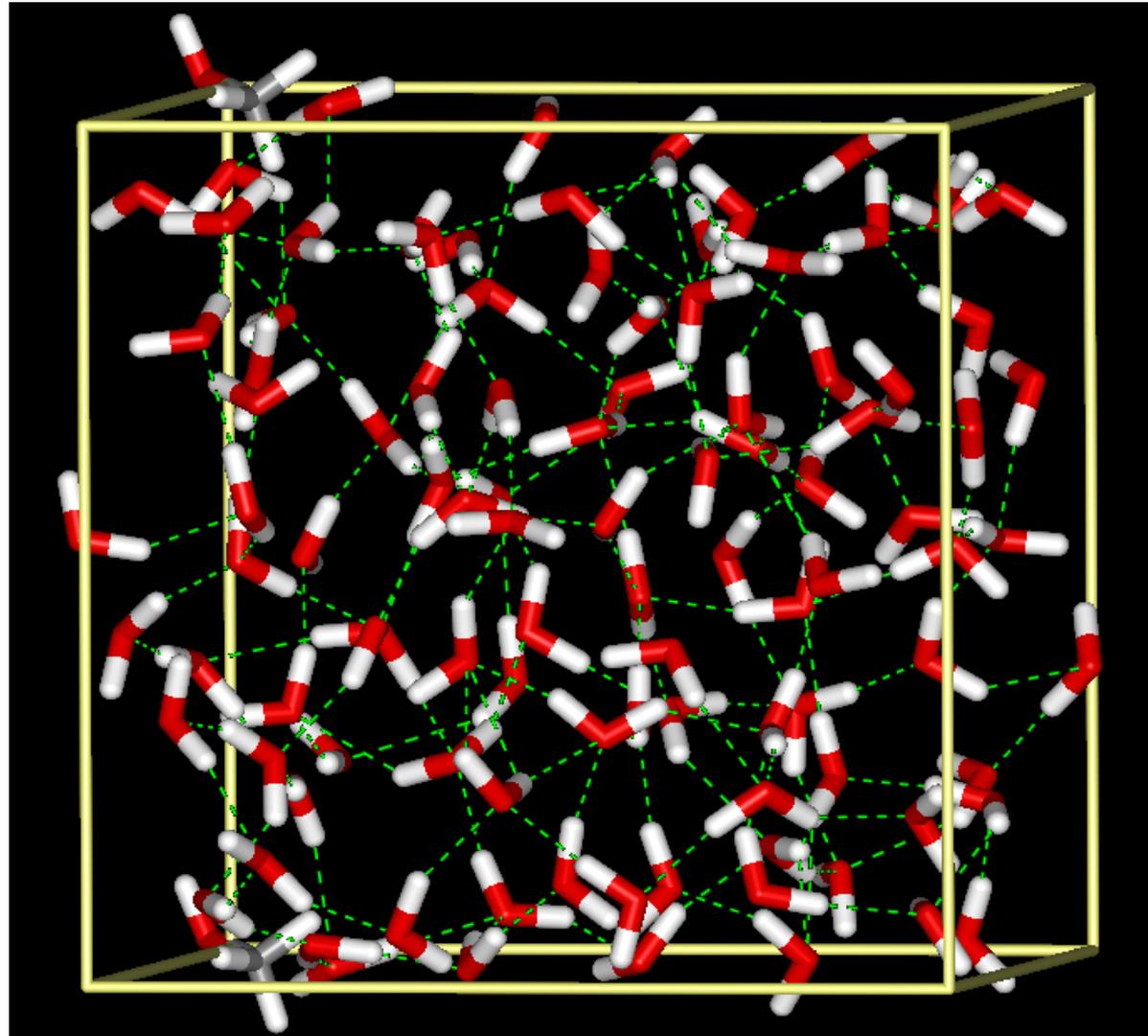


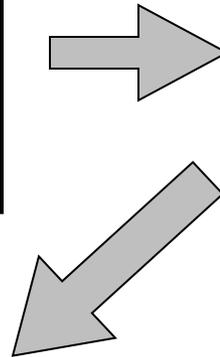
Simulação Computacional de Líquidos

Kaline Coutinho



Estudo de materiais na Física:

A matéria é composta por átomos e moléculas

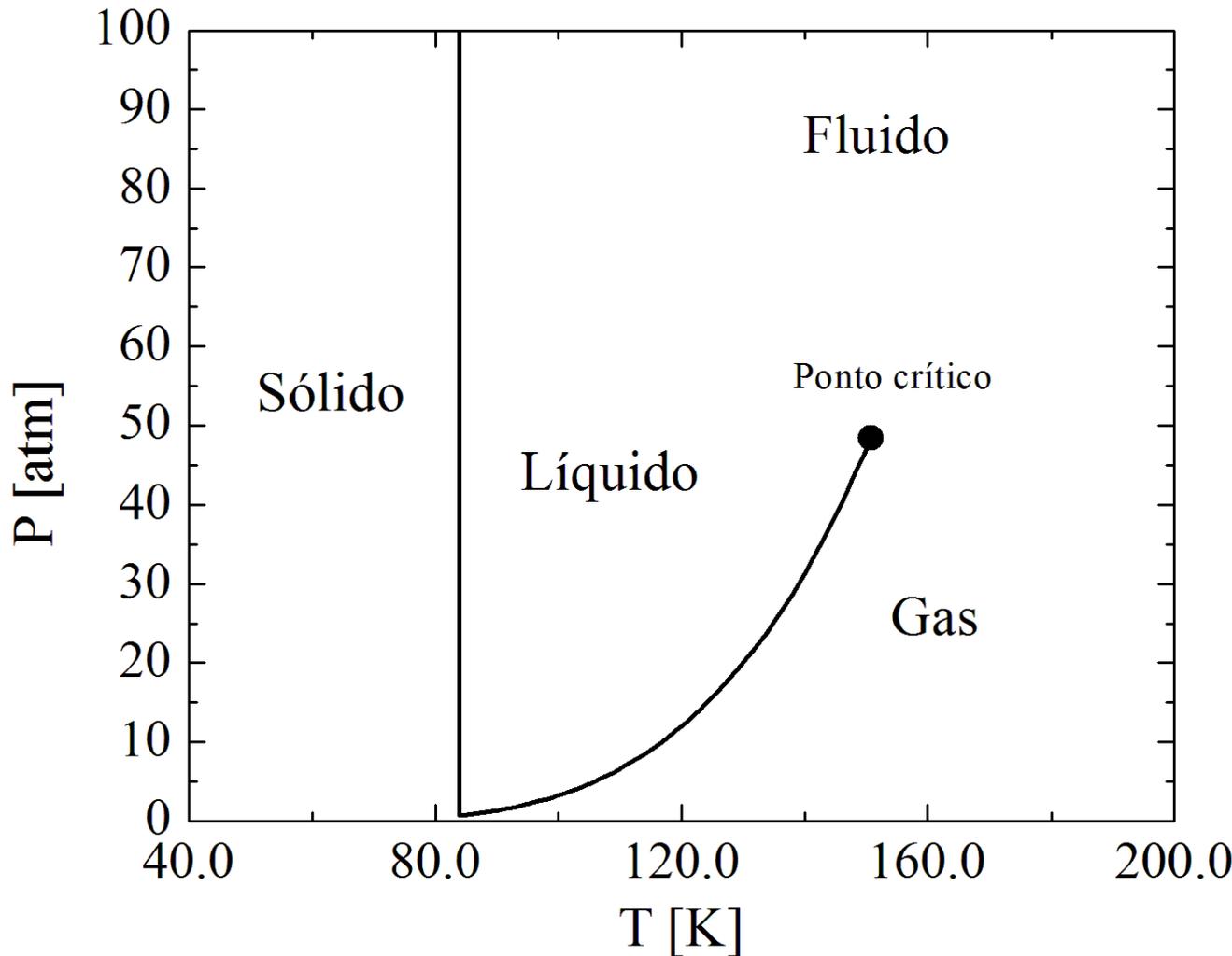


O estudo teórico não permite tratar quantidades macroscópicas da matéria.

$$1 \text{ mol} = 6,02 \times 10^{23}$$

Geralmente, fazemos simplificações e desenvolvemos modelos

Primeira abordagem: Diagrama de fase

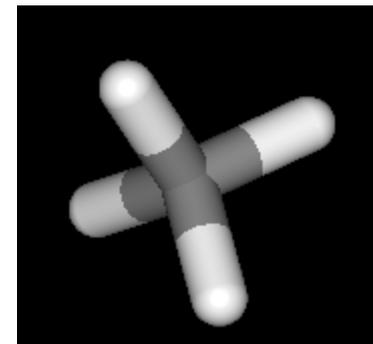
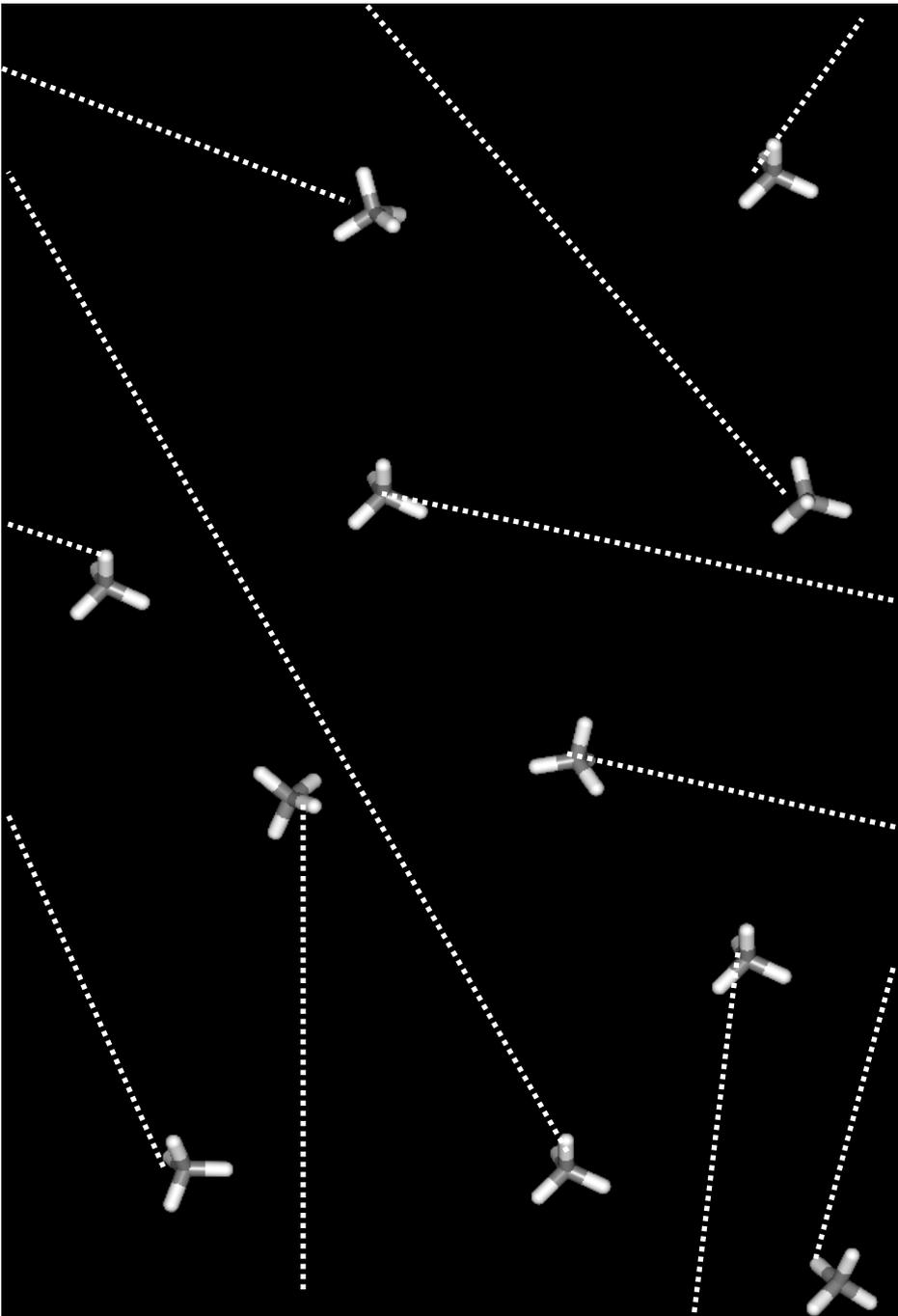


- Nas CNTP: sólidos e gases.
- Sempre há transição sólido \leftrightarrow fluido
- Sólido = compacto, ordenado, baixa difusão. (Cuidado com amorfo e vidro).
- Fluido = flui, desordenado, baixa densidade, grande difusão.
- Diferença entre líquido e gás: densidade e compressibilidade.
- Existem modelos ideais para gases e sólidos, mas não para líquidos.

Característica dos Gases

✦ Baixa densidade

Por simplificação, estuda-se o gás com apenas uma molécula isolada.



Cálculos com Mecânica Quântica (MQ)

Início nos anos 30

$$H \Psi = E \Psi$$

Para sistemas em equilíbrio

A equação de Schrödinger só é resolvida exatamente para 2 partículas.

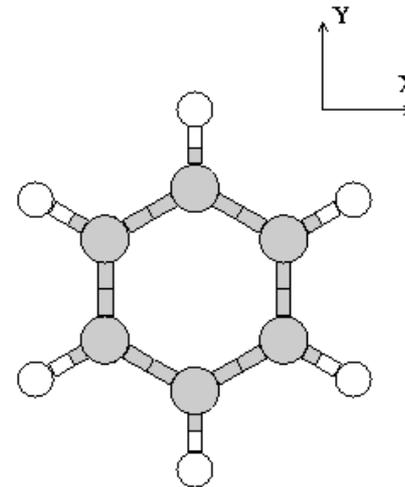
Os pesquisadores da área de Física Atômica e Molecular e Química Quântica tentam resolver essa equação de forma aproximada e buscam se aproximar cada vez mais da solução exata.

Aproximação de Born-Oppenheimer:

Consiste em separar o movimento dos elétrons e núcleos por ocorrerem em escalas de tempo (ou energia) diferentes.

Para uma geometria (posições nucleares) fixa resolve-se a equação de Schrödinger eletrônica e se obtém a estrutura eletrônica da molécula.

$$H_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}}$$



	X	Y	Z
C	0.0000	1.4000	0.0
C	1.2124	0.7000	0.0
C	1.2124	-0.7000	0.0
C	0.0000	-1.4000	0.0
C	-1.2124	-0.7000	0.0
C	-1.2124	0.7000	0.0
H	0.0000	2.4881	0.0
H	2.1547	1.2440	0.0
H	2.1547	-1.2440	0.0
H	0.0000	-2.4881	0.0
H	-2.1547	-1.2440	0.0
H	-2.1547	1.2440	0.0

Com a estrutura eletrônica resolvida é possível obter as forças que atuam sobre os núcleos e com isso realizar um processo de otimização de geometria.

Mecânica Quântica

- Equação de Schrödinger (não relativística)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Dependente do tempo
 $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e)$

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

Para estados estacionário
(independente do tempo)

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

- Aproximação de Born-Oppenheimer (BO)

$$\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}_e) = E_e[\mathbf{r}_n] \Psi_e(\mathbf{r}_e)$$

Para a estrutura eletrônica com os
núcleos numa posição fixa
(dependência paramétrica)

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}$$

$$E_e[\mathbf{r}_n] = \langle \Psi_e(\mathbf{r}_e) | \hat{H}_e | \Psi_e(\mathbf{r}_e) \rangle_{\mathbf{r}_e} \quad \{ \hat{T}_n + E_e(\mathbf{r}_n) \} \Psi_n(\mathbf{r}_n) = E \Psi_n(\mathbf{r}_n)$$

Recomposição com a parte nuclear

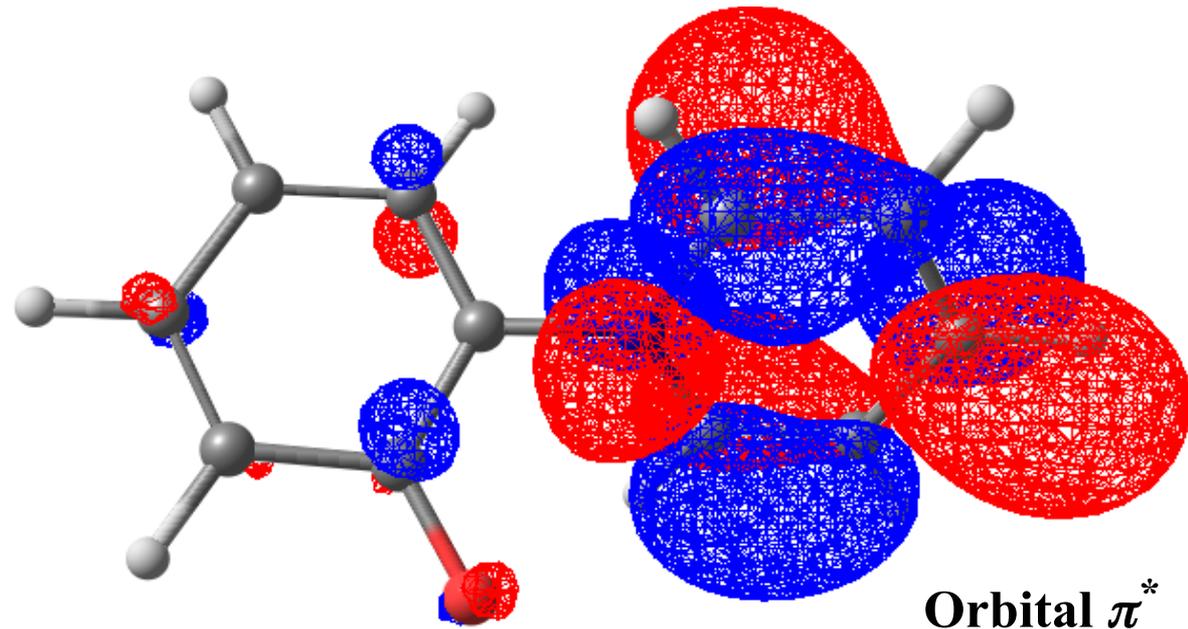
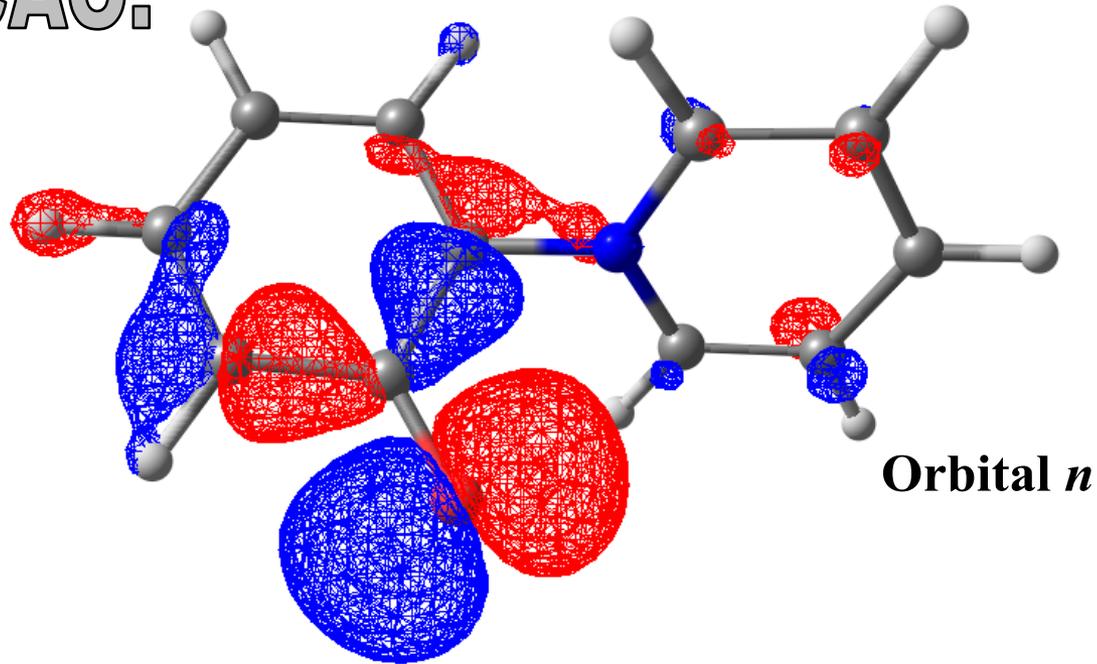
$$\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e) = \Psi_n(\mathbf{r}_n) \Psi_e(\mathbf{r}_e)$$

$E_e(\mathbf{r}_n)$ = curva de energia potencial (PES: *potential energy surface*)
assumindo o teorema adiabático, ou seja na aproximação adiabática.

Aproximação LCAO:

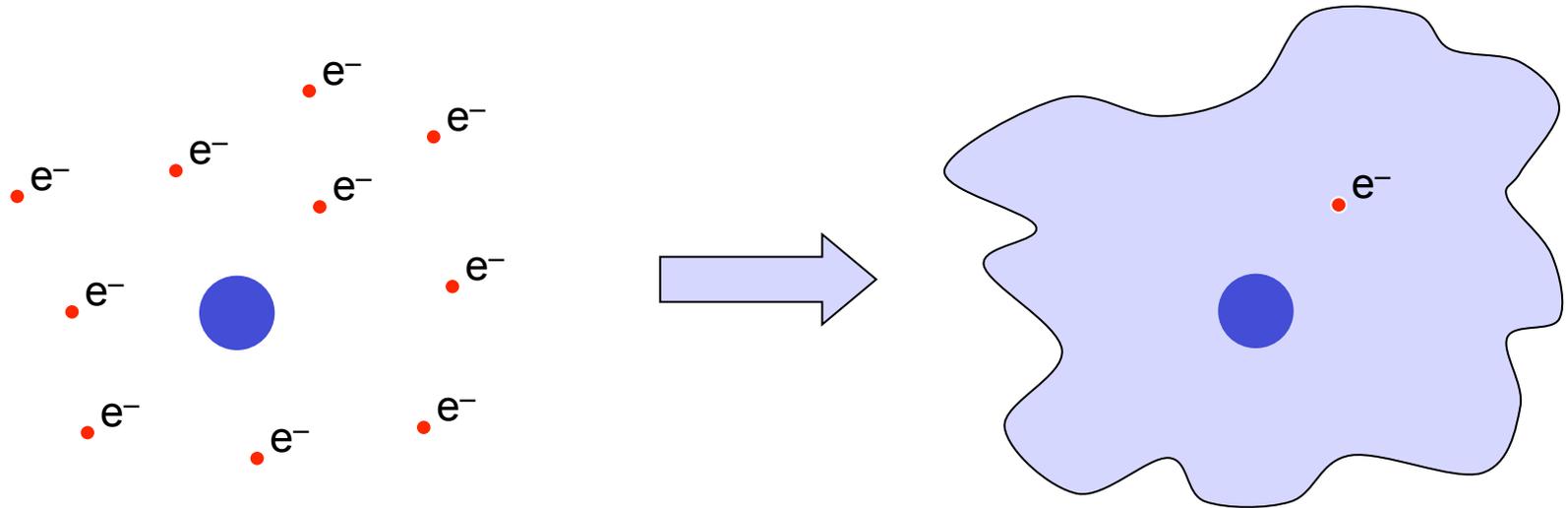
LCAO = Combinação linear dos orbitais atômicos.

Consiste em gerar os orbitais moleculares como uma combinação linear dos orbitais atômicos.



Aproximação de Hartree-Fock (HF):

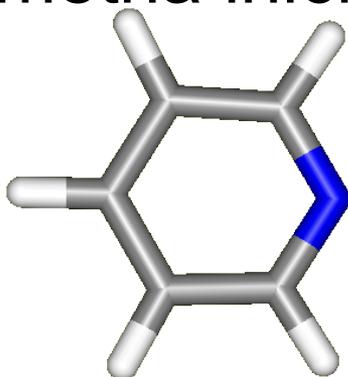
Consiste em uma aproximação de campo médio, ou seja, um elétron interage com um campo médio provocado pelos outros elétrons.



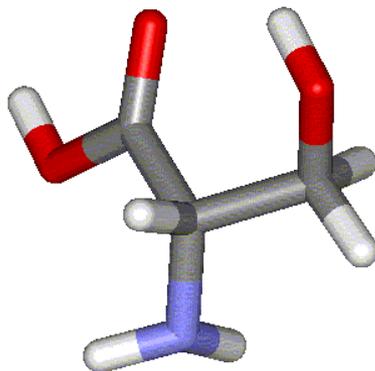
Nesse modelo a correlação eletrônica é desprezada, porém parte dela pode ser incluída com os aproximações pós-HF: CI, MP e CC.

Que informação precisamos para os cálculos MQ?

★ Geometria inicial: Otimização, Raio-X, NMR



```
11
piridina
N 0.00000 0.00000 -2.77598
C 1.13187 0.00000 -2.09318
C 1.19123 0.00000 -0.70717
C 0.00000 0.00000 0.00000
C -1.19123 0.00000 -0.70717
C -1.13187 0.00000 -2.09318
H 2.03630 0.00000 -2.67562
H 2.14100 0.00000 -0.20465
H 0.00000 0.00000 1.07562
H -2.14100 0.00000 -0.20465
H -2.03630 0.00000 -2.67562
```



```
14
Serina
N -0.44456 0.62443 2.37062
H 0.08681 0.15666 1.66345
H -1.40176 0.33571 2.31397
C -0.33642 2.05418 2.25062
H -0.88785 2.51523 3.12960
C -0.97319 2.68543 1.01727
O -0.75930 3.80919 0.54970
O -1.89994 1.92590 0.37251
H -2.25915 2.41620 -0.38637
C 1.13513 2.54032 2.31719
H 1.67631 2.01216 3.14864
H 1.64735 2.34617 1.33879
O 1.19334 3.90379 2.65740
H 0.81473 4.41105 1.92401
```

★ Conjunto de funções base:
6-31G*, aug-cc-pVDZ, etc

★ Método de cálculo: HF, MP2, DFT(B3LYP), etc

Cálculos Quânticos

Início nos anos 30

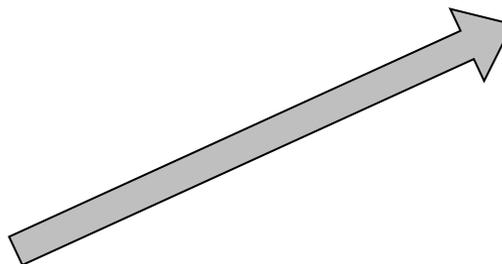
$$H \Psi = E \Psi$$

A equação de Schrödinger só é resolvida exatamente para 2 partículas.

Aproximações:

- Born-Oppenheimer
- LCAO
- Hartree-Fock (HF)
- Funcional de Densidade (DFT)

Aqui usaremos B3LYP/6-31G*



Métodos pós-HF:

- CI
- MP
- CC.

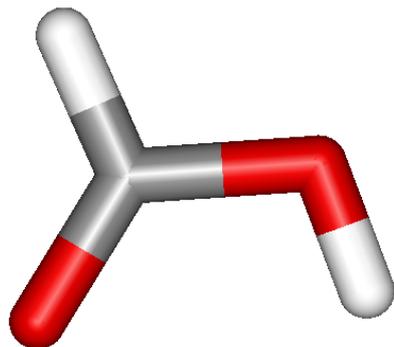
O que se pode calcular?

- Propriedades estruturais, com: estrutura mais estáveis e estados de transição,
- Propriedades elétricas, magnéticas e eletrônicas,
- Espectros: vibracional (infra-vermelho), eletrônico (UV-visível) e rotacional (microondas),
- Entre outras.

Os efeitos térmicos e intermoleculares são desprezados.

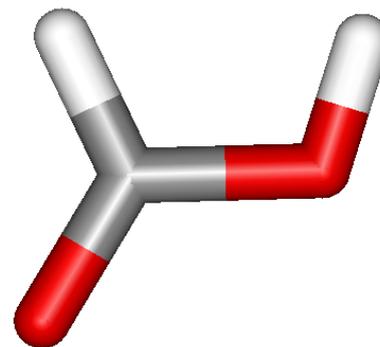
Cuidado: Isômeros rotacionais

Rotâmeros do ácido fórmico:



HO (*trans*)

e



HH (*cis*).

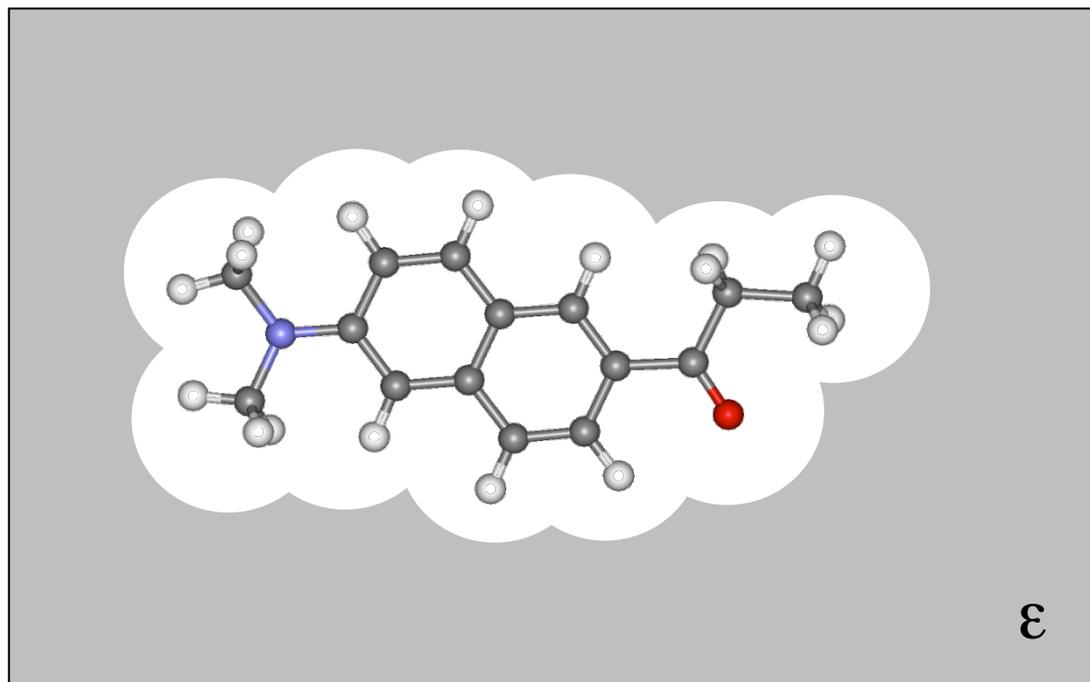
Otimizados com cálculo quântico no nível MP2/aug-cc-pVDZ e com os cálculos de frequências identificamos que ambos isômeros são estáveis e apresentam uma estabilidade relativa de $\Delta G_{\text{gas}}(\text{trans} \rightarrow \text{cis}) = 4.0$ kcal/mol. Os momentos de dipolo calculados são $\mu_{\text{trans}} = 1.74\text{D}$ e $\mu_{\text{cis}} = 4.46\text{D}$. Sendo assim, em solução aquosa a forma *cis*, com maior dipolo, pode ser a mais estável.

O que se pode melhorar?

Os efeitos térmicos e intermoleculares são desprezados.

- ★ Parte dos efeitos térmicos pode ser incluída através das correções vibracionais nos cálculos quânticos.
- ★ Parte dos efeitos do meio (interações intermoleculares) pode ser incluído através do modelo contínuo polarizável (PCM).

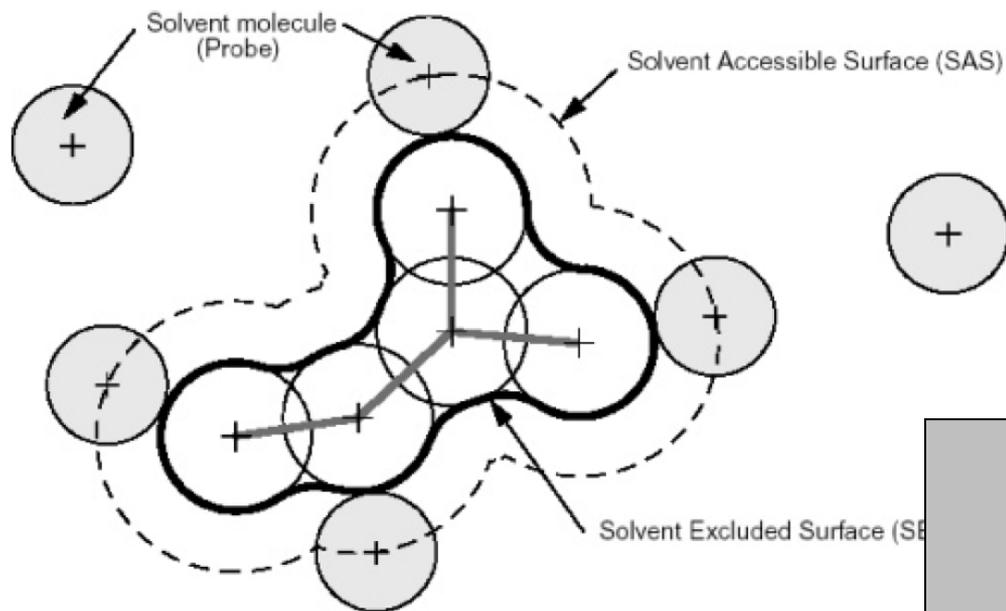
Aqui usaremos:
B3LYP/6-31G*
SCRF=(PCM,
Solvent=water)



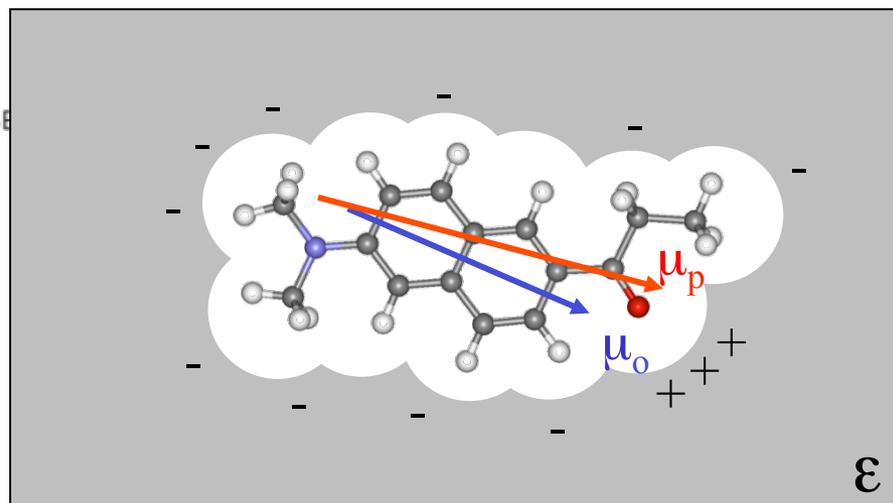
Modelo contínuo polarizável, SCRF=(PCM,solvent=water)

Aspectos importantes:

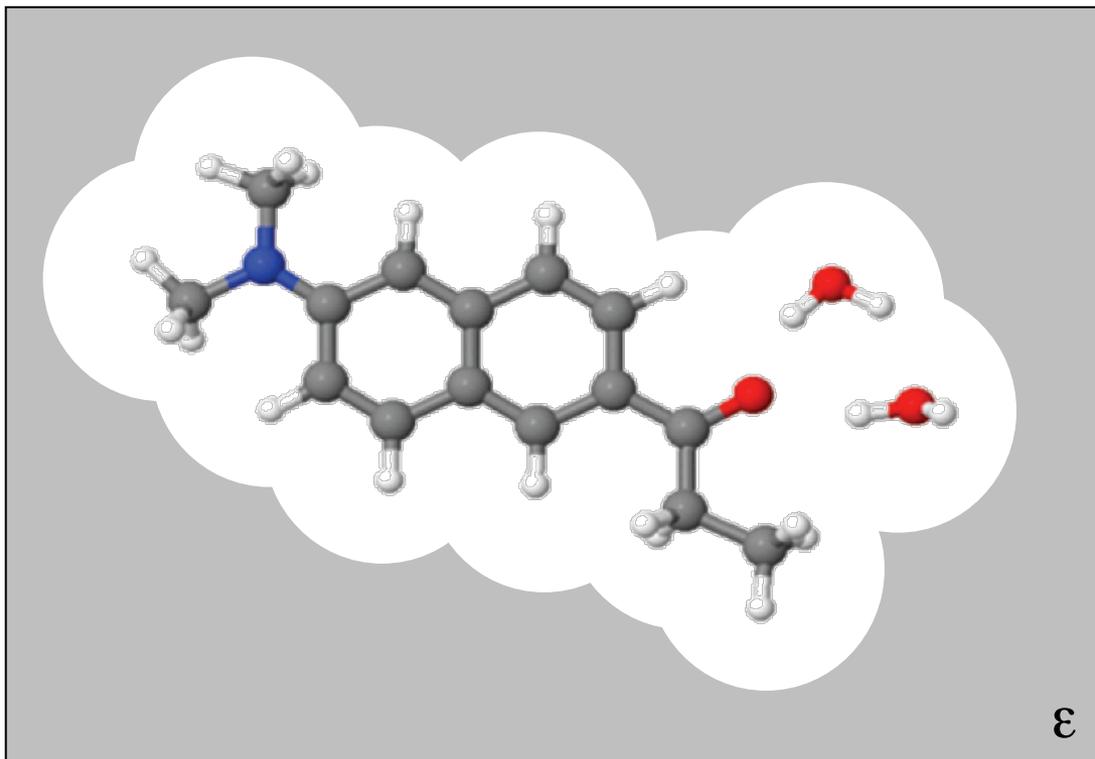
Cavidade (raios de van der Waals dos átomos do soluto e densidade do solvente).



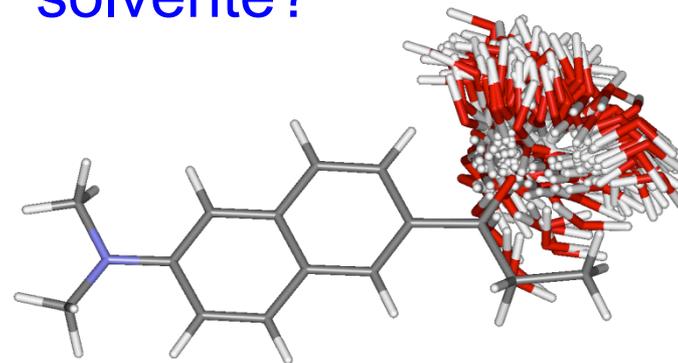
Campo de reação auto consistente (o soluto polariza o meio e o meio polariza o soluto).



Uma forma de melhorar o modelo contínuo é incluir as interações específicas, porque todas as interações quânticas entre soluto-solvente são incluídas.



Como gerar a possível conformação soluto-solvente?



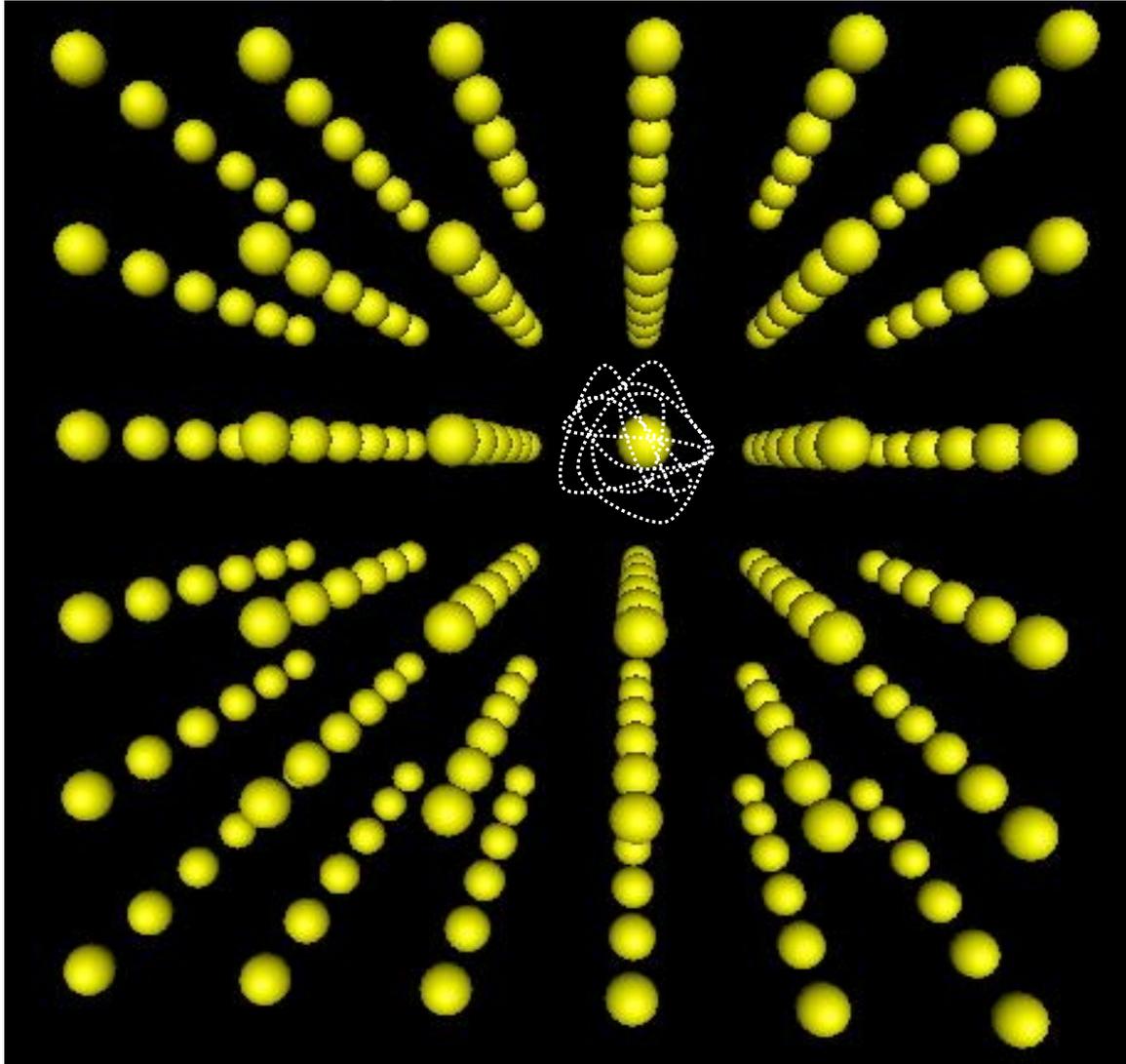
Aglomerados otimizados x **Amostragem de líquidos**

Não são iguais, pois não fornecem as mesmas propriedades.

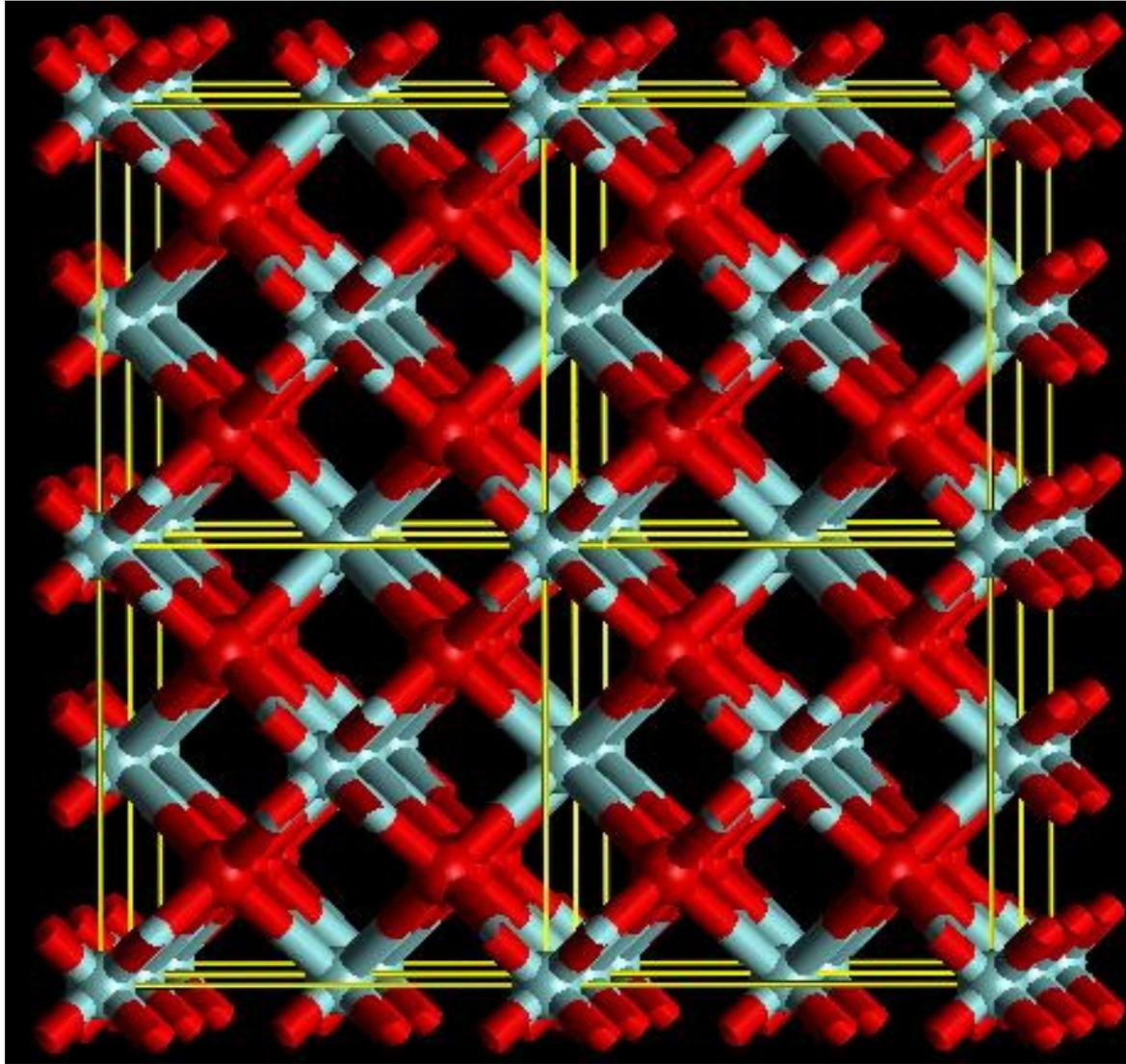
Coutinho, et al. JMS (Theochem) 466, 69 (1999).

Características dos Sólidos

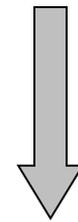
✦ Pequena mobilidade



✦ Periodicidade



Por simplificação, estuda-se o sólido cristalino com apenas uma célula unitária.



Cálculos Quânticos

Só os efeitos térmicos são desprezados.

O que se pode calcular ?

- Estrutura, defeitos, superfícies,
- Propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas,
- Espectros: vibracional (infra-vermelho) e eletrônico (UV-visível),
- Etc.

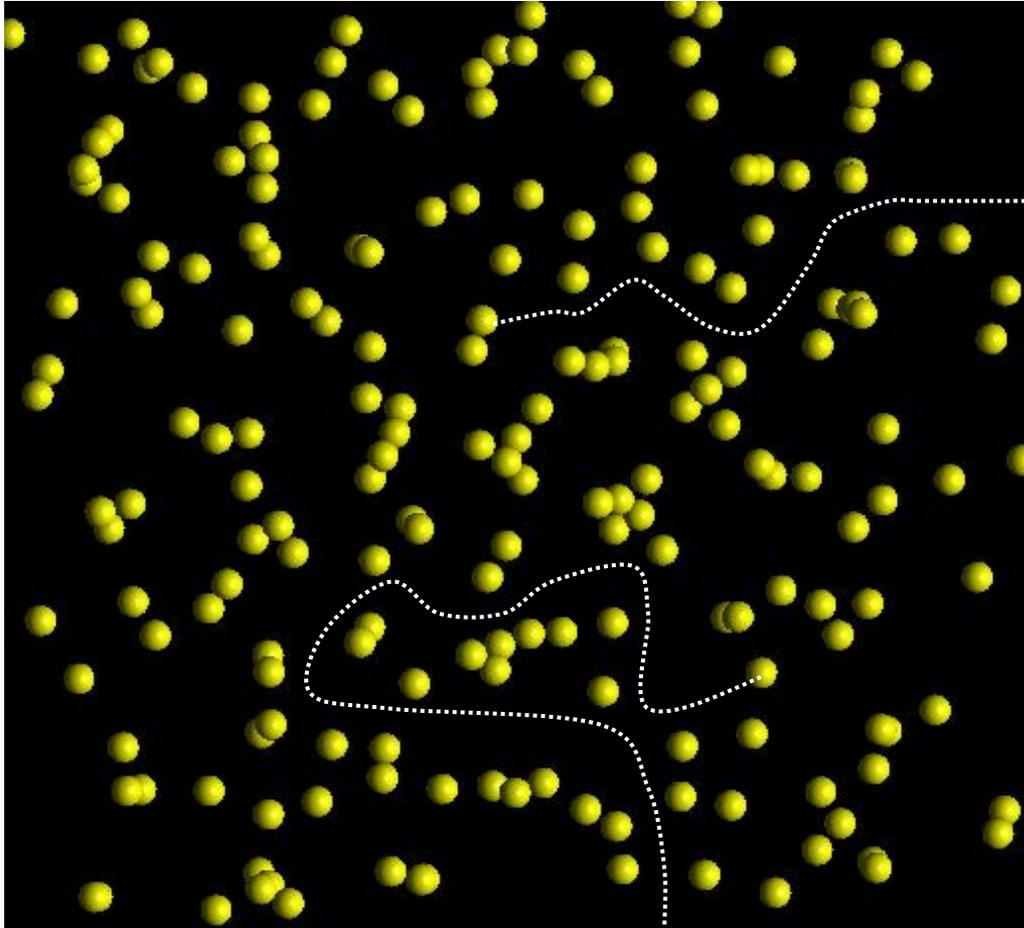
Os efeitos térmicos são desprezados.

Características dos Líquidos

✦ Grande mobilidade

✦ Alta densidade

✦ Não tem periodicidade



Como os efeitos térmicos e intermoleculares **NÃO PODEM SER DESPREZADOS**, os estudos dos líquidos devem se basear em **métodos estatísticos** com grande quantidade de moléculas que descrevem a estrutura do líquido.

Como definir a estrutura de um líquido ?



Mecânica Estatística



Simulação Computacional

Princípios da Mecânica Estatística

As propriedades são médias em trajetórias

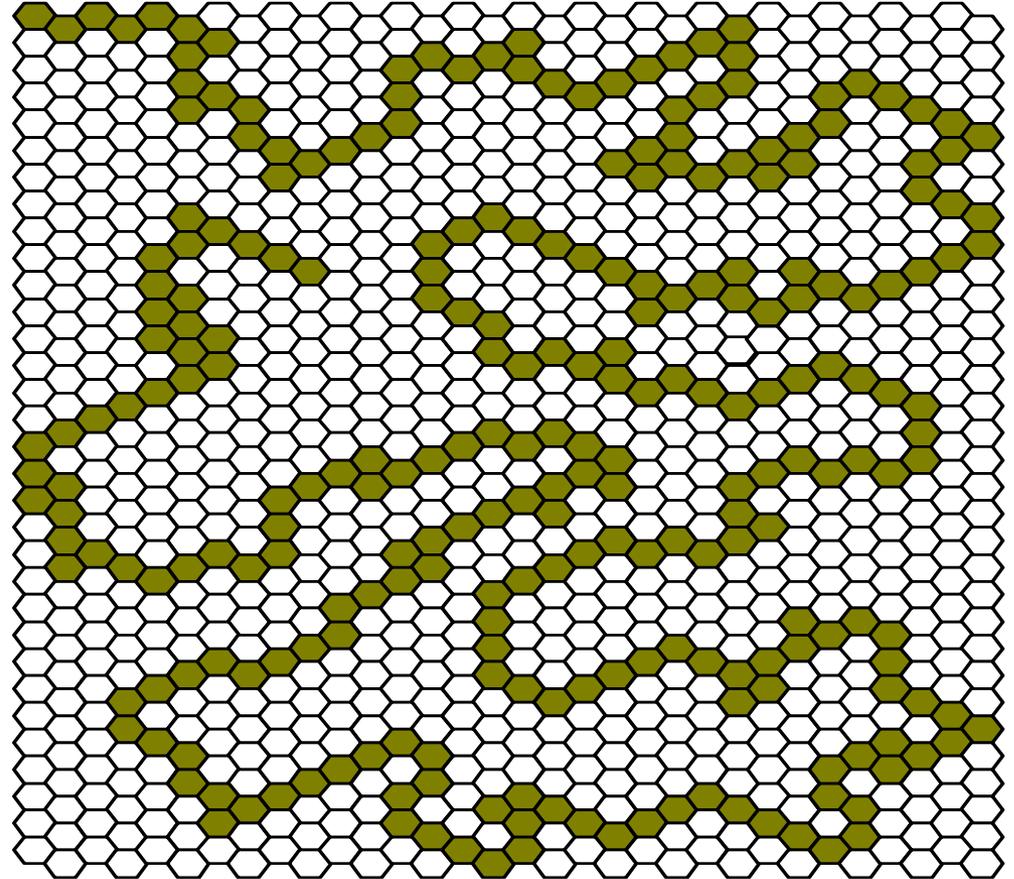
$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U$$

Ilustração do espaço de configurações



Ludwig Boltzmann

Boltzmann (1844-1906)
desenvolveu os
fundamentos da
mecânica estatística
baseado no conceito
atomístico da matéria.



$\diamond = \Gamma = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ coordenadas de todos os átomos

Princípios da Mecânica Estatística

As propriedades são médias em ensemble

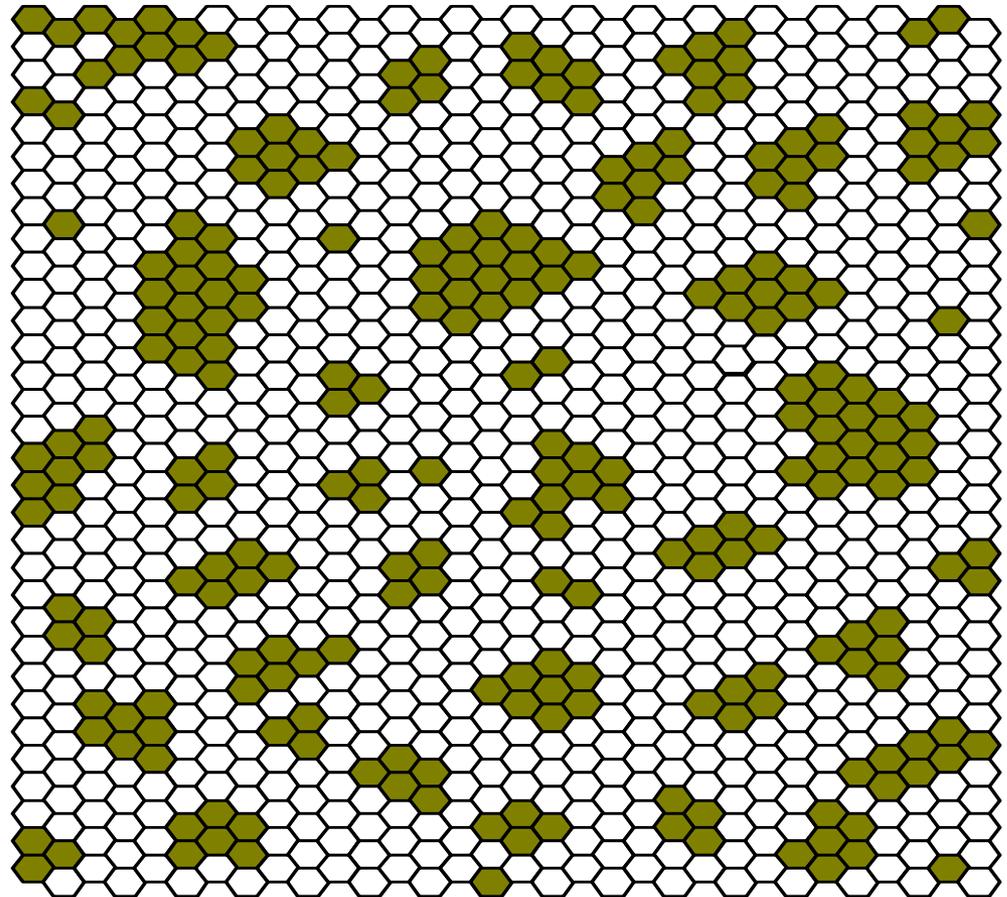


J. William Gibbs

Gibbs (1839-1903) desenvolveu os fundamentos da mecânica estatística baseado no conceito de conjuntos (ensemble).

$$P_{NVT}(U_i) = e^{(-U_i/kT)} / Z$$

Ilustração do espaço de configurações



$\diamond = \Gamma = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ coordenadas de todos os átomos

Técnicas de Simulação

Início nos anos 50

Idéias de Boltzmann →

Dinâmica Molecular

Técnica determinística

Se baseia na solução das equações de movimento para N moléculas interagentes através do potencial $U(r)$.

Idéias de Gibbs →

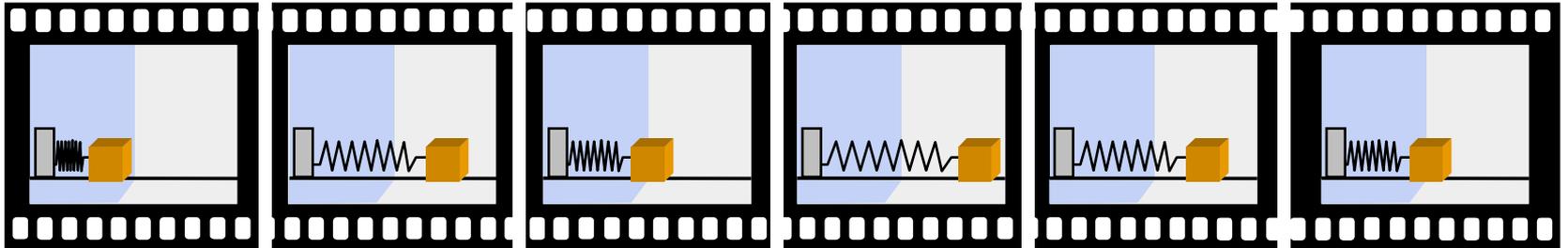
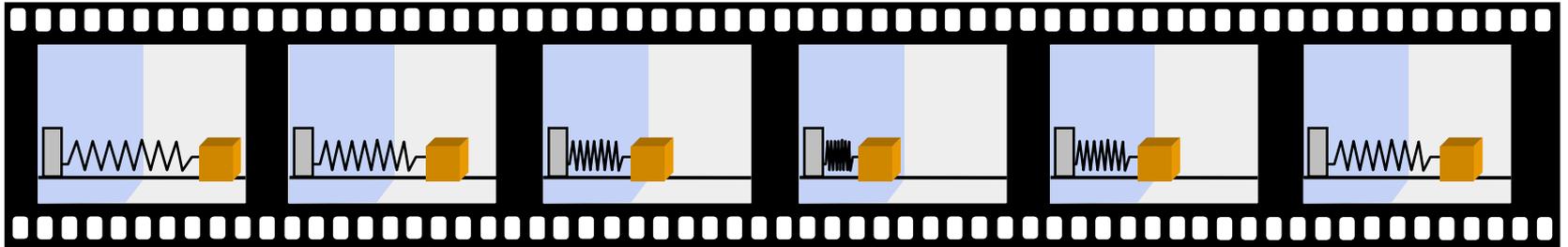
Monte Carlo

Técnica probabilística

Se baseia na distribuição de Boltzmann no equilíbrio termodinâmico para N moléculas interagentes através do potencial $U(r)$.

Ilustração de uma série fotográfica de uma sistema em equilíbrio (massa-mola).

Dinâmica Molecular



Monte Carlo

Acima, as fotos são apresentadas seguindo uma ordem temporal (Dinâmica Molecular).

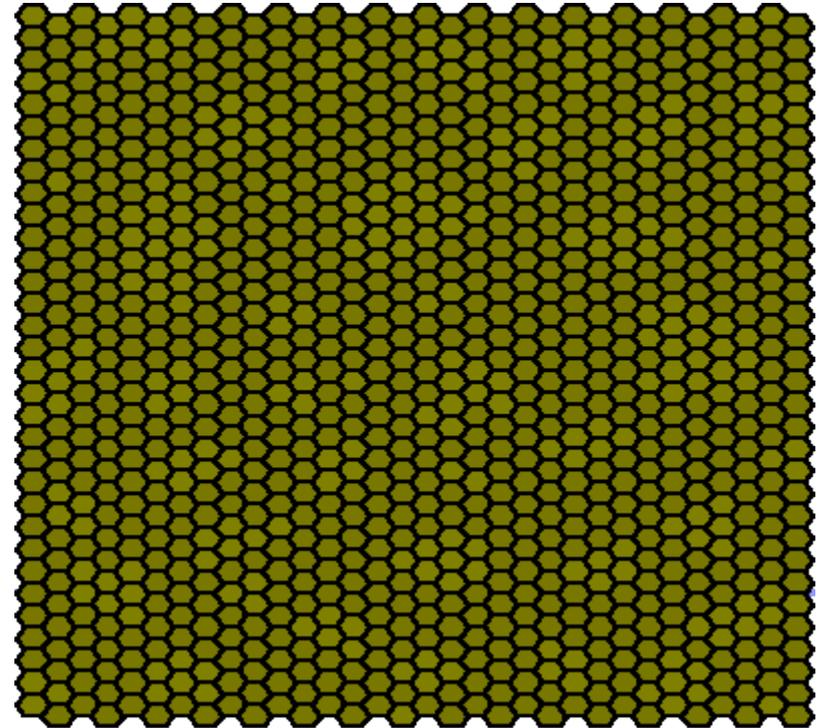
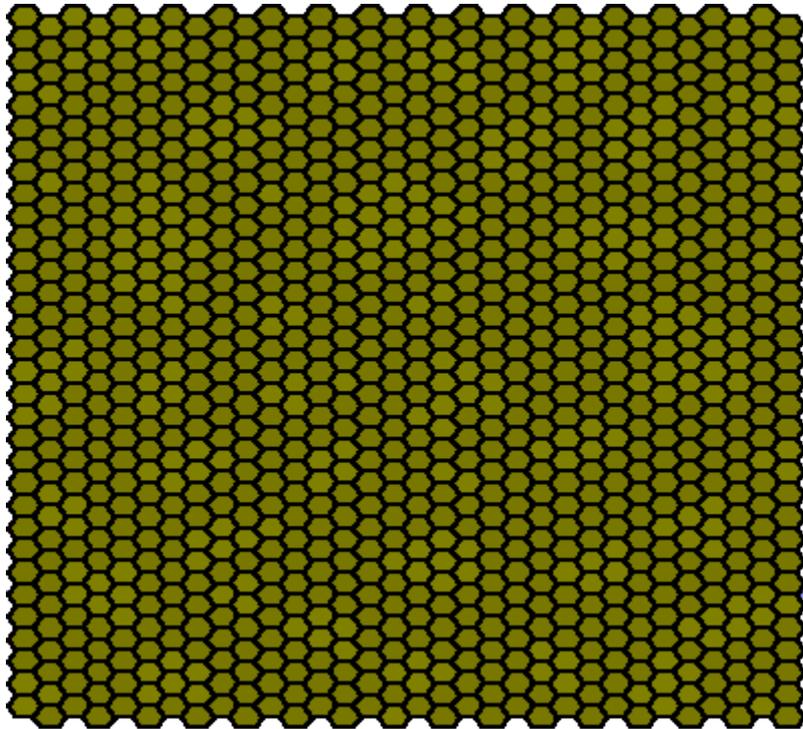
Abaixo, as mesmas fotos são apresentadas seguindo uma ordem aleatória. Neste caso, o conceito de sucessão temporal deixa de existir (Monte Carlo).

Em simulações infinitas todo o espaço de configurações é visitado.

Portanto

Dinâmica Molecular

= Monte Carlo



$$A_{obs.} = \langle A \rangle_{temporal} = \langle A \rangle_{ensemble}$$

Princípio da Ergodicidade

