

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PEDRO SANCHEZ FARINAS

DINÂMICA MOLECULAR NO ESTUDO DO PONTO
DE FUSÃO

SÃO CARLOS - SP

2023

PEDRO SANCHEZ FARINAS

Dinâmica Molecular no Estudo do Ponto de Fusão

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Bacharelado em Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Área de Concentração: Química

Orientador: Prof.Dr.Kalil Bernardino

SÃO CARLOS - SP

2023



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP
13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 15/2023/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

PEDRO SANCHEZ FARINAS

**DINÂMICA MOLECULAR NO ESTUDO DO PONTO
DE FUSÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos

São Carlos, 23 de agosto de 2023

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Kalil Bernardino
Membro da Banca 1	Profa. Dra. Ana Paula de Lima Batista
Membro da Banca 2	Prof. Dr. André Farias de Moura

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.036398/2023-55

SEI nº 1212076

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao professor Kalil Bernardino por me orientar na escrita deste trabalho, e por compartilhar diversos conhecimentos em áreas que normalmente não são abordadas no curso de graduação, enriquecendo assim minha experiência no curso e ajudando na minha formação como cientista. Agradeço também ao professor Ivo Teixeira, por me introduzir ao meio acadêmico e ter me orientado durante a iniciação científica, que foi um período de muito aprendizado.

Agradeço aos meus pais por sempre me apoiarem, e me aconselharem durante esta jornada da graduação.

RESUMO

O fenômeno de transições de fases é por si um fenômeno extremamente intrigante, e é objeto central de investigação em diversas áreas da ciência. A fusão é uma transição de fases de primeira ordem que está presente em diversas situações da vida cotidiana, e seu estudo possui inúmeras aplicações, tanto industriais (na indústria do petróleo, por exemplo, para evitar a cristalização de seus componentes durante os processos de extração e transporte) quanto cotidianas (como evitar a formação de gelo no asfalto) e ambientais (estudo do derretimento das calotas polares). Em particular, é de interesse na química o estudo do ponto de fusão de cristais cujos constituintes são compostos orgânicos (cristais moleculares), uma vez que estes cristais podem ser manipulados para aplicação em sínteses orgânicas ou outras aplicações laboratoriais, e por isso este trabalho traz uma revisão em diversos conceitos envolvidos no estudo do ponto de fusão de cristais moleculares, com foco em cristais formados por hidrocarbonetos de cadeias não muito longas. O objetivo é explicitar a importância dos estudos computacionais sobre o tema, correlacionando com estudos experimentais e trazendo algumas dificuldades e resultados, com ênfase no efeito par-ímpar e suas origens microscópicas, que são de difícil investigação experimental, e no método de dinâmica molecular para simulações da fusão de cristais moleculares. No Capítulo 1 são discutidos aspectos gerais de transições de fases, no Capítulo 2 são apresentados os objetivos do trabalho e no Capítulo 3 a discussão é aprofundada para transições sólido → líquido (fusão), com ênfase em como essa transição ocorre em compostos orgânicos e revisando o efeito par-ímpar. No Capítulo 4, é feita uma revisão dos fundamentos do método de simulação de dinâmica molecular, e no Capítulo 5 é discutida a aplicação da dinâmica molecular no estudo do ponto de fusão de cristais moleculares, ressaltando algumas técnicas usadas para aprimoramento do método e alguns resultados da literatura.

ABSTRACT

The phenomenon of phase transitions is by itself an extremely intriguing phenomenon, and is a central object of investigation in several areas of science. Melting is a first-order phase transition that is present in many situations, and its study has numerous applications in industry (in the oil industry, for example, to avoid the crystallization of its components during extraction and transport processes), in everyday life (as to avoid ice formation on asphalt) and environmental (study of melting polar ice caps fields). In particular, it is of interest in chemistry to study the melting point of crystals whose constituents are organic compounds (molecular crystals), since these crystals can be manipulated for application in organic syntheses and other laboratory applications. This work brings a review of several concepts involved in the study of the melting point of molecular crystals, focusing on crystals formed by hydrocarbons with not very long chains. The objective is to explain the importance of computational studies on the subject, correlating with experimental studies and bringing some difficulties and results, with emphasis on the even-odd effect and its microscopic origins, which are difficult to investigate experimentally, and on the molecular dynamics method to simulations of the fusion of molecular crystals. In Chapter 1, general aspects of phase transitions are discussed, in Chapter 2 the objectives of this work are presented and in Chapter 3 the discussion is focused in solid \rightarrow liquid phase transition (melting), with emphasis on how this transition occurs in organic compounds and reviewing the even-odd effect. In the Chapter 4, a review of fundamental aspects of molecular dynamics simulations is made, and in Chapter 5, the application of molecular dynamics in the study of the melting point of molecular crystals is discussed, highlighting some techniques applied to improve the method and some results from the literature.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de fases da água, mostrando as diferentes fases sólidas com números romanos	11
Figura 2 – Energia Livre de Gibbs molar em função da temperatura para o estado líquido, um estado cristalino com alta entalpia e um estado cristalino com baixa entalpia.	16
Figura 3 – Energia Livre de Gibbs molar em função da temperatura para o estado líquido, um estado cristalino com alta entropia e um estado cristalino com baixa entropia.	16
Figura 4 – Diagrama de fases genérico pressão vs composição de um sistema binário líquido-vapor, mostrando o número de fases em cada região.	17
Figura 5 – Diagrama de fases temperatura <i>vs</i> composição de um sistema binário sólido-líquido, para uma pressão fixa.	18
Figura 6 – Lado esquerdo: elementos de simetria do <i>trans</i> -1,2-dicloroetano. Lado direito: elementos de simetria do <i>cis</i> -1,2-dicloroetano.	20
Figura 7 – Tendência na temperatura de fusão de <i>n</i> -alcanos e da densidade em função do número de carbonos <i>n</i> (C).	21
Figura 8 – Esquema planar do empacotamento de hidrocarbonetos com número par (esquerda) e ímpar (direita) de carbonos. A descrição de cada uma das etapas mostradas é feita no texto.	22
Figura 9 – (a) temperatura de fusão de dióis (bolas) e diaminas (quadrados) em função do número de carbonos na cadeia; (b) temperatura de fusão de diamidas (quadrados), diácidos carboxílicos (bolas) e alcanos (triângulos) em função do número de carbonos na cadeia.	23
Figura 10 – Fluxograma do funcionamento do algoritmo <i>Velocity Verlet</i>	25
Figura 11 – Ilustração das condições de contorno periódicas: a caixa com contorno vermelho é replicada em todas as direções do sistema, de modo que a partícula amarela (A) passa a ter comportamento análogo ao de <i>bulk</i> , enxergando as partículas azul (C) e verde (D).	27
Figura 12 – Ilustração dos graus de liberdade envolvidos em cada um dos termos do potencial intramolecular	28
Figura 13 – Potencial Lennard-Jones em função da distância de separação entre dois átomos	29
Figura 14 – Dependência típica da temperatura de fusão com o número de vacâncias na estrutura cristalina - a região de platô está aproximadamente entre 6% e 10% vacâncias	32

Figura 15 – Sistema genérico sólido-líquido gerado nas simulações de coexistência (líquido à esquerda e sólido à direita). A interface sólido-líquido ocorre na junção entre as duas fases.	32
Figura 16 – Rampa de aquecimento usada na simulação para determinar o ponto de fusão no trabalho de Tsuchiya e colaboradores (TSUCHIYA; HASEGAWA; IWATSUBO, 2001).	35
Figura 17 – Variação na distribuição radial conforme a temperatura se aproxima da fusão: em 270 K ocorre o desaparecimento dos picos para $r > 10$, caracterizando o estado líquido.	35
Figura 18 – Efeito par-ímpar simulado por Dhiman e colaboradores (DHIMAN et al., 2022).	37
Figura 19 – Esquema da conexão entre os estados sólido e líquido por 4 etapas do método PSCP.	38
Figura 20 – Molécula [C10] com os átomos nomeados (a mesma nomenclatura foi usada para [C2], sendo que a diferença é que esta molécula termina em C2, e o átomo de C3 seria apenas um hidrogênio).	39
Figura 21 – Distribuições radiais de [C2] e [C10] - as linhas tracejadas são referentes à fase líquida e as linhas inteiras à fase sólida, as linhas pretas são moléculas sem restrição e as linhas vermelhas com restrição no diedro CR2-N1-C1-C2.	40
Figura 22 – Gráfico da esquerda: comportamento da temperatura de fusão com a restrição dos diferentes ângulos diedros da molécula [C10]. Gráfico da direita: fração de diedros na conformação <i>gauche</i> em diferentes temperaturas para o cristal de moléculas [C10] sem restrições sobre os ângulos.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ponto de fusão em alguns isômeros estruturais	19
Tabela 2 – Pontos de fusão calculados para os n-alcenos estudados por Tsuchiya e colaboradores em comparação com resultados experimentais	34
Tabela 3 – Pontos de fusão calculados para os n-alcenos estudados por Dhiman e colaboradores em comparação com resultados experimentais	36
Tabela 4 – Pontos de fusão e variações de entalpia e entropia calculados para [C2] e [C10] com e sem restrição do diedro CR2-N1-C1-C2 com dados experimentais entre parênteses.	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	14
3	TRANSIÇÕES DE FASES	15
3.1	Ponto de Fusão	15
3.2	Sistemas com Múltiplos Componentes	17
3.3	Ponto de Fusão em Compostos Orgânicos	19
4	SIMULAÇÕES	24
4.1	Introdução ao Método de Dinâmica Molecular	24
4.2	Condições de Contorno Periódicas	26
4.3	Modelagem Molecular	28
5	DINÂMICA MOLECULAR E O PONTO DE FUSÃO	31
5.1	Usando Dinâmica Molecular no Estudo do Ponto de Fusão	31
5.2	Ponto de Fusão em Cristais Moleculares	33
5.2.1	n-Alcanos lineares e o efeito par-ímpar	33
5.2.2	Efeitos da flexibilidade no ponto de fusão	37
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Transições de fases são fenômenos que estão presentes nos mais diversos campos tecnológicos, e estão relacionados à existência de diversas fases da matéria. O exemplo mais característico e provavelmente mais presente na vida cotidiana são as transições de fase da água, que pode virar gelo em temperaturas baixas, entrar em ebulição quando fervida e até mesmo evaporar sob condições diversas de temperatura e pressão - essa capacidade de navegar entre as fases, a depender de certos parâmetros externos, é uma das bases da vida na terra como conhecemos. Além deste exemplo, as transições de fases estão presentes em processos de extremo interesse econômico, como a destilação dos diferentes componentes do petróleo, a fundição de metais e ligas metálicas, as transições entre as fases paramagnética e ferromagnética em um material magnético, entre outros (BINNEY et al., 1992).

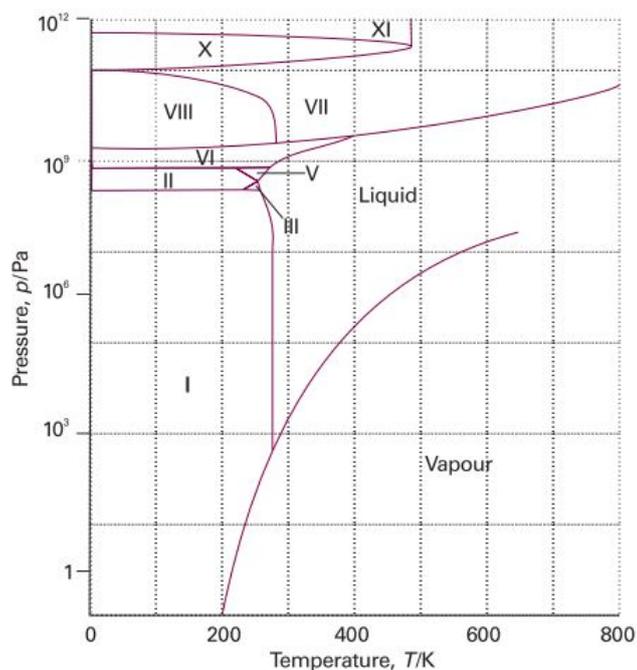
As diferentes fases de uma substância podem ser classificadas como formas da matéria que são uniformes quanto à composição química e estado físico (ATKINS; DE PAULA, 2014). Em geral, as transições de fase manifestam-se em sistemas de muitos corpos, e são descritas por parâmetros macroscópicos do sistema, como número de mols (N), temperatura (T) e pressão (p). Desta forma, este fenômeno é estudado no limite termodinâmico da mecânica estatística, e as propriedades do sistema de interesse são descritas por um potencial termodinâmico (que também pode ser chamado de uma energia livre), como o potencial de Gibbs $G(T, p, N)$. Este potencial é uma função dos parâmetros do sistema, que podem ser denotados por K_1, K_2, \dots, K_N (para um sistema cujos parâmetros são temperatura, pressão e número de mols, $K_1 = T, K_2 = p, K_3 = N$), de modo que, uma definição mais formal de uma fase é como uma região do espaço termodinâmico em que o potencial é uma função analítica destes parâmetros (GOLDENFELD, 2018). Uma transição de fases ocorre quando o sistema passa de uma região de analiticidade do espaço termodinâmico para outra, atravessando uma fronteira chamada fronteira de fase. A fronteira de fase pode ser um ponto, uma reta, um plano ou um hiperplano, dependendo da dimensão do espaço termodinâmico do sistema, e nessa região o potencial é não-analítico. As transições de fase podem ser colocadas em duas grandes classes, de acordo com o modo que a não-analiticidade ocorre:

- Transições de fase de primeira ordem: são transições em que a primeira derivada do potencial termodinâmico $\partial G / \partial K_i$ é descontínua sobre a fronteira de fases (pode ser com relação a um ou mais parâmetros).
- Transições de fase contínuas (ou de segunda ordem): São transições de fase em que todas $\partial G / \partial K_i$ são contínuas sobre a fronteira de fase.

Essa classificação recebe o nome de classificação de Ehrenfest (GOLDENFELD, 2018). Para maioria de sistemas macroscópicos que não estão sujeitos a um campo externo e formados por um único componente, a energia livre de Gibbs é uma função de (T, p, N) e a derivada com relação à temperatura fornece a entropia S . Logo, para transições de primeira ordem causadas por flutuações térmicas, a entropia é descontínua, e o calor necessário para o sistema atravessar a fronteira de fases é proporcional à variação de entropia entre as fases $\Delta_{\text{trs}}S$. A quantidade de calor necessária para realizar a transição *sólido* \rightarrow *líquido*, por exemplo, recebe o nome de calor latente de fusão ℓ (CALLEN, 1998).

Em geral, as diferentes fases de um sistema são representadas por um diagrama de fases. Para um sistema formado por um único constituinte, a especificação de dois dos parâmetros do sistema é suficiente para descrever seu estado, e, comumente, estes parâmetros são a pressão e a temperatura (LEVINE et al., 2009). A Figura 1 mostra o diagrama de fases da água, que é um gráfico de p vs T , destacando a existência de diversas fases sólidas: no diagrama de fases, as curvas representam as fronteiras de fase, e as diferentes regiões são as fases do sistema. Para uma dada pressão, a temperatura em que a transição ocorre é denominada temperatura de transição T_{trans} .

Figura 1 – Diagrama de fases da água, mostrando as diferentes fases sólidas com números romanos



Fonte: Adaptado de (ATKINS; DE PAULA, 2014)

Um sistema termodinâmico pode possuir um número da ordem de 10^{24} partículas (átomos, íons ou moléculas), ou até mais do que isso. Tais sistemas oferecem um grau de complexidade muito alto, de modo que uma descrição teórica pode ser muito trabalhosa, mesmo com o uso de teorias sofisticadas (HAILE et al., 1993). Em sistemas termodinâmicos,

o estado de equilíbrio é completamente especificado pela equação fundamental do potencial termodinâmico (CALLEN, 1998) mas, frequentemente, uma forma analítica para essa função é inacessível, e para obter informações sobre o estado são analisadas as respostas a perturbações externas. Como exemplo, é possível estudar a dependência da pressão com a temperatura analisando como um destes parâmetros é afetado quando o outro varia. A análise experimental de como o sistema responde a estímulos externos pode ser complexa, ou até impossível: por exemplo, o estudo da influência dos ângulos diedros na transição de fase *sólido* \rightarrow *líquido* de um líquido iônico é experimentalmente inviável, uma vez que, para restringir um dos ângulos da molécula e analisar a resposta do sistema, seria necessário a introdução de algum grupo funcional que impossibilitasse a rotação em torno da ligação desejada. A introdução deste grupo perturbaria não só o ângulo diedro, mas diversos outros parâmetros, introduzindo uma nova complexidade ao sistema e alterando o seu estado de equilíbrio. É possível contornar este problema através de simulações computacionais, nas quais o parâmetro do ângulo diedro pode ser alterado sem modificar a estrutura da molécula, permitindo análise direta de sua resposta (BERNARDINO et al., 2020).

Outro exemplo em que o efeito da flexibilidade é muito difícil de ser estudado experimentalmente é dado no trabalho de de Moura e Freitas (DE MOURA; FREITAS, 2004), no qual são feitas simulações de uma micela de octanoato de sódio em solução aquosa em duas condições diferentes: sem restrições sobre a geometria das moléculas de octanoato de sódio (sistema flexível), e impondo restrições sobre as vibrações das ligações e deformações angulares da molécula (sistema parcialmente rígido). Do ponto de vista experimental, tornar as ligações químicas de uma molécula rígidas, sem modificar consideravelmente outras propriedades do sistema, é algo impossível, e, portanto, a determinação da influência das vibrações moleculares e das deformações angulares nas quantidades termodinâmicas do sistema é experimentalmente inviável. Entretanto, por meio de simulações computacionais de dinâmica molecular, os pesquisadores conseguiram estimar a influência desses graus de liberdade em quantidades como a densidade do sistema e a densidade radial de íons de sódio em torno do centro de massas das micelas formadas pelos ânions de octanoato, além de determinarem suas contribuições para a estabilidade da micela (no sistema flexível, o modelo tinha apenas um monômero dissociado da micela após 10 ns de simulação, mas no sistema parcialmente rígido, o modelo apresentou 5 monômeros dissociados após o mesmo tempo de simulação, mostrando que a micela do sistema flexível é relativamente mais estável).

Uma maneira bastante direta de observar os efeitos na escala atômica de uma transição de fases *sólido* \leftrightarrow *líquido* é através de simulações computacionais usando o método de dinâmica molecular (ZHANG; MAGINN, 2012). Este método consiste basicamente em resolver numericamente as equações clássicas de movimento de cada componente do sistema, sujeitos a um potencial de interação adequado. Os valores médios são então obtidos utilizando a conexão usual entre evolução temporal e representação por *ensembles*

(pela hipótese ergódica) (BINNEY et al., 1992). O método será mais bem explicado no decorrer deste trabalho, em específico no Capítulo 4. No Capítulo 5, será discutida a aplicação do método para estudo do ponto de fusão (seção 5.1) e alguns exemplos serão analisados (seção 5.2).

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo revisar conceitos relacionados a transições de fases *sólido* \longleftrightarrow *líquido* em sistemas orgânicos simples e a aplicação de simulações de dinâmica molecular para compreender as modificações a nível molecular que precedem essas transições de fase.

- As seções 3.1 e 3.2 do Capítulo 3 tem por objetivo introduzir os principais fundamentos envolvidos no estudo do ponto de fusão de um material, como o efeito do balanço entre entropia e entalpia na temperatura de fusão para sistemas de um único componente, e a regra de fases de Gibbs para sistemas com múltiplos componentes. A seção 3.3 aprofunda a discussão para cristais formados por compostos orgânicos, e tem como objetivo trazer alguns resultados gerais a respeito do ponto de fusão desses compostos e introduzir o efeito par-ímpar.
- O Capítulo 4 tem como objetivo introduzir os conceitos fundamentais relacionados a simulações de dinâmica molecular. Na seção 4.1, são apresentados os conceitos básicos por trás do método, como as equações envolvidas, o algoritmo mais empregado para resolvê-las, e a conexão com as quantidades termodinâmicas. Na seção 4.2 é feita uma breve discussão sobre as condições periódicas de contorno, com objetivo de esclarecer o motivo destas condições serem amplamente empregadas. Na seção 4.3, a forma funcional de um potencial amplamente utilizado na modelagem de sistemas moleculares é apresentada e seus termos são discutidos um a um.
- O objetivo do Capítulo 5 é revisar como o método de simulação de dinâmica molecular pode ser utilizado no estudo do ponto de fusão de cristais moleculares. A seção 5.1 traz um problema muito comum envolvido na determinação do ponto de fusão pelo método de dinâmica molecular, e discute formas de contorná-lo. A seção 5.2 possui duas subseções: na subseção 5.2.1 é feita uma revisão sobre dois trabalhos, um no qual as temperaturas de fusão de alguns cristais moleculares formados por alcanos de cadeias lineares foram determinadas por simulações de dinâmica molecular, e outro no qual o efeito par-ímpar foi observado por este mesmo método de simulação. Na subseção 5.2.2, é feita a revisão de um trabalho em que a influência dos ângulos diedros para a temperatura de fusão de líquidos iônicos foi determinada utilizando simulações de dinâmica molecular.

3 TRANSIÇÕES DE FASES

3.1 Ponto de Fusão

A transição de fases do estado sólido para o estado líquido de um material recebe o nome de fusão, e é uma transição de primeira ordem (CALLEN, 1998). Por ser uma transição de primeira ordem, temos um calor latente associado, que é dado pela expressão 3.1:

$$\ell = T_{\text{fus}}(s_{\text{líquido}} - s_{\text{sólido}}) = T_{\text{fus}}\Delta_{\text{fus}}s \quad (3.1)$$

onde T_{fus} é a temperatura de fusão e s é a entropia molar de cada fase. A temperatura de fusão é definida, para uma dada pressão, como a temperatura de coexistência entre a fase sólida e a fase líquida do sistema, e mantém-se aproximadamente constante durante a transição. Como a temperatura de fusão é definida para uma pressão fixa, então vale a relação 3.2 entre a variação da entropia molar e a variação da entalpia molar $h = H/N$ (ATKINS; DE PAULA, 2014).

$$\Delta_{\text{fus}}s = \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{T_{\text{fus}}} \implies T_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{\Delta_{\text{fus}}s} \quad (3.2)$$

A forma da equação 3.2 com T_{fus} isolada, permite analisar como a temperatura de fusão varia com a entalpia e a entropia. Essa temperatura é inversamente proporcional à variação de entropia e diretamente proporcional à variação de entalpia, e portanto, maiores temperaturas de fusão estão associadas a sólidos com menores entalpias e maiores entropias. Quanto menor a entalpia de uma configuração sólida, maior a energia necessária para fazer o sólido mudar de configuração, o que significa que seus constituintes estão mais fortemente ligados e melhor empacotados, de modo que a equação 3.2 reproduz o comportamento esperado para temperatura de fusão em relação à entalpia. Em relação à entropia, esta equação também reproduz o comportamento esperado, uma vez que podemos associar menores entropias à estados mais organizados, no caso, sólidos mais cristalinos (BROWN; BROWN, 2000).

O equilíbrio entre duas fases é atingido quando a energia livre de Gibbs molar do sistema μ é minimizada (LEVINE et al., 2009). Para transição sólido \rightarrow líquido, essa condição lê:

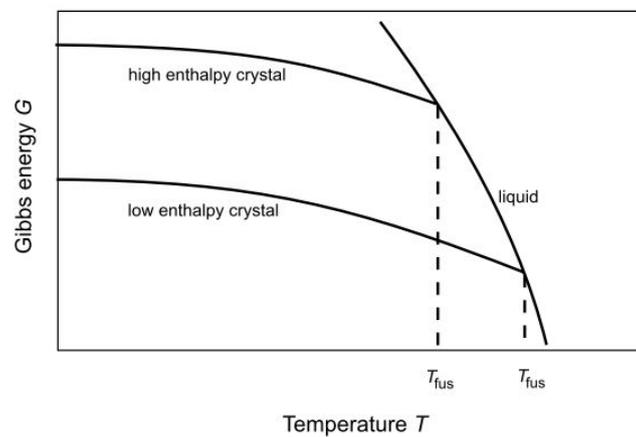
$$\mu_{\text{líquido}} - \mu_{\text{sólido}} = 0 = \Delta_{\text{fus}}h - T_{\text{fus}}\Delta_{\text{fus}}s \quad (3.3)$$

que reproduz a equação 3.2. De modo geral,

$$d\mu = dh - Tds = -sdT + vdp \implies \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -s \quad (3.4)$$

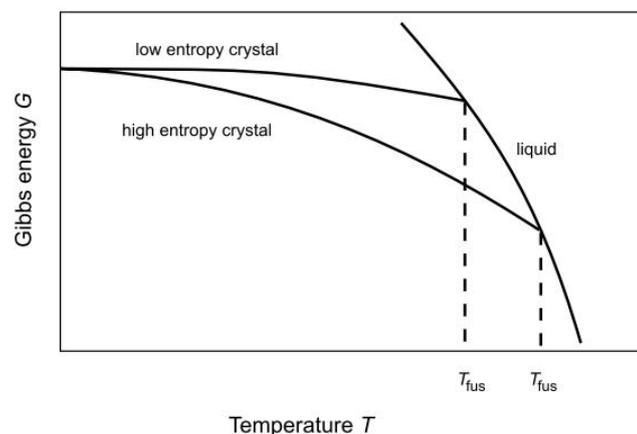
onde v é o volume molar ($v = V/N$). Como s é sempre positivo, então a curva de μ em função da temperatura será concava para baixo. O comportamento de μ quando $T \rightarrow 0$ é dado pela terceira lei da termodinâmica ($s \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0 \implies \mu$ para cada fase se aproxima de um valor constante em temperaturas muito baixas) e, para temperaturas altas, a derivada do potencial torna-se mais e mais negativa. A transição de fases ocorre quando as curvas da energia livre de Gibbs molar referentes aos estado sólido e líquido se cruzam, de modo que a Figura 2 mostra a dependência de T_{fus} com a entalpia previamente discutida (maior T_{fus} para menor h_{crystal}), e a Figura 3 mostra a dependência de T_{fus} com a entropia (maior T_{fus} para maior s_{crystal}) (BROWN; BROWN, 2000).

Figura 2 – Energia Livre de Gibbs molar em função da temperatura para o estado líquido, um estado cristalino com alta entalpia e um estado cristalino com baixa entalpia.



Fonte: Adaptado de (BROWN; BROWN, 2000)

Figura 3 – Energia Livre de Gibbs molar em função da temperatura para o estado líquido, um estado cristalino com alta entropia e um estado cristalino com baixa entropia.



Fonte: Adaptado de (BROWN; BROWN, 2000)

O ponto de fusão de uma substância (ou um material) é uma propriedade física intrínseca, e varia na presença de impurezas. Desta forma, a medida da temperatura de

fusão (na realidade, a faixa de temperatura de fusão) é uma importante e simples técnica de caracterização. Em geral, as impurezas tendem a diminuir a temperatura de fusão, o que tem grande importância para diversas aplicações práticas, como evitar a formação de gelo no asfalto (RUBIN et al., 2010). A diminuição da temperatura de fusão pode ser racionalizada pela equação 3.2, uma vez que, na maior parte dos casos, as impurezas causam defeitos na rede cristalina que diminuem a força entre as ligações dos constituintes do cristal, aumentando a entalpia da fase sólida com relação à fase líquida.

3.2 Sistemas com Múltiplos Componentes

A energia livre de Gibbs molar de um sistema com múltiplos componentes pode ser escrita na forma:

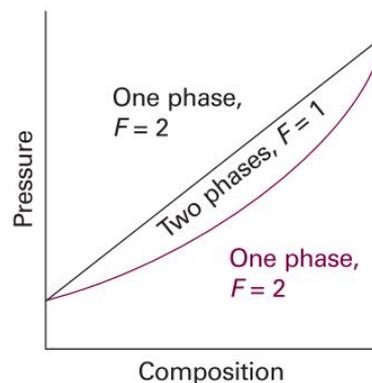
$$\frac{G}{N} = \sum_j \mu_j x_j \quad (3.5)$$

onde $N = \sum_j N_j$ é o número total de mols no sistema e

$$x_j = \frac{N_j}{N} \quad (3.6)$$

é chamada fração molar do j-ésimo componente.

Figura 4 – Diagrama de fases genérico pressão vs composição de um sistema binário líquido-vapor, mostrando o número de fases em cada região.



Fonte: Adaptado de (ATKINS; DE PAULA, 2014)

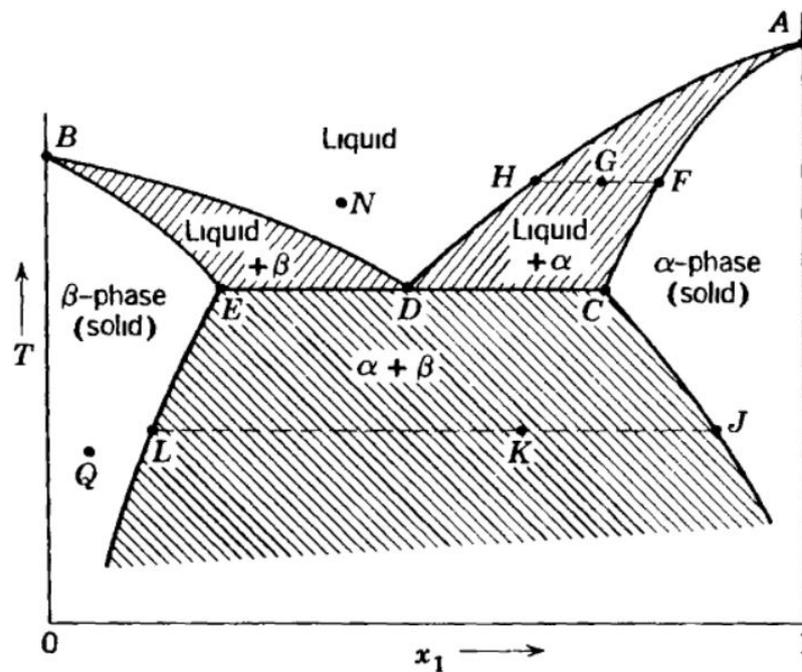
Para construir o diagrama de fases líquido-sólido de um sistema com múltiplos componentes é necessário determinar o número de graus de liberdade termodinâmicos que descrevem o sistema. Estes graus de liberdade são parâmetros intensivos capazes de variações independentes, e são determinados pela regra de fases de Gibbs:

$$F = C - P + 2 \quad (3.7)$$

nesta equação, F é o número de graus de liberdade termodinâmicos, C é o número de componentes e P é o número de fases em equilíbrio (CALLEN, 1998). Para um sistema

binário, $C = 2$ e a fórmula fica $F = 4 - P$. Logo, regiões do diagrama de fases com uma única fase tem $F = 3$ e um diagrama tridimensional seria necessário para especificar o estado do sistema. Para simplificar, é comum fixar um dos parâmetros (normalmente a temperatura ou a pressão) e representar as fases em um diagrama bidimensional. Esta manobra gera uma região no diagrama com mistura de fases, mostrada para o equilíbrio líquido \longleftrightarrow vapor na Figura 4. Nessa região, $P = 2 \implies F = 2$, e quando fixamos um dos parâmetros, $F \rightarrow 1$, ou seja, a especificação de p e T determina completamente a composição.

Figura 5 – Diagrama de fases temperatura *vs* composição de um sistema binário sólido-líquido, para uma pressão fixa.



Fonte: Adaptado de (CALLEN, 1998)

Um diagrama típico de um sistema binário sólido-líquido é mostrado na Figura 5. As regiões não sombreadas são as regiões de uma única fase ($P = 1$), e as regiões sombreadas contém mais de uma fase misturadas. As fases deste diagrama são: uma fase líquida miscível (ponto N), duas fases sólidas α e β imiscíveis. No ponto G temos uma mistura das fases líquida e sólida- α , e no ponto K temos uma mistura entre as fases sólidas α e β - em ambos os casos, $P = 2$. Um ponto de bastante interesse neste diagrama é o ponto D, onde ocorre a mistura das 3 fases do sistema - este ponto é chamado ponto eutético. O ponto eutético corresponde à composição com menor temperatura de fusão associada: um líquido com composição eutética solidifica de forma homogênea e em uma temperatura única, enquanto um líquido que está em equilíbrio com o sólido, digamos no ponto G, vai ter depositado mais sólido- α do que sólido- β . De forma geral, soluções que começam a solidificar à esquerda do ponto D vão depositar mais sólido- β durante o

intervalo de temperaturas de solidificação e soluções que começam a solidificar à direita do ponto D vão depositar mais sólido- α , e apenas no ponto eutético D a solução vai solidificar em uma temperatura bem definida e de forma homogênea (ATKINS; DE PAULA, 2014; CALLEN, 1998). Uma das principais aplicações do conhecimento do ponto eutético é na fundição de ligas metálicas, nas quais deseja-se obter uma composição específica e homogênea dos metais misturados (CALLEN, 1998).

3.3 Ponto de Fusão em Compostos Orgânicos

Os compostos orgânicos podem ser agrupados em diferentes funções orgânicas (alcanos, alcenos, álcoois, etc.), sendo as propriedades de cada uma delas muito diferentes. Em geral, para compostos orgânicos de uma mesma função, o ponto de fusão aumenta com o aumento da massa molar e, para funções diferentes, o ponto de fusão é maior em compostos mais polares, que apresentam interações intermoleculares mais fortes (o ponto de fusão do dodecano, por exemplo, é $-9,55\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto o ponto de fusão do ácido dodecanóico, que faz ligações de hidrogênio, é de $43,82\text{ }^{\circ}\text{C}$ (HAYNES, 2014)). O ponto de fusão de compostos orgânicos está relacionado com a simetria das moléculas pela regra de Carnelley, que diz que moléculas com alta simetria tem pontos de fusão maiores do que moléculas com baixa simetria (BROWN; BROWN, 2000). Essa regra foi determinada empiricamente por Thomas Carnelley em 1882 (CARNELLEY, 1882) e é mais facilmente observada em isômeros estruturais, uma vez que os efeitos de aumento de massa molar e alterações de grupos funcionais não estão presentes - alguns exemplos são mostrados na Tabela 1.

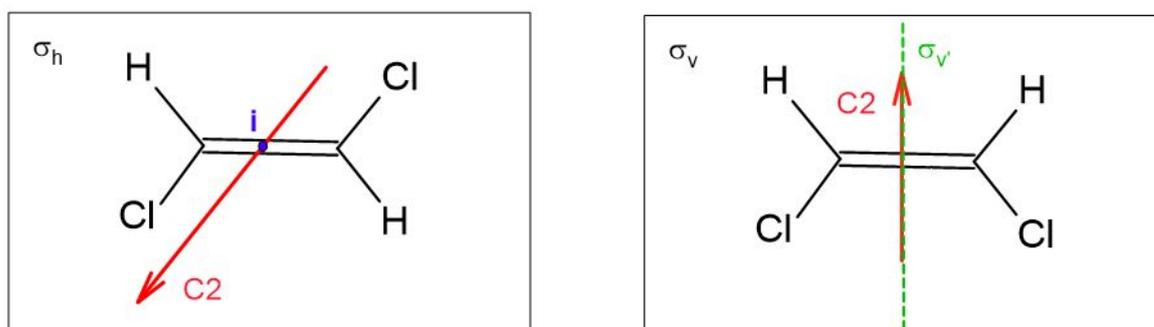
Tabela 1 – Ponto de fusão em alguns isômeros estruturais

Formula	isômero	Ponto de fusão (K)	isômero	Ponto de fusão (K)
C_5H_{12}	pentano	143,5	metilbutano	113,3
C_8H_{18}	octano	216,4	3-metilheptano	152,7
C_3H_7OH	1-propanol	147,1	2-propanol	183,7
$C_2H_4Cl_2$	1,1-dicloroetano	176,2	1,2-dicloroetano	237,7

Fonte: Adaptado de (BROWN; BROWN, 2000)

A medição do quão simétrica uma molécula é em relação a um isômero pode ser bastante complicada, uma vez que isômeros podem pertencer a grupos de simetria totalmente diferentes, contendo elementos distintos (o *trans*-1,2-dicloroetano, por exemplo, pertence ao grupo de simetria C_{2h} e o *cis*-1,2-dicloroetano pertence ao grupo C_{2v} - ambos grupos possuem 4 elementos de simetria, e a diferença entre eles é que o C_{2h} possui um centro de inversão e um plano de simetria, enquanto o C_{2v} possui dois planos de simetria (Figura 6) - neste caso, é difícil avaliar qual isômero será mais simétrico)(BROWN; BROWN, 2000).

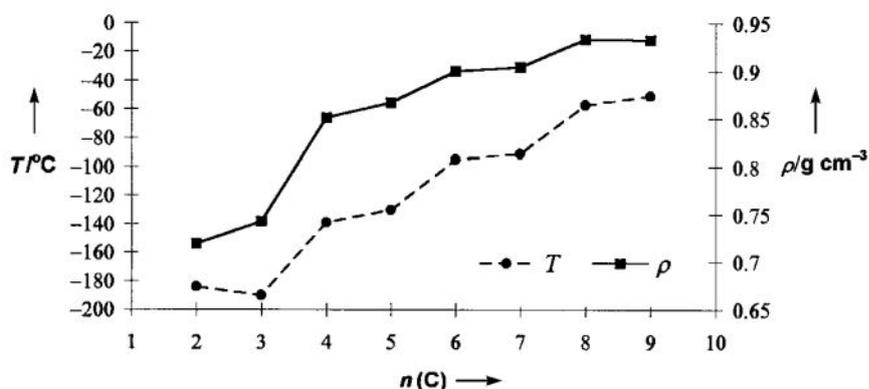
Figura 6 – Lado esquerdo: elementos de simetria do *trans*-1,2-dicloroeteno. Lado direito: elementos de simetria do *cis*-1,2-dicloroeteno.



Fonte: Elaborado pelo autor

A flexibilidade de uma molécula é outra propriedade que vai afetar diretamente o ponto de fusão. Na fase cristalina e em baixas temperaturas, as moléculas encontram-se rígidas e presas a uma determinada conformação, sem possibilidade de rotações internas. Conforme a temperatura aumenta, as moléculas passam a ter energia suficiente para excitar alguns graus de liberdade internos, e passam a adotar diferentes conformações. Quando a temperatura de fusão é atingida, as moléculas passam a ter uma liberdade muito maior para navegar entre suas diferentes possíveis conformações, e o sistema passa para fase líquida. A presença destes graus de liberdade internos (referentes à flexibilidade), que são acessíveis na fase líquida mas não na fase cristalina, pode aumentar consideravelmente a entropia da fase líquida em relação à fase sólida, ou seja, $\Delta_{fus}S$ cresce $\implies T_{fus}$ diminui (de acordo com a equação 3.2) (BROWN; BROWN, 2000). Em alcanos, as propriedades de simetria e flexibilidade levam ao chamado efeito par-ímpar. O efeito par-ímpar recebe este nome pois, em alcanos lineares de cadeia não muito longa, as temperaturas de fusão oscilam entre valores maiores e menores conforme modificamos o número de carbonos na cadeia de um número par para um número ímpar, em contraste com a regra geral do ponto de fusão aumentar monotonicamente com o aumento do número de carbonos (YANG et al., 2016). Essa tendência é mostrada na Figura 7, junto com a tendência na densidade.

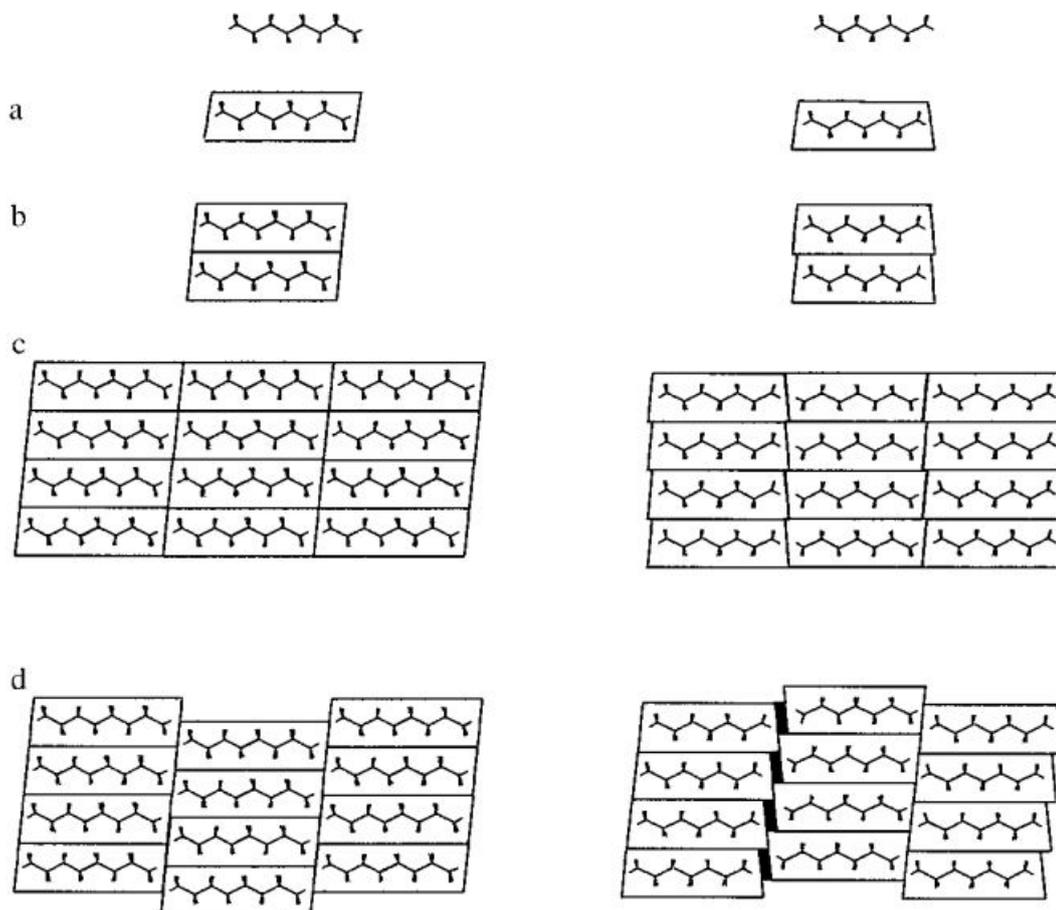
Figura 7 – Tendência na temperatura de fusão de n-alcenos e da densidade em função do número de carbonos $n(C)$.



Fonte: Adaptado de (BOESE; WEISS; BLÄSER, 1999)

O efeito par-ímpar foi investigado por Boese e colaboradores (BOESE; WEISS; BLÄSER, 1999) utilizando difração de raio-x e crescimento controlado de cristais. Este trabalho representou um grande avanço com relação ao entendimento do efeito: os alcanos com número par de carbonos, em geral, conseguem se empacotar melhor na estrutura cristalina, tendo interações mais fortes e maior densidade com relação a alcanos com número ímpar de carbonos, o que resulta em um aumento na temperatura de fusão. O efeito geométrico que leva ao melhor empacotamento é mostrado na Figura 8 para um dado plano do cristal, e a descrição dessa Figura é: (a) hidrocarbonetos pares (à esquerda) podem ser modelados como paralelogramos, e hidrocarbonetos ímpares (à direita) como trapézios, cujo empilhamento vertical é mostrado em (b). O empacotamento denso na vertical e na horizontal é mostrado em (c), e nota-se que ambos paralelogramos e trapézios possuem um bom empacotamento - se essa fosse a estrutura final, provavelmente o efeito par-ímpar não existiria, e teríamos um aumento monotônico no ponto de fusão com o número de carbonos da cadeia. Entretanto, os grupos metil nas pontas de duas cadeias consecutivas tentam adotar a conformação alternada entre si, resultando no deslocamento entre os eixos mostrado em (d) - os paralelogramos (cadeias pares) acomodam bem este deslocamento, e o empacotamento continua tão denso quanto em (c), mas os trapézios (cadeias ímpares) acomodam bem este deslocamento em apenas um dos lados: usando como referência o empilhamento vertical de trapézios centrais em (d), o deslocamento é bem acomodado pelos vizinhos da direita, mas resulta em um espaçamento maior com os vizinhos da esquerda, o que torna o empacotamento menos denso em comparação com os paralelogramos, resultando em um cristal com densidade menor do que o ideal, e levando ao efeito par-ímpar da densidade e da temperatura de fusão.

Figura 8 – Esquema planar do empacotamento de hidrocarbonetos com número par (esquerda) e ímpar (direita) de carbonos. A descrição de cada uma das etapas mostradas é feita no texto.



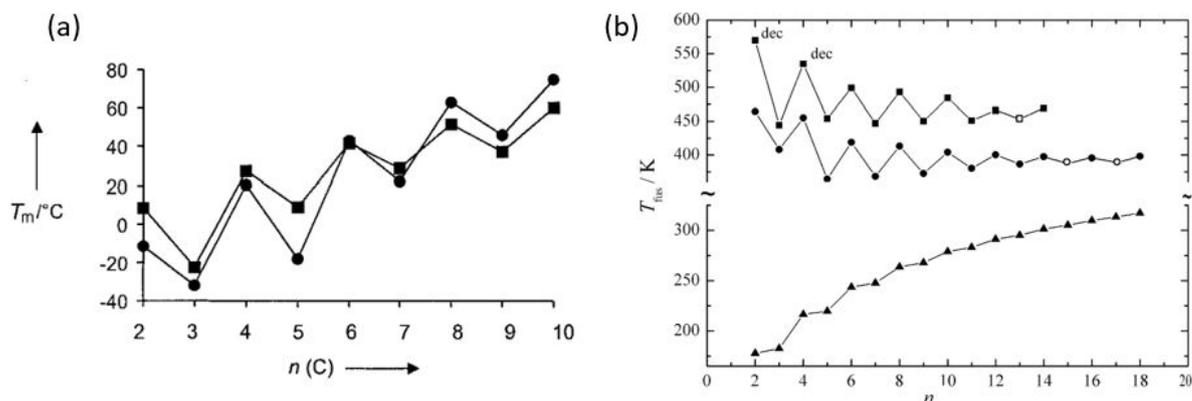
Fonte: Adaptado de (BOESE; WEISS; BLÄSER, 1999)

O efeito par ímpar também se manifesta em alguns alcanos α,ω -substituídos, como dióis, diaminas, diácidos, diamidas e ditióis (THALLADI; BOESE; WEISS, 2000a; MISHRA et al., 2013; BADEA et al., 2006; THALLADI; BOESE; WEISS, 2000b). Em dióis e diaminas (Figura 9 (a)), o efeito par ímpar pode ser explicado por um conflito entre as ligações de hidrogênio feitas pelos grupos da ponta das moléculas e as interações hidrofóbicas presentes na cadeia carbônica: quando o número de carbonos é par, essas interações intermoleculares atuam conjuntamente, o que resulta em um melhor empacotamento da estrutura cristalina e uma maior densidade. Em contrapartida, quando o número de carbonos da cadeia é ímpar, as ligações de hidrogênio acabam dificultando as interações hidrofóbicas ideais para o empacotamento cristalino, o que resulta em um empacotamento menos efetivo e uma densidade menor (THALLADI; BOESE; WEISS, 2000a). No caso dos tióis, os átomos de enxofre preferem associar-se uns aos outros e ligações de hidrogênio não são observadas, de modo que o efeito par ímpar resulta de um efeito geométrico similar ao

caso dos alcanos (THALLADI; BOESE; WEISS, 2000b).

Para diácidos, Mishra e colaboradores (MISHRA et al., 2013) realizaram um estudo correlacionando a temperatura de fusão com o módulo de elasticidade (o módulo de elasticidade é um parâmetro do material que mede sua resistência à deformações elásticas), e o efeito par ímpar manifestou-se em ambas quantidades, mostrando que, muito provavelmente, os fatores moleculares que influenciam no ponto de fusão são os mesmos que influenciam no módulo de elasticidade. A interação entre os oxigênios de moléculas vizinhas tem uma grande influência para o efeito par ímpar de diácidos: em moléculas com número par de carbonos, o empacotamento cristalino é tal que as interações repulsivas conseguem ser acomodadas relativamente bem, mas em moléculas com número ímpar de carbonos, as interações repulsivas desestabilizam fortemente a estrutura cristalina, o que diminui o ponto de fusão. As tendências para diamidas são parecidas, mas, em geral, as temperaturas de fusão são mais altas do que dos ácidos, o que pode ser associado ao número de hidrogênios disponíveis para ligações de hidrogênios (2 em diácidos $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COOH}$ vs 4 em diamidas $\text{H}_2\text{NOC}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CONH}_2$) (BADEA et al., 2006) - estas tendências são mostradas na Figura 9 (b).

Figura 9 – (a) temperatura de fusão de dióis (bolas) e diaminas (quadrados) em função do número de carbonos na cadeia; (b) temperatura de fusão de diamidas (quadrados), diácidos carboxílicos (bolas) e alcanos (triângulos) em função do número de carbonos na cadeia.



Fonte: Adaptado de (THALLADI; BOESE; WEISS, 2000a; BADEA et al., 2006)

4 SIMULAÇÕES

4.1 Introdução ao Método de Dinâmica Molecular

O método de Dinâmica Molecular (DM) para simulações de sistemas de N partículas consiste na resolução das N equações de movimento clássicas:

$$\mathbf{F}_j = m_j \ddot{\mathbf{r}}_j \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (4.1)$$

sendo \mathbf{F}_j a força sentida pela j -ésima partícula, m_j sua massa e $\ddot{\mathbf{r}}_j \equiv \mathbf{a}_j$ sua aceleração (VOLLMAYR-LEE, 2020). Na grande maioria dos casos, a força será derivada de um potencial que depende apenas das posições $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, de modo a ser interessante escreve-la como:

$$\mathbf{F}_j = -\nabla_j U \equiv -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j} \quad (4.2)$$

Para resolver estas equações numericamente, o algoritmo mais empregado é o chamado *Velocity Verlet* (VERLET, 1967), que consiste na discretização de pequenos intervalos de tempo, e cujas equações são:

$$\mathbf{r}_j(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{v}_j(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_j(t)(\Delta t)^2 \quad (4.3)$$

$$\mathbf{v}_j(t + \Delta t) = \mathbf{v}_j(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}_j(t) + \mathbf{a}_j(t + \Delta t)]\Delta t \quad (4.4)$$

nestas equações, $\mathbf{v}_j = \dot{\mathbf{r}}_j$ é a velocidade da partícula e Δt é o chamado passo de integração. A escolha de um passo de integração pequeno o suficiente é fundamental para exatidão do cálculo (porém, quanto menor o passo de integração, maior será o custo computacional, e passos de integração extremamente pequenos podem levar a erros relacionados ao truncamento). Este algoritmo é aplicável sempre que o potencial depender apenas das posições, ou seja, sempre que a equação 4.2 for satisfeita (a equação 4.4 só pode ser aplicada diretamente quando a aceleração $\mathbf{a}_j(t + \Delta t)$ não depende da velocidade $\mathbf{v}_j(t + \Delta t)$, o que, de acordo com a equação 4.1, restringe \mathbf{F}_j a ser independente da velocidade) (VOLLMAYR-LEE, 2020).

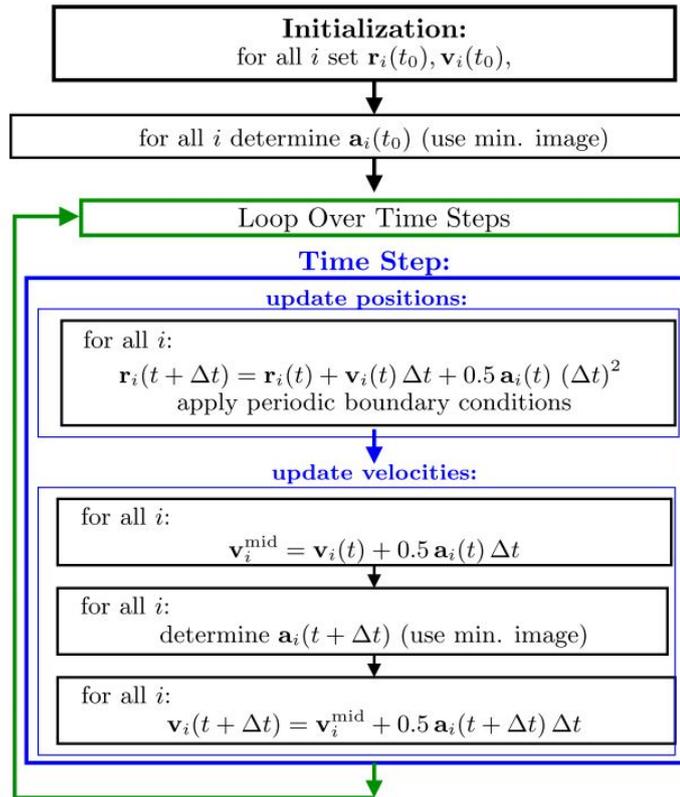
A resolução das equações 4.3 e 4.4 é feita de forma iterativa, como mostrado no fluxograma da Figura 10. Para iniciar o algoritmo, é necessário fornecer valores iniciais de posição $\mathbf{r}_j(t_0)$ e velocidade $\mathbf{v}_j(t_0)$ - como, em teoria, a simulação vai gerar trajetórias que cobrem todo espaço de fases do sistema (essa afirmação será melhor discutida mais adiante), as condições iniciais não irão influenciar as medidas termodinâmicas após um tempo suficientemente longo de decorrimto (RAPAPORT, 2004). Entretanto, uma escolha muito ruim de condições iniciais pode resultar em um tempo muito longo de

termalização, o que significa que o sistema vai demorar muito para atingir a condição de equilíbrio. Em geral, é conveniente escolher posições iniciais nos pontos de alguma rede cristalina (no caso da simulação de um sólido cristalino cuja simetria da rede seja conhecida, uma escolha ideal é a própria rede). Para a escolha inicial de velocidades, a única condição é que o centro de massas do sistema esteja em repouso, e a escolha mais comum segue a partir da relação entre a velocidade quadrática média $\langle v^2 \rangle$ (calculada utilizando a distribuição de Maxwell-Boltzmann) e a temperatura:

$$\sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \langle v_j^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.5)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e é feita a aproximação $\sqrt{\langle v_j^2 \rangle} \approx v_j(t_0)$ em $T = T_0$ e as direções são escolhidas tal que o centro de massas permaneça em repouso (VOLLMAYR-LEE, 2020; RAPAPORT, 2004).

Figura 10 – Fluxograma do funcionamento do algoritmo *Velocity Verlet*.



Fonte: Adaptado de (VOLLMAYR-LEE, 2020)

Para que seja possível extrair parâmetros termodinâmicos da simulação, é necessário estabelecer a conexão entre os valores médios temporais e térmicos, o que é feito sob a hipótese de ergodicidade. Essa hipótese diz, resumidamente, que a evolução temporal de um sistema dinâmico clássico vai fazê-lo passar por todos os possíveis microestados acessíveis, respeitando vínculo da conservação de energia, de modo que a média temporal de uma

quantidade será igual à média obtida pela repartição do espaço de fases em ensembles com alguma distribuição independente do tempo (i.e., a média térmica) (BINNEY et al., 1992). Na prática, a amostragem do espaço de fases completo só seria possível por uma simulação infinitamente longa, e o que é feito é uma amostragem de apenas algumas regiões desse espaço, o que pode levar a alguns erros nas quantidades calculadas. A equação para a média de alguma quantidade A sob a hipótese de ergodicidade fica:

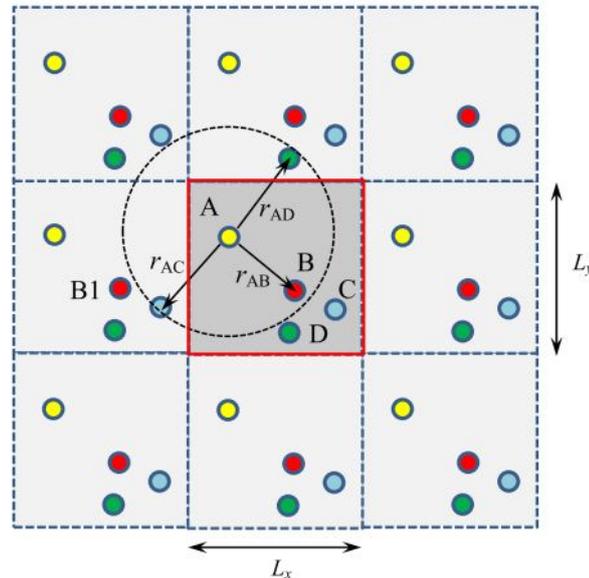
$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' A(t') = \frac{\int_{\Omega} d\mathbf{q}d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\int_{\Omega} d\mathbf{q}d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \quad (4.6)$$

onde foi usada a notação $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ e $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N)$ para as coordenadas e momentos, respectivamente, Ω é o volume do espaço de fases e $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ é a distribuição estatística. Com boa aproximação, no limite termodinâmico, os valores médios são os mesmos independente da distribuição utilizada (BINNEY et al., 1992). Diferentes distribuições estão atribuídas a diferentes ensembles, e cada uma destas pode ser associada a um diferente potencial termodinâmico - quando fixamos valores de (N, V, T) , por exemplo, temos o *ensemble* canônico, cujo potencial termodinâmico associado é o potencial de Helmholtz, mas quando fixamos (N, V, E) , temos o *ensemble* microcanônico, cuja função termodinâmica fundamental associada é a própria entropia. Deste modo, o *ensemble* usado na simulação pode ser escolhido de acordo com a conveniência de controle dos parâmetros desejados, e os *ensembles* mais usados para estudos do ponto de fusão são o canônico (NVT) (SUN et al., 2020; QIAO; FENG; ZHOU, 2014; ZHANG; MAGINN, 2012) e o isotérmico-isobárico (NPT) (ERDTMAN; SATYANARAYANA; BOLTON, 2012; AGRAWAL et al., 2006; DHIMAN et al., 2022; TSUCHIYA; HASEGAWA; IWATSUBO, 2001).

4.2 Condições de Contorno Periódicas

A maioria dos sistemas estudados a partir de simulações de DM são sistemas macroscópicos, cujo número de partículas (átomos, íons ou moléculas) é da ordem de 10^{23} . Uma simulação típica vai conter uma amostra cujo número de partículas está entre 10^3 e 10^6 , e, conseqüentemente, os efeitos de superfície serão muito mais acentuados em relação ao sistema macroscópico. Esse problema ocorre pois os átomos contidos nas fronteiras do domínio da simulação (também chamado de caixa de simulação) tem um número muito diferente de átomos vizinhos do que aqueles contidos no *bulk*, e o comportamento dinâmico destes átomos vai diferir drasticamente do comportamento de *bulk* (ZHOU; LIU, 2022). Conforme o número de partículas é aumentado, os efeitos de superfície tendem a diminuir, de modo que, em sistemas macroscópicos, as propriedades de *bulk* são estudadas independentemente dos efeitos de superfície. Para que seja possível simular este comportamento usando DM, é feito o uso de condições de contorno periódicas.

Figura 11 – Ilustração das condições de contorno periódicas: a caixa com contorno vermelho é replicada em todas as direções do sistema, de modo que a partícula amarela (A) passa a ter comportamento análogo ao de *bulk*, enxergando as partículas azul (C) e verde (D).



Fonte: Adaptado de (ZHOU; LIU, 2022)

As condições de contorno periódicas são ilustradas para um sistema bidimensional na Figura 11, e consistem em cercar o sistema por réplicas de si mesmo, de tal modo que as partículas nas fronteiras passam a sentir um potencial muito parecido com as partículas do *bulk*, o que leva a uma grande diminuição dos efeitos de superfície (VOLLMAYR-LEE, 2020; ZHOU; LIU, 2022). Para que a implementação das condições de contorno seja computacionalmente viável, em geral, é necessário truncar as interações implementando um raio de corte r_{cut} , que na Figura 11 corresponde ao raio da circunferência centrada em A. Além de reduzir o custo computacional (por reduzir o número de interações calculadas), o raio de corte impede que uma partícula interaja consigo mesma em alguma das réplicas. (ZHOU; LIU, 2022).

Para sistemas cujas dimensões da caixa de simulação sejam menores que $2r_{cut}$, é possível que um componente interaja com outro dentro da caixa de simulação e novamente em uma das réplicas - esse efeito pode comprometer os resultados e não é desejado. O critério das imagens mínimas é usado para que este problema não aconteça, e diz que uma partícula A pode interagir com outra partícula B dentro da caixa de simulação ou em alguma das réplicas (imagens), mas nunca em ambas, a depender de qual estiver mais próxima de A (ZHOU; LIU, 2022; VOLLMAYR-LEE, 2020).

4.3 Modelagem Molecular

Sistemas formados por muitas moléculas poliatômicas são, em sua maioria, descritos por potenciais bastante complexos. Para que seja possível realizar uma simulação de DM clássica, são necessárias algumas aproximações, tanto para incluir as energias de grandezas quânticas, como a vibração de ligações químicas, quanto para simplificar o potencial e viabilizar a resolução das equações de movimento. Um potencial geral para um sistema formado por moléculas poliatômicas é mostrado abaixo (ALLEN et al., 2004; ZHOU; LIU, 2022):

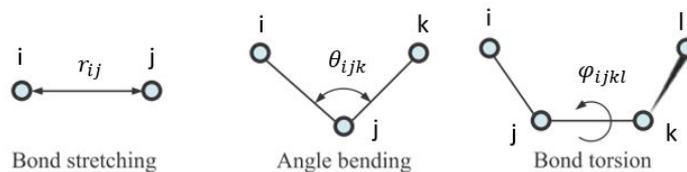
$$U_{\text{total}} = U_{\text{intramolecular}} + U_{\text{non-bonded}} \quad (4.7)$$

onde o termo intramolecular é uma função dos graus de liberdade internos de cada molécula, e o termo *non-bonded* (não ligante) é uma função das posições de cada átomo da molécula ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$). O formato genérico do potencial intramolecular é:

$$U_{\text{intramolecular}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij}^b (r_{ij} - r_{ij}^{eq})^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{eq})^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \sum_n k_{ijkl}^\phi (n) (1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \delta_n)) \quad (4.8)$$

o primeiro termo deste potencial é uma soma sobre todas as ligações químicas da molécula, e a variável r_{ij} é a distância entre o átomo i e o átomo j que formam uma ligação. O fator r_{ij}^{eq} é a distância de equilíbrio, e este termo descreve um potencial harmônico em torno dessa distância, servindo para modelar as vibrações das ligações químicas. O segundo termo é uma soma sobre os ângulos formados pelos átomos i, j e k (conforme mostrado na Figura 12), e também tem a forma de um potencial harmônico (analogamente ao caso anterior, o fator θ_{ijk}^{eq} é o ângulo de equilíbrio, e as variações são feitas em torno deste ângulo). O último termo descreve o ângulo de torção (também chamado de ângulo diedro) entre os átomos i, j, k e l (Figura 12) e é uma série de cossenos com uma fase ajustável δ_n .

Figura 12 – Ilustração dos graus de liberdade envolvidos em cada um dos termos do potencial intramolecular



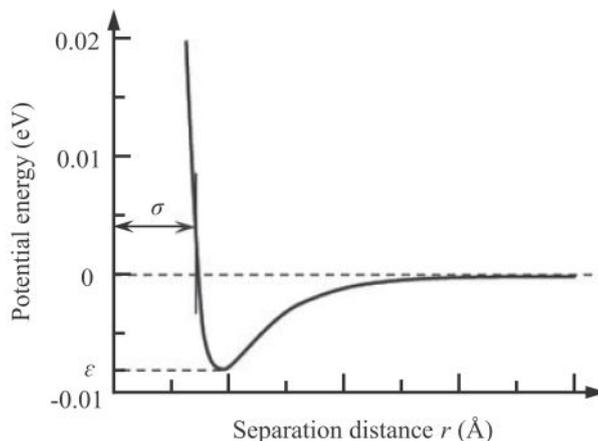
Fonte: Adaptado de (ZHOU; LIU, 2022)

O termo $U_{\text{non-bonded}}$ descreve as interações não ligantes, ou seja, as interações intermoleculares e, geralmente, vai ser formado por um potencial de Coulomb e um potencial de Lennard-Jones (ALLEN et al., 2004; ZHOU; LIU, 2022):

$$U_{\text{non-bonded}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right) \quad (4.9)$$

ambos termos são somados aos pares, e a soma corre sobre todos os átomos do sistema dentro do raio de corte estabelecido. No termo de coulomb, Q_i e Q_j são as cargas dos átomos i e j , e r_{ij} é a distância entre eles (mesmo em moléculas neutras, como H_2O , os átomos possuem carga devido ao efeito de polarizabilidade da nuvem eletrônica, que resulta em um momento dipolo diferente de zero). O termo de Lennard-Jones (Figura 13) descreve interações de curto alcance, e os parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} podem ser ajustados de acordo com o sistema estudado. Este potencial descreve bem as forças de van der Waals por incorporar forças atrativas e repulsivas, dependendo da distância r_{ij} : o termo $(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12}$ descreve interações repulsivas entre os átomos, e predomina em distâncias muito pequenas, e o termo $-(\sigma_{ij}/r_{ij})^6$ descreve interações atrativas, e predomina em distâncias intermediárias (VOLLMAYR-LEE, 2020). Ambos potenciais caem para zero em distâncias maiores que o raio de corte r_{cut} , ou seja, $U_{\text{non-bonded}} = 0$ para $r_{ij} > r_{cut}$.

Figura 13 – Potencial Lennard-Jones em função da distância de separação entre dois átomos



Fonte: Adaptado de (ZHOU; LIU, 2022)

Alguns exemplos de potenciais (também chamados campos de força) usados que seguem o formato funcional das equações 4.8 e 4.9 são o AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) (CORNELL et al., 1995), o CHARMM (*Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics*) (BROOKS et al., 1983) e o OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*) (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996). Normalmente, estes potenciais são usados para o estudo de moléculas relativamente grandes (proteínas e polímeros) em fase condensada, e alguns campos de força tentam complementar a forma

funcional mais simples das equações 4.8 e 4.9 com termos cruzados (como o acoplamento das vibrações de ligação e angular), tornando-os melhores para descrição de sistemas onde os graus de liberdade internos das moléculas são mais relevantes (ALLEN et al., 2004)- um exemplo é o campo de força de mecânica molecular MM3 (ALLINGER; YUH; LII, 1989; LII; ALLINGER, 1989).

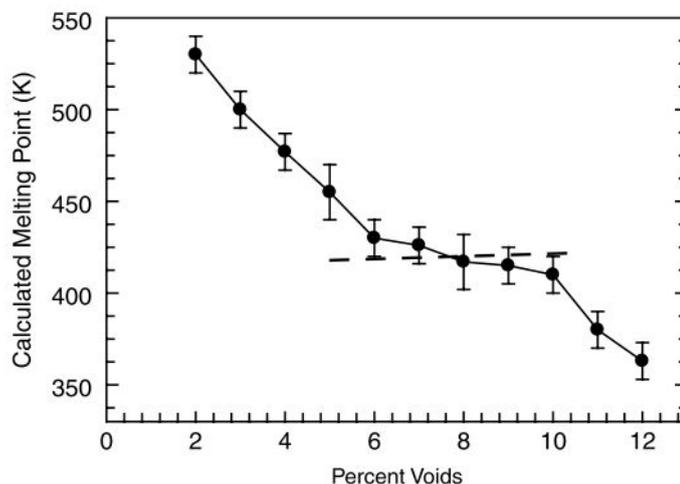
5 DINÂMICA MOLECULAR E O PONTO DE FUSÃO

5.1 Usando Dinâmica Molecular no Estudo do Ponto de Fusão

Como colocado por Zhang e Maginn (ZHANG; MAGINN, 2012), talvez o método computacional mais direto para observar o ponto de fusão de um sólido seja dinâmica molecular, uma vez que, em teoria, basta observar a temperatura que a rede cristalina deixa de existir na trajetória gerada pela simulação. Na prática, é comum as simulações de dinâmica molecular superestimarem as temperaturas de fusão, um efeito que está relacionado à ausência de defeitos no cristal simulado, e por isso diferentes técnicas foram desenvolvidas para corrigir estas discrepâncias (ALAVI; THOMPSON, 2006). Entre estas técnicas, é possível destacar a fusão induzida por defeitos, as simulações de coexistência e as integrações termodinâmicas.

A fusão induzida por defeitos consiste em introduzir vacâncias à estrutura cristalina do material pela remoção de alguns constituintes do cristal. Um estudo realizado por Agrawal e colaboradores (AGRAWAL; RICE; THOMPSON, 2003a) mostrou que, em redes monoatômicas de Ar, a posição em que as vacâncias são introduzidas não afetam significativamente o ponto de fusão, sendo o principal efeito devido ao número total de vacâncias: a dependência da temperatura de fusão com o número de vacâncias para um sistema genérico é mostrada na Figura 14, e uma região de platô pode ser observada (entre aproximadamente 6% e 10% vacâncias). A região de platô fornece a temperatura de fusão mais próxima aos valores experimentais, e quando aumentamos o número de vacâncias, as temperaturas caem abruptamente, de modo que o número ideal de vacâncias para a simulação pode ser tomado como o valor médio da região de platô (AGRAWAL; RICE; THOMPSON, 2003a; ALAVI; THOMPSON, 2006). O resultado obtido para cristais monoatômicos de Ar também foi observado para cristais moleculares de nitrometano (AGRAWAL; RICE; THOMPSON, 2003b) e para 1,3,3-trinitroazetidina (AGRAWAL et al., 2006), e é tido como válido para cristais moleculares em geral (ALAVI; THOMPSON, 2006).

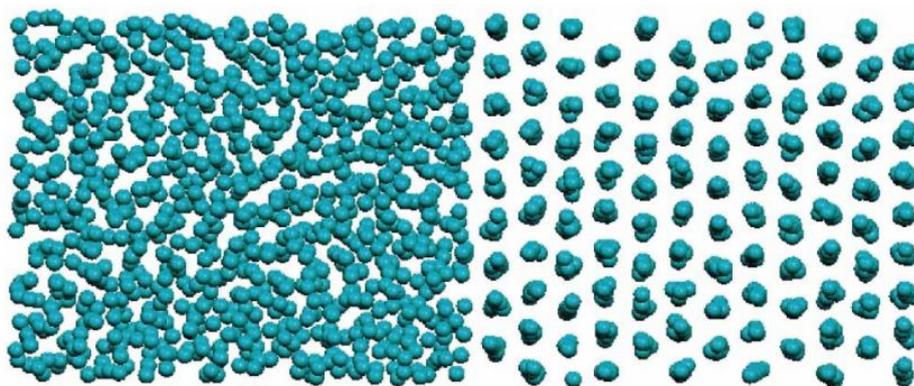
Figura 14 – Dependência típica da temperatura de fusão com o número de vacâncias na estrutura cristalina - a região de platô está aproximadamente entre 6% e 10% vacâncias



Fonte: Adaptado de (ALAVI; THOMPSON, 2006)

As simulações de coexistência são feitas colocando a fase sólida em contato com a fase líquida, gerando assim uma interface sólido-líquido (Figura 15). Diferentes métodos são baseados nesta ideia (ZHANG; MAGINN, 2012), mas vale destacar o método em que as duas fases são equilibradas separadamente em simulações NPT e juntadas em um dos eixos para formarem uma superfície sólido-líquido. Este sistema é então usado em uma simulação NVE, e, após alguns passos, uma parte da fase sólida na interface começa a fundir, alterando a temperatura do sistema - a transição de fases na interface ocorre até as fases entrarem em equilíbrio, e neste ponto a temperatura de fusão é obtida (YOO; ZENG; MORRIS, 2004; ALAVI; THOMPSON, 2006).

Figura 15 – Sistema genérico sólido-líquido gerado nas simulações de coexistência (líquido à esquerda e sólido à direita). A interface sólido-líquido ocorre na junção entre as duas fases.



Fonte: Adaptado de (ALAVI; THOMPSON, 2006)

Integrações termodinâmicas são técnicas que se valem do fato das derivadas dos

potenciais termodinâmicos serem observáveis, que podem ser integrados numericamente para obtenção dos potenciais (CHEW; REINHARDT, 2023). Em geral, o que é obtido por este método é a diferença entre a energia livre do sistema no estado de interesse e em um estado de referência, e o método consiste em considerar uma energia potencial "artificial" da forma:

$$U(\lambda) = (1 - \lambda)U_0 + \lambda U_1 \quad (5.1)$$

onde U_1 é o potencial do sistema de interesse e U_0 é o potencial de algum estado de referência. λ é um parâmetro que varia de 0 até 1: quando $\lambda = 1$, o potencial artificial coincide com o potencial do sistema, e quando $\lambda = 0$, o potencial artificial coincide com o potencial de referência. Escrevendo a função de partição para $U(\lambda)$, e usando sua conexão com a energia livre de Helmholtz (A), é possível chegar na expressão:

$$\frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad (5.2)$$

que integra para

$$\Delta A = A_1 - A_0 = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad (5.3)$$

onde a média do lado direito da equação 5.2 é feita sobre valores fixos de λ . Para calcular estas médias, são feitas diferentes simulações de dinâmica molecular para diferentes valores de λ usando um ensemble NVT (que é o ensemble relacionado à energia livre de Helmholtz) e então a integral da equação 5.3 é resolvida numericamente para obtenção de ΔA (EIKE; MAGINN, 2006; CHEW; REINHARDT, 2023; ALAVI; THOMPSON, 2006). O estado de referência pode ser escolhido como um cristal perfeito (cristal de Einstein) para sólidos e como um gás perfeito para líquidos, e as simulações para as duas fases são feitas separadamente, ou seja, as energias livres de Helmholtz são obtidas separadamente para fase líquida e para fase sólida. Como a energia livre de Helmholtz está relacionada com a energia livre de Gibbs pela equação

$$\Delta G = \Delta A + \Delta(pV) \quad (5.4)$$

então com a adição do termo $\Delta(pV)$ obtém-se a variação da energia livre de Gibbs. O valor de temperatura em que as curvas para energia da fase sólida e da fase líquida se encontram é a temperatura de fusão. Vale enfatizar que para a equação 5.3 ser válida é necessário que o caminho de integração seja reversível (CHEW; REINHARDT, 2023).

5.2 Ponto de Fusão em Cristais Moleculares

5.2.1 n-Alcanos lineares e o efeito par-ímpar

O estudo do ponto de fusão de n-alcanos com números pares de carbonos (com n indo de 8 até 16) utilizando dinâmica molecular foi realizado por Tsuchiya e colaboradores (TSUCHIYA; HASEGAWA; IWATSUBO, 2001). Neste trabalho, as simulações

foram todas feitas no ensemble NPT e nenhuma das técnicas descritas na seção 5.1 foram utilizadas. Um campo de forças complexo contendo termos cruzados até terceira ordem foi empregado - o chamado PCFF (*Polymer Consistent Force Field*) (SUN et al., 1994). Além de incluir os termos cruzados ligação/ligação, ângulo/ângulo, ligação/ângulo, ligação/torção, ângulo/torção e ângulo/ângulo/torção, este potencial estende os termos harmônicos referentes as vibrações das ligações e deformação dos ângulos (primeiro e segundo termos da equação 4.8, respectivamente) até quarta ordem e a série de cossenos descrevendo as torções (terceiro termo da equação 4.8) inclui 3 termos, cada um com uma constante k_{ijkl}^{ϕ} diferente. A parte não ligante do potencial é da forma mostrada na equação 4.9. O custo computacional envolvido em usar um potencial complexo como este é relativamente alto, mas os resultados referentes à temperatura de fusão foram satisfatórios (mesmo sem emprego das técnicas discutidas na seção 5.1), e são mostrados na Tabela 2, junto com resultados experimentais.

Tabela 2 – Pontos de fusão calculados para os n-alcenos estudados por Tsuchiya e colaboradores em comparação com resultados experimentais

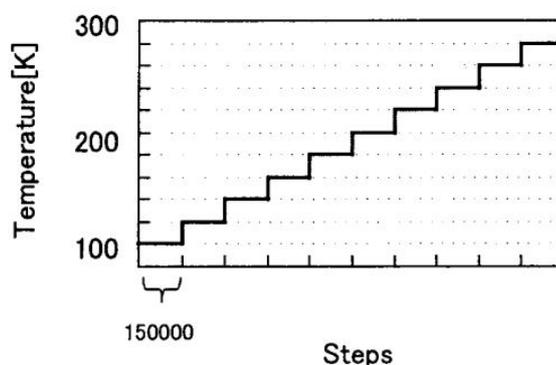
composto	T_{fus} calculada (K)	T_{fus} experimental (K)
$n - C_8H_{18}$	200-210	216,4
$n - C_{10}H_{22}$	210-220	243,5
$n - C_{12}H_{26}$	240-250	263,6
$n - C_{14}H_{30}$	260-270	279,0
$n - C_{16}H_{34}$	250-260	291,3

Fonte: (TSUCHIYA; HASEGAWA; IWATSUBO, 2001)

De acordo com a Tabela 2, o erro com relação aos dados experimentais é menor que 10 K para $n = 8$ e 14, menor que 15 K para $n = 10$ e 12, e para $n = 16$ é maior do que 30 K. Além disso, o método utilizado subestimou o ponto de fusão em todos os casos - de acordo com os autores, estes erros provavelmente estão ligados à impurezas presentes na estrutura cristalina, que não foram considerados na simulação mas estão presentes nas medições experimentais, mas essa não é uma boa justificativa, uma vez que as impurezas tendem a diminuir o ponto de fusão, e não aumenta-lo, e é mais provável que os desvios estejam associados aos valores numéricos das constantes no potencial. O método utilizado para estudar a transição de fases na simulação foi uma rampa de aquecimento de 100 K até 300 K em intervalos de 20 K, com 150000 passos de simulação entre cada intervalo (Figura 16). Próximo ao ponto de fusão, os intervalos foram diminuídos para 10 K, e o ponto de fusão foi aferido quantitativamente pela distribuição radial do sistema. A distribuição radial de um componente A com relação à algum componente B do sistema é uma densidade normalizada (em relação à densidade média total de B no sistema) que varia com o raio da esfera que tem origem no centro geométrico da componente A , e é denotada por $g_{AB}(r_A)$ (se $A = B$, como é o caso em sistemas de um único componente, podemos desconsiderar os subíndices). Em cristais, a distância de um sítio até os outros é

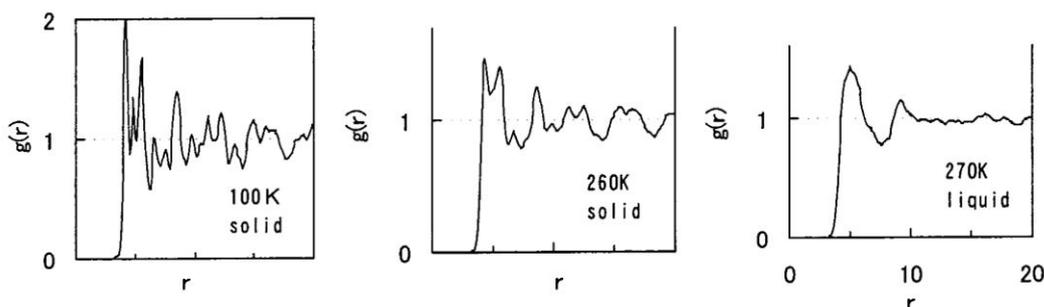
bem definida, de forma que a curva $g(r)$ vs r terá picos bem definidos, correspondendo aos primeiros vizinhos, segundo vizinhos, etc. Já um líquido não possuirá picos tão bem definidos, principalmente para valores mais altos de r . Com base neste comportamento, a faixa de temperaturas em que os picos da curva $g(r)$ vs r começaram a desaparecer (para valores não muito baixos de r) foi tomada como a faixa em que a temperatura de fusão se encontra, como mostrado na Figura 17.

Figura 16 – Rampa de aquecimento usada na simulação para determinar o ponto de fusão no trabalho de Tsuchiya e colaboradores (TSUCHIYA; HASEGAWA; IWATSUBO, 2001).



Fonte: Adaptado de (TSUCHIYA; HASEGAWA; IWATSUBO, 2001)

Figura 17 – Variação na distribuição radial conforme a temperatura se aproxima da fusão: em 270 K ocorre o desaparecimento dos picos para $r > 10$, caracterizando o estado líquido.



Fonte: Adaptado de (TSUCHIYA; HASEGAWA; IWATSUBO, 2001)

Por analisar apenas n-alcenos com números pares de carbono, o efeito par-ímpar não apareceu no trabalho de Tsuchiya e colaboradores. Este efeito foi estudado usando dinâmica molecular por Dhiman e colaboradores (DHIMAN et al., 2022), que simularam o comportamento de n-alcenos com n indo de 3 até 8. As simulações para determinação das densidades foram realizadas com ensemble NPT, e esses valores foram utilizados para preparar ensembles NVT utilizados na determinação dos pontos de fusão. O campo de força utilizado foi o TraPPE-UA (*Transferable Potentials for Phase Equilibria - United Atom*)

(MARTIN; SIEPMANN, 1998), que é um campo de forças de "átomos unidos", ou seja, os grupos CH₄, CH₃, CH₂ e CH são tratados como átomos singulares no sistema, o que reduz consideravelmente o custo computacional da simulação (o potencial de interação é ajustado para acomodar esse tratamento sem que a exatidão do método seja muito afetada). Para determinação dos pontos de fusão, foram analisadas as variações no parâmetro de ordem de orientação durante uma rampa de aquecimento. O parâmetro de ordem de orientação é definido pela equação:

$$s(t) = \left\langle \frac{3}{2} \cos(\theta(t)) - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (5.5)$$

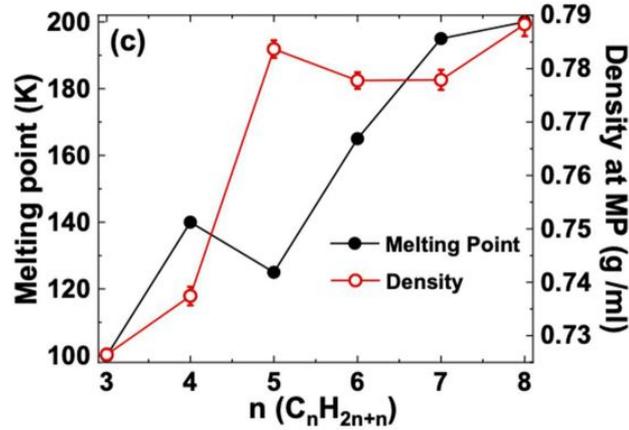
onde t denota o tempo de simulação. o ângulo $\theta(t)$ é o ângulo formado entre o eixo de uma das moléculas do cristal e um eixo de referência, e a média é feita sobre todo o ensemble. A temperatura de fusão é tomada como a temperatura em que a distribuição de valores de $\theta(t)$ é aleatória, ou seja, o angulo varia por valores altos e baixos, o que caracteriza uma molécula com a liberdade rotacional de um líquido (no sólido este ângulo varia pouco, devido a rigidez da rede) - neste caso, a média do lado direito se anula, e portanto o valor de T_{fus} é tomado no instante que $s(t)$ sai de um valor aproximadamente fixo (a menos de flutuações) e torna-se nulo. Os resultados são mostrados na Tabela 3, e o efeito par-ímpar na Figura 18.

Tabela 3 – Pontos de fusão calculados para os n-alcenos estudados por Dhiman e colaboradores em comparação com resultados experimentais

composto	T_{fus} calculada (K)	T_{fus} experimental (K)
C_3H_8	100	85
C_4H_{10}	140	135
C_5H_{12}	125	143
C_6H_{14}	165	178
C_7H_{16}	195	182
C_8H_{18}	200	216

Fonte: (DHIMAN et al., 2022)

Figura 18 – Efeito par-ímpar simulado por Dhiman e colaboradores (DHIMAN et al., 2022).



Fonte: Adaptado de (DHIMAN et al., 2022)

5.2.2 Efeitos da flexibilidade no ponto de fusão

O efeito da flexibilidade no ponto de fusão foi estudado por Bernardino e colaboradores (BERNARDINO et al., 2020) para líquidos iônicos a base de imidazol (hexafluorofosfato de 1-etil-3-metil-imidazólio, denotado por [C2] e hexafluorofosfato de 1-decil-3-metil-imidazólio, denotado por [C10]). Neste estudo, os pontos de fusão foram determinados pelo método PSCP (*pseudosupercritical path*) e os efeitos de flexibilidade foram estudados pelo congelamento de alguns ângulos diedros das moléculas, e comparação com os resultados sem congelamento.

O método PSCP é um método que usa integração termodinâmica para determinar a constante ΔG_{ref} que aparece na equação de Gibbs-Helmholtz (5.6):

$$\frac{\Delta G(T)}{T} - \frac{\Delta G_{\text{ref}}}{T_{\text{ref}}} = - \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta H(T')}{T'^2} dT' \quad (5.6)$$

nesta equação, ΔG é a diferença entre a energia livre de Gibbs nas fases cristalina e líquida, e $\Delta H(T)$ é a mesma diferença para entalpia. Como a diferença entre a entalpia nas duas fases pode ser obtida em diferentes temperaturas diretamente das simulações de dinâmica molecular, o desafio para determinação de ΔG é a determinação da constante ΔG_{ref} , e a determinação desta constante para uma dada temperatura T_{ref} é feita pela divisão da transição entre os estados sólido e líquido em 4 etapas, ou seja, o sistema passa por 3 diferentes estados (mostrados na Figura 19) antes de chegar no estado final, que são: cristal fraco, fluido denso fraco e líquido fraco.

Na primeira etapa do método, o cristal é levado a um cristal fraco, que é um estado no qual as interações intermoleculares foram muito reduzidas (as interações de Van der Waals, dadas pelo potencial Lennard-Jones, são reduzidas a 10% de seus valores originais,

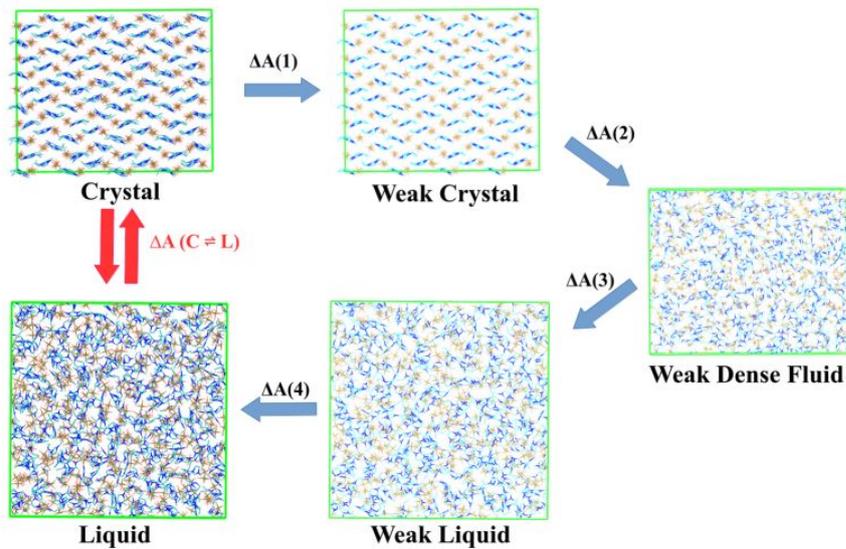
e as interações de Coulomb a 1%), mas a estrutura cristalina é mantida por um potencial externo (chamado potencial de amarração). Na segunda etapa, o potencial de amarração é gradualmente desligado, levando ao estado amorfo de fluido denso fraco - é nessa etapa que a fusão ocorre, e para que a transição seja suave é necessário que o desligamento não seja abrupto. A terceira etapa envolve uma mudança no volume do sistema, para que a densidade do cristal seja levada à densidade do líquido sem alterações no potencial intermolecular (com relação à etapa anterior) - o estado obtido é chamado líquido fraco. Na quarta etapa, as interações intermoleculares são retornadas para seus valores originais e o estado líquido é obtido (BERNARDINO et al., 2020).

Esse caminho de integração é adotado para contornar a descontinuidade em $\partial G/\partial T$ associada ao ponto de fusão, uma vez que essa descontinuidade impede o uso direto da equação 5.6. Em cada um destes estados, a energia livre de Helmholtz ΔA é computada pelo método de integração termodinâmica discutido na seção 5.1 e a diferença total entre as energias livres das fases sólida e líquida é a soma das diferenças em cada uma das etapas mostradas na Figura 19:

$$\Delta A = \Delta A(1) + \Delta A(2) + \Delta A(3) + \Delta A(4) \quad (5.7)$$

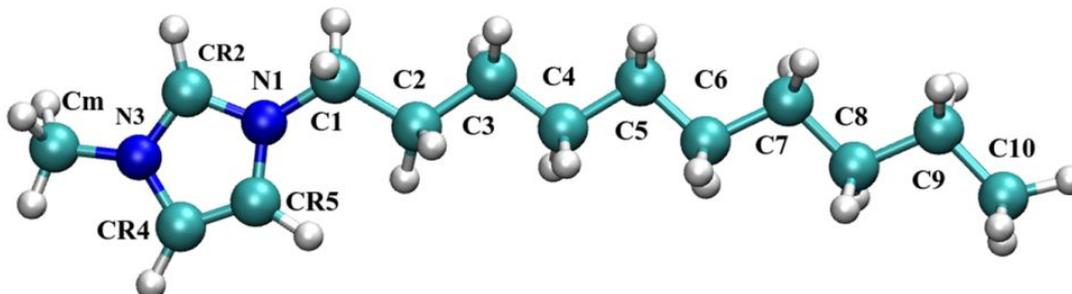
ao final, ΔF calculado na equação 5.7 é convertido em ΔG_{ref} pela equação 5.4 (EIKE; MAGINN, 2006).

Figura 19 – Esquema da conexão entre os estados sólido e líquido por 4 etapas do método PSCP.



Fonte: Adaptado de (BERNARDINO et al., 2020)

Figura 20 – Molécula [C10] com os átomos nomeados (a mesma nomenclatura foi usada para [C2], sendo que a diferença é que esta molécula termina em C2, e o átomo de C3 seria apenas um hidrogênio).



Fonte: Adaptado de (BERNARDINO et al., 2020)

Inicialmente, foram computadas as temperaturas de fusão de [C2] e [C10] sem restrições sobre os ângulos diedros, e o primeiro diedro restringido nas duas moléculas foi o CR2-N1-C1-C2 (a nomenclatura dos átomos é mostrada na Figura 20), sendo essa restrição feita pela adição de um potencial de restrição ao diedro selecionado. As temperaturas de fusão obtidas pela simulação são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Pontos de fusão e variações de entalpia e entropia calculados para [C2] e [C10] com e sem restrição do diedro CR2-N1-C1-C2 com dados experimentais entre parênteses.

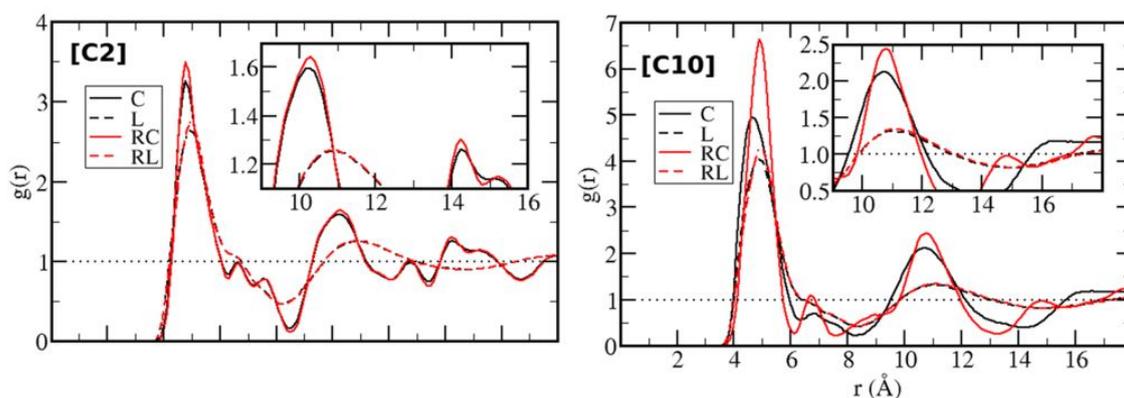
Sistema	T_{fus} calculada (K)	$\Delta_{\text{fus}}h$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{fus}}s$ (J/mol*K)
[C2] flexível	355 (336)	19,3	51,6
[C10] flexível	409 (308)	21,1	51,4
[C2] restrito	430	24,9	57,9
[C10] restrito	405	28,3	69,8

Fonte: (BERNARDINO et al., 2020)

Claramente, o ponto de fusão de [C2] é mais afetado pela restrição do que o ponto de fusão de [C10], sendo as diferenças entre os pontos de fusão restrito e flexível, respectivamente para [C2] e [C10], 75 K e -4 K. Segundo os autores, essas diferenças podem ser explicadas pelo balanço entre entalpia e entropia de fusão (de acordo com a equação 3.2): para [C10], o grande aumento de $\Delta_{\text{fus}}s$ em relação ao aumento de $\Delta_{\text{fus}}h$ acaba cancelando o efeito sobre a temperatura de fusão, mas para [C2], o aumento de $\Delta_{\text{fus}}h$ tem efeito dominante com relação ao aumento de $\Delta_{\text{fus}}s$, o que ocasiona um aumento considerável de T_{fus} . Além disso, foi mostrado que a principal contribuição para estas variações nas quantidades termodinâmicas introduzidas pela restrição do diedro vem do estado sólido, como pode ser visto nos gráficos de distribuição radial mostrados na Figura 21: as curvas referente às fases líquidas (tanto do [C2] quanto do [C10]) permanecem praticamente inalteradas pela restrição, sendo a única mudança na primeira esfera de coordenação, mas as curvas referentes às fases sólidas possuem diferenças que vão até

esferas de coordenação superiores (essas diferenças são mais pronunciadas em [C10], mas também são perceptíveis em [C2]).

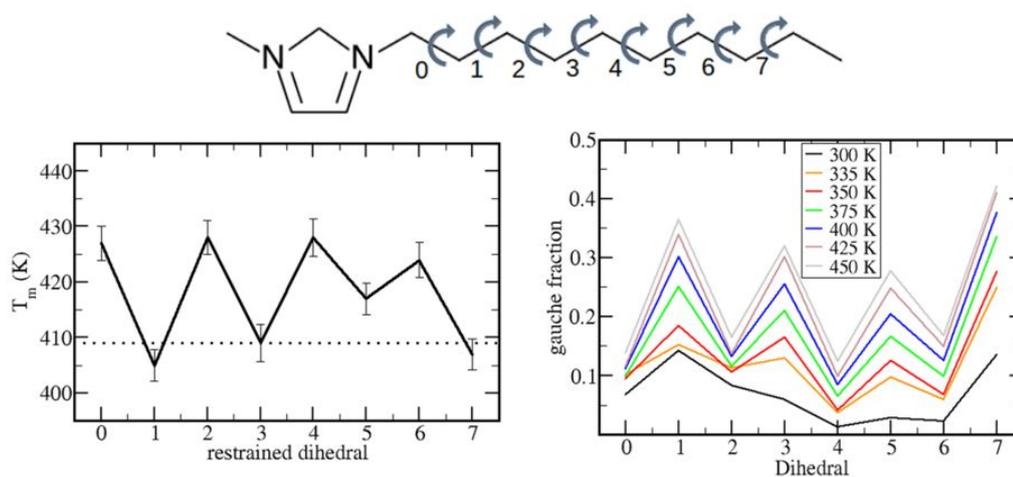
Figura 21 – Distribuições radiais de [C2] e [C10] - as linhas tracejadas são referentes à fase líquida e as linhas inteiras à fase sólida, as linhas pretas são moléculas sem restrição e as linhas vermelhas com restrição no diedro CR2-N1-C1-C2.



Fonte: Adaptado de (BERNARDINO et al., 2020)

O efeito dos outros diedros presentes em [C10] foi investigado, e foi constatado que a temperatura de fusão possui um efeito par-ímpar sobre os diedros que são restringidos, como mostrado na Figura 22. Esse efeito tem relação com a distribuição dos ângulos diedros em conformação *gauche* (ângulo de aproximadamente 70°) nas moléculas que compõem a fase cristalina - como pode ser visto na Figura 22, para temperaturas maiores do que 350 K, a fração de diedros pares em conformação *gauche* é menor do que a fração em diedros ímpares. Quando os diedros pares são restritos à conformação *trans* (ângulo de 180°), a entropia da fase cristalina não é significativamente alterada, pois a maioria das moléculas já tem os diedros restritos à esta conformação pela rigidez da rede cristalina, mas a entropia da fase líquida diminui, e como efeito a temperatura de fusão pode aumentar em até 20 K com relação ao caso flexível. A restrição de diedros ímpares resulta em diminuição na entropia de ambas as fases cristalina e líquida, de modo que $\Delta_{\text{fus}}s$ é menos alterado do que no caso dos diedros pares e o efeito na temperatura de fusão é menor. O efeito das restrições não é muito significativo no termo entálpico $\Delta_{\text{fus}}h$ em nenhum dos casos, e o principal responsável pelo aparecimento do efeito par-ímpar referente ao enrijecimento dos ângulos diedros é o termo entrópico $\Delta_{\text{fus}}s$.

Figura 22 – Gráfico da esquerda: comportamento da temperatura de fusão com a restrição dos diferentes ângulos diedros da molécula [C10]. Gráfico da direita: fração de diedros na conformação *gauche* em diferentes temperaturas para o cristal de moléculas [C10] sem restrições sobre os ângulos.



Fonte: Adaptado de (BERNARDINO et al., 2020)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A investigação do fenômeno de fusão de cristais moleculares é um assunto de alto interesse em diversas áreas de estudo, e pode ser feita tanto empiricamente quanto computacionalmente. O estudo empírico de cristais moleculares simples, formados apenas por hidrocarbonetos, permitiu a descoberta de um efeito par-ímpar na temperatura de fusão, que se reproduz em diversos compostos mais complexos, e estudos computacionais foram capazes de simular este efeito com boa precisão, usando o método da dinâmica molecular e uma simples rampa de aquecimento. Apesar disso, não há uma vasta literatura a respeito da investigação computacional do ponto de fusão de cristais moleculares formados por hidrocarbonetos de cadeias não muito longas, sendo a maioria dos estudos focados em polímeros ou biomoléculas, e os estudos aqui analisados (seção 5.2.1) não se valem das técnicas discutidas na seção 5.1 de aprimoramento da simulação.

O estudo computacional do ponto de fusão de cristais moleculares é de extrema importância, pois permite a investigação das propriedades microscópicas que influenciam na transição de fases, e permite avaliar a contribuição de cada grau de liberdade no ponto de fusão. Como exemplo, na seção 5.2.2 foi discutido um estudo de líquidos iônicos em que uma boa estimativa da contribuição de cada ângulo diedro da molécula que compõe o cristal para temperatura de fusão foi fornecida, permitindo um melhor entendimento do empacotamento cristalino e fornecendo um ponto de partida para casos em que seja desejado realizar modificações no ponto de fusão do cristal. A mesma ideia poderia ser aplicada para cristais moleculares mais simples, formados apenas por hidrocarbonetos ou cadeias com grupos funcionais não carregados, permitindo, por exemplo, um melhor entendimento do efeito par-ímpar, e quais ângulos diedros são realmente relevantes no surgimento deste efeito. Sendo assim, a investigação do ponto de fusão de cristais moleculares pelo método de dinâmica molecular é uma área que pode ser mais bem explorada, potencialmente fornecendo novas informações à respeito de efeitos observados experimentalmente que são de difícil investigação empírica.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, P. M.; RICE, B. M.; THOMPSON, D. L. Molecular dynamics study of the effects of voids and pressure in defect-nucleated melting simulations. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 118, n. 21, p. 9680–9688, 2003. 31
- AGRAWAL, P. M.; RICE, B. M.; THOMPSON, D. L. Molecular dynamics study of the melting of nitromethane. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 119, n. 18, p. 9617–9627, 2003. 31
- AGRAWAL, P. M. et al. Molecular dynamics simulations of the melting of 1, 3, 3-trinitroazetidine. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 5721–5726, 2006. 26, 31
- ALAVI, S.; THOMPSON, D. L. Simulations of melting of polyatomic solids and nanoparticles. **Molecular Simulation**, Taylor & Francis, v. 32, n. 12-13, p. 999–1015, 2006. 31, 32, 33
- ALLEN, M. P. et al. Introduction to molecular dynamics simulation. **Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins**, NIC Series Jülich, Germany, v. 23, n. 1, p. 1–28, 2004. 28, 29, 30
- ALLINGER, N. L.; YUH, Y. H.; LII, J. H. Molecular mechanics. the mm3 force field for hydrocarbons. 1. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 111, n. 23, p. 8551–8566, 1989. 30
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' physical chemistry**. [S.l.]: Oxford university press, 2014. 10, 11, 15, 17, 19
- BADEA, E. et al. Odd–even effect in melting properties of 12 alkane- α , ω -diamides. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 1546–1552, 2006. 22, 23
- BERNARDINO, K. et al. Effect of alkyl-group flexibility on the melting point of imidazolium-based ionic liquids. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing LLC, v. 153, n. 4, p. 044504, 2020. 12, 37, 38, 39, 40, 41
- BINNEY, J. J. et al. **The theory of critical phenomena: an introduction to the renormalization group**. [S.l.]: Oxford University Press, 1992. 10, 13, 26
- BOESE, R.; WEISS, H.-C.; BLÄSER, D. The melting point alternation in the short-chain n-alkanes: single-crystal x-ray analyses of propane at 30 k and of n-butane to n-nonane at 90 k. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 38, n. 7, p. 988–992, 1999. 21, 22
- BROOKS, B. R. et al. Charmm: a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. **Journal of computational chemistry**, Wiley Online Library, v. 4, n. 2, p. 187–217, 1983. 29
- BROWN, R.; BROWN, R. Melting point and molecular symmetry. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 77, n. 6, p. 724, 2000. 15, 16, 19, 20

- CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 1998. 11, 12, 15, 17, 18, 19
- CARNELLEY, T. Xiii. chemical symmetry, or the influence of atomic arrangement on the physical properties of compounds. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 13, n. 79, p. 112–130, 1882. 19
- CHEW, P. Y.; REINHARDT, A. Phase diagrams—why they matter and how to predict them. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 158, n. 3, 2023. 33
- CORNELL, W. D. et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1995. 29
- DE MOURA, A. F.; FREITAS, L. C. G. Molecular dynamics simulation of the sodium octanoate micelle in aqueous solution: comparison of force field parameters and molecular topology effects on the micellar structure. **Brazilian Journal of Physics**, SciELO Brasil, v. 34, p. 64–72, 2004. 12
- DHIMAN, I. et al. Dynamic odd–even effect in n-alkane systems: a molecular dynamics study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 24, n. 46, p. 28403–28410, 2022. 7, 26, 35, 36, 37
- EIKE, D. M.; MAGINN, E. J. Atomistic simulation of solid-liquid coexistence for molecular systems: Application to triazole and benzene. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 124, n. 16, 2006. 33, 38
- ERDTMAN, E.; SATYANARAYANA, K. C.; BOLTON, K. Simulation of α - and β -pvdf melting mechanisms. **Polymer**, Elsevier, v. 53, n. 14, p. 2919–2926, 2012. 26
- GOLDENFELD, N. **Lectures on phase transitions and the renormalization group**. [S.l.]: CRC Press, 2018. 10, 11
- HAILE, J. M. et al. Molecular dynamics simulation: elementary methods. **Computers in Physics**, American Institute of Physics, v. 7, n. 6, p. 625–625, 1993. 11
- HAYNES, W. Lanthanum. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press Location Boca Raton, FL, v. 95, p. 4–69, 2014. 19
- JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996. 29
- LEVINE, I. N. et al. **Physical chemistry**. [S.l.]: HIGHER EDUCATION, 2009. 11, 15
- LII, J. H.; ALLINGER, N. L. Molecular mechanics. the mm3 force field for hydrocarbons. 2. vibrational frequencies and thermodynamics. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 111, n. 23, p. 8566–8575, 1989. 30
- MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1998. 36

- MISHRA, M. K. et al. Odd–even effect in the elastic moduli of α , ω -alkanedicarboxylic acids. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 135, n. 22, p. 8121–8124, 2013. 22, 23
- QIAO, Z.; FENG, H.; ZHOU, J. Molecular dynamics simulations on the melting of gold nanoparticles. **Phase Transitions**, Taylor & Francis, v. 87, n. 1, p. 59–70, 2014. 26
- RAPAPORT, D. C. **The art of molecular dynamics simulation**. [S.l.]: Cambridge university press, 2004. 24, 25
- RUBIN, J. et al. Maine’s winter roads: Salt, safety, environment and cost. Margaret Chase Smith Policy Center, 2010. 17
- SUN, H. et al. An ab initio cff93 all-atom force field for polycarbonates. **Journal of the American Chemical society**, ACS Publications, v. 116, n. 7, p. 2978–2987, 1994. 34
- SUN, J. et al. Molecular dynamics simulations of melting iron nanoparticles with/without defects using a reaxff reactive force field. **Scientific Reports**, Springer, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2020. 26
- THALLADI, V. R.; BOESE, R.; WEISS, H.-C. Communications-the melting point alternation in α , ω -alkanediols and α , ω -alkanediamines: Interplay between hydrogen bonding and hydrophobic interactions. **Angewandte Chemie-International Edition**, Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie; New York: Academic Press, c1962-, v. 39, n. 5, p. 918–921, 2000. 22, 23
- THALLADI, V. R.; BOESE, R.; WEISS, H.-C. The melting point alternation in α , ω -alkanedithiols. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 122, n. 6, p. 1186–1190, 2000. 22, 23
- TSUCHIYA, Y.; HASEGAWA, H.; IWATSUBO, T. Prediction of the melting point of n-alkanes using the molecular dynamics method. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 114, n. 5, p. 2484–2488, 2001. 7, 26, 33, 34, 35
- VERLET, L. Computer"experiments"on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Physical review**, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967. 24
- VOLLMAYR-LEE, K. Introduction to molecular dynamics simulations. **American Journal of Physics**, American Association of Physics Teachers, v. 88, n. 5, p. 401–422, 2020. 24, 25, 27, 29
- YANG, K. et al. Dynamic odd–even effect in liquid n-alkanes near their melting points. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 55, n. 45, p. 14090–14095, 2016. 20
- YOO, S.; ZENG, X. C.; MORRIS, J. R. The melting lines of model silicon calculated from coexisting solid–liquid phases. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 120, n. 3, p. 1654–1656, 2004. 32
- ZHANG, Y.; MAGINN, E. J. A comparison of methods for melting point calculation using molecular dynamics simulations. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 136, n. 14, p. 144116, 2012. 12, 26, 31, 32
- ZHOU, K.; LIU, B. **Molecular Dynamics Simulation: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Academic Press, 2022. 26, 27, 28, 29