

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DOS SISTEMAS
MICELARES DE ALQUILBENZENOS EM DIODOMETANO”**

Kalil Bernardino*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. André Farias de Moura

*** bolsista FAPESP**

**São Carlos – SP
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B523et

Bernardino, Kalil.

Estudo teórico computacional dos sistemas micelares de alquilbenzenos em diiodometano / Kalil Bernardino. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

94 f.

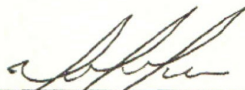
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Química. 2. Surfactantes. 3. Dinâmica molecular. 4. Potencial elétrico. 5. Adsorção. I. Título.

CDD: 540 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico


*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato **Kalil Bernardino**, realizada em 28 de fevereiro de 2014:*



Prof. Dr. André Farias de Moura



Prof. Dr. Paulo Augusto Netz



Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

“Feliz aquele que sabe ao certo o que procura, porque quem não sabe o que procura, não vê o que encontra.”

Claude Bernard

“Na teoria, teoria e prática são a mesma coisa. Na prática não são.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Aos meus pais, Matilde Paschoal Bernardino e Adalberto Bernardino, aos meus avós Yolanda Bordin Bernardino e Francisco Bernardino Filho e a toda a minha família por todo o apoio e carinho ao longo de toda minha vida.

A minha namorada, Adriana Yumi Iwata, pela companhia e apoio.

Ao Prof. Dr. André Farias de Moura pela orientação e a todos os amigos do Laboratório de Química Teórica e do Departamento de Química pelas discussões enriquecedoras.

À FAPESP pela bolsa de mestrado concedida (processo 2011/14562-5).

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-graduação em Química da UFSCar pelos recursos e instalações.

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – Composições dos sistemas modelo simulados e seção em que serão discutidos os respectivos resultados	27
TABELA 3.1 –Cargas parciais obtidas pelo cálculo MP2/6-311G//MP2/6-311G para a molécula de diiodometano e cargas OPLS-AA para as moléculas de metano e cloro-alcanos em unidades de carga elementar.	32
TABELA 3.2 – Valores de número de onda (cm^{-1}) correspondentes aos modos vibracionais da molécula de diiodometano obtidos do espectro experimental e do simulado com dinâmica molecular empregando as constantes de força obtidas do cálculo quântico e as constantes de força ajustadas.	35
TABELA 3.3 – Parâmetros empregados e valores calculados de entalpia de vaporização e densidade em cada ponto do simplex.	40
TABELA 3.4 – Cargas parciais do campo de força OPLS-AA e ajustadas do cálculo quântico para os átomos do anel aromático e do primeiro grupo CH_2 do octilbenzeno	53

Lista de Figuras

- FIGURA 1.1 – Representação gráfica da estrutura final de uma simulação de dinâmica molecular de um sistema modelo contendo 40 íons octanoato, 40 contra-íons sódio e 3300 moléculas de água na qual o surfactante inicialmente disposto aleatoriamente na solução migrou espontaneamente para as interfaces com o vácuo. A água é representada pela superfície translúcida em vermelho.2
- FIGURA 1.2 – Representação gráfica da estrutura final de uma simulação de dinâmica molecular de um sistema modelo contendo uma micela pré-formada com 60 íons dodecilsulfato, 60 contra-íons sódio e 42000 moléculas de água. As moléculas de água foram omitidas para melhor visualização.3
- FIGURA 1.3 – Exemplos de ânions e cátions comuns em líquidos iônicos a temperatura ambiente. Na sequência: metanoato, tetrafluorborato, hexafluorofosfato, bis(trifluorometanossulfonil)imida, etilamônio, 1-etil-3-metil-imidazólio e 1-(2-metoxietil)-3-metil-imidazólio.9
- FIGURA 2.1 – Potencial de Lennard-Jones entre dois átomos de carbono alifáticos no campo de força OPLS-AA ($\sigma = 0,350$ nm e $\varepsilon = 0,276144$ kJ/mol).23
- FIGURA 2.2 – Representação esquemática de um sistema bidimensional com condições periódicas de contorno, sendo que cada retângulo corresponde a uma réplica idêntica da caixa de simulação e os vetores indicam o movimento das partículas.26
- FIGURA 2.3 – Representação dos movimentos possíveis em um simplex bidimensional com pontos iniciais **a**, **b**, **j**. Na figura, o ponto **h** é gerado pela reflexão, **c** pela contração, **e** pela expansão e **d** pela mudança de direção e **m** é o ponto médio do simplex inicial excluindo o ponto **j**.30

FIGURA 3.1 – Representação de van der Waals da geometria otimizada com a base 6-311G e nível de teoria MP2 da molécula de diiodometano.	31
FIGURA 3.2 – Curvas de energia potencial para o estiramento das ligações químicas da molécula de diiodometano calculadas no nível MP2/6-311G.	33
FIGURA 3.3 – Espectro simulado para a molécula de diiodometano com as constantes de força ajustadas.	35
FIGURA 3.4 – Convergência do módulo da raiz quadrada da função χ^2	41
FIGURA 3.5 – Convergência da densidade (esquerda) e da entalpia de vaporização (direita) do diiodometano ao longo do simplex. As retas tracejadas correspondem aos respectivos valores experimentais.	41
FIGURA 3.6 – Gráficos de dispersão da densidade e da entalpia de vaporização em função de cada um dos parâmetros ajustáveis do simplex. As retas tracejadas correspondem aos respectivos valores experimentais.	43
FIGURA 3.7 – Distribuição radial de pares entre os centros de massas das moléculas nos líquidos puros. A linha tracejada corresponde ao valor de referência para um gás ideal.	46
FIGURA 3.8 – Distribuição do ângulo C-C-H no diiodometano e O-O-H na água, considerando apenas a orientação das moléculas na primeira camada de coordenação.	47
FIGURA 3.9 – Estrutura final obtida na simulação do octilbenzeno em diiodometano sem ajustes nos potenciais de interação. As moléculas de solvente foram omitidas para maior clareza.	49
FIGURA 3.10 – Evolução da energia de van der Waals entre as moléculas de octilbenzeno por molécula ao longo das simulações por molécula	51

- FIGURA 3.11 – Estruturas finais obtidas na simulações do octilbenzeno em diiodometano empregando fator de escala de a-) 0,8 e b-) 0,7 para a interação de van der Waals dos átomos da cauda com o iodo. O solvente foi omitido para maior clareza.51
- FIGURA 3.12 – Estrutura final obtida na simulação do octilbenzeno em diiodometano empregando fator de escala de 0,8 para a interação de van der Waals dos átomos da cauda com o iodo e cargas recalculadas. O solvente foi omitido para maior clareza.54
- FIGURA 3.13 – Energia de van der Waals entre as moléculas de octilbenzeno ao longo das simulações com fator de escala de 0,8 para as interações da cauda com o iodo com os diferentes conjuntos de cargas parciais para o octilbenzeno. Valores por molécula de octilbenzeno.54
- FIGURA 3.14 – Valor médio da energia de van der Waals entre as moléculas de octilbenzeno por molécula em função do fator de escala para a interação de Lennard-Jones entre os átomos da cadeia alifática e o diiodometano.56
- FIGURA 3.15 – Estruturas finais obtidas para simulações com diferentes valores para o fator de escala entre os átomos da cauda do octilbenzeno e o iodo do diiodometano. As moléculas de diiodometano são representadas como linhas na cor verde.57
- FIGURA 3.16 – Representação em perspectiva da estrutura final obtida para o fator de escala de 0,875.58
- FIGURA 3.17 – Distribuição radial de pares entre os átomos de carbono terminal das moléculas de octilbenzeno com diferentes fatores de escala. No quadro inserido, é mostrada a curva de distribuição radial entre os átomos de carbono terminais no sistema micela de octanoato de sódio 1 M em água para efeito de comparação.60

- FIGURA 3.18 – Distribuição radial de pares entre o carbono do diiodometano e os átomos de carbono a-) terminal e b-) da posição *para* do anel aromático com diferentes fatores de escala.63
- FIGURA 3.19 – Número de coordenação do carbono do diiodometano na primeira camada de solvatação do carbono terminal e *para* do octilbenzeno.63
- FIGURA 3.20 – Estruturas inicial (esquerda) e final (direita) dos filmes de octilbenzeno no sistema mais diluído (acima) e no mais concentrado (abaixo). O diiodometano é representado pela superfície laranja.67
- FIGURA 3.21 – Representação de superfície da interface entre a solução e o vácuo nas estruturas finais nos sistemas diluído (esquerda) e concentrado (direita). A área exposta do diiodometano é mostrada em laranja enquanto a área exposta da cabeça do octilbenzeno é mostrada em azul escuro e da cauda em azul claro.68
- FIGURA 3.22 – Estruturas inicial (esquerda) e final (direita) dos filmes de heptadecilbenzeno no sistema mais diluído (acima) e no mais concentrado (abaixo). As moléculas de diiodometano são representadas pela superfície laranja.70
- FIGURA 3.23 – Representações gráficas da interface entre a solução diluída de heptadecilbenzeno em diiodometano e o vácuo. As moléculas de diiodometano são representadas pela superfície laranja na representação à esquerda.70
- FIGURA 3.24 – Representações gráficas mostrando o empacotamento no filme compacto de heptadecilbenzeno na interface diiodometano/vácuo exibindo as moléculas inteiras (esquerda) e apenas os anéis aromáticos (direita).71
- FIGURA 3.25 – Distribuição de diedros na molécula de heptadecilbenzeno nos filmes compacto (linhas cheias) e diluído (linhas tracejadas). De cima para baixo, são mostradas as distribuições para os diedros: C1-C2-C3-C4, C5-C6-C7-C8 e C14-C15-C16-C17. Os demais diedros da molécula mostram perfis semelhantes. ..72

- FIGURA 3.26 – Densidade de carga e potencial elétrico ao longo do eixo z para os sistemas diluído (acima) e concentrado (abaixo) de octilbenzeno em diiodometano.76
- FIGURA 3.27 – Densidade de carga e potencial elétrico ao longo do eixo z para os sistemas diluído (acima) e concentrado (abaixo) de heptadecilbenzeno em diiodometano.78
- FIGURA 3.28 – Potencial de força média para remoção de uma molécula de octilbenzeno da interface diiodometano/vácuo em três temperaturas distintas.83

Resumo

ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DOS SISTEMAS MICELARES DE ALQUILBENZENOS EM DIIDOMETANO. O comportamento de alquilbenzenos como surfactantes em diiodometano tem sido estudado experimentalmente, sendo observadas, além de efeitos característicos sobre a tensão superficial, evidências da formação de agregados micelares. O principal objetivo desse trabalho é fornecer uma contrapartida teórica para esses sistemas por meio de simulações de dinâmica molecular. Visto não haver parâmetros para a molécula de diiodometano em campos de força disponíveis, essa foi parametrizada empregando o método simplex para ajustar a densidade e a entalpia de vaporização. Variações no potencial de interação entre o octilbenzeno e o diiodometano foram testadas e, apesar de se verificarem alguns padrões estruturais similares aos observados em agregados formados em meio aquoso, não foi observada a formação de micelas bem definidas em diiodometano. Por outro lado, a adsorção espontânea na interface diiodometano/vácuo foi verificada tanto para o octilbenzeno quanto para o heptadecilbenzeno, sendo para esse segundo preparado também um filme compacto que se mostrou estável na escala de nanossegundos. A estrutura e o potencial elétrico gerado por esses filmes foram caracterizados, sendo observadas variações de potencial elétrico similares às encontradas em sistemas análogos em meio aquoso. O potencial de força média para a remoção de uma molécula de octilbenzeno da interface diiodometano/vácuo foi calculado pela técnica de *umbrella sampling* permitindo obter valores coerentes para a energia livre de adsorção.

Abstract

THEORETICAL COMPUTATIONAL STUDY OF THE MICELLAR SYSTEMS OF ALKYL BENZENES IN DIIODOMETHANE. The surfactant-like behavior of the alkylbenzenes in diiodomethane is experimentally verified, being observed, in addition to the characteristic effects on the surface tension, evidences of clusters formation. The main goal of this work is to provide a theoretical counterpart for these systems by means of molecular dynamics simulations. Since there is no parameters for the diiodomethane molecule in any available forcefield, this molecule was parametrized using the simplex method to reproduce the density and the vaporization enthalpy. Variations in the interaction potential between the diiodomethane and the octylbenzene molecules were tested and, although there were some structural patterns similar to the micellar systems in aqueous media, the formation of well-defined micelles in this system was not observed. On the other hand, the spontaneous adsorption of both the octylbenzene and the heptadecylbenzene in the diiodomethane/vacuum interface was observed, being also prepared a compact film of heptadecylbenzene that remained stable in the nanosecond time scale. The structure and the electrostatic potential generated by these films were characterized, being observed electrostatic potential variations similar to the variations found in analogous systems in water. The potential of mean force for removing of one octylbenzene molecule from the diiodomethane/vacuum interface was calculated by means of umbrella sampling simulations and coherent values for the adsorption free energy were found.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Surfactantes em meio aquoso	1
1.2 – Surfactantes em meio não-aquoso	7
1.3 – Objetivos	13
Capítulo 2 – Metodologia	14
2.1 – Cálculos quânticos <i>ab initio</i>	14
2.2 – Simulações de dinâmica molecular	18
2.2.1 – Fundamentos	18
2.2.2 – Campo de força OPLS-AA	21
2.2.3 – Sistemas-modelo e condições de simulação	24
2.3 – Otimização simplex	28
Capítulo 3 – Resultados e discussões	31
3.1 – Cálculos quânticos <i>ab initio</i> para a molécula de diiodometano	31
3.2 – Otimização dos parâmetros de interação não-ligantes e análise estrutural do diiodometano líquido	36
3.3 – Estudo do sistema binário octilbenzeno/diiodometano	48
3.3.1 – Testes preliminares	48
3.3.2 – Varredura sistemática do potencial de interação entre a cauda do octilbenzeno e o diiodometano	55
3.4 – Estudo da adsorção de alquilbenzenos na interface diiodometano/vácuo	65
3.4.1 – Relaxação e estrutura dos filmes	65
3.4.2 – Potencial eletrostático	73
3.4.3 – Potencial de força média e termodinâmica de adsorção	80

Capítulo 4 – Conclusões86

Referências bibliográficas88

1 – Introdução

1.1 – Surfactantes em meio aquoso

Surfactantes são substâncias caracterizadas por uma forte anisotropia de interações, apresentando na mesma molécula uma região que interage fortemente com o solvente tendendo a tornar a substância solúvel enquanto apresenta outra região que interage fracamente com o solvente reduzindo sua solubilidade.^{1,2}

No caso de surfactantes em meio aquoso, a porção que interage fortemente com o solvente é usualmente uma cabeça carregada, tal como um grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$), sulfato ($-\text{OSO}_3^-$) ou amônio ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), zwitteriônica, como um resíduo de betaína ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$) ou sulfobetaína ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$), ou então com uma grande concentração de grupos polares, tal como uma cadeia de polióxido de etileno ($-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), ao passo que a porção hidrofóbica, ou seja, que tende a se afastar da água, é usualmente uma cadeia carbônica alifática, mas outros tipos de cadeia são possíveis, tais como cadeias baseadas em perfluor-alcanos ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-$), silicones ($\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-$) e polióxido de propileno ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-$).² Como resultado dessa anisotropia de interações, onde existe uma cabeça em geral pequena cuja forte interação com o solvente e, no caso de surfactantes iônicos, com os contra-íons em solução, tende a mantê-la exposta à água, e uma cauda no geral mais comprida que tende a evitar o contato com a água devido ao chamado efeito hidrofóbico, os surfactantes apresentam uma forte tendência a serem adsorvidos na interface entre a água e o ar com as cabeças hidrofílicas ainda imersas na solução e as caudas hidrofóbicas apontando para fora (Figura 1.1). Tal efeito ocasiona redução da tensão superficial (γ) da água, definida na Equação 1.1. onde G é a energia de Gibbs, A a área de superfície, n a quantidade de matéria, T a temperatura absoluta e p a pressão,³ pois enquanto as moléculas de água interagem fortemente umas com as outras por meio de ligações de hidrogênio, que são parcialmente frustradas quando a molécula está na interface, não

havendo outras moléculas para interagir naquela direção, as caudas hidrofóbicas do surfactante interagem através de forças de dispersão bem menos intensas, de modo que a perda de interação na interface não seja tão significativa, reduzindo assim a tensão superficial.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n, T, p} \quad (1.1)$$

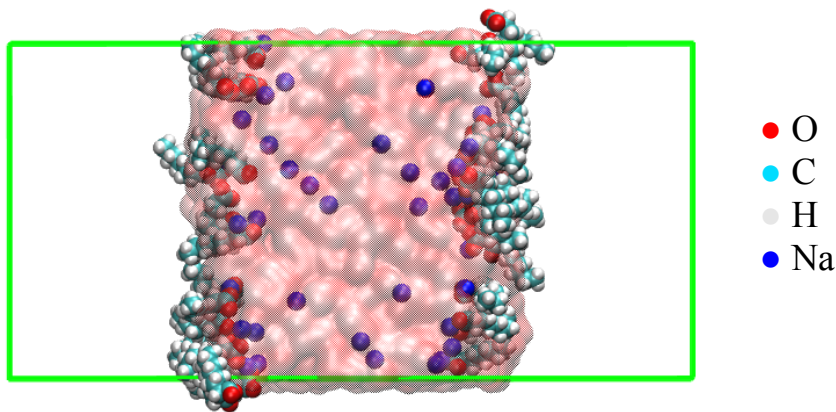


FIGURA 1.1 – Representação gráfica da estrutura final de uma simulação de dinâmica molecular de um sistema modelo contendo 40 íons octanoato, 40 contra-íons sódio e 3300 moléculas de água na qual o surfactante inicialmente disposto aleatoriamente na solução migrou espontaneamente para as interfaces com o vácuo. A água é representada pela superfície translúcida em vermelho.

Além da adsorção na interface, em concentrações superiores à chamada concentração micelar crítica (cmc), o surfactante também se auto-organiza no seio da solução produzindo estruturas como micelas e vesículas, onde as cadeias apolares são empacotadas gerando uma região completamente hidrofóbica ao passo que as cabeças mantêm o contato com a água (Figura 1.2).^{1,2,4,5}

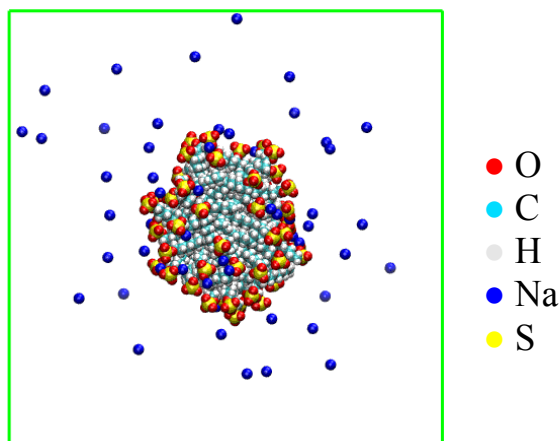


FIGURA 1.2 – Representação gráfica da estrutura final de uma simulação de dinâmica molecular de um sistema modelo contendo uma micela pré-formada com 60 íons dodecilsulfato, 60 contra-íons sódio e 42000 moléculas de água. As moléculas de água foram omitidas para melhor visualização.

O chamado efeito hidrofóbico, que atua como a principal força motriz para a formação de micelas em meio aquoso, é resultante da redução da entropia da água próxima a um soluto ou uma superfície hidrofóbica devido ao maior ordenamento de sua rede de ligações de hidrogênio ao redor de um soluto hidrofóbico, em comparação com a água pura. Desse modo, quando o surfactante se agrega formando micelas, a redução do contato entre as caudas e a água faz com que a entropia do sistema aumente,^{6,7} sendo essa idéia chamada muitas vezes de modelo *iceberg* pois a rede de ligações de hidrogênio mais organizada ao redor do soluto tornaria a água mais semelhante ao gelo.⁸ Se por um lado a hidratação de um soluto hidrofóbico é entropicamente desfavorável, a entalpia de hidratação é negativa para cadeias carbônicas alifáticas e positiva para compostos aromáticos,⁹ mas a variação negativa de entalpia não é suficiente para compensar a perda de entropia resultante da solvação. Foi demonstrado ainda por meio de simulações computacionais que a variação de entropia associada ao efeito hidrofóbico é insensível à intensidade da interação de van der Waals entre o soluto e a água, sendo que esse fator afeta apenas a componente entálpica.¹⁰ Entretanto, a componente entrópica depende do tamanho do

soluto, sendo demonstrado que solutos cujo raio seja pelo menos duas vezes maior que o raio da molécula de água, além de estruturarem a rede de ligações de hidrogênio, reduzem também o número de ligações feitas por molécula de água, o que não ocorre para solutos de tamanho comparável ao de uma molécula de água.¹¹

Em um trabalho recente publicado por nosso grupo foi estudado o sistema micelar de octanoato de sódio em meio aquoso,¹² sendo a energia livre de agregação do octanoato na micela determinada empregando a metodologia de *umbrella sampling* em cinco temperaturas distintas, possibilitando determinar as componentes entálpica e entrópica do processo, sendo demonstrado que a formação da micela é favorecida por entropia e desfavorecida por entalpia. No mesmo trabalho, através de cálculos similares para um íon acetato sendo incorporado à micela, foi possível estimar as contribuições da cabeça e da cauda do surfactante para as funções termodinâmicas, chegando-se à conclusão até então inédita que, além do ganho de entropia proveniente da cauda hidrofóbica mediante agregação, que é prevista pelos modelos de efeito hidrofóbico, existe também uma contribuição entrópica favorável proveniente da cabeça carregada, o que deve-se possivelmente ao menor número de moléculas de água orientada pela cabeça do surfactante quando esse se incorpora à micela e também pelo contra-íon, visto que aumenta o grau de associação entre o surfactante e o contra-íon quando esse se organiza formando micelas devido a efeitos cooperativos que passam a existir. Apesar da contribuição entrópica da cauda ser maior, a contribuição entrópica da cabeça é da mesma ordem de grandeza e, sem essa contribuição, surfactantes de cadeia pequena como o octanoato não seriam capazes de formar micelas e mesmo surfactantes de cadeia maiores apresentariam valores mais elevados de *cmc*. Análises estruturais realizadas nesse mesmo trabalho também confirmam a maior organização das ligações de hidrogênio da água ao redor da cadeia do surfactante quando esse é removido da micela em comparação com as ligações de hidrogênio realizadas por moléculas de água distantes de qualquer soluto.

Os surfactantes em meio aquoso são amplamente estudados tanto experimentalmente quanto por trabalhos teóricos e de simulação devido à vasta gama

de aplicações desses sistemas, sendo empregados, por exemplo, em produtos de limpeza e higiene tais como lava-louças, cremes dentais e shampoos,² no controle e catálise de reações químicas, em especial na síntese de polímeros¹³ e nanopartículas^{14,15} que podem ter o tamanho e mesmo a forma controlados modificando a concentração e o tipo do surfactante, na redução da taxa de evaporação da água em regiões secas devido à capacidade do surfactante de se adsorver na interface do líquido, para estabilizar dispersões coloidais em diversas aplicações como na indústria de tintas, no revestimento de superfícies através da formação dos filmes de Langmuir-Blodgett, em lubrificação, entre outras aplicações.² Além disso, dada a semelhança estrutural, tem havido um grande interesse em estudar estruturas formadas por surfactantes em meio aquoso, como micelas e vesículas, como modelos miméticos de membranas biológicas,¹⁶ responsáveis por controlar a troca de substâncias entre a célula e o meio externo, além de outras funções como o reconhecimento celular. A seguir é apresentada uma breve revisão da literatura com alguns trabalhos selecionados utilizando simulações de dinâmica molecular no estudo de diferentes propriedades relativas a sistemas de surfactantes em meio aquoso.

Comparando diferentes surfactantes na interface água-vácuo, existem estudos de filmes de dodecil-sulfato de sódio (SDS), cloreto de trimetildodecil-amônio (DTAC) e de álcoois com 5, 8 e 12 átomos de carbono onde foram analisados perfis de hidratação e penetração do grupo hidrofílico na solução aquosa, sendo encontrado que os surfactantes com grupos iônicos penetram mais na solução aquosas do que os neutros,¹⁷ e comparando o empacotamento molecular em filmes de SDS e dodecil-hexaetilenoglicol em diferentes concentrações, onde foi verificado que o surfactante neutro tende a se espalhar de modo mais uniforme sobre a interface enquanto o aniônico tende a formar aglomerados na interface devido a pontes salinas formadas pelos contra-íons.¹⁸ Micelas formadas pelos surfactantes SDS e brometo de hexadeciltrimetil-amônio (CTAB) também foram comparadas, com ênfase na forma e no tamanho dos agregados e na previsão da solubilidade de diferentes moléculas orgânicas nessas micelas, onde observou-se que a solubilidade

de moléculas orgânicas pequenas não depende fortemente do número de agregação da micela.¹⁹ Também foi observada por simulação de dinâmica molecular a formação espontânea de micelas de SDS partindo de um filme super-saturado do surfactante na interface água – tricloro-etileno, sendo que o aumento progressivo na concentração do surfactante na interface cria oscilações de amplitude cada vez maiores na interface líquido-líquido antes de ocorrer a formação de micelas englobando parte do tricloro-etileno.²⁰

O efeito de eletrólitos inertes sobre a formação de micelas também foi estudado por meio de simulações computacionais²¹ para o sistema micelar de hexil-sulfato de sódio na presença e na ausência de NaCl e CaCl₂, sendo observado que o aumento na força iônica favorece a formação de agregados maiores e de formato prolato e que o cátion divalente muda drasticamente a dinâmica do surfactante ocasionando inclusive problemas de relaxação na simulação. Em outro trabalho envolvendo micelas de dodecil-sulfato verificou-se o efeito de três diferentes contra-íons, Li⁺, Na⁺ e NH₄⁺, sobre as propriedades da micela, sendo demonstrado que os cátions menores facilitam a interação por pontes iônicas entre as cabeças carregadas do surfactante.²² Em outro trabalho de nosso grupo, foi verificado o efeito da parametrização empregada para o contra-íon sobre micelas de octanoato de sódio, sobretudo na formação de pontes salinas entre os íons octanoato na superfície da micela.²³

Simulações de dinâmica molecular foram ainda utilizadas para demonstrar que o interior de uma micela formada por 60 íons dodecil-sulfato em água apresenta fluidez menor do que um hidrocarboneto líquido com o mesmo número de átomos de carbono,²⁴ fato que é resultado principalmente do ancoramento das moléculas de surfactante na superfície da micela dada a tendência da cabeça manter-se exposta ao solvente, que a rede de ligações de hidrogênio do solvente próximo à superfície do agregado é distorcida devido à interação com o surfactante²⁵ e que tanto a difusão da água²⁵ quanto dos contra-íons²⁶ é reduzida nas proximidades da superfície do agregado.

A breve revisão bibliográfica apresentada demonstra que não só diferentes sistemas modelo envolvendo surfactantes em meio aquoso foram estudados como diferentes propriedades de interesse foram analisadas, demonstrando a importância das simulações computacionais no entendimento detalhado desses sistemas no nível molecular. Cabe ainda ressaltar que a revisão apresentada aqui focou apenas em simulações usando modelos atomísticos detalhados, entretanto, também existe uma grande diversidade de trabalhos envolvendo modelos mais grosseiros que, apesar da perda de detalhes no nível molecular, tornam possível simular sistemas modelos maiores e em escalas de tempo mais longas, possibilitando observar fenômenos ainda inacessíveis na escala de tamanho em que se pode chegar em simulações atomísticas detalhadas.²⁷

1.2 – Surfactantes em meio não-aquoso

Enquanto existe um grande volume de trabalhos tanto experimentais quanto teóricos sobre surfactantes em meio aquoso, a quantidade de trabalhos publicados sobre surfactantes em outros solventes é consideravelmente menor. Em princípio, qualquer molécula que apresente uma grande anisotropia de interações em relação a um determinado solvente deve atuar como surfactante quando dissolvida nele, sendo esperado verificar a adsorção espontânea em interfaces da solução com o vácuo ou com outras superfícies além de um caráter não-ideal da solução. Entretanto, a previsão da formação de agregados e, caso existam, a determinação da estrutura desses é mais complicada do que nos sistemas análogos em meio aquoso devido justamente ao menor volume de dados acumulados para esses sistemas. É importante ressaltar também que o efeito hidrofóbico, aceito atualmente como a principal força motriz para a agregação em solução aquosa, pode ser estendido com relativa facilidade para outros solventes próticos, cuja estrutura é mantida predominantemente

por ligações de hidrogênio, como etilenoglicol e formamida. No caso de solventes apróticos, entretanto, em especial os de baixa polaridade, nos quais parece pouco provável que uma contribuição entrópica resultante da reorganização do solvente possa ser a principal força motora para processos de agregação e adsorção, outro modelo deve ser encontrado para explicá-las.

Os sistemas de surfactantes mais estudados em meio não-aquoso são os que empregam líquidos iônicos como solventes, sendo as primeiras evidências de formação de micelas em líquidos iônicos obtidas em 1967²⁸ por meio de medidas de crioscopia que sugeriram a agregação de haletos de tetra-alquil-amônio e de alquil-piridínio em cloreto de piridínio fundido,²⁹ fato que foi confirmado posteriormente pelos mesmos autores por meio de medidas de tensão superficial que permitiram determinar a *cmc* desses surfactantes no líquido iônico,³⁰ entretanto, o elevado ponto de fusão do cloreto de piridínio (146°C) reduz a aplicabilidade desse como solvente. Um dos primeiros sistemas micelares caracterizados em um líquido iônico em temperatura ambiente foram os brometos de alquil-piridínio com grupos alquílicos de 14 e 16 átomos de carbono em nitrato de etil-amônio,^{28,31} um líquido iônico que apresenta propriedades similares às da água sobretudo no que diz respeito às contribuições entálpicas e entrópicas para solubilização, também apresentando um efeito liofóbico atribuído ao aumento na organização do solvente ao redor de um soluto apolar produzindo redução na entropia do sistema. Os agregados foram caracterizados por espalhamento de luz clássico e quase-elástico e observou-se que os números de agregação das micelas formadas são menores que para os mesmos surfactantes em meio aquoso na mesma concentração. Após o ano de 2005 houve um aumento considerável tanto no número de sistemas surfactantes/líquidos iônicos conhecidos em temperatura ambiente quanto nas aplicações desses sistemas, principalmente na preparação de microemulsões e no crescimento de nanopartículas, sendo alguns dos cátions e ânions frequentemente presentes em líquidos iônicos para aplicações na temperatura ambiente ou próximo a ela mostrados na Figura 1.3.²⁸

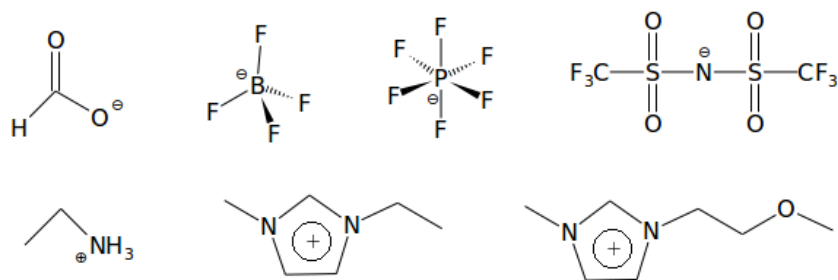


FIGURA 1.3 – Exemplos de ânions e cátions comuns em líquidos iônicos a temperatura ambiente. Na sequência: metanoato, tetrafluorborato, hexafluorofosfato, bis(trifluorometanossulfonil)imida, etilamônio, 1-etil-3-metil-imidazólio e 1-(2-metoxietil)-3-metil-imidazólio.

Recentemente foi estudado por meio de simulações de dinâmica molecular filmes do surfactante não-iônico pentaetilenoglicol-monododecil-éter na interface do líquido iônico hexafluorofosfato de imidazólio com o vácuo em diferentes concentrações, sendo demonstrado que o cátion possui uma interação preferencial com o surfactante adsorvido em relação ao ânion, o que gera um perfil de dupla camada elétrica próximo à interface.³² Um modelo analítico para prever efeitos de dupla camada elétrica em líquidos iônicos, nos quais modelos tradicionais baseados na hipótese de baixas concentrações de eletrólitos não são adequados, foi proposto em 2007 e se reduz ao modelo de Gouy-Chapman no limite de baixas intensidades iônicas.³³

Outros solventes próticos também exibem processos de agregação similares aos observados em meio aquoso, sendo que os primeiros surfactantes estudados em meio não-aquoso na temperatura ambiente foram os surfactantes iônicos brometo de dodecil-piridínio (DPB), brometo de tetradecil-trimetil-amônio (MTAB) e cloreto de hexadecil-piridínio (CPC), cujos valores de *cmc* foram determinados por medidas de tensão superficial em etilenoglicol,³⁴ um solvente com propriedades liofóbicas bastantes similares às da água, sendo observado que os valores de *cmc* nesse solvente são entre uma e duas ordens de grandeza superiores aos dos mesmos surfactantes em meio aquoso. Um dos solventes próticos não-iônicos

mais estudados em termos de propriedades de agregação é a formamida, que apresenta valores de densidade de energia de coesão e tensão superficial próximos aos da água, além de também apresentar elevados valores de constante dielétrica e momento de dipolo. Nesse solvente é observada a formação de agregados micelares de SDS e CTAB nesses solventes com valores de *cmc* apenas ligeiramente maiores que em soluções aquosas,³⁵ apesar da temperatura de Kraft, que é a temperatura abaixo da qual um surfactante iônico apresenta descontinuidade na solubilidade de modo a separar fase ao invés de formar micelas,⁵ é consideravelmente maior na formamida do que em água.³⁵

Outras informações relevantes podem ser adquiridas também com base no comportamento de surfactantes em solventes mistos. Foi determinada, por medidas de condutividade e espalhamento de nêutrons de baixo ângulo (SANS), a *cmc* do brometo de dodecil-trimetil-amônio (DTABr) em função da fração molar de dimetil-sulfóxido (DMSO) em solução aquosa, sendo observado um aumento progressivo da *cmc* até aproximadamente a fração molar de 0,35 a partir da qual aparentemente não se formam agregados micelares.³⁶ Em um trabalho de nosso grupo, demonstramos por meio de simulações de dinâmica molecular a redução do tamanho dos agregados de octanoato de sódio na presença de 10% molar de uréia, em comparação com o mesmo sistema em água pura, além de terem sido analisados os perfis de solvatação em cada caso.³⁷

Em solventes de baixa polaridade, entretanto, são poucos os sistemas surfactantes/solventes conhecidos, excluindo aqui a formação de micelas e emulsões invertidas que apresentam grande similaridade em termos de interações com os sistemas mais comuns em meio aquoso. Isso deve-se principalmente à presença de apenas diferenças sutis nas interações intermoleculares possíveis nesses sistemas, visto que a principal interação deve-se necessariamente a forças de dispersão, que são usualmente de curto alcance, em oposição às interações iônicas, e apresentam pouco ou nenhum caráter direcional.³⁸ A pequena anisotropia de interação, entretanto, pode ser amplificada através da presença de um grande número de grupos solvofílicos e

solvofóbicos na molécula, assim como ocorre nos copolímeros a base de polióxido de etileno e polióxido de propileno em meio aquoso: Uma única unidade monomérica não fornece a interação necessária tanto para um efeito solvofílico quanto um efeito solvofóbico apreciável, mas a união de diversas unidades torna o efeito significativo de modo que o copolímero possa atuar como surfactante.² Nesse sentido, os copolímeros formados por blocos de alcano e de perfluor-alcano podem atuar como surfactante tanto em alcanos quanto em perfluor-alcanos, apesar de moléculas similares de baixa massa molar não apresentarem tais propriedades.^{39,40}

Um sistema surfactante/solvente diferente, onde as principais interações são de dispersão e que não se baseia em surfactantes poliméricos, são os sistemas de alquil-benzenos em diiodometano, estudados experimentalmente em 2000 por FLETCHER e NICHOLLS⁴¹ mas até então sem uma contrapartida teórica que permita compreendê-los em nível molecular. A seguir, é apresentado um breve resumo dos resultados experimentais mais relevantes para as discussões subsequentes.

O diiodometano apresenta tensão superficial de 51 mN m^{-1} a 20°C , que é consideravelmente superior aos valores típicos de alcanos na mesma temperatura, que se situam na faixa entre 16 a 30 mN m^{-1} dependendo do tamanho da cadeia carbônica.⁴¹ Desse modo, espera-se que os alquilbenzenos sejam adsorvidos espontaneamente na interface diiodometano/vácuo de modo a reduzir a tensão superficial desse, como de fato ocorre. FLETCHER e NICHOLLS⁴¹ analisaram alquilbenzenos com cadeias carbônicas de 6, 8, 10 e 12 carbonos e observaram que tanto a redução na tensão superficial aumenta com o aumento da cadeia carbônica para uma dada concentração quanto a energia livre de adsorção (calculada por extrapolação dos dados para diluição infinita) se torna mais negativa, indicando que o grupo solvofóbico nas moléculas de alquilbenzenos deve ser a cadeia alifática enquanto o anel aromático deve atuar como grupo solvofílico. Tal fato foi atribuído pelos autores à interação mais intensa do solvente com o grupo aromático devido ao índice de refração elevado do diiodometano e de compostos aromáticos quando

comparados a alcanos, o que indica a presença de interações de dispersão mais intensas entre o anel e o diiodometano em comparação com as interações entre a cauda e o diiodometano. Além disso, o diiodometano possui momento de dipolo não-nulo assim como o anel aromático mono-substituído, de modo a gerar interações dipolo-dipolo que, mesmo fracas, se somam às interações de dispersão.⁴¹ Outro dado que aponta na mesma direção diz respeito as entalpias de solvatação, sendo as entalpias de solvatação do benzeno e do tolueno em diiodometano -7,08 e -8,00 kcal/mol enquanto as entalpias de solvatação do hexano e do cicloexano no mesmo solvente são -4,06 e -5,34 kcal/mol, respectivamente, indicando interações mais favoráveis envolvendo o anel aromático em comparação com a cauda alifática.⁴²

FLETCHER e NICHOLLS⁴¹ observaram que enquanto os alquilbenzenos de 10 e 12 carbonos separam fase após uma determinada concentração, o octilbenzeno se mantém solúvel pelo menos até 25% molar. Com base em medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e assumindo que o octilbenzeno deveria se agregar formando micelas esféricas que não interajam entre si, o que é obviamente uma aproximação grosseira dadas as elevadas concentrações trabalhadas, determinaram que o octilbenzeno deve começar a formar agregados em frações molares superiores a 6%, que é um valor bastante elevado quando comparado aos valores típicos de surfactantes em meio aquoso. Na fração molar de 12% de octilbenzeno, concentração escolhida para a realização da maior parte das simulações executadas nesse projeto, espera-se um número de agregação médio entre 15 e 20 moléculas por micela com base nos dados de espalhamento de luz e nas suposições feitas pelos autores.⁴¹

1.3 – Objetivos

Tendo em vista a vasta gama de aplicações de surfactantes em meio aquoso, é interessante o desenvolvimento e o estudo de possíveis surfactantes que exibam propriedades semelhantes em outros solventes, especialmente para uso em processos que precisam ser realizados na ausência de água, como é o caso de diversas reações químicas e operações de extração e separação de substâncias. Deste modo, o principal objetivo desse trabalho consiste na descrição de um sistema surfactante/solvente com interações intermoleculares distintas das encontradas nos sistemas aquosos, sendo escolhidos como modelos os sistemas de alquilbenzenos em diiodometano dada a existência de dados experimentais referentes às propriedades de adsorção e agregação nesses sistemas e ainda não existir uma contrapartida teórica capaz de explicar em detalhes esses sistemas no nível molecular.

Devido ao fato de não haver parâmetros para a molécula de diiodometano em nenhum campo de força clássico disponível, sua parametrização foi realizada como primeira etapa nesse projeto para em seguida caracterizar o comportamento do octilbenzeno nesse solvente, focando na busca pela formação de agregados micelares e na descrição da adsorção deste na interface diiodometano/vácuo, sendo também estudados filmes interfaciais de heptadecilbenzeno com o objetivo de caracterizar a organização no nível molecular, o potencial elétrico produzido na interface e a termodinâmica de adsorção, buscando sempre comparações com sistemas conhecidos em meio aquoso.

2 – Metodologia

2.1 – Cálculos quânticos *ab initio*

Foram efetuados cálculos quânticos *ab initio* para determinar a geometria e as constantes de força vibracionais da molécula de diiodometano, além de obter uma estimativa inicial das cargas parciais sobre os átomos da molécula utilizando o programa Firefly 7.1.G.^{43,44} Todos os cálculos foram feitos utilizando a base 6-311G^{45,46,47} com o método do campo auto-consistente de Hartree-Fock restrito (SCF-RHF) e Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) para correções de energia de correlação eletrônica, sendo os fundamentos das duas metodologias descritos brevemente a seguir. A base 6-311G foi a escolhida por ser a base que inclui funções para o átomo de iodo mais próxima à base 6-31G*, empregada na parametrização do campo OPLS-AA, que será utilizado para descrever as moléculas de alquilbenzenos.

O problema fundamental da química quântica consiste em determinar as funções de onda independentes do tempo para os estados estacionários de um sistema atômico-molecular, visto que, a partir da função de onda ψ_i de um determinado estado, qualquer propriedade descrita por um operador mecânico-quântico \hat{A} pode ter seu valor médio calculado pela integral $\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle$. A função de onda de qualquer estado estacionário i de uma molécula poderia ser encontrada, em princípio, pela resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo (Equação 2.1).⁴⁸

$$\hat{H}\psi_i = E_i \psi_i \quad (2.1)$$

Onde E_i é a energia do estado i e \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema que, desprezando efeitos relativísticos, corresponde à soma dos operadores de energia cinética dos elétrons e núcleos e de todos os potenciais de interação coulômbica elétron-elétron, núcleo-elétron e núcleo-núcleo existentes na molécula. A resolução exata da Equação de Schrödinger é impossível para qualquer sistema

contendo mais do que dois elétrons, de modo a ser necessário o uso de aproximações no tratamento de sistemas moleculares. A primeira aproximação adotada é a aproximação de Born-Oppenheimer, segundo a qual é possível separar a função de onda molecular em uma função nuclear ψ_N e uma função eletrônica ψ_{el} (Equação 2.2).⁴⁸

$$\Psi = \psi_N \psi_{el} \quad (2.2)$$

Desprezando o movimento nuclear, a Equação de Schrödinger pode ser escrita na forma mostrada na Equação 2.3, onde \hat{H}_{el} é o Hamiltoniano eletrônico, representado em unidades atômicas na Equação 2.4, V_{NN} é o potencial de repulsão internuclear e U é o potencial para o movimento nuclear, dado pela soma da energia eletrônica com o potencial internuclear. A geometria de equilíbrio da molécula pode então ser encontrada determinando as posições nucleares que, para um dado estado eletrônico, minimizem o potencial U na Equação 2.3.

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN}) \psi_{el} = U \psi_{el} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

Na expressão do Hamiltoniano eletrônico (Equação 2.4), o primeiro termo refere-se ao somatório da energia cinética de todos os elétrons i da molécula, o segundo termo à atração coulômbica entre os elétrons e os núcleos, onde Z_{α} é o número atômico do núcleo α , $r_{i\alpha}$ é a distância entre o elétron i e núcleo α e o terceiro termo refere-se ao potencial de repulsão coulômbica entre os elétrons, sendo que esse último termo é o que impossibilita a resolução analítica da Equação de Schrödinger para o movimento eletrônico em qualquer sistema que apresente dois ou mais elétrons. Sendo assim, métodos numéricos devem ser empregados para a obtenção da função de onda eletrônica, sendo utilizado aqui o método de Hartree-Fock, que permite obter a melhor função de onda eletrônica que possa ser representada por um determinante de Slater,⁴⁹ que, para um sistema de n elétrons consiste em um

determinante $n \times n$, no qual os elementos em uma determinada coluna envolvem o mesmo spin-orbital ϕ_i e os elementos na mesma linha envolvem o mesmo elétron.

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

No método de Hartree-Fock restrito (RHF), utilizado nos cálculos feitos no presente trabalho, considera-se que cada orbital molecular está ocupado por dois elétrons de spins opostos, o que é conveniente para sistemas que não possuem elétrons desemparelhados, de modo que cada par de colunas no determinante de Slater possua a mesma função espacial, diferindo apenas na componente de spin. A abordagem do método de Hartree-Fock consiste então em otimizar as funções ϕ_i de um único elétron do determinante de Slater de modo a obter a menor energia possível.

A energia de uma molécula de n elétrons e de camada fechada, e portanto $n/2$ orbitais moleculares ocupados, é dada pela Equação 2.6, onde o termo E^{core} refere-se à energia cinética de um único elétron somada à sua energia de interação com todos os núcleos α da molécula (Equação 2.7), J_{ij} e K_{ij} são, respectivamente, as integrais coulômbica e de troca entre os elétrons i e j (Equações 2.8 e 2.9) e V_{NN} é o potencial internuclear.⁴⁸

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} E_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.6)$$

$$E_{ii}^{core} = \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} | \phi_i(1) \rangle \quad (2.7)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle \quad (2.8)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(2)\phi_j(1) \rangle \quad (2.9)$$

Um orbital molecular em uma molécula de camada fechada deve satisfazer a Equação 2.10, onde o operador de Fock, F , é dado em unidades atômicas na Equação 2.11 e ε_i é a energia do orbital molecular ϕ_i .⁴⁸

$$F(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (2.10)$$

$$F(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (2.11)$$

Na expressão do operador de Fock (Equação 2.11), \hat{H}^{core} é o Hamiltoniano de um único elétron, desprezando o potencial repulsivo entre os elétrons. O operador de Coulomb (Equação 2.12, onde f é uma função qualquer) corresponde à repulsão entre o elétron 1 e uma densidade eletrônica - $|\phi_j(2)|^2$ e o operador de troca (Equação 2.13) surge da restrição imposta pelo Princípio de Pauli segundo o qual a função de onda eletrônica deve ser antissimétrica com relação à troca de coordenadas entre dois elétrons.

$$J_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{v}_2 \quad (2.12)$$

$$K_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \phi_j^*(2)f(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{v}_2 \quad (2.13)$$

Utilizando a metodologia proposta por Roothaan, a componente espacial de cada spin-orbital molecular ϕ_i no determinante de Slater é tratada como uma combinação linear de funções de base χ_s (Equação 2.14) e os coeficientes c_{is} de cada função de base são otimizados de modo a reduzir a energia de Hartree-Fock (Equação 2.6), o que é feito resolvendo-se a Equação 2.10 para cada spin-orbital molecular ocupado separadamente para determinar os novos conjuntos de coeficientes c_{is} . O processo é então repetido com o novo conjunto de spins-orbitais obtidos até que não haja mais variação de energia dentro de um critério de convergência adotado.

$$\phi_i(1) = \sum_s c_{is} \chi_s(1) \quad (2.14)$$

Mesmo no limite de uma base infinitamente grande, ao representar os orbitais moleculares por um único determinante de Slater, o método de Hartree-Fock fornece uma energia superior ao valor real, sendo a diferença entre esses denominada energia de correlação eletrônica. Diversas metodologias podem ser empregadas para levar em consideração a correlação eletrônica, sendo empregado no presente trabalho a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), cuja correção na energia é dada pela Equação 2.15, sendo a perturbação \hat{H}' definida como a diferença entre o operador Hamiltoniano real, \hat{H} , e o empregado no método de Hartree-Fock, \hat{H}^0 , representada na Equação 2.16. Desse modo, a perturbação \hat{H}' representa a diferença entre a repulsão eletrônica real e o potencial de interação médio empregado no método de Hartree-Fock.⁴⁸

$$E_0^2 = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{HF} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (2.15)$$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{ml}} - \sum_m \sum_j [J_j(m) - K_j(m)] \quad (2.16)$$

2.2 – Simulações de Dinâmica Molecular

2.2.1 – Fundamentos

A termodinâmica tem como principal objetivo fornecer relações entre as propriedades macroscópicas de sistemas em equilíbrio, sendo aplicável a qualquer tipo de sistema, independente de sua complexidade química. Entretanto, a termodinâmica sozinha não fornece qualquer tipo de informação relacionada a

estrutura microscópica do sistema, de modo que não permite compreender em nível molecular, porque alguns processos ocorrem espontaneamente enquanto outros não ou como modificações na estrutura microscópica afetam as propriedades macroscópicas do sistema. A mecânica estatística, por sua vez, estabelece a relação entre as propriedades termodinâmicas e a estrutura microscópica do sistema através da função de partição que é dada por um somatório do fator de Boltzmann sobre todos os estados quânticos possíveis do sistema, sendo representada pela Equação 2.17 para o ensemble canônico, ou seja, com número de partículas, volume e temperatura constantes, sendo E_j a energia do estado quântico j do sistema, que de modo geral é função do seu volume V e do número de partículas N , e k é a constante de Boltzmann.⁵⁰

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j/kT} \quad (2.17)$$

A função de partição, entretanto, não pode ser calculada exceto para sistemas muito simples como gases ideais e sólidos ideais, sendo as simulações computacionais uma alternativa ao cálculo do função de partição uma vez que, gerado um conjunto de microestados representativo do macroestado do sistema, o valor de qualquer propriedade mecânica pode ser calculado pela média aritmética sobre todas as estruturas.⁵⁰ O problema central da simulação computacional passa a ser gerar esse conjunto de microestruturas, sendo possível recorrer a simulações de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis, onde são realizados movimentos aleatórios no sistema e é calculado, para cada movimento, a variação de energia associada, sendo que se a variação de energia for negativa, o movimento é aceito, e se for positiva, o fator de Boltzmann associado é comparado com um número, no intervalo entre 0 e 1, gerado aleatoriamente e, sendo o fator de Boltzmann superior ao número gerado, o movimento é aceito.⁵¹ Outra alternativa consiste nas simulações de dinâmica molecular, onde são resolvidas as equações de movimento de Newton ou outras formulações equivalentes para uma coleção de partículas, obtendo assim a velocidade e a posição de cada partícula que compõe o sistema em cada instante da

simulação, o que permite acompanhar sua evolução temporal. O potencial de interação entre as partículas que compõe o sistema é calculado com base em parâmetros tabelados para cada uma delas e então calcula-se a força resultante sobre cada partícula (Equação 2.18).⁵²

$$F_i = -\nabla U_i \quad (2.18)$$

Onde F_i é a força resultante sobre a partícula i e o potencial clássico U_i é a soma de todas as interações de pares entre a partícula i e as demais partículas do sistema, que é separado em contribuições devidas às ligações químicas, aos ângulos e diedros presentes na molécula e às interações não-ligantes (Equação 2.19). A definição de cada um desses termos varia de acordo com o campo de força empregado e, para o campo de força OPLS-AA, usado no presente trabalho, tais contribuições serão detalhadas na próxima seção.

$$U_{pares} = \sum U_{ligações} + \sum U_{ângulos} + \sum U_{diedros} + \sum U_{interações\ não-ligantes} \quad (2.19)$$

A força resultante obtida está relacionada à aceleração a_i da partícula pela Segunda Lei de Newton (Equação 2.20), onde m_i é a massa da partícula. A aceleração é integrada duas vezes dentro de um intervalo de tempo t e $t + dt$ fornecendo a velocidade da partícula e a sua nova posição na qual serão recalculados o potencial e a força resultante.

$$F_i = m_i a_i, \quad a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.20)$$

Partindo de uma estrutura inicial arbitrária, a simulação de dinâmica molecular permite observar a evolução temporal do sistema. Além disso, após o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, quando suas propriedades pararem de variar ao longo do tempo, as estruturas geradas passam a ser representativas do estado termodinâmico considerado, sendo essas armazenadas e usadas no cálculo de propriedades mecânicas e estruturais do sistema.

2.2.2 – Campo de Força OPLS-AA

Em princípio, as simulações de Monte Carlo e de dinâmica molecular deveriam ser realizadas empregando potenciais quânticos realísticos. Entretanto, com a potência computacional atual, tais simulações estariam restritas a sistemas muito pequenos, contendo poucas moléculas, e a tempos de simulação muito curtos, da ordem de picossegundos,²⁷ o que não é suficiente para fornecer uma amostragem adequada em um sistema complexo. Como alternativa, são utilizados potenciais clássicos otimizados para reproduzir, com a melhor precisão possível, a estrutura e as propriedades macroscópicas dos sistemas de interesse pois estes permitem atingir atualmente tempos de simulação de até microssegundos em sistemas contendo milhares de moléculas.²⁷

Os potenciais clássicos são classificados como ligantes e não-ligantes, sendo que os potenciais ligantes referem-se às ligações químicas, ângulos e diedros existentes na molécula enquanto os potenciais não-ligantes modelam a interação entre átomos em moléculas diferentes e entre átomos da molécula que estejam distantes por mais do que 3 ou 4 ligações químicas. O conjunto de parâmetros de interação necessários para o cálculo dos potenciais clássicos em uma simulação de dinâmica molecular ou de Monte Carlo é denominado campo de força.

Existem diversos tipos de campo de força disponíveis, sendo que os parâmetros de um campo de força geralmente não são diretamente transferíveis para outro pois podem empregar diferentes tipos de funções para descrever os potenciais, bem como ter sido parametrizados seguindo protocolos diferentes, de modo que ambos podem possuir parâmetros diferentes para a mesma espécie química e reproduzir de forma igualmente precisa um dado conjunto de propriedades devido ao cancelamento de erros na parametrização, mas a combinação de ambos pode produzir um não-cancelamento de erros.⁵² A seguir, é apresentada uma breve discussão sobre o

campo de força OPLS-AA⁵³ (*Optimized Potentials for Liquid Simulations – All Atoms*), que apresenta parâmetros desenvolvidos para reproduzir o comportamento de diversos tipos de compostos orgânicos e biomoléculas em meio líquido, como o próprio nome do campo de força sugere.

No campo de força OPLS-AA todos os átomos são tratados explicitamente, o que o difere de seu antecessor, o OPLS-UA (*United Atoms*) onde os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono alifáticos não são considerados, de modo que os grupos CH, CH₂ e CH₃ são tratados cada um como um único sítio de interação. Incluir explicitamente todos os átomos de hidrogênio permitiu maior flexibilidade na distribuição de cargas das moléculas orgânicas, sendo reduzido o erro médio da energia livre de hidratação de alcanos de 0,9 kcal/mol para 0,3 kcal/mol.⁵³

O potencial não-ligante entre dois átomos A e B a uma distância r_{AB} no campo de força OPLS-AA é tratado pela soma de um potencial coulômbico (primeiro termo da Equação 2.21) com um potencial 6-12 de Lennard-Jones, que depende de dois parâmetros, σ e ϵ , sendo que o primeiro corresponde à distância abaixo da qual o potencial passa a ser repulsivo e o segundo corresponde à profundidade do poço de potencial (segundo termo da Equação 2.21 e Figura 2.1).

$$E_{AB} = \frac{q_A q_B}{r_{AB}} + 4\epsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right] \quad (2.21)$$

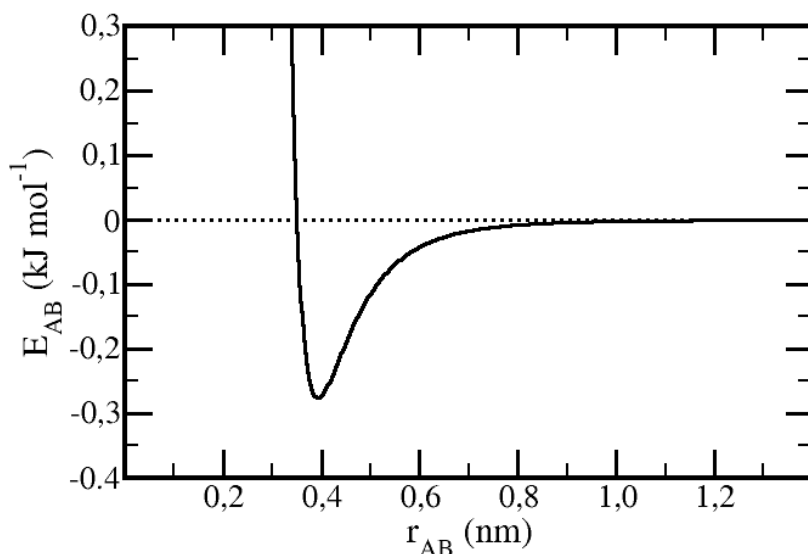


FIGURA 2.1 – Potencial de Lennard-Jones entre dois átomos de carbono alifáticos no campo de força OPLS-AA ($\sigma = 0,350$ nm e $\varepsilon = 0,276144$ kJ/mol).

As cargas parciais q e os parâmetros de Lennard-Jones são ajustados empiricamente, de modo a reproduzir propriedades termodinâmicas dos líquidos, especialmente a densidade e a entalpia de vaporização. Os parâmetros são ainda ajustados de modo a serem transferíveis entre moléculas semelhantes, de modo que os átomos de um dado grupo funcional orgânico tenham os mesmos parâmetros não-ligantes independente da molécula onde estejam, o que é uma diferença entre os campos de força OPLS-AA e o AMBER-AA,⁵⁴ por exemplo, no qual as cargas parciais devem ser determinadas para cada molécula que se deseja estudar. Para a interação entre átomos distintos, ambos os parâmetros de Lennard-Jones são calculados como médias geométricas entre os parâmetros do dois átomos (Equação 2.22), sendo esse um ponto onde o campo de força OPLS-AA difere da maioria dos demais campos de força, que calculam os parâmetros de Lennard-Jones através da regra de Lorentz-Berthelot, onde o parâmetro ε é calculado por uma média geométrica enquanto o parâmetro σ é calculado por uma média aritmética.⁵²

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \varepsilon_{BB}} \quad ; \quad \sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_{AA} \sigma_{BB}} \quad (2.22)$$

O potencial não-ligante não é calculado para átomos da mesma molécula

que estejam separados por uma ou por duas ligações químicas, mas é calculado para átomos que distem por três ligações com a diferença de que o potencial é dividido por 2. Para os átomos separados por quatro ou mais ligações, o potencial não-ligante é calculado normalmente de acordo com a Equação 2.21.

As energias das ligações e ângulos da molécula, E_{lig} e E_{ang} , são tratadas através de potenciais harmônicos quadráticos (Equação 2.23), sendo que as constantes de força k_b e k_θ e os valores de equilíbrio, r_{eq} e θ_{eq} são obtidos, em sua grande maioria, dos campos de força AMBER⁵⁴ e CHARMM.⁵⁵

$$E_{lig} = \frac{1}{2} k_b (r - r_{eq})^2 \quad ; \quad E_{ang} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (2.23)$$

Por fim, os termos de torção de diedros são tratados como uma série de Fourier de 3 termos (Equação 2.24), onde φ_i é o ângulo de diedro e os potenciais V_{1i} , V_{2i} e V_{3i} e as fases f_{1i} , f_{2i} e f_{3i} são ajustados para reproduzir o perfil de rotação ao redor da ligação obtido de um cálculo quântico RHF/6-31G* após a subtração dos termos correspondentes às ligações e ângulos bem como do potencial não-ligante.⁵³ Para manter estruturas planares, como anéis aromáticos, são empregados potenciais de diedros impróprios, dados por um potencial harmônico centrado em 180°.

$$E_{tor} = \frac{1}{2} \sum_i V_{1i} [1 + \cos(\varphi_i + f_{1i})] + V_{2i} [1 - \cos(2\varphi_i + f_{2i})] + V_{3i} [1 + \cos(3\varphi_i + f_{3i})] \quad (2.24)$$

2.2.3 – Sistemas Modelo e Condições de Simulação

As simulações de dinâmica molecular apresentadas nesse trabalho foram realizadas com o pacote computacional GROMACS versão 4.0.5^{56,57,58} (apenas as simulações envolvendo a adsorção na interface diiodometano/vácuo foram realizadas com a versão 4.5.5). Nessa seção serão discutidos os parâmetros e condições de

simulação empregados em todas ou em um grande conjunto de simulações, sendo que detalhes específicos de metodologia empregados para uma única simulação, além do tempo de integração, visto que foram necessários tempos diferentes para os vários sistemas atingirem o equilíbrio e fornecerem estatística suficiente para o cálculo de propriedades de interesse após atingido o equilíbrio, serão apresentados juntamente com os resultados da mesma no Capítulo 3.

Todas as simulações foram feitas a pressão e temperatura constantes exceto as simulações envolvendo a adsorção na interface diiodometano/vácuo, nas quais o volume da caixa foi mantido constante, sendo a parametrização do diiodometano feita na temperatura de 298,15 K, na qual foram encontrados os dados experimentais empregados na parametrização, e todas as demais simulações feitas na temperatura de 293,15 K, que é a mesma temperatura na qual foram conduzidos os estudos experimentais dos sistemas binários alquilbenzeno/diiodometano.⁴¹ Em todos os casos, a temperatura foi mantida usando o algoritmo de Berendsen⁵⁹ acoplado todo o sistema a um banho térmico com constante de tempo de 0,1 ps e, exceto nos sistemas com a interface com o vácuo, a pressão também foi mantida com o algoritmo de Berendsen⁵⁹ com acoplamento isotrópico com constante de tempo de 1,0 ps e compressibilidade de $4,5 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$. Para estimar as contribuições entálpicas e entrópicas no processo de adsorção do octilbenzeno na interface diiodometano/vácuo, foram realizados cálculos de potencial de força média (pmf, do *inglês potential of mean force*) em três diferentes temperaturas: 283, 293 e 303 K, sendo esses resultados e a metodologia empregada para eles detalhados na seção 3.4.3. O passo de integração foi de 1 fs.

Para as interações intermoleculares foi usado raio de corte de 1,5 nm com função *shift* para que o potencial de Lennard-Jones fosse suavemente para zero entre 1,2 e 1,5 nm, de modo a evitar artefatos gerados pelo truncamento abrupto do potencial de interação no raio de corte, enquanto o método PME^{60,61} (*particle mesh Ewald*) foi usado para introduzir correções de longo alcance nas interações coulômbicas.

Em todos os sistemas foram usadas condições periódicas de contorno nas três dimensões para reduzir os artefatos de se trabalhar com um sistema pequeno. Ao se empregar condições periódicas de contorno, uma partícula ao se aproximar de uma das extremidades da caixa de simulação passa a interagir com a réplica periódica, se não fossem usadas condições periódicas, ao se aproximar das extremidades da caixa de simulação (Figura 2.2), em uma das direções haveria apenas o vácuo, de modo a produzir efeitos de tensão superficial (Equação 1.1) de modo que o sistema simulado se tornasse uma nanogota ao invés de um meio líquido contínuo.

Mesmo nas simulações dos filmes com a interface diiodometano/vácuo foram empregadas condições periódicas de contorno nas três direções, entretanto, a aresta perpendicular a interface foi aumentada até a distância entre uma interface e a outra interface na réplica periódica fosse grande o bastante para que uma molécula em uma das interfaces não interagisse com uma molécula na outra interface por meio das condições periódicas de contorno e o fato do volume do sistema ter sido mantido constante nessas simulações impede que essa aresta varie de tamanho até colapsar em uma fase líquida contínua.

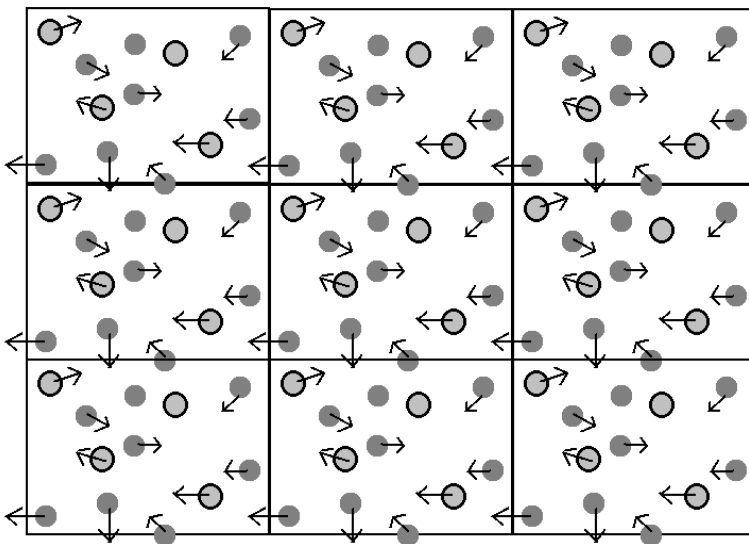


FIGURA 2.2 – Representação esquemática de um sistema bidimensional com condições periódicas de contorno, sendo que cada retângulo corresponde a uma réplica idêntica da caixa de simulação e os vetores indicam o movimento das partículas.

As composições dos sistemas variaram entre as diferentes etapas do projeto, sendo detalhadas na Tabela 2.1 juntamente com as sessões em que serão apresentados os resultados para cada etapa.

TABELA 2.1 – Composições dos sistemas modelo simulados e seção em que serão discutidos os respectivos resultados

Objetivo	Moléculas	Fração molar do soluto	Seção
Simulação do espectro vibracional do diiodometano em fase gasosa	1 CH ₂ I ₂	—	3.1
Parametrização do diiodometano líquido e caracterização estrutural	1000 CH ₂ I ₂	—	3.2
Estudos do sistema octilbenzeno/diiodometano	1760 CH ₂ I ₂ 240 C ₆ H ₅ C ₈ H ₁₇	0,12	3.3.1 e 3.3.2
Adsorção do octilbenzeno na interface diiodometano/vácuo (concentrado)	3520 CH ₂ I ₂ 480 C ₆ H ₅ C ₈ H ₁₇	0,12	3.4.1 e 3.4.2
Adsorção do octilbenzeno na interface diiodometano/vácuo (diluído)	3520 CH ₂ I ₂ 60 C ₆ H ₅ C ₈ H ₁₇	0,017	3.4.1 e 3.4.2
Adsorção do heptadecilbenzeno na interface diiodometano/vácuo (concentrado)	2138 CH ₂ I ₂ 288 C ₆ H ₅ C ₁₇ H ₃₅	0,12	3.4.1 e 3.4.2
Adsorção do heptadecilbenzeno na interface diiodometano/vácuo (diluído)	1600 CH ₂ I ₂ 40 C ₆ H ₅ C ₁₇ H ₃₅	0,024	3.4.1 e 3.4.2
Potencial de força média para remoção de uma molécula de octilbenzeno da interface diiodometano/vácuo	1000 CH ₂ I ₂ 1 C ₆ H ₅ C ₈ H ₁₇	0,001	3.4.3

2.3 – Otimização Simplex

O simplex é uma metodologia empregada para otimizar qualquer propriedade quantitativa de interesse que dependa de dois ou mais parâmetros também quantitativos. Considerando uma propriedade P que dependa de n parâmetros ajustáveis, são definidos inicialmente $n+1$ experimentos onde são empregados diferentes valores arbitrários para os n parâmetros ajustáveis e obtêm-se, para cada conjunto de valores que definem um dado ponto \mathbf{i} (serão usadas aqui letras em negrito para indicar variáveis vetoriais), o valor P_i da propriedade de interesse. Após a determinação de P nos primeiros $n+1$ pontos do espaço amostral, verifica-se qual dos pontos \mathbf{i} resultou no pior resultado, ou seja, o ponto \mathbf{i} que gerou o maior valor, caso deseje-se reduzir o valor de P ou o ponto \mathbf{i} que produzir o menor valor, caso deseje-se maximizar P . Supondo que o ponto \mathbf{j} tenha resultado no pior valor, isso é um indicativo de que aquela região do espaço amostral não é satisfatória e o simplex tende a se afastar do ponto \mathbf{j} , produzindo um novo ponto denominado \mathbf{h} por reflexão deste (Equação 2.25).⁶²

$$\mathbf{h} = \mathbf{m} + (\mathbf{m} - \mathbf{j}) \quad ; \quad \mathbf{m} = \frac{\sum_{i \neq j} \mathbf{i}}{n} \quad (2.25)$$

Onde \mathbf{m} é o ponto médio dos pontos do simplex excluindo o ponto \mathbf{j} utilizado para a reflexão. O movimento de reflexão é o único empregado no simplex básico, o que torna o método bastante limitado, pois o tamanho inicial do simplex é mantido e isso limita o quanto ele pode se aproximar do valor ótimo de P , pois após encontrar um conjunto de parâmetros satisfatório, o simplex poderá apenas rotacionar ao redor deste caso nenhum dos vértices encontre um ponto de melhor resposta. A solução para melhorar ainda mais a resposta obtida empregando o simplex básico seria definir um novo conjunto de $n+1$ pontos ao redor do melhor ponto \mathbf{i} obtido de modo a produzir um novo simplex.

O simplex modificado, empregado no presente trabalho para a

otimização dos parâmetros não-ligantes da molécula de diiodometano, prevê, além da reflexão, a realização de movimentos de expansão, contração e mudança de direção. Isso o torna uma metodologia mais eficiente na busca de parâmetros ótimos, pois ao permitir a expansão, possibilita ao simplex atingir mais rapidamente uma região favorável caso a escolha dos pontos iniciais tenha posicionado o simplex em uma região de respostas indesejáveis e, ao permitir os movimentos de contração e mudança de direção, permite que o simplex aumente sua resolução ao se aproximar de uma região de respostas favoráveis, evitando assim o problema encontrado pelo simplex básico de rotacionar indefinidamente ao redor de uma boa resposta caso não encontre outro ponto mais favorável na distância definida pelo seu tamanho inicial.⁶² Tais movimentos serão detalhados a seguir.

Continuando com a mesma notação utilizada anteriormente, se o ponto **h** produzido por reflexão do ponto **j** gerar uma resposta superior a todos os outros pontos do simplex anterior, então pode ser interessante prosseguir na mesma direção e realiza-se a expansão do simplex, definindo o ponto **e** (Equação 2.26).

$$\mathbf{e} = \mathbf{m} + 2(\mathbf{m} - \mathbf{j}) \quad ; \quad \mathbf{m} = \frac{\sum_{i \neq j} \mathbf{i}}{n} \quad (2.26)$$

Se o ponto **e** for ainda melhor que o ponto **h**, o ponto **h** é descartado e o ponto **e** passa a fazer parte do simplex. Caso contrário, descarta-se o ponto **e** e mantém-se o ponto **h** no simplex. Em qualquer um dos casos, verifica-se no novo conjunto de pontos qual forneceu o pior resultado e realiza-se uma nova reflexão.

Se o ponto **h** for melhor do que a pior resposta do simplex anterior, mas inferior a todas as demais, deve-se tentar contrair o simplex, gerando o ponto **c** (Equação 2.27).

$$\mathbf{c} = \mathbf{m} + \frac{1}{2}(\mathbf{m} - \mathbf{j}) \quad ; \quad \mathbf{m} = \frac{\sum_{i \neq j} \mathbf{i}}{n} \quad (\text{Equação 2.27})$$

Por fim, se o ponto \mathbf{h} for inferior a todas as respostas do simplex anterior, além de contrair o simplex, deve-se tentar também uma mudança de direção, de forma a gerar o ponto \mathbf{d} (Equação 2.28).

$$\mathbf{d} = \mathbf{m} - \frac{1}{2}(\mathbf{m} - \mathbf{j}) \quad ; \quad \mathbf{m} = \frac{\sum_{i \neq j} \mathbf{i}}{n} \quad (2.28)$$

A Figura 2.3 ilustra todos os movimentos possíveis no simplex modificado para o caso bidimensional, onde \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{j} são os pontos iniciais e o ponto \mathbf{j} fornece a pior resposta inicial.

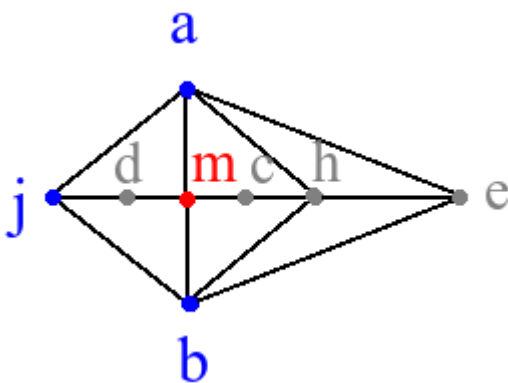


FIGURA 2.3 – Representação dos movimentos possíveis em um simplex bidimensional com pontos iniciais \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{j} . Na figura, o ponto \mathbf{h} é gerado pela reflexão, \mathbf{c} pela contração, \mathbf{e} pela expansão e \mathbf{d} pela mudança de direção e \mathbf{m} é o ponto médio do simplex inicial excluindo o ponto \mathbf{j} .

3 – Resultados e Discussões

3.1 – Cálculos quânticos *ab initio* para a molécula de diiodometano

Fixando-se a simetria da molécula de diiodometano como C_{2v} , a otimização de geometria com a base 6-311G e nível de teoria MP2 forneceu comprimentos de ligação de 0,10685 nm para as ligações C-H e 0,21769 nm para as ligações C-I. Para os ângulos de ligação, foram obtidos os valores de $110,849^\circ$ para o ângulo H-C-H, $116,641^\circ$ para o ângulo I-C-I e $107,339^\circ$ para o ângulo I-C-H. Uma representação gráfica da geometria otimizada é dada na Figura 3.1.

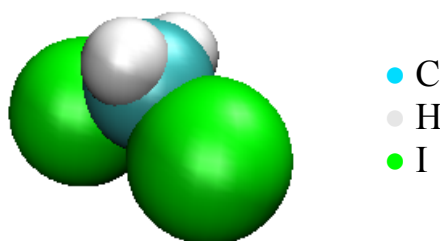


FIGURA 3.1 – Representação de van der Waals da geometria otimizada com a base 6-311G e nível de teoria MP2 da molécula de diiodometano.

As cargas parciais atômicas foram ajustadas para a geometria de equilíbrio através do cálculo do potencial eletrostático sobre diversos pontos na superfície de van der Waals da molécula usando o método geodésico de Spackman,⁶³ sendo que os raios de van der Waals dos átomos foram escalado por um fator de 1,4, que fornece o melhor ajuste para cargas atômicas parciais, sendo imposta ainda a restrição de que as cargas parciais atômicas deveriam reproduzir o momento de dipolo calculado da molécula, que apresentou valor de 1,246 D, próximo portanto ao valor experimental de 1,22 D.⁴¹ O momento de dipolo levemente superior ao valor experimental é favorável no caso de campos de força como o OPLS-AA para compensar, pelo menos parcialmente, a falta de polarizabilidade eletrônica do

modelo. As cargas parciais obtidas são dadas na Tabela 3.1 juntamente com as cargas no campo de força OPLS-AA para outras moléculas para efeito de comparação.

TABELA 3.1 – Cargas parciais obtidas pelo cálculo MP2/6-311G//MP2/6-311G para a molécula de diiodometano e cargas OPLS-AA para as moléculas de metano e cloro-alcanos em unidades de carga elementar.

Átomo	CH ₂ I ₂	CH ₄	RCH ₂ Cl
C	- 0,100 ± 0,040	- 0,240	- 0,060
H	+0,106 ± 0,013	+0,060	+0,113
I ou Cl	- 0,056 ± 0,007	-----	- 0,166

As cargas parciais estimadas foram comparadas com as cargas encontradas para outras moléculas no campo de força OPLS-AA demonstrando que os resultados obtidos do cálculo são coerentes, sendo a carga parcial sobre o átomo de carbono do diiodometano menos negativa do que a do carbono do metano e mais negativa do que a carga parcial do carbono ligado ao cloro em monocloro-alcanos. A carga parcial sobre os átomos de hidrogênio também aparenta boa concordância com os parâmetros OPLS-AA, sendo maior do que no metano devido aos átomos de iodo eletronegativos, e bastante próxima a dos átomos de hidrogênio de grupos CH₂Cl de monocloro-alcanos. Cabe ressaltar ainda que essas cargas parciais calculadas foram utilizadas como uma estimativa inicial e otimizadas juntamente com os parâmetros de Lennard-Jones utilizando a metodologia simplex para melhor reproduzir as propriedades de interesse do líquido, conforme discutido na próxima seção.

As constantes de deformação angular e estiramento de ligações foram calculadas através de cálculos *ab initio* no mesmo nível de teoria empregado na otimização de geometria, mas removendo a restrição de simetria C_{2v}. Para os estiramentos de ligações, foram selecionadas separadamente uma ligação carbono-iodo e uma ligação carbono-hidrogênio da molécula e variou-se o

comprimento entre $0,5 r_{eq}$ e $2,5 r_{eq}$, sendo r_{eq} o comprimento de equilíbrio da ligação, com um passo de $0,005 r_{eq}$ mantendo os demais átomos da molécula fixos nas coordenadas correspondentes à geometria de equilíbrio. O potencial U , definido como a soma da energia eletrônica com o potencial de repulsão internuclear com os núcleos estacionários (Equação 2.3), pôde então ser determinado em função do comprimento de ligação r_{AB} (Figura 3.2).

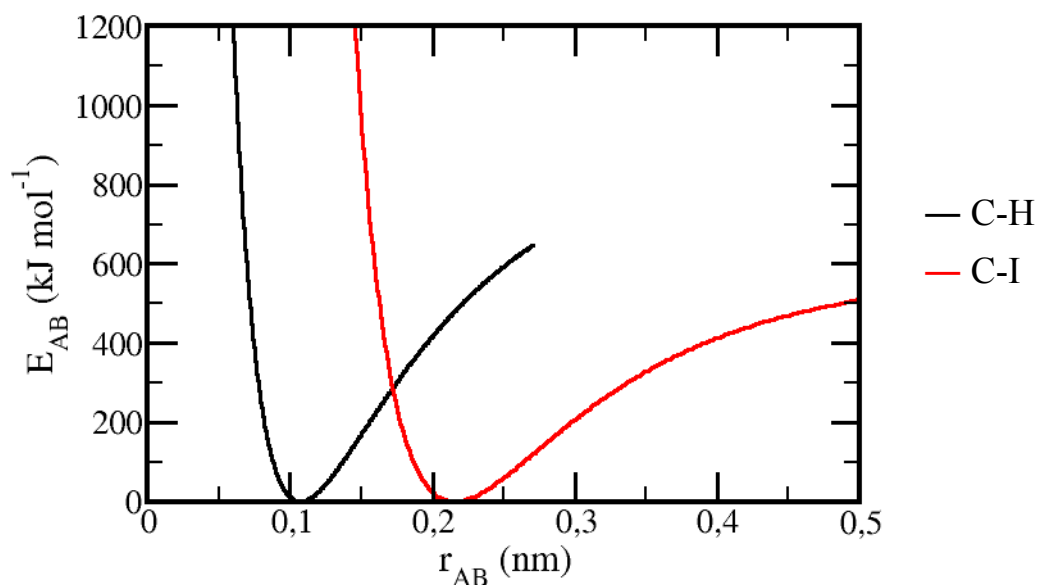


FIGURA 3.2 – Curvas de energia potencial para o estiramento das ligações químicas da molécula de diiodometano calculadas no nível MP2/6-311G.

A constante de força das ligações químicas foram obtidas pela derivada segunda do potencial em relação à distância internuclear na posição de equilíbrio⁶⁴ (Equação 3.1), sendo obtida uma constante de força de $372,99 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ para a ligação C-H e $139,99 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ para a ligação C-I.

$$k_b = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_{AB}^2} \right)_{r_{AB}=r_{eq}} \quad (3.1)$$

O mesmo procedimento foi adotado para a determinação das constantes angulares, porém variando o ângulo de ligação entre $0,8 \theta_{eq}$ e $1,2 \theta_{eq}$, onde θ_{eq} é o ângulo de equilíbrio, com passo de $0,005 \theta_{eq}$, sendo os valores encontrados para as

constantes de força através da derivada segunda do potencial com o ângulo de ligação $450,69 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ para o ângulo H-C-H, $686,82 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ para I-C-I e $776,41 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ para o ângulo I-C-H.

Com as constantes de força e as cargas parciais obtidas através dos cálculos quânticos, foi feita uma simulação de dinâmica molecular com uma única molécula de diiodometano no vácuo primeiramente no ensemble NVT a $298,15 \text{ K}$ e, partindo da estrutura final dessa simulação, incluindo as velocidades de deslocamento dos átomos, foi feita uma nova simulação no ensemble NVE a fim de simular o espectro vibracional da molécula em fase gasosa através do cálculo da autocorrelação de dipolos que, após passar por uma transformada de Fourier, fornece o espectro vibracional. Nessas simulações não foram usadas condições periódicas de contorno e tanto o momento linear quanto o angular da molécula foram removidos a fim de evitar a conversão da energia vibracional em energia rotacional e translacional e o intervalo de integração foi reduzido de $1,0 \text{ fs}$ para $0,4 \text{ fs}$, caso contrário não é possível simular o espectro na região de altas frequências.

Comparando-se os números de onda obtidos para as vibrações da molécula com os encontrados no espectro experimental do diiodometano em fase gasosa (Tabela 3.2) verifica-se uma concordância pobre quando são empregados diretamente as constantes de força obtidas do cálculo quântico, sendo todas as frequências vibracionais superestimadas por pelo menos 15%. As constantes de força foram então ajustadas para melhor reproduzir os valores experimentais, sendo obtido erros menores do que 3%. Os valores obtidos para as constantes de força de estiramento de ligações após ajuste foram $305,85$ e $165,60 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ para as ligações C-H e C-I, respectivamente, enquanto para as deformações angulares obteve-se $582,4$, $856,2$ e $880,6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ para os ângulos H-C-H, H-C-I e I-C-I, respectivamente. O espectro vibracional simulado é dado na Figura 3.3, sendo que as intensidades relativas das bandas no espectro obtido através da simulação clássica não são reprodutíveis pois dependem das condições iniciais do sistema, de modo que

as intensidades não podem ser comparadas com o espectro experimental, porém as frequências de cada banda são reprodutíveis. Na Tabela 3.2 são mostradas apenas as frequências vibracionais da Figura 3.3 detectáveis no espectro experimental.

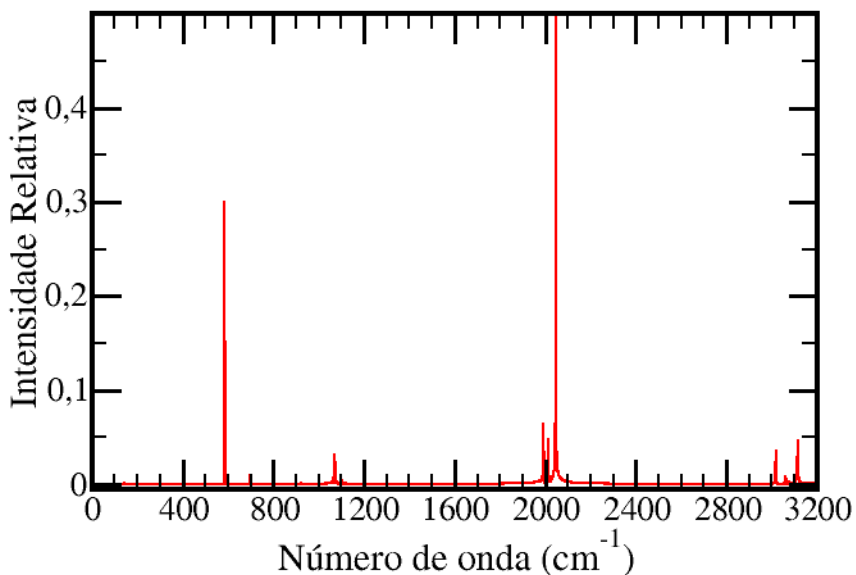


FIGURA 3.3 – Espectro simulado para a molécula de diiodometano com as constantes de força ajustadas.

TABELA 3.2 – Valores de número de onda (cm^{-1}) correspondentes aos modos vibracionais da molécula de diiodometano obtidos do espectro experimental e do simulado com dinâmica molecular empregando as constantes de força obtidas do cálculo quântico e as constantes de força ajustadas.

Deformação	Experimental	Simulação sem ajuste	Simulação com ajuste
C-I	580	723	582
I-C-H	710	853	695
H-C-H	1100	1286	1063
C-H	3120	4444	3018

3.2 – Otimização dos parâmetros de interação não-ligantes e análise estrutural do diiodometano líquido

Para a parametrização da molécula de diiodometano foram mantidos os parâmetros de Lennard-Jones de alcanos para os átomos de carbono ($\sigma = 0,35$ nm e $\epsilon = 0,276144$ kJ mol⁻¹) e hidrogênio ($\sigma = 0,25$ nm e $\epsilon = 0,12552$ kJ mol⁻¹) presentes no campo de força OPLS-AA⁵³ enquanto os parâmetros σ e ϵ do átomo de iodo foram ajustados utilizando o método simplex modificado para reproduzir a entalpia de vaporização e a densidade do líquido, ambos a 25°C. A distribuição relativa de cargas na molécula obtida no cálculo quântico foi mantida, mas foi incluído como terceiro parâmetro no simplex um fator de escala i para as cargas parciais, possibilitando otimizar o momento de dipolo da molécula em meio condensado, que tende a ser maior do que o encontrado na fase gasosa por causa do efeito de polarização que a molécula sofre devido à influência de sua vizinhança.

Como optou-se por otimizar 3 parâmetros no simplex, foi necessário definir quatro conjuntos iniciais de parâmetros. Para o primeiro ponto, foram utilizados os parâmetros de Lennard-Jones do átomo de iodo na molécula de iodo-benzeno do campo de força OPLS-AA, que são parâmetros estimados com base em outros halo-benzenos ao invés de terem sido de fato otimizados, e as cargas obtidas do cálculo quântico (fator de escala igual a 1). Para o segundo ponto foram tomados os parâmetros de Lennard-Jones do 2-iodo-propano, também presente no campo de força OPLS-AA, e novamente foram mantidas as cargas do cálculo quântico. Como os dois primeiros pontos produziram valores de entalpia de vaporização inferiores ao experimental, os pontos 3 e 4 tiveram seus parâmetros definidos de forma a tentar produzir valores mais elevados de entalpia de vaporização em relação aos dois primeiros pontos, utilizando para tal valores mais elevados de ϵ e fator de escala superior a 1 para as cargas parciais.

A estrutura inicial para os 4 primeiros pontos do simplex foi preparada dispondo aleatoriamente as moléculas com a estrutura otimizada do cálculo quântico em uma caixa cúbica utilizando um programa desenvolvido em nosso grupo, para os demais pontos foi sempre empregada a estrutura obtida anteriormente, de modo a facilitar a relaxação do sistema visto que durante a evolução do simplex modificado os parâmetros tendem a variar cada vez menos conforme o resultado se aproxima de uma resposta ótima. Para os cálculos de entalpia de vaporização e densidade excluiu-se o tempo necessário para que as componentes de energia e a densidade do sistema relaxassem, tempo esse que variou de simulação para simulação, mas se mantendo em no máximo algumas dezenas ou poucas centenas de picossegundos, sendo realizado ao todo 1 ns em cada simulação no simplex.

A entalpia de vaporização é definida como a diferença de entalpia entre 1 mol de moléculas na fase gasosa e 1 mol de moléculas na fase líquida (Equação 3.2). Pela definição de entalpia, $H = U + PV$, a entalpia de vaporização em condições de pressão P constante pode ser calculada através da variação de energia interna molar $\Delta_{vap}U$ entre a fase gasosa e a fase líquida somada a um termo $P\Delta_{vap}V$, onde $\Delta_{vap}V$ é a diferença entre o volume molar da fase gasosa e o da fase líquida (Equação 3.3).⁶⁵

$$\Delta_{vap}H = H_{(g)} - H_{(l)} \quad (3.2)$$

$$\Delta_{vap}H = U_{(g)} - U_{(l)} + P(V_{(g)} - V_{(l)}) \quad (3.3)$$

Considerando o volume molar do líquido desprezível em comparação com o volume molar do gás e assumindo um comportamento ideal para o gás, o termo $P\Delta_{vap}V$ pode ser aproximado por RT , onde R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta, e a entalpia de vaporização é então calculada pela Equação 3.4.

$$\Delta_{vap}H = U_{(g)} - U_{(l)} + RT \quad (3.4)$$

Como o princípio da equipartição da energia garante que cada grau de liberdade do sistema no limite clássico contribui com $0,5kT$ para a energia cinética

total, a energia cinética de uma molécula na fase gasosa é igual a energia cinética da mesma no meio líquido, assim, podemos trabalhar com a diferença de energia potencial ao invés da diferença de energia total na Equação 3.3. Cabe ressaltar que, apesar da vibração dever em princípio ser tratada quanticamente, nas simulações realizadas as vibrações são tratadas classicamente de modo que cada modo vibracional também contribua com $0,5kT$ para a energia cinética. A energia potencial obtida através da simulação de uma molécula em fase gasosa foi de $(11,4 \pm 1,9)$ kJ/mol, sendo que esse resultado depende apenas dos termos ligantes da molécula, visto que nenhum átomo dista de outro por mais de duas ligações na molécula, assim, esse valor é empregado para o cálculo da entalpia em todos os pontos do simplex. Se a molécula apresentasse átomos distantes por 3 ou mais ligações, a energia potencial na fase gasosa passaria a depender também dos termos não-ligantes e seria necessário recalculá-la para cada novo conjunto de parâmetros.

Para otimização dos parâmetros não-ligantes, foi criada uma função χ^2 levando em conta o desvio relativo da entalpia de vaporização calculada, $\Delta_{vap}H^{calc}$, e da densidade obtida, ρ^{calc} , em relação aos valores experimentais de 49,36 kJ/mol⁶⁶ e 3,3079 g/cm³,⁶⁷ respectivamente, sendo atribuído o mesmo peso para as duas propriedades (Equação 3.5). Como critério de convergência para o simplex, adotou-se inicialmente um valor de χ^2 inferior a 0,001, o que foi obtido após 19 pontos do simplex (Tabela 3.3). Nesse ponto foram realizados alguns testes preliminares com soluções de octilbenzeno, discutidos na seção 3.3, mas como esses não apresentaram resultados favoráveis para a formação de sistemas micelares, decidiu-se refinar mais a parametrização do diiodometano, reduzindo o critério de convergência para $\chi^2 < 10^{-4}$, o que foi atingido após mais 8 pontos no simplex, totalizando 27 simulações utilizadas para a otimização dos parâmetros não-ligantes. A Figura 3.4 mostra a convergência da raiz quadrada da função χ^2 ao longo do simplex (optou-se por usar a raiz quadrada na figura para maior clareza, especialmente na região de baixos valores de χ^2) enquanto a Figura 3.5 mostra a convergência da densidade e da entalpia de

vaporização separadamente.

$$\chi^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_{vap} H^{calc.} - \Delta_{vap} H^{exp.}}{\Delta_{vap} H^{exp.}} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\rho^{calc.} - \rho^{exp.}}{\rho^{exp.}} \right)^2 \quad (3.5)$$

É interessante notar que a convergência no simplex não se apresenta como um decaimento contínuo pois frequentemente após ser encontrada uma boa resposta, movimentos de reflexão, como do ponto 9 para o 10 na Figura 4.5, ou de expansão, como do ponto 5 para o 6, fazem com que o simplex caia em uma região desfavorável para em seguida uma contração, como do ponto 12 para o 13, ou mudança de direção, como do ponto 18 para o 19, fazerem o simplex atingir melhores resultados. Apesar da convergência ruidosa, se considerarmos apenas os pontos de mínimos locais, observamos um decréscimo aproximadamente contínuo na função χ^2 , resultados esperados com base no próprio protocolo do método simplex modificado. Cabe ainda ressaltar que no simplex simples os movimentos de contração e mudança de direção, que frequentemente retornaram os melhores valores de χ^2 na presente otimização, não estão previstos, assim, a convergência certamente seria prejudicada.

TABELA 3.3 – Parâmetros empregados e valores calculados de entalpia de vaporização e densidade em cada ponto do simplex

Ponto	σ (nm)	ε (kJ mol ⁻¹)	i	$\Delta_{\text{vap}}H^{\text{calc}}$ (kJ mol ⁻¹)	ρ^{calc} (g cm ⁻³)	χ^2
1	0,376000	2,426700	1,00000	36,7 ± 0,1	3,323 ± 0,009	0,0330
2	0,418722	1,673600	1,00000	25,0 ± 0,1	2,237 ± 0,009	0,1737
3	0,413600	2,669370	1,12000	43,1 ± 0,2	2,723 ± 0,006	0,0236
4	0,390000	2,426700	1,30000	38,4 ± 0,1	2,954 ± 0,008	0,0303
5	0,367678	3,341580	1,28000	52,4 ± 0,2	3,566 ± 0,008	0,0049
6	0,342156	4,175570	1,42000	63,3 ± 0,3	4,206 ± 0,008	0,0768
7	0,421867	2,642407	1,37330	43,3 ± 0,1	2,582 ± 0,006	0,0317
8	0,410400	2,588480	1,28000	41,9 ± 0,1	2,730 ± 0,007	0,0267
9	0,404452	3,306253	1,15333	54,0 ± 0,2	2,998 ± 0,006	0,0088
10	0,380087	3,622989	1,08889	57,5 ± 0,2	3,422 ± 0,006	0,0142
11	0,387665	3,364362	1,13667	53,9 ± 0,2	3,251 ± 0,007	0,0043
12	0,359597	4,005427	1,26000	62,2 ± 0,3	3,841 ± 0,007	0,0465
13	0,400099	3,003384	1,15500	48,5 ± 0,2	2,990 ± 0,007	0,0048
14	0,365843	3,166631	1,22778	49,2 ± 0,2	3,559 ± 0,009	0,0029
15	0,346538	3,096819	1,26500	50,5 ± 0,2	3,874 ± 0,009	0,0149
16	0,401393	3,014671	1,06630	48,6 ± 0,2	2,979 ± 0,007	0,0051
17	0,376107	3,259853	1,22657	51,5 ± 0,3	3,408 ± 0,008	0,0014
18	0,352977	3,523846	1,23900	53,7 ± 0,3	3,868 ± 0,009	0,0183
19	0,388319	3,133500	1,17600	50,1 ± 0,2	3,190 ± 0,007	0,0007
20	0,365847	3,008960	1,28357	46,8 ± 0,2	3,516 ± 0,008	0,0033
21	0,371302	3,097811	1,24684	50,8 ± 0,2	3,447 ± 0,007	0,0010
22	0,391309	3,160811	1,20517	50,4 ± 0,2	3,150 ± 0,006	0,0016
23	0,384942	3,162266	1,21082	47,9 ± 0,2	3,246 ± 0,007	0,0004
24	0,386935	3,002532	1,19587	48,8 ± 0,2	3,180 ± 0,008	0,0012
25	0,384228	3,066862	1,20355	50,9 ± 0,2	3,238 ± 0,007	0,0003
26	0,400358	3,143941	1,14674	50,9 ± 0,2	3,015 ± 0,006	0,0044
27	0,378566	3,109343	1,22182	49,2 ± 0,2	3,336 ± 0,007	0,00004

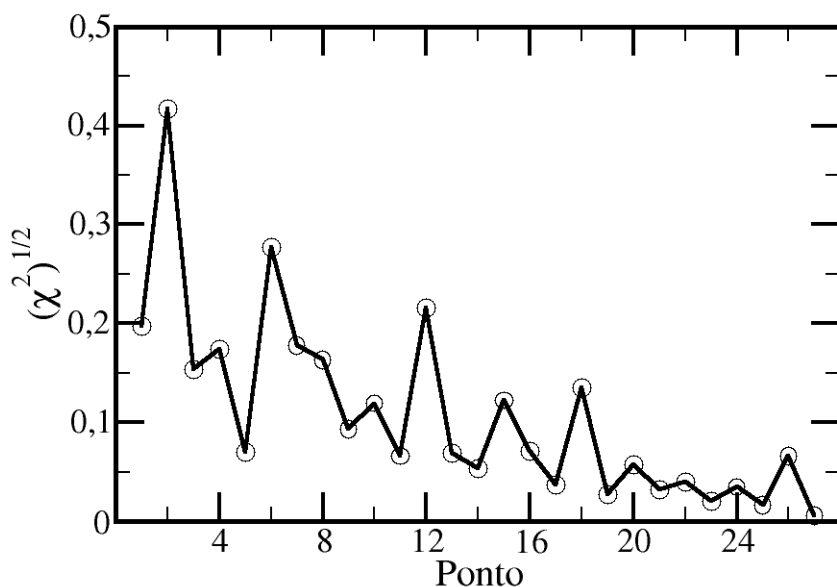


FIGURA 3.4 – Convergência do módulo da raiz quadrada da função χ^2 .

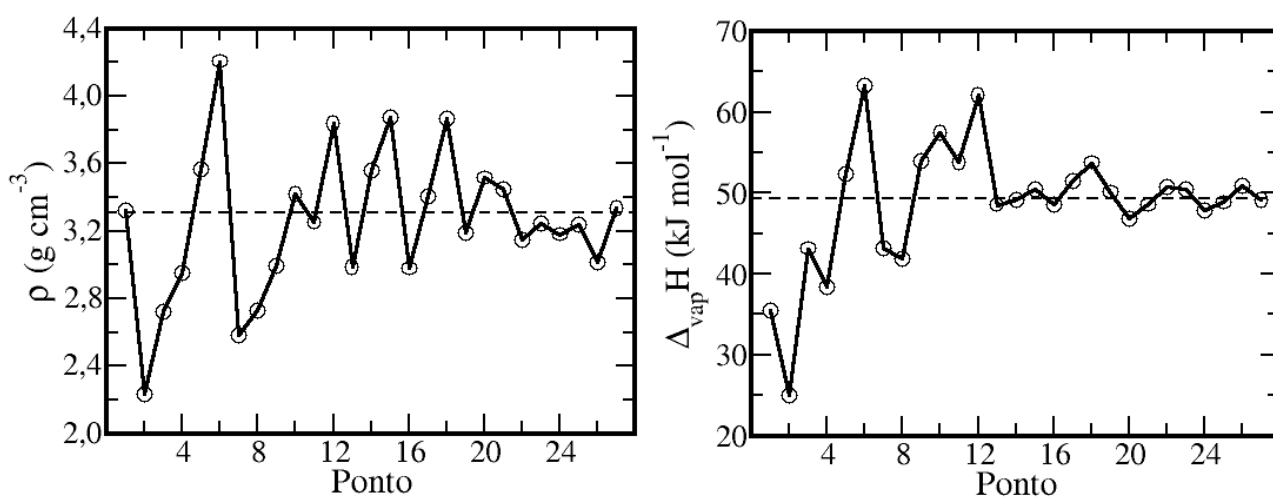


FIGURA 3.5 – Convergência da densidade (esquerda) e da entalpia de vaporização (direita) do diiodometano ao longo do simplex. As retas tracejadas correspondem aos respectivos valores experimentais.

Com relação as convergências da densidade e da entalpia de vaporização, nota-se que não existe correspondência direta entre as duas curvas na Figura 3.5, sendo observados casos como o ponto 13, no qual a entalpia apresenta um valor muito próximo ao experimental enquanto a densidade está distante, ou mesmo o

primeiro ponto testado, no qual a densidade está muito boa mas a entalpia de vaporização muito inferior à experimental, o que gera um valor elevado para χ^2 , sendo esse o segundo pior dos 4 pontos iniciais, apresentando valor de χ^2 inferior apenas ao do ponto 2, que apresenta grandes desvios tanto na entalpia quanto na densidade. Ao final do simplex, no ponto 27, foram obtidos valores tanto de entalpia de vaporização quanto de densidade com erros inferiores a 1% em relação aos dados experimentais. As cargas parciais obtidas ao final do simplex para a molécula de diiodometano foram então -0,120354 e para o carbono, -0,067399 e para o iodo e 0,127576 e para o hidrogênio.

Apesar do método simplex não possibilitar uma verificação quantitativa direta dos efeitos de cada parâmetro ajustável sobre as propriedades calculadas, como seria possível em um planejamento fatorial, podemos inferir qualitativamente sobre os efeitos dos parâmetros de Lennard-Jones do iodo e do fator de escala para as cargas parciais da molécula através do gráfico de dispersão da densidade e da entalpia de vaporização em relação a cada um desses parâmetros (Figura 3.6). Caso alguma propriedade dependesse de apenas um desses parâmetros, deveríamos observar pontos que apresentam valores próximos desse parâmetro resultando em uma mesma resposta dentro do erro experimental mesmo apresentando valores distintos para os demais parâmetros ajustáveis. Nota-se em especial uma tendência marcante de redução da densidade com o aumento de σ e de aumento da entalpia de vaporização com aumento de ϵ , entretanto, observa-se pontos com aproximadamente o mesmo valor de σ , como os pontos 2 e 3, ambos com σ próximo a 0,42 nm, que resultam em valores nitidamente distintos de densidade, nesse caso, o ponto 3 apresenta ϵ consideravelmente maior para o átomo de iodo, fato que, apesar de não modificar a distância de contato entre as moléculas, aumenta a energia de coesão do líquido, dificultando a formação de cavidades e conseqüentemente aumentando a densidade. Para a entalpia de vaporização em função de ϵ observa-se um comportamento mais

bem-definido, com todos os pontos com ϵ próximos apresentando valores semelhantes de entalpia de vaporização semelhantes. Tal resultado deve-se ao fato da interação eletrostática no diiodometano ser pequena em comparação com a interação de Lennard-Jones, como se observa para o ponto 27 do simplex, com energia coulômbica de $(-1,30 \pm 0,04)$ kJ mol⁻¹ contra $(-44,8 \pm 0,2)$ kJ mol⁻¹ de Lennard-Jones, de modo que as cargas parciais contribuam com menos de 5% para as interações intermoleculares e a entalpia de vaporização seja dominada essencialmente pelo parâmetro ϵ . Uma situação oposta seria esperada ao considerar um líquido altamente polar e prótico como a água, onde tanto a densidade quanto a entalpia de vaporização apresentariam forte dependência também das cargas parciais da molécula.

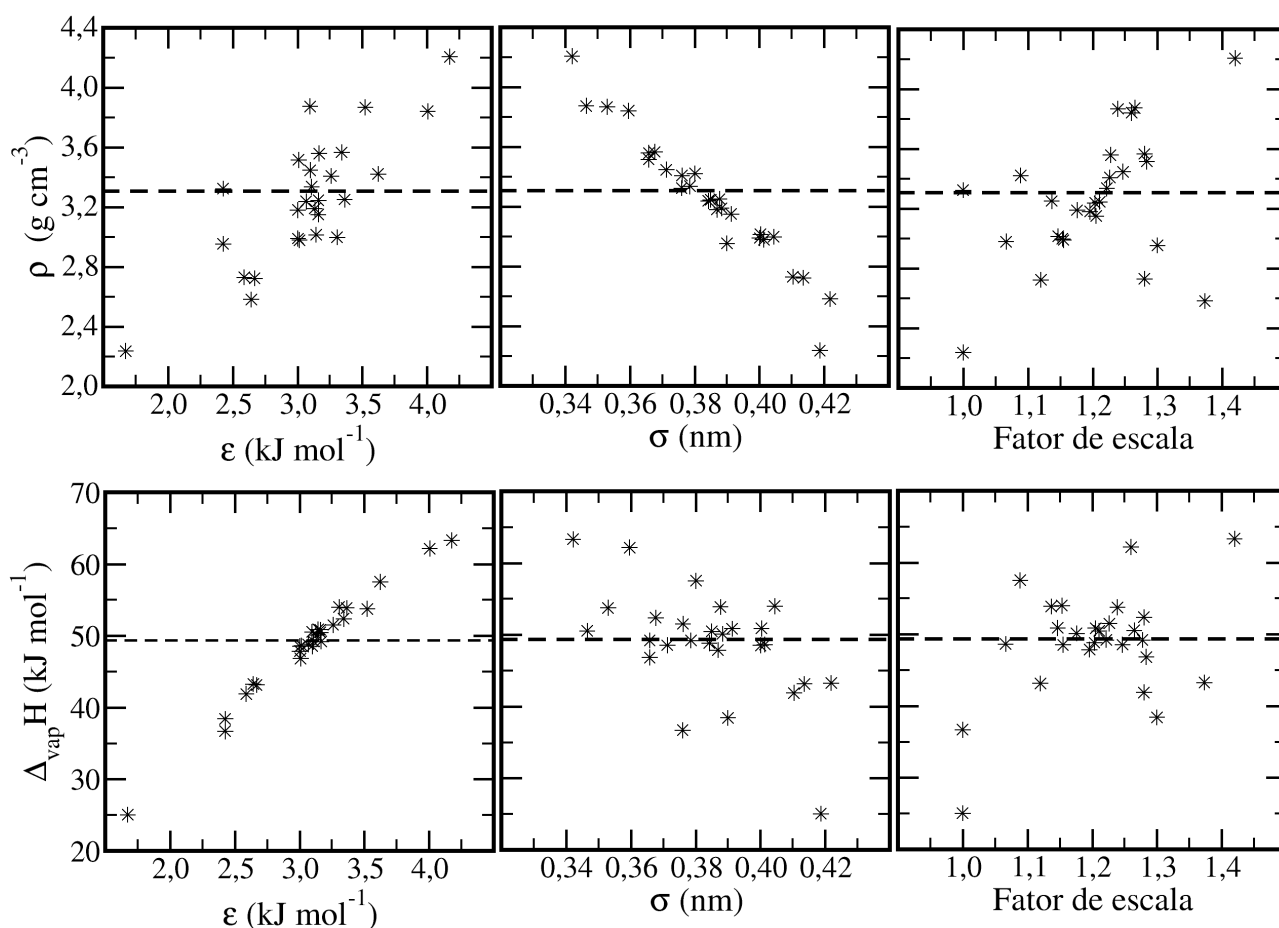


FIGURA 3.6 – Gráficos de dispersão da densidade e da entalpia de vaporização em função de cada um dos parâmetros ajustáveis do simplex. As retas tracejadas correspondem aos respectivos valores experimentais.

Visto que a interação coulômbica é tão pequena no diiodometano líquido, espera-se uma organização intermolecular distinta da observada em líquidos com momento de dipolo elevado e de líquidos com estrutura mantida por ligações de hidrogênio como a água. Para averiguar diretamente o efeito da interação coulômbica sobre as propriedades do diiodometano líquido, foi feita uma nova simulação, usando os parâmetros de interação otimizados no simplex porém removendo as cargas parciais, resultando em um líquido mantido apenas por interações não-ligantes de Lennard-Jones. Cabe ressaltar que o mesmo teste foi feito para a água líquida a 298,15 K e 1 bar usando o modelo SPC⁶⁸ e a remoção das cargas parciais resultou na evaporação do líquido pois a água é mantida no estado líquido principalmente por interações coulômbicas, de modo que apenas o potencial de Lennard-Jones do modelo SPC não é capaz de manter a água em fase condensada em pressões ordinárias. Para o diiodometano, por outro lado, as interações de Lennard-Jones não só foram capazes de manter o líquido estável como também a remoção das cargas parciais resultou em um ligeiro aumento de densidade de $(3,336 \pm 0,007)$ para $(3,365 \pm 0,008)$ g cm⁻³. Tal aumento de densidade deve-se principalmente ao ligeiro aumento no número de coordenação das moléculas de diiodometano, que aumenta de 12,7 para 12,9 ao remover as cargas parciais. A entalpia de vaporização, por outro lado, é reduzida de $(49,2 \pm 0,2)$ para $(48,1 \pm 0,2)$ kJ mol⁻¹ devido à perda da interação coulômbica, que não é completamente compensada pela redução de $-0,7$ kJ mol⁻¹ na interação de Lennard-Jones ao se remover as cargas parciais.

Como o comportamento de surfactantes em meio aquoso é mais bem compreendido do que em qualquer outro solvente, é interessante compararmos brevemente a estrutura do diiodometano puro com a da água pura para que possamos inferir quais são as possíveis forças motrizes que poderiam resultar em coloides de associação em um solvente de baixa polaridade como o diiodometano. A Figura 3.7 mostra a distribuição radial de pares das moléculas de diiodometano, calculada com base nos centros de massas das moléculas pela equação 3.6, onde $\rho_{AB}(r)$ é a densidade

de moléculas do tipo B em uma casca esférica de raio r ao redor da molécula A e $\rho_{AB,eq}$ é a densidade da molécula B em todo o sistema. Para efeitos de comparação, são mostradas também as curvas de distribuição radial para o diiodometano sem interação coulômbica e para a água líquida. Observa-se uma primeira camada de coordenação mais bem estruturada na água líquida do que no diiodometano, fato caracterizado pelo primeiro pico intenso e estreito, além disso, nota-se que a posição do primeiro máximo do diiodometano é mais afastado que o da água além do espaçamento entre os sucessivos máximos também serem maiores devido ao maior volume da molécula de diiodometano. Assim, apesar da densidade em massa do diiodometano ser maior do que a da água devido à elevada massa molar do iodo, a densidade de partículas por unidade de volume é consideravelmente menor no diiodometano do que na água. Como o primeiro máximo do diiodometano ocorre apenas após o segundo máximo da água, é possível concluir que o diiodometano naturalmente apresenta estrutura aberta o bastante para comportar moléculas pequenas sem a necessidade da criação de novas cavidades, assim, espera-se que solutos com moléculas pequenas e baixa energia de coesão, tal como o metano, apresentem boa solubilidade no diiodometano.

$$g_{AB}(r) = \frac{\rho_{AB}(r)}{\rho_{AB,eq}} \quad (3.6)$$

Comparando as curvas para o diiodometano com e sem interações coulômbicas, nota-se apenas uma sutil modificação na primeira camada, com pico ligeiramente mais estreito e intenso, fato coerente com o pequeno aumento do número de coordenação e da densidade ao remover as cargas parciais.

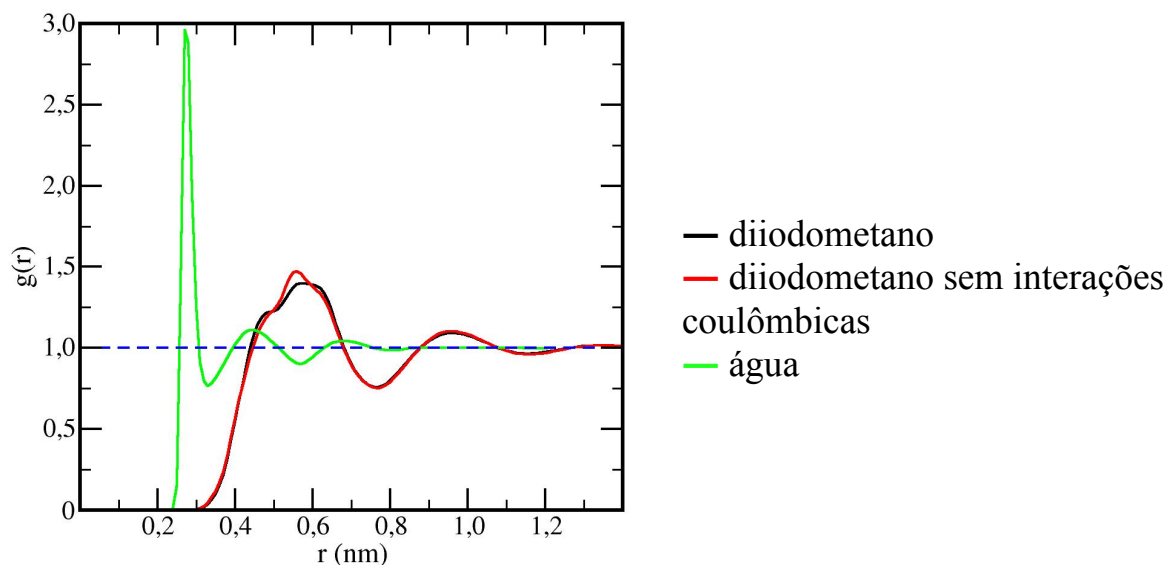


FIGURA 3.7 – Distribuição radial de pares entre os centros de massas das moléculas nos líquidos puros. A linha tracejada corresponde ao valor de referência para um gás ideal.

A distribuição radial de pares, apesar de permitir inferir informações importantes sobre a estrutura microscópica de líquidos, não permite inferir sobre a orientação relativa das moléculas, para isso foi calculada a distribuição dos ângulos C^1C^2H entre as moléculas de diiodometano que estejam em contato, onde C^1 é o carbono ligado ao hidrogênio e C^2 é o carbono de outra molécula que esteja na primeira camada de coordenação da primeira, além da distribuição dos ângulos O^1O^2H para a água, sendo que nesse caso, para duas moléculas que estejam fazendo ligação de hidrogênio, esse ângulo corresponde ao ângulo doador-aceptor-hidrogênio (Figura 3.8). Tal comparação é interessante especialmente pelo fato das duas moléculas apresentarem a mesma simetria, pertencendo ambas ao grupo C_{2v} . Enquanto a água apresenta duas populações, sendo a com máximo em $9,7^\circ$ correspondente ao hidrogênio formando ligação de hidrogênio e a população mais larga centrada em 103° devido aos átomos de hidrogênio que não estão envolvidos diretamente na ligação entre as duas moléculas, fato que justifica a maior área dessa curva, visto que dos 4 átomos de hidrogênio pertencentes a um par de moléculas apenas 1 está envolvido na formação da ligação de hidrogênio entre as duas moléculas. No diiodometano, por outro lado, observa-se uma única população que se

estende por todos os ângulos com máximo próximo a 90° , sendo que tal distribuição não demonstra qualquer variação ao retirar as cargas parciais da molécula (resultado não exibido). A distribuição com máximo em 90° é devida então a um fator puramente entrópico: Não havendo nenhum fator energético importante que dê preferência a uma determinada orientação, como ocorre com a formação de ligações de hidrogênio na água, para um determinado intervalo de distâncias r e $r + dr$ e um intervalo de ângulos θ e $\theta + d\theta$, o elemento de volume definido por $2\pi \cdot r^2 \cdot \sin(\theta) dr d\theta$ é máximo quando $\theta = 90^\circ$ e nulo em $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$, de modo que o ângulo de 90° é entropicamente o mais favorável na ausência de outros fatores energéticos. Deste modo, o diiodometano deve ser considerado um líquido com pouca estrutura angular.

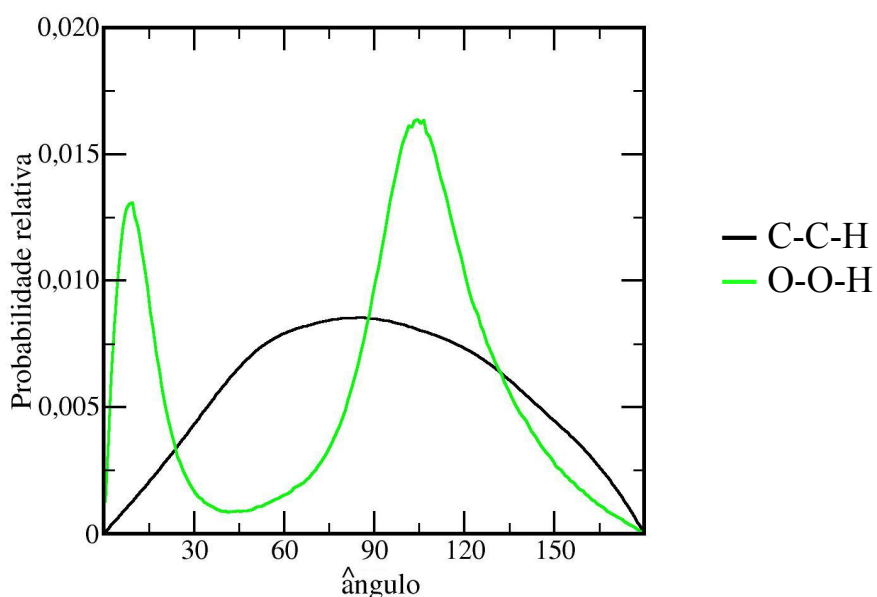


FIGURA 3.8 – Distribuição do ângulo C-C-H no diiodometano e O-O-H na água, considerando apenas a orientação das moléculas na primeira camada de coordenação.

A ausência de estrutura angular no diiodometano é um fator que deve ser levado em conta ao estudar fenômenos de agregação nesse e em solventes semelhantes, visto que em solução aquosa o chamado efeito hidrofóbico é comumente atribuído a reestruturação entropicamente desfavorável das moléculas de água ao redor de um soluto apolar,^{6,7,8} sendo a agregação de surfactantes iônicos em meio aquoso desfavorecida por entalpia e favorecida por entropia.¹² Como o

diiodometano é um solvente muito menos estruturado, espera-se que qualquer efeito solvofóbico seja predominantemente entálpico ao invés de entrópico, visto que, na ausência de reestruturação do solvente, espera-se que a solubilização seja favorável e a separação de fases ou agregação desfavorável do ponto de vista da variação da entropia do sistema.

3.3 – Estudo do sistema binário octilbenzeno/diiodometano

Nessa seção são apresentados e discutidos os resultados para o sistema binário octilbenzeno/diiodometano com o enfoque no comportamento do soluto no volume da solução, sendo o comportamento na interface com o vácuo discutido na seção 3.4. Inicialmente, na seção 3.3.1, serão apresentados testes preliminares realizados com os parâmetros obtidos no ponto 19 da otimização simplex (Tabela 3.3), em seguida, na seção 3.3.2, é apresentada uma varredura sistemática para analisar o efeito do parâmetro de interação ϵ entre a cauda do octilbenzeno e os átomos de iodo do diiodometano nas propriedades de agregação no sistema binário, empregando aqui os parâmetros não-ligantes finais obtidos no simplex para o diiodometano.

3.3.1 – Testes preliminares

Com os parâmetros otimizados para o diiodometano até $\chi^2 < 0,001$ (ponto 19 do simplex) foram feitos os primeiros testes com o octilbenzeno, os quais não resultaram na formação de agregados estáveis na fração molar de 0,12 de octilbenzeno, na qual, de acordo com os dados experimentais deveriam ser formados agregados com número de agregação entre 15 e 20.⁴¹

No primeiro teste realizado, foram usados os parâmetros OPLS-AA para

o octilbenzeno, sendo adotadas as regras de combinação (equação 2.19) para os parâmetros de interação entre o octilbenzeno e o diiodometano. Nesse caso não foi observada tendência à formação de agregados, sendo obtida uma solução aparentemente homogênea (Figura 3.9).

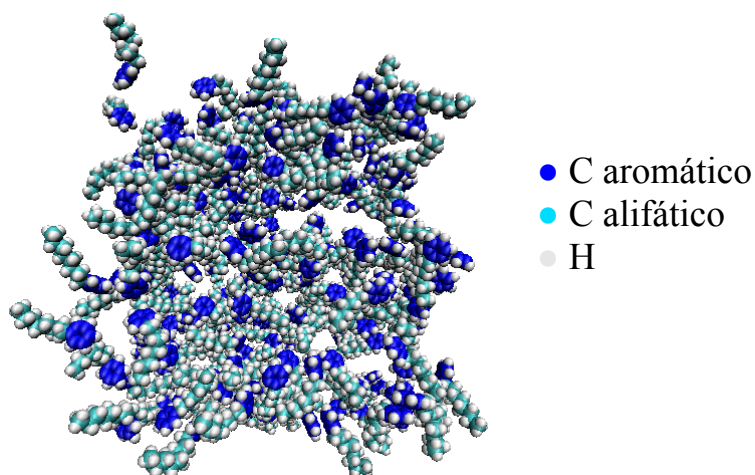


FIGURA 3.9 – Estrutura final obtida na simulação do octilbenzeno em diiodometano sem ajustes nos potenciais de interação. As moléculas de solvente foram omitidas para maior clareza.

Tendo em vista que a agregação no diiodometano é provavelmente controlada por entalpia, tentou-se modificar a interação da cauda do octilbenzeno com o diiodometano para verificar se seria possível a formação nesse solvente de agregados semelhantes a micelas verificadas em solução aquosa. Como para o carbono e para os hidrogênios do diiodometano foram adotados os parâmetros de Lennard-Jones para hidrocarbonetos alifáticos do campo de força OPLS-AA, também empregados na cauda do octilbenzeno, optou-se por modificar apenas os parâmetros de interação não-ligante entre os átomos de carbono e hidrogênio da cauda do octilbenzeno e o átomo de iodo do diiodometano aplicando um fator de escala sobre o parâmetro ϵ calculado pela média geométrica entre o ϵ da interação iodo-iodo e o ϵ da interação carbono-carbono ou hidrogênio-hidrogênio. Cabe ressaltar que as regras de combinação usadas pela maioria dos campos de força servem para flexibilizá-los, uma vez que ao introduzir uma nova espécie química não é necessário parametrizar sua interação de van der Waals com todas as demais moléculas do campo de força, o

que certamente tornaria os campos de força limitados a poucas espécies químicas. Sabe-se que as regras de combinação funcionam bem para átomos semelhantes, como carbono e oxigênio, pois como os parâmetros de Lennard-Jones para ambos são semelhantes, é razoável imaginar que ao usar uma média entre esses para a interação cruzada não sejam introduzidos grandes erros. Entretanto, no caso do diiodometano, ambos os parâmetros de Lennard-Jones do iodo diferem apreciavelmente dos empregados para o carbono e o hidrogênio, de modo que as regras de cruzamento podem não ser válidas. Mesmo com essas considerações, o uso de um fator de escala apenas para a interação da cauda é arbitrário e tem como objetivo tentar forçar a formação de micelas, mas o objetivo principal desse trabalho não consiste em descrever fielmente o sistema binário octilbenzeno-diiodometano, e sim buscar sistemas-modelo com interações distintas das observadas nos sistemas tradicionais em soluções aquosas e outros solventes práticos que possibilitem entender aspectos fundamentais de agregação.

Foram empregados os fatores de escala de 0,7, 0,8 e 0,9 para a interação entre a cauda do octilbenzeno e o iodo, sendo a convergência da energia de interação de van der Waals entre as moléculas de octilbenzeno para cada uma das simulações mostrada na Figura 3.10 juntamente com o resultado para a simulação na qual não foi empregado correção (fator de escala igual a 1). Como foram modificados apenas os parâmetros de interação entre a cauda do octilbenzeno e o iodo do diiodometano, qualquer alteração na energia de van der Waals entre as moléculas de soluto é devida necessariamente a diferenças no perfil de agregação. Nota-se que usar o fator de escala de 0,9 não resultou em qualquer alteração pronunciável na interação entre as moléculas de octilbenzeno e, assim como no primeiro sistema testado, não foi observada a formação de agregados estáveis. Por outro lado, o uso de fatores de escala 0,8 e 0,7 resultaram ambos na separação de fases, como pode-se observar na Figura 3.11, sendo que a separação de fases foi mais rápida na simulação com fator de escala 0,7 devido à menor interação entre o soluto e o solvente, conforme observa-se pela convergência mais rápida da energia de van der Waals.

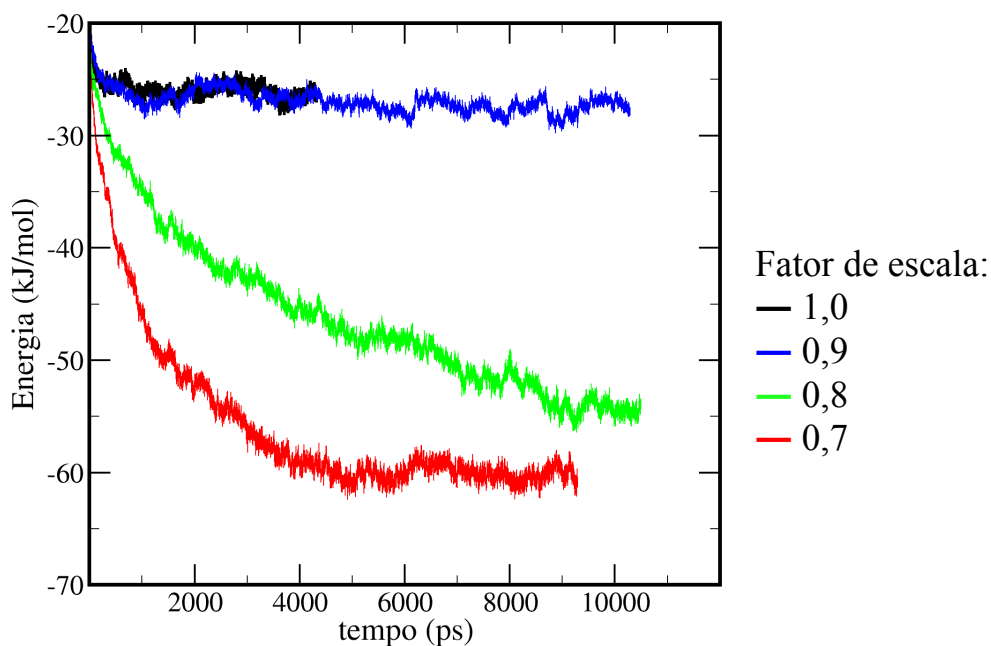


FIGURA 3.10 – Evolução da energia de van der Waals entre as moléculas de octilbenzeno por molécula ao longo das simulações por molécula de octilbenzeno.

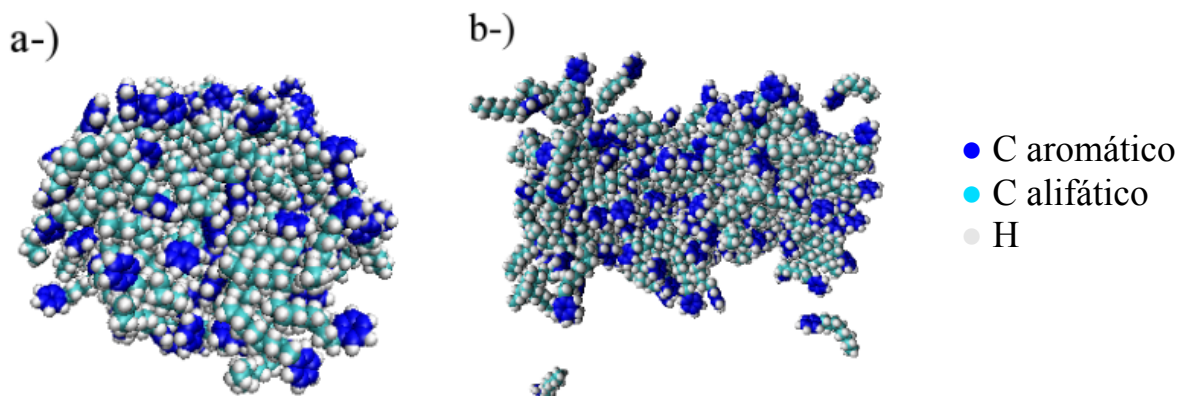


FIGURA 3.11 – Estruturas finais obtidas na simulações do octilbenzeno em diiodometano empregando fator de escala de a-) 0,8 e b-) 0,7 para a interação de van der Waals dos átomos da cauda com o iodo. O solvente foi omitido para maior clareza.

Apesar da separação de fases, nota-se pelas estruturas na Figura 3.11 que o anel aromático tende a ficar em contato com o diiodometano na interface, resultado esperado visto que a interação da cabeça com o diiodometano é mais favorável do que a da cauda.

Além da anisotropia da interação do solvente com a cabeça e a cauda de um surfactante, para a formação de agregados micelares é necessário existir também repulsão entre as cabeças do surfactante, seja essa resultante de efeitos estéricos, das cargas líquidas no caso de surfactante iônicos ou do alinhamento de dipolos na superfície do agregado no caso de espécies polares neutras. Entretanto, na simulação empregando o fator de escala de 0,8, que dentro do conjunto de simulações discutidas nessa seção foi a que apresentou as melhores perspectivas de agregação em micelas, a interação coulômbica média entre as cabeças de octilbenzeno (o primeiro grupo CH_2 é considerado aqui como parte da cabeça, pois seus átomos apresentam cargas distintas dos demais carbonos da cauda) é repulsiva e igual a $(6,55 \pm 0,08) \text{ kJ mol}^{-1}$ por molécula, mas a energia de Lennard-Jones entre as cabeças é atrativa e mais intensa, apresentando valor médio de $(-9,3 \pm 0,3) \text{ kJ mol}^{-1}$ por molécula, de modo que a interação entre as cabeças de octilbenzeno é atrativa nesse sistema-modelo. O problema aqui são as cargas parciais mal-descritas no campo de força OPLS-AA para anéis aromáticos substituídos por uma cadeia alifática, onde para cada carbono de grupo CH do anel é atribuída a mesma carga parcial, mas sabe-se inclusive pela reatividade de compostos aromáticos substituídos que os átomos de carbono no anel devem apresentar cargas parciais distintas entre si, com os carbonos *orto* e *para* apresentando cargas mais negativas que os carbonos *meta* no anel. Foi feito então um cálculo quântico para estimar as cargas parciais no octilbenzeno empregando a mesma metodologia e mesmo nível de teoria discutidos para o diiodometano. As cargas da cadeia alifática (exceto do primeiro CH_2 ligado ao anel) foram mantidas do campo de força OPLS-AA enquanto as do anel e do primeiro grupo CH_2 foram substituídas pelas obtidas no cálculo quântico, sendo que para pares de átomos equivalentes, como os dois carbonos *orto* e os dois carbonos *meta* no anel, foi tomada a média aritmética das cargas resultantes para cada átomo, por fim, para a soma de cargas parciais ser nula, uma carga oposta à carga residual somando todas as cargas dos átomos da cabeça foi dividida igualmente entre todos os átomos da cabeça. As cargas recalculadas e as do campo de força OPLS-AA encontram-se na Tabela 3.4,

onde nota-se que para alguns átomos a diferença é significativa, em especial para o carbono substituído do anel, no qual ocorre inclusive inversão no sinal, e para o átomo de carbono do primeiro grupo CH₂.

TABELA 3.4 – Cargas parciais do campo de força OPLS-AA e ajustadas do cálculo quântico para os átomos do anel aromático e do primeiro grupo CH₂ do octilbenzeno

Átomo	Carga OPLS-AA ⁵³ (e)	Carga recalculada (e)
C <i>para</i>	- 0,1150	- 0,1436
H <i>para</i>	+0,1150	+0,1394
C <i>meta</i>	- 0,1150	- 0,1131
H <i>meta</i>	+0,1150	+0,1434
C <i>orto</i>	- 0,1150	- 0,2526
H <i>orto</i>	+0,1150	+0,1674
C ligado a CH ₂	- 0,1150	+0,2253
C (CH ₂)	- 0,0050	- 0,2656
H (CH ₂)	+0,0600	+0,0774

Com essa alteração, a energia entre as cabeças do octilbenzeno passou a ser repulsiva, com componente coulômbica de $(13,8 \pm 0,1)$ kJ mol⁻¹ contra uma componente de Lennard-Jones de $(-9,4 \pm 0,2)$ kJ mol⁻¹ por molécula. Apesar disso, o sistema continuou apresentando separação de fases, como observado pela estrutura na Figura 3.12 e pelo comportamento da interação de Lennard-Jones entre as moléculas do soluto na Figura 3.13.

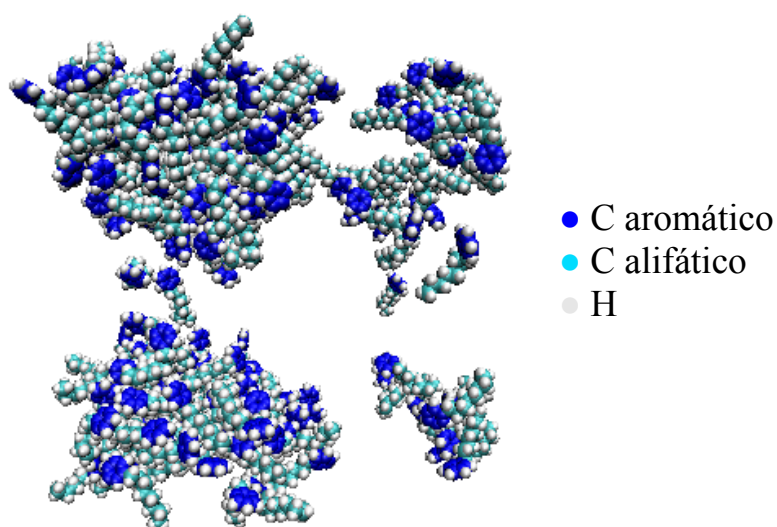


FIGURA 3.12 – Estrutura final obtida na simulação do octilbenzeno em diiodometano empregando fator de escala de 0,8 para a interação de van der Waals dos átomos da cauda com o iodo e cargas recalculadas. O solvente foi omitido para maior clareza.

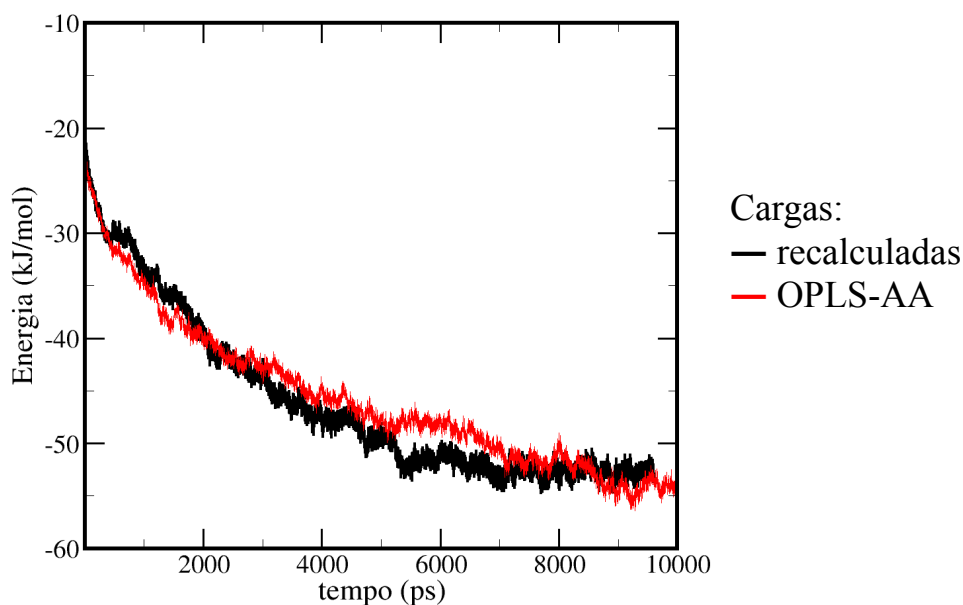


FIGURA 3.13 – Energia de van der Waals entre as moléculas de octilbenzeno ao longo das simulações com fator de escala de 0,8 para as interações da cauda com o iodo com os diferentes conjuntos de cargas parciais para o octilbenzeno. Valores por molécula de octilbenzeno.

Como os resultados obtidos nesses testes preliminares não se mostraram favoráveis à agregação formando micelas, decidiu-se refinar mais os parâmetros de interação do diiodometano retornando ao planejamento simplex e, tendo sido constatado nos testes preliminares apresentados aqui uma forte dependência da agregação do octilbenzeno com a profundidade do poço de potencial entre os átomos da cadeia alifática e o iodo do diiodometano, foi feito um estudo sistemático do efeito desse parâmetro sobre a agregação, sendo tal estudo detalhado na próxima seção.

3.3.2 – Varredura sistemática do potencial de interação entre a cauda do octilbenzeno e o diiodometano

Utilizando os parâmetros para o diiodometano obtidos ao final das 27 simulações empregadas na otimização simplex, foi feita uma nova e mais extensa varredura do parâmetro ϵ de interação dos átomos da cauda do octilbenzeno com o átomo de iodo do diiodometano da mesma forma descrita na seção 3.3.1, sendo que o tempo de cada simulação variou de acordo com o tempo necessário para o sistema relaxar partindo da estrutura final obtida na simulação anterior, tendo-se começado com o fator de escala para a interação de Lennard-Jones 1,00 (ou seja, com parâmetros interações não-ligantes calculados pelas regras de combinação sem ajuste) e indo até 0,60.

A energia de interação média entre as moléculas de octilbenzeno, calculada utilizando a porção equilibrada de cada trajetória, é mostrada na Figura 3.14 em função do fator de escala. Com fator de escala igual a 1, não é observada agregação apreciável, sendo obtida uma solução essencialmente homogênea semelhante à mostrada anteriormente na Figura 3.9 e com os fatores de escala de 0,95 e 0,90 parece haver formação de alguns agregados pequenos e mal-definidos (Figura 3.15), sendo que a energia média de interação entre as moléculas do soluto varia

pouco e de modo linear entre essas três simulações, o que indica um aumento no contato entre as moléculas, porém ainda sem a formação de agregados bem-definidos. Com o fator de escala de 0,875 observa-se uma mudança no perfil da curva de energia média contra o fator de escala, iniciando um decréscimo mais rápido na energia de interação devido a um aumento na tendência de agregação.

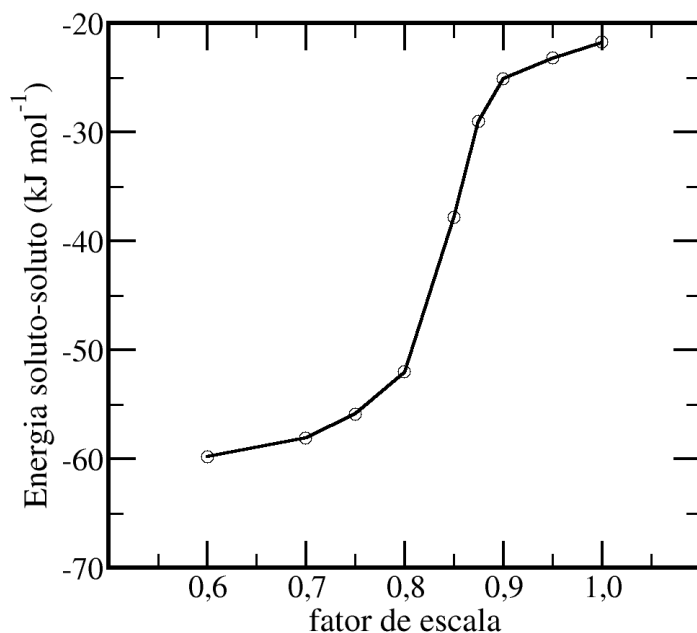


FIGURA 3.14 – Valor médio da energia de van der Waals entre as moléculas de octilbenzeno por molécula em função do fator de escala para a interação de Lennard-Jones entre os átomos da cadeia alifática e o diiodometano.

Apesar da simulação com fator de escala de 0,875 ter sido a que apresentou estrutura mais próxima à esperada para um sistema micelar (Figura 3.15 e Figura 3.16), devido à elevada concentração do soluto (12% molar), é difícil tanto a localização de agregados por inspeção visual com base em representações gráficas da trajetória como as exibidas nas Figuras 3.15 e 3.16 e também impossibilita usar critérios de distância entre pares de átomos para determinar sistematicamente quando duas moléculas encontram-se no mesmo agregado e com isso obter uma distribuição de tamanhos, algo que é feito em outros trabalhos de nosso grupo referentes à soluções de surfactantes menos concentradas em meio aquoso,³⁷ mas em uma solução

com tal concentração, mesmo que essa se comporte idealmente, é rara a situação em que uma molécula de soluto está completamente isolada do contato das demais, de modo que uma análise baseada apenas em distâncias considerará inevitavelmente a maior parte das moléculas de soluto como constituindo um único agregado, impossibilitando o uso desse tipo de análise no presente sistema.

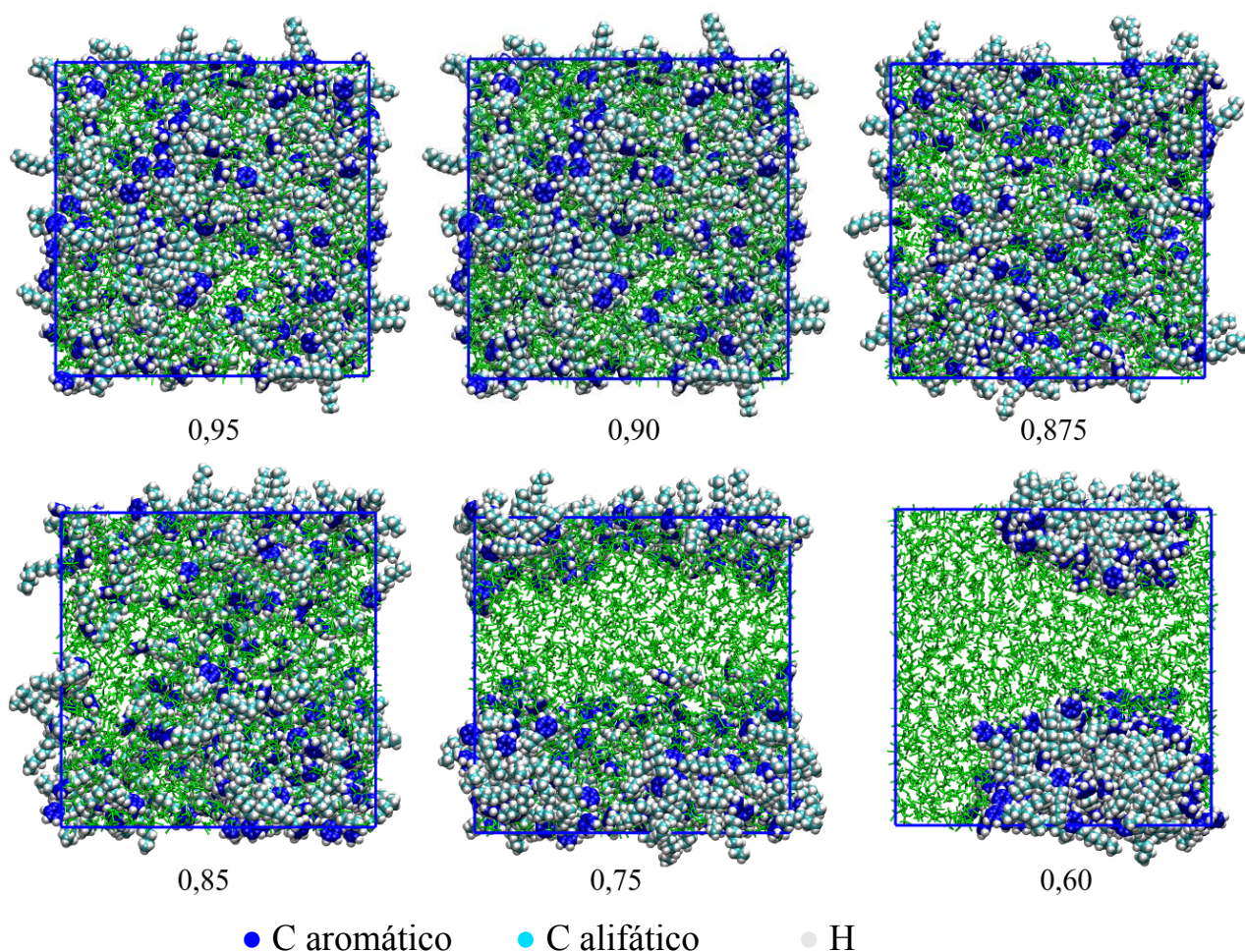


FIGURA 3.15 – Estruturas finais obtidas para simulações com diferentes valores para o fator de escala entre os átomos da cauda do octilbenzeno e o iodo do diiodometano. As moléculas de diiodometano são representadas como linhas na cor verde.

Outro teste possível seria utilizar um alquilbenzeno de cadeia maior, o que tende a reduzir a cmc e aumentar o tamanho médio das micelas, mas nesse caso os dados experimentais indicam que ocorre separação de fases ao invés da formação de agregados de tamanho finito.⁴¹ Cabe ressaltar também que a modelagem feita

sobre os dados experimentais de espalhamento de luz dinâmico para determinar o número de agregação supõe que não haja interação entre os agregados, o que é impossível para esses sistemas altamente concentrados como percebe-se claramente na representações gráficas das trajetórias, de modo que os valores experimentais de número de agregação não são confiáveis. Tendo em vista essas dificuldades, continuaremos a discussão com base em dados de energia e distribuição radial de pares para discutir tendências de agregação e separação de fases.

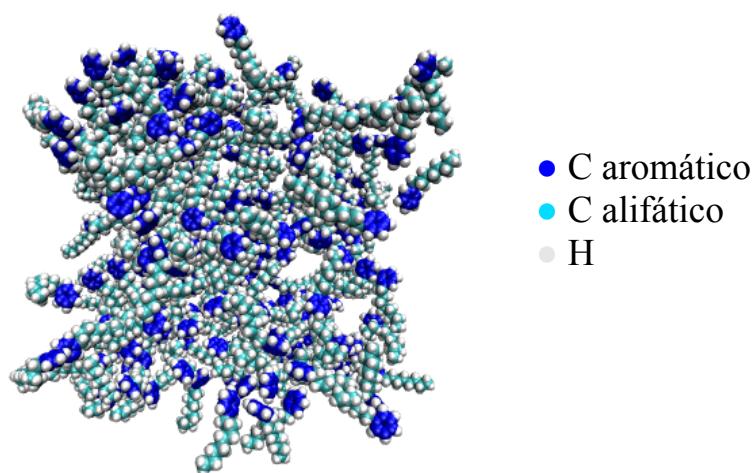


FIGURA 3.16 – Representação em perspectiva da estrutura final obtida para o fator de escala de 0,875.

Com o fator de escala 0,85 nota-se nitidamente a ocorrência de separação de fases, porém ainda com muitas moléculas de octilbenzeno dispersas no diiodometano. No intervalo entre 0,875 e 0,75 a energia de interação soluto-soluto decai rapidamente com a redução do fator de escala devido ao decréscimo constante na solubilidade do octilbenzeno no diiodometano resultante da alteração no potencial de interação, mas ainda havendo nessas simulações moléculas de octilbenzeno dispersas no diiodometano e de diiodometano dispersas no octilbenzeno. No fator de escala 0,70, entretanto, a separação de fases torna-se completa, não sendo mais observadas moléculas de octilbenzeno livres em solução e uma posterior redução do potencial de interação não resulta em alterações apreciáveis na energia de interação soluto-soluto.

Informações complementares às fornecidas pela variação da energia de

interação soluto-soluto em função do fator de ajuste para as interações podem ser obtidas analisando a distribuição radial de pares entre os átomos do octilbenzeno para cada um dos fatores de escala testados, permitindo uma descrição mais detalhada das variações estruturais verificadas. Ao analisar a distribuição radial de pares entre os átomos de carbono 8 (Figura 3.17), que é o carbono da metila, das moléculas de octilbenzeno para cada fator de escala usado para a interação de Lennard-Jones, nota-se que o primeiro máximo de distribuição radial torna-se cada vez mais intenso, demonstrando que a associação entre as moléculas de soluto é favorecida ao reduzir o parâmetro de interação com o solvente.

Entre os fatores de escala 1,00 e 0,875, nota-se que em menos de 2,0 nm a distribuição radial converge para o valor ideal de 1 esperado em um meio homogêneo. Entretanto, nos sistemas com fator de escala menores, nota-se tanto um aumento mais pronunciável na altura do primeiro máximo da distribuição bem como um decaimento linear que tende a 1 apenas no limite da distância em que é possível chegar em um gráfico de distribuição radial que equivale à metade da aresta da caixa, sendo tal comportamento característico de sistemas nos quais há separação de fases, o que concorda com a inspeção visual feita anteriormente das estruturas obtidas e que indicavam o fator de escala de 0,875 como um limite entre a formação de agregados de tamanho finito e a separação de fases macroscópica.

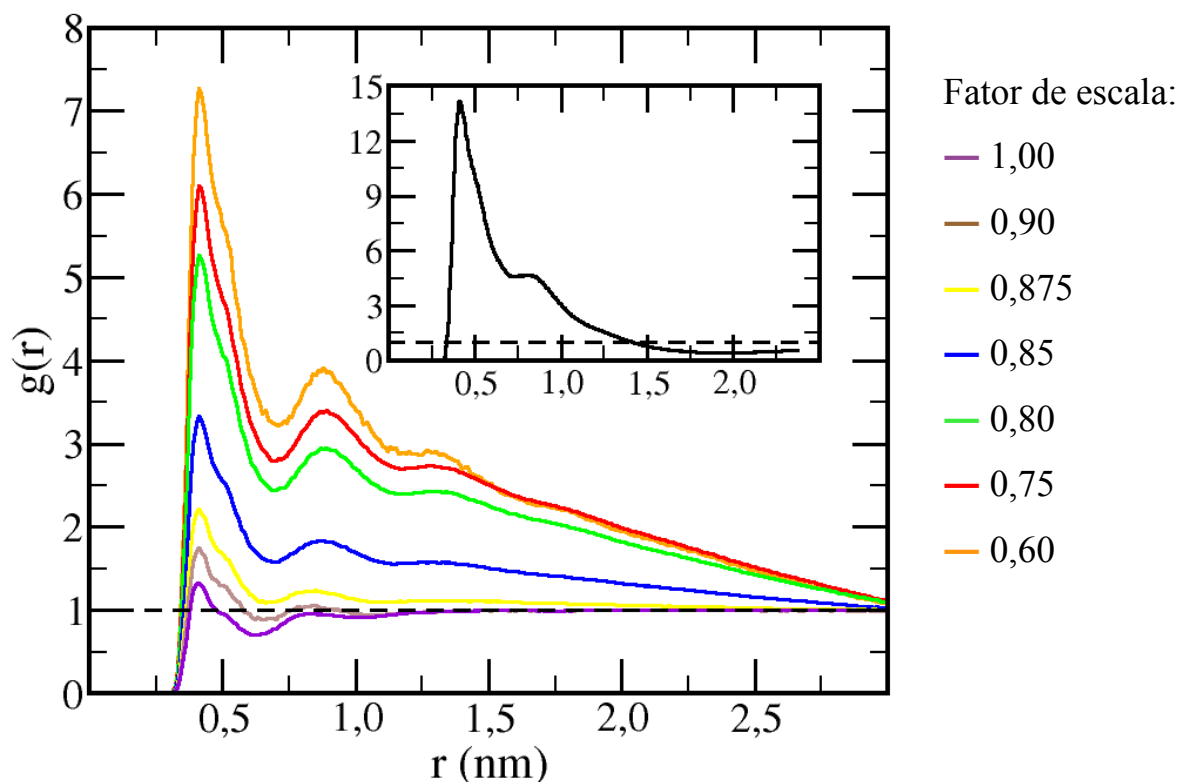


FIGURA 3.17 – Distribuição radial de pares entre os átomos de carbono terminal das moléculas de octilbenzeno com diferentes fatores de escala. No quadro inserido, é mostrada a curva de distribuição radial entre os átomos de carbono terminais no sistema micela de octanoato de sódio 1 M em água para efeito de comparação.

Outra característica observada nas curvas de distribuição radial que caracteriza a agregação é o primeiro mínimo com valor superior a um, condição que é atingida para a cauda apenas no fator de escala de 0,875, o que, juntamente com o perfil energético e a visualização gráfica das trajetórias, permite descartar a formação de agregados nos testes usando fatores de escala superiores. Entretanto, para esse fator de escala a intensidade dos picos de distribuição radial tanto da cabeça quanto da cauda é ainda pequena, indicando que mesmo havendo a formação de agregados, esses são pequenos e a maior parte das moléculas deve estar dissociada. Na Figura 3.17 é mostrada também a distribuição radial de pares entre os átomos de carbono terminais no sistema micelar de octanoato de sódio em água (sistema com 60 íons octanoato, 60 contra-íons sódio e 3300 moléculas de água onde se formaram

inicialmente 3 micelas e, após um processo de fusão, restaram duas micelas em solução além de monômeros dissociados³⁷) e, apesar da intensidade da distribuição radial não poder ser comparada a rigor entre sistemas com densidades diferentes, como é o caso, a diferença de intensidade é suficientemente grande para sugerir que a agregação no sistema de octilbenzeno em diiodometano é menos favorável do que no sistema de octanoato de sódio, mesmo levando em conta que o segundo encontra-se mais diluído. Além disso, no caso do octanoato percebe-se um máximo bem definido, correspondente às moléculas de surfactante imediatamente vizinhas no agregado, seguido por um ombro largo correspondente aos demais átomos de carbono 8 no agregado e que decai passando por valores menores que um, correspondentes à solução aquosa entre os agregados micelares na qual é menos favorável a presença de íons do surfactante, e volta a crescer devido aos átomos de carbono nos outros agregados micelares. Tal perfil é observado também em sistemas micelares maiores simulados com modelos grosseiros que não são mostrados aqui, mas não são observados nos sistemas de octilbenzeno para qualquer fator de escala, mostrando que, apesar de ocorrer associação de moléculas, não se formam agregados micelares bem definidos.

A distribuição radial de pares do solvente tanto em relação ao carbono terminal (CH_3) e o carbono na posição *para* do anel (Figura 3.18) deve apresentar em um sistema micelar uma intensidade superior na primeira camada ao redor de um átomo exposto da cabeça do que ao redor de um átomo da cauda, mas só são observadas diferenças significativas entre os dois átomos do octilbenzeno analisados para fatores de escala iguais ou inferiores a 0,85, situação na qual o primeiro máximo ao redor do átomo da cabeça apresenta um valor inferior a um, ou seja, apesar de permanecer mais exposta do que a cauda alifática, a cabeça aromática é parcialmente protegida do solvente como resultado da separação de fases observada nessas condições. Apesar de sutil, nota-se uma inversão de tendência no fator de escala 0,60 com a cabeça se tornando mais exposta ao solvente do que nas simulações com fatores 0,70 e 0,75, isso ocorre pois em 0,70 a separação de fases é completa, de

modo que não há como diminuir o contato das moléculas de soluto com o solvente simplesmente removendo-as da solução, mas ao tornar a interação da cauda com o diiodometano mais fraca, é induzido um aumento da organização na interface entre os dois líquidos favorecendo a interação da cabeça com o solvente para reduzir a exposição da cauda, o que também pode ser visto pelo aumento contínuo dos picos na Figura 3.17 apesar da separação de fases já ter se completado.

Como a diferença entre as intensidades na distribuição radial do solvente ao redor da cabeça aromática são sutis para essa faixa de valores do fator de escala, pode-se questionar se não seriam resultado de variações no volume do sistema, entretanto, ao calcularmos o número de coordenação, ou seja, o número de moléculas de diiodometano na primeira camada de solvatação ao redor do átomo de referência do soluto obtido pela integração da distribuição radial entre 0 e o mínimo em 0,7 nm (o pico duplo com o pequeno mínimo em 0,5 nm deve-se a diferentes orientações do solvente ao redor do átomo de referência e corresponde a uma única camada de solvatação), confirmamos que a cabeça realmente está ligeiramente mais solvatada na simulação com fator de escala 0,6 (Figura 3.19). Além disso, nota-se que o número de coordenação tanto ao redor da cabeça quanto da cauda em função do fator de escala resultam em curvas sigmoidais semelhantes à observada para a energia soluto-soluto, sendo o decréscimo maior para a cauda do que para a cabeça conforme esperado.

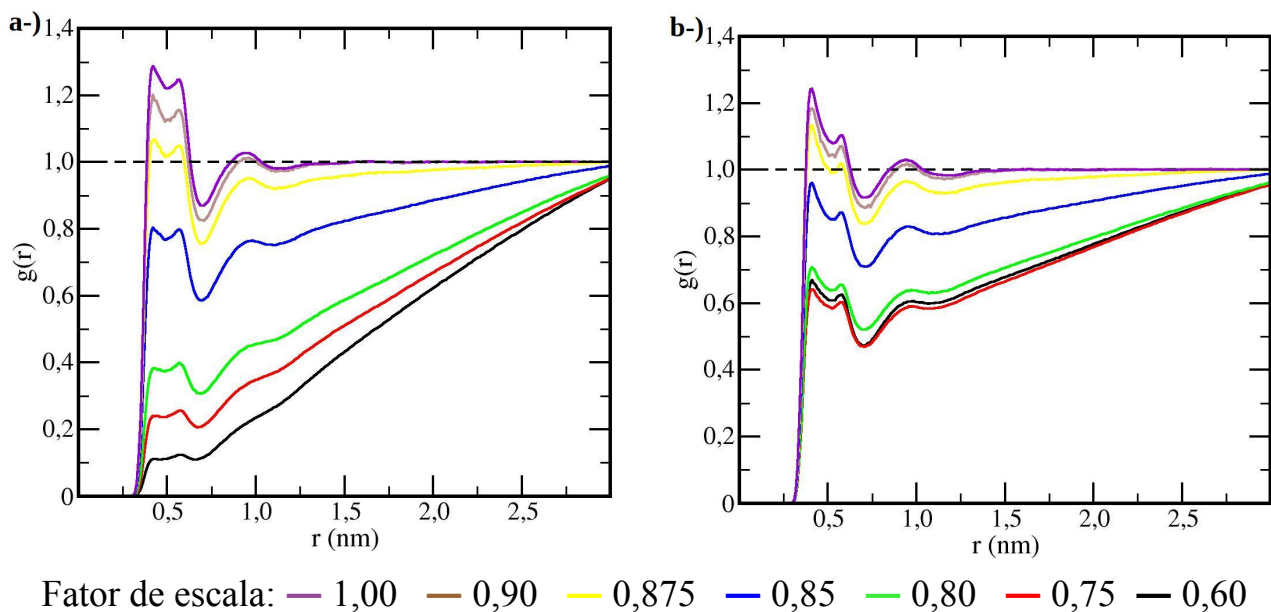


FIGURA 3.18 – Distribuição radial de pares entre o carbono do diiodometano e os átomos de carbono **a-)** terminal e **b-)** da posição *para* do anel aromático com diferentes fatores de escala.

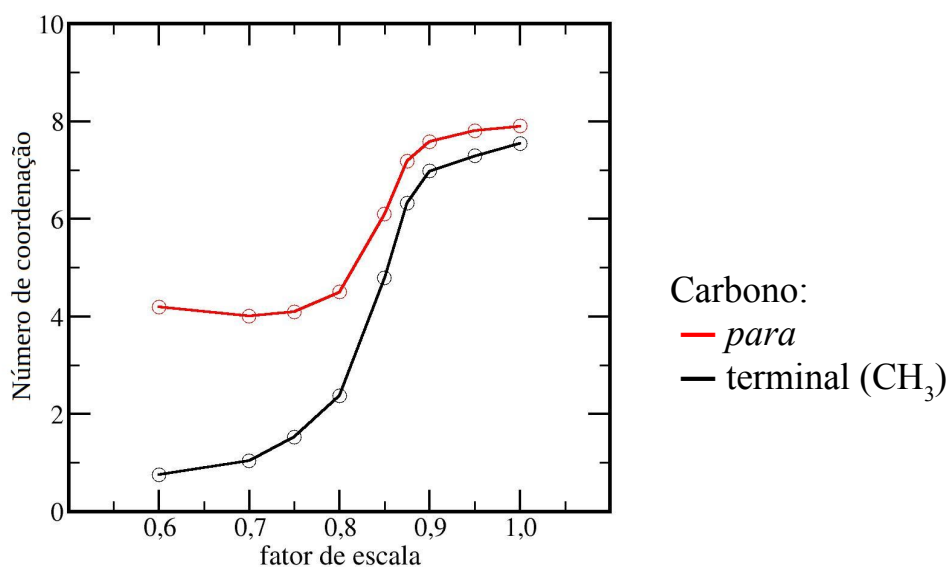


FIGURA 3.19 – Número de coordenação do carbono do diiodometano na primeira camada de solvatação do carbono terminal e *para* do octilbenzeno.

Mesmo tendo sido observadas algumas semelhanças estruturais nas soluções do octilbenzeno em diiodometano com sistemas micelares em meio aquoso, não é possível caracterizar realmente a formação de micelas de octilbenzeno em

diiodometano com base nas simulações efetuadas. Um problema que poderia ser apontado é a decomposição parcial do diiodometano líquido formando I_2 , o que inclusive resulta na mudança de coloração do solvente para uma cor avermelhada a medida em que a solução envelhece,⁴¹ fator que não está presente na simulação de dinâmica molecular clássica. Foram realizados então alguns testes substituindo até 10% das moléculas de diiodometano no sistema 12% molar de octilbenzeno por moléculas de I_2 , sendo usados para o I_2 os mesmos parâmetros para o iodo no diiodometano mas com as cargas parciais zeradas, mas não observou-se qualquer efeito sobre a agregação do octilbenzeno (resultados não mostrados). Além disso, FLETCHER e NICHOLLS⁴¹ também verificaram experimentalmente que a decomposição do diiodometano gerando I_2 não afeta apreciavelmente sua tensão superficial, de modo que a possibilidade do I_2 contribuir para a formação de agregados micelares pode ser descartada.

Apesar de outros problemas com as simulações clássicas poderem ser apontados, em especial a falta de polarizabilidade eletrônica no modelo, tanto a anisotropia de interações entre a cauda e cabeça dos alquilbenzenos quanto a repulsão cabeça-cabeça parecem ser muito pequenas para permitir a formação de agregados micelares bem definidos e, como já levantado anteriormente, a suposição feita por FLETCHER e NICHOLLS⁴¹ da formação de agregados esféricos que não interagem entre si, usada na análise dos dados de espalhamento para caracterizar a formação de agregados, não se justifica para sistemas de concentração tão elevada, onde, caso de fato houvesse a formação de agregados esféricos, necessariamente haveria uma grande interação entre eles. Em outro teste realizado, partiu-se de uma micela esférica composta por 60 moléculas de dodecilbenzeno, desenhada com os anéis aromáticos apontando para fora do agregado, e essa se decompôs após poucos nanossegundos, de modo que pode-se descartar a formação de agregados micelares estáveis de alquilbenzenos nesse solvente com base no conjunto de resultados obtidos.

3.4 – Estudo da adsorção de alquilbenzenos na interface diiodometano/vácuo

Além da capacidade de formar agregados em solução, a característica principal de um surfactante é sua elevada tendência em ser adsorvido em interfaces, sendo que o maior volume de dados experimentais obtidos por FLETCHER e NICHOLLS no estudo dos sistemas de alquilbenzenos em diiodometano são referentes à adsorção na interface entre o diiodometano e o ar.⁴¹ Dessa forma, o restante desse capítulo será focado na descrição e discussão da adsorção de alquilbenzenos na interface diiodometano/vácuo, sendo estudada a adsorção do octilbenzeno e do heptadecilbenzeno e usadas duas concentrações diferentes em cada caso (Tabela 2.1). Em todas as simulações discutidas nessa seção, foi usado o fator de escala de 0,90 para a interação de van der Waals entre a cadeia alifática e o iodo do diiodometano, sendo esse fator de escala escolhido por fornecer um caráter não-ideal para a solução, apresentando fatores estruturais que lembram sistemas micelares em meio aquoso, mas sem a ocorrência de separação de fases.

Será discutida primeiramente a estrutura dos filmes formados, seguido pelo cálculo do potencial eletrostático gerado pelos filmes e, por fim, serão apresentados resultados preliminares obtidos através do cálculo do potencial de força média para levar uma molécula de octilbenzeno da interface com o vácuo para o *bulk* da solução, sendo esses dados obtidos em diferentes temperaturas de modo a tentar inferir as contribuições entálpicas e entrópicas para a adsorção.

3.4.1 – Relaxação e estrutura dos filmes

Nas simulações dos filmes de octilbenzeno, tanto no mais concentrado (480 moléculas de soluto) quanto no mais diluído (60 moléculas), a estrutura inicial

foi preparada preenchendo uma caixa cúbica de aresta 9,33 nm com as moléculas dispostas aleatoriamente e então a aresta na direção z da caixa foi aumentada para 15,00 nm, de modo a gerar duas interfaces com o vácuo, e foi observada a migração espontânea do octilbenzeno para as interfaces ao longo das simulações. Se todas as moléculas nesses dois sistemas fossem adsorvidas em iguais quantidades nas interfaces com o vácuo, teríamos uma área por molécula de 0,36 nm² no mais concentrado e 2,94 nm² no mais diluído.

No caso do heptadecilbenzeno, no sistema mais diluído (40 moléculas do soluto) a configuração inicial foi gerada de modo semelhante a efetuada nos sistemas de octilbenzeno, sendo gerada uma caixa cúbica de 6,50 nm de aresta preenchida com as moléculas de heptadecilbenzeno e diiodometano e essa foi expandida na direção z para 12,03 nm. Novamente, assumindo que todas as moléculas migrassem ocupando as duas interfaces igualmente, a área por molécula nas interfaces seria de 2,13 nm². Para o filme concentrado de heptadecilbenzeno, por outro lado, foram posicionadas 114 moléculas do surfactante perpendiculares e em contato com cada interface e o espaço entre as duas camadas foi preenchido com diiodometano puro, sendo esse o único caso em que as simulações partiram de filmes já desenhados na interface ao invés de permitir a formação espontânea desses. Nesse caso, as dimensões da caixa de simulação foram $x = y = 6,00$ nm e $z = 18,00$ nm, resultando em uma área por molécula de 0,25 nm². Nesse caso optou-se por partir do filme pré-formado ao invés de permitir a formação espontânea partindo da solução como nos demais pois a formação do filme compacto, com todas as moléculas alinhadas numa mesma direção, seria muito lenta.

Em ambos os sistemas de octilbenzeno, observou-se a migração e acúmulo espontâneo de moléculas de soluto na interface diiodometano/vácuo, sendo necessários 10 ns para ambos os sistemas atingirem o equilíbrio e feitos mais 10 ns de produção no sistema diluído e 15 ns no concentrado. Entretanto, tanto no sistema concentrado quanto no diluído permaneceram moléculas de octilbenzeno em solução

(Figura 3.20), o que é esperado considerando que a anisotropia de interações com o solvente não é muito elevada nessa molécula. Após a relaxação, a concentração molar de octilbenzeno no bulk da solução foi de 0,05 mol/L no sistema diluído e 0,80 mol/L no concentrado, enquanto as concentrações na interface foram de 0,55 mol/L e 2,3 mol/L, respectivamente, mostrando que apesar da não formação de agregados micelares, o octilbenzeno apresenta caráter tensoativo significativo em diiodometano.

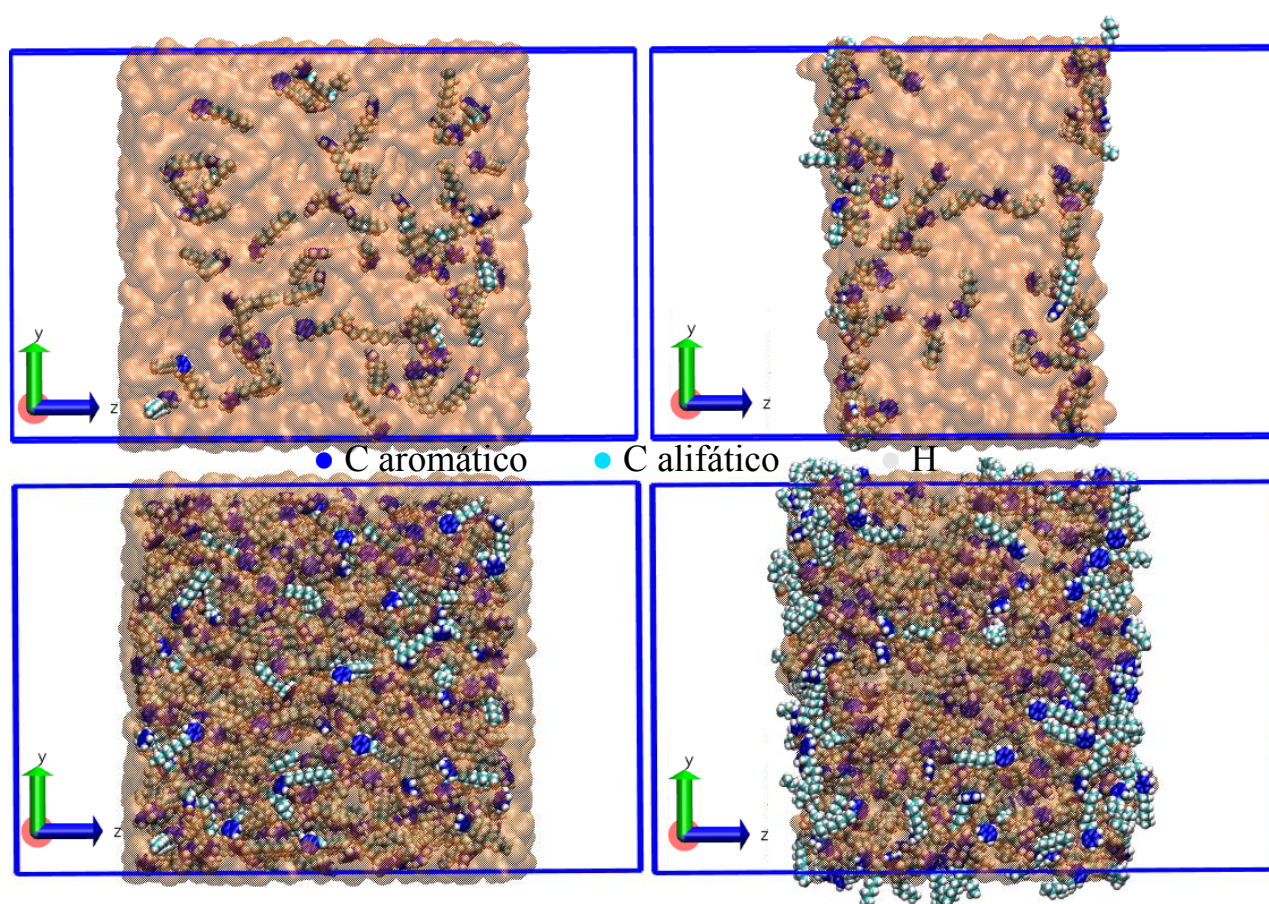


FIGURA 3.20 – Estruturas inicial (esquerda) e final (direita) dos filmes de octilbenzeno no sistema mais diluído (acima) e no mais concentrado (abaixo). O diiodometano é representado pela superfície laranja.

Com relação à orientação das moléculas na interface, percebe-se que em ambos os casos elas tendem a permanecer deitadas com relação ao plano definido pela interface, com a cadeia alifática cobrindo a maior área possível da superfície do líquido (Figura 3.21), mas, especialmente no sistema mais concentrado, observa-se também uma quantidade significativa de moléculas orientadas com a cadeia alifática

apontando para o vácuo e também uma quantidade pequena de moléculas com o anel aromático apontando para o vácuo, situação que não seria esperada para um surfactante em meio aquoso, onde a forte anisotropia de interações garante que nunca será observada uma molécula de surfactante com a cabeça apontando para o vácuo. Portanto, assim como a agregação no *bulk* da solução é mal-definida, a orientação das moléculas na interface também não é tão bem definida nos sistemas de alquilbenzenos em diiodometano quanto nos sistemas análogos em solução aquosa.

Quanto à morfologia dos filmes formados (Figura 3.21), no sistema diluído há uma grande área de diiodometano exposta enquanto no concentrado o surfactante recobre quase completamente a superfície. Nota-se ainda a formação de pequenos agregados interfaciais lábeis no sistema diluído que são mantidos essencialmente por interações de van der Waals enquanto no concentrado observam-se domínios onde predominam interações cauda-cauda, com as moléculas paralelas ou antiparalelas uma em relação a outra, e domínios onde predominam interações cabeça-cabeça, formando estruturas que lembram micelas reversas em duas dimensões, com as cadeias alifáticas apontando para fora.

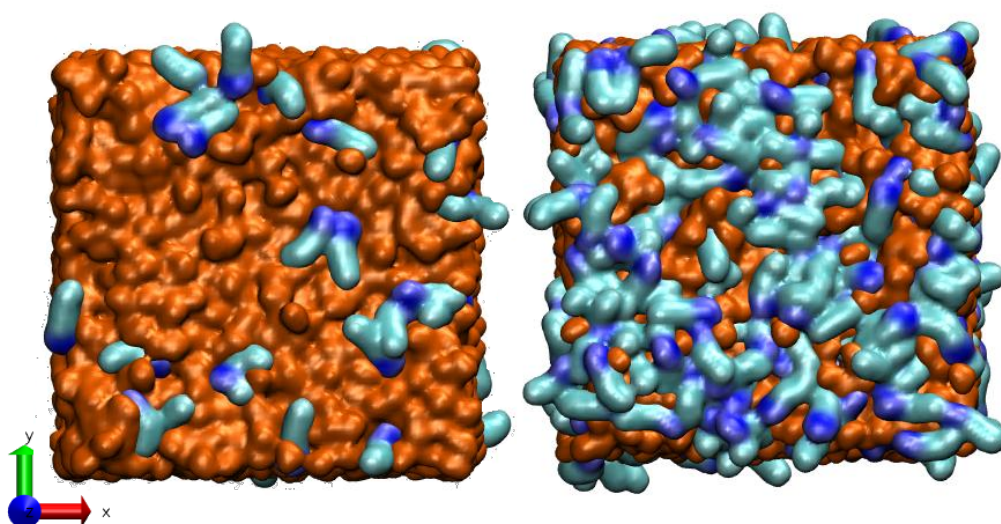


FIGURA 3.21 – Representação de superfície da interface entre a solução e o vácuo nas estruturas finais nos sistemas diluído (esquerda) e concentrado (direita). A área exposta do diiodometano é mostrada em laranja enquanto a área exposta da cabeça do octilbenzeno é mostrada em azul escuro e da cauda em azul claro.

Diferentemente dos sistemas com o octilbenzeno, no sistema diluído de heptadecilbenzeno em diiodometano todas as moléculas do soluto migraram espontaneamente para as interfaces com o vácuo, não restando moléculas de soluto no *bulk* após o sistema atingir o equilíbrio (Figura 3.22), fato esperado visto que um aumento no tamanho da cauda contribui para a redução na solubilidade do surfactante e também permite que uma única molécula consiga recobrir uma área maior da superfície do solvente, reduzindo de modo mais eficiente a tensão superficial do que um surfactante análogo de cadeia curta. A relaxação nesse sistema foi mais lenta do que nos sistemas de octilbenzeno, o que é esperado tendo em vista a difusão mais lenta de uma molécula maior como o heptadecilbenzeno, sendo feitos 15 ns para atingir o equilíbrio e mais 60 ns de produção.

No sistema de heptadecilbenzeno concentrado, houve a saída espontânea de uma única molécula de um dos filmes, sendo que essa molécula permaneceu durante toda a simulação nas proximidades da interface. Tal fato é provavelmente um evento raro, visto que só foi observada a saída de uma molécula. Como partiu-se do filme já posicionado na interface, a relaxação nesse sistema foi muito rápida, sendo necessários apenas 2 ns de relaxação e foram feitos mais 14,5 ns de simulação no equilíbrio. Nota-se também que as moléculas que estavam perpendiculares na estrutura inicial se inclinaram levemente, fato que também é observado em simulações de filmes compactos em água e que ocorre para minimizar a repulsão entre os dipolos das moléculas orientadas na interface, visto que como resultado dessa inclinação a orientação entre os dipolos vizinhos deixa de ser exatamente paralela, situação na qual a repulsão é máxima. Simulações mais longas e com sistemas maiores precisariam ser feitas para amostrar a concentração remanescente esperada de heptadecilbenzeno na solução após a adsorção, mas dado o tamanho atual dos sistemas simulados, estima-se que essa deve ser inferior a 10^{-2} mol/L.

Na interface do filme diluído do heptadecilbenzeno (Figura 3.23) todas as moléculas do surfactante encontram-se deitadas sobre a superfície formando

estruturas mantidas principalmente por interações de van der Waals entre as cadeias alifáticas de modo semelhante ao já verificado nos filmes de octilbenzeno, não havendo ordem de longo alcance.

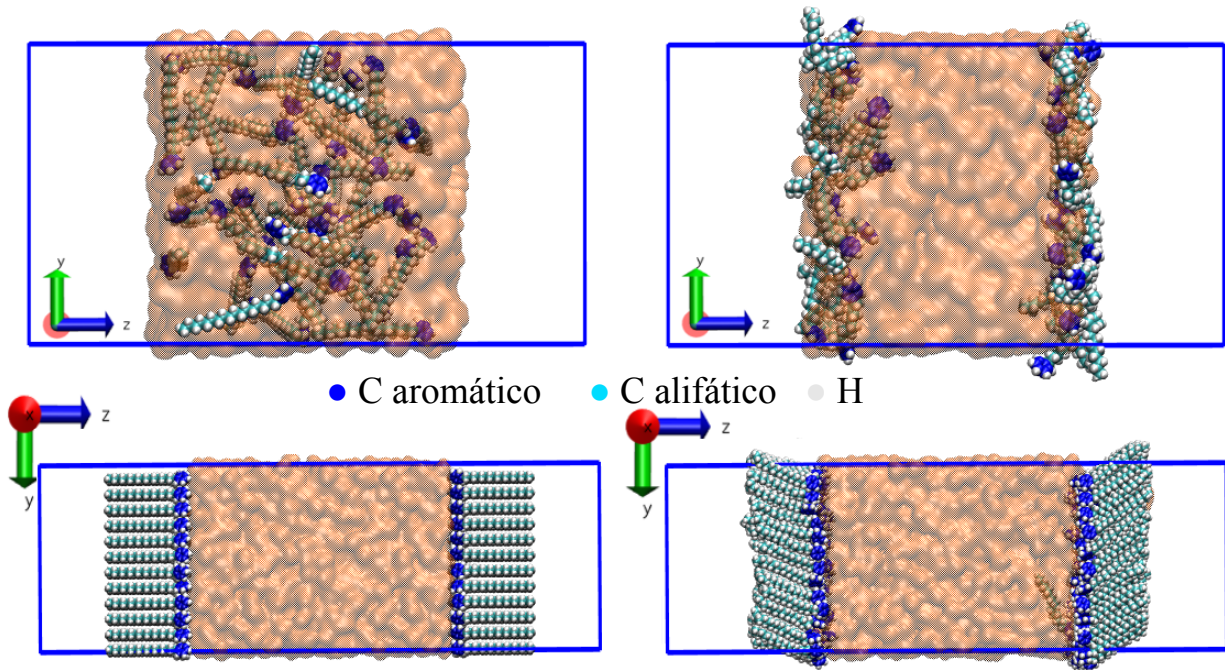


FIGURA 3.22 – Estruturas inicial (esquerda) e final (direita) dos filmes de heptadecilbenzeno no sistema mais diluído (acima) e no mais concentrado (abaixo). As moléculas de diiodometano são representadas pela superfície laranja.

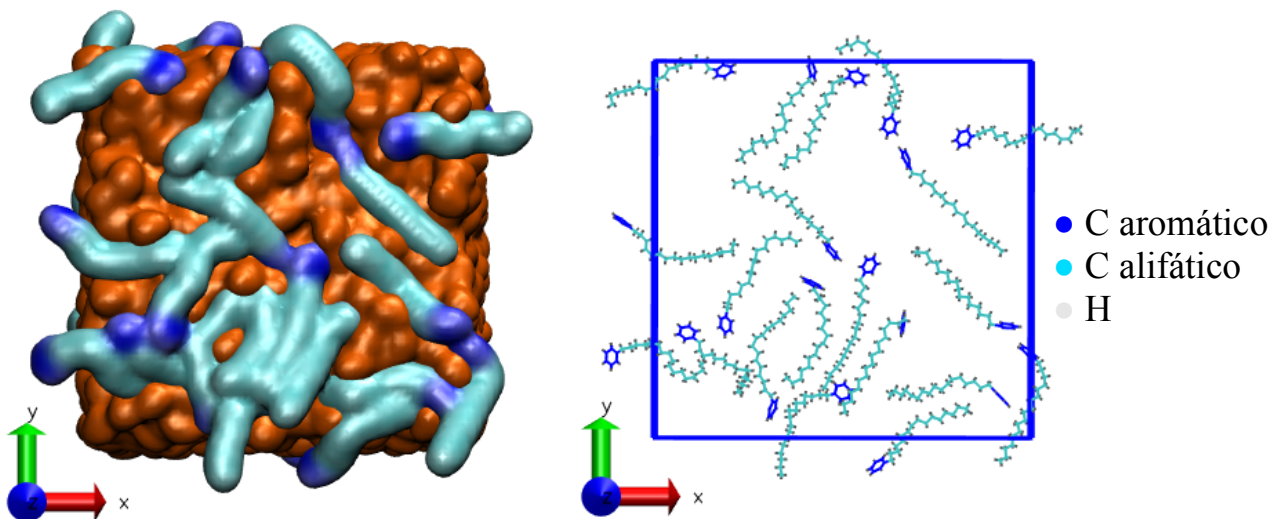


FIGURA 3.23 – Representações gráficas da interface entre a solução diluída de heptadecilbenzeno em diiodometano e o vácuo. As moléculas de diiodometano são representadas pela superfície laranja na representação à esquerda.

Devido ao empacotamento molecular, o filme concentrado de heptadecilbenzeno difere consideravelmente dos outros três analisados anteriormente, apresentando organização de longo alcance onde cada molécula de surfactante possui seis vizinhas, formando portanto uma estrutura de empacotamento compacto bidimensional (Figura 3.24). Além da ordem de longo alcance referente ao empacotamento molecular, nota-se também uma ordem de curto alcance ao considerar a orientação relativa dos anéis aromáticos (Figura 3.24), havendo algumas fileiras de anéis com orientação semelhante, mas sem uma ordem de longo alcance exceto em relação às posições determinadas pelo empacotamento compacto.

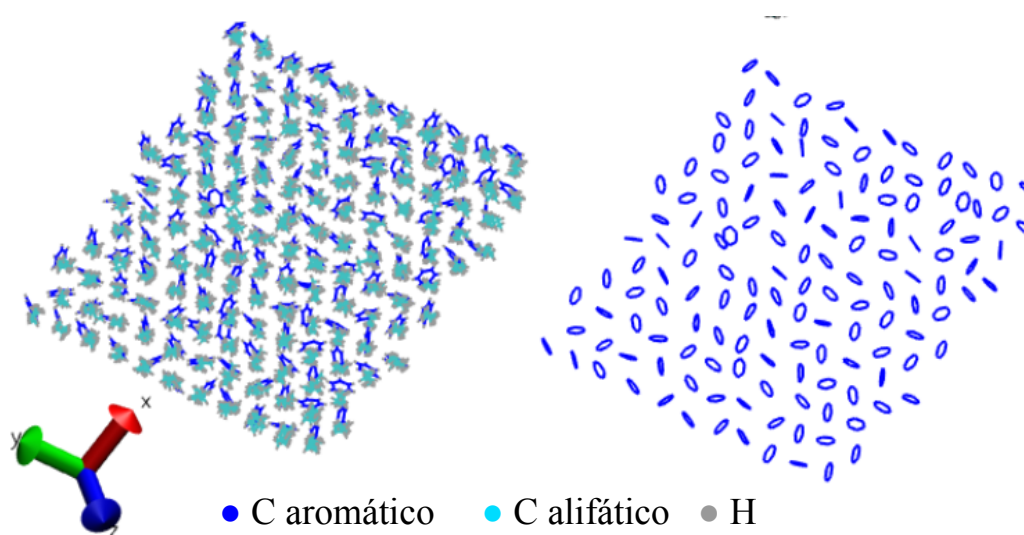


FIGURA 3.24 – Representações gráficas mostrando o empacotamento no filme compacto de heptadecilbenzeno na interface diiodometano/vácuo exibindo as moléculas inteiras (esquerda) e apenas os anéis aromáticos (direita).

Outra diferença importante no filme compacto de heptadecilbenzeno em relação aos demais diz respeito a possibilidade de torções de diedros ao longo da cadeia alifática. Enquanto nos demais filmes a ausência de um empacotamento denso permitia que qualquer diedro ao longo da cadeia pudesse rotacionar alternando entre as conformações gauche e trans, no filme compacto os diedros internos da cauda permanecem congelados na conformação trans, pois não há espaço disponível para ocorrer a rotação levando à conformação gauche, que necessariamente obrigaria a

molécula a ocupar uma área de superfície maior. Comparando as distribuições de probabilidade para alguns diedros selecionados do heptadecilbenzeno nos filmes compacto e diluído (Figura 3.25), observa-se que no filme compacto apenas os diedros próximos às extremidades da molécula, ou seja, próximos do anel ou da metila terminal, podem assumir a conformação gauche graças a oscilações na interface que permitem que a molécula permaneça instantaneamente mais deslocada para o vácuo ou para a solução, mas mesmo para esses diedros a probabilidade da conformação gauche é sensivelmente menor do que no filme diluído, demonstrando que, na formação do filme compacto, há uma redução na componente de entropia associada à torção de diedros na cadeia.

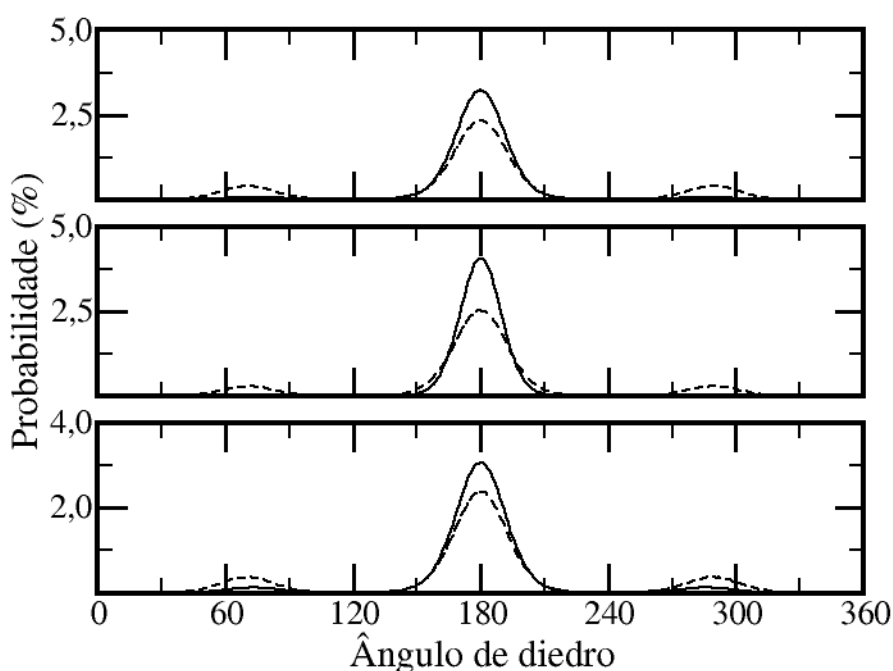


FIGURA 3.25 – Distribuição de diedros na molécula de heptadecilbenzeno nos filmes compacto (linhas cheias) e diluído (linhas tracejadas). De cima para baixo, são mostradas as distribuições para os diedros: C1-C2-C3-C4, C5-C6-C7-C8 e C14-C15-C16-C17. Os demais diedros da molécula mostram perfis semelhantes.

3.4.2 – Potencial eletrostático

Um dos conceitos mais importantes e bem estabelecidos referentes a surfactantes iônico em meio aquoso é a formação da chamada dupla camada elétrica, que consiste na organização dos contra-íons nas proximidades de uma superfície carregada recoberta pelo surfactante, podendo essa superfície ser a própria superfície da solução, partículas sólidas dispersas ou gotas de um líquido imiscível em uma emulsão ou microemulsão. O potencial elétrico resultante da formação da dupla camada elétrica possui um papel fundamental na estabilização de dispersões coloidais em fase aquosa, nas quais controlando a espessura da dupla camada através de, por exemplo, variações na força iônica ou na temperatura, pode-se diminuir ou aumentar a repulsão entre as partículas dispersas permitindo que essas se aglomerem ou permaneçam dispersas na solução.⁶⁹

Apesar dos modelos analíticos de dupla camada não se aplicarem aos sistemas de alquilbenzenos em diiodometano dada a ausência de íons, tanto as moléculas de alquilbenzenos quanto a molécula de diiodometano apresentam momento de dipolo não nulo, desse modo, espera-se que seja gerado também um potencial elétrico resultante da organização dessas moléculas na interface com o vácuo, sendo tal propriedade explorada nessa seção.

Considerando que os filmes formados sejam na média homogêneos nas direções x e y ao longo do tempo, apesar de instantaneamente não serem, como mostram as representações gráficas (Figuras 3.20 a 3.24), sendo o sistema heterogêneo apenas ao longo da direção z perpendicular a interface com o vácuo, pode-se dividir a caixa de simulação em fatias ao longo do eixo z e, em cada fatia, calcular a densidade de cargas σ tomando a média durante toda a trajetória após o sistema atingir o equilíbrio. Desse modo, uma fatia na posição z' com densidade de carga $\sigma(z')$ produz no ponto z um campo elétrico dado pela Equação 3.7, que é a expressão para o campo elétrico produzido por um plano homogeneamente carregado, deduzida partindo da

Lei de Gauss, onde dz' é a espessura da fatia e ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo. O sinal positivo se aplica para pontos à direita da fatia considerada ($z > z'$) enquanto o sinal negativo se aplica para pontos à esquerda ($z < z'$), dado o caráter vetorial do campo elétrico.

$$dE_z(z) = \pm \frac{\sigma(z')}{2\epsilon_0} dz' \quad (3.7)$$

O campo elétrico total em um ponto z é então dado pela integral das contribuições provenientes de cada fatia da caixa de simulação (Equação 3.8).

$$E_z(z) = \int_{z > z'} \frac{\sigma(z')}{2\epsilon_0} dz' - \int_{z < z'} \frac{\sigma(z')}{2\epsilon_0} dz' \quad (3.8)$$

O potencial elétrico é dado então pelo negativo da integral do campo elétrico na direção z (Equação 3.9), sendo V_0 uma constante arbitrária usada para definir o zero de referência para o potencial elétrico, sendo nesse estudo definido como zero o potencial em $z = 0$, que corresponde à região de vácuo na caixa de simulação.

$$V(z) = - \int E_z(z) dz + V_0 \quad (3.9)$$

Tal procedimento é equivalente a resolver a Equação de Poisson (Equação 3.10), que é o ponto de partida para as deduções de modelos analíticos para a dupla camada elétrica.⁶⁹ A constante dielétrica relativa do meio, empregada nas deduções analíticas, não é incluída aqui pois as cargas parciais do solvente são incluídas explicitamente no cálculo da densidade de cargas, de modo que o efeito da constante dielétrica relativa já está embutido no cálculo.

$$\frac{d^2 V(z)}{dz^2} = - \frac{\sigma(z')}{\epsilon_0} \quad (3.10)$$

Como em todos os sistemas as duas interfaces devem ser idênticas, as curvas de densidade de cargas foram simetrizadas tomando a média entre pontos equidistantes do centro da caixa de modo a eliminar pequenas flutuações na

densidade de cargas que podem gerar erros consideráveis nas curvas de potencial elétrico. Tais erros tendem a diminuir a medida em que seu aumenta o tempo de simulação, de modo que a densidade de cargas tenda a ficar exatamente simétrica com relação ao centro de massas do sistema, desse modo, a operação de simetrização apenas elimina erros estatísticos com base no fato de que as duas interfaces devem ser idênticas.

Os perfis de densidade de carga e potencial elétrico na direção perpendicular à interface diiodometano/vácuo são mostrados na Figura 3.26 para as duas concentrações estudadas no sistema com o octilbenzeno, sendo tanto a densidade de cargas quanto o potencial resultante dessas separado em contribuições oriundas do surfactante e do solvente. Devido ao fato das moléculas de octilbenzeno em ambos os sistemas tenderem a permanecer deitadas na interface, ao se aproximar dessa, encontra-se primeiro um excesso de átomos de hidrogênio que tem carga parcial positiva, seguido por um excesso de átomos de carbono negativos tanto da cadeia quanto do anel e mais uma região com excesso de átomos de hidrogênio (Figura 3.20), de modo que em ambas as concentrações o octilbenzeno contribui para a densidade de cargas com um máximo positivo, seguido por um mínimo negativo e de maior intensidade e outro máximo positivo.

No sistema mais concentrado, como existem mais moléculas de surfactante, sua contribuição tanto para a densidade de cargas quanto para o potencial elétrico é maior do que no sistema mais diluído, conforme esperado. Mais interessante porém é a contribuição do diiodometano, para a qual ocorre uma inversão de tendência ao modificar a concentração do octilbenzeno. No sistema mais diluído, existe uma grande quantidade de moléculas de diiodometano na interface, expostas ao vácuo, enquanto no sistema concentrado a quantidade de moléculas de solvente exposta ao vácuo é consideravelmente menor (Figura 3.21), desse modo, no sistema diluído, a maior parte das moléculas de diiodometano próximas a interface se orienta em resposta à presença do vácuo ou, mais rigorosamente, à presença de outras

moléculas de diiodometano apenas na direção oposta ao vácuo, de modo que haja uma pequena preferência para que o átomo de iodo, que é o responsável pela maior parte da interação de van der Waals entre as moléculas de diiodometano devido ao seu elevado valor de ϵ no potencial de Lennard-Jones, aponte para o interior da solução obrigando os átomos de hidrogênio positivos a apontarem para o vácuo, produzindo o perfil de cargas observado para o sistema diluído. Entretanto, quando a maior parte da superfície já encontra-se recoberta pelo octilbenzeno, o diiodometano passa a se orientar em resposta ao potencial elétrico gerado por este, tentando neutralizar a densidade de cargas produzida pelo octilbenzeno, o que explica o perfil de densidades de carga observado no sistema concentrado.

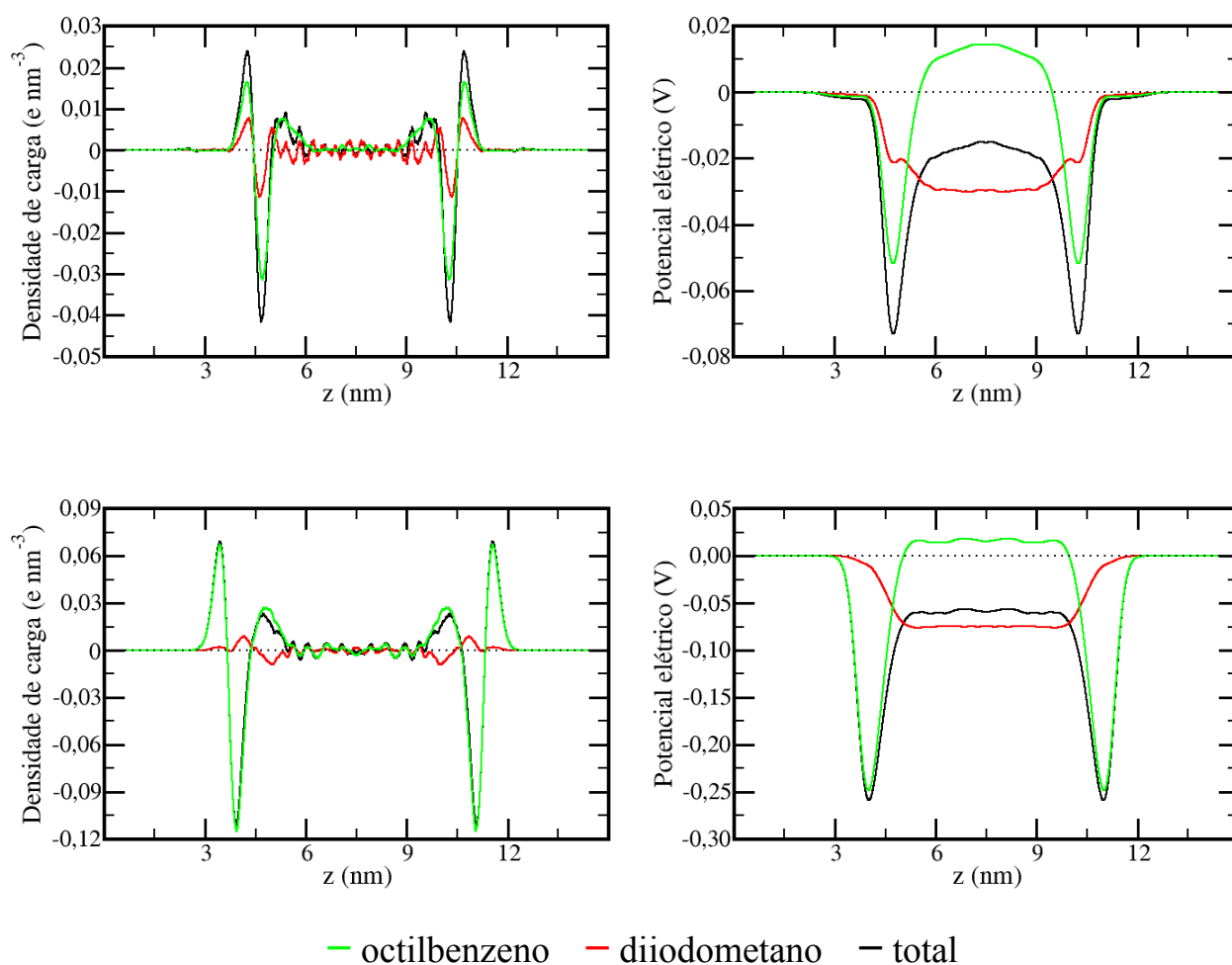


FIGURA 3.26 – Densidade de carga e potencial elétrico ao longo do eixo z para os sistemas diluído (acima) e concentrado (abaixo) de octilbenzeno em diiodometano.

Comparando as representações de superfície nas Figuras 3.21 e 3.23, percebe-se que, nas concentrações trabalhadas, o sistema diluído de heptadecilbenzeno apresenta um recobrimento da interface diiodometano/vácuo intermediário entre os observados para os sistemas diluído e concentrado de octilbenzeno, desse modo, as duas tendências opostas para a orientação do diiodometano discutidas no parágrafo anterior devem competir nesse sistema e, como resultado, observa-se um padrão oscilante na interface com máximos e mínimos pouco intensos de densidade de carga devido ao diiodometano nesse sistema (Figura 3.27). Uma diferença que surge em relação aos sistemas de octilbenzeno é a ausência de oscilações de densidade de carga devido ao soluto no *bulk*, uma vez que todo o soluto se acumula nas interfaces nesse sistema.

No sistema com o filme compacto de heptadecilbenzeno, devido à orientação das moléculas na interface, que, apesar de inclinadas, estão mais próximas a uma orientação perpendicular do que deitadas na interface, nota-se um perfil de densidade de carga distinto e mais complexo do que nos outros sistemas. Ao se aproximar da interface partindo de $z=0$, a primeira coisa que se observa é um excesso de hidrogênios positivos devido aos grupos CH_3 das moléculas de heptadecilbenzeno apontando para fora da solução, resultando em um máximo positivo que é seguido por um mínimo negativo devido ao carbono do grupo CH_3 . Ao longo da cadeia carbônica, apesar da presença de hidrogênios positivos e carbonos negativos nos grupos CH_2 , suas contribuições para a densidade de cargas se anulam resultando em uma região com densidade de carga essencialmente nula ao longo das cadeias até chegar ao anel aromático onde observa-se primeiro uma pequena oscilação devido ao grupo CH_2 ligado ao anel, que tem carga líquida negativa, e uma carga positiva devido ao carbono do anel ligado ao CH_2 seguido por um mínimo intenso devido aos demais carbonos do anel aromático e depois um máximo intenso devido aos hidrogênios do anel. Como não há nesse caso penetração do diiodometano na interface, o solvente responde essencialmente ao potencial elétrico gerado pelo surfactante, em especial, tentando neutralizar a densidade de cargas na região do anel.

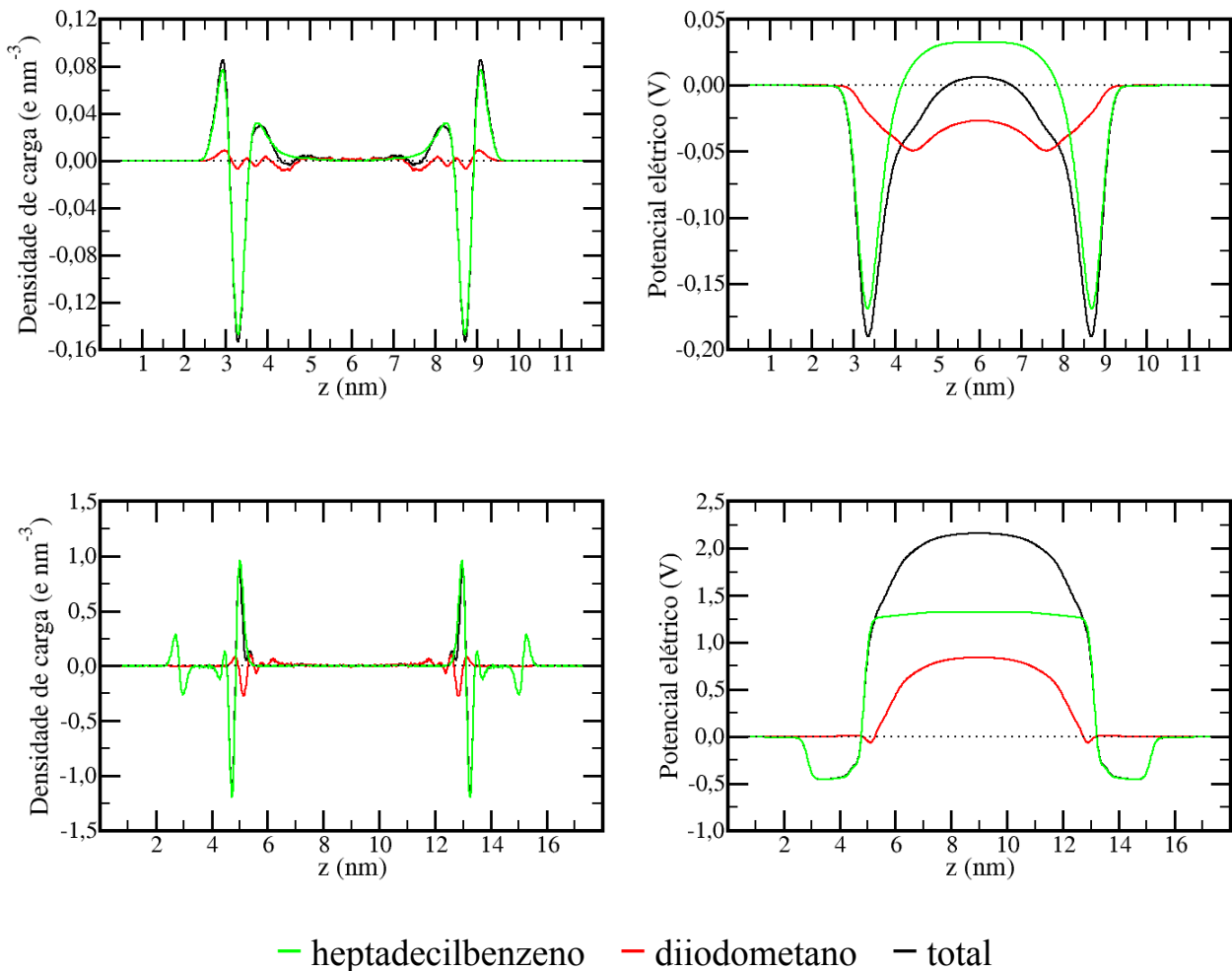


FIGURA 3.27 – Densidade de carga e potencial elétrico ao longo do eixo z para os sistemas diluído (acima) e concentrado (abaixo) de heptadecilbenzeno em diiodometano.

As diferenças de potencial elétrico observadas nesses sistemas são elevadas, especialmente ao considerar que não existem íons presentes e mesmo as moléculas constituintes apresentam cargas atômicas parciais relativamente baixas. Entretanto, tais valores são justificáveis pois o diiodometano, diferente da água, é um líquido de constante dielétrica baixa (5,32 a 298,2 K⁶⁷), desse modo, para uma mesma carga ou dipolo no diiodometano, é esperada uma variação de potencial cerca de 16 vezes maior do que em água. Tal diferença na constante dielétrica deve-se tanto às menores cargas parciais presentes no diiodometano em comparação com a água

quanto ao seu maior volume molar, de modo que em uma dada distância de uma interface exista um número maior de moléculas de água capazes de se orientar para anular parcialmente o potencial gerado pela interface do que no caso do diiodometano. Cabe ressaltar que os potenciais observados podem estar superestimados devido à ausência de polarizabilidade eletrônica no modelo clássico, entretanto, isso não significa ausência total de polarizabilidade molecular visto que, como as ligações químicas são tratadas por meio de osciladores ao invés de mantidas rígidas, as ligações químicas podem se deformar na presença de um potencial elétrico alterando assim o dipolo da molécula, como ocorreria em um sistema real. Com base nessas considerações, pode-se afirmar que mesmo se o modelo introduzisse efeitos de polarizabilidade eletrônica, as diferenças de potencial deveriam permanecer na mesma ordem de grandeza, de modo a serem ainda elevadas, especialmente para o filme compacto, onde existe uma grande concentração de moléculas mantidas aproximadamente fixas na mesma orientação na interface, produzindo assim uma diferença de potencial da ordem de 2 V entre a interface e o *bulk* da solução. Uma outra falha diz respeito ao tamanho reduzido dos sistemas-modelo, sendo esse efeito pronunciável nos sistemas diluídos onde observa-se que o potencial elétrico não tende a formar um patamar bem definido no bulk, sendo que tais simulações devem ser repetidas futuramente empregando sistemas modelos maiores, sobretudo com mais camadas de solvente na direção perpendicular à interface, a fim de se avaliar esse efeito, mas não se espera mudanças nas tendências gerais reportadas aqui.

Cabe ainda ressaltar que, caso fosse usado nesse trabalho um modelo de átomos unidos, nos quais os átomos grupos CH_2 e CH_3 alifáticos bem como os grupos CH aromáticos são tratados por meio de um único sítio de interação sem carga, como é bastante comum em estudos de surfactantes por meio de simulações de dinâmica molecular, toda a informação referente ao potencial elétrico gerado pelos alquilbenzenos nesses sistemas seria perdida, indicando que, especialmente em meios de baixa constante dielétrica, o uso de tais modelos pode levar a estruturas artificialmente mais desordenadas.

3.4.3 – Potencial de força média e termodinâmica de adsorção

O potencial de força média (*pmf*, do inglês *potential of mean force*) para o movimento de uma molécula em uma determinada coordenada z relaciona-se com a média temporal da componente da força perpendicular à mesma coordenada, $\langle F_z(z) \rangle$, sentida por essa a cada instante no qual a partícula passa pelo ponto z (Equação 3.11, onde C é uma constante arbitrária usada para definir o zero de referência para o *pmf*).

$$pmf(z) = - \int \langle F_z(z) \rangle dz + C \quad (3.11)$$

Caso o *pmf* seja calculado em condições reversíveis, a diferença entre os valores do *pmf* em dois pontos z_1 e z_2 corresponde à diferença de energia livre associada com a transferência da molécula entre um ponto e outro, o que também está relacionado com a probabilidade P de encontrar a molécula em cada um desses pontos de acordo com a equação 3.12, onde R é a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta.

$$pmf(z_1) - pmf(z_2) = -RT \ln \left(\frac{P(z_1)}{P(z_2)} \right) \quad (3.12)$$

No presente estudo, têm-se interesse em determinar a energia livre de adsorção do octilbenzeno na interface diiodometano/vácuo no limite da diluição infinita, no qual há resultados experimentais para essa propriedade,⁴¹ o que permite avaliar a qualidade do sistema modelo para reproduzir as propriedades de agregação e adsorção de alquilbenzenos em diiodometano. Deste modo, ao calcular-se o *pmf* sobre a coordenada z , perpendicular à interface diiodometano/vácuo, a diferença entre o valor na interface e no interior da solução deve fornecer a energia livre de adsorção caso o *pmf* seja calculado sobre condições reversíveis. Em princípio, uma simulação suficientemente longa, com uma única molécula do surfactante em diiodometano e na presença de interfaces com o vácuo, permitiria obter a probabilidade de encontrar a molécula em cada ponto ao longo da coordenada z e, através dessa, determinar o *pmf*

reversível de acordo com a Equação 3.12. Entretanto, tal abordagem é inviável do ponto de vista prático dada a potência computacional atual, sendo necessária a realização de simulações de vários microssegundos para que a molécula pudesse ser adsorvida na interface e retornar à solução um número representativo de vezes. Dada essa limitação, técnicas especiais são empregadas no cálculo de *pmfs*, sendo empregada no presente estudo a técnica de *umbrella sampling*, será descrita brevemente a seguir.

Nas simulações de *umbrella sampling* um potencial externo é aplicado sobre uma molécula ou um grupo de átomos a fim de forçá-lo a amostrar uma determinada coordenada que faça sentido na análise do problema em questão, nesse caso, o eixo *z* da caixa de simulação (Figura 3.20 e Figura 3.22). Desse modo, inicia-se a simulação com a molécula de soluto posicionada no vácuo próxima à interface e aplica-se, na direção *z*, um potencial harmônico quadrático com constante de força $1000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ sobre o carbono C1 (carbono do grupo CH_2 ligado ao anel aromático) da molécula de octilbenzeno para mantê-la aproximadamente fixa naquela posição enquanto é realizada uma simulação de dinâmica molecular, onde registra-se a distribuição de probabilidades de encontrar o átomo de referência em cada valor de *z*. Em seguida, o centro do potencial harmônico é deslocado na direção *z* e, partindo-se da estrutura final obtida na simulação anterior, realiza-se uma nova simulação na presença desse novo potencial harmônico, o que fornece uma nova distribuição de probabilidades com máximo também deslocado em relação à simulação anterior. Repetindo esse processo continuamente, a molécula de soluto é forçada a percorrer todo o caminho entre a interface e o centro da solução, possibilitando obter o potencial de força média, em função da coordenada *z*, após a remoção do efeito do potencial harmônico sobre as distribuições de probabilidade obtidas em cada simulação e a combinação dessas por meio do processo iterativo WHAM^{70,71} (*weighted histogram analyses method*). Se o potencial de força médio for calculado de modo suficientemente lento, ou seja, empregando simulações longas e definindo um intervalo *dz* pequeno ao deslocar o centro do potencial harmônico, o

trabalho calculado pela diferença entre dois pontos do *pmf* corresponde então ao trabalho reversível, que, por sua vez, equivale à variação de energia livre para o processo.

No cálculo de cada potencial de força média, variou-se a posição do mínimo do potencial harmônico entre 0,90 e 4,30 nm na direção *z* com um intervalo de 0,05 nm, sendo a interface diiodometano/vácuo situada entre 1,5 nm (posição em que a densidade do diiodometano no sistema torna-se não-nula) e 2,6 nm (posição em que a densidade do diiodometano atinge um patamar correspondente ao valor experimental). Em cada posição selecionada para o centro do potencial harmônico foi realizada uma simulação de dinâmica molecular de 2,0 ns partindo da estrutura final obtida no ponto anterior, sendo os primeiros 0,3 ns de cada simulação descartados para garantir a relaxação na presença do novo potencial externo.

Com o objetivo de avaliar as componentes entálpicas e entrópicas do processo de adsorção, foram efetuados cálculos de potencial de força média em 3 temperaturas distintas: 283, 293 e 303 K, sendo as curvas obtidas representadas na Figura 3.28, onde definiu-se como zero de referência para cada curva o valor no último ponto calculado, 4,3 nm, que corresponde a molécula de octilbenzeno completamente imersa no diiodometano. Como nesse estudo foi introduzida apenas uma molécula de soluto no sistema, os cálculos realizados devem fornecer estimativas para a energia livre de adsorção no limite de diluição infinita, onde as interações soluto-soluto são desprezíveis.

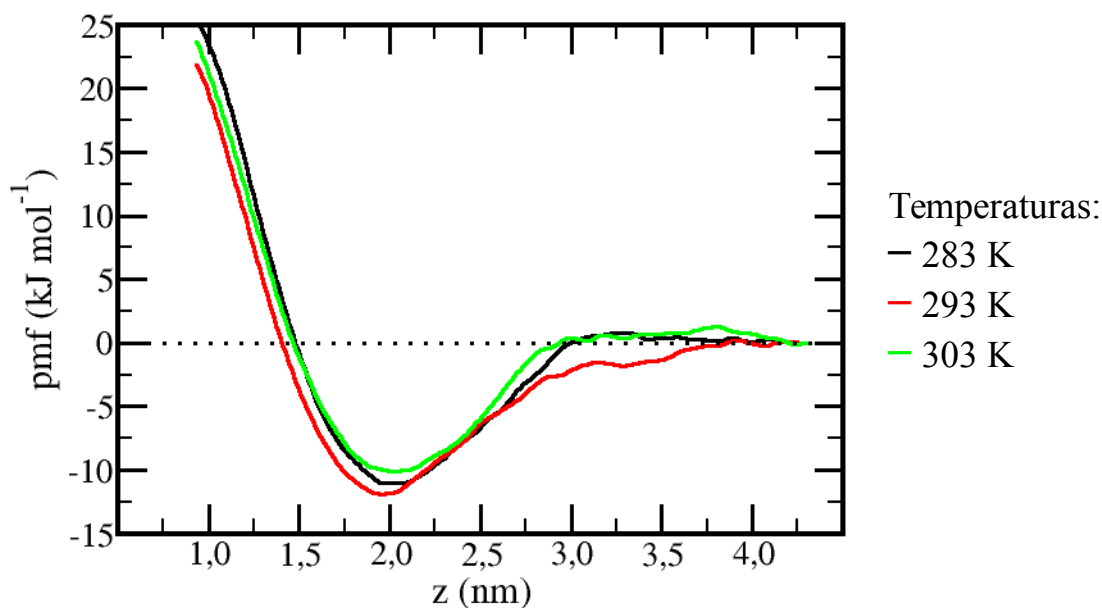


FIGURA 3.28 – Potencial de força média para remoção de uma molécula de octilbenzeno da interface diiodometano/vácuo em três temperaturas distintas.

O perfil dos potenciais de força média obtidos não muda apreciavelmente com a temperatura, sendo que todos apresentam mínimo próximo a 2 nm, situação que corresponde à molécula deitada na interface, havendo um grande e rápido aumento de energia ao tentar levar a molécula para o vácuo (valores menores de z), e um aumento mais suave levando à formação de um patamar ao levar a molécula da interface para a solução, fatos esperados com base em nossa experiência prévia com outros sistemas interfaciais. Nota-se também que a migração do soluto da solução para a interface com o vácuo ocorre sem a presença de qualquer barreira de ativação, sendo que as oscilações da ordem de 1 kJ mol^{-1} ou menos observadas após $z = 3,0 \text{ nm}$ aparentemente não são reprodutíveis, constituindo provavelmente em artefatos resultantes de uma amostragem insuficiente nas simulações de *umbrella sampling*, devendo desaparecer caso sejam realizadas simulações mais longas em cada janela de amostragem. A ausência de barreiras de ativação também foi verificada para a incorporação reversível do octanoato em micelas em meio aquoso.¹²

Apesar do perfil das curvas de potencial de força média serem bastante

reprodutíveis, não se observa um comportamento bem-definido com relação à variação na temperatura, sendo que a temperatura intermediária, 293 K, forneceu o mínimo mais negativo. Nota-se que esse potencial de força média em particular tende a formar um patamar em 3,0 nm, como os demais, mas a energia volta a crescer lentamente convergindo para um patamar verdadeiro apenas em 3,8 nm. Esse comportamento não apresenta justificativa física visto que em 3,0 nm a molécula já encontra-se totalmente imersa no solvente, o que indica um problema de amostragem. A diferença entre o valor do potencial entre 3,0 e 4,0 nm nessa curva é de 2 kJ mol^{-1} , que está na mesma ordem da diferença observada entre os mínimos para as diferentes temperaturas, assim, uma amostragem mais extensa do que a apresentada aqui deve ser realizada para estimar com precisão o efeito da temperatura. Caso não haja efeito pronunciável dessa ou se a energia livre de adsorção se tornar menos negativa com o aumento da temperatura, poderia-se caracterizar com segurança o processo de adsorção do octilbenzeno na interface diiodometano/vácuo como motivado por entalpia ao invés de entropia, como esperado com base na falta de estrutura do solvente já argumentada nas seções anteriores.

Mesmo com a falta de precisão para avaliar quantitativamente o efeito da temperatura e, com base nesse resultado, as contribuições entálpicas e entrópicas, os resultados permitem afirmar que a energia livre de adsorção do octilbenzeno nesses sistemas modelo deve se localizar entre -10 e -12 kJ mol^{-1} , valores em torno de 4 a 5 unidades de energia térmica, indicando que, apesar de ser esperado um acúmulo apreciável de moléculas na interface, ainda assim deve haver uma quantidade significativa de moléculas de octilbenzeno em solução mesmo antes que a interface esteja saturada, fato observado e discutido na seção 3.4.1.

FLETCHER e NICHOLLS, com base em isotermas de adsorção extrapoladas para o limite de diluição infinita, calcularam a energia livre de adsorção do octilbenzeno como $-17,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 293 K.⁴¹ Parte da discrepância entre os resultados das simulações de *umbrella sampling* e o valor experimental pode ser

justificada pela amostragem limitada nas simulações, entretanto, dada a reprodutibilidade dos potenciais de força média, esse não deve ser o principal fator, e sim a descrição imprecisa do potencial de interação entre o octilbenzeno e o diiodometano devido aos problemas já citados envolvendo a falta de polarizabilidade no modelo, que pode ser importante especialmente para moléculas situadas na interface, que, conforme visto na seção anterior, estão sujeitas a uma diferença de potencial elétrico apreciável. Além disso, como já foi discutido anteriormente, o uso de regras de combinação genéricas para determinar os parâmetros de interação de Lennard-Jones, que funcionam bem para átomos de número atômico semelhante, para os quais tais parâmetros também possuem valores próximos, podem não funcionar adequadamente para um átomo de número atômico elevado como o iodo. Por fim, cabe ressaltar que a parametrização do diiodometano visou otimizar a densidade e a entalpia de vaporização do líquido, não havendo garantia de que propriedades interfaciais estejam bem descritas. Uma reparametrização envolvendo propriedades como a tensão superficial do líquido e a própria energia livre de adsorção do octilbenzeno pode ser realizada futuramente para melhorar o modelo, mas tais cálculos aumentariam consideravelmente o gasto computacional para a parametrização, não sendo viável no presente momento. Apesar dessas considerações, os valores de energia livre obtidos são bons o bastante para confiarmos nas análises estruturais e de potencial elétrico realizadas nas seções anteriores, especialmente pelo fato da energia livre de adsorção no modelo ser menos negativa que a real e ainda assim ser observada a migração espontânea do soluto para a interface e a estabilidade de um filme compacto de heptadecilbenzeno. Mesmo sem a realização de uma reparametrização, pode-se melhorar a amostragem nos potenciais de força média reportados e calculá-los em outras temperaturas a fim de caracterizar a dependência da energia livre de adsorção com a temperatura e as contribuições entálpicas e entrópicas associadas com esse processo.

4 – Conclusões

A metodologia de simplex modificado mostrou-se eficiente na parametrização do diiodometano, permitindo reproduzir, após um número relativamente pequeno de etapas de otimização, os valores de densidade e de entalpia de vaporização do líquido, possibilitando a realização de análises estruturais que o caracterizaram como um líquido com pouca estrutura angular e mantido essencialmente por interações de dispersão, em oposição ao observado para a água.

Apesar dos esforços empregados, não foi possível observar a formação de micelas de octilbenzeno em diiodometano, como sugerido pela modelagem experimental dos dados de espalhamento, visto que a anisotropia de interações entre a cadeia alifática e o anel aromático do alquilbenzeno e o diiodometano é pequena e que não há uma repulsão apreciável entre as cabeças do surfactante, fatores necessários para a formação de agregados de tamanho finito ao invés da separação macroscópica de fases. Mesmo sendo possível a realização de melhorias no modelo para torná-lo mais realista, como a introdução de polarizabilidade, tais considerações não devem se alterar, de modo a não ser possível a formação de agregados micelares bem-definidos nesse sistema modelo. Apesar disso, existem algumas semelhanças estruturais sutis entre tais sistemas e micelas em meio aquoso, o que caracteriza um caráter não-ideal das soluções de octilbenzeno em diiodometano, mas não a formação ou mesmo a possibilidade de formação de agregados micelares similares aos observados em solução aquosa.

A adsorção espontânea do octilbenzeno e do heptadecilbenzeno na interface diiodometano/vácuo, por outro lado, foi bem caracterizada por meio das simulações de dinâmica molecular que demonstraram não apenas a presença de padrões estruturais como a formação de agregados bidimensionais na interface nos filmes de octilbenzeno e no filme mais diluído de heptadecilbenzeno e a organização de longo alcance no filme compacto de heptadecilbenzeno, como também a presença

de diferenças de potencial elétrico apreciáveis geradas por esses filmes, sendo essas comparáveis com as esperadas para surfactantes iônicos adsorvidos na interface água/vácuo, demonstrando que mesmo em sistemas sem espécies carregadas ou mesmo moléculas com momento de dipolo elevado é possível a existência de propriedades elétricas interessantes, especialmente devido ao nível de organização molecular imposto pela adsorção na interface e à baixa constante dielétrica relativa do solvente. Os valores de energia livre de adsorção encontrados para o octilbenzeno na interface diiodometano/vácuo apresentaram concordância razoável com os resultados experimentais e, apesar de não ter sido possível uma estimativa quantitativa das componentes entálpica e entrópica, a pouca variação do mínimo dos potenciais de força média com a temperatura juntamente com a pouca estrutura angular do diiodometano sugerem que a adsorção seja motivada principalmente por entalpia, em oposição com o que é observado em sistemas análogos em meio aquoso, onde a variação de entropia associada com a reorganização do solvente é considerada a principal força motriz para a adsorção e agregação de surfactantes.

As conclusões obtidas com esse sistema modelo devem se aplicar também a outros sistemas análogos, envolvendo solventes com pouca estrutura angular como o diiodometano, podendo fornecer um ponto de partida para futuros estudos e até mesmo para o planejamento de surfactantes voltados para aplicações em solventes apróticos.

Referências Bibliográficas

1. MYERS, D. Surfaces, Interfaces and Colloids Principles and Applications. 2nd ed. New York, Wiley-VCH, 1999. cap. 3.
2. HIEMENZ, P. C. & RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3rd ed. New York, Taylor & Francis Group, 1997. cap. 7.
3. HIEMENZ, P. C. & RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3rd ed. New York, Taylor & Francis Group, 1997. cap. 6.
4. ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and Surface Forces. 2nd ed. London, Academic Press Limited, 1998. cap. 16 e 17.
5. MYERS, D. Surfaces, Interfaces and Colloids Principles and Applications. 2nd ed. New York, Wiley-VCH, 1999. cap. 15 e 16.
6. ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and Surface Forces. 2nd ed. London, Academic Press Limited, 1998. cap. 8.
7. TANFORD, C. "The hydrophobic effect and the organization of living matter." Science, **200**: 1012, 1978.
8. FRANK, H. S. & EVANS, M. W. "Free volume and entropy in condensed systems iii. entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes." J. Chem. Phys., **13**: 507, 1945.
9. SOLOMONOV, B. N. & SEDOV, I. A. "Quantitative description of the hydrophobic effect: the enthalpic contribution." J. Phys. Chem. B, **110**: 9298, 2006.
10. HUANG, D. M. & CHANDLER, D. "The hydrophobic effect and the influence of solute-solvent attractions." J. Phys. Chem. B, **106**: 2047, 2002.
11. SHOUTHALL, N. T. & DILL, K. A. "The mechanism of hydrophobic solvation depends on solute radius." J. Phys. Chem. B, **104**: 1326, 2000.
12. BERNARDINO, K. & DE MOURA, A. F. "Aggregation thermodynamics of sodium octanoate micelles studied by means of molecular dynamics simulations." J. Phys. Chem. B, **117**: 7324, 2013.
13. ODIAN, G. Principles of Polymerization. 4th ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2004. cap. 4.

14. NASKAR, M. K. & PATRA, A. & CHATTERJEE, M. "Understanding the role of surfactants on the preparation of ZnS nanocrystals." *J. Colloid Interf. Sci.*, **297**: 271, 2006.
15. MEHTA, S. K.; KUMAR, S.; CHAUDHARY, S. & BHASIN, K. K. "Effect of cationic surfactant head group on synthesis, growth and agglomeration behavior of ZnS nanoparticles." *Nanoscale Res. Lett.*, **4**: 1197, 2009.
16. WANG, Q.; HONG, G.; JOHNSON, G. R.; PACHTER, R. & CHEUNG, M. S. "Biophysical properties of membrane-active peptides based on micelle modeling: a case study of cell-penetrating and antimicrobial peptides." *J. Phys. Chem. B*, **114**: 13726, 2010.
17. ABRANKO-RIDGE, N.; DARVAS, M.; HORVAI G. & JEDLOVSZKY, P. "Immersion depth of surfactants at the free water surface: A computer simulation and ITIM analysis study." *J. Phys. Chem. B*, **117**: 8733, 2013.
18. SHI, L.; TUMMALA, N. R. & STRIOLO, A. "C₁₂E₆ and SDS surfactants simulated at vacuum-water interface." *Langmuir*, **26**: 5462, 2010.
19. STORM, S.; JAKOBTORWEIHEN, S.; SMIRNOVA, I. & PANAGIOTOPOULOS, A. Z. "Molecular dynamics simulation of SDS and CTAB micellization and prediction of partition equilibria with COSMOmic." *Langmuir*, **29**: 11582, 2013.
20. SHI, W.-X. & GUO, H.-X. "Structure, interfacial properties, and dynamics of the sodium alkyl sulfate type surfactant monolayer at the water/trichloroethylene interface: A molecular dynamics simulation study." *J. Phys. Chem. B*, **114**: 6365, 2010.
21. SAMMALKORPI, M.; SANDERS, S.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; KARTTUNEN, M. & HAATAJA, M. "Simulations of micellization of sodium hexyl sulfate." *J. Phys. Chem. B*, **115**: 1403, 2011.
22. RAKITIN, A. R. & PACK, G. R. "Molecular dynamics simulations of ionic interactions with dodecyl sulfate micelles." *J. Phys. Chem. B*, **108**: 2712, 2004.
23. 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." *Braz. J. Phys.*, **34**: 64, 2004.

24. MACKERREL JR., A. D. "Molecular dynamics simulation analysis of a sodium dodecyl sulfate micelle in aqueous solution: decreased fluidity of the micelle hydrocarbon interior." *J. Phys. Chem.*, **99**: 1846, 1995.
25. BRUCE, C. D.; SENAPATI, S.; BERKOWITZ, M. L.; PERERA, L. & FORBES, M. D. E. "Molecular dynamics simulations of sodium dodecyl sulfate micelle in water: The behavior of water." *J. Phys. Chem. B*, **106**: 10902, 2002.
26. BRUCE, C. D.; SENAPATI, S.; BERKOWITZ, M. L.; PERERA, L. & FORBES, M. D. E. "Molecular dynamics simulation of sodium dodecyl sulfate micelle in water: micellar structural characteristics and counterion distribution." *J. Phys. Chem. B*, **106**: 3788, 2002.
27. SHELLEY, J. C. & SHELLEY, M. Y. "Computer simulations of surfactant solutions." *Current Opinion in Colloid & Surface Science*, **5**: **101**, 2000.
28. GREEVES, T. L. & DRUMMOND, C. J. "Ionic liquids as amphiphile self-assembly media." *Chem. Soc. Rev.*, **37**: 1709, 2008.
29. BLOOM, H. & REINSBOROUGH, V. C. "Cryoscopy in molten pyridinium chloride." *Aust. J. Chem.*, **20**: 2583, 1967.
30. BLOOM, H. & REINSBOROUGH, V. C. "Surface tensions and densities of solutions of large organic ions in molten." *Aust. J. Chem.*, **21**: 1525, 1968.
31. EVANS, D. F. & YAMAUCHI, A. "Micelle size in ethylammonium nitrate as determined by classical and quasi-elastic light scattering." *J. Phys. Chem.*, **87**: 3537, 1983.
32. ELOLA, M. D. & RODRIGUEZ, J. "Structure and dynamics of nonionic surfactants adsorbed at vacuum/ionic liquid interfaces." *Langmuir*, **29**: 13379, 2013.
33. KORNY SHEV, A. A. "Double-layer in ionic liquids: Paradigm change?" *J. Phys. Chem. B*, **111**: 5545, 2007.
34. RAY, A. "Micelle formation in pure ethylene glycol." *J. Am. Chem. Soc.*, **91**: 2511, 1969.
35. LATTES, A.; PEREZ, E. & RICO-LATTES, I. "Organized molecular systems in structured non-aqueous solvents. Is formamide a water like solvent?" *C. R. Chim.*, **12**: 45, 2009.

36. PEYRE, V.; BOUGUERRA, S. & TESTARD, F. "Micellization of dodecyltrimethylammonium bromide in water–dimethylsulfoxide mixtures: A multi-length scale approach in a model system." *J. Colloid Interf. Sci.*, **389**: 164, 2013.
37. DE MOURA, A. F.; BERNARDINO, K.; DE OLIVEIRA, O. V. & FREITAS, L. C. G. "Solvation of sodium octanoate micelles in concentrated urea solution studied by means of molecular dynamics simulations." *J. Phys. Chem. B*, **115**: 14582, 2011.
38. ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed. London, Academic Press Limited, 1998. cap. 6 e 7.
39. TWIEG, R. J.; RUSSELL, T. P.; SIEMENS, R. & RABOLT, J. F. "Observations of a gel phase in binary mixtures of semifluorinated n-alkanes with hydrocarbon liquids." *Macromolecules*, **18**: 1361, 1985.
40. GAINES, G. L. "Surface activity of semifluorinated alkanes: F(CF₂)_m(CH₂)_nH ." *Langmuir*, **7**: 3054, 1991.
41. FLETCHER, P. D. I. & NICHOLLS, R. J. "Alkylbenzenes in diiodomethane. A novel, "primitive" micelle-forming surfactant system." *Langmuir*, **16**: 1050, 2000.
42. FUCHS, R.; CHAMBERS, E. J. & STEPHENSON, W. K. "Enthalpies of interaction of nonpolar solutes with nonpolar solvents. The role of solute polarizability and molar volume in solvation." *Can. J. Chem.*, **65**: 2624, 1987.
43. GRANOVSKY, A. A. Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
44. SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M. J. & MONTGOMERY, A. "General atomic and molecular electronic structure system." *J. Comput. Chem.*, **14**: 1347, 1993.
45. KRISHNAN, R.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R. & POPLE, J. A. "Self-consistent molecular orbital methods. A basis set for correlated wave functions." *J. Chem. Phys.*, **72**: 650, 1980.
46. MCLEAN, A. D. & CHANDLER, G. S. "Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18." *J. Chem. Phys.*, **72**: 5639, 1980.

47. GLUKHOVSTEV, M. N.; PROSS, A.; MCGRATH, M. P. & RADOM, L. "Extension of Gaussian-2 (G2) theory to bromine- and iodine-containing molecules: Use of effective core potentials." *J. Chem. Phys.*, **103**: 1878, 1995.
48. LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 6th ed. Upper Saddle River, Pearson Prentice Hall, 2009. cap. 11, 13 e 16.
49. CASTRO, M. A. & CANUTO, S. "O método de Hartee-Fock" IN *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. MORGON, N. H. & COUTINHO, K. (Eds.). São Paulo, Editora Livraria da Física, 2007. cap. 1
50. HILL, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. New York, Dover Publications, Inc., 1960. cap. 1.
51. FREITAS, L. C. G.; DE MOURA, A. F. & BARLETTE, V. E. "O método de Monte Carlo: aplicações no estudo de líquidos e soluções." IN *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. MORGON, N. H. & COUTINHO, K. (Eds.). São Paulo, Editora Livraria da Física, 2007. cap. 11.
52. MARTÍNEZ, L.; BORIN, I. A. & SKAF, M. S. "Fundamentos de simulação por dinâmica molecular" IN *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. MORGON, N. H. & COUTINHO, K. (Eds.), São Paulo, Editora Livraria da Física, 2007. cap. 12.
53. 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." *J. Am. Chem. Soc.*, **118**: 11225, 1996.
54. CORNELL, W. D., CIEPLAK, P., BAYLY, C. I., GOULD, I. R., MERZ, K. M., FERGUSSON, D. M., SPELLMEYER, D. C., FOX, T., CALDWELL, J. W. & KOLLMAN, P. A. "A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules." *J. Am. Chem. Soc.*, **117**: 5179, 1995.
55. BROOKS, B. R., BRUCOLEI, R. E., OLAFSON, B. D., STATES, D. J., SWAMINATHAN, S. & KARPLUS, M. "CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations." *J. Comp. Chem.*, **4**: 187, 1983.
56. HESS, B.; KUTZNER C.; VAN DER SPOEL, D. & LINDAHL, E. "GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation." *J. Chem. Theory Comput.*, **4**: 435, 2008.
57. VAN DER SPOEL, D.; LINDAHL, E.; HESS, B.; GROENHOF, G.; MARK, A. E. & BERENDSEN, H. J. C. "GROMACS: fast, flexible and free." *J. Comp. Chem.*, **26**: 1701, 2005.

58. BERENDSEN, H. J. C.; VAN DER SPOEL, D & VAN DRUNEN, R. "GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation." *Comput. Phys. Commun.*, **91**: 43, 1995.
59. BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; DINOLA, A. & HAAK, J. R. "Molecular dynamics with coupling to an external bath." *J. Chem. Phys.*, **81**: 3684, 1984.
60. DARDEN, T.; YORK, D. & PEDERSEN, L. G. A. "Particle mesh Ewald: An N-log(N) method for Ewald sums in large systems." *J. Chem. Phys.*, **98**: 10089, 1993.
61. ESSMANN, U.; PERERA, L.; BERKOWITZ, M. L.; DARDEN, T.; LEE, H. & PEDERSEN, L. G. A. "Smooth particle mesh ewald potential." *J. Chem. Phys.*, **103**: 8577, 1995.
62. NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos*. Campinas, Editora da Unicamp, 2003. cap. 8.
63. SPACKMAN, M. A. "Potential derived charges using a geodesic point selection scheme." *J. Comput. Chem.*, **17**: 1, 1996.
64. LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*, 6th ed. Upper Saddle River, Pearson Prentice Hall, 2009. cap. 4.
65. ATKINS, P. & DE PAULA, J., *Físico-Química*. vol. 1, 8^a ed. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2008. cap. 2.
66. CARSON, A. S.; LAYE, P. G.; PEDLEY, J. B.; WELSBY, A. M.; CHICKOS, J. S. & HOSSEINI, S. "The enthalpies of formation of iodoethane, 1,2-diiodoethane, 1,3-diiodopropane, and 1,4-diiodobutane." *J. Chem. Thermodyn.*, **26**: 1103, 1994.
67. LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Internet Version 2007, (87th Edition), <http://www.hbcpnetbase.com>. Boca Raton, Taylor and Francis, 2007. cap. 6.
68. BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R. & STRAATSMA, T. P. "The missing term in effective pair potential." *J. Phys. Chem.*, **91**: 6269, 1987.
69. ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed. London, Academic Press Limited, 1998. cap. 12.
70. KUMAR, S.; BOUZIDA, D.; SWENDSEN, R. H.; KOLLMAN, P. A. & ROSENBERG, J. M. "The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules." *J. Comput. Chem.*, **13**: 1011, 1992.

71. FERRENBURG, A. M. & SWENDSEN, R. H. "Optimized Monte Carlo data analysis." *Phys. Rev. Lett.*, **63**: 1195, 1989.