

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ - UFRGS

MÁRCIO MARQUES MARTINS

**Influência de Parâmetros Moleculares em  
Funções de Correlação Temporal na  
Dinâmica de Solvatação Mecânica**

Tese apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de  
Doutor em Química

Prof. Dr. Hubert Stassen  
Orientador

Porto Alegre, Setembro de 2004

## CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Martins, Márcio Marques

Influência de Parâmetros Moleculares em Funções de Correlação Temporal na Dinâmica de Solvatação Mecânica / Márcio Marques Martins. – Porto Alegre: PPGQ da UFRGS, 2004.

121 f.: il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ - UFRGS, Porto Alegre, BR-RS, 2004. Orientador: Hubert Stassen.

1. Parâmetros moleculares. 2. Função de correlação temporal. 3. Dinâmica de solvatação mecânica. 4. Energia de solvatação. 5. Correlações binárias e ternárias. 6. Correlações repulsivas e atrativas. 7. Mecanismos de relaxação. 8. Translação e rotação. I. Stassen, Hubert. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitora: Prof<sup>a</sup>. Wrana Maria Panizzi

Pró-Reitor de Ensino: Prof. José Carlos Ferraz Hennemann

Pró-Reitora Adjunta de Pós-Graduação: Prof<sup>a</sup>. Jocélia Grazia

Diretor do Instituto de Química: Profa. Anelise Engel Gerbase

Coordenador do PPGQ: Prof. Adriano Lisboa Monteiro

Bibliotecária-chefe do Instituto de Química: Luisa Kessler Fleck

*“If I have seen farther than others,  
it is because I stood on the shoulders of giants.”*

— W.A.S.

## AGRADECIMENTOS

- A mim mesmo, pela paciência e persistência que me permitiram chegar até o final desta jornada, que nada mais é que apenas o início de uma muito maior.
- A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, colaboraram para a conclusão deste trabalho.
- À minha namorada Karine, por sempre ter acreditado no meu potencial e nunca ter me deixado desistir. Ofereço especialmente a ela este título.
- Ao meu orientador, Prof. Hubert Stassen, por sua ajuda na elaboração do software e sua participação nas etapas cruciais deste trabalho.
- A todos os membros da banca examinadora.
- Ao Elvis Presley por ter me acompanhado em muitas madrugadas de programação, simulação e durante toda a elaboração da monografia.
- À CAPES, pela concessão da bolsa.
- Dedico este trabalho a todos os homens e mulheres de desejo, incógnitos entre outros incógnitos.



# SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> . . . . .	vii
<b>RESUMO</b> . . . . .	viii
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	ix
<b>1 INTRODUÇÃO</b> . . . . .	1
<b>2 OBJETIVOS</b> . . . . .	7
<b>3 TEORIA</b> . . . . .	8
<b>3.1 A Função de Correlação para a Dinâmica de Solvatação</b> . . . . .	8
<b>3.2 A Energia de Solvatação</b> . . . . .	10
<b>3.3 Segundas Derivadas Temporais das Funções de Correlação Temporal</b> . . . . .	12
<b>4 DETALHES COMPUTACIONAIS</b> . . . . .	16
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> . . . . .	18
<b>5.1 Correlações de N-Corpos na Dinâmica de Solvatação de sistemas puramente monoatômicos</b> . . . . .	18
5.1.1 Correlações no Equilíbrio . . . . .	18
5.1.2 Aspectos dinâmicos dos modelos de solvatação . . . . .	23
<b>5.2 Forças atrativas e repulsivas na Dinâmica de Solvatação de sistemas puramente monoatômicos</b> . . . . .	29
5.2.1 Correlações Repulsivas e Atrativas no Equilíbrio . . . . .	29
5.2.2 Aspectos dinâmicos e a dependência da densidade . . . . .	31
5.2.3 Aspectos dinâmicos e a dependência do modelo de solvatação . . . . .	34
<b>5.3 Sistemas Nitrogênio-Argônio</b> . . . . .	36
5.3.1 Correlações no Equilíbrio . . . . .	36
5.3.2 Dinâmica de Solvatação de N-Corpos para os sistemas nitrogênio-argônio . . . . .	41

5.3.3	Forças atrativas e repulsivas na Dinâmica de Solvatação de sistemas nitrogênio-argônio . . . . .	54
5.4	<b>Dinâmica de Solvatação de Funções de Correlação Temporal totais . . .</b>	<b>67</b>
5.5	<b>Comparação entre a Dinâmica de Solvatação dos sistemas Ar-Ar e N<sub>2</sub>-Ar</b>	<b>72</b>
5.6	<b>A Dinâmica de Solvatação através de Segundas Derivadas Temporais . .</b>	<b>74</b>
5.7	<b>Repulsão e Atração nas Segundas Derivadas Temporais de Funções de Correlação Temporal . . . . .</b>	<b>77</b>
5.8	<b>A Translação e a Rotação na Dinâmica de Solvatação por meio das Segundas Derivadas Temporais das Funções de Correlação Temporal . . .</b>	<b>80</b>
5.9	<b>Considerações finais . . . . .</b>	<b>85</b>
6	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>90</b>
	<b>ANEXO 1 . . . . .</b>	<b>93</b>
	<b>ANEXO 2 . . . . .</b>	<b>99</b>
	<b>ANEXO 3 . . . . .</b>	<b>117</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TCF	Função de Correlação Temporal
SDT	Segundas Derivadas Temporais
MD	Dinâmica Molecular
SD	Dinâmica de Solvatação
LJ	Lennard-Jones (potencial)
ES	Energia de Solvatação
LE	Modelo de Solvatação com aumento em $\epsilon$
$L\sigma$	Modelo de Solvatação com aumento em $\sigma$
LB	Modelo de Solvatação com aumento no comprimento de ligação B
$LB\epsilon$	Modelo de Solvatação com aumento em B e $\epsilon$
$LB\sigma$	Modelo de Solvatação com aumento em B e $\sigma$
$LB\epsilon\sigma$	Modelo de Solvatação com aumento em B, $\epsilon$ e $\sigma$

## RESUMO

No presente trabalho descrevemos nossos resultados relativos à investigação da dinâmica de solvatação mecânica por meio de simulações por dinâmica molecular, respeitando o regime da resposta linear, em sistemas-modelo de argônio líquido com um soluto monoatômico ou diatômico dissolvido. Estudamos sistematicamente a influência dos parâmetros moleculares dos solutos (tamanho, polarizabilidade) e da densidade frente a vários modelos de solvatação. Funções de Correlação Temporal da Energia de Solvatação foram calculadas com relação às correlações de  $n$ -corpos ( $n = 2, 3$ ) distinguindo interações repulsivas e atrativas para ambos os sistemas líquidos. Também obtivemos segundas derivadas temporais dessas funções referindo-se às parcelas translacionais, rotacionais e roto-translacionais na solução do diatômico. Encontramos que funções de correlação temporal coletivas podem ser razoavelmente bem aproximadas por correlações binárias a densidades baixas e, a densidades altas, correlações ternárias tornam-se mais importantes produzindo um descorrelacionamento mais rápido das funções coletivas devido a efeitos de cancelamento parciais. As funções de correlação para interações repulsivas e atrativas exibem comportamentos dinâmicos independentes do modelo de solvatação devido a fatores de escalonamento linear que afetam apenas as amplitudes das dessas funções de correlação temporal. Em geral, os sistemas com grau de liberdade rotacional apresentam tempos de correlação mais curtos para a dinâmica coletiva e tempos de correlação mais longos para as funções binárias e ternárias. Finalmente, esse estudo mostra que os sistemas contendo o diatômico relaxam-se predominantemente por mecanismos translacionais binários em modelos de solvatação envolvendo alterações apenas na polarizabilidade do soluto, e por mecanismos rotacionais atrativos binários em modelos envolvendo alterações no comprimento de ligação.

**Palavras-chave:** Parâmetros moleculares, função de correlação temporal, dinâmica de solvatação mecânica, energia de solvatação, correlações binárias e ternárias, correlações repulsivas e atrativas, mecanismos de relaxação, translação e rotação.

# Influence of Molecular Parameters on Time Correlations Functions of Mechanical Solvation Dynamics

## ABSTRACT

In the present work, we describe our results concerning our molecular dynamics investigation of the mechanical solvation dynamics within the linear response regime in model systems composed by liquid argon with a monoatomic or diatomic solute. The effect of molecular parameters (size, polarizability) and density has been elucidated for various solvation models. Time Correlation Functions for the solvation energy were calculated and separated into  $n$ -body ( $n = 2, 3$ ) contributions distinguishing repulsive and attractive interactions in both liquid systems. In addition, we computed second time derivatives of these functions in order to describe translational, rotational, and roto-translational portions in the solutions containing the diatomics. We found that collective time correlation functions are well described by binary correlations at low liquid densities and, at high densities, ternary correlations become more important producing faster decaying collective time correlation functions due to partial cancellation effects. The repulsive and attractive time correlation functions exhibit a dynamic behavior that is independent on the solvation model due to linear scaling factors that only affect the absolute amplitudes of these functions. In general, the systems involving a rotational degree of freedom furnish smaller correlation times for the collective solvation dynamics, but stronger correlated two-body and three-body terms. Finally, this study shows that the solvation dynamics for the solution containing the diatomics relaxes predominately by binary translational mechanisms when solvation models involving changes only in the polarizability parameter are considered. Binary attractive rotational mechanism become important in models with changes in the bond length.

**Keywords:** molecular parameters, time correlation function, mechanical solvation dynamics, solvation energy, binary and ternary correlations, repulsive and attractive correlations, relaxation mechanisms, translation and rotation.

# 1 INTRODUÇÃO

Reações químicas são geralmente efetuadas em soluções líquidas e são fortemente influenciadas pela resposta dinâmica do solvente a quaisquer mudanças nas propriedades moleculares do reagente quando este sofre uma excitação. Temos como exemplo as alterações na velocidade de uma reação química influenciadas pela presença de um solvente, como reação de termólise do  $\alpha$ -clorobenzil metil éter levando a formação do benzaldeído e clorometano, em uma série de solventes de diferentes polaridades<sup>1</sup>. A tabela-I ilustra os valores da constante de velocidade.

<b>Solvente</b>	$CCl_4$	$C_6H_5Cl$	$CHCl_3$	$C_6H_5NO_2$	$CH_3CN$
$k_1^{rel}$	1	36	750	22000	166000

Tabela I: Constante de velocidade relativa para a reação de termólise do  $\alpha$ -clorobenzil metil éter em solventes de diferentes polaridades.

O rompimento da ligação  $C - Cl$  passando por um intermediário carregado com posterior formação do íon cloreto no meio reacional explica a maior velocidade em solventes polares capazes de estabilizar as espécies geradas.

O grande número de mudanças possíveis nas propriedades moleculares que acompanham a excitação de um soluto implica que a solvatação em geral representa uma combinação de diferentes mecanismos. Recentemente, os conceitos de solvatação dielétrica (polar) e mecânica (apolar) têm sido definidos<sup>2</sup>, com o primeiro associado aos efeitos de solvatação devido a variações na distribuição de cargas do soluto, e a solvatação mecânica advindo de mudanças na geometria molecular do soluto. Apesar de que a solvatação mecânica esteja sempre presente<sup>3</sup>, muitas das investigações experimentais e teóricas têm se dedicado amplamente à solvatação polar. A dinâmica de solvatação (SD) mecânica, embora menos comum do ponto de vista experimental, não deixa de ser interessante e é o foco de nosso trabalho. Acreditamos que, para que se tenha uma boa visão dos processos que ocorrem durante a solvatação, é necessário que os processos mais básicos que ocorrem em um sistema líquido sejam estudados com maior detalhamento.

Os estudos encontrados que tratam de SD geralmente envolvem sistemas soluto-solvente com muitos graus de liberdade e as Funções de Correlação Temporal (TCFs) corres-

pondentes publicadas fornecem poucas informações acerca das correlações binárias e ternárias entre soluto e solvente, visto que as TCFs geralmente referem-se aos processos coletivos de relaxação. No presente estudo, a solvatação mecânica foi investigada por meio de simulações computacionais de MD baseadas na descrição sistemática da dependência da densidade envolvida na SD. Apesar de ser de pouca relevância prática, a dependência da densidade envolvida na SD merece uma elucidação que pode produzir informações valiosas para o desenvolvimento de teorias mecânico-estatísticas que envolvam ambos os aspectos estáticos e dinâmicos do processo de solvatação.

Neste estudo, nós aplicamos o conceito de correlações de muitos corpos, desenvolvida para a descrição da dependência da densidade na espectroscopia intermolecular<sup>4,5</sup>, à SD obtida no âmbito da resposta linear<sup>6</sup>. No limite de solução diluídas (diluição infinita), as TCFs para a Energia de Solvatação (ES) podem ser desdobradas em TCFs parciais de dois (soluto-solvente) e três corpos (solvente-soluto-solvente). Podemos esperar que as correlações de dois corpos governem a SD a baixas densidades do solvente, devido a um número de coordenação menor, e que as correlações de três corpos cresçam em importância à medida que a densidade do solvente aumente.

Estudos prévios mostraram que as TCFs de três corpos exibem amplitudes negativas<sup>7,8</sup>, produzindo TCFs coletivas com amplitudes menores que as de dois corpos. Em sistemas líquidos compostos de partículas esféricas, as TCFs de equilíbrio para muitas propriedades coletivas induzidas por interação exibem amplitudes reduzidas a altas densidades líquidas. Este efeito de cancelamento, como é comumente chamado, está presente em TCFs espectrais correspondentes ao espalhamento de luz despolarizada<sup>9,10</sup> ou absorção de infravermelho distante<sup>11</sup>, bem como nas TCFs de Green-Kubo para a viscosidade de cisalhamento<sup>12,13</sup>. É sabido que o efeito de cancelamento torna-se mais completo na proximidade da transição líquido-sólido para estes sistemas<sup>14</sup>. O efeito de cancelamento possui algumas facetas dinâmicas importantes, mesmo a baixas densidades líquidas onde as interferências destrutivas entre as TCFs de dois e três corpos estão longe de serem completas em suas amplitudes iniciais. Estudos simulacionais de várias TCFs espectrais em líquidos têm revelado que as TCFs parciais cancelam-se entre si a tempos longos produzindo TCFs coletivas com decaimento significativamente mais rápido que as TCFs de muitos corpos<sup>15,16,17,18</sup>. Observações similares têm sido feitas também para a SD polar<sup>19</sup>.

Optamos por efetuar uma abordagem ampla da solvatação mecânica. Por um lado, estudamos as TCFs de dois e três corpos da SD para uma partícula esférica dissolvida em argônio líquido. Existem diversas motivações para a escolha deste sistema-modelo em particular: primeiro, devido à simetria do arranjo espacial do soluto e do solvente, espera-se um significativo efeito de cancelamento ao menos a densidades nas proximidades da transição de fase líquido-sólido. Segundo, todos os graus de liberdade são puramente translacionais e, assim, apenas coordenadas posicionais determinam as variáveis dinâmicas a serem consideradas. Terceiro, Saven e Skinner exploraram teoricamente os detalhes

para a situação experimental deste modelo<sup>7</sup> e, finalmente, modelando um líquido puro dentro do tratamento da resposta linear do solvente nos habilita a definir todas as partículas como soluto e, assim, produzir uma descrição estatística acurada para a SD. Para ganhar uma visão mais detalhada dos mecanismos envolvidos na SD mecânica, ampliamos nosso estudo tomando o mesmo sistema anteriormente descrito e modificando-o ligeiramente. Efetuamos uma substituição de soluto a fim de observar o efeito da alteração da geometria molecular deste.

No caso limite de uma solução extremamente diluída, a presença de um soluto poliatômico rígido introduz uma complexidade adicional à SD por incluir um grau de liberdade rotacional ao sistema. Ladanyi e Stratt<sup>20,21</sup> estudaram as Segundas Derivadas Temporais (SDTs) de TCFs na SD polar por meio do tratamento matemático proposto por Steele<sup>22</sup>. Neste trabalho, é possível obter SDTs das TCFs por meio de uma cuidadosa manipulação matemática de uma variável dinâmica que, no nosso caso, é a ES. No nosso caso específico, utilizamos a primeira derivada temporal da ES (velocidade da ES) e, a partir dela, obtemos expressões para as SDTs das TCFs. Ao derivar matematicamente tais expressões, ganhamos termos Rotacionais, Translacionais e Roto-Translacionais a partir da dependência temporal da ES com os quais podemos investigar mais detalhadamente os mecanismos de relaxação da SD. Embora não haja uma contraparte experimental para essa grandeza, é bastante interessante o campo de investigação que se abre com ela por meio do tratamento teórico de Steele já citado anteriormente.

Com as TCFs da "velocidade da ES" outro aspecto dinâmico da solvatação mecânica pode ser abordado. A dinâmica a tempos muito curtos pode ser melhor estudada por meio das TCFs parciais Translacionais, Rotacionais e Roto-Translacionais. Como essa escala temporal está geralmente fora do limite de detecção das técnicas experimentais, podemos utilizá-la para prever comportamentos dinâmicos em escalas temporais sub-picossegundo e ajudar na elaboração de novas teorias para a solvatação. Na teoria de Steele, por meio de integração das SDTs podemos recuperar TCFs da ES e, com isso, podemos investigar qual o mecanismo preferencial de relaxação da SD nos vários modelos de solvatação.

É possível definir duas fases temporais na solvatação: uma fase inercial rápida (em escalas temporais sub-picossegundo) e uma fase de relaxação, ou difusiva que é mais lenta<sup>20,23</sup>. Na etapa rápida, o soluto vê-se envolvido por moléculas de solvente rodeando-o e tenta liberar-se efetuando movimentos de libração, rotação ou acoplamento roto-translacional (no caso de solutos poliatômicos). As partículas esféricas, quando presas numa gaiola de solvente, só podem livrar-se dessa restrição realizando movimentos de libração e, posteriormente, difundindo-se pelo seio do solvente.

Com a molécula não-esférica ocorre a fase libraciona mas, por poder efetuar rotações, ela encontra mais dificuldade para escapar da gaiola de solvente. Além de efetuar movimentos libracionais (sejam eles translacionais ou de rotação) ela deve romper a barreira imposta pelas moléculas da gaiola de solvente e libertar-se com orientação preferencial.



O regime de relaxação destes dois possíveis sistemas deve diferir em termos de tempo de correlação e relaxação. Espera-se que a SD de sistemas com um soluto poliatômico seja consideravelmente mais rápida que a do sistema puramente monoatômico pois, pelo elevado tamanho da molécula não-esférica frente à esférica devem haver mais moléculas de solvente ao seu redor na primeira camada de solvatação, o que aumenta o número de correlações de três corpos para este sistema. Durante o período curto de escape da gaiola, o soluto poliatômico deve transferir parte de sua energia de excesso aos seus vizinhos por meio dos já referidos movimentos libracionais (libração rotacional). Um estudo da influência da rotação torna-se, então, possível ao comparar-se as TCFs coletivas e parciais de muitos corpos destes dois sistemas e permite, também, isolar a contribuição da rotação à SD mecânica.

É fato bem documentado que sistemas poliatômicos são amplamente escolhidos como alvo de trabalhos deste porte<sup>19,24,25,26</sup>, porém, poucos tratam de sistemas-modelo tão simples assim e mesmo quando o fazem preocupam-se apenas com o comportamento coletivo da SD. Em um recente trabalho experimental<sup>27</sup>, um sistema-modelo composto por uma matriz de argônio contendo como impureza moléculas de NO foi estudado por uma técnica espectroscópica a fim de observar-se a escala temporal e os mecanismos de rearranjo da "gaiola" de argônio frente à excitação da molécula de NO. Neste raro caso de estudo da SD mecânica, também realizaram-se simulações de MD para confirmar e prever os dados experimentais.

Nos trabalhos de Yamaguchi, Kimura e Hirota<sup>23,28</sup> podemos observar um exemplo de sistemas-modelo puramente monoatômicos tratados por meio de simulações de MD nos quais o potencial intermolecular de interação soluto-solvente no estado excitado é artificialmente construído de tal maneira que só haja atração ou repulsão entre soluto e solvente. De certa forma os autores utilizam-se do formalismo perturbativo introduzido por Weeks, Chandler e Andersen<sup>29</sup>. Espera-se que as forças de curto alcance, associadas às forças repulsivas, desempenhem um papel mais importante nos instantes imediatamente posteriores à excitação do soluto (fase inercial). Nesta escala temporal sub-picossegundo o soluto está envolvido pelas moléculas de solvente, no que se convencionou chamar de gaiola de solvente. O soluto irá efetuar movimentos de libração contra as moléculas da gaiola e deve haver um aumento considerável nas forças de interação repulsivas e, portanto, nas correlações correspondentes a tais forças na SD nesta escala de tempo. Na etapa posterior, o soluto escapa da gaiola de solvente e difunde-se pelo seio do líquido, o soluto passa a sofrer influência das forças de longo alcance (atrativas). O comportamento das TCFs atrativas deve ser de correlações de longo tempo. É comum encontrar trabalhos que reportem TCFs apresentando um máximo local a tempos curtos de solvatação. Esses máximos locais surgem logo após a fase inercial da solvatação. Eles são comumente associados ao início da fase translacional do soluto<sup>30</sup>.

Propomos o estudo da SD relativa aos diferentes ramos do potencial LJ 12-6 para am-

bos os sistemas líquidos a diferentes densidades. Espera-se que as correlações repulsivas de curto alcance apresentem tempos de correlação menores que as correlações atrativas visto que as primeiras dependem de  $r^{-12}$  e as segundas de  $r^{-6}$ . Devido a estes expoentes, as forças repulsivas decaem muito mais rapidamente que as forças atrativas com o aumento da separação intermolecular. Acompanhando este decaimento, as funções de correlação temporal repulsivas descorrelacionam-se mais rapidamente que as atrativas. Acreditamos que seja possível evidenciar ou explicar o surgimento do máximo local na TCF coletiva por meio do efeito de cancelamento entre TCFs parciais atrativas, repulsivas e cruzadas (repulsivas-atrativas). As diferentes velocidades de decaimento destas funções parciais deve produzir estes máximos locais nas TCFs coletivas. Nossa metodologia, porém, difere das anteriormente utilizadas por outros. Em nosso caso particular, modelamos as interações soluto-solvente no estado excitado por meio de potenciais de LJ 12-6 puramente atrativos ou repulsivos. O soluto excitado difere do soluto no estado fundamental apenas por possuir parâmetros moleculares (no caso os parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  do potencial de LJ) diferenciados. Kimura e Hirota<sup>23</sup>, Saven e Skinner<sup>7</sup>, Kimura e Hirota<sup>23</sup>, e Chang<sup>31</sup> realizaram trabalhos semelhantes, mas eles detiveram-se apenas na solvatação do modelo  $L\epsilon$  que corresponde a variar apenas o parâmetro  $\epsilon$  no potencial de LJ para modelar uma excitação instantânea do soluto. Em nossa metodologia, modelamos a excitação do soluto por meio de variações em todos os parâmetros com diferentes magnitudes e combinações a fim de averiguar a influência dos parâmetros moleculares.

Outras abordagens da solvatação existem e são comentadas agora a título de ilustração. No artigo de Remler e Madden<sup>32</sup> o método de Carr-Parrinello é descrito em detalhes. Neste método, a Dinâmica Molecular é tratada por meio de um formalismo quântico que dispensa o uso de potenciais efetivos como na MD via formalismo clássico. Através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), utilizada no método de Carr-Parrinello, é possível calcular interações entre moléculas a nível quântico. Algumas desvantagens desta metodologia são: o alto custo computacional presente no cálculo de energias de interação para cada configuração molecular a cada passo temporal e a inabilidade de simular excitações eletrônicas instantâneas temporalmente dependentes como na MD clássica. Uma abordagem quântica da SD polar é feita por Tomasi<sup>33</sup>. Nela, o soluto é descrito explicitamente e interage com o solvente, descrito implicitamente por um contínuo dielétrico com uma constante dielétrica  $\epsilon$ , que constitui uma cavidade com geometria e dimensões ajustadas à estrutura geométrica real da molécula de soluto. O contínuo dielétrico polariza o solvente que, como resposta, induz um campo elétrico (campo de reação) que interage com o soluto. Este é, basicamente, o princípio da teoria do Modelo de Contínuo Polarizável (PCM). A teoria PCM é usada em conjunto com um formalismo de Dinâmica Molecular que permite simular a SD de não-equilíbrio de uma molécula de Cumarina C153 em solventes polares. As TCFs de não-equilíbrio são obtidas por meio desta metodologia e mostram uma boa concordância com dados experimentais. A vantagem de

tal metodologia é a obtenção de energias mais próximas das energias experimentais bem como de TCFs usando uma teoria de alto nível. No entanto, a visão mecanística da solvatação (processos de N-corpos, rotação, translação, etc) são perdidos desta forma.

*A*

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma:

No Capítulo 3 seguem-se as deduções matemáticas que fundamentam teoricamente este trabalho, no Capítulo 4 são discutidos alguns detalhes computacionais das simulações de Dinâmica Molecular e de Solvatação, no capítulo 5 descrevemos os resultados obtidos para cada um dos problemas propostos na seção teórica, a saber:

- Estudo da Separação de N-Corpos na SD mecânica de sistemas puramente mono-atômicos (argônio dissolvido em argônio) e com um grau de liberdade rotacional (nitrogênio dissolvido em argônio);
- Influência das forças atrativas e repulsivas na SD de tais sistemas;
- Estudo das SDTs de TCFs de N-Corpos, Atrativas, Repulsivas e Cruzadas para ambos os sistemas;
- Estudo da SDTs de N-corpos Translacionais(TT), Rotacionais(RR) e Roto-Translacionais(RT) para as TCFs repulsivas(rr), atrativas(aa) e repulsivas-atrativas(ra);
- Dependência da densidade para cada um dos problemas descritos acima.

No capítulo 6 realizamos as conclusões que foi possível tirar deste amplo estudo e no capítulo 7 a bibliografia utilizada. *G*

### 3 TEORIA

#### 3.1 A Função de Correlação para a Dinâmica de Solvatação

Considere uma solução diluída contendo um soluto em seu estado fundamental e  $N$  moléculas de solvente em equilíbrio térmico à temperatura  $T$  e densidade  $\rho$ . A energia de interação soluto-solvente para este sistema é denotada por  $U_f$ . Em algum instante de tempo arbitrário,  $t=0$ , o soluto torna-se instantaneamente excitado por algum campo externo e, como consequência das propriedades modificadas do soluto, a energia de interação soluto-solvente é mudada para  $U_e$ . Como uma resposta à perturbação  $\Delta U = U_e - U_f$  no potencial de interação soluto-solvente, um processo de reorganização dinâmico do solvente irá relaxar o sistema em um novo estado de equilíbrio. No âmbito da resposta linear, a TCF para as flutuações,  $\delta\Delta U = \Delta U - \langle\Delta U\rangle$ , na energia de solvatação  $\Delta U$  descreve o processo de relaxação que é referido por nós como sendo a SD.

$$C(t) = \langle\delta\Delta U(0)\delta\Delta U(t)\rangle \quad (3.1)$$

A Equação 3.1 representa a TCF da SD como média canônica para o produto da flutuação na ES a um tempo inicial com essa flutuação a um tempo  $t$ . Introduzindo as flutuações na TCF 3.1 torna-se,

$$C(t) = \langle\Delta U(0)\Delta U(t)\rangle - \langle\Delta U\rangle^2. \quad (3.2)$$

Representando as interações do soluto para ambos os estados eletrônicos com o solvente através de potenciais aos pares,  $\Delta U$  pode ser escrito como soma sobre todas as ES de pares  $\Delta U_j$ ,

$$\Delta U = \sum_{j=1}^N \Delta U_j, \quad (3.3)$$

com  $\Delta U_j$  definida como diferença entre energia de interação  $U_j^e$  do soluto excitado com a  $j$ -ésima molécula do solvente e energia de interação  $U_j^f$  do soluto no estado fundamental com a molécula de solvente,

$$\Delta U_j = U_j^e - U_j^f. \quad (3.4)$$

Substituindo-se a Equação 3.3 na TCF,

$$C(t) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N [\langle \Delta U_j(0) \Delta U_k(t) \rangle - \langle \Delta U_j \rangle \langle \Delta U_k \rangle], \quad (3.5)$$

pode-se desdobrar a TCF coletiva  $C(t)$  em uma TCF de dois corpos  $C_2(t)$  e uma TCF de três corpos  $C_3(t)$ .

$$C(t) = C_2(t) + C_3(t), \quad (3.6)$$

com as TCFs parciais definidas por,

$$C_2(t) = \sum_{j=1}^N [\langle \Delta U_j(0) \Delta U_j(t) \rangle - \langle \Delta U_j \rangle^2] \quad (3.7)$$

e

$$C_3(t) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq k}^N [\langle \Delta U_i(0) \Delta U_k(t) \rangle - \langle \Delta U_i \rangle \langle \Delta U_k \rangle]. \quad (3.8)$$

A sobreposição de TCFs parciais na Equação 3.6 produzindo a TCF coletiva representa um esquema que permite-nos analisar a dinâmica de efeitos induzidos por interação intermolecular, com sucesso aplicado em simulações de MD objetivando processos de alargamento espectrais<sup>9,10</sup>. Desses estudos, sabe-se que amplitudes de TCFs de dois corpos são sobrepostas por amplitudes negativas das TCFs de três corpos produzindo TCFs coletivas com amplitudes reduzidas.

A separação 3.6 da TCF coletiva em TCFs parciais é muito útil para elucidar a influência da densidade em propriedades dinâmicas. Considerando um sistema sob densidade baixa, pode-se esperar que correlações de três corpos são pouco prováveis. Em consequência, a TCF coletiva exibe muitas propriedades da TCF de dois corpos. Aumentando a densidade, correlações de três corpos com amplitudes negativas tornam-se

importantes reduzindo a amplitude da TCF coletiva em comparação com a de dois corpos (efeito de cancelamento).

Nesse trabalho, utilizam-se as TCFs de dois e três corpos para expressar a SD em termos das características dinâmicas de correlações de dois e três corpos.

### 3.2 A Energia de Solvatação

Na solvatação mecânica, é bastante comum<sup>7</sup> a descrição da interação entre soluto e solvente por potenciais de pares do tipo 12-6 de Lennard-Jones

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.9)$$

Nessa função,  $r$  representa a distância entre dois átomos com diâmetros efetivos  $\sigma$ . O parâmetro  $\epsilon$  descreve a profundidade do mínimo no potencial 3.9 e pode ser relacionado com a polarizabilidade dos átomos interagindo<sup>11</sup>. Nossa notação para o potencial que descreve a interação do soluto no estado fundamental com o solvente faz-se por meio de um 'f' subscrito,

$$U_f(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.10)$$

A excitação do soluto é representada através de uma mudança instantânea no potencial de interação que representamos por  $U_e(r)$

$$U_e(r) = 4\epsilon_e \left[ \left( \frac{\sigma_e}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_e}{r} \right)^6 \right], \quad (3.11)$$

onde os parâmetros  $\sigma_e$  e  $\epsilon_e$  representam a abstração para mudanças na geometria molecular e polarizabilidade do estado excitado quando comparado com o estado fundamental.

O potencial 3.9 descreve a repulsão inter-atômica através do termo envolvendo  $r^{-12}$

$$U_{rep}(r) = 4\epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12}, \quad (3.12)$$

enquanto a atração segue a dependência proporcional a  $r^{-6}$ ,

$$U_{att}(r) = -4\epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6. \quad (3.13)$$

Utilizando a separação do potencial

$$U(r) = U_{rep}(t) + U_{att}(t), \quad (3.14)$$

para o soluto no estado fundamental e excitado na contribuição 3.4 à ES, obtém-se a ES de pares como

$$\Delta U_j(r) = \Delta U_{j,rep}(r) + \Delta U_{j,att}(r). \quad (3.15)$$

As duas contribuições  $\Delta U_{j,rep}$  e  $\Delta U_{j,att}$  seguem a definição 3.4, e a TCF 3.2 descrevendo a SD pode ser desdobrada,

$$C(t) = C_{rr}(t) + C_{ra}(t) + C_{aa}(t), \quad (3.16)$$

onde  $C_{rr}(t)$  envolve correlações da parte repulsiva da ES,

$$C_{rr}(t) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N [\langle \Delta U_{j,rep}(0) \Delta U_{k,rep}(t) \rangle - \langle \Delta U_{j,rep} \rangle \langle \Delta U_{k,rep} \rangle], \quad (3.17)$$

$C_{aa}(t)$  da parte atrativa da ES,

$$C_{aa}(t) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N [\langle \Delta U_{j,att}(0) \Delta U_{k,att}(t) \rangle - \langle \Delta U_{j,att} \rangle \langle \Delta U_{k,att} \rangle], \quad (3.18)$$

e  $C_{ra}(t)$  correlações cruzadas entre ambas as partes,

$$C_{ra}(t) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[ \begin{aligned} &\langle \Delta U_{j,rep}(0) \Delta U_{k,att}(t) \rangle - \langle \Delta U_{j,rep} \rangle \langle \Delta U_{k,att} \rangle + \\ &\langle \Delta U_{j,att}(0) \Delta U_{k,rep}(t) \rangle - \langle \Delta U_{j,att} \rangle \langle \Delta U_{k,rep} \rangle \end{aligned} \right], \quad (3.19)$$

Espera-se um comportamento distinto para cada uma dessas três TCFs parciais. Escreve-se explicitamente as contribuições  $\Delta U_{j,rep}$  e  $\Delta U_{j,att}$  utilizando o subscrito 'e' para caracterizar parâmetros do estado excitado:

$$\Delta U_{j,rep} = 4\epsilon_e \left( \frac{\sigma_e}{r_j} \right)^{12} - 4\epsilon \left( \frac{\sigma}{r_j} \right)^{12} = 4 [\epsilon_e \sigma_e^{12} - \epsilon \sigma^{12}] \frac{1}{r_j^{12}}, \quad (3.20)$$



$$\Delta U_{j,att} = -4\epsilon_e \left(\frac{\sigma_e}{r_j}\right)^6 - 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_j}\right)^6 = -4 [\epsilon_e \sigma_e^6 - \epsilon \sigma^6] \frac{1}{r_j^6}. \quad (3.21)$$

Assim, a TCF  $C_{rr}(t)$  3.17 envolve correlações  $\langle r^{-12}(0)r^{-12}(t) \rangle$ , a  $C_{ra}(t)$  (Equação 3.18) correlações  $\langle r^{-12}(0)r^{-6}(t) \rangle$ , e a  $C_{aa}(t)$  (Equação 3.19)  $\langle r^{-6}(0)r^{-6}(t) \rangle$ .

Tendo em vista que correlações  $\langle r^{-n}(0)r^{-m}(t) \rangle$  descorrelacionam mais rapidamente para expoentes  $n$  e  $m$  maiores, espera-se que a SD repulsiva descrita pela  $C_{rr}(t)$  seja mais rápida do que a SD atrativa descrita por  $C_{aa}(t)$ .

Para modelos de solvatação  $L\epsilon$  os potenciais 3.20 e 3.21 apresentam um fator de escalonamento  $(\epsilon_e - \epsilon)$ . Os modelos  $L\sigma$  apresentam fatores de escalonamento diferentes, o potencial repulsivo  $(\sigma_e^{12} - \sigma^{12})$ , e o atrativo  $(\sigma_e^6 - \sigma^6)$ . A Equação 3.22 ilustra os fatores de escalonamento nas TCFs.

$$C(t) = A(\epsilon, \sigma) \langle \delta\Delta U(0)\delta\Delta U(t) \rangle \quad (3.22)$$

### 3.3 Segundas Derivadas Temporais das Funções de Correlação Temporal

Agora, vamos utilizar o formalismo desenvolvido por Steele<sup>22</sup> para obter as TCFs da SDT da ES. Com isso, poderemos isolar a contribuição dos graus de liberdade do soluto à ES.

Podemos reescrever uma variável dinâmica  $f(q,t)$ , dependente das coordenadas gerais  $q$  e do tempo  $t$ , como:

$$f(q, t) = f(q, 0) + \int_0^t \dot{f}(q, t') dt' \quad (3.23)$$

Onde  $\dot{f}$  representa uma derivada temporal de  $f$ .

Diferenciando novamente 3.23 com relação ao tempo.

$$\dot{f}(q, t) = \dot{f}(q, 0) + \int_0^t \ddot{f}(q, t') dt' \quad (3.24)$$

Substituindo 3.24 em 3.23, temos

$$f(q, t) = f(q, 0) + t\dot{f}(q, 0) + t \int_0^t \ddot{f}(q, t'') dt'' - \int_0^t t'' \ddot{f}(q, t'') dt''. \quad (3.25)$$

A TCF para uma variável dinâmica  $f$  qualquer é escrita como

$$C(t) = \langle f(q, 0)f(q, t) \rangle \quad (3.26)$$

Substituindo-se 3.25 em 3.26

$$C(t) = \langle f(q, 0)f(q, 0) \rangle + t \langle f(q, 0)\dot{f}(q, 0) \rangle + \left\langle f(q, 0)t \int_0^{t'} \ddot{f}(q, t'') dt'' \right\rangle. \quad (3.27)$$

O segundo termo de 3.27 pode ser eliminado porque, para uma variável clássica, a função  $f$  é simétrica em relação ao tempo e, em  $t = 0$  a função  $f$  é um máximo<sup>36</sup>. Assim, o produto  $f(q, 0) \cdot \dot{f}(q, 0)$  deve ser nulo.

Da Equação 3.25, temos

$$C(t) = \langle f(q, 0)f(q, 0) \rangle + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle f(q, 0)\ddot{f}(q, t'') \rangle. \quad (3.28)$$

Utilizando uma propriedade das TCFs<sup>36</sup>, podemos reescrever 3.28 como:

$$C(t) = \langle f(q, 0)f(q, 0) \rangle - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \dot{f}(q, 0)\dot{f}(q, t'') \rangle. \quad (3.29)$$

ou

$$C(t) = C(0) - \int_0^t dt' \int_0^{t'} G(t'') dt''. \quad (3.30)$$

com

$$G(t) = \langle \dot{f}(q, 0)\dot{f}(q, t) \rangle. \quad (3.31)$$

Na equação acima  $C(0)$  é a amplitude ao tempo zero da TCF e  $G(t)$  é a função Segunda Derivada Temporal (SDT) desta TCF.

Agora, vamos definir nossa variável dinâmica  $\dot{f}(q, t)$  como a derivada temporal da ES para o sistema envolvendo orientações moleculares espaciais  $\Omega$ ,

$$\Delta\dot{U}(r, \Omega) = \dot{U}^e(r, \Omega) - \dot{U}^f(r, \Omega) \quad (3.32)$$

Usando a regra da cadeia para a diferenciação,

$$\dot{U}(r, \Omega) = \frac{\partial U(r, \Omega)}{\partial t} = \frac{\partial U(r, \Omega)}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial U(r, \Omega)}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial t}$$

$$\dot{U}(r, \Omega) = \overbrace{\frac{\partial U(r, \Omega)}{\partial r_{\alpha\beta}} v(t)}^{\dot{U}_{Trans}} + \overbrace{\frac{\partial U(r, \Omega)}{\partial \Omega} \dot{\Omega}(t)}^{\dot{U}_{Rot}} \quad (3.33)$$

Substituindo-se 3.33 em 3.32 e a expressão resultante para a flutuação em  $\Delta\dot{U}$

$$\delta\Delta\dot{U} = \Delta\dot{U} - \langle \Delta\dot{U} \rangle \quad (3.34)$$

teremos

$$\delta\Delta\dot{U} = \left( \Delta\dot{U}_{Trans} + \Delta\dot{U}_{Rot} \right) - \left( \langle \Delta\dot{U}_{Trans} \rangle + \langle \Delta\dot{U}_{Rot} \rangle \right). \quad (3.35)$$

Substituindo-se 3.35 na definição 3.26 temos a SDT da TCF para a ES (que convençionamos chamar de  $G(t)$ ):

$$G(t) = \left[ \begin{aligned} &\langle \delta\Delta\dot{U}_{Trans}(0)\delta\Delta\dot{U}_{Trans}(t) \rangle + \langle \delta\Delta\dot{U}_{Rot}(0)\delta\Delta\dot{U}_{Trans}(t) \rangle \\ &+ \langle \delta\Delta\dot{U}_{Trans}(0)\delta\Delta\dot{U}_{Rot}(t) \rangle + \langle \delta\Delta\dot{U}_{Rot}(0)\delta\Delta\dot{U}_{Rot}(t) \rangle \end{aligned} \right] \quad (3.36)$$

Que reconhecemos como o desdobramento da  $G(t)$  nas funções parciais Translacional, Rotacional e Roto-Translacional. Esquemáticamente, podemos representar as SDTs da Equação 3.36 como na Equação 3.37, onde TT representa uma  $G(t)$  Translacional, RT uma  $G(t)$  Roto-Translacional e RR uma  $G(t)$  Rotacional.

$$G(t) = G_{TT}(t) + G_{RT}(t) + G_{RR}(t) \quad (3.37)$$

Assumindo que para o cálculo de  $\Delta\dot{U}$  podemos utilizar tanto o ramo atrativo como o repulsivo do potencial, é possível realizar a separação de qualquer um dos termos de 3.37 em componentes individuais do potencial.

$$G_M(t) = G_{M_{rr}}(t) + G_{M_{aa}}(t) + G_{M_{ra}}(t) \quad (3.38)$$

Na equação acima,  $M$  denota uma  $G(t)$  Translacional(TT), Rotacional(RR) ou Roto-Translacional(RT).

Maiores detalhes acerca do desenvolvimento matemático que permite derivar temporalmente o potencial intermolecular e dividi-lo em contribuições Translacionais e Rotacionais serão dados no Anexo 3. *D*

## 4 DETALHES COMPUTACIONAIS

As simulações de MD foram realizadas utilizando-se um software próprio que utiliza o algoritmo Preditor-Corretor de Gear de quinta ordem com condições periódicas de contorno<sup>38,39</sup>, convenção de mínima imagem e ensemble NVE. Os líquidos são primeiramente equilibrados até que se observe valores constantes de Temperatura e Energia Total e, logo após, procede-se às simulações de MD e salvamento das trajetórias do líquido com o soluto no estado fundamental. As simulações de argônio puro usaram passo de integração de  $5fs$  e as trajetórias foram salvas em blocos de 10000 passos a cada  $25fs$ , num total de 60000 passos. As simulações de nitrogênio-argônio usaram passo de integração de  $3fs$  e salvamento de trajetórias a cada  $9fs$  com comprimento de 5000 passos, num total que varia de 40000 a 90000 passos dependendo do estado termodinâmico.

Para as simulações de SD de equilíbrio, as trajetórias de equilíbrio são utilizadas como base para os diversos modelos de solvatação. A ES é calculada para o soluto no estado fundamental interagindo com o solvente e, usando-se a mesma trajetória, o mesmo soluto tem seus parâmetros moleculares alterados para simular uma excitação instantânea e calcular-se a ES com o mesmo no estado excitado. Estes valores são então correlacionados e obtemos as TCFs da ES para os diferentes modelos de solvatação.

Devido a um artifício matemático, detalhado no Capítulo 3, não necessitamos calcular TCFs da ES para cada um dos modelos de solvatação dos sistemas Argônio-Argônio. Para tanto, apenas uma simulação foi realida onde o parâmetro  $\epsilon$  foi alterado. Para os sistemas  $N_2$ -Ar, utilizando-se as trajetórias de equilíbrio, simulamos separadamente cada uma das excitações envolvendo alterações no comprimento de ligação e apenas uma excitação apenas no parâmetro  $\epsilon$ .

As SDTs das TCFs são calculadas simultaneamente com as TCFs da ES e utilizam-se das mesmas condições de simulação. Os estados termodinâmicos do argônio simulados neste trabalho estão indicados na tabela II e são utilizados também para as misturas nitrogênio-argônio. Os parâmetros moleculares do argônio no estado fundamental<sup>30</sup> são  $\epsilon=119,8K$  e  $\sigma=3,405\text{\AA}$  e os parâmetros do nitrogênio no estado fundamental<sup>34</sup> são  $\epsilon=36,5K$ ;  $\sigma=3,2932\text{\AA}$  e  $B=1,094\text{\AA}$ . Para representar os solutos no estado excitado, alguns valores foram baseados em dados experimentais e outros foram arbitrariamente escolhi-

dos. Uma das excitações do argônio corresponde à excitação do mesmo de um estado singlete para um estado triplete e é descrita por Saven e Skinner<sup>7</sup> e equivale a um valor no parâmetro  $\epsilon$  igual a  $\epsilon_e=300K$ . As excitações do nitrogênio representadas pelo aumento no comprimento de ligação foram baseadas em dados experimentais referentes ao primeiro estado excitado do mesmo e estão descritas na literatura por Herzberg<sup>35</sup>.

Para os cálculos de SD, diversos modelos foram estudados. Para os sistemas de argônio dissolvido em argônio, cada molécula é considerada considerada como soluto e as demais como solvente, gerando um considerável ganho na estatística das TCFs. Três modelos de solvatação são considerados:

- $L\epsilon$  (Larger Epsilon) onde o parâmetro  $\epsilon$  é aumentado;
- $L\sigma$  (Larger Sigma) onde aumenta-se o parâmetro de tamanho do átomo de argônio e
- $L\epsilon\sigma$  (Larger Epsilon Sigma) onde aumenta-se simultaneamente os dois parâmetros.

A SD dos sistemas de nitrogênio dissolvido em argônio foram estudadas por meio de três modelos:

- $L\epsilon$  (Larger Epsilon) onde o parâmetro  $\epsilon$  do nitrogênio é aumentado;
- $LB$  (Larger Bond) onde aumenta-se o parâmetro de comprimento de ligação do átomo de nitrogênio;
- $LB\epsilon$  (Larger Bond-Epsilon) onde aumenta-se simultaneamente os dois parâmetros;
- $LB\sigma$  (Larger Bond-Sigma) onde aumenta-se simultaneamente os dois parâmetros e
- $LB\epsilon\sigma$  (Larger Bond-Epsilon-Sigma) onde aumenta-se simultaneamente os três parâmetros.

Para o cálculo da ES, utilizamos as regras de mistura de Lorentz-Berthelot para a obtenção de parâmetros entre sítios distintos.

Estado	$V_m$	$\rho$	T	Comentário
1	11,3	0,533	151	
2	75,3	0,800	151	Ponto crítico
3	56,5	1,066	151	
4	37,6	1,602	151	
5	28,2	2,136	151	Densidade do ponto triplo
6	28,2	2,136	87	Ponto triplo

Tabela II: Estados termodinâmicos simulados neste trabalho. Os volumes molares estão em  $m^3.mol^{-1}$ , as densidades em  $mol.m^{-3}$  e as temperaturas em  $K$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção discutiremos os resultados de simulações de SD de sistemas argônio-argônio e nitrogênio-argônio em diversos estados termodinâmicos (conforme Tabela II) através do estudo das TCFs coletivas, de 2 e 3 corpos correspondentes aos ramos atrativo, repulsivo e cruzamento desses dois ramos do potencial de LJ.

O acoplamento roto-translacional da ES desses sistemas será explorado através das TCFs da "velocidade da ES" no que chamamos de SDTs das TCFs.

### 5.1 Correlações de N-Corpos na Dinâmica de Solvatação de sistemas puramente monoatômicos

Passamos agora a descrever os resultados mais interessantes observados em nossas simulações de SD variando os parâmetros de LJ no modelo para o soluto esférico.

#### 5.1.1 Correlações no Equilíbrio

As amplitudes iniciais das TCFs da SD da Equação 3.7 estão sumarizadas na Tabela III para os estados termodinâmicos próximos ao ponto triplo (Estado 6 da Tabela II). Escolhemos este estado particular para a discussão das amplitudes absolutas nas TCFs da SD devido ao esperado comportamento de interferências parcialmente destrutivas entre amplitudes de dois e três corpos quando ocorre aproximação da transição de fase líquido-sólido.

No caso da solvatação  $L\epsilon$ , a ES (Equação 3.4) torna-se linear de acordo com  $\epsilon - \epsilon_e$  (profundidade do poço de potencial). Como consequência, os ramos atrativos e repulsivos dos modelos LJ são igualmente afetados por este fator e as amplitudes das TCFs dependem linearmente de  $(\epsilon_e - \epsilon)^2$ . Por esta razão, nós apenas realizamos uma única simulação estudando o modelo de solvatação  $L\epsilon$ . Os valores de amplitudes ao tempo zero ( $C(0)$ ) correspondentes são dados na primeira linha da Tabela III e mostram que as amplitudes de dois corpos excedem os valores ao tempo zero das correlações coletivas por um fator de aproximadamente 5. A TCF de três corpos produz uma amplitude inicial altamente negativa. Como consequência, a razão entre amplitudes de dois e três corpos é

igual a 1,25 e está próxima à razão para uma interferência perfeitamente destrutiva (=1,0) entre as duas<sup>14</sup>.

$\sigma_e/\sigma$	$\epsilon_e/\epsilon$	$C(0)$	$C_2(0)$	$C_3(0)$	$-C_2(0)/C_3(0)$
1	1,582	0,47	2,38	-1,91	1,25
1,025	1	0,54	0,69	-0,16	4,41
1,025	1,025	0,60	0,73	-0,14	5,25
1,025	1,095	0,78	0,90	-0,12	7,53
1,025	1,225	1,21	1,41	-0,21	6,89
1,025	1,414	2,02	2,63	-0,61	4,31
1,025	1,582	3,13	4,90	-1,77	2,77
1,100	1	25,9	38,9	-13,0	3,00
1,100	1,025	27,4	40,7	-13,3	3,07
1,100	1,095	31,9	46,2	-14,3	3,24
1,100	1,225	41,1	57,3	-16,2	3,54
1,100	1,414	56,7	76,0	-19,3	3,94
1,100	1,582	72,1	94,4	-22,3	4,23
1,375	1	17796	35844	-18048	1,99
1,375	1,025	18691	37628	-18936	1,99
1,375	1,095	21373	42970	-21598	1,99
1,375	1,225	26742	53659	-26917	1,99
1,375	1,414	45695	71465	-35770	2,00
1,375	1,582	44458	88880	-44422	2,00

Tabela III: Amplitudes ao tempo zero de TCFs coletivas, de dois e três corpos e razões  $C_2(0)/C_3(0)$  para os diversos modelos de argônio dissolvido em argônio no Estado 6 da Tabela II. As razões *parâmetro excitado/parâmetro fundamental* referem-se aos valores dos parâmetros de acordo com as regras de mistura de Lorentz-Berthelot

Variando o parâmetro de tamanho LJ ( $\sigma$ ) para o soluto excitado ( $\sigma_e$ ), os ramos repulsivo e atrativo do potencial de LJ são ponderados diferentemente. Aumentando-se  $\sigma_e$ , a contribuição de curto alcance  $r^{-12}$  à  $\Delta U$  cresce com  $\sigma_e^{12} - \sigma^{12}$ , sendo que o termo  $r^{-6}$  cresce mais fracamente proporcional à  $\sigma_e^6 - \sigma^6$ . A partir da Tabela III, torna-se evidente que um incremento em  $\sigma_e$  para valores pequenos no fator  $\sigma_e^6 - \sigma^6$  afeta mais as TCFs da SD de dois corpos que as contribuições de três corpos, ao menos em suas amplitudes iniciais. Mantendo  $\epsilon_e = \epsilon$  e aumentando ligeiramente  $\sigma_e$  por 2,5%, a razão  $-C_2(0)/C_3(0)$  é igual a 4,41.

As interferências parcialmente destrutivas entre amplitudes de dois e três corpos crescem quando  $\sigma_e$  é aumentado. Para um  $\sigma_e$  não-físico, computamos uma razão  $-C_2(0)/C_3(0)$  igual a 2 indicando que os cancelamentos parciais entre as TCFs da SD de n-corpos (n=2,3), também estão longe de serem completas, aproximando o limite do retículo cúbico de 1 se  $\sigma_e$  for aumentado. Pode-se dizer que o parâmetro  $\sigma$  possui um efeito nivelador sobre a solvatação.

Se ambos os parâmetros,  $\epsilon$  e  $\sigma$ , são mudados, todas as amplitudes ao tempo zero aumentam com os parâmetros, como é esperado. Entretanto, a razão  $-C_2(0)/C_3(0)$



comporta-se bastante diferentemente. Para variações pequenas em  $\sigma_e$  (2,5%), observamos uma influência crescente das interações de dois corpos na amplitudes de tempo zero para aumentos em  $\epsilon_e$  até 10%. Maiores acréscimos em  $\epsilon_e$  aproximam o limite do retículo cúbico para  $-C_2(0)/C_3(0)$ . Para um valor  $\sigma_e/\sigma$  de 1,1, observamos que as amplitudes de dois corpos crescem mais rapidamente com  $\epsilon_e$  que  $C_3(0)$  para todas as variações em  $\epsilon_e$ . Finalmente, para um incremento não-físico em  $\sigma_e$ ,  $\epsilon_e$  não afeta a razão  $-C_2(0)/C_3(0)$ , expressando melhor o efeito nivelador do parâmetro  $\sigma$ .

Como argumentado acima, nos modelos de solvatação  $L\sigma$  e  $L\epsilon\sigma$ , as interações repulsivas LJ de curto alcance entre o soluto excitado e as moléculas de solvente envolvem fatores de escalonamento maiores que as interações atrativas. Uma estimativa razoável do incremento em  $C_2(0)$  devido a variações em  $\sigma_e$  pode ser deduzida da integral sobre a função de distribuições de pares  $g(r)$  para distâncias entre o soluto e as moléculas de solvente. Para o estado termodinâmico próximo ao ponto triplo, esta integral representando o número de coordenação  $n_c$  de moléculas de solvente em torno de um soluto no estado fundamental é mostrado na Figura 1 com o estado excitado (diâmetro do argônio  $\sigma_e$ ) indicado por setas.

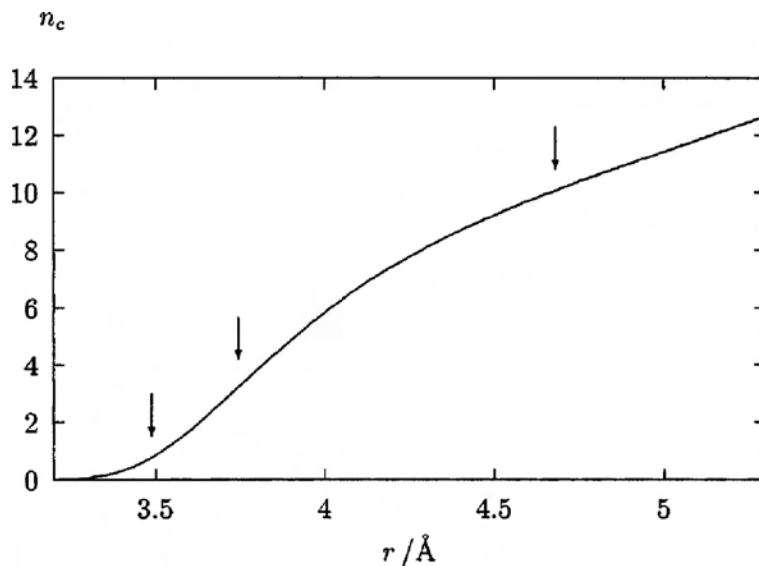


Figura 1: Integral da função de distribuição radial de pares de argônio líquido no estado 6 (Tabela II).

Considerando  $\sigma_e/\sigma = 1,025$  (a primeira seta), nós encontramos um número de coordenação médio de  $n_c = 0,8$  pertencendo à região repulsiva do potencial de LJ indicando uma pequena probabilidade para correlações de três corpos nesta faixa de interação. Conseqüentemente, podemos esperar valores altos da razão  $-C_2(0)/C_3(0)$  para este modelo particular de solvatação. Incrementando o soluto excitado para  $\sigma_e/\sigma=1,1$  nós calculamos  $n_c = 3,1$  (a segunda seta na figura 1) como o número médio de moléculas de solvente na região repulsiva do potencial de LJ. Assim, as probabilidades de encontrar correlações de dois e três corpos na região repulsiva do potencial são bastante iguais. Como

uma conseqüência, a razão  $-C_2(0)/C_3(0) = 3,0$  é significativamente reduzida quando comparada com o modelo de soluto pequeno. Finalmente, para o modelo de soluto maior ( $\sigma_e/\sigma = 1,375$ ), nós encontramos um número de coordenação médio de  $n_c = 10$  (terceira seta na figura 1) dentro da região repulsiva do modelo de LJ empregado. Assim, esta contribuição repulsiva de curto alcance à ES é em média feita por 10 correlações de dois corpos e 45 de três corpos e explica posteriores decréscimos na razão  $-C_2(0)/C_3(0)$  para o maior  $\sigma_e$  estudado.

Estas considerações não são apropriadas para uma análise quantitativa de amplitudes de dois e três corpos. Mudanças no parâmetro de tamanho  $\sigma$  também afetam as interações atrativas com moléculas de solvente além da primeira camada de solvatação. Estudos simulacionais de TCFs de Green-Kubo para a parte potencial de viscosidade de cisalhamento em argônio líquido<sup>12</sup> revelaram que interações atrativas produzem mais interferências parcialmente destrutivas entre correlações de equilíbrio temporais de dois e três corpos que as interações repulsivas. A partir de estudos de simulação em discos macios<sup>40</sup> com respeito a mecanismos de interação do tipo dipolo-dipolo induzido, conclusões similares podem ser obtidas. As amplitudes de TCFs de SD para  $\sigma_e/\sigma = 1,025$  da Tabela III também produzem razões  $-C_2(0)/C_3(0)$  menores devido a uma crescente importância das interações atrativas para valores maiores do parâmetro  $\epsilon$ .

A dependência da densidade de nossas TCFs para a SD podem ser separadas em duas classes. Se apenas o parâmetro  $\epsilon$  do soluto excitado é afetado pelo modelo de solvatação, nós observamos que há dependência da densidade nas amplitudes iniciais das TCFs como ilustrado na Figura 2.

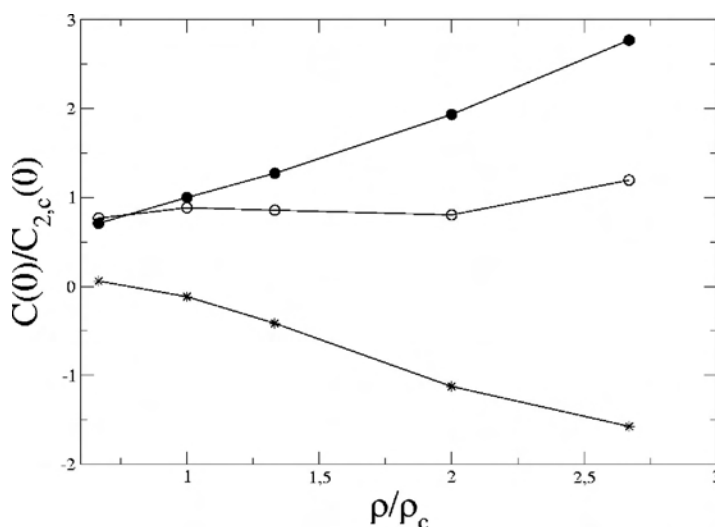


Figura 2: Amplitudes iniciais  $C(0)$ (○),  $C_2(0)$  (●), e  $C_3(0)$ (\*) contra a densidade para o modelo  $L\epsilon$  de solvatação correspondendo aos estados 1-5 da Tabela II ( $T=151$  K). As densidades estão normalizadas em relação à densidade crítica  $\rho_c$ , as amplitudes em relação ao termo de dois corpos  $C_{2,c}(0)$  para o ponto crítico (estado 2). As linhas são meramente ilustrativas.

Neste caso, a amplitude coletiva  $C(0)$  tem caráter essencialmente de dois corpos a baixas densidades indicando que não há interferências parcialmente destrutivas. Aumentando a densidade,  $C_2(0)$  cresce quase linearmente com  $\rho$ , considerando que as contribuições de três corpos da Figura 2 exibem um decréscimo mais rápido. Como uma consequência, o incremento na amplitude  $C(0)$  total da TCF da SD é muito reduzida quando comparada à contribuição de dois corpos. A densidades intermediárias (indo do estado termodinâmico 2 da Tabela II ao estado 4), a superposição dos termos de dois e três corpos produz um leve decréscimo em  $C(0)$ .

Similares dependências de densidade têm sido observadas nas intensidades integradas de espalhamento de luz despolarizada e contribuições potenciais à viscosidade de cisalhamento de Green Kubo<sup>12</sup> em argônio líquido. As variáveis dinâmicas correspondentes  $A(r)$  são definidas por

$$A(r) = \frac{r_x r_y}{r^2} f(r), \quad (5.1)$$

onde  $\frac{r_x}{r}$  e  $\frac{r_y}{r}$  representam cossenos de direção do vetor de separação intermolecular  $r$  e  $f(r)$  é uma função escalar proporcional a  $r^{-n}$  ( $n=3$  para TCFs de espalhamento de luz tipo dipolo-dipolo induzido e  $n=6$  ou  $12$  nas TCFs de viscosidade de cisalhamento). Para baixas densidades, os valores ao tempo zero na TCF para  $A(r)$  é governada por termos de dois corpos. O limite de alta densidade da amplitude inicial nesta TCF é caracterizado pela razão das amplitudes  $-C_2(0)/C_3(0) = -1$  devido ao arranjo simétrico de uma molécula com coordenadas  $r_x$  e  $r_y$  e outra molécula com coordenadas  $r_x$  e  $-r_y$ . Assim, os cossenos de direção na Equação 5.1 podem ser usados para explicar a interferência parcialmente destrutiva entre amplitudes de dois e três corpos na TCF para  $A(r)$  ocorrendo em estados com densidade líquida nos fenômenos induzidos por interação. As TCFs da SD envolvem uma variável dinâmica escalar sem cossenos da direção para o vetor de separação intermolecular. Em termos da 5.1, a ES de pares é do tipo

$$A(r) \propto r^{-n}, \quad (5.2)$$

com  $n = 12$  ou  $6$  para interações de LJ.

Assim, da Figura 2 torna-se evidente que a função escalar  $f(r)$  também é afetada pelo aumento das interferências parcialmente destrutivas entre amplitudes de dois e três corpos que surgem ao longo do crescimento das densidades (efeito de cancelamento<sup>5</sup>).

Nos modelos de solvatação  $L\sigma$  e  $L\epsilon\sigma$ , a dependência da densidade das amplitudes iniciais nas TCFs da SD é diferente. Na Figura 3, os valores ao tempo zero para a solvatação  $L\sigma$  com  $\sigma_e/\sigma=1.375$  e  $\sigma_e/\sigma=1.025$  e estão plotados contra a densidade para as simulações realizadas a 151K. A densidades baixas e intermediárias, as amplitudes de dois corpos

comportam-se como na solvatação  $L\epsilon$  (Figura 2).

Entretanto, a densidades altas, os modelos de solvatação  $L\sigma$  e  $L\epsilon\sigma$  produzem maiores amplitudes ao tempo zero de dois corpos ( $C_2(0)$ ) devido a seu caráter mais repulsivo discutido acima. A diferença entre as amplitudes da solvatação  $L\epsilon$  da Figura 2 e os valores ao tempo zero para modelos de solvatação envolvendo variações em  $\sigma$  é encontrada na menor dependência da densidade dos termos de três corpos em relação às amplitudes de dois corpos modelos  $L\sigma$ . Como consequência, a  $C(0)$  total nos modelos  $\sigma$  é menos afetada pelo efeito de cancelamento e possui mais caráter de dois corpos que no modelo  $\epsilon$  de solvatação. O papel das interações soluto-solvente repulsivas e atrativas tem sido investigado por Yamaguchi, Kimura e Hirota<sup>23</sup> com base no método de Weeks-Chandler-Andersen(WCA). Uma das diferenças entre SD atrativa e repulsiva foi encontrada na região de tempo curto onde a SD repulsiva em contraste com a SD atrativa exibe um caráter quase-binário. O efeito de cancelamento mais fraco observado em nosso modelo  $\sigma$  da Figura 3 está em concordância com essas observações.

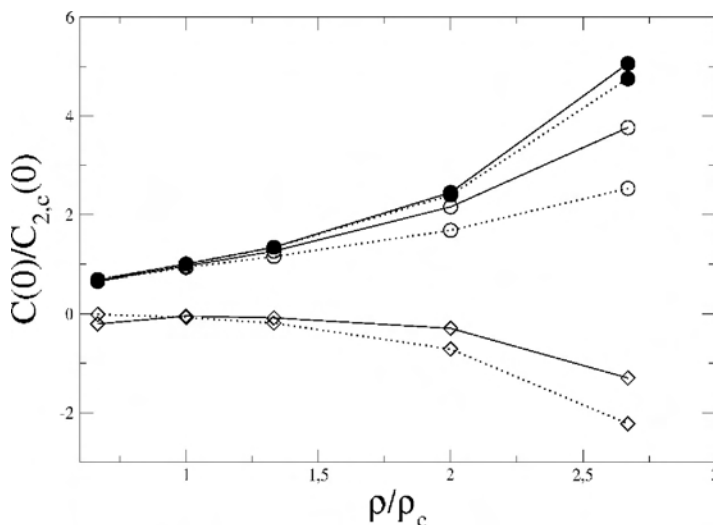


Figura 3: Como a Figura 2, mas para o modelo  $L\sigma$  de solvatação. Pontos conectados por linhas cheias correspondem a  $\sigma_e/\sigma=1,025$  e pontos traçados pela linha pontilhada correspondem a  $\sigma_e/\sigma=1,375$ .

### 5.1.2 Aspectos dinâmicos dos modelos de solvatação

Na Figura 4, nós mostramos as TCFs da SD coletiva da Equação 3.5 para diversos modelos de solvatação. No painel esquerdo, o estado termodinâmico próximo ao ponto crítico (estado 2 da Tabela II) está apresentado e no painel direito as TCFs para o estado mais denso (estado 5 da Tabela II) estão ilustradas. As TCFs da SD foram normalizadas a suas amplitudes iniciais.

No estado 2, observamos que o modelo  $L\epsilon$  produz uma TCF fortemente correlacionada decaindo apenas 70% de sua amplitude inicial dentro de 3ps. Em contraste, todas as TCFs da SD envolvendo um incremento no parâmetro  $\sigma$  decaem muito rapidamente dentro de

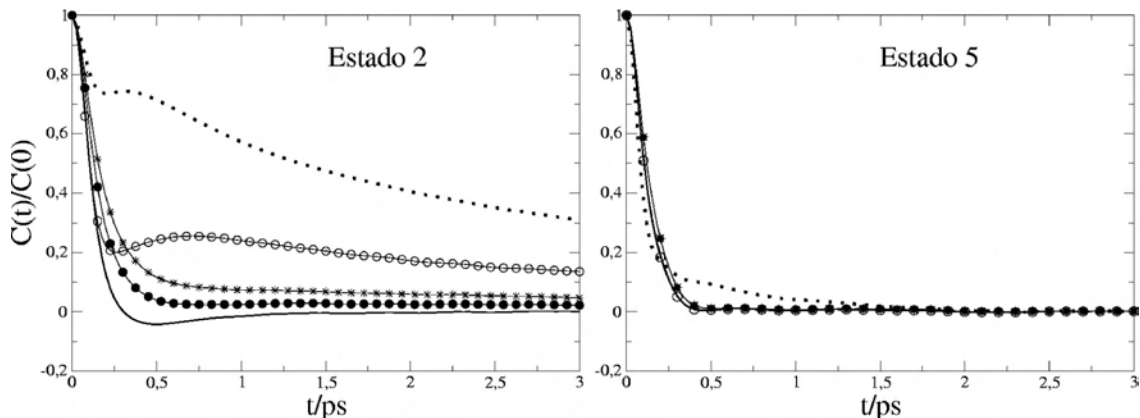


Figura 4: TCFs da SD normalizadas  $C(t)$  para o estado termodinâmico próximo ao ponto crítico (painel esquerdo) e estado 5 (painel direito). O modelo  $\epsilon$  está indicado por  $\dots$ , os modelos  $\sigma$  pela linha cheia ( $\sigma_e/\sigma=1,025$ ) e pela linha cheia com  $*$  ( $\sigma_e/\sigma=1,375$ ). Os modelos  $\epsilon\sigma$  são:  $\epsilon_e/\epsilon=1,225$ ,  $\sigma_e/\sigma=1,025$  (linha cheia com  $\circ$ ) e  $\epsilon_e/\epsilon=1,582$ ,  $\sigma_e/\sigma=1,375$  (linha cheia com  $\bullet$ ).

0,5ps. Neste estado termodinâmico, um incremento pequeno no parâmetro  $\sigma_e$  produz a SD mais rápida. A TCF da SD para o modelo  $L\sigma$  ( $\sigma_e/\sigma = 1,025$ ) exibe um mínimo a 0,5ps com amplitudes negativas. Aumentando-se o parâmetro  $\epsilon$ , as TCFs coletivas tornam-se mais correlacionadas. A forma das TCFs do painel esquerdo da Figura 4 indicam um mecanismo de relaxação de duas etapas a baixas densidades quando mudanças no parâmetro  $\epsilon$  estão envolvidas. Por exemplo, considerando o modelo  $L\epsilon$ , um máximo local a 0,4 ps na TCF indica uma transição do decaimento inicial rápido para uma lenta relaxação de tempo longo. Se ambos os parâmetros,  $\epsilon$  e  $\sigma$ , são afetados, a transição entre o decaimento inicial rápido e a lenta desconexão de longo tempo é mudada para tempos mais longos ainda. Se a variação em  $\sigma$  for alta, observamos o efeito nivelador que observamos nas correlações de equilíbrio (melhor exemplificado na função com  $-\bullet-$ ).

Por outro lado, no estado de alta densidade 5, as TCFs do painel direito da Figura 4 demonstram que todos os modelos de solvatação produzem TCFs que decaem extremamente rápido. Os modelos com uma variação em  $\sigma$  desconexionam completamente dentro de 0,4 ps e apenas o modelo  $L\epsilon$  apresenta um decaimento de um tanto mais lento entre 0,3 e 1,2 ps. A densidades altas, as TCFs coletivas da SD são apenas ligeiramente afetadas por quaisquer diferenças nos modelos de solvatação. Um mecanismo de relaxação de duas etapas é apenas observado para o modelo  $L\epsilon$  a 0,5 ps.

Na Figura 5, ilustramos as TCFs de dois corpos da Eq. 3.7 correspondendo às TCFs coletivas da Figura 4.

Todas as TCFS de dois corpos exibem um decaimento de duas etapas sobre todas as faixas de densidade estudadas aqui. Como observado nas TCFS totais da SD, a TCF de dois corpos para o modelo de solvatação  $L\epsilon$  exibe correlações extremamente fortes até pelo menos 10ps. O decaimento inicial rápido cresce quando o parâmetro de tamanho

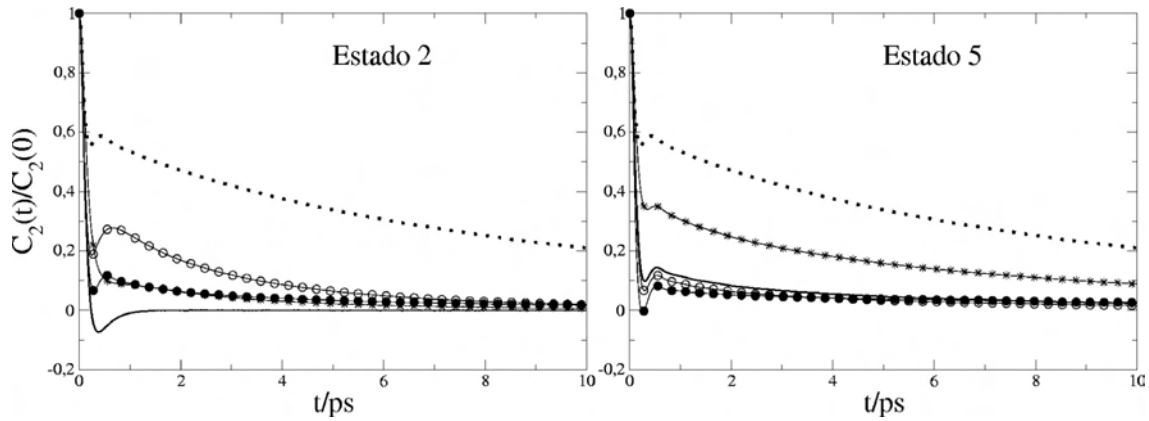


Figura 5: Como na figura 4 só que para as TCFs de dois corpos  $C_2(t)$ .

$\sigma$  é variado no modelo de solvatação. Entretanto, não é possível relacionar a taxa de decaimento inicial de TCFs de dois corpos a valores numéricos do parâmetro  $\sigma$  nos modelos de solvatação aplicados. Geralmente, e em contraste com as TCFs coletivas da SD da Figura 4, um incremento na densidade causa TCFs de dois corpos mais fortemente correlacionadas.

A observação de múltiplas escalas temporais nas TCFs da SD é bem documentada na literatura. No caso da solvatação mecânica, diversos desenvolvimentos teóricos baseados em modelos de contínuo viscoelástico<sup>41</sup>, teoria do funcional de densidade<sup>42</sup>, funções de correlação diretas baseadas em diferenças entre solvente no estado fundamental e no estado excitado<sup>43</sup>, teoria molecular de Smoluchowski<sup>7,44</sup> ou teoria de acoplamento de modos normais<sup>45</sup> têm sido aplicados ao decaimento inicial rápido seguido por um longo tempo de relaxação. Aqui, nós enfatizamos que o comportamento de longo tempo das TCFs da SD é fortemente afetado pela magnitude da superposição entre termos de dois e três corpos. Conseqüentemente, nós plotamos a decomposição da TCF da SD da Eq. 3.6 para  $T=151\text{K}$  a densidades próximas ao ponto crítico e próximos ao ponto triplo nas Figuras 6, 7 e 8 para vários modelos de solvatação.

Comum a todos os modelos de solvatação, a SD para estados de baixa densidade é dominada por TCFs de dois corpos. Para o estado termodinâmico próximo ao ponto crítico, as TCFs de três corpos  $C_3(t)$  possuem apenas amplitudes negativas muito fracas a tempos muito curtos. Conseqüentemente, a SD não-polar a baixas densidades pode ser aproximada por uma TCF de dois corpos ao longo de todo o eixo temporal. A densidades altas, as TCFs de dois e três corpos exibem amplitudes significativamente maiores para o modelo  $L\epsilon$  de solvatação mostrado no painel direito da Figura 6. Como conseqüência da contribuição negativa de três corpos, a TCF coletiva  $C(t)$  possui amplitudes que aparecem muito reduzidas quando comparada ao termo de dois corpos  $C_2(t)$ . Também, a TCF coletiva na Figura 6 decai muito mais rapidamente que suas contribuições de dois e três corpos. Considerando que a TCF coletiva  $C(t)$  descorrelaciona dentro de 2,5 ps, a  $C_2(t)$  e  $C_3(t)$  ainda possuem significantes amplitudes até 10 ps. Assim, as interferências

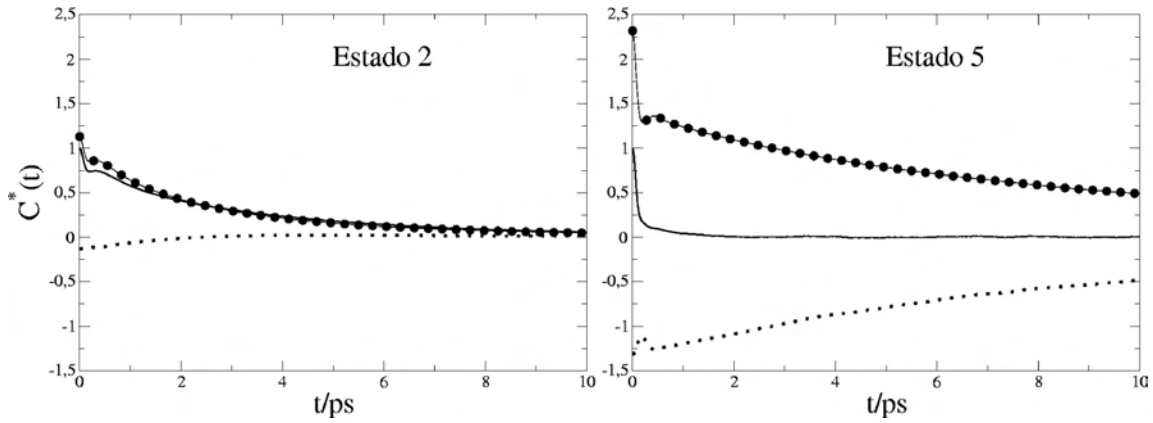


Figura 6: Decomposição da TCF da SD  $C(t)$  (linha cheia) em suas contribuições de dois corpos  $C_2(t)$  (linha cheia com  $\bullet$ ) e três corpos  $C_3(t)$  (linha pontilhada) para o modelo  $L\epsilon$ . AS TCFs estão normalizadas em relação à amplitude inicial da TCF coletiva  $C(t)$ . O painel esquerdo corresponde ao estado termodinâmico 2 (Tabela II), o painel direito ao estado 5.

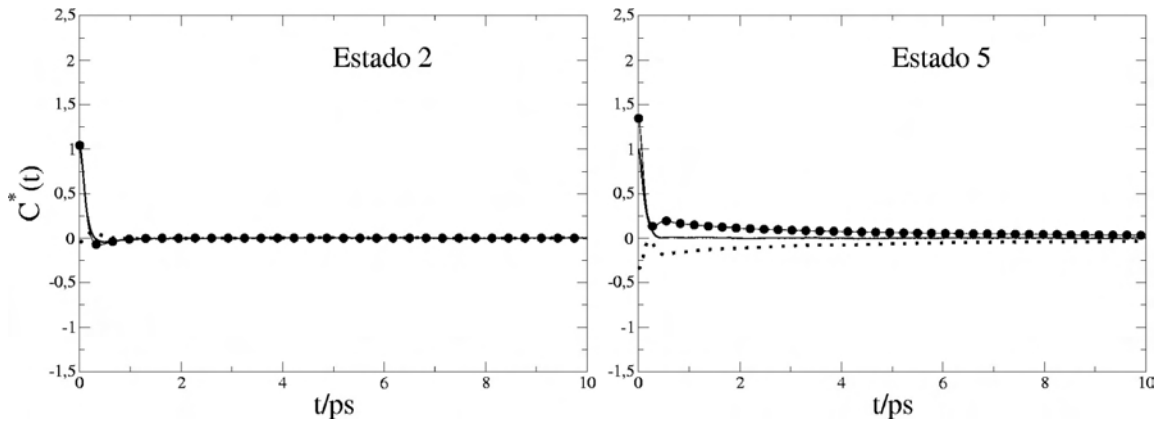


Figura 7: Como a Figura 6, mas para o modelo  $L\sigma$  com  $\sigma_e/\sigma=1,025$ .

parcialmente destrutivas entre amplitudes a tempos curtos de dois e três corpos torna-se completa a tempos longos. No caso dos modelos de solvatação com mudanças no parâmetro  $\sigma$  (Figuras 7 e 8), resultados similares têm sido obtidos. Entretanto, nestes casos, as amplitudes das contribuições de dois e três corpos são menores que no modelo  $L\epsilon$ , discutido acima.

Cancelamento de amplitudes de tempo longo entre TCFs de  $n$ -corpos ( $n=2,3,4$ ) tem sido observado em diversos fenômenos de interação induzida como absorção dipolo induzido por multipolo<sup>14,17</sup> espalhamento de luz dipolo induzido por dipolo<sup>16</sup>, e contribuição potencial à viscosidade de cisalhamento de Green Kubo<sup>12,13,46</sup>. No último caso, o comportamento de longo tempo das TCFS de  $n$ -corpos a altas densidades têm sido descritas com sucesso por uma simples função exponencial produzindo tempos de decaimento  $t$  quase iguais para as TCFs parciais de dois, três e quatro corpos<sup>12</sup>. AS TCFs parciais de SD apresentadas aqui são também exponenciais a tempos longos, ao menos para os estados termodinâmicos com densidades do ponto triplo (estados 5 e 6 da Tabela II). Os

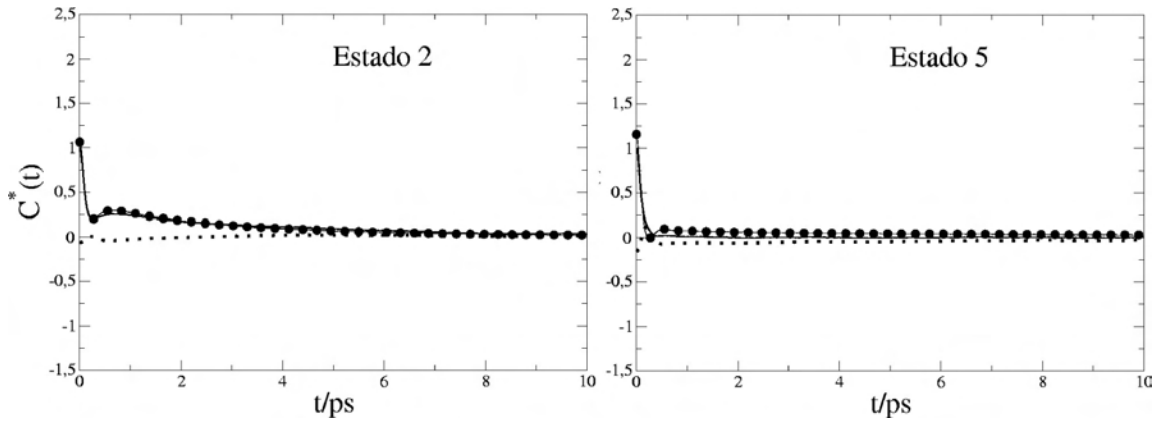


Figura 8: Como a Figura 7, mas para o modelo  $L\epsilon\sigma$  com  $\sigma_e/\sigma=1,025$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,582$ .

tempos de decaimento exponenciais  $t$  ajustados estão sumarizados na Tabela IV.

$\sigma_e/\sigma$	$\epsilon_e/\epsilon$	Estado 5		Estado 6	
		$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_3$
1	1,582	9,8	10,2	20,1	20,3
1,025	1	6,0	5,7	7,7	8,4
1,025	1,025	6,2	5,9	7,7	7,2
1,025	1,095	4,8	4,2	5,9	6,0
1,025	1,225	6,7	-	23,1	20,4
1,025	1,414	12,8	-	24,6	23,8
1,025	1,582	12,3	11,0	23,8	23,4
1,100	1	6,9	6,3	11,0	11,7
1,100	1,025	7,3	7,1	11,9	11,0
1,100	1,095	7,2	7,0	11,5	10,7
1,100	1,225	7,0	6,8	10,9	10,1
1,100	1,414	6,9	6,6	11,0	10,1
1,100	1,582	6,7	6,4	9,6	8,9
1,375	1	7,0	7,1	13,6	14,0
1,375	1,025	7,9	7,8	14,3	13,5
1,375	1,095	7,9	7,8	14,3	13,5
1,375	1,225	7,9	7,8	14,3	13,5
1,375	1,414	7,9	7,8	14,3	13,5
1,375	1,582	7,9	7,8	14,3	13,5

Tabela IV: Tempos de correlação para TCFs de dois e três corpos nos estados termodinâmicos 5 e 6 da Tabela II.

Estes dados revelam iguais taxas de decaimento para TCFs de dois e três corpos explicando o aspecto dinâmico do cancelamento entre as TCFs parciais da SD. O modelo  $L\epsilon$  produz decaimento exponencial mais lento que os modelos  $L\sigma$ . Também, comparando os modelos  $L\sigma$ , um incremento no parâmetro de tamanho provoca exponenciais com decaimento mais rápido. Se ambos os parâmetros,  $L\epsilon$  e  $L\sigma$ , são mudados, notamos alguns comportamentos de decaimento dependentes da variação em um destes parâmetros. Os



dados da Tabela IV mostram que, para variações pequenas em  $\sigma$ , o aumento em  $\epsilon$  provoca aumentos nos tempos de correlação das funções parciais. Para variações elevadas em  $\sigma$  não observamos alterações nos tempos de correlação quando, ao mantermos constante o parâmetro  $\sigma$ , aumentamos o parâmetro  $\epsilon$ . Isto demonstra novamente o efeito nivelador do parâmetro  $\sigma$  que já foi observado na dinâmica e na estática da SD mecânica do sistema argônio-argônio. Dizemos que o parâmetro  $\epsilon$  afeta as propriedades dinâmicas de longo tempo das TCFs de n-corpos mais que o parâmetro  $\sigma$ .

A

## 5.2 Forças atrativas e repulsivas na Dinâmica de Solvatação de sistemas puramente monoatômicos

Seguindo a ordem estabelecida por nós para a investigação da SD mecânica, após o estudo da SD de N-corpos deve necessariamente seguir-se um estudo da influência das forças repulsivas e atrativas na SD. A seção a seguir explora esta faceta da SD mecânica além de continuar o estudo das correlações de N-corpos.

### 5.2.1 Correlações Repulsivas e Atrativas no Equilíbrio

Para iniciar nossa discussão de SD, apresentamos a seguir os resultados obtidos nas nossas simulações envolvendo a variação dos parâmetros LJ  $\epsilon$  e  $\sigma$  do soluto. Inicialmente podemos observar que as amplitudes das TCFs parciais ao tempo zero, sob normalização, são independentes do tipo e magnitude de excitação do soluto. Como mostrado na Seção 3.2, as variáveis dinâmicas  $\delta\Delta U_{rep}$  e  $\delta\Delta U_{att}$  dependem apenas da separação intermolecular soluto-solvente e a média canônica no equilíbrio apresenta a forma  $A \langle r^{-n}(0) \rangle$ , com  $n = 24, 18$  ou  $12$  e  $A = \text{constante}$ . Assim, sob normalização, as  $C(0)$  parciais (repulsiva, atrativa ou cruzada) apresentam independência do modelo de excitação do soluto. Assim sendo, podemos simplificar a discussão sobre as correlações no equilíbrio e o comportamento dinâmico das TCFs apenas em função da densidade do fluido. A figura 9 apresenta as amplitudes ao tempo zero de TCFs coletivas  $C(0)$  (painel (a)), de TCFs de dois corpos  $C_2(0)$  (painel (b)) e de três corpos  $C_3(0)$  (painel (c)) atrativas, repulsivas e cruzadas nos estados termodinâmicos 1 a 5.

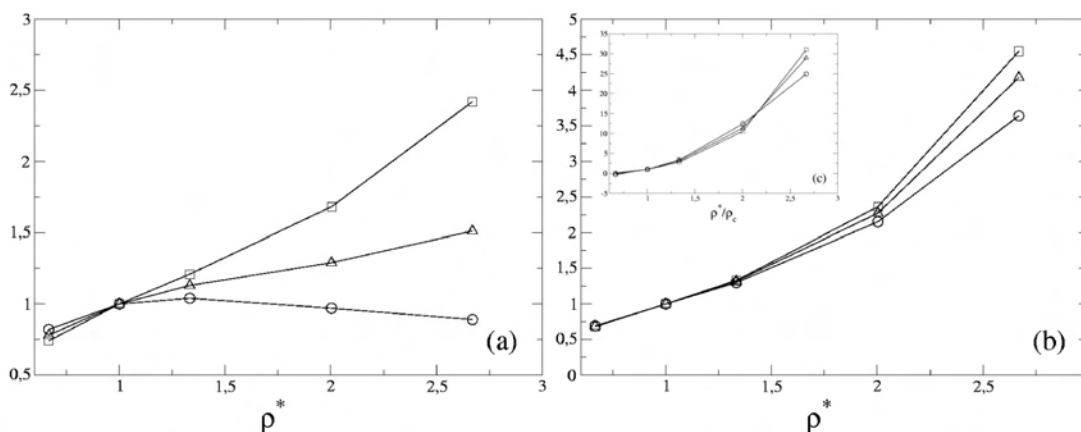


Figura 9: Amplitudes ao tempo zero das TCFs coletivas (painel a), de dois corpos (painel b) e de três corpos (painel c). Em cada um dos painéis estão representadas as correlações repulsivas ( $\square$ ), atrativas ( $\circ$ ) e cruzadas ( $\triangle$ ).  $\rho^*$  representa as densidades normalizadas em relação à densidade do ponto crítico, as amplitudes estão normalizadas em relação à função correspondente no ponto crítico (estado 2) em cada caso. As linhas são meramente ilustrativas.

Observamos um decaimento nos valores das correlações atrativas coletivas  $C_{aa}(0)$  a partir do estado 4 enquanto que as correlações repulsivas coletivas  $C_{rr}(0)$  mantém um

padrão de crescimento que acompanha o aumento da densidade do líquido (painel (a)). Observando o painel (b) da Figura 9, vemos claramente que tanto as correlações atrativas de dois corpos  $C_{2aa}(0)$  quanto as correlações repulsivas de dois corpos  $C_{2rr}(0)$  apresentam um padrão de crescimento que acompanha o aumento da densidade. Comparando-se apenas as  $C_2(0)$  do estado 2 com as correspondentes do estado 5 e realizando-se o mesmo tipo de comparação para as  $C_3(0)$  (painel (c)) obtemos as seguintes relações:

- As correlações atrativas de dois corpos no estado 5 são aproximadamente 3,5 vezes maiores que as correlações do estado 2;
- As correlações atrativas de três corpos no estado 5 são aproximadamente 25 vezes maiores que as correlações do estado 2.

A fim de explicar este comportamento recorreremos à Figura 10 que mostra as razões  $-C_2(0)/C_3(0)$ .

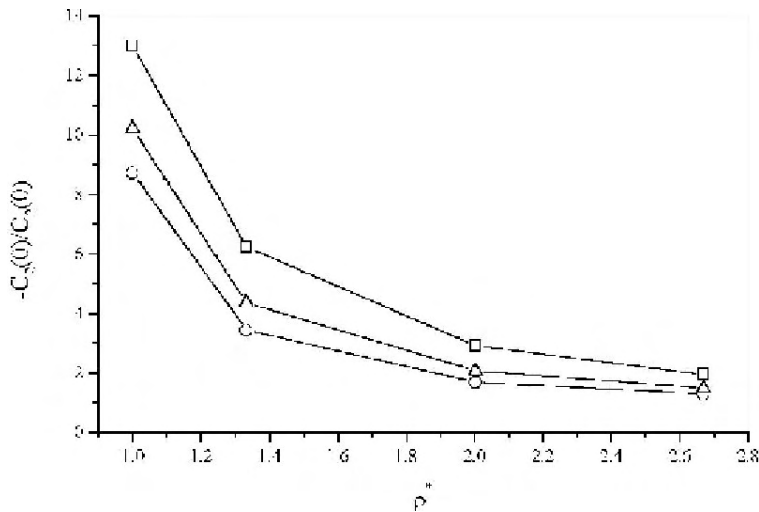


Figura 10: Dependência da densidade para a razão  $-C_2(0)/C_3(0)$ . Razões repulsivas estão representadas por caixas (□) enquanto os círculos (○) e triângulos (△) correspondem respectivamente às razões atrativas e cruzadas. Apenas estados indo do crítico (estado 2 da Tabela II) ao estado com densidade do ponto triplo (estado 5) estão representados (T=151 K).

Comparando-se as razões entre amplitudes ao tempo zero de TCFs de dois e três corpos atrativas nos estados 2 e 5 da Tabela II, cujos valores são respectivamente iguais a 8,7 e 1,3 com as razões repulsivas também nos estados 2 e 5, cujos valores são 13,0 e 2,0 podemos concluir que há um forte efeito de cancelamento a densidades altas entre as correlações atrativas de 2 e 3 corpos que causam o decaimento nas correlações atrativas coletivas  $C_{aa}(0)$  observado na Figura 9 (quadro (a)). O crescimento contínuo das correlações repulsivas coletivas  $C_{rr}(0)$  com o aumento da densidade é também explicado com base nestes mesmos valores pois, embora o valor da razão para as correlações repulsivas sofra um decréscimo bastante pronunciado com o aumento da densidade, ele não é

suficiente para promover um efeito de cancelamento completo, visto que no estado mais denso as correlações repulsivas de dois corpos  $C_{2rr}(0)$  ainda são duas vezes maiores que as correlações repulsivas de três corpos  $C_{3rr}(0)$ . O que acontece é que as forças atrativas crescem mais lentamente a distâncias curtas que as forças repulsivas, o ramo repulsivo do potencial de LJ varia de acordo com  $r^{-12}$  que cresce muito mais rapidamente a altas densidades (distâncias curtas) que o ramo atrativo que varia de acordo com  $r^{-6}$ .

### 5.2.2 Aspectos dinâmicos e a dependência da densidade

Na Figura 11, são mostradas as TCFs repulsivas para dois estados termodinâmicos diferentes a fim de observar o efeito da densidade.

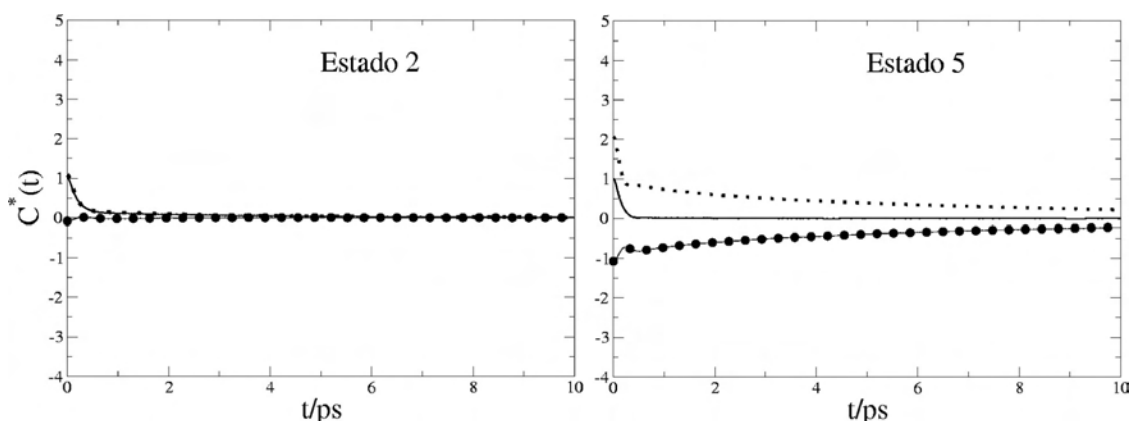


Figura 11: TCFs repulsivas coletivas  $C(t)$  (linha cheia), de dois corpos  $C_2(t)$  (linha pontilhada) e de três corpos  $C_3(t)$  (linha cheia com ●) para os estados termodinâmicos 2 (painel esquerdo) e 5 (painel direito). As TCFs estão normalizadas em relação à amplitude inicial da função coletiva.

A TCF repulsiva coletiva para o estado 2 apresenta um padrão de decaimento em grande parte devido às interações binárias soluto-solvente, visto que sua forma é bastante similar à TCF de dois corpos repulsiva para o mesmo estado termodinâmico. Já a TCF coletiva repulsiva para o estado 5 decai completamente a zero após um curto tempo da ordem de 1 ps, no entanto, as funções parciais de dois e três corpos para o mesmo estado comportam-se de maneira diferente, pois mesmo após 10 ps estas funções ainda estão fortemente correlacionadas e apresentam aproximadamente 50% da amplitude inicial relativa à função coletiva. A forma dessas funções indica um mecanismo de relaxação que consiste em duas etapas, uma extremamente rápida e outra mais lenta. Por exemplo, a  $C_{2rr,5}(t)$  apresenta um máximo local a  $t \approx 0.4$  ps que indica uma mudança no regime de decaimento rápido para o regime lento.

Outra observação a ser feita é que o aumento da densidade provoca um crescimento nas amplitudes das TCFs parciais. Veja, por exemplo, a TCF repulsiva de dois corpos no estado 2 que apresenta uma amplitude ao tempo zero ligeiramente superior à TCF coletiva. Já a TCF repulsiva de dois corpos para o estado 5 possui uma amplitude e um padrão

de decaimento consideravelmente diferentes das TCFs coletivas. Esse aumento, aplica-se tanto às TCFs de 2 corpos quanto às de 3 corpos. Como estas últimas geralmente apresentam sinal negativo, pode-se observar o que convencionou-se chamar de efeito de cancelamento (painel direito). Assim, pode-se explicar porque as correlações repulsivas coletivas decaem tão rapidamente a densidades altas. Mas, as funções parciais repulsivas do estado 5 decaem lentamente porque o número de coordenação aumenta drasticamente e a distância média soluto-solvente diminui com o aumento da densidade. Assim, as correlações repulsivas, que variam com  $r^{-12}$ , aumentam e passam a dissipar-se com maior dificuldade. Passamos agora à análise das correlações atrativas. De acordo com a Figura 12, podemos observar novamente que a TCF coletiva para o estado 2 apresenta características da TCF de 2 corpos.

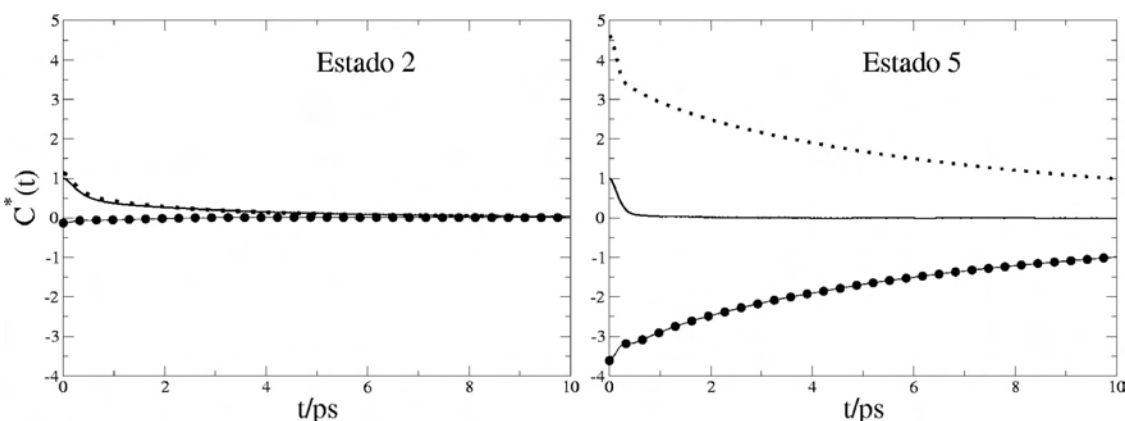


Figura 12: Como a Figura 11 mas para as funções atrativas normalizadas.

No entanto, as amplitudes iniciais das TCFs atrativas de dois corpos e três corpos para o estado 2 relativas à TCF coletiva atrativa são ligeiramente superiores se comparadas às amplitudes ao tempo zero repulsivas correspondentes. O decaimento da TCF coletiva atrativa do estado 2 é também mais lento se comparado à função repulsiva coletiva para o mesmo estado. Passando agora às TCFs do estado 5, podemos observar que as funções parciais de 2 e 3 corpos são ainda mais fortemente correlacionadas que suas correspondentes repulsivas. As amplitudes ao tempo zero para estas TCFs parciais são da ordem de 4 vezes maiores que as amplitudes coletivas. O decaimento destas TCFs parciais é extremamente lento. As TCFs de 2 e 3 corpos apresentam, a  $t=10$  ps, um valor ainda comparável à amplitude ao tempo zero da TCF coletiva atrativa no estado 5. Assim, pode-se também explicar o rápido decaimento desta TCF coletiva ( $C_{aa,5}(t)$ ) com base no efeito de cancelamento entre as TCFs parciais de dois e três corpos. A explicação para o decaimento mais lento das correlações repulsivas a densidades altas também é válido aqui para as correlações atrativas. A diferença reside no fato de que a variável dinâmica  $\delta\Delta U_a(r)$  depende de  $r^{-6}$  que decai mais lentamente que  $r^{-12}$  e, assim, o aumento do número de interações binárias e ternárias aliado à diminuição da separação intermolecular soluto-solvente a densidades altas contribuem para um tempo de relaxação maior das

TCFs parciais.

Passamos agora a uma breve discussão das TCFs repulsivas-atrativas (cruzadas). Na Figura 13 temos as TCFs para os estados 2 e 5 onde pode-se observar que as funções para o estado 2 apresentam forma e comportamento bastante similares às suas correspondentes atrativas exceto por um decaimento inicial ligeiramente mais rápido das TCF cruzada coletivas e de dois corpos para o estado 2 em relação às TCFs correspondentes atrativas e mais lento em relação às suas correspondentes repulsivas.

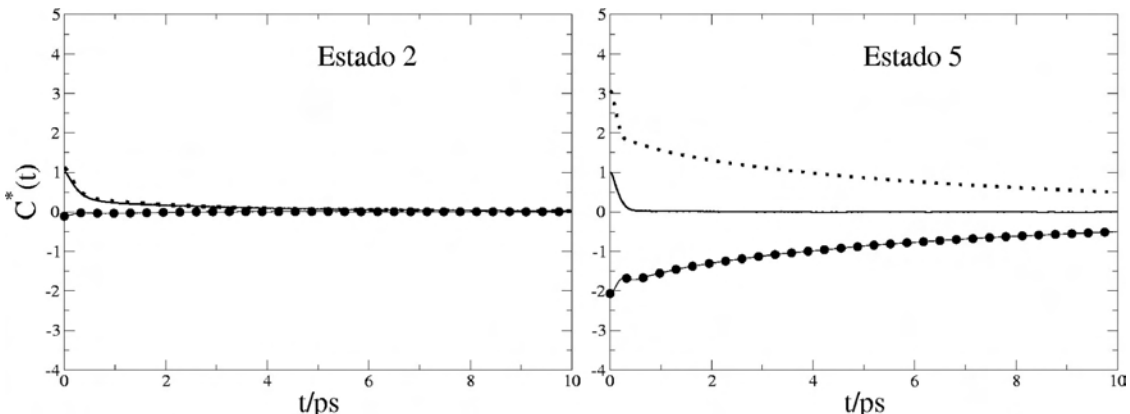


Figura 13: Como a Figura 11 mas para as funções cruzadas normalizadas.

No estado 5 as TCFs apresentam também um crescimento bastante apreciável de suas amplitudes em relação às TCFs do estado 2. No entanto, este crescimento não é tão acentuado quando comparado ao observado nas funções puramente atrativas. Os distintos processos de relaxação rápidos e lentos também se apresentam nas TCFs cruzadas.

Podemos evidenciar melhor o efeito de cancelamento entre TCFs parciais a tempos longos por meio de um ajuste exponencial do tipo  $k \exp[-t/\tau]$  onde o fator exponencial  $\tau$  representa um termo de tempo característico de correlação que é bem documentado na literatura e tem sido com sucesso usado para comprovar o efeito de cancelamento de TCFs<sup>30</sup>. A Tabela V apresenta os valores de  $\tau$  obtidos para as TCFs parciais estudadas por nós a tempos na faixa de 5-9s para os seis estados termodinâmicos simulados neste trabalho. Podemos ver claramente que ao aumentar-se a densidade, as funções parciais repulsivas, atrativas e cruzadas de dois e três corpos (que apresentam amplitudes com sinais inversos) vão aproximando seus valores de tempos de correlação, num claro indício de que o efeito de cancelamento vai tornando-se cada vez mais completo com o aumento da densidade.

A tabela VI mostra valores de  $\tau$  para TCFs de dois corpos em relação ao tempo correlação exponencial  $\tau$  do estado 2 (Tabela II). Podemos facilmente observar que as TCFs parciais de dois corpos apresentam tendência de crescimento com o aumento da densidade. A superposição entre funções parciais de dois e três corpos produz um efeito de cancelamento que pode ser observado e que se torna completo a tempos longos, apesar de que isso nem sempre é observado, é necessário recordar que as TCFs relativas aos ramos do potencial intermolecular de LJ estão também superpostas e nem sempre pode ser

	Estado Termodinâmico					
	1	2	3	4	5	6
$C_{2rr}$	3,4	3,8	4,0	5,4	7,9	15,5
$C_{3rr}$	11,1	2,5	4,0	5,7	8,5	15,5
$C_{2aa}$	3,4	3,8	4,1	5,7	8,5	17,4
$C_{3aa}$	10,3	5,6	4,1	6,0	9,1	17,4
$C_{2ra}$	3,4	3,8	4,0	5,5	8,2	16,5
$C_{3ra}$	10,6	4,1	3,7	5,9	8,8	16,5

Tabela V: Tempos de decaimento exponencial para as TCFs parciais

obtido um cancelamento perfeito entre elas. Assim, há uma boa razão para que os valores mostrados na Tabela VI para  $C_2(t)$  apresentem consideráveis tempos de correlação a densidades altas a despeito de suas componentes parciais sofrerem cancelamento mútuo.

	Estado Termodinâmico					
	1	2	3	4	5	6
$C_2$	0,8	1,0	1,0	1,5	2,5	5,0
$C_{2rr}$	1,6	1,0	0,7	1,0	1,7	3,4
$C_{2aa}$	1,6	1,0	1,1	0,6	2,4	0,4
$C_{2ra}$	0,9	1,0	1,1	1,4	2,1	4,1

Tabela VI: Tempos de correlação exponenciais normalizados ao valor de  $\tau$  do estado 2.

### 5.2.3 Aspectos dinâmicos e a dependência do modelo de solvatação

Com já vimos anteriormente, sob normalização ao primeiro valor, cada função parcial repulsiva, atrativa ou cruzada mostra-se independente de modelo de solvatação. Devido aos fatores presentes em cada uma destas TCFs não podemos fazer uma discussão muito longa em torno de modelos. No entanto, ao somarmos as TCFs parciais segundo o esquema

$$C(t) = C_{rr}(t) + C_{ra}(t) + C_{aa}(t), \quad (5.3)$$

reproduzimos as TCFs totais que mostram dependência de modelo de solvatação. Assim torna-se possível realizar algum tipo de comparação entre diferentes modelos de solvatação e argumentar sobre a influência exercida pelas forças repulsivas e atrativas sobre a SD total. A Figura 14 mostra funções coletivas repulsivas, atrativas e cruzadas normalizadas segundo a amplitude ao tempo zero da TCF total para dois modelos de solvatação ( $L\epsilon$  e  $L\epsilon\sigma$ ) no estado 5.

Neste simples exemplo de comparação, podemos nitidamente observar que o modelo  $L\epsilon$  apresenta uma função coletiva total que decai rapidamente enquanto que suas funções parciais repulsiva e atrativa apresentam amplitudes iniciais elevadas e decaimento mais

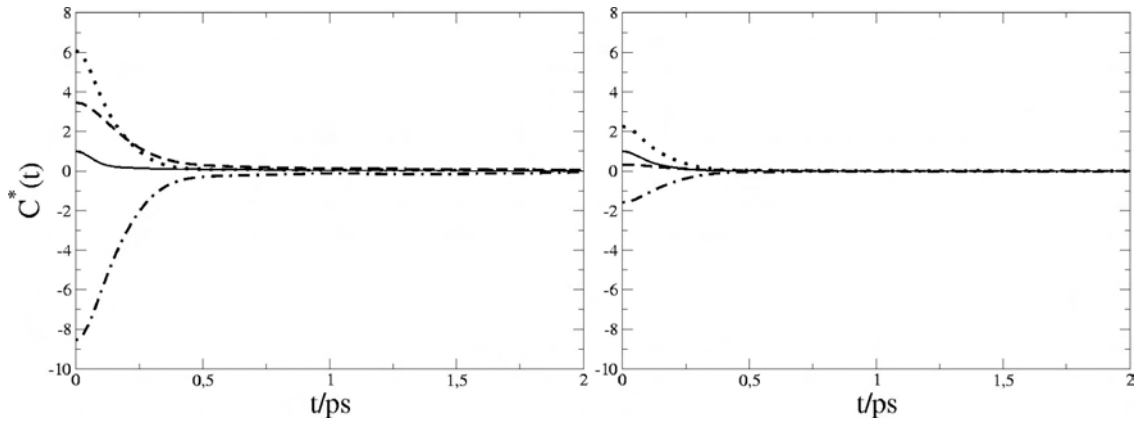


Figura 14: O painel da esquerda mostra as funções coletivas para o modelo  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon = 1,05$ ) e o painel da direita as funções para o modelo  $L\epsilon\sigma$  ( $\epsilon_e/\epsilon = \sigma_e/\sigma = 1,05$ ). As TCFs totais coletivas estão representadas por —, as TCFs repulsivas por  $\cdots$ , as atrativas por - - - e as TCFs cruzadas por  $-\cdot-$ . Representamos funções do estado 5 normalizadas ao valor ao tempo zero da função total em cada painel.

lento em comparação à função total. Neste modelo vemos que tanto a repulsão quanto a atração influenciam fortemente a SD coletiva, com predominância da repulsão. O segundo modelo,  $L\epsilon\sigma$  (painel da direita da Figura 14), mostra uma situação bastante diferente. Aqui, a TCF coletiva total sofre uma influência predominantemente repulsiva, enquanto que as funções parciais apresentam amplitudes menores comparadas às do modelo  $L\epsilon$  bem como um cancelamento perfeito a tempos mais curtos.

*U*



### 5.3 Sistemas Nitrogênio-Argônio

Prosseguimos nosso estudo da SD mecânica com um novo sistema líquido. Anteriormente vimos o que acontece na SD mecânica quando alteramos os parâmetros moleculares de um soluto monoatômico dissolvido em argônio. Agora, veremos o que acontece quando este soluto é substituído por uma molécula não-esférica e diatômica que, no caso, é o nitrogênio. Para tanto, procederemos da mesma forma como vimos fazendo até o momento. Primeiro vamos estudar as correlações de N-corpos no equilíbrio e na dependência temporal. Logo a seguir, procederemos a um estudo mais detalhado da influência das forças repulsivas e atrativas na SD total. Como o custo computacional de tais simulações é grande e o número de modelos de solvatação elevado, optamos por simular apenas dois estados termodinâmicos que consideramos como os mais relevantes para a discussão que pretendemos levar adiante. Os estados 2 e 5 da Tabela II são os escolhidos para esta parte do trabalho.

#### 5.3.1 Correlações no Equilíbrio

Os modelos envolvendo alterações em  $\epsilon$  ( $L\epsilon$  e  $LB\epsilon$ ) mostram, através dos valores das razões entre amplitudes ao tempo zero de funções de dois e três corpos (Tabela VII), uma grande influência das correlações de dois corpos a densidades baixas.

$B_e/B$	$\sigma_e/\sigma$	$\epsilon_e/\epsilon$	$-C_2(0)/C_3(0)$	
			Estado 2	Estado 5
1	1	1,05	8,48	1,78
1,10	1	1	72,66	3,10
1,05	1	1,05	171,27	4,57
1,05	1	1,10	206,72	5,03
1,10	1	1,05	39,47	3,80
1,10	1	1,10	174,89	4,64
1,05	1,05	1	14,41	3,47
1,05	1,10	1	16,49	1,97
1,10	1,05	1	12,62	3,33
1,10	1,10	1	13,62	3,16
1,05	1,05	1,05	15,59	3,80
1,10	1,10	1,10	14,51	3,39

Tabela VII: Razões entre amplitudes ao tempo zero de TCFs de dois e três corpos para todos os modelos de solvatação simulados neste trabalho para os sistemas nitrogênio-argônio.

Aliás, estes modelos apresentam os valores mais elevados para estas razões. Os modelos que envolvem alterações simultâneas em  $\epsilon$  e  $B$  mostram que o parâmetro de comprimento de ligação favorecem ainda mais as correlações binárias no equilíbrio. A densidades altas, o modelo  $L\epsilon$  mostra que as correlações de três corpos aumentam consideravelmente, fazendo com que o limite de cancelamento perfeito seja aproximado.

Como já foi visto anteriormente, alterações nos parâmetros de tamanho ( $\sigma$ ) e/ou polarizabilidade ( $\epsilon$ ) do soluto podem ser reproduzidos a partir de funções de correlação advindas de uma única simulação na qual apenas um destes parâmetros foi alterado. O motivo é idêntico ao caso de líquidos puramente monoatômicos, a excitação pode ser reduzida à fatores de escalonamento lineares e aplicados à TCF de uma simulação particular a fim de obter a TCF correspondente a outro modelo sem recorrer a simulações. Assim, para efeito de ilustração dos resultados obtidos para as simulações de nitrogênio-argônio envolvendo excitações do soluto representados por alterações na polarizabilidade ( $\epsilon$ ), exibiremos os resultados concernentes a uma única simulação onde este parâmetro teve alteração percentual de 5%. A tabela VII mostra, em sua primeira linha, valores para a razão entre amplitudes iniciais de dois e três corpos em dois estados termodinâmicos das misturas nitrogênio-argônio. A densidades baixas podemos observar que as correlações totais exibem uma predominância de interações binárias soluto-solvente e que, com o aumento da densidade, ocorre um aumento das correlações ternárias levando a uma situação mais próxima do limite do cancelamento perfeito que é igual a 1.

Para discutir os modelos de solvatação envolvendo variações em  $\sigma$  ( $L\sigma$ ,  $LB\sigma$  e  $LB\epsilon\sigma$ ), recorreremos à Figura 15 que mostra a integral da função de distribuição radial de pares para átomos de argônio do solvente em torno de átomos de nitrogênio da molécula de soluto nos estados 2 e 5.

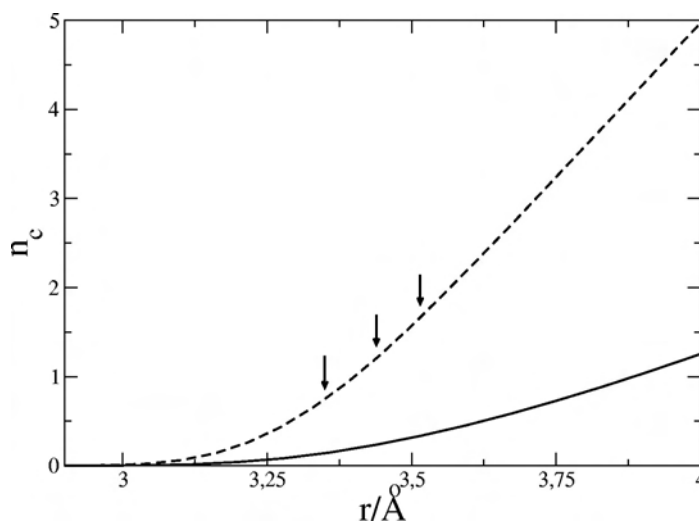


Figura 15: Integrais das funções de distribuição radial de pares  $g(r)$  entre o solvente e os átomos de nitrogênio do soluto. A linha cheia corresponde à integral para o estado 2 da Tabela II e a linha tracejada ao estado 5.

No estado fundamental, o parâmetro  $\sigma$  do potencial de LJ entre argônio e nitrogênio, calculado de acordo com a regra de mistura de Lorentz-Berthelot<sup>38</sup>, é igual a  $3,349\text{Å}$ . A primeira seta da Figura 15 ilustra a distância correspondente a este valor e restringindo a região repulsiva do potencial. Nesta região temos um número de coordenação ( $n_c$ ) igual a 0,1 para a curva do estado 2 e 0,7 para a curva do estado 5. Para uma excitação correspon-

doendo a  $\sigma_e/\sigma=1,05$  temos  $\sigma_e=3,431\text{\AA}$ , e para  $\sigma_e/\sigma=1,1$  temos  $\sigma_e=3,514\text{\AA}$ , restringindo a região repulsiva do potencial. Nestas distâncias, no estado 2  $n_c$  é igual a 0,2 para o primeiro modelo e 0,3 para o segundo modelo, no estado 5  $n_c=1,2$  e 1,8 para os dois modelos respectivamente. Este pequeno aumento no número de coordenação no estado 2 (de 0,1 para 0,2/0,3) é devido à excitação do soluto e deve acarretar um aumento na correlações de dois corpos e deixar poucas chances para correlações de três corpos. Assim, espera-se que predominem as correlações de dois corpos nesta densidade e que o valor da razão entre amplitudes ao tempo zero de TCFs de dois e três corpos  $-C_2(0)/C_3(0)$  apresente valores elevados para modelos envolvendo variações em  $\sigma$  com este valor específico. Este fato é comprovado após um rápido exame na Tabela VII, que mostra razões com valores acima de 10. O considerável aumento no número de coordenação no estado 5 (de 0,7 para 1,2/1,8) favorece o aumento nas correlações binárias e permite o surgimento de correlações ternárias. Os valores das razões  $-C_2(0)/C_3(0)$  devem refletir esta tendência aproximando seus valores de 1.

Na Tabela VIII temos os valores das razões entre amplitudes ao tempo zero entre funções de dois e três corpos repulsivas ( $-C_{2rr}(0)/C_{3rr}(0)$ ), atrativas ( $-C_{2aa}(0)/C_{3aa}(0)$ ) e cruzadas ( $-C_{2ra}(0)/C_{3ra}(0)$ ).

$B_e/B$	$\sigma_e/\sigma$	$\epsilon_e/\epsilon$	$-C_{2rr}(0)/C_{3rr}(0)$		$-C_{2aa}(0)/C_{3aa}(0)$		$-C_{2ra}(0)/C_{3ra}(0)$	
			Estado 2	Estado 5	Estado 2	Estado 5	Estado 2	Estado 5
1	1	1,05	7,62	1,89	6,13	1,26	6,44	1,46
1,10	1	1	14,06	2,25	4,82	1,47	7,31	1,73
1,05	1	1,05	12,20	2,11	6,64	1,31	7,89	1,56
1,05	1	1,10	10,77	2,04	6,59	1,29	7,54	1,52
1,10	1	1,05	13,33	2,18	6,30	1,36	7,96	1,63
1,10	1	1,10	12,40	2,13	6,63	1,34	7,93	1,59
1,05	1,05	1	8,29	1,92	6,34	1,27	6,77	1,47
1,05	1,10	1	8,00	1,89	6,25	1,26	6,63	1,46
1,10	1,05	1	9,03	1,96	6,30	1,36	7,08	1,49
1,10	1,10	1	8,44	1,93	6,63	1,34	6,83	1,48
1,05	1,05	1,05	8,24	1,92	6,32	1,27	6,74	1,47
1,10	1,10	1,10	8,40	1,93	6,34	1,27	6,80	1,47

Tabela VIII: Razões entre amplitudes ao tempo zero de TCFs de dois e três corpos repulsivas(rr), atrativas(aa) e cruzadas(ra) para todos os modelos de solvatação simulados neste trabalho para os sistemas nitrogênio-argônio.

Observando-se os valores para as razões  $-C_{2rr}(0)/C_{3rr}(0)$  vemos que nossas considerações anteriores ainda são válidas. Com as excitações representadas por  $\sigma$  caindo na faixa repulsiva do potencial, qualquer aumento no número de coordenação acarreta em aumentos significativos nas correlações de dois corpos repulsivas. Dentre as correlações parciais apresentadas as repulsivas apresentam maiores valores. Observe que no estado 2 as correlações binárias repulsivas são quase oito vezes maiores que as ternárias e, mesmo

com o aumento da densidade elas permanecem ainda quase duas vezes maiores que as ternárias. No entanto, devido à simetria diferenciada do soluto, torna-se mais difícil efetuar um cancelamento total entre interações binárias e ternárias devido à escassez de vizinhos e à necessidade de geometria esférica preferencial para que tal venha a acontecer. Para um cancelamento perfeito ocorrer, a terceira molécula numa interação ternária deveria postar-se exatamente na posição oposta à outra molécula de solvente, o que, convenhamos, deve constituir uma ocasião rara num líquido. Alterações em  $\sigma$  afetam principalmente as correlações repulsivas, mas as forças atrativas são afetadas também e podemos observar nos valores das razões  $-C_{2aa}(0)/C_{3aa}(0)$  esta influência, embora em menor escala que as correlações repulsivas para densidades baixas e produzindo cancelamentos mais próximos do perfeito a densidades altas.

Passando brevemente ao modelo LB, como regra geral podemos dizer que as correlações binárias repulsivas dominam a solvatação no equilíbrio e que, com o aumento da densidade, crescem as interações ternárias de modo que há maior aproximação da situação de cancelamento perfeito nas interações atrativas a densidades altas. No modelo LB, onde ocorre excitação do parâmetro comprimento de ligação (B) do nitrogênio, ocorre uma situação que não era esperada por nós, ao simular três diferentes valores de variação do parâmetro B esperávamos que as TCFs e, conseqüentemente, as amplitudes ao tempo zero fossem independentes entre si. Após normalizar os valores constatamos que o mesmo não ocorria. Assim, constatamos que as correlações dos sistemas nitrogênio-argônio para este modelo são independentes da variação do comprimento de ligação.

Exibimos os resultados referentes a uma variação de 10% em B, um valor que está próximo ao valor experimental da variação de B quando ocorre excitação para o primeiro estado excitado do nitrogênio<sup>35</sup>. Observamos que no equilíbrio há uma participação bastante grande das interações binárias soluto-solvente a densidades baixas, o valor da razão  $-C_2(0)/C_3(0)$  excede em mais de oito vezes o valor correspondente ao modelo  $L\epsilon$  no estado 2 mas algo um pouco menor que duas vezes no estado 5. Podemos concluir desta simples observação que a variação do parâmetro B favorece fortemente as interações binárias a densidades baixas e essa influência diminui à medida que a densidade do líquido é aumentada devido ao crescimento das interações de três corpos. Em relação ao modelo  $L\epsilon$ , o aumento de interações coletivas ternárias é menor, fato que é comprovado pelo valor mais elevado na razão  $-C_2(0)/C_3(0)$  que indica um efeito de cancelamento mais distante do completo no modelo LB. Podemos especular um pouco acerca das prováveis razões para que isto ocorra. O parâmetro  $\epsilon$  refere-se à polarizabilidade dos átomos da molécula de nitrogênio e, qualquer alteração nele, produz maior atração entre os átomos de solvente e o soluto, mas não há uma real alteração física na estrutura de equilíbrio. Já o parâmetro B refere-se à geometria do soluto. Uma alteração nele, por menor que seja, tem por efeito perturbar a distribuição de moléculas nas camadas de solvatação. Seria como se o soluto diatômico empurrasse seus vizinhos para mais longe a fim de

acomodar-se melhor com seu novo volume molecular. Em tal situação seria de se esperar que houvesse um incremento razoável nas forças repulsivas. Analisando-se os valores de  $-C_{2rr}(0)/C_{3rr}(0)$  e  $-C_{2aa}(0)/C_{3aa}(0)$  para o modelo LB (Tabela VIII), esta hipótese é confirmada. As correlações binárias repulsivas são aproximadamente duas vezes maiores que as ternárias no estado 2. Em comparação ao modelo anterior, o valor encontrado para a razão  $-C_{2rr}(0)/C_{3rr}(0)$  é também aproximadamente duas vezes maior, confirmando nossa suposição. Com o aumento da densidade observa-se ainda uma situação onde há uma predominância das correlações de dois corpos em detrimento das de três corpos, embora estas últimas cresçam bastante como seria de se esperar a altas densidades. As correlações atrativas, em comparação às suas equivalentes do modelo anterior, são aproximadamente 0,8 vezes menores, esta constatação é condizente com a imagem mecânica sugerida por nós. A densidades altas, observa-se uma menor tendência ao cancelamento perfeito para o modelo LB em relação ao modelo  $L\epsilon$ . Como regra geral, conclui-se que alterações no comprimento de ligação favorecem o aumento de interações repulsivas de dois corpos frente ao modelo  $L\epsilon$ .

Vamos agora à descrição dos resultados obtidos para o modelo  $LB\epsilon$ , onde a excitação do soluto é representada por variações nos parâmetros B e  $\epsilon$  simultaneamente. Dois níveis foram escolhidos para representar estas excitações, 5% e 10% para cada um dos parâmetros. Como uma combinação dos dois modelos anteriores, podemos logo sair dizendo que para qualquer uma das combinações de parâmetros, a solvatação  $LB\epsilon$  tem alto caráter de solvatação LB no equilíbrio. O que não chega a surpreender, pois há a presença da perturbação mecânica da gaiola de solvente (comprimento de ligação) neste modelo. Além do mais, as alterações no parâmetro  $\epsilon$  ajudam a modificar as forças de atração entre soluto e solvente. Podemos esperar que as forças atrativas sejam, então, maiores que as observadas nos modelos LB e  $L\epsilon$ . Observando-se a tabela VII vemos que a solvatação no equilíbrio e a baixa densidade é predominantemente de caráter binário, visto que os valores da razão  $-C_2(0)/C_3(0)$  giram em torno de duzentas, ou seja, as correlações binárias são em torno de duzentas vezes maiores que as correlações de três corpos (exceto para  $B=10\%$  e  $\epsilon = 5\%$  que apresenta um valor em torno de 40 para a mesma razão). Para um valor pequeno na variação de B (5%), alterações na polarizabilidade do soluto elevam as correlações binárias no equilíbrio, e, para um valor maior na variação de B (10%) ocorre uma razoável diminuição das interações de dois corpos. Observando-se as contribuições parciais à solvatação no equilíbrio Tabela VIII, notamos que no estado 2, os valores para a razão  $-C_{2rr}(0)/C_{3rr}(0)$  são ligeiramente menores em relação ao valor da razão para o modelo LB. Isto indica que nossa suposição de que o parâmetro de polarizabilidade aumenta as interações atrativas é válida. Esta suposição é corroborada por valores maiores na razão  $-C_{2aa}(0)/C_{3aa}(0)$  para o modelo  $LB\epsilon$  em comparação ao modelo LB. No estado 5, vemos que as forças atrativas apresentam um padrão de cancelamento entre correlações binárias e ternárias quase perfeito (valores próximos do limite teórico de 1).

Dentre os modelos estudados, o modelo  $LB\sigma$  é o mais próximo do que se convencionou chamar de solvatação mecânica. Nele, os parâmetros envolvidos na representação da excitação do soluto são facilmente visualizáveis. O parâmetro  $B$  é o comprimento de ligação e o parâmetro  $\sigma$  é o tamanho dos átomos de nitrogênio. Um aumento simultâneo nestes dois parâmetros deve suscitar maiores alterações mecânicas na gaiola de solvente. Como visto anteriormente para a solvatação de argônio em argônio, a variação de  $\sigma$  afeta de modo diferente os ramos repulsivo e atrativo do potencial LJ, o termo repulsivo cresce de acordo com o fator  $\sigma_e^{12} - \sigma^{12}$  e o termo atrativo cresce com o fator  $\sigma_e^6 - \sigma^6$ . Espera-se que não haja grandes alterações nas correlações atrativas visto que a polarizabilidade do soluto permanece constante. Como no caso dos sistemas puramente monoatômicos, alterações no parâmetro de tamanho afetam mais as correlações de dois corpos que as de três corpos. Este fato é corroborado pelos valores das razões  $-C_2(0)/C_3(0)$  que mostram que as correlações binárias são mais de dez vezes maiores que as de três corpos no estado 2 e de 2 a três vezes maiores no estado 5.

Como já foi especulado, as correlações repulsivas são maiores que as atrativas em ambas as densidades. Tal fato está de acordo com nossas expectativas. Uma imagem mecânica para este tipo de solvatação deve ser similar à já especulada para o modelo  $LB$  com a única diferença de que há uma variação maior ainda no volume molecular no modelo  $LB\sigma$  devido ao parâmetro  $\sigma$  ser também alterado. No modelo  $LB\sigma$ , variações maiores no comprimento de ligação causam uma diminuição nas correlações de dois corpos e aumento nas de três corpos e variações maiores em  $\sigma$  causam aumentos nas correlações de três corpos.

Por fim, o último modelo a ser estudado é uma combinação dos três modelos anteriores. Nele, todos os parâmetros estão envolvidos na excitação do soluto. O modelo  $LB\epsilon\sigma$  tem um comportamento bastante simples. Ele assemelha-se em muito ao comportamento do modelo  $LB\sigma$ . Para variações pequenas nos parâmetros  $B$ ,  $\epsilon$  e  $\sigma$  (5%) a solvatação no equilíbrio comporta-se como os modelos onde  $\sigma$  varia 5% e para variações de 10% em todos os parâmetros do modelo  $LB\epsilon\sigma$  o comportamento é similar ao do modelo  $LB\sigma$  onde  $\sigma$  varia 10%. Em outras palavras, o parâmetro  $\epsilon$  não tem efeito na razão  $-C_2(0)/C_3(0)$  em modelos  $LB\epsilon\sigma$ .

### 5.3.2 Dinâmica de Solvatação de N-Corpos para os sistemas nitrogênio-argônio

Iniciamos agora o estudo da SD de soluções de nitrogênio dissolvidas em argônio. Como já foi dito na seção anterior, para excitações representadas por variações nos parâmetros de polarizabilidade ( $\epsilon$ ) ou de tamanho do soluto ( $\sigma$ ), as funções de correlação temporal normalizadas apresentam independência do tipo e magnitude da excitação (apenas as funções parciais repulsivas, atrativas e cruzadas). Assim, também nesta seção discutiremos a solvatação com base apenas nas funções para o modelo  $L\epsilon$  correspondendo a uma variação de 5% na polarizabilidade do soluto. Na Figura 16 apresentamos funções

coletivas e de dois corpos e podemos observar o efeito da densidade na solvatação para este modelo. Veja que as correlações coletivas no estado 2 apresentam duas etapas distintas de decaimento, uma extremamente rápida, passando por um máximo local ( $t \approx 0,2$  ps) e decaindo lentamente até atingir a decorrelação completa em torno de  $t = 4,3$  ps.

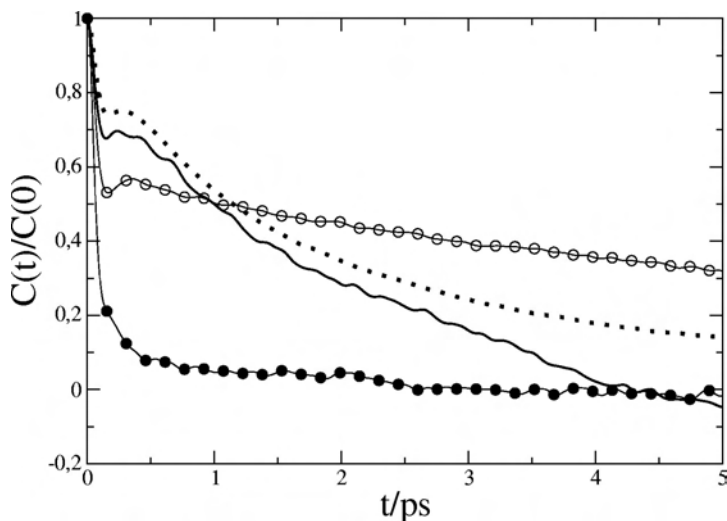


Figura 16: Funções coletivas e de dois corpos para o modelo  $L\epsilon$  com  $\epsilon_e/\epsilon = 1,05$  normalizadas em relação às suas amplitudes ao tempo zero. As TCFs para o estado 2 estão representadas pela linha cheia ( $C(t)$ ) e pela linha pontilhada ( $C_2(t)$ ), as funções do estado 5 estão representadas respectivamente por uma linha cheia com  $\bullet$  ( $C(t)$ ) e linha cheia com  $\circ$  ( $C_2(t)$ ).

A função de dois corpos mostra que as correlações coletivas são altamente influenciadas pelas interações binárias a tempos curtos e intermediários. A TCF binária  $C_2(t)$  no estado 2 é fortemente correlacionada e não decai completamente mesmo a  $t = 5$  ps. Este fato está em concordância com os dados exibidos na Tabela VII. No equilíbrio há uma pronunciada predominância de correlações binárias e esta predominância dita o comportamento dinâmico a densidades baixas e a tempos de solvatação até em torno de 2 ps. Podemos interpretar as duas etapas de decaimento da seguinte maneira: no equilíbrio, o soluto é instantaneamente excitado e ocorre uma forte repulsão entre ele e as partículas de solvente da primeira camada de solvatação. Tentando escapar, o soluto excitado efetua movimentos de libração chocando-se violentamente contra as partículas da gaiola de solvente, ocasionando um aumento temporário nas correlações e representado pelo máximo na TCF coletiva. Após escapar da gaiola de solvente, o soluto excitado difunde-se pelo seio do líquido e as correlações decaem mais lentamente num processo dinâmico que varia de acordo com a densidade e com a natureza da excitação do soluto.

Outra hipótese é que o máximo local advinha de cancelamentos imperfeitos entre TCFs parciais referentes às forças atrativas e repulsivas que certamente apresentam regimes de decaimento dinâmico diferentes. Essa hipótese será testada mais adiante neste trabalho. Observando-se a Figura 16 vemos que a TCF coletiva  $C(t)$  para o estado 5 de-

cai de maneira muito mais pronunciada que a função respectiva para o estado 2 enquanto que a  $C_2(t)$  decai muito mais lentamente, permanecendo fortemente correlacionada a  $t=5$  ps (ela apresenta algo em torno de 30% da energia inicial). Como nas correlações de equilíbrio, as correlações coletivas dinâmicas para o estado 5 são ditadas por ambas as correlações parciais binárias e ternárias. O máximo local só pode ser observado pela função de dois corpos em torno de  $t=0,3$  ps.

Passemos agora à descrição da SD para o modelo LB, no qual apenas o parâmetro de comprimento de ligação  $B$  é alterado para representar uma excitação do soluto nitrogênio. Algo bastante surpreendente acontece neste modelo, sob normalização, as TCFs apresentam independência da magnitude da excitação do soluto, algo que não era esperado por nós. Assim, os resultados obtidos para  $B_e/B=1,05$ ; 1,10 e 1,20 serão apresentados na Figura 17.

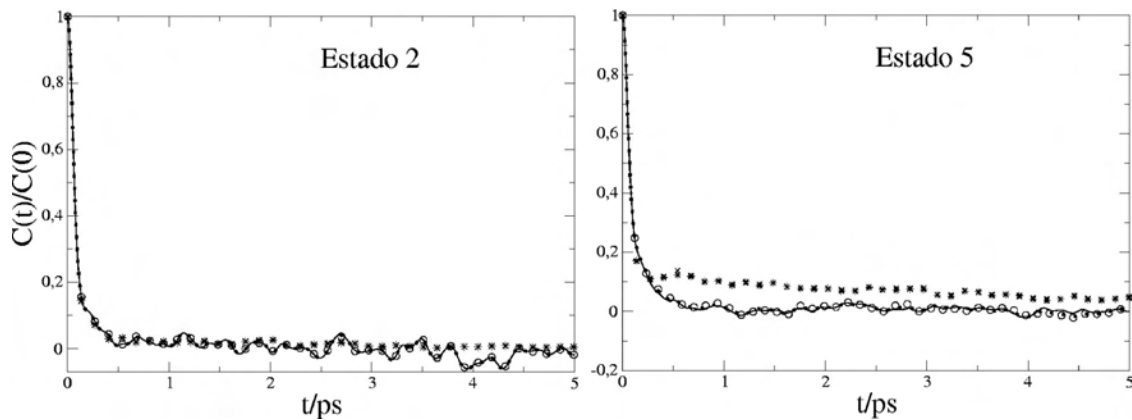


Figura 17: Funções coletivas e de dois corpos para o modelo LB normalizadas em relação às suas amplitudes ao tempo zero. Para as TCFs coletivas: a linha cheia corresponde à  $B_e/B=1,05$ , a linha pontilhada à  $B_e/B=1,10$  e a linha cheia com ( $\circ$ ) à  $B_e/B=1,20$ . Para as TCFS de dois corpos ( $\times$ ) corresponde à  $B_e/B=1,05$ , ( $+$ ) à  $B_e/B=1,10$  e ( $*$ ) à  $B_e/B=1,20$ .

Podemos observar que, tanto para as  $C(t)$  quanto para as  $C_2(t)$ , em ambos os estados termodinâmicos simulados as TCFs independem da magnitude da excitação. A densidades baixas podemos observar que a  $C(t)$  é bastante similar à  $C_2(t)$ , indicando que a dinâmica a densidades baixas é praticamente ditada pelas interações binárias soluto-solvente, fato que está plenamente de acordo com os dados da Tabela VII. Como observamos para as correlações no equilíbrio, com um aumento na densidade ocorre um aumento nas correlações de três corpos e uma diminuição na influência das correlações de dois corpos. A SD não foge a esta regra e, observando-se as funções para o estado 5, podemos ver que as correlações de 2 corpos são mais fortemente correlacionadas que as  $C_2(t)$  para o estado 2, indicando um aumento das contribuições de três corpos. A dinâmica coletiva exhibe um decorrelacionamento bastante rápido para ambas as densidades estudadas, ao contrário do que observou-se para o modelo  $L\epsilon$ . Podemos nos arriscar a dizer que um aumento no



comprimento de ligação causa uma desordem maior nos arredores do soluto do que um aumento na polarizabilidade visto que a SD do modelo LB é basicamente uma dinâmica de dois corpos.

Passando agora ao modelo  $LB\epsilon$  podemos observar na Figura 18 que o comportamento dinâmico coletivo é bastante similar ao observado para o modelo LB.

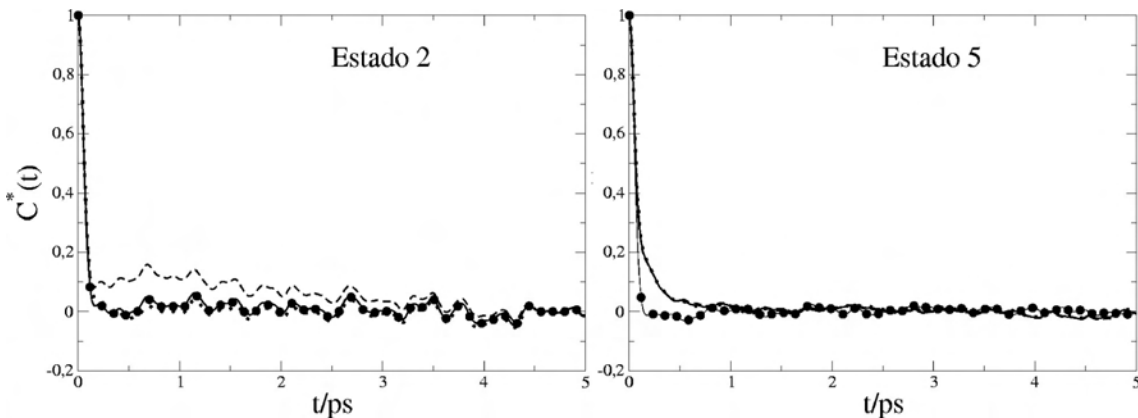


Figura 18: TCFs coletivas para o modelo  $LB\epsilon$  normalizadas em relação às suas amplitudes ao tempo zero. A linha cheia refere-se ao modelo onde  $B_e/B=1,05$ ,  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; a linha tracejada refere-se a  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ; a linha pontilhada  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; a linha cheia com (●) refere-se à  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ . O painel da esquerda exibe as funções coletivas para o estado 2 da Tabela II e o painel da direita as funções para o estado 5.

A densidades baixas as  $C(t)$ , em geral, decaem muito rapidamente passando por amplitudes negativas e crescendo ligeiramente até atingir valores próximos a zero e, daí em diante, oscilando em torno de zero até  $t=5$  ps. A exceção é a  $C(t)$  do estado 2 onde  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$  que comporta-se de acordo com o modelo LB a tempos curtos, não decai a valores negativos de amplitude e permanece correlacionada a tempos em torno de  $t=3$  ps. Isto mostra que uma variação maior no parâmetro de polarizabilidade  $\epsilon$  influencia a SD a densidade baixas. Muito embora a  $C(t)$  para  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$  decaia rapidamente e de forma muito similar às demais TCFs, ela é ligeiramente mais lenta que as demais.

Assim, a aumentos na polarizabilidade do soluto devem corresponder aumentos nas interações de dois corpos e nas forças atrativas soluto-solvente que são de alcance e duração maiores. Para densidades altas, vemos que quase todas as funções coletivas comportam-se de maneira muito semelhante, com exceção da  $C(t)$  que corresponde as variações  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ . As demais funções decaem mais lentamente em relação às funções para o estado 2 atingindo a decorrelação total apenas em torno de 1 ps. Já a função que difere das demais decai muito rapidamente, atingindo valores negativos de amplitude e crescendo novamente até atingir a amplitude nula em torno de 1 ps. Já que as variações nos parâmetros para esta função são as maiores utilizadas neste trabalho, podemos especular que, devido à densidade elevada, há uma perturbação bastante

forte nas correlações de dois e três corpos no equilíbrio (fato condizente com os valores de  $-C_2(0)/C_3(0)$ ) e que esta perturbação afeta fortemente as forças repulsivas soluto-solvente (fato que também está de acordo com a razão  $-C_2(0)/C_3(0)$ ). Esta perturbação de larga escala é rapidamente relaxada por algum tipo de expansão na gaiola de solvente e o sistema soluto-solvente passa por uma configuração intermediária (valores negativos de amplitude) até atingir um novo estado de equilíbrio.

Na Figura 19 temos as funções de dois corpos para o modelo  $LB\epsilon$ . Aqui, vemos claramente que a especulação feita para as  $C(t)$  de que aumentos na polarizabilidade do soluto causam aumentos nas correlações de dois corpos a densidades baixas é válida.

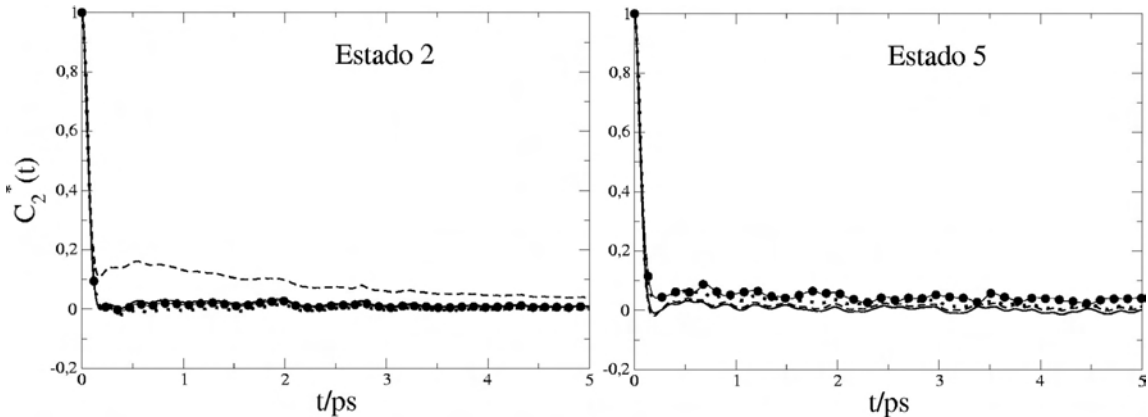


Figura 19: Como a Figura 18 mas para as funções de dois corpos.

Observe que a função para  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$  comporta-se como previsto (função permanece correlacionada mesmo a  $t=5$  ps). Para variações no comprimento de ligação podemos ver que as funções sofrem rápida decorrelação e já encontram-se completamente decaídas a  $t<0,5$  ps. A densidades altas, as funções de dois corpos comportam-se de forma interessante: as  $C_2(t)$  que correspondem à variações em  $B_e/B=1,05$  decaem mais rapidamente, passam por um mínimo local de amplitude negativa a  $t\approx 0,2$  ps e tornam a crescer até um máximo local em  $t\approx 0,5$  ps e oscilando em torno de zero até 5 ps. A  $C_2(t)$  que corresponde as variações  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$  difere das demais por decair mais lentamente, indicando uma correlação de dois corpos mais forte que para as demais variações de parâmetros. Ela passa por um mínimo local a  $t\approx 0,2$  ps e mantém-se com valores positivos de amplitude mesmo a  $t=5$  ps. Como regra geral, pode-se dizer que aumentos no comprimento de ligação causam aumento nas correlações de dois e três corpos, produzindo uma dinâmica um tanto mais lenta.

A Figura 20 mostra as  $C(t)$  para o modelo  $LB\sigma$  e a Figura 21 as  $C_2(t)$ . Podemos observar imediatamente que, a densidades baixas, a SD coletiva é praticamente independente das variações nos parâmetros de comprimento de ligação e tamanho dos átomos da molécula de soluto ( $\sigma$ ), visto que pode-se observar uma coincidência quase perfeita entre as funções coletivas. Em relação aos dois modelos anteriores de excitação, o modelo  $LB\sigma$  apresenta um regime de decaimento sub-picossegundo um pouco mais lento, pode-se

observar que o mínimo local está ligeiramente deslocado para a direita ( $t \approx 0,3$  ps).

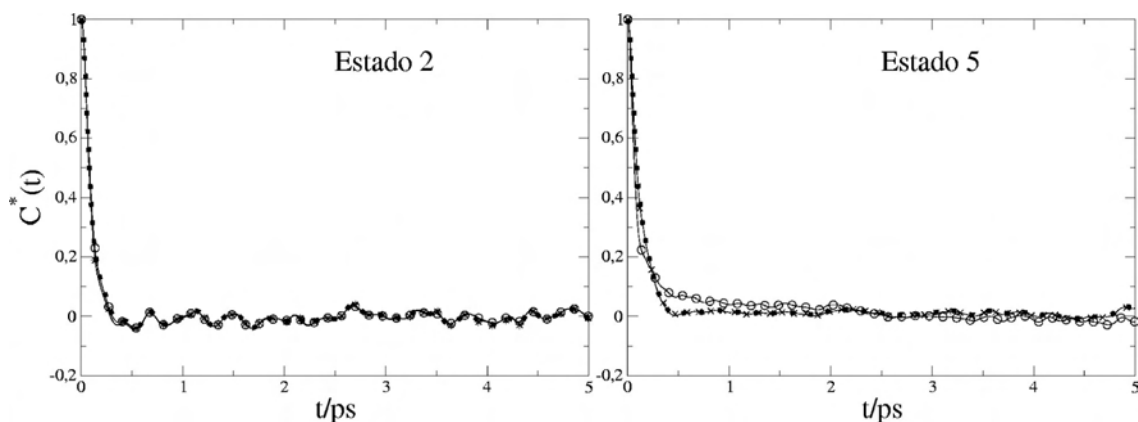


Figura 20: TCFs coletivas para o modelo  $LB\sigma$  normalizadas em relação às suas amplitudes ao tempo zero. À linha cheia corresponde o modelo onde  $B_e/B=1,05$ ,  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; a linha cheia com  $(\circ)$  refere-se às variações  $B_e/B=1,05$ ,  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ; para variações iguais a  $B_e/B=1,1$ ,  $\sigma_e/\sigma=1,05$  usamos  $(\times)$  e para o modelo  $B_e/B=1,1$ ,  $\sigma_e/\sigma=1,1$  usamos uma linha pontilhada.

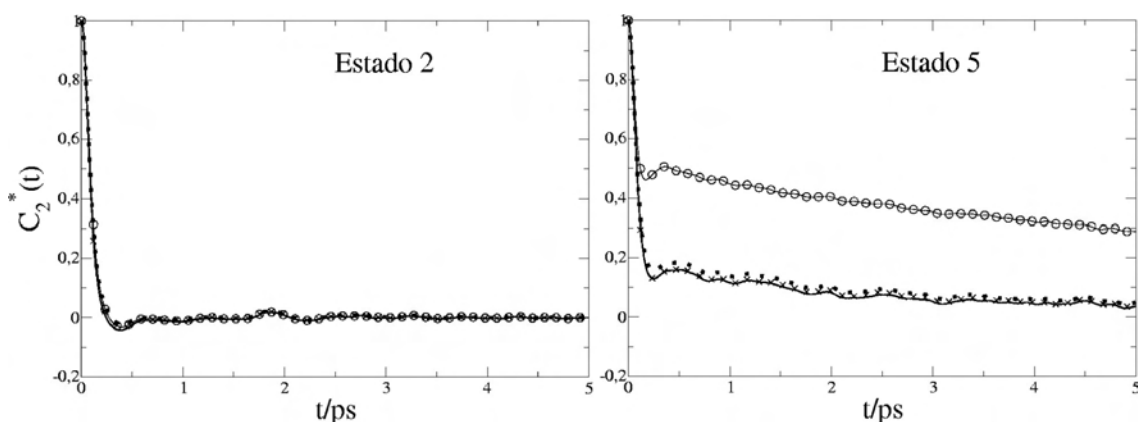


Figura 21: Como a Figura 20 mas para as funções de dois corpos.

Como o aumento em  $\sigma$  deve causar uma diminuição sensível na distância média soluto-solvente e, aliado a um aumento no comprimento de ligação, é de se esperar que haja predominância nas correlações dinâmicas de dois corpos e que, desde o momento em que o soluto deixa a situação de equilíbrio, ocorra um aumento bastante pronunciado nas forças repulsivas soluto-solvente.

De acordo com a Figura 21, o comportamento dinâmico das  $C_2(t)$  também é praticamente indistinguível. A forma e o comportamento de decaimento das funções coletivas assemelha-se com o das funções de dois corpos. Assim, pode-se dizer que a densidades baixas haja uma forte predominância das correlações binárias.

Com o aumento da densidade é possível fazer uma diferenciação entre as funções correspondentes aos diversos valores de parâmetros moleculares do soluto. Discutiremos apenas o comportamento das  $C(t)$  para  $B_e/B=1,05$ ;  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$  e  $B_e/B=1,05$ ;  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ .

A primeira função coletiva (representada pela linha cheia no painel direito da Figura 20) inicialmente mais lento até  $t \approx 0,25$  ps, mas depois esse comportamento é invertido, a partir desse ponto a função referente ao segundo modelo (a linha cheia com  $\circ$ ) passa a decair mais lentamente e mantém-se correlacionada até algo em torno de  $t = 2,5$  ps. A primeira função passa por um mínimo local em torno de  $t = 0,5$  ps. A fim de construir uma imagem física da SD, podemos especular que uma variação maior no parâmetro  $\sigma$  do soluto provoca um aumento nas interações de dois e três corpos fazendo com que as correlações parciais decaiam mais lentamente e produzindo funções coletivas com decaimento rápido. Esta especulação está de acordo com os valores das razões  $-C_2(0)/C_3(0)$  da Tabela VII. Observando-se a Figura 21, vemos que a  $C_2(t)$  que corresponde a uma variação maior em  $\sigma$  (10%) é fortemente correlacionada e permanece com uma amplitude bastante elevada mesmo a 5 ps (algo em torno de 35% da amplitude inicial), confirmando nossa especulação de que um aumento no volume dos átomos de nitrogênio do soluto causam um aumento nas correlações de dois e três corpos. Mais adiante, veremos exemplos de cancelamento perfeito entre funções de dois e três corpos para os modelos de excitação estudados até agora.

Pouco pode ser dito das funções coletivas (Figura 22) e de dois corpos (Figura 23) para o modelo  $LB\epsilon\sigma$  a não ser que elas são praticamente iguais às funções para o modelo  $LB\sigma$ . A variações em  $\sigma$  correspondendo a 5% as funções do modelo  $LB\epsilon\sigma$  comportam-se de maneira muito similar às funções do modelo  $LB\sigma$  com  $B_e/B = 1,05$ - $\sigma_e/\sigma = 1,05$  e, para variações correspondendo a 10% em  $\sigma$  elas comportam-se como as funções para o modelo  $LB\sigma$  com  $B_e/B = 1,1$ - $\sigma_e/\sigma = 1,1$ .

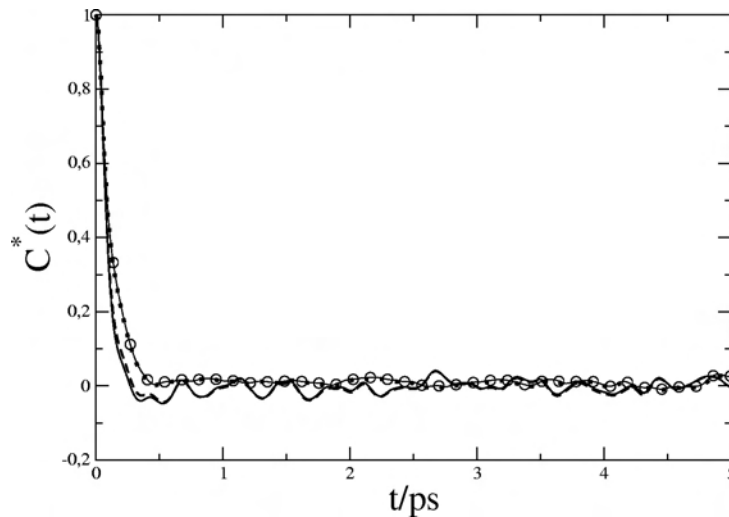


Figura 22: TCFs coletivas para o modelo  $LB\epsilon\sigma$ . A função correspondente à variação de 1,05 em  $B_e/B$ ,  $\epsilon_e/\epsilon$  e  $\sigma_e/\sigma$  está representada por — e a que corresponde a uma variação de 1,1 nos parâmetros  $B_e/B$ ,  $\epsilon_e/\epsilon$  e  $\sigma_e/\sigma$  é representada por - - -. Ambas funções correspondem ao estado 2 da Tabela II. As funções representadas pela linha pontilhada e pela linha cheia com  $\circ$  referem-se às mesmas variações de parâmetros, mas para o estado 5.

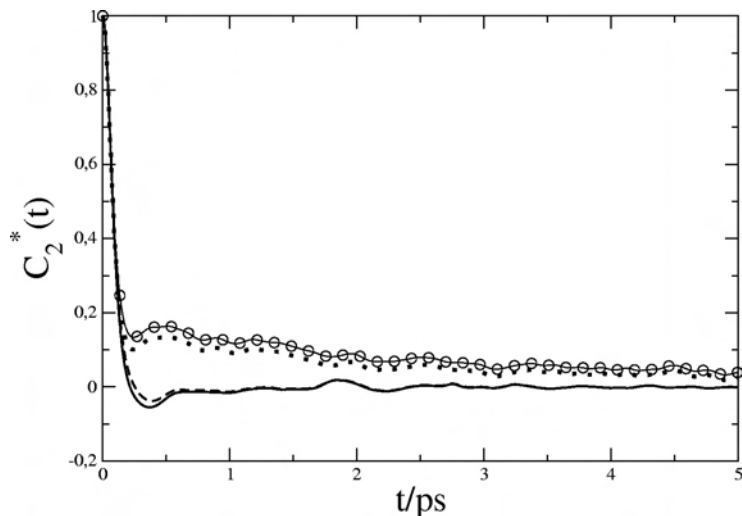


Figura 23: Como a Figura 22 mas para as funções de dois corpos.

### 5.3.2.1 Efeito de cancelamento Dinâmica de Solvatação

Agora, vamos analisar as funções coletivas e suas componentes de dois e três corpos a fim de observar o efeito de cancelamento entre elas e corroborar as especulações feitas a partir dos dados de equilíbrio das Tabelas VII e VIII. Primeiramente, observando-se a Figura 24 pode-se dizer que a baixas densidades o comportamento coletivo da SD para o modelo  $L\epsilon$  pode ser aproximado pela TCF de dois corpos e, com o aumento da densidade a  $C_3(t)$  cancela-se parcialmente com a  $C_2(t)$  a tempos curtos.

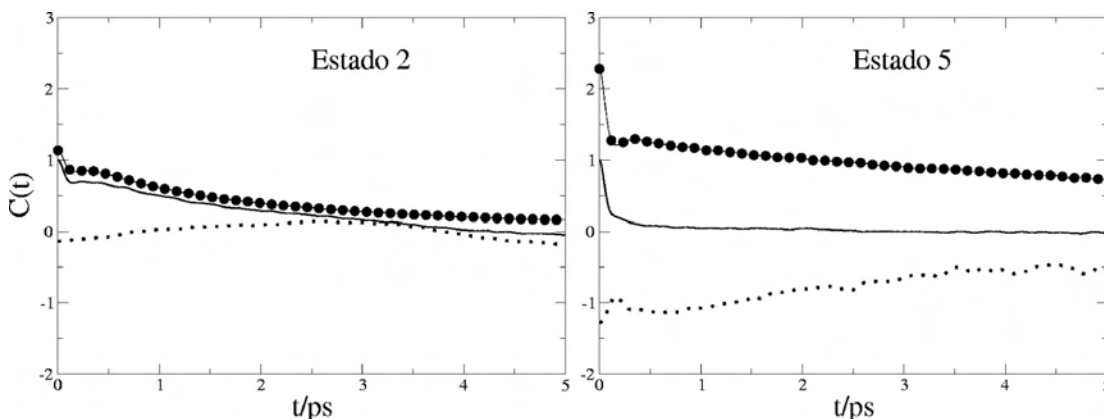


Figura 24: Decomposição da TCF da SD coletiva  $C(t)$  (linha cheia) em suas componentes de dois corpos  $C_2(t)$  (-●-) e de três corpos  $C_3(t)$  (···) para o modelo  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ). O painel esquerdo mostra as funções para o estado 2 da Tabela II e o painel direito as funções do estado 5. As funções estão normalizadas em relação à amplitude inicial da função coletiva.

Conclui-se que, para este modelo, no período inicial de solvatação o comportamento coletivo é predominantemente binário e, com o prosseguimento da SD passam a competir os processos binários e ternários produzindo um cancelamento perfeito que se reflete na baixa amplitude da  $C(t)$ .

A densidades altas, as correlações de dois e três corpos têm suas amplitudes de equilíbrio aumentadas e observa-se cancelamento parcial ao tempo zero, a tempos longos as TCFs permanecem fortemente correlacionadas e pode-se observar um cancelamento total entre as TCFs parciais que justifica o rápido decaimento na TCF coletiva  $C(t)$ .

A Figura 25 mostra as funções normalizadas para o modelo LB. Para o estado 2, a função coletiva é essencialmente binária, visto que que praticamente não se podem observar correlações de três corpos.

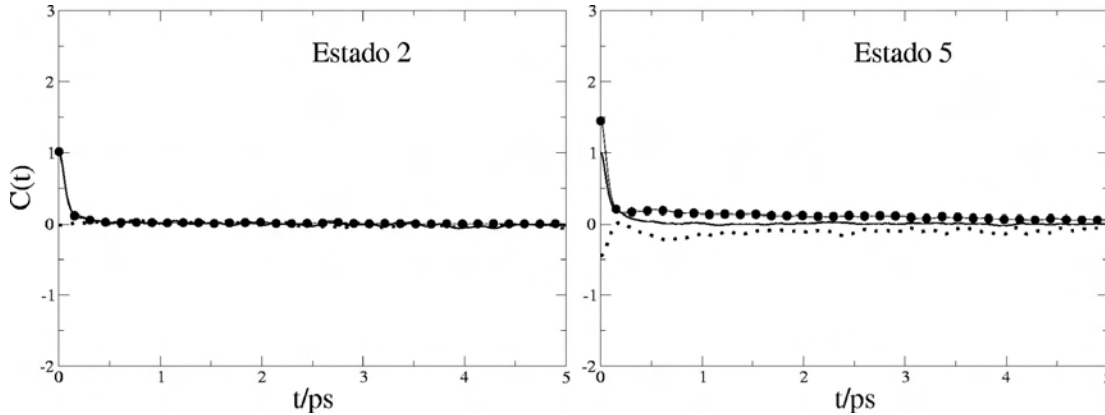


Figura 25: Como a Figura 24 mas para o modelo LB com  $B_e/B=1,05$ .

Com o aumento da densidade ocorre um aumento pronunciado nas correlações de equilíbrio de dois e três corpos, com uma predominância das correlações binárias. A função de três corpos  $C_3(t)$  exibe um máximo positivo local a  $t=0,19$  ps e volta novamente a decair oscilando em torno da amplitude zero no restante da escala temporal de 5 ps. A  $C(t)$  para ambas as densidades descorrelaciona-se rapidamente devido ao efeito de cancelamento entre as funções de dois  $C_2(t)$  e três corpos  $C_3(t)$ . As amplitudes envolvidas neste segundo modelo são de menor amplitude que as envolvidas no modelo  $L\epsilon$  e não é possível observar um efeito de cancelamento tão pronunciado a densidades altas, visto que as correlações de três corpos são de pequena magnitude.

O terceiro modelo,  $LB\epsilon$ , é uma combinação dos dois modelos anteriores e exibe TCFs com um comportamento similar ao do modelo LB (Figura 26).

Vemos que, a uma densidade baixa, a  $C(t)$  é praticamente igual à  $C_2(t)$  e, mesmo com o aumento da densidade, ocorre apenas uma ligeira diferenciação entre as TCFs parciais e, mesmo assim, somente na fase inicial do processo de decaimento das TCFs. As amplitudes das funções parciais a tempos longos são consideravelmente menores que as observadas para o modelo LB, que por sua vez exibe amplitudes menores em relação ao modelo  $L\epsilon$ . É interessante observar que na escala de tempo sub-picossegundo, a função de três corpos passa por um máximo local positivo a  $t=0,17$  ps que cancela-se com o mínimo local negativo da função de dois corpos a  $t=0,2$  ps produzindo uma função coletiva com amplitude intermediária a ambas mas com caráter de dois corpos.

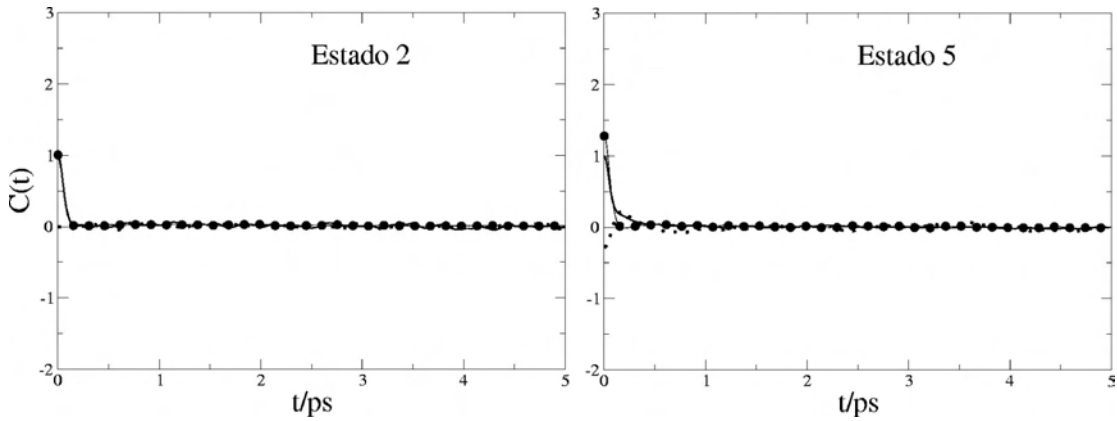


Figura 26: Como a Figura 24 mas para o modelo  $LB\epsilon$  com  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ .

Com variações maiores em ambos os parâmetros, praticamente não se observam alterações significativas no comportamento das TCFs para o modelo  $LB\epsilon$  (Figura 27) no estado 2.

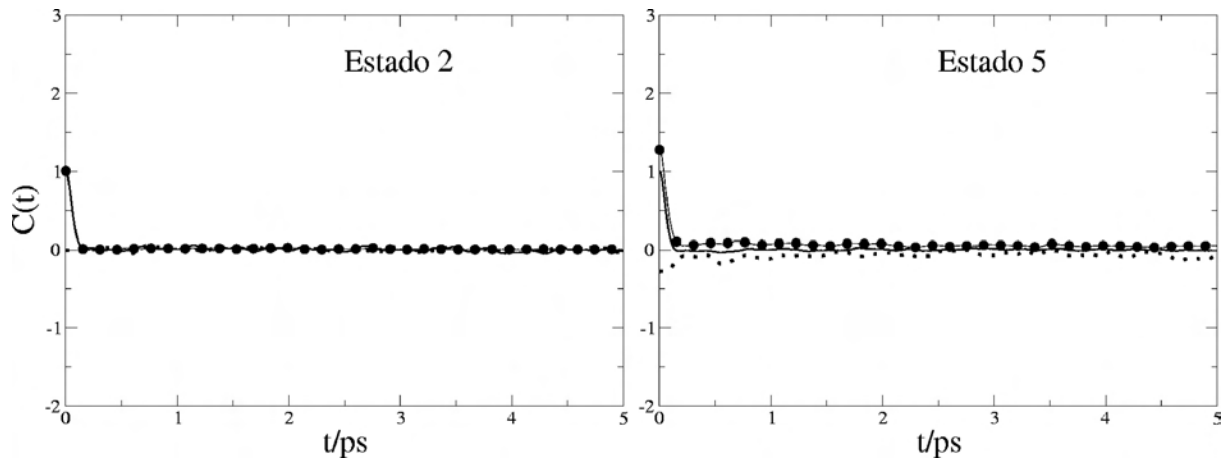


Figura 27: Como a Figura 24 mas para o modelo  $LB\epsilon$  com  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ .

Com o aumento da densidade, observa-se que as correlações binárias não atingem valores negativos na escala temporal sub-picossegundo e, as correlações ternárias atingem um visível máximo local a  $t=0,33$  ps e não decaindo completamente até em torno de 2 ps da escala temporal. O comportamento das TCFs parciais observado a densidades baixas para este modelo apenas reforça as conclusões a que chegamos através da análise de equilíbrio, constante da Tabela VII, de que este modelo é o mais influenciado por correlações binárias a densidades baixas.

As funções representadas na Figura 28 representam as TCFs para o modelo  $LB\sigma$ . Vamos que a densidades baixas, não há muita diferença em relação ao modelo  $LB\epsilon$  a não ser uma presença maior de correlações de três corpos na escala temporal sub-picossegundo. Isto, no entanto, não muda o fato de que, para uma densidade baixa, a SD seja dominada por interações binárias soluto-solvente. Como já constatado na Tabela VII, com o aumento da densidade ocorre um considerável aumento nas correlações de três corpos, fato

este que é plenamente visível no painel direito da Figura 28. Observa-se que a  $C_2(t)$  passa por um mínimo local a  $t=0,25$  ps enquanto que a  $C_3(t)$  exibe um máximo local a  $t=0,18$  ps, sendo que as duas funções apresentam amplitudes consideravelmente maiores que as envolvidas na SD do estado 2. Também é de se ressaltar o fato de que as TCFs parciais são correlacionadas o bastante para apresentar amplitudes não-nulas mesmo a  $t=5$  ps. Isso indica uma equivalência nos processos de relaxação de dois e três corpos a tempos grandes. Geralmente, costuma-se atribuir um comportamento exponencial a este tipo de decaimento. No final desta seção, apresentaremos dados que corroboram esta observação.

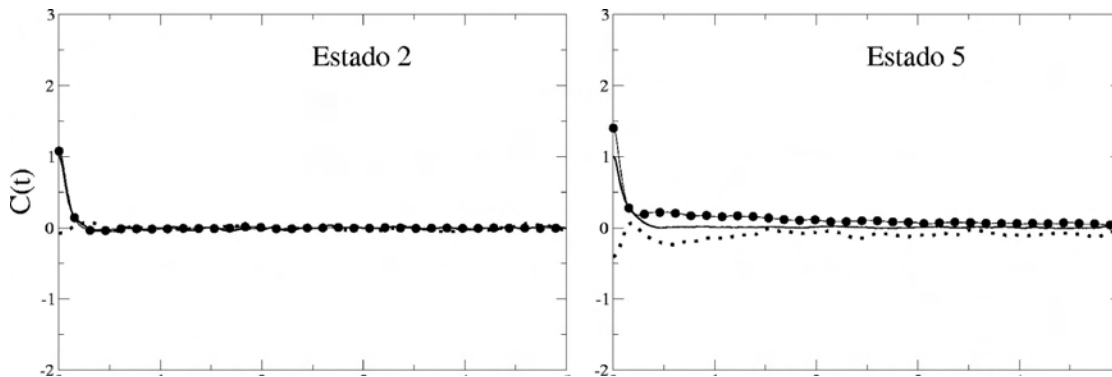


Figura 28: Como a Figura 24 mas para o modelo  $LB\sigma$  com  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ .

Efetuada-se uma variação maior no parâmetro  $\sigma$  do soluto, pode-se observar uma mudança drástica na SD deste modelo para densidades elevadas. A Figura 29 exibe funções parciais fortemente correlacionadas a 5 ps e as amplitudes envolvidas são suficientemente elevadas para nos fazer concluir que o parâmetro  $\sigma$  exerce uma forte influência na SD e no regime de relaxação da ES. Apesar de tudo, ainda aqui há forte influência dos processos de relaxação binários.

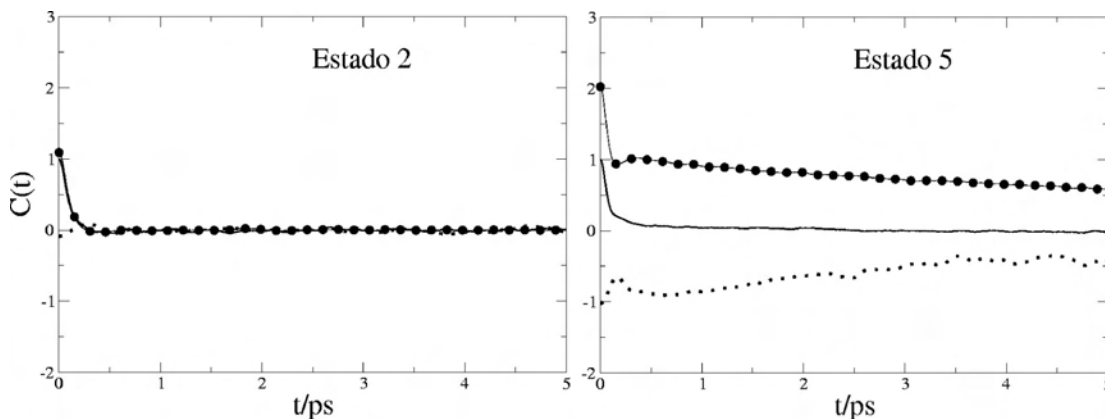


Figura 29: Como a Figura 24 mas para o modelo  $LB\sigma$  com  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ .

Finalmente, observando-se as Figuras 30 e 31 pode-se concluir que a SD do modelo  $LB\epsilon\sigma$  é, essencialmente, a SD do modelo  $LB\sigma$ . Sendo que o parâmetro  $\epsilon$  não influencia consideravelmente a dinâmica.



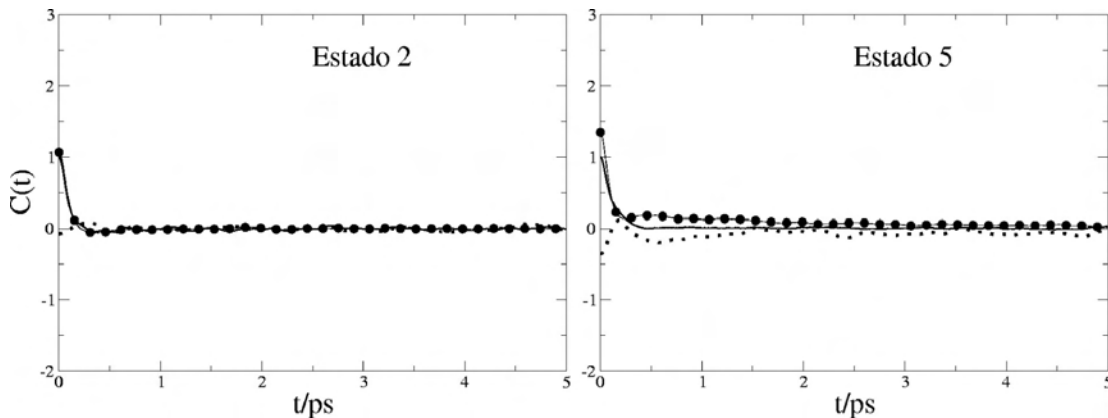


Figura 30: Como a Figura 24 mas para o modelo  $LB\epsilon\sigma$  com  $B_e/B=1,05$ ;  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ .

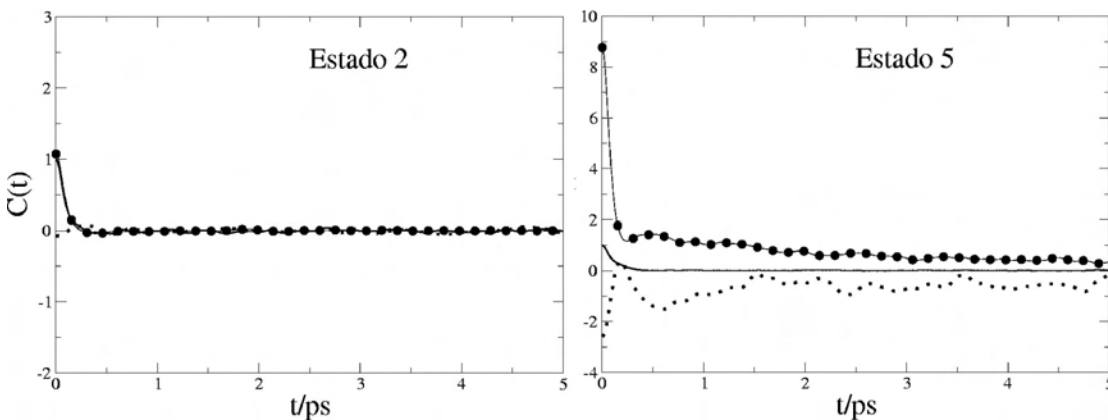


Figura 31: Como a Figura 24 mas para o modelo  $LB\epsilon\sigma$  com  $B_e/B=1,1$ ;  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ .

### 5.3.2.2 Tempos de Correlação

A Tabela IX mostra tempos de decaimento exponencial para funções totais de dois corpos para os diferentes modelos de excitação do soluto. Devido a problemas estatísticos, não foi possível obter ajustes confiáveis para as funções de três corpos. Desta maneira nossa análise fica um tanto quanto incompleta. Inicialmente, vemos que a tendência de comportamento é o aumento do tempo de correlação dos processos binários de relaxação com o aumento da densidade. Isto indica que, como já observado para os sistemas de argônio puro, deve haver um aumento concomitante no tempo de correlação das funções de três corpos. A densidades baixas vemos que os tempos de correlação para qualquer modelo de solvatação são sempre inferiores aos tempos de correlação a densidades altas. Isto mostra que o aumento da densidade provoca aumento nas correlações binárias e ternárias, produzindo funções de dois e três corpos que decaem mais lentamente.

Os modelos que envolvem alterações no parâmetro  $\sigma$  apresentam tempos de correlação extremamente curtos, este comportamento é observado nos modelos  $LB\epsilon\sigma$ , indicando que o parâmetro  $\epsilon$  nestes casos não influi significativamente na SD. Este fato confirma a

análise de equilíbrio feita anteriormente. Os modelos  $LB_\epsilon$  apresentam valores de tempo de correlação mais elevados que os outros modelos a qualquer uma das densidades estudadas, mostrando que a polarizabilidade  $\epsilon$  influi significativamente na dinâmica de relaxação.

$B_e/B$	$\sigma_e/\sigma$	$\epsilon_e/\epsilon$	$\tau_2$	
			Estado 2	Estado 5
1	1	1,05	2,8	8,9
1,10	1	1	2,4	4,5
1,05	1	1,05	3,2	0,8
1,05	1	1,10	2,9	4,7
1,10	1	1,05	2,6	2,8
1,10	1	1,10	3,2	7,7
1,05	1,05	1	0,2	3,1
1,05	1,10	1	0,3	9,2
1,10	1,05	1	0,3	3,4
1,10	1,10	1	0,4	3,5
1,05	1,05	1,05	0,2	2,7
1,10	1,10	1,10	0,2	3,2

Tabela IX: Tempos de decaimento exponencial (em ps) para funções totais de dois corpos ( $\tau_2$ ) nos estados termodinâmicos 2 (próximo ao ponto crítico) e 5 da Tabela II.

*O*

### 5.3.3 Forças atrativas e repulsivas na Dinâmica de Solvatação de sistemas nitrogênio-argônio

Começamos a discutir a SD repulsiva/atrativa pelo modelo  $L\epsilon$ . Como vimos na Tabela VII a parte estática da solvatação a densidades baixas é sempre dominada por correlações de dois corpos. Procederemos a uma breve discussão acerca das TCFs da ES repulsiva/atrativa.

#### 5.3.3.1 Funções de Correlação Temporal repulsivas, atrativas e cruzadas

Na SD também há predominância das correlações de dois corpos, como podemos observar nas Figuras 32, 33 e 34 para o estado 2 da Tabela II. Em todos os casos as TCFs coletivas repulsivas, atrativas e cruzadas apresentam comportamento dinâmico muito similar às respectivas funções de dois corpos e as amplitudes envolvidas nos processos binários são de maior monta que as das funções de três corpos.

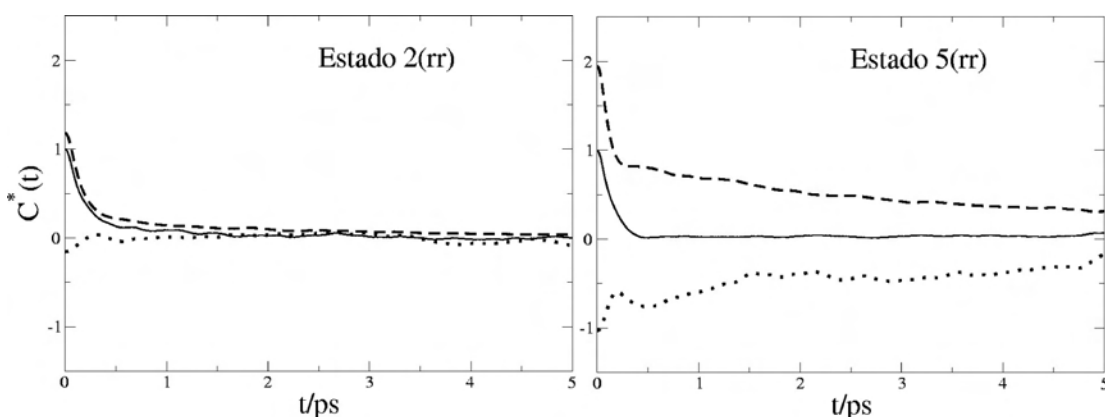


Figura 32: Funções repulsivas coletivas  $C_{rr}(t)$  (—), de dois corpos  $C_{2rr}(t)$  (- - -) e de três corpos  $C_{3rr}(t)$  ( $\cdot\cdot\cdot$ ) para o modelo  $L\epsilon$ . O Painel da esquerda mostra as funções para o estado 2 e o painel da esquerda as funções para o estado 5. As funções estão normalizadas em relação à  $C_{rr}(0)$ .

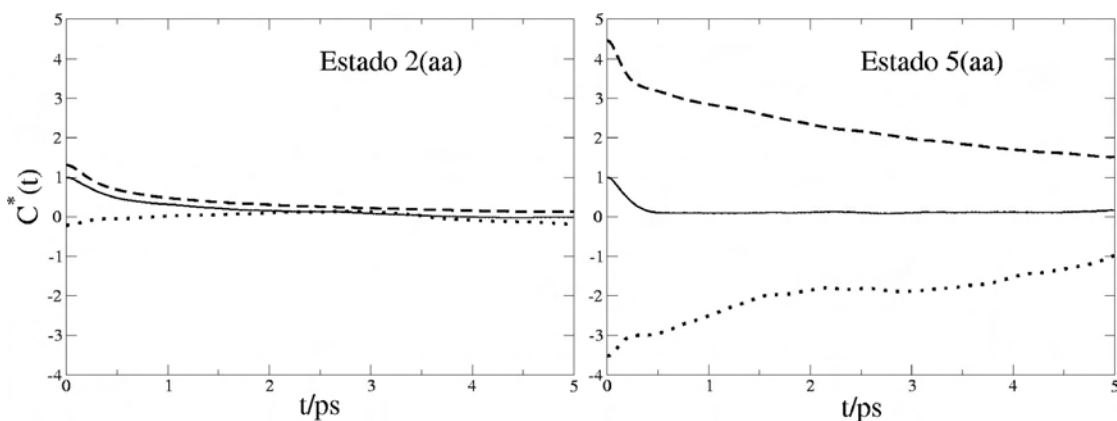


Figura 33: Como a Figura 32 mas para as funções atrativas.

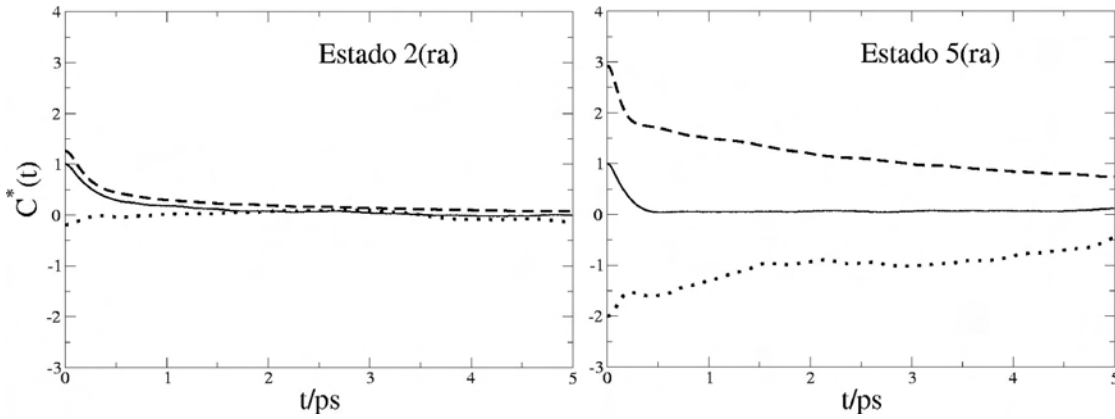


Figura 34: Como a Figura 32 mas para as funções cruzadas.

Como seria de se esperar, assim como no equilíbrio, com o aumento da densidade as correlações de três corpos sofrem um aumento considerável e comparável ao das funções de dois corpos. Esse aumento é suficiente para diminuir as razões  $-C_2(0)/C_3(0)$  e aproximá-las da unidade. Dinamicamente falando, pode-se observar facilmente que esse efeito de cancelamento não é completo porque as interações binárias são ligeiramente mais fortes que as ternárias. Quanto ao efeito do aumento da densidade, podemos ainda dizer que para este modelo ocorre um aumento no tempo de correlação das TCFs parciais de dois e três corpos, fato esse que está refletido nas TCFs fortemente correlacionadas a tempos longos.

Como esperado, as TCFs atrativas apresentam maiores amplitudes relativas, mostrando que essas forças de longo alcance são as responsáveis pelos tempos longos de correlação nas funções totais de dois e três corpos a densidades altas. Para melhor entender esta afirmação, lembre-se que uma função total (seja ela coletiva, de dois ou três corpos) é obtida pela soma de suas respectivas funções parciais repulsiva, atrativa e cruzada. Como as forças atrativas fornecem funções mais fortemente correlacionadas e essas forças influenciam diretamente o comportamento das funções cruzadas (repulsivas-atrativas), a função total resultante deve à essas funções boa parte do seu comportamento dinâmico.

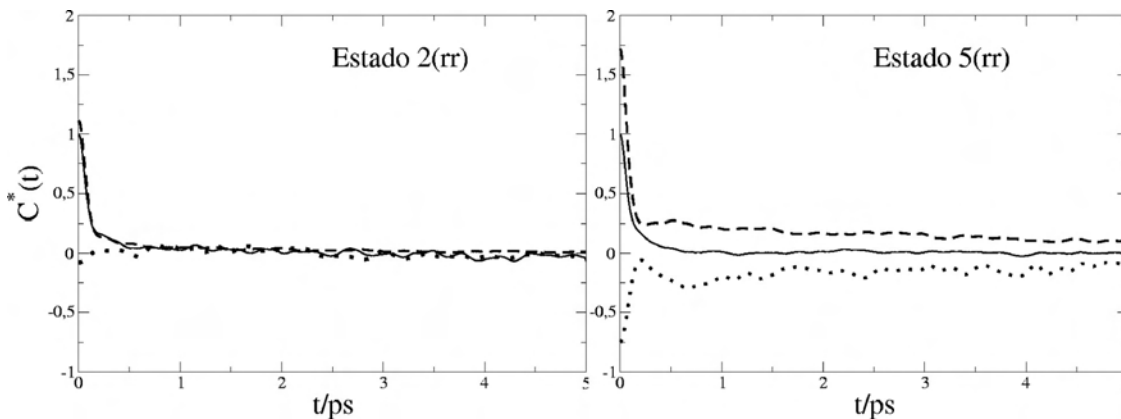


Figura 35: Como a Figura 32 mas para as funções repulsivas do modelo LB ( $B_e/B=1,1$ ).

Em relação ao modelo LB pode-se dizer que suas funções parciais comportam-se de maneira um pouco distinta em relação ao modelo anterior. Para este segundo modelo, as funções coletivas repulsivas (Figura 35) podem ser aproximadas por funções de dois corpos, fato que está de acordo com a Tabela VII. Além disso, elas decaem muito mais rapidamente que as respectivas funções do modelo  $L\epsilon$ . Observações similares podem ser feitas para as funções atrativas (Figura 36) e cruzadas (Figura 37). Com o aumento da densidade, observa-se novamente o aumento das correlações de três corpos, como visto na Tabela VII. No caso do modelo LB, este aumento não é tão pronunciado como no do modelo anterior. Para as funções repulsivas, pode-se notar que a tempos curtos a função coletiva ainda pode ser aproximada pela função de dois corpos, com uma participação considerável da função ternária.

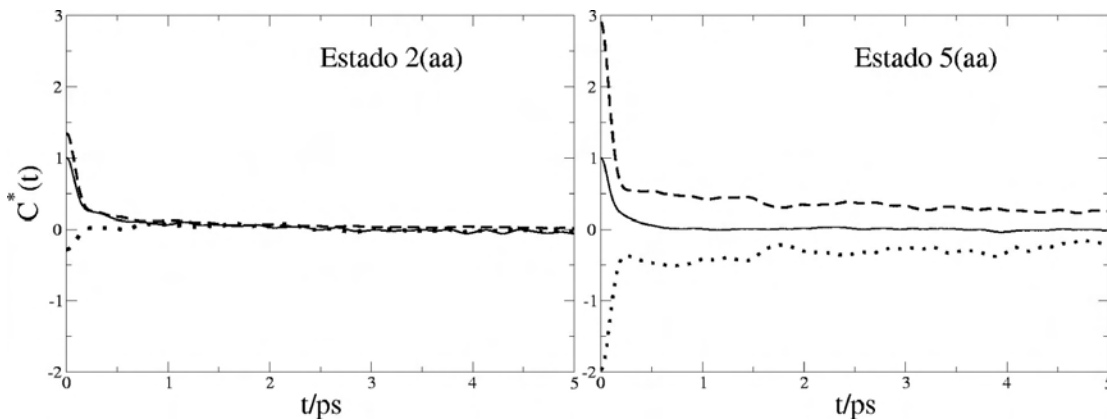


Figura 36: Como a Figura 32 mas para as funções atrativas do modelo LB.

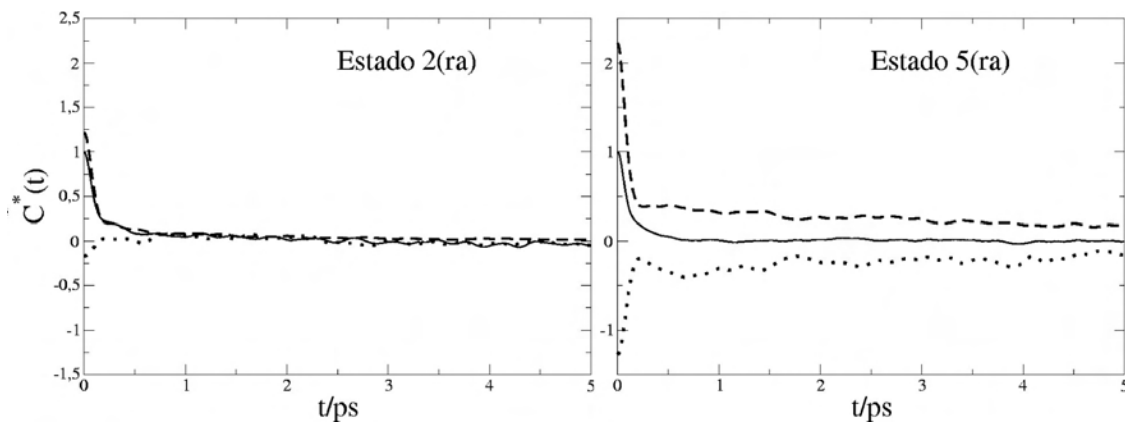


Figura 37: Como a Figura 32 mas para as funções cruzadas do modelo LB.

O efeito de cancelamento a tempos curtos é visível no máximo local da  $C_{3rr}(t)$  e no mínimo local da  $C_{2rr}(t)$ . Porém, mais visível é o cancelamento imperfeito a tempos curto que sofrem as funções atrativas. Tanto para este modelo como para o anterior, vemos que as TCFs parciais de dois e três corpos para o Estado 5 não sofrem decaimento completo a 5ps. Dizemos que é porque os processos de relaxação de dois e três corpos se equivalem.

Mais adiante, tentaremos confirmar este fato por meio de tempos de correlação obtidos por ajustes exponenciais.

Com relação às amplitudes das funções, este modelo produz funções com amplitudes menores que as do modelo  $L\epsilon$ , o que não é de surpreender, haja vista que um aumento no parâmetro  $B$  produz apenas alterações mecânicas nos arredores do soluto excitado, enquanto que o parâmetro de polarizabilidade  $\epsilon$  altera as forças atrativas e repulsivas na vizinhança do soluto.

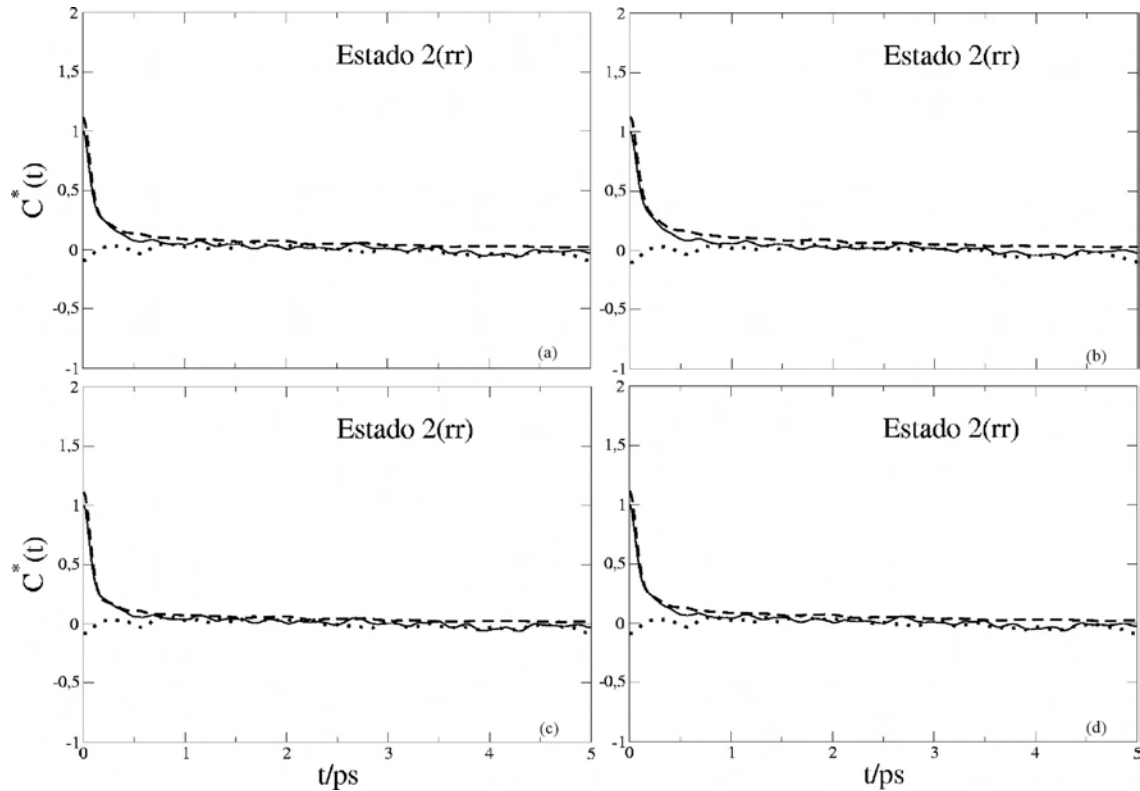


Figura 38: Funções repulsivas para o modelo  $LB\epsilon$  no estado 2. O painel (a) refere-se às funções com  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; o painel (b) à  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ; o painel (c) à  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$  e o painel (d) à  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ . A legenda que descreve as funções coletivas, de dois e três corpos é a mesma usada na Figura 32. O esquema de normalização também.

Para o modelo  $LB\epsilon$  necessitamos de uma análise mais detalhada devido ao fato de termos quatro diferentes combinações de parâmetros moleculares. Na Figura 38 temos as TCFs repulsivas para o estado 2. Nesta densidade baixa, podemos ver claramente que as correlações repulsivas coletivas são essencialmente de dois corpos, um fato que está de acordo com a análise de equilíbrio para este modelo. Na Figura 39 temos as mesmas funções para o estado 5. Pode-se notar que há uma variação de comportamento dinâmico nas TCFs que não podia ser observado para as TCFs do estado 2. Em primeiro lugar, observamos um crescimento nas amplitudes das funções parciais em relação às funções do estado 2. Em segundo lugar, comparando-se os painéis (a) e (b) da Figura 39, onde a excitação do parâmetro  $B$  permanece constante (5%), podemos concluir que variações

maiores na polarizabilidade (parâmetro  $\epsilon$ ) produzem TCFs parciais de dois e três corpos mais fortemente correlacionadas. A SD destes dois modelos tem um caráter de solvatação  $L\epsilon$ . Agora, analisando-se os painéis (c) e (d) da Figura 39, onde a excitação do parâmetro B permanece constante (10%) e a do parâmetro  $\epsilon$  varia, podemos dizer que a solvatação apresenta um caráter de solvatação LB, principalmente no painel (d) que possui as TCFs parciais mais fortemente descorrelacionadas.

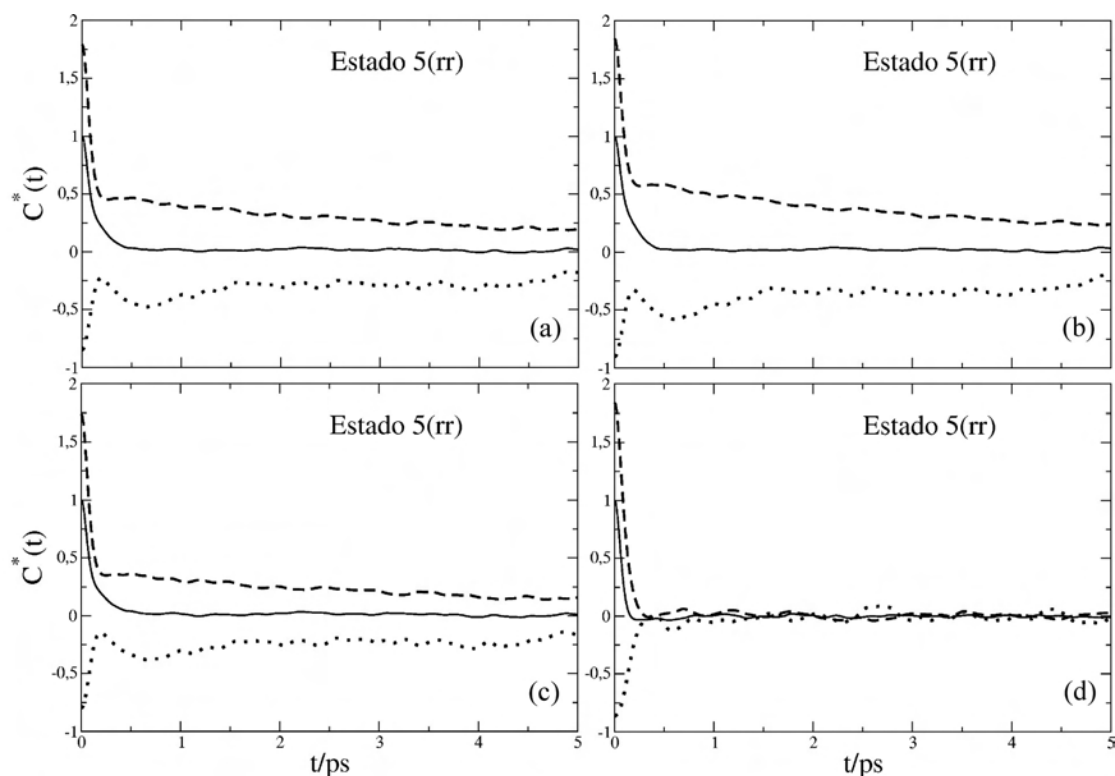


Figura 39: Como a Figura 38 mas para o estado 5 do modelo  $LB\epsilon$ .

Na Figura 40 podemos ver as TCFs parciais atrativas para o modelo  $LB\epsilon$ . Comparando-as às funções repulsivas, vemos claramente que as funções de dois corpos para todos os valores de parâmetros moleculares não decaem completamente a zero na escala temporal de 5 ps.

Além disso, aqui também essas funções ditam o comportamento das funções coletivas atrativas. Com o aumento da densidade (Figura 41) é possível observar, a exemplo das funções repulsivas, variações nos comportamentos das funções parciais de dois e três corpos.

As TCFs atrativas apresentam amplitudes significativamente maiores que as TCFs repulsivas. Por serem força de longo alcance, as forças atrativas produzem TCFs altamente correlacionadas. Mantendo-se a variação de B fixa em 5% e variando-se o aumento em  $\epsilon$  de 5% para 10% vemos que as funções de dois e três corpos passam a decair mais lentamente, enquanto que, ao aumentarmos em 10% o comprimento de ligação do soluto, as funções passam a descorrelacionar mais rapidamente.

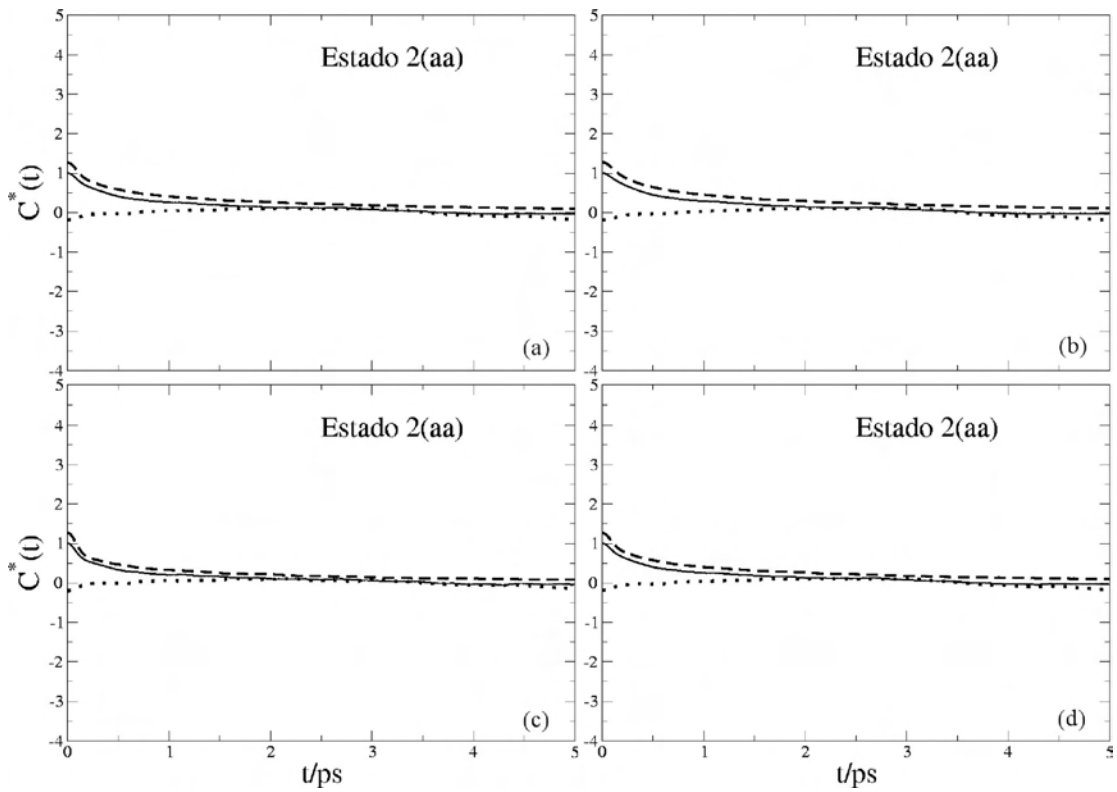


Figura 40: Como a Figura 38 mas para as funções atrativas do estado 2.

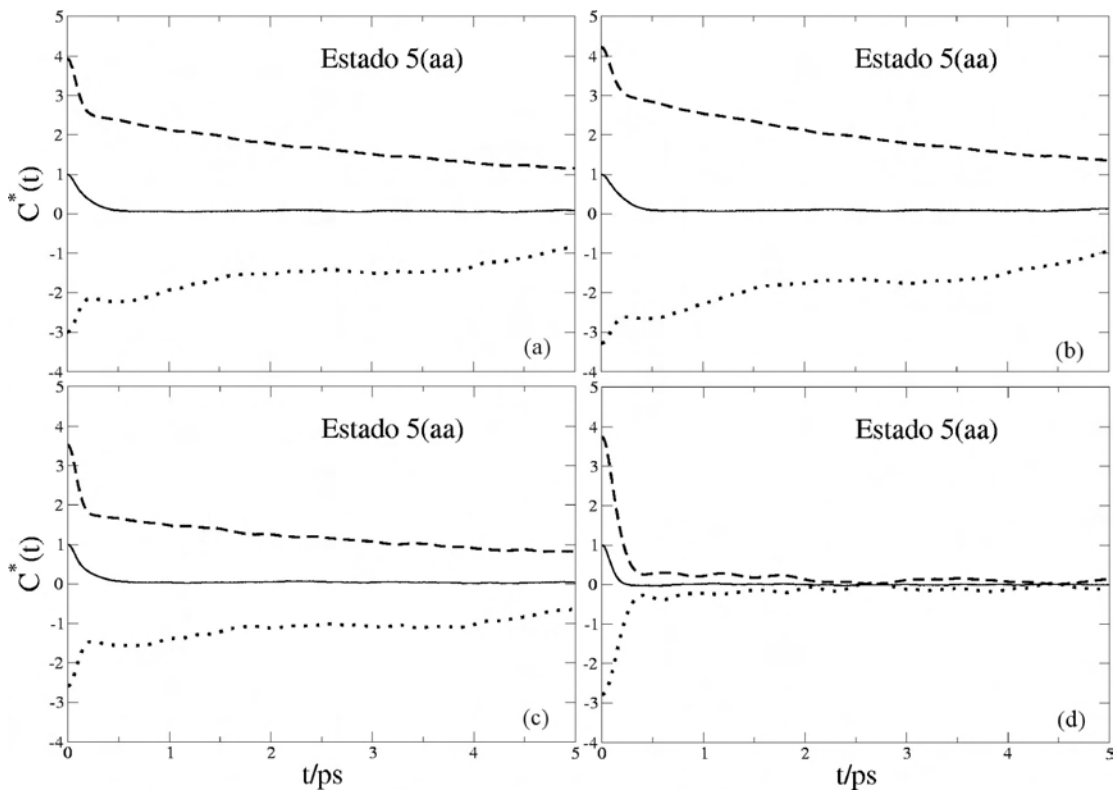


Figura 41: Como a Figura 38 mas para as funções atrativas do estado 5.



De maneira similar às funções repulsivas, aqui também podemos atribuir caráter de modelos de solvatação mais simples à SD do modelo  $LB\epsilon$ . Nos painéis (a),(b) e (c) da Figura 41 podemos atribuir um caráter de solvatação  $L\epsilon$  às funções, enquanto que a função do painel (d) pode ser classificada como do tipo LB.

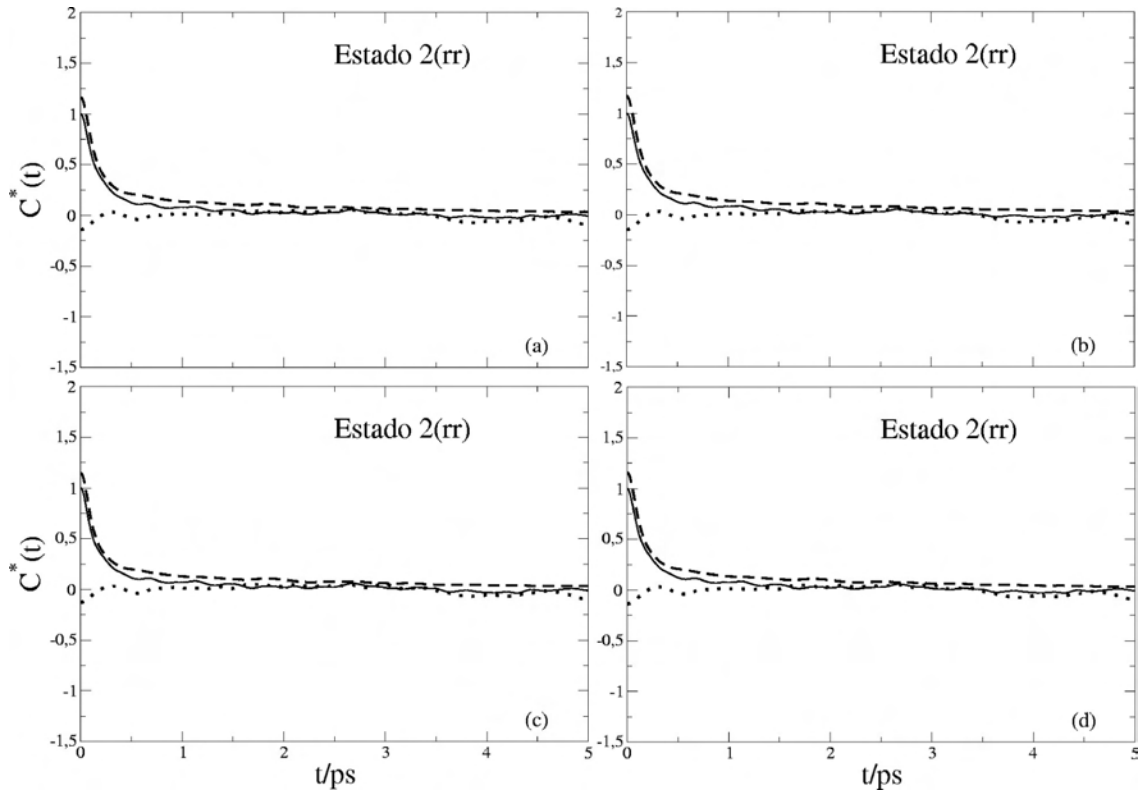


Figura 42: Funções repulsivas para o estado 2 do modelo  $LB\sigma$ . No painel (a) temos  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; no painel (b)  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ; no painel (c)  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$  e no painel (d)  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ . As legendas das funções parciais e coletiva são idênticas às da Figura 38. As funções estão normalizadas em relação a  $C_{rr}(0)$ .

Na Figura 42 temos as funções repulsivas no estado 2 para o modelo  $LB\sigma$ , uma análise comparativa entre estas funções e as funções para o modelo  $LB\epsilon$  mostra que tanto as funções coletivas quanto as funções de dois corpos decaem mais lentamente em relação às funções do modelo  $LB\epsilon$ . Assim, para baixas densidades, o modelo  $LB\sigma$  favorece processos de solvatação com tempos de correlação mais longos (confirmaremos mais tarde por meio de ajustes exponenciais). Pode-se observar também que a tempos curtos as funções de três corpos exibem máximos locais com valores elevados (positivos), mostrando que as correlações ternárias são mais elevadas que nos demais modelos. Este fato confirma os dados e as conclusões a que chegamos através da análise de equilíbrio (Tabela VII) que mostra que os valores das razões  $-C_2(0)/C_3(0)$  são bastante reduzidos em comparação ao, por exemplo, modelo  $LB\epsilon$ .

Com o aumento da densidade, podemos notar uma mudança considerável no comportamento das funções em relação ao modelo  $LB\epsilon$ . Vemos que as funções parciais (Figura

43) não sofrem alterações drásticas no seu comportamento dinâmico quando variamos a magnitude das excitações (parâmetros  $B$  e  $\sigma$ ), coisa que não observamos no modelo  $LB\epsilon$ . Na SD do modelo  $LB\sigma$  não há uma influência direta do parâmetro  $B$  como observou-se anteriormente no modelo  $LB\epsilon$ . O que podemos dizer é que o parâmetro de tamanho  $\sigma$  dos átomos do soluto sobrepuja a influência do parâmetro  $B$ .

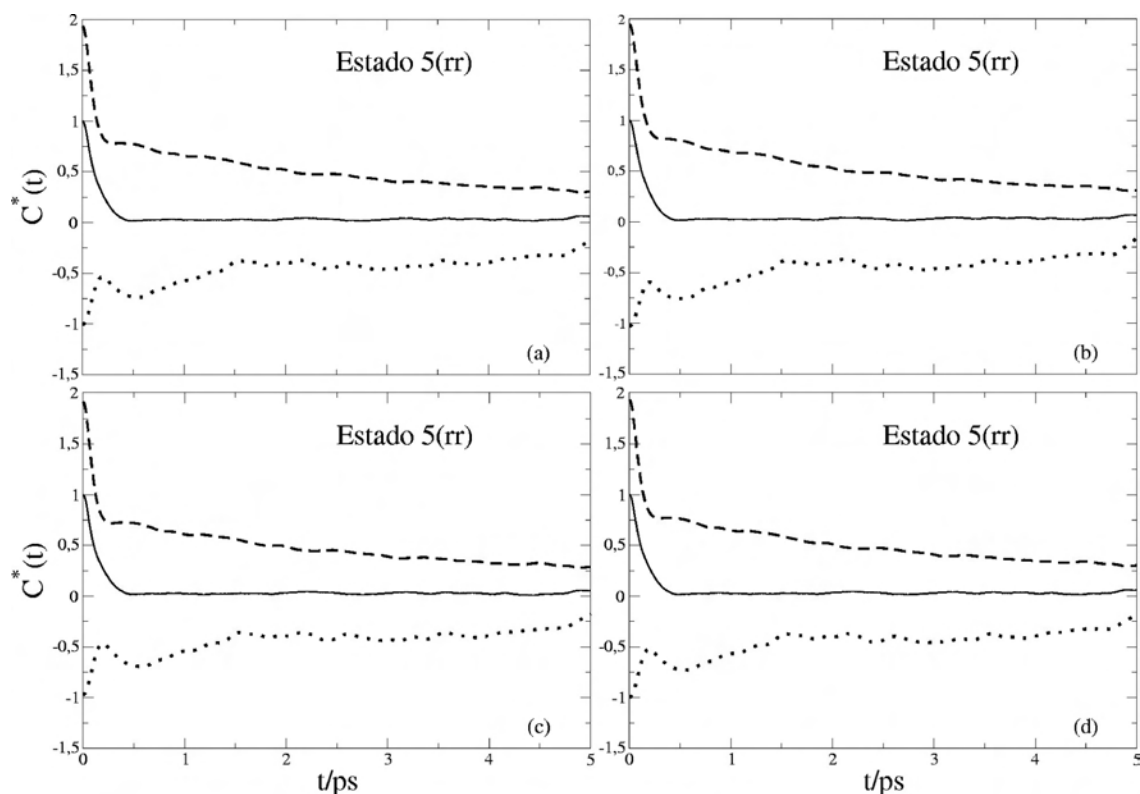


Figura 43: Como a Figura 42 mas para as funções repulsivas do estado 5.

Vemos também nas funções deste modelo que há um aumento considerável nas amplitudes das funções parciais de dois e três corpos. Aqui, as funções de três corpos passam por máximos locais a exemplo das funções de três corpos do estado 2. A diferença é que os máximos das funções do estado 5 têm valores negativos, o que causa um efeito de cancelamento mais eficiente com as funções de dois corpos. Este fato explica e confirma os dados de equilíbrio.

As TCFs atrativas no estado 2 estão representadas na Figura 44. Vemos um comportamento similar ao das funções repulsivas deste modelo e do modelo  $LB\epsilon$ . Esta observação condiz com os dados e observações da análise de equilíbrio que diz que as razões entre amplitudes de dois e três corpos de funções atrativas para os dois modelos possuem valores muito próximos (decaem mais lentamente em relação às repulsivas).

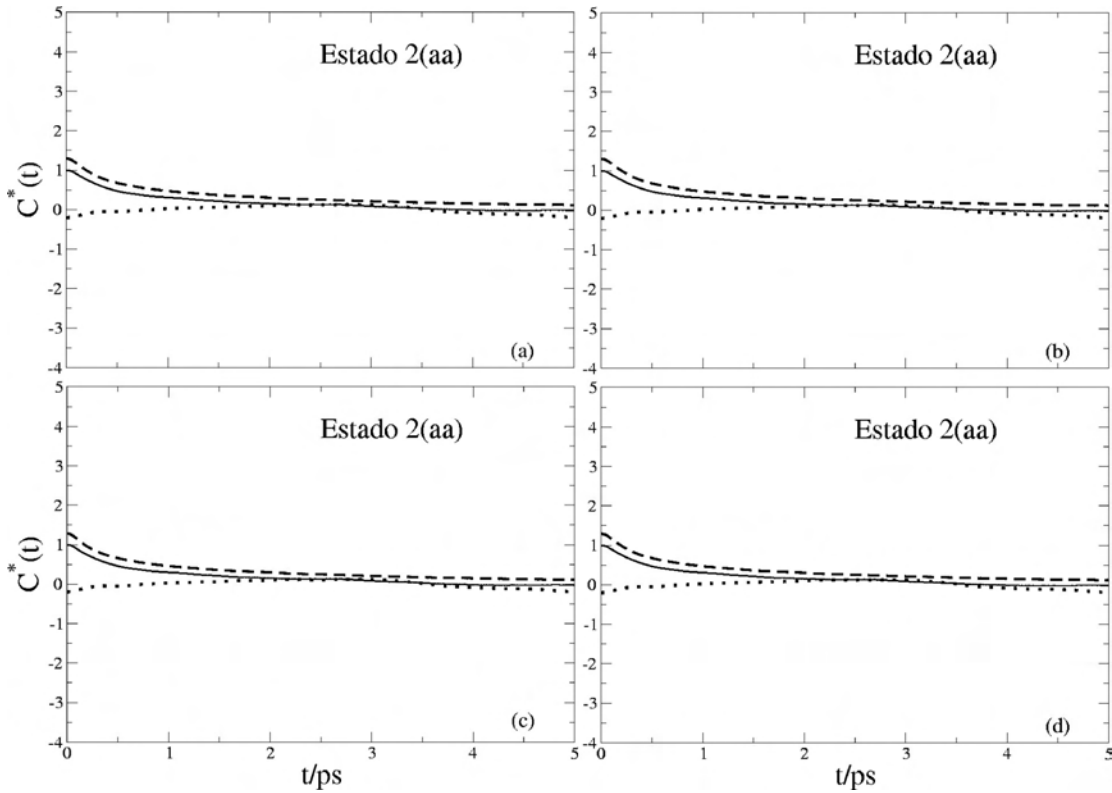


Figura 44: Como a Figura 42 mas para as funções atrativas do estado 2.

Com o aumento da densidade (Figura 45), ocorre um aumento considerável nas funções parciais de dois e três corpos.

Não observamos variações consideráveis nas funções de acordo com os diversos níveis dos parâmetros moleculares. Aqui, podemos ver que as amplitudes das funções de três corpos são bastante próximas às das funções de dois corpos mas com sinal invertido. Resultando em um cancelamento bastante próximo do completo a tempos curtos, confirmando a análise de equilíbrio.

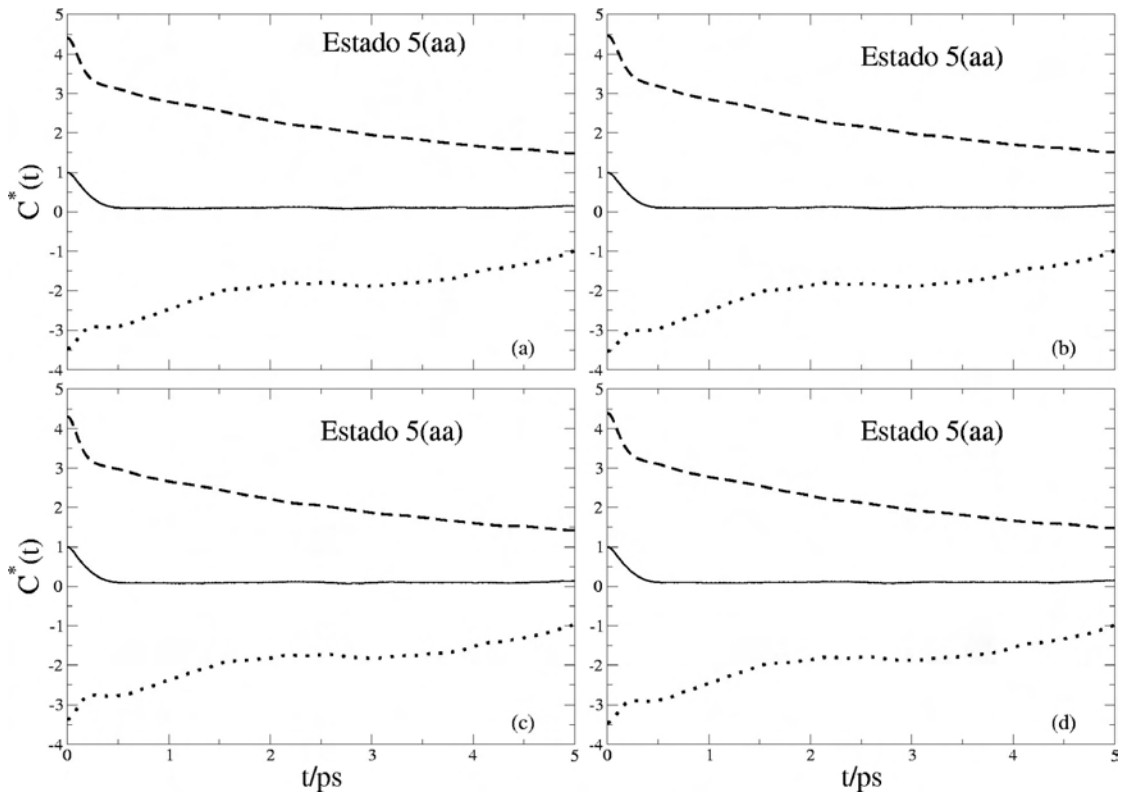


Figura 45: Como a Figura 38 mas para as funções atrativas do estado 5 do modelo  $LB\sigma$ .

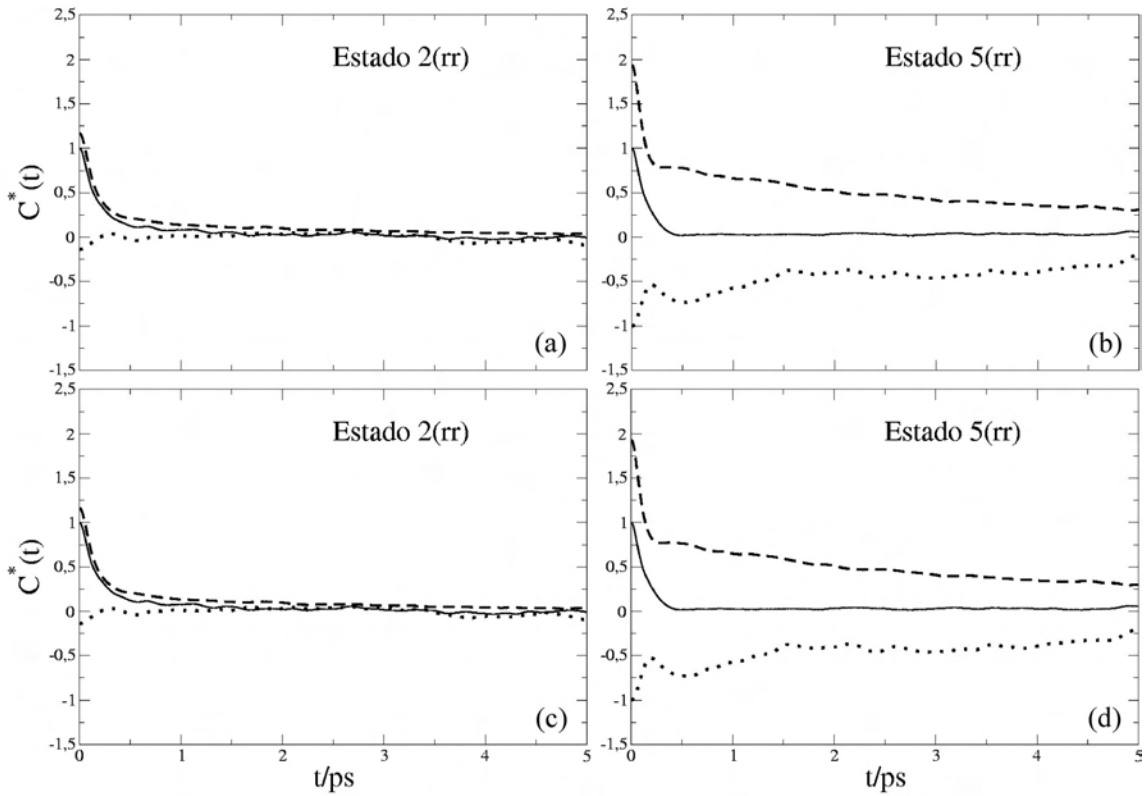


Figura 46: Funções repulsivas para o modelo  $LB\epsilon\sigma$ . Nos painéis (a) e (c) temos as funções correspondentes a  $B_e/B=1,05$ ;  $\epsilon_e/\epsilon_e=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; nos painéis (c) e (e)  $B_e/B=1,1$ ;  $\epsilon_e/\epsilon_e=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ .

Finalmente, o modelo  $LB\epsilon\sigma$  será discutido. Na Figura 46 comparamos o efeito de cancelamento entre funções parciais repulsivas de dois e três corpos acoplado ao efeito da densidade. Vemos que, a baixas densidades (painéis (a) e (c)), o efeito na alteração dos parâmetros moleculares não causa um efeito significativo no comportamento de decaimento das TCFs. Vemos também que estas funções apresentam comportamento bastante similar ao das funções do modelo  $LB\sigma$  com variações comparáveis nos parâmetros moleculares  $B$  e  $\sigma$ . Considerações similares podem ser feitas com relação às funções para densidades elevadas (painéis (b) e (d)). Aqui, vemos que, a exemplo das funções repulsivas para o modelo  $LB\sigma$ , o comportamento dinâmico das TCFs é bastante similar. Pode-se observar os máximos locais nas funções de três corpos que são comumente observados em TCFs da SD e que são comumente associados à passagem do soluto pela gaiola de solvente e marca o início do período de difusão deste pelo seio do líquido. Neste caso, como as TCFs referem-se a uma SD de equilíbrio, não temos realmente um soluto chocando-se com a gaiola de solvente, visto que as trajetórias de ambos são propagadas temporalmente com base em seus parâmetros de estado fundamental. Assim, essa é uma especulação válida, embora não embasada em uma realidade simulacional.

Na Figura 47 fazemos o mesmo tipo de comparação, só que para as funções atrativas. Podemos ver que as funções de três corpos (painéis (a) e (c)) apresentam amplitudes ligeiramente maiores a tempos médios de solvatação que suas correspondentes repulsivas. Vemos também que a tempos curtos a SD coletiva é dominada por interações de dois corpos e, a tempos médios de solvatação, passam a predominar as interações de três corpos. A densidades altas (painéis (b) e (d)) temos funções fortemente correlacionadas e que não decaem completamente mesmo a  $t=5$  ps. Em termos de amplitudes relativas, as TCFs para este modelo não apresentam variação significativa em relação à magnitude da excitação do soluto e comportam-se de maneira muito similar às funções para o modelo  $LB\sigma$ .

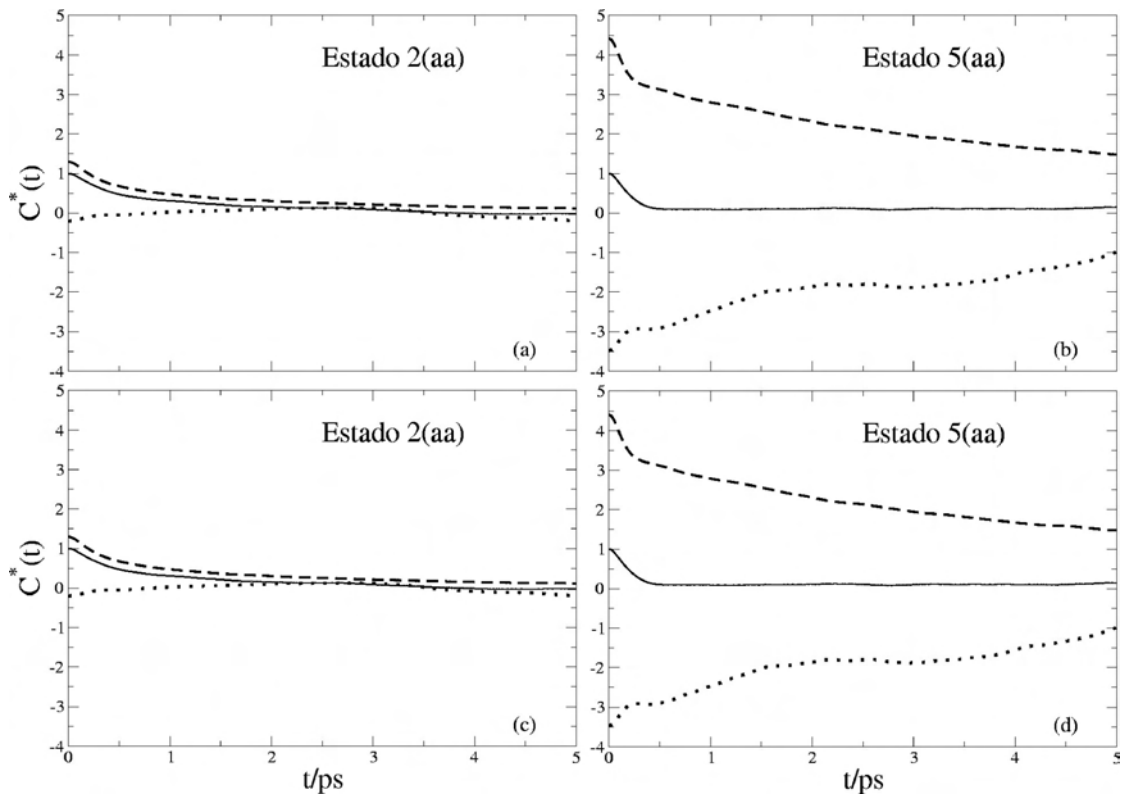


Figura 47: Como a Figura 46 mas para as funções atrativas dos estados 2 e 5 do modelo  $LB\epsilon\sigma$ .

### 5.3.3.2 Tempos de Correlação

A Tabela X exhibe valores de tempos de correlação obtidos por ajustes exponenciais às funções parciais de dois corpos repulsivas, atrativas e cruzadas.

Não nos foi possível obter os tempos de correlação para as TCFs de três corpos pois as mesmas apresentavam flutuações demasiadamente grandes e os ajustes apresentavam erros bastante elevados.

À mesma densidade e diferentes modelos de solvatação vemos que as funções referentes ao mesmo ramo do potencial intermolecular não apresentam grandes variações em seus valores de tempos de correlação. Observamos ainda que o aumento da densidade causa o já citado aumento no tempo de correlação das funções de dois corpos. Concluímos dizendo que embora não haja grandes variações nos tempos de correlação das funções parciais, as pequenas diferenças observadas contribuem para a grande variedade de comportamento que observamos nas funções totais de dois corpos (que são a soma destas funções parciais).

$B_e/B$	$\sigma_e/\sigma$	$\epsilon_e/\epsilon$	$\tau_{2,rr}$		$\tau_{2,aa}$		$\tau_{2,ra}$	
			Estado 2	Estado 5	Estado 2	Estado 5	Estado 2	Estado 5
1	1	1,05	2,8	4,8	2,8	6,0	2,8	5,4
1,10	1	1	2,2	5,0	2,3	5,9	2,2	5,5
1,05	1	1,05	2,5	5,1	2,7	6,2	2,6	5,7
1,05	1	1,10	2,6	5,1	2,7	6,1	2,7	5,6
1,10	1	1,05	2,4	5,1	2,6	6,2	2,5	5,7
1,10	1	1,10	2,5	0,3	2,7	2,2	2,6	0,4
1,05	1,05	1	2,8	4,9	2,8	6,1	2,8	5,5
1,05	1,10	1	2,8	4,8	2,8	6,0	2,8	5,4
1,10	1,05	1	2,7	5,0	2,7	6,1	2,7	5,6
1,10	1,10	1	2,8	4,9	2,8	6,1	2,8	5,5
1,05	1,05	1,05	2,8	4,9	2,8	6,1	2,8	5,5
1,10	1,10	1,10	2,8	4,9	2,8	6,1	2,8	5,5

Tabela X: Tempos de correlação (em ps) para funções de dois corpos repulsivas(rr), atrativas(aa) e cruzadas(ra) nos estados termodinâmicos 2 (próximo ao ponto crítico) e 5 da Tabela II.

*H*

## 5.4 Dinâmica de Solvatação de Funções de Correlação Temporal totais

Agora, como última parte da análise dos resultados da SD de sistemas nitrogênio-argônio, vamos estudar brevemente a dinâmica das TCFs totais coletivas, de dois e de três corpos e como seu comportamento dinâmico é afetado pelo cancelamento entre suas funções parciais repulsivas, atrativas e cruzadas. Na Figura 48 podemos comparar o efeito de cancelamento entre funções coletivas para o modelo  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ).

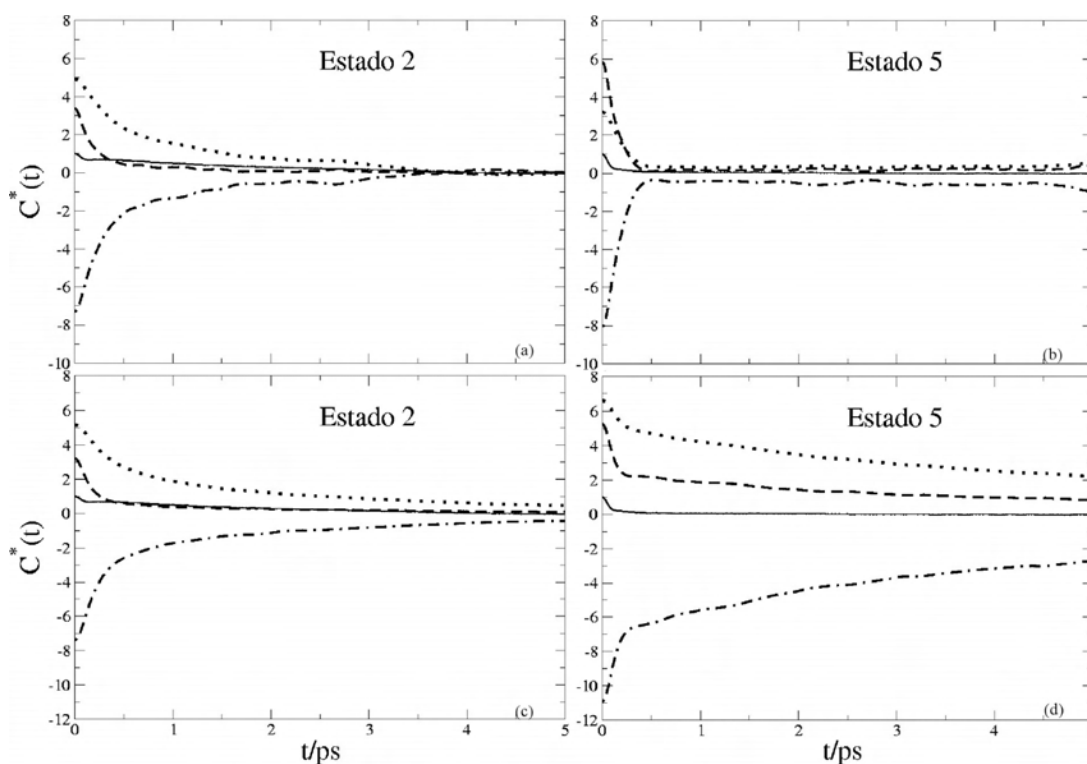


Figura 48: Funções coletivas (painéis (a) e (b)) e de dois corpos (painéis (c) e (d)) para o modelo  $L\epsilon$  para  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ . As funções totais (—), repulsivas (- - -), atrativas ( $\cdot\cdot\cdot$ ) e as funções cruzadas (-·-) estão normalizadas de acordo com as amplitudes iniciais das funções totais.

Comparando-se as funções atrativas em ambos os estados termodinâmicos (painéis (a) e (b)), vemos que ocorre uma inversão de comportamento dinâmico ao aumentar-se a densidade. No estado 2 as correlações atrativas apresentam amplitudes relativas elevadas e permanecem fortemente correlacionadas até tempos em torno de 3,5 ps. No estado 5, as correlações atrativas diminuem sensivelmente em relação às repulsivas e apresentam um padrão de decaimento mais rápido. No estado 2, as funções repulsivas apresentam um decaimento inicial mais rápido que as atrativas e amplitudes inferiores a estas, com o aumento da densidade as TCFs repulsivas apresentam amplitudes superiores às atrativas e decaimento extremamente rápido. Podemos associar este comportamento ao fato de que, a densidades baixas, as forças de longo alcance atrativas possuem alcance suficiente para



influir sobre a SD a tempos longos enquanto que, a densidades elevadas, com a diminuição da distância entre as partículas ocorre aumento da repulsão entre elas e conseqüente aumento das amplitudes das funções repulsivas a tempos curtos. No estado 2, a função cruzada apresenta amplitudes elevadas e se cancela com as TCFs atrativa e repulsiva a tempos longos, cabendo à função repulsiva ditar o comportamento da função coletiva total. No estado 5 ocorre cancelamento perfeito entre as funções parciais produzindo uma função coletiva total completamente decaída a um tempo de solvatação bastante curto.

Nos painéis (c) e (d) da Figura 48 temos as funções parciais de dois corpos para ambos os estados termodinâmicos simulados. Vemos que as funções atrativas apresentam amplitudes mais elevadas em ambas as densidades, um comportamento diferente ao apresentado pelas funções coletivas. As funções coletivas são fortemente correlacionadas em ambos os estados termodinâmicos. No estado 2, pode-se observar um efeito de cancelamento entre a função atrativa e a função cruzada, deixando a cargo da função repulsiva ditar o comportamento da função total de dois corpos. No estado 5 observamos um aumento considerável nas amplitudes das funções parciais e, devido a um forte efeito de cancelamento entre elas, a função total de dois corpos apresenta decaimento bastante forte a tempos curtos de solvatação. Os valores das amplitudes de funções parciais coletivas exibidos na figura anterior são bastante próximos aos valores das funções de dois corpos, este fato está de acordo com a análise de equilíbrio que diz que as funções coletivas são fortemente influenciadas pelas funções de dois corpos a baixas densidades.

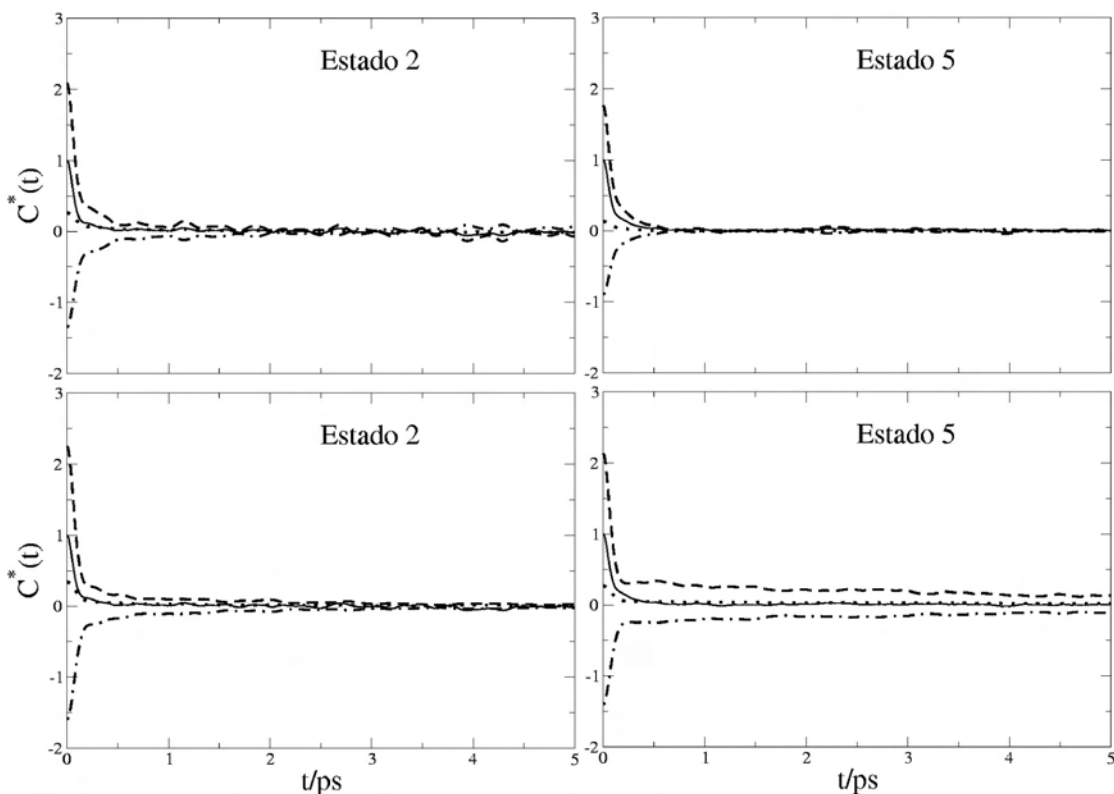


Figura 49: Como a Figura 48 mas para o modelo LB com  $B_e/B=1,05$ .

No modelo LB (Figura 49) podemos ver que, no estado 2 (painel (a)), a função repulsiva é a maior contribuição à função total a tempos curtos. Esta cancela-se parcialmente com a função cruzada, cabendo à função atrativa ditar o comportamento da função total a tempos médios de solvatação ( $t \approx 1$  ps). A tempos de solvatação longos, ocorre cancelamento perfeito entre as TCFs parciais. No estado 5 (painel (b)), vemos que as amplitudes das funções parciais sofrem uma sensível redução em suas amplitudes em relação às funções do estado 2. Em se tratando de funções coletivas, este fato deve-se ao cancelamento entre funções parciais de dois e três corpos que, como vimos anteriormente (Figuras 35, 36 e 37), comportam-se desta forma com o aumento da densidade. Neste estado pode-se observar que há um cancelamento completo entre as funções parciais a tempos muito curtos de solvatação. No painel (c) temos as funções de dois corpos do estado 2. Podemos observar que as funções coletivas devem seu comportamento às funções de dois corpos. Analisando-se também o painel (d) podemos concluir que o efeito de cancelamento entre funções repulsivas e cruzadas a tempos médios e longos de solvatação favorece as funções atrativas, que terminam por ditar o comportamento das funções totais de dois corpos.

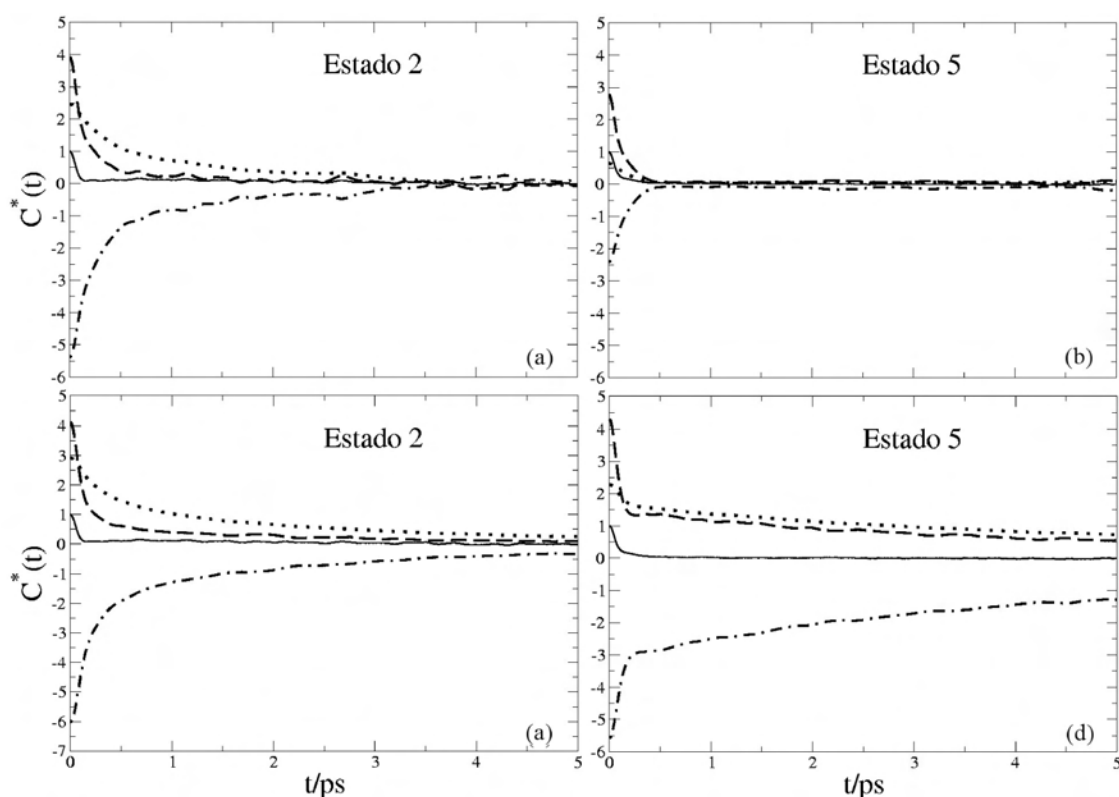


Figura 50: Como a Figura 48 mas para o modelo  $LB\epsilon$  ( $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ).

Algumas considerações similares às do modelo anterior podem ser feitas para o modelo  $LB\epsilon$  (Figura 50). No estado 2, podemos também dizer que as funções parciais coletivas devem seu comportamento em grande parte às funções parciais de dois corpos. Como foi visto anteriormente (Figuras 39 e 41) as funções de dois corpos repulsivas e atrativas

para este modelo  $LB\epsilon$  e estado termodinâmico em particular são fortemente correlacionadas, fato este que se reflete nas funções do painel (d). Podemos também observar que, no equilíbrio há predominância de correlações repulsivas e que fora do equilíbrio as forças atrativas sobrepõem as forças repulsivas. Tanto no estado 2 quanto no estado 5, as funções parciais de dois corpos apresentam amplitudes significativas, um comportamento não observado no modelo anterior. Devido ao fato de que o parâmetro de polarizabilidade  $\epsilon$  afeta ambas as forças repulsivas e atrativas na SD podemos observar este comportamento nas TCFs de dois corpos. Dentre os três modelos apresentados até agora, este é o que apresenta as maiores energias de solvatação, o que o deixa mais próximo ao modelo  $L\epsilon$ .

O modelo  $LB\sigma$  mostra que a densidades baixas as funções coletivas parciais devem seu comportamento às funções de dois corpos (Figura 51, painéis (a) e (c)). Para o estado 5 (painel (d)) vemos uma diferença em relação às mesmas funções parciais de dois corpos do modelo anterior, as funções parciais atrativas apresentam amplitudes bastante superiores às das funções repulsivas. Explicamos este fato com base no tipo de excitação do soluto que este modelo utiliza. O parâmetro  $\sigma$  age tanto sobre as forças repulsivas quanto sobre as atrativas, só que estas últimas dependem de  $r^{-6}$  e decaem muito mais lentamente que as repulsivas (que dependem de  $r^{-12}$ ).

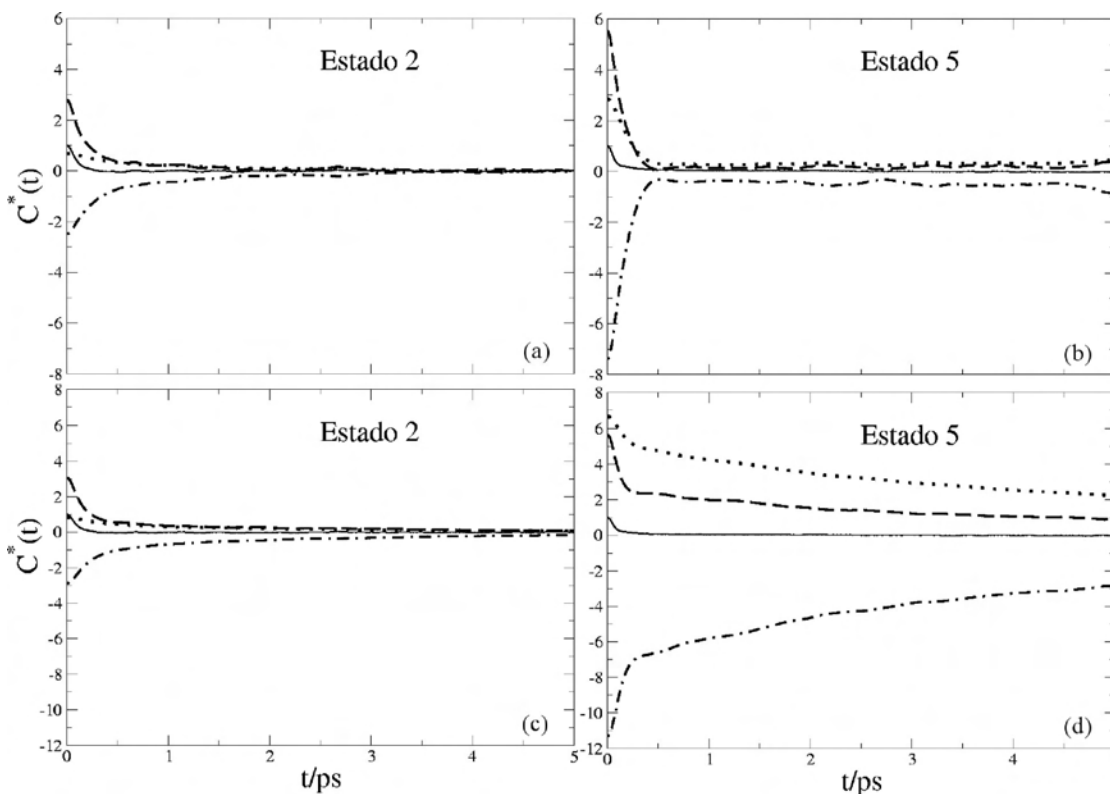


Figura 51: Como a Figura 48 mas para o modelo  $LB\sigma$  ( $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ).

A Figura 52 mostra as funções para o modelo  $LB\epsilon\sigma$ . Comparando-as às funções para os modelos  $LB\sigma$  (por exemplo, Figura 51) notamos uma semelhança bastante grande no

comportamento dinâmico. Isso confirma nossa suposição de que as funções dos modelos  $LB\epsilon\sigma$  comportam-se como as funções dos modelos  $L\sigma$  com variações similares nos parâmetros. As pequenas diferenças observadas entre estas duas figuras em particular devem-se à alterações no parâmetro  $\epsilon$  num modelo e à ausência do mesmo no outro modelo.

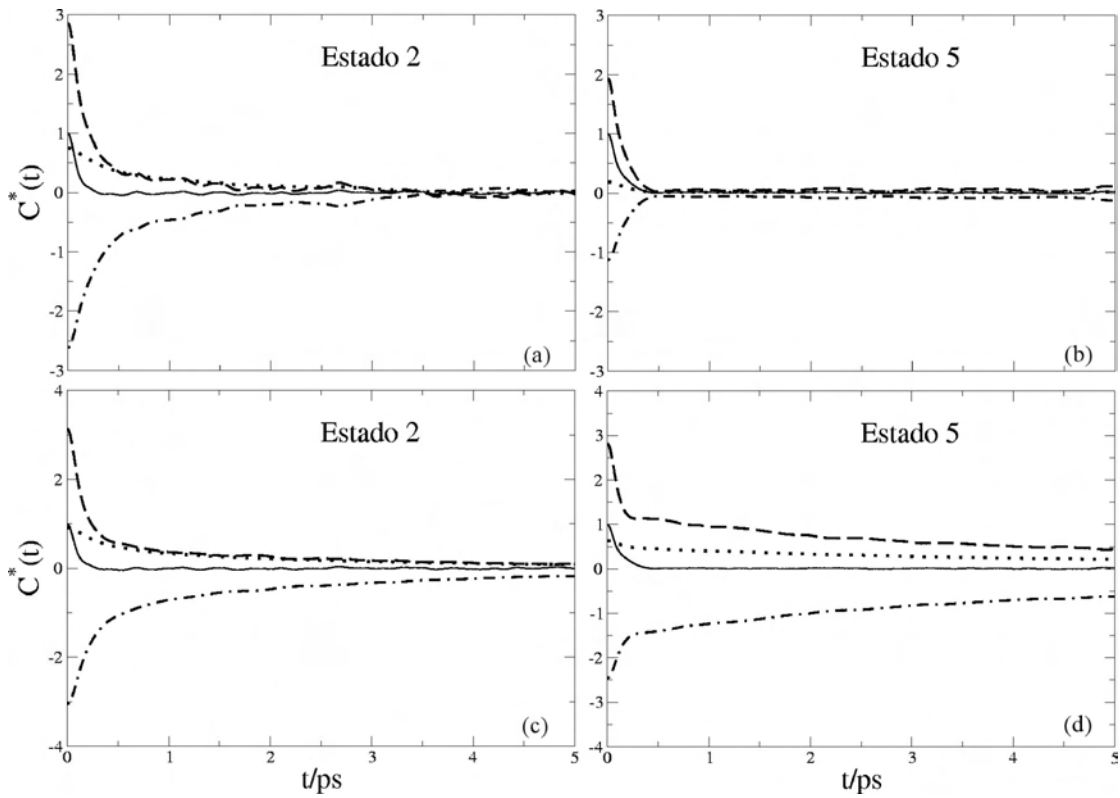


Figura 52: Como a Figura 48 mas para o modelo  $LB\epsilon\sigma$  ( $B_e/B=1,1$ ;  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ).

C

## 5.5 Comparação entre a Dinâmica de Solvatação dos sistemas Ar-Ar e N<sub>2</sub>-Ar

Realizaremos agora um pequeno estudo comparativo entre as  $C(t)$ 's obtidas para ambos os sistemas líquidos e mesmo modelo de solvatação ( $L\epsilon$  com  $\epsilon_e/\epsilon$  comparáveis, 1,025 para Ar-Ar e 1,05 para N<sub>2</sub>-Ar) a fim de determinar a influência da introdução de um grau de liberdade rotacional ao sistema. Na Figura 53 temos funções totais coletivas, de dois e de três corpos para ambos os estados termodinâmicos em comum (2 e 5).

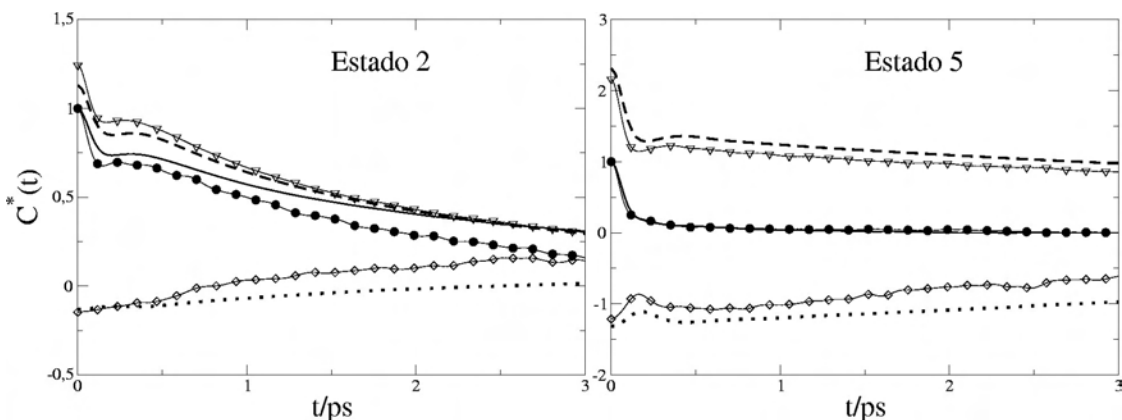


Figura 53: Comparação entre funções totais, coletivas, binárias e ternárias para os sistemas argônio-argônio e nitrogênio-argônio. As funções para o primeiro sistema são respectivamente legendadas com —, - - - e  $\cdots$ . As funções para o sistema nitrogênio-argônio são respectivamente legendadas com  $-\bullet-$ ,  $-\nabla-$  e  $-\diamond-$ . Em ambos os sistemas, o modelo de solvatação é o mesmo ( $L\epsilon$ ), com valores de  $\epsilon_e/\epsilon$  comparáveis. As TCFs estão normalizadas com relação à  $C(0)$ .

A densidades baixas vemos claramente que a introdução da rotação acarreta em um decorrelacionamento mais rápido da TCF coletiva devido a aumentos significativos nas amplitudes das funções de dois e três corpos, que por sua vez causam um maior efeito de cancelamento a tempos curtos de solvatação. Podemos dizer que a introdução do grau de liberdade rotacional causa um aumento das correlações de três corpos a tempos longos no estado 2, e que por isso, os processos coletivos de solvatação devem sofrer uma relaxação mais rápida por conta disto. A densidades altas não é possível observar diferenças significativas entre as funções coletivas de ambos os sistemas estudados. Ambas TCFs coletivas decorrelacionam mais rapidamente que as funções do estado 2. No estado 2, a TCF de dois corpos para o sistema puramente monoatômico apresenta amplitudes ligeiramente inferiores às da TCF de dois corpos para o sistema de nitrogênio dissolvido em argônio. Com o aumento da densidade observamos uma inversão neste comportamento, o sistema contendo nitrogênio apresenta uma TCF de dois corpos com amplitudes inferiores às da TCF de dois corpos para o sistema de argônio dissolvido em argônio. Para ambos os sistemas podemos observar um considerável aumento na amplitudes de equilíbrio e fora do equilíbrio das TCFs de dois e três corpos, bem como

TCFs fortemente correlacionadas a tempos de solvatação longos. Também podemos notar que o grau de liberdade rotacional causa, a densidades elevadas, aumentos significativos na velocidade de decorrelação da TCF de três corpos. Para ambos os sistemas estudados, podemos dizer que o aumento da densidade proporciona o surgimento de processos de relaxação de dois e três corpos com longos tempos de correlação.

A Tabela XI mostra os tempos de correlações para TCFs de dois e três corpos obtidas por ajuste exponencial para funções de dois corpos de ambos os sistemas nos estados 2 e 5. Os tempos de correlação de funções de dois corpos não sofrem grandes variações com a adição do grau de liberdade rotacional. Os tempos de correlação de três corpos são consideravelmente mais difíceis de serem obtidos e sujeitos a erros consideráveis no processo de ajuste a funções exponenciais. Apenas como comportamento geral, podemos dizer que a tendência observada é de aumento nos tempos de correlação com a adição do grau rotacional a baixas densidades, conclusão que também pode ser estendida aos tempos de correlação para densidades altas. Com estes valores, nossa conclusão anterior de que o grau de liberdade rotacional acarreta aumento no tempo de correlação das TCFs de dois e três corpos fica validado desta forma.

Função	$\tau_{Ar-Ar}$	$\tau_{N_2-Ar}$
	Estado 2/Estado 5	Estado 2/Estado 5
$C_2(t)$	2,8/8,9	2,8/8,9
$C_{2rr}(t)$	2,8/4,8	2,8/4,9
$C_{2aa}(t)$	2,8/6,0	2,8/6,1
$C_{2ra}(t)$	2,8/5,4	2,8/5,4
$C_3(t)$	0,5/9,3	1,8/11,5
$C_{3rr}(t)$	0,7/6,5	0,7/9,0
$C_{3aa}(t)$	0,6/7,4	2,2/7,0
$C_{3ra}(t)$	0,6/7,0	0,9/7,8

Tabela XI: Tempos de correlação  $\tau$  (em ps) para TCFs de dois e três corpos para os sistemas líquidos de argônio dissolvido em argônio e nitrogênio dissolvido em argônio. O modelo de solvatação considerado é o  $L\epsilon$  com variações comparáveis na variação dos parâmetros  $\epsilon_e$  dos solutos (5%).

As funções repulsivas (Figura 54) seguem mais ou menos o comportamento exibido nas funções totais. Com a ligeira diferença de que no estado 2 as funções para ambos os sistemas decaem mais rapidamente e exibem amplitudes relativas menos intensas. No estado 5, as funções de dois corpos apresentam a mesma inversão observada nas funções totais. O aumento da densidade causa igual aumento nas correlações de dois e três corpos. Tal aumento é mais pronunciado nas funções atrativas Figura 55 que, não só apresentam este comportamento como apresentam funções para o estado 2 mais fortemente correlacionadas que as respectivas funções repulsivas.

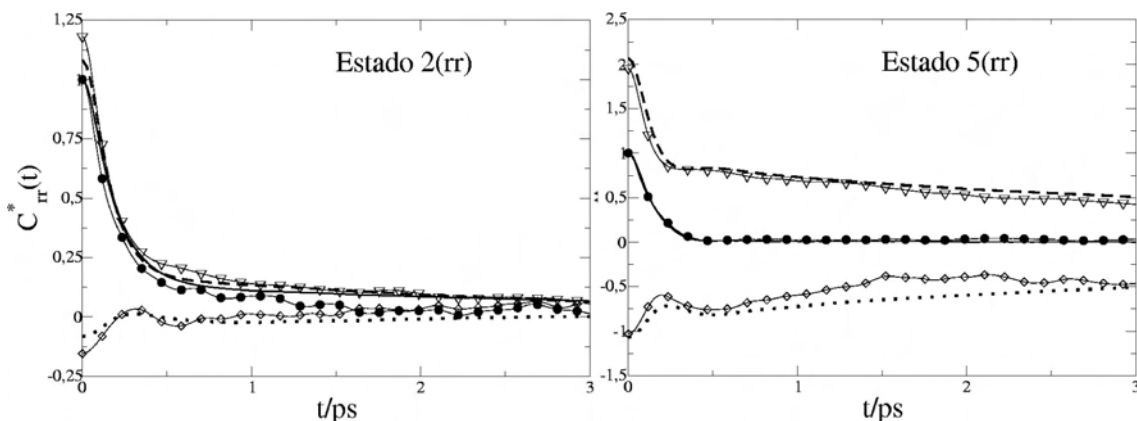


Figura 54: Similar à Figura 53 mas para funções repulsivas.

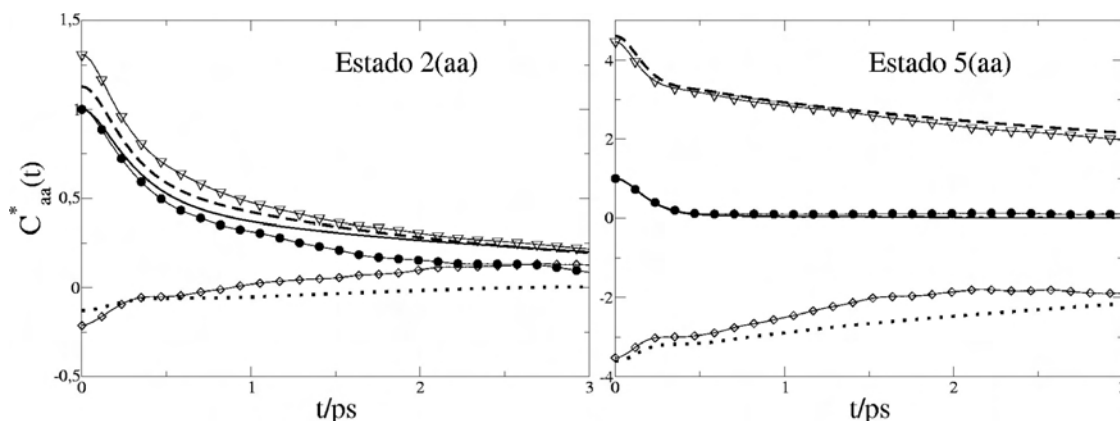


Figura 55: Similar à Figura 53 mas para funções atrativas.

## 5.6 A Dinâmica de Solvatação através de Segundas Derivadas Temporais

A fim de testar a teoria proposta por Steele<sup>22</sup>, efetuamos simulações de SD onde as Segundas Derivadas Temporais (SDT) de TCFs da ES foram calculadas por meio da correlação das derivadas temporais da ES (Equação 3.36). Estas funções permitem, *a priori*, recuperar as TCFs por meio de integração numérica (como já foi demonstrado na Equação 3.30). Para testar a teoria, integramos funções de SDT coletivas e de dois corpos e comparamos estas integrais com as respectivas TCFs. Os resultados obtidos são exibidos na Figura 56. Deve-se salientar que obtemos boa concordância entre as integrais e as TCFs até tempos médios de solvatação, após isso ambas passam a divergir. Este fato é devido a problemas com os métodos de integração utilizados (Simpson) e, provavelmente, devem-se a erros de truncamento. Assim, confirmamos que o formalismo da Equação 3.36 é válido e, com isso, estamos aptos a discutir a SD em termos das SDTs.

A seguir, realizamos uma comparação das SDTs totais coletivas e de dois corpos referentes a todos os modelos simulados neste trabalho em ambas as densidades. Esta comparação está mostrada na Figura 57. Podemos notar claramente que, embora o número de

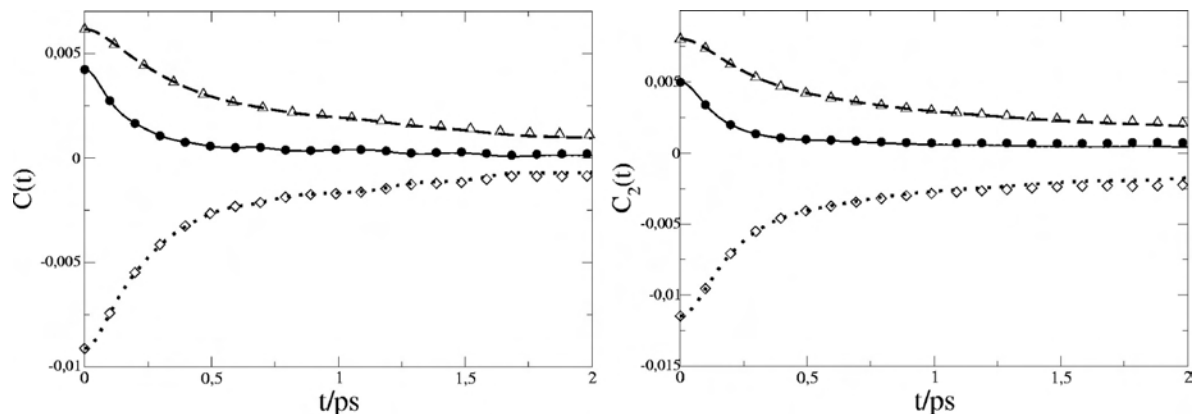


Figura 56: A Figura mostra funções obtidas diretamente por simulação ( $C_{rr}(t)$  linha cheia,  $C_{aa}(t)$  linha tracejada e  $C_{ra}(t)$  linha pontilhada) e TCFs reconstituídas a partir da integração numérica das SDTs-TCFs ( $C_{rr}(t)$  ●,  $C_{aa}(t)$  △ e  $C_{ra}(t)$  ◇) para o modelo  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ) no estado 2. O painel da direita exibe funções de dois corpos e utiliza-se da mesma legenda.

modelos e de valores de parâmetros moleculares seja grande, a SD coletiva recai em três ou quatro comportamentos distintos entre si. O mesmo pode ser dito a SD de dois corpos. Convém lembrar que estas funções, após integração, reproduzem suas respectivas TCFs. Como já constatamos pela análise anterior dos modelos de solvatação, existem bastante diferenças de um modelo de solvatação para outro. Estas diferenças residem nas ínfimas diferenças observadas nas funções de SDT ( $G(t)$ ). Observamos ainda que todas as  $G(t)$ , sem exceção, decaem rapidamente e passam por mínimos negativos e, a tempos em torno de 0,5 ps, já estão completamente decorrelacionadas. Temos aqui uma grande vantagem computacional. Já que é possível recuperar as  $C(t)$ 's a partir das  $G(t)$ 's e, lembrando-se que as  $C(t)$ 's apresentam decorrelacionamento bastante mais lentos em comparação com as  $G(t)$ 's, podemos simplesmente obter as  $G(t)$ 's a tempos curtos. Com isso, temos uma economia computacional considerável visto que podemos lidar com trajetórias mais curtas.



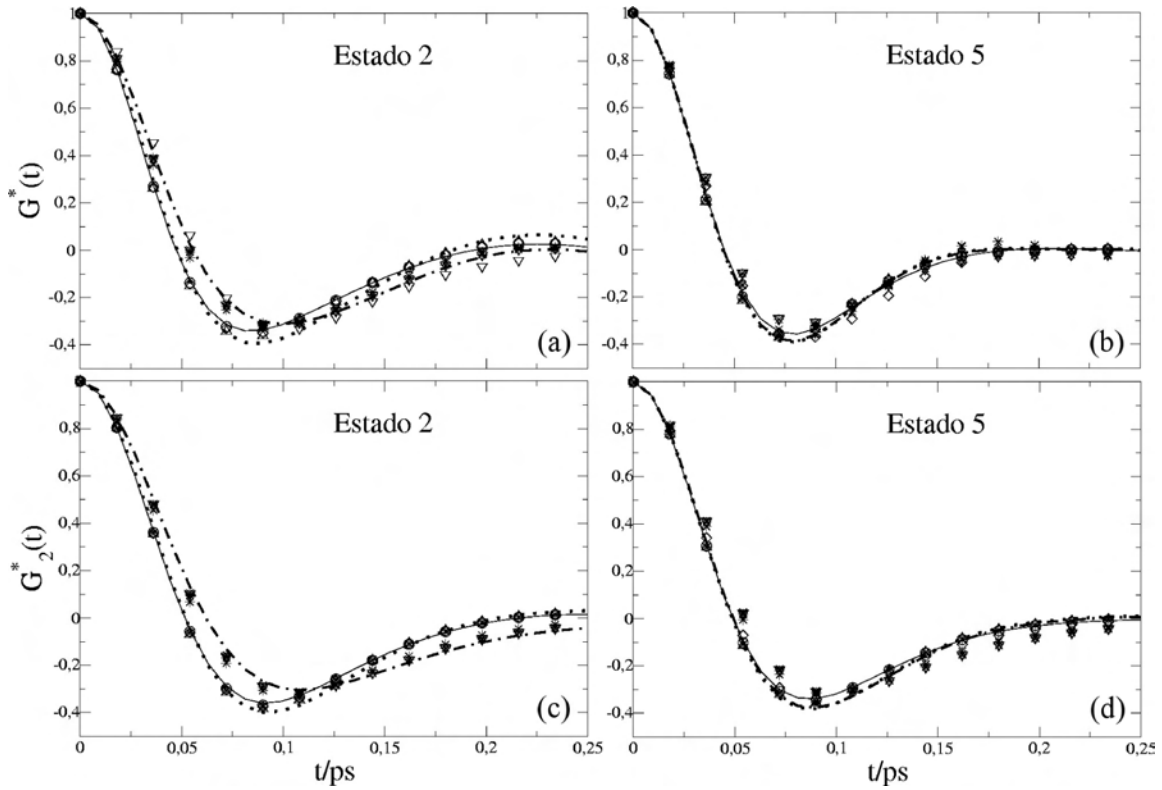


Figura 57: Segundas Derivadas Temporais de TCFs totais coletivas (painéis (a) e (b)) e de dois corpos (painéis (c) e (d)) para todos os modelos simulados neste trabalho. Os modelos representados são:  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon=1,05$  linha pontilhada),  $LB$  ( $B_e/B=1,1$  linha cheia),  $LB\epsilon$  ( $B_e/B=1,05$   $\epsilon_e/\epsilon=1,05$  (\*);  $B_e/B=1,05$   $\epsilon_e/\epsilon=1,1$  ( $\Delta$ );  $B_e/B=1,1$   $\epsilon_e/\epsilon=1,05$  ( $\circ$ );  $B_e/B=1,1$   $\epsilon_e/\epsilon=1,1$  ( $\diamond$ )),  $LB\sigma$  ( $B_e/B=1,05$   $\sigma_e/\sigma=1,05$  ( $\nabla$ );  $B_e/B=1,05$   $\sigma_e/\sigma=1,1$  (linha tracejada-pontilhada);  $B_e/B=1,1$   $\sigma_e/\sigma=1,05$  ( $\star$ );  $B_e/B=1,1$   $\sigma_e/\sigma=1,1$  ( $\times$ ),  $LB\epsilon\sigma$  ( $B_e/B=1,05$   $\epsilon_e/\epsilon=1,05$   $\sigma_e/\sigma=1,05$  (linha tracejada);  $B_e/B=1,1$   $\epsilon_e/\epsilon=1,1$   $\sigma_e/\sigma=1,1$  ( $\nabla$ )).

## 5.7 Repulsão e Atração nas Segundas Derivadas Temporais de Funções de Correlação Temporal

Se tomarmos as funções coletivas da Figura 57 e desmembrarmos-as em contribuições repulsivas e atrativas veremos que as diferenças mínimas observadas nas funções totais aumentam consideravelmente em se tratando de funções repulsivas e significativamente em se tratando de funções atrativas (Figura 58).

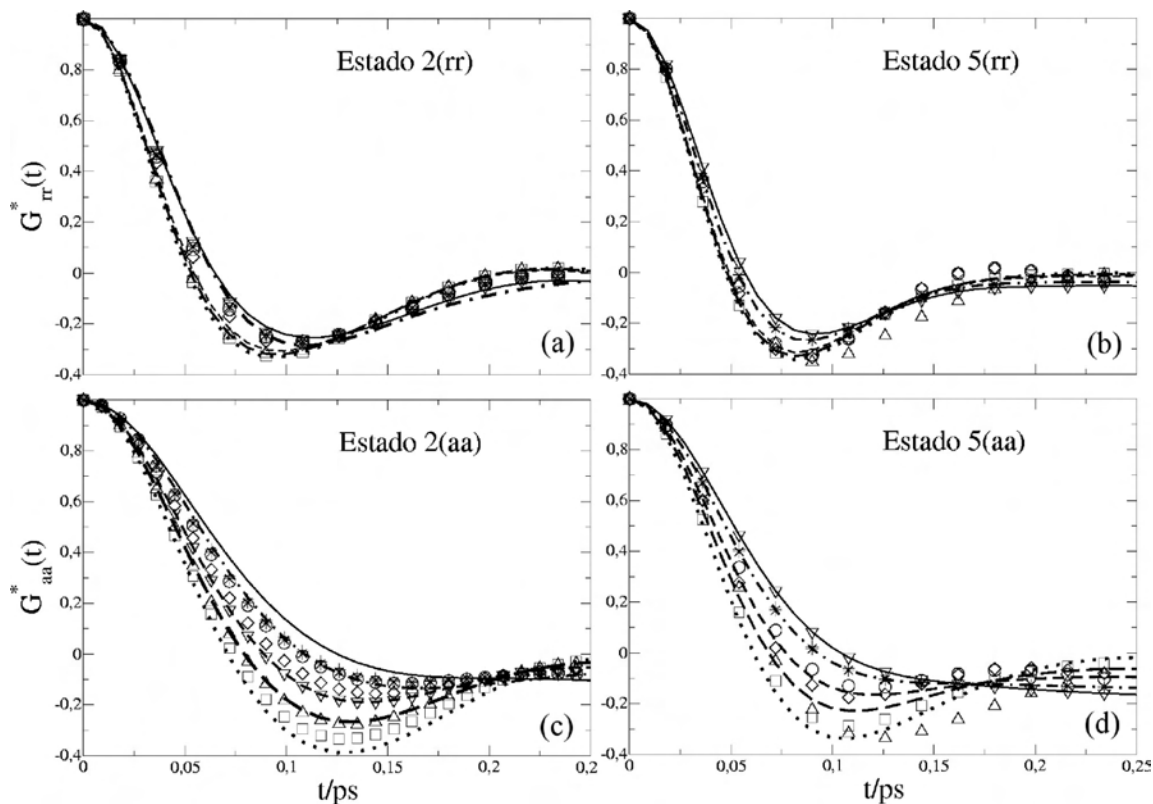


Figura 58: SDTs de TCFs coletivas repulsivas (painéis (a) e (b)) e atrativas (painéis (c) e (d)). Apresentamos as funções para todos os modelos simulados:  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon=1,05$  —),  $LB$  ( $B_e/B=1,1$   $\cdot\cdot\cdot$ ),  $LB\epsilon$  ( $B_e/B=1,05$   $\epsilon_e/\epsilon=1,05$   $- - -$ );  $B_e/B=1,05$   $\epsilon_e/\epsilon=1,1$   $- - -$ );  $B_e/B=1,1$   $\epsilon_e/\epsilon=1,05$  ( $\square$ );  $B_e/B=1,1$   $\epsilon_e/\epsilon=1,1$  ( $\triangle$ ),  $LB\sigma$  ( $B_e/B=1,05$   $\sigma_e/\sigma=1,05$  (\*);  $B_e/B=1,05$   $\sigma_e/\sigma=1,1$  ( $\nabla$ );  $B_e/B=1,1$   $\sigma_e/\sigma=1,05$  ( $\diamond$ );  $B_e/B=1,1$   $\sigma_e/\sigma=1,1$  ( $\circ$ ),  $LB\epsilon\sigma$  ( $B_e/B=1,05$   $\epsilon_e/\epsilon=1,05$   $\sigma_e/\sigma=1,05$  (+);  $B_e/B=1,1$   $\epsilon_e/\epsilon=1,1$   $\sigma_e/\sigma=1,1$  ( $-c\dot{d}ot-$ )).

Nesta figura, notamos que tanto as funções repulsivas quanto as funções atrativas decaem rapidamente e passam por mínimos negativos. Sendo que as funções atrativas apresentam mínimos mais pronunciadamente negativos que as funções repulsivas. Também fica evidente que as funções atrativas apresentam correlações mais fortes em comparação às funções repulsivas. A variedade de comportamentos dependente de modelos de solvatação é maior nas funções atrativas, visto que podemos distinguir diversas funções nos painéis (c) e (d) da Figura 58. Tanto as SDTs repulsivas quanto as atrativas, decorrelacionam-se completamente a tempos em torno de 0,5 ps.

Vemos claramente que do ponto de vista das funções totais há pouca variação de com-

portamento da SD, mas ao efetuarmos a decomposição destas funções em parcelas repulsivas e atrativas podemos obter uma compreensão mais aprofundada da SD mecânica. Para tanto, passamos a uma rápida análise da influência destas forças nas SDTs totais.

A Figura 59 ilustra a decomposição de SDTs de TCFs totais coletivas e de dois corpos em suas componentes repulsivas, atrativas e cruzadas. Como podemos observar, a qualquer uma das densidades estudadas as diferentes funções parciais apresentam amplitudes ao tempo zero diferenciadas, distintas velocidades de decaimento, mínimos e máximos locais com diferentes amplitudes e tempos onde esses extremos locais ocorrem.

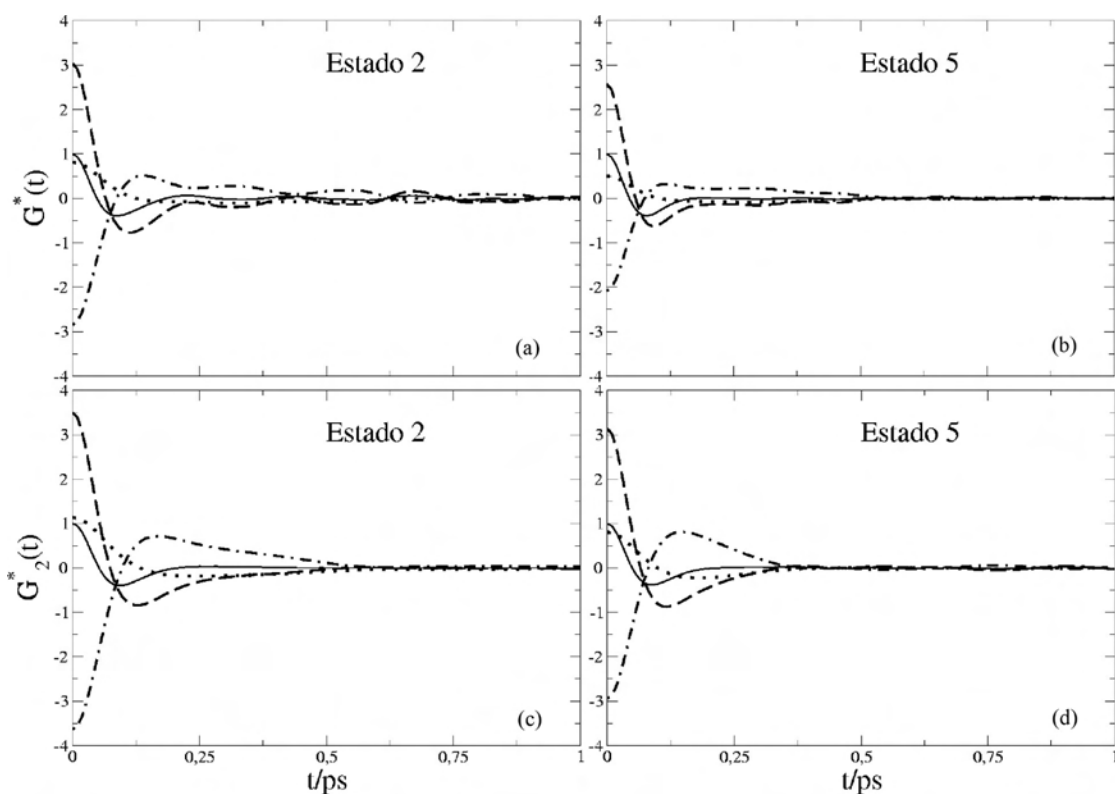


Figura 59: Segundas Derivadas Temporais (SDT) de TCFs da ES para o modelo  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ). Os painéis (a) e (b) mostram funções coletivas e os painéis (c) e (d) funções de dois corpos. As funções representadas por — são funções totais, por - - - são funções repulsivas, por  $\cdots$  são funções atrativas e por -·- são funções cruzadas.)

Para cada uma destas funções, devemos nos recordar que essas diferenças residem no fato de que cada uma das forças envolvidas na solvatação depende da separação intermolecular ( $r_{i,j}$ ) elevada a diferentes expoentes. As correlações repulsivas variam com  $r^{-28}$ , as atrativas com  $r^{-24}$  e as cruzadas com  $r^{-20}$  (Vide Anexo 3).

As SDTs destas TCFs variam respectivamente de acordo com  $r^{-28}$ ,  $r^{-24}$  e  $r^{-20}$ . Assim, é natural que as funções parciais apresentem diferenças de comportamento de equilíbrio e dinâmico. Mas, se observarmos melhor, estas diferenças aparecem a tempos de solvatação muito curtos e a tempos maiores que um picossegundo somem completamente. No entanto, estas pequenas diferenças são responsáveis por criar os mais diversos comportamentos de SD observados anteriormente em nossa discussão de TCFs da ES. Poderíamos

discutir exaustivamente as SDTs-TCFs para os demais modelos, mas isso tornaria o processo enfadonho e traria pouca luz ao que já sabemos até agora. Basta saber que a variação de parâmetros moleculares causa apenas pequenas diferenciações entre amplitudes iniciais, amplitudes dos extremos locais e posição dos mesmos. Para todos os efeitos, as figuras referentes aos demais modelos são apresentadas em anexo.

*E*

## 5.8 A Translação e a Rotação na Dinâmica de Solvatação por meio das Segundas Derivadas Temporais das Funções de Correlação Temporal

A breve análise das forças de repulsão e atração nas funções de segunda derivada nos mostrou que as funções referentes ao ramo repulsivo do potencial intermolecular são as que apresentam maiores amplitudes e, embora sejam de curto alcance (variam com  $r^{-28}$ ), dão uma contribuição significativa às funções totais. Prosseguimos nossa discussão analisando os mecanismos de relaxação na SD por meio de um estudo detalhado que consiste em quebrar as funções parciais coletivas e de dois corpos repulsivas(rr), atrativas(aa) e cruzadas(ra) em funções parciais Translacionais(TT), Rotacionais(RR) e Roto-Translacionais(RT)(Conforme Equação 3.38).

Para tanto, iniciaremos pelo modelo mais simples, aquele onde o parâmetro  $\epsilon$  do potencial do soluto é alterado ( $L\epsilon$ ). A Figura 60 mostra que, independentemente da densidade, tanto os processos repulsivos coletivos quanto os processos binários soluto-solvente sofrem relaxação preferencialmente por translação do soluto. Esta relaxação translacional ocorre a tempos de solvatação muito curtos ( $t < 0,1\text{ps}$ ) e é seguida por um aumento do acoplamento entre a translação e a rotação. Sendo que as contribuições rotacionais contribuem muito pouco para com a SD total e a tempos em torno de  $0,5\text{ps}$  já estão completamente descorrelacionadas.

Na Figura 61 temos as funções atrativas. Confirmando o que já vimos anteriormente, as forças atrativas produzem funções mais fortemente correlacionadas que as forças repulsivas. Vemos que tanto as funções coletivas quanto as funções de dois corpos apresentam padrões de decaimento que são muito próximos ao das funções Translacionais, o que nos dá suficiente confiança para dizer que neste modelo as funções atrativas relaxam-se principalmente por translação e que este processo de relaxação é mais demorado que os processos repulsivos. As funções de dois corpos nos dizem que as funções coletivas devem seu comportamento às interações binárias soluto-solvente.

Discutiremos a partir de agora o modelo LB. Vemos na Figura 62 funções repulsivas coletivas e de dois corpos. Do ponto de vista das funções coletivas, vemos que tanto funções Translacionais quanto funções Rotacionais apresentam amplitudes iniciais bastante próximas, com ligeiro predomínio das correlações Translacionais. Do ponto de vista das interações de dois corpos ocorre o contrário, o predomínio é das correlações Rotacionais. Embora no equilíbrio as funções Roto-Translacionais mostrem que os processos de relaxação Translacionais e Rotacionais não estejam correlacionados entre si, vemos que a tempos muito curtos de solvatação ( $t < 0,1\text{ps}$ ) os mecanismos Roto-Translacionais (associados à libração) assumem valores significativos e ditam o comportamento da função puramente repulsiva (linha cheia).

A Figura 63 mostra as funções atrativas. É possível observar que a as funções Rotaci-

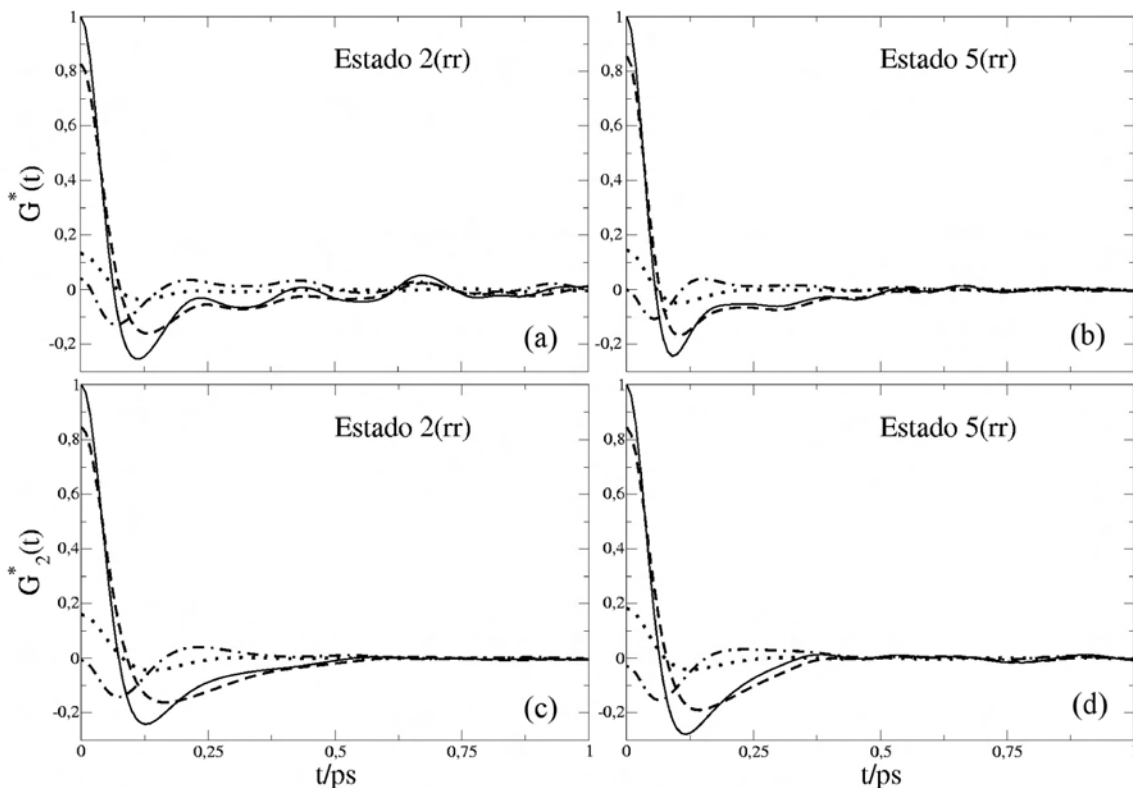


Figura 60: SDTs de TCFs coletivas (painéis (a) e (b)) e de dois corpos (painéis (c) e (d)) repulsivas para o modelo  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ). As funções parciais Translacional (linha tracejada), Rotacional (linha pontilhada) e Roto-Translacional (linha tracejada-pontilhada) estão normalizadas ao valor ao tempo zero da função puramente repulsiva (linha cheia).

onais dominam a SD apresentando as maiores amplitudes iniciais dentre todas as funções parciais. Também pode-se observar que as funções Translacionais apresentam amplitudes iniciais não desprezíveis mas que a tempos muito curtos decaem completamente a zero. Neste modelo também vemos que as funções Roto-Translacionais iniciam fracamente correlacionadas e logo a seguir magnificam suas amplitudes passando a contribuir significativamente para com a dinâmica atrativa do modelo LB. Temos como principal diferença em relação ao modelo anterior que o aumento do comprimento de ligação causa o surgimento de movimentos roto-translacionais de caráter atrativo e de movimentos translacionais de caráter repulsivo enquanto que uma variação apenas na polarizabilidade do soluto afeta ambos os ramos do potencial intermolecular igualmente, sendo que a translação (difusão) do soluto é o mecanismo preferencial de relaxação.

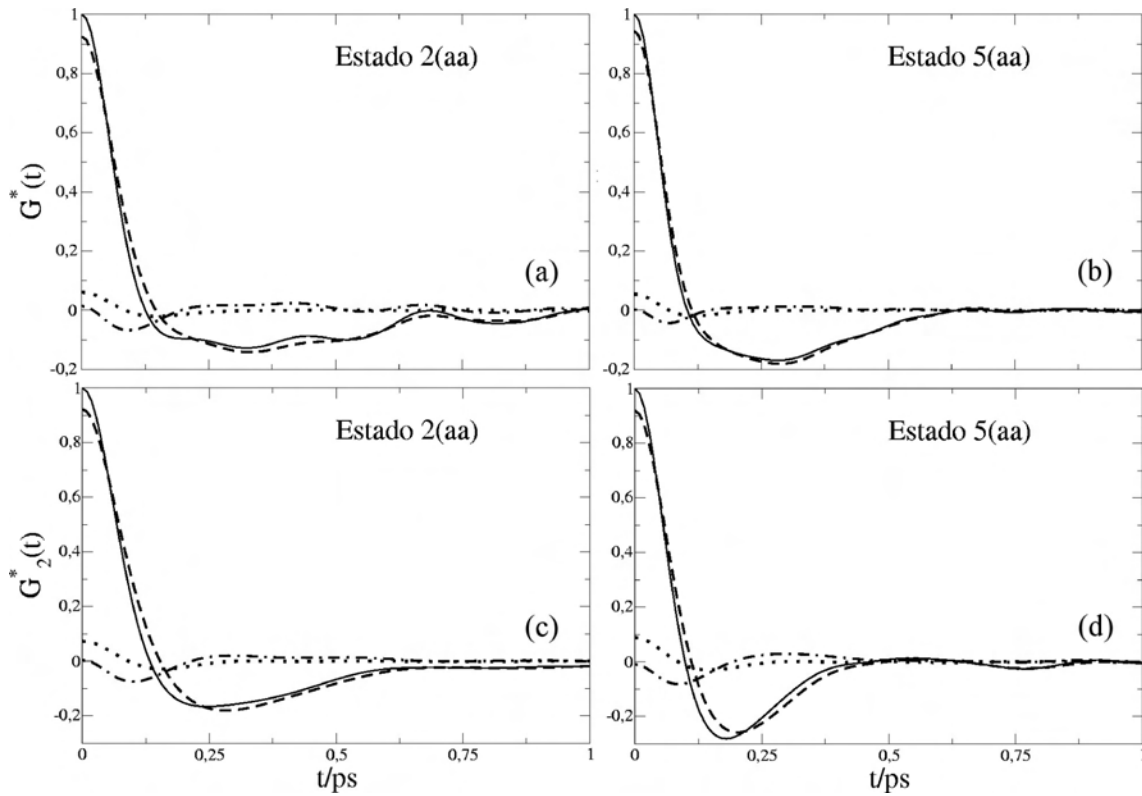


Figura 61: Como a Figura 60 mas para funções atrativas.

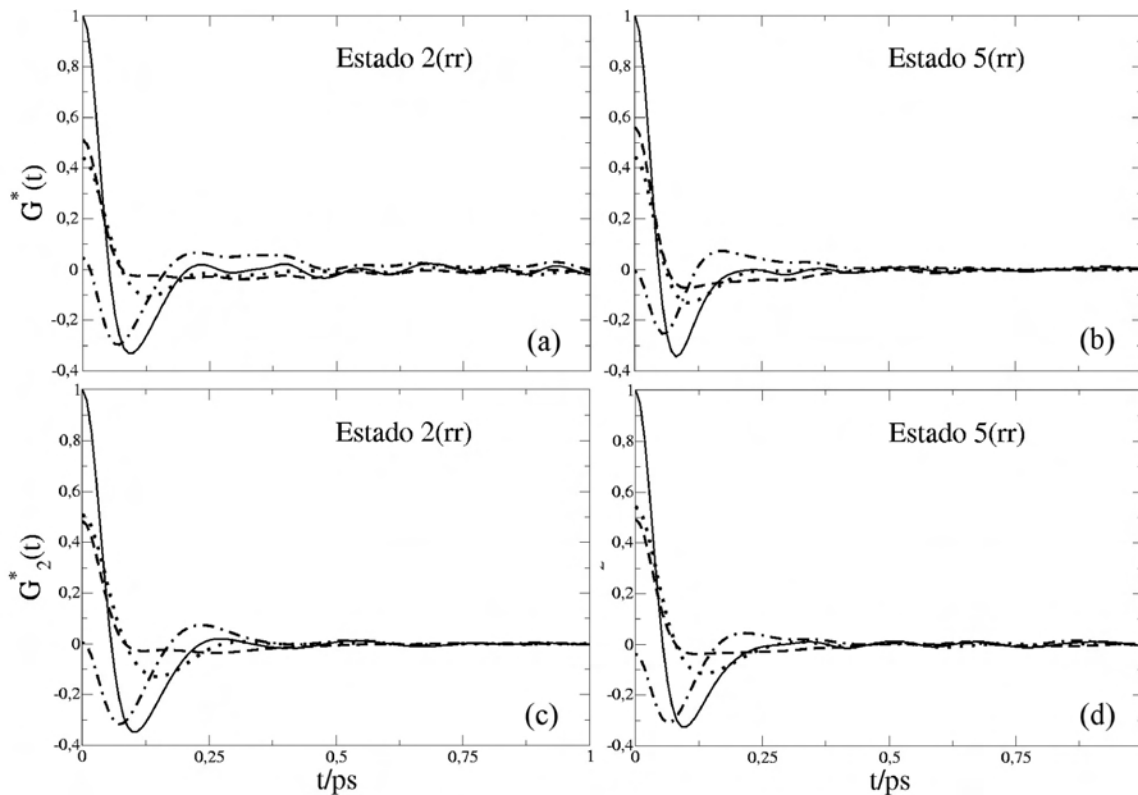


Figura 62: Funções repulsivas coletivas (painéis (a) e (b)) e de dois corpos (painéis (c) e (d)) para o modelo LB ( $B_e/B=1,1$ ). As legendas para as funções parciais Translacionais, Rotacionais e Roto-Translacionais são idênticas às usadas na Figura 60.

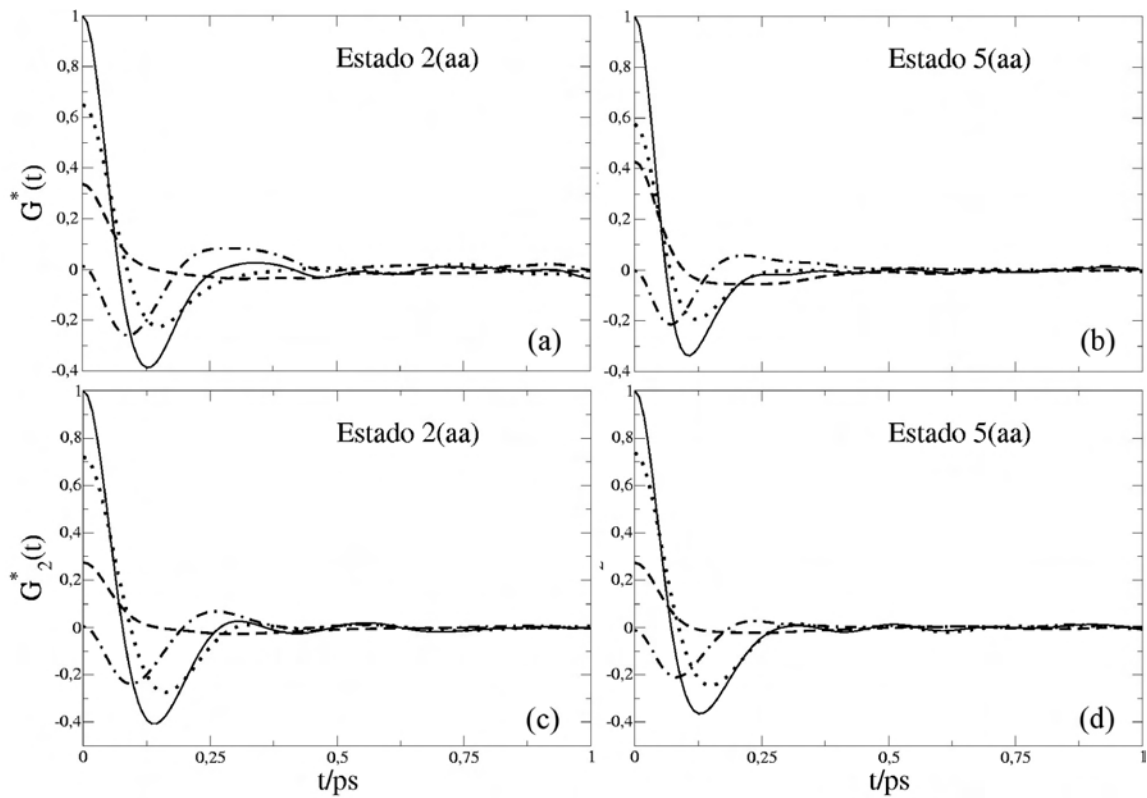


Figura 63: Similar à Figura 62 mas para as funções atrativas.

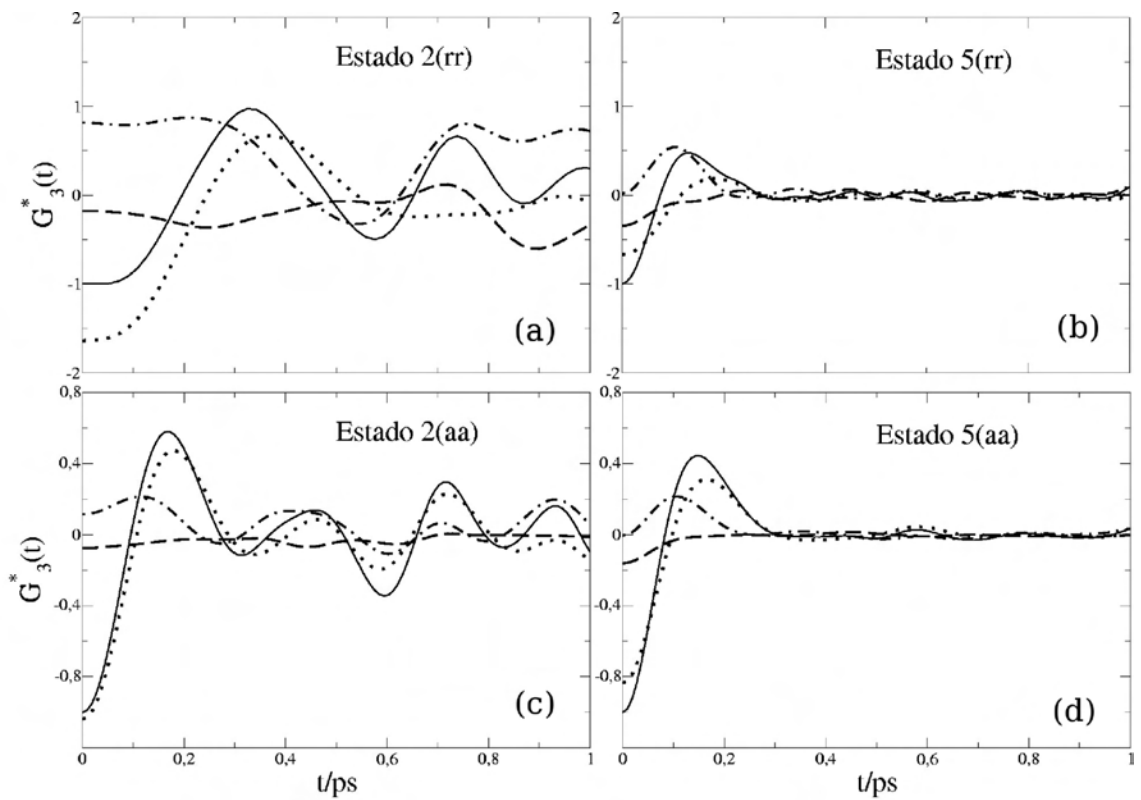


Figura 64: Funções de três corpos repulsivas (painéis (a) e (b)) e atrativas (painéis (c) e (d)), complementando as Figuras 63 e 62.



Apenas para corroborar o que já foi dito até agora, elaboramos a Figura 64 que exhibe SDTs de TCFs de três corpos repulsivas (painéis (a) e (b)) e atrativas (painéis (c) e (d)) a duas densidades distintas. Aqui vemos claramente a preferência pelos mecanismos de três corpos que envolvem rotação e sua grande influência e contribuição com a função total. Notamos também que esta influência dá-se mais intensamente nas funções atrativas. Isto explica o comportamento diferenciado observado nas funções atrativas (Figura 63) e repulsivas de dois corpos (Figura 62) e como estas funções atuam sobre as funções coletivas. Os modelos de solvatação  $LB_\epsilon$  apresentam comportamentos similares ao modelo LB, enquanto que os modelos  $LB_\sigma$  assemelham-se mais ao modelo LB. As diferenças observadas recaem em posições de máximos, mínimos, amplitudes iniciais, etc. Para efeitos de comparação as figuras referentes a estes modelos estão inseridas no Anexo 3.

*Y*

## 5.9 Considerações finais

Após exaustiva análise da solvatação de dois sistemas-modelo, pensamos ser importante realizar ainda uma breve comparação entre ambos. Antes de mais nada, devemos testar se a teoria das SDTs é adequada para produzir TCFs da ES cuja variável dinâmica não nos é acessível diretamente. Como tínhamos afirmado na introdução deste texto, por meio da teoria de Steele<sup>22</sup> podemos integrar as SDTs das TCFs ( $G(t)$ ) e obter TCFs da ES ( $C(t)$ ). Mas, e o que aconteceria se integrássemos  $G(t)$ 's parciais Translacionais, Rotacionais e Roto-Translacionais? A princípio obteríamos  $C(t)$ 's Translacionais, Rotacionais ou Roto-Translacionais. Em outras palavras, TCFs da ES cujas variáveis dinâmicas não nos são diretamente acessíveis. Na página 13 temos a Equação 3.30 que nos mostra como uma  $C(t)$  pode ser recuperada a partir de uma  $G(t)$ , bastando para tanto conhecer apenas a  $G(t)$  e a amplitude ao tempo zero da referida  $C(t)$ . No nosso caso, queremos conhecer as  $C(t)$ 's da ES que mostrem como a ES é quebrada em contribuições Translacionais, Rotacionais e Roto-Translacionais. Observando atentamente a Equação 3.30 vemos que nos falta conhecer a amplitude ao tempo zero destas  $C(t)$ 's. Um problema que aparentemente não tem solução mas que através de um artifício matemático descrito no mesmo artigo de Steele<sup>22</sup> nos possibilita estimar tais amplitudes iniciais (Equação 5.4).

$$\int_0^{\infty} \tau G(\tau) d\tau = -C(0) \quad (5.4)$$

A substituição de  $G(\tau)$  na equação acima rende as amplitudes iniciais desejadas e, de posse de tais valores, é fácil obter  $C(t)$ 's usando a Equação 3.30. Assim, podemos facilmente escrever:

$$C(t) = C_{TT}(t) + C_{RR}(t) + C_{RT}(t) \quad (5.5)$$

A título de teste, efetuamos as operações acima descritas para as  $G(t)$ 's parciais coletivas repulsivas para funções correspondendo ao modelo  $L\epsilon$  e obtivemos TCFs como as descritas na Equação 5.5. A comparação está na Figura 65. Notamos que a metodologia funciona relativamente bem e aplica-se neste caso, como já sabíamos da análise das  $G(t)$ 's, neste modelo a Translação representa um papel importante na relaxação das TCFs e as funções aqui representadas confirmam tal observação. No entanto, algumas discrepâncias entre a função-soma e a função obtida diretamente por simulação são notáveis, a função-soma decai mais rapidamente e apresenta amplitudes menores que a função da simulação, havendo concordância novamente entre elas apenas a tempos longos de solvatação. Obviamente, a Figura 65 ilustra um caso em que obtivemos com sucesso uma função-soma que concorda, ao menos parcialmente, com a função obtida por simulação.

No entanto, alguns problemas de ordem numérica se apresentam. Em alguns casos, a função-soma afasta-se tanto da função real que torna-se impossível compará-las. Sabemos por experiência própria que tais dificuldades residem nos algoritmos de integração usados e que, com a escolha de um método de integração adequado, o método pode vir a ser perfeitamente aplicado para obter  $C(t)$ 's a partir de  $G(t)$ 's. A Figura 66 ilustra um caso em que não logramos obter uma boa concordância entre a função-soma e a função obtida por simulação. Trata-se de uma função de dois corpos atrativa para o mesmo modelo da Figura 65.  $G$

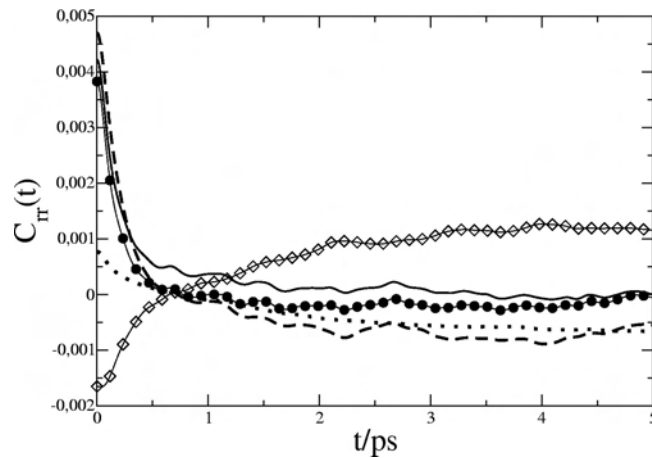


Figura 65: TCFs coletivas repulsivas obtidas por meio da Equação 3.30 e comparação com a TCF repulsiva obtida por simulação (linha cheia) para o modelo  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ). A função Translacional é representada por - - -, a função Rotacional por  $\cdots$  e a função Roto-Translacional por  $-\diamond-$ , a função-soma destas três contribuições (de acordo com a Equação 5.5) está representada por  $-\bullet-$ .

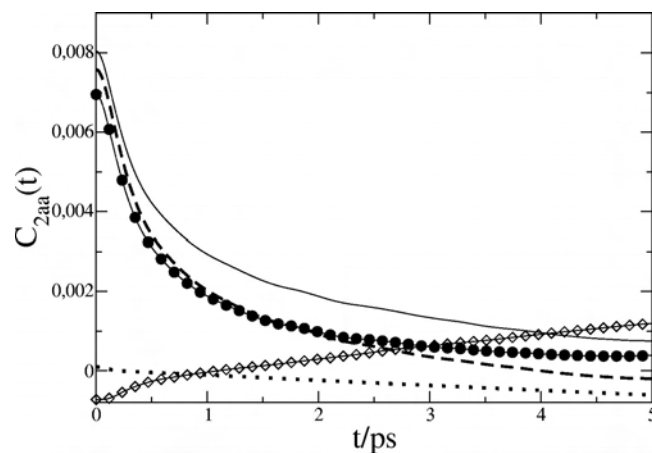


Figura 66: TCFs atrativas de dois corpos obtidas por meio da Equação 3.30 e comparação com a TCF atrativa obtida por simulação (linha cheia) para o modelo  $L\epsilon$  ( $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ). A função Translacional é representada por - - -, a função Rotacional por  $\cdots$  e a função Roto-Translacional por  $-\diamond-$ , a função-soma destas três contribuições (de acordo com a Equação 5.5) está representada por  $-\bullet-$ .

## 6 CONCLUSÕES

Neste estudo, o papel das TCFs de dois e três corpos da SD mecânica foi investigado em soluções-modelo compostas de um soluto monoatômico esférico ou diatômico dissolvidos em argônio líquido a várias densidades. Realizamos também estudo da influência das forças repulsivas e atrativas na SD e acoplamos este estudo à separação de  $N$  corpos já citada. Usando simulações de MD, diversos modelos foram considerados dentro do regime da resposta linear por alterações nos parâmetros moleculares de tamanho do soluto, polarizabilidade (e comprimento de ligação no caso do soluto diatômico).

A descrição da SD em termos de TCFs parciais de  $N$  corpos revela que o limite de baixas densidades pode ser aproximado a um nível bastante acurado por TCFs de dois corpos. Aumentando-se a densidade observa-se um crescente aumento da influência das funções de três corpos que possuem amplitudes negativas. Como consequência, a SD a altas densidades líquidas deve-se a cancelamentos parciais entre as amplitudes positivas das TCFs de dois corpos e amplitudes negativas das TCFs de três corpos. Este cancelamento mostrou-se tornar-se completo a tempos longos e, assim, determina a taxa de decaimento da TCF coletiva da SD.

A separação da TCF coletiva da SD em TCFs parciais de dois e três corpos exhibe muitas similaridades com fenômenos induzidos por interação. O limite de altas densidades para amplitudes ao tempo zero corresponde às razões das amplitudes entre TCFs de  $N$  corpos produzindo uma amplitude  $C(0)$  que aproxima-se da unidade nas TCFs coletivas. No modelo de solvatação  $L\epsilon$  para os sistemas argônio-argônio, observamos razões entre amplitudes iniciais  $C_2(0)$  e  $C_3(0)$  que aproximam este limite de cancelamento perfeito. Entretanto, se o parâmetro de tamanho  $\sigma$  estiver envolvido, o efeito de cancelamento permanece longe de ser completo a tempos curtos.

Como nos fenômenos induzidos por interação, as TCFs de alta densidade podem ser descritas a tempos longos por simples exponenciais. Os tempos de decaimento exponencial para o modelo de solvatação  $L\epsilon$  são maiores que para os modelos envolvendo mudanças no parâmetro  $\sigma$ . No caso da contribuição potencial à TCF de Green-Kubo para a viscosidade de cisalhamento, os tempos de decaimento exponencial são diferentes para interações repulsivas e atrativas<sup>12</sup>. Na SD, estas diferenças foram estudadas por

nós, constituindo assim um trabalho inédito. Comparando a influência dos parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$ , encontramos uma SD mais rápida em todos os modelos com variações no parâmetro de tamanho. Apenas no caso de pequenas variações em  $\sigma$ , o parâmetro  $\epsilon$  afeta a forma das TCFs da SD produzindo correlações mais fortes e, conseqüentemente, uma SD mais lenta. Os tempos de decaimento exponencial representam uma medida quantitativa para esta observação nas TCFs parciais da SD.

A variável dinâmica dos fenômenos induzidos por interação definidos pela Eq. 5.1 representam uma propriedade tensorial, ao menos em casos de espalhamento de luz induzido por interação a o termo potencial para a viscosidade de cisalhamento de Green-Kubo. A parte tensorial da variável é devido aos cossenos de direção para o vetor de separação inter-partículas. Considerações geométricas sobre retículos cúbicos mostram que estes cossenos de direção podem produzir um efeito de cancelamento no regime de alta densidade<sup>14</sup>. Por outro lado, a variável dinâmica na SD da Eq. 5.2 representa uma variável escalar dependente da separação inter-partícula. A observação do efeito de cancelamento na SD sugere que TCFs coletivas para flutuações em propriedades escalares dependentes de distância também revelam o efeito de cancelamento.

Agora, trataremos da influência das forças repulsivas e atrativas na SD. No caso dos sistemas argônio-argônio, observamos que os diferentes modelos de solvatação produzem SD essencialmente invariantes entre si nas mesmas condições termodinâmicas. As variações entre os modelos residem nas amplitudes apresentadas pelas TCFs e, estas variações, são as responsáveis pelas diferenças observadas na SD de TCFs de  $N$  corpos. Desta forma, nossa discussão da SD repulsiva-atrativa nos sistemas argônio-argônio tornou-se simplesmente uma breve análise de como as TCFs parciais repulsivas-atrativas comportavam-se com o aumento da densidade. Observamos que amplitudes ao tempo zero de TCFs coletivas atrativas decaem com o aumento da densidade, mostrando que um forte efeito de cancelamento ocorre quando aumenta-se a densidade líquida. Esta diminuição da influência das forças atrativas é acompanhada por um crescimento espantoso nas correlações repulsivas coletivas no equilíbrio com o aumento da densidade. Isto mostra-nos claramente que as interações de dois corpos repulsivas aumentam muito mais rapidamente, nas distâncias intermoleculares curtas que estão presentes a altas densidades, que as interações atrativas. Por terem maior alcance que as forças repulsivas, as forças atrativas influenciam mais fortemente as correlações de três corpos a altas densidades, causando um maior efeito de cancelamento do que as forças repulsivas. Estas considerações são também válidas para a SD, onde observamos que o aumento da densidade causa aumento nas amplitudes das TCFs de dois e três corpos muito mais pronunciadamente nas TCFs atrativas que nas TCFs repulsivas.

A introdução de um grau de liberdade rotacional, pela substituição de um soluto monoatômico pelo soluto diatômico produz algumas alterações na SD mecânica. No equilíbrio, observamos consideráveis variações nas amplitudes das funções de dois e três cor-

pos de acordo com o modelo de solvatação em questão. Como observado nos sistemas argônio-argônio, para os modelos onde há apenas alterações nos parâmetros  $\epsilon$ ,  $\sigma$  e  $B$ , não há variação na SD para os valores dos parâmetros de soluto excitado utilizados neste trabalho. Para os modelos onde mais de um destes parâmetros é alterado, incluindo o comprimento de ligação, surgem diversidades de comportamentos. Em suma, os modelos LB influenciam fortemente as correlações de dois corpos a baixas densidades e esta influência dá-se principalmente por meio de forças repulsivas. Os modelos  $LB\epsilon$  comportam-se de maneira similar, só que eles influenciam ainda mais fortemente as interações de dois corpos. Os modelos  $LB\sigma$  ficam mais próximos ao modelo  $L\epsilon$ . Enquanto que os modelos  $LB\epsilon\sigma$  seguem a tendência dos modelos  $LB\sigma$ . Fora do equilíbrio, as TCFs coletivas dos sistemas nitrogênio-argônio, a densidades baixas, apresentam maiores taxas de decaimento (em geral) que as respectivas funções para os sistemas argônio-argônio (modelo  $L\epsilon$ ). Este fato é comprovado por meio de tempos de correlação exponenciais.

Finalmente, passamos a considerar brevemente o que foi possível aprender com as Segundas Derivadas Temporais das TCFs da Energia de Solvatação. Aplicando-as à modelos previamente estudados por TCFs da ES, pudemos investigar a um nível ainda mais profundo os mecanismos preferenciais de relaxação em cada um dos modelos de solvatação utilizado nos sistemas nitrogênio-argônio. Para os sistemas argônio-argônio não há dúvidas, qualquer que seja a TCF simulada ela possui caráter puramente translacional. Com a rotação presente no sistema, vimos claramente que existem dois mecanismos preferenciais de relaxação da perturbação. Em sistemas onde a excitação do soluto dá-se exclusivamente por parâmetros energéticos como  $\epsilon$ , há uma presença predominante de relaxação por meio de interações de dois corpos translacionais, num mecanismo que associamos com difusão do soluto pelo seio do líquido. Para modelos onde o comprimento de ligação está envolvido, a relaxação dá-se por meio de interações de dois corpos rotacionais, com uma predominância de forças atrativas. As interações de três corpos são praticamente rotacionais. No entanto, a contribuição da translação não é desprezível e, assim, temos a presença e contribuição de movimentos acoplados roto-translacionais, no que convencionamos chamar de libração.

A

## REFERÊNCIAS

- [1] C. Reichardt, *Solvents and Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed., NY, VCH, 1988
- [2] V. Tran, B.J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 5570.
- [3] P.V. Kumar and M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 5370.
- [4] J. Van Krاندendonk, *Physica* **23** (1957), 825.
- [5] G. Tarjus, D. Kivelson, and V. Friedrich, *J. Mol. Struct.* **223** (1990), 253.
- [6] A teoria da resposta linear e sua decomposição na SD é explorada por exemplo em D. Aherne, V. Tran, and B.J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 5382.
- [7] J.G. Saven and J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 4391.
- [8] B.M. Ladanyi, in *Electron Transfer in Condensed Media*, edited by A.A. Kornyshev and J. Ulstrup (World Scientific, Singapore, 1997), 110.
- [9] B.J. Alder, J.J. Weis, and H.L. Strauss, *Phys. Rev. A* **7** (1973), 281.
- [10] V. Friedrich, G. Tarjus, and D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 2246.
- [11] U. Mittag and J. Samios, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 2033.
- [12] H. Stassen and W.A. Steele, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 8533.
- [13] H. Stassen and W.A. Steele, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 932.
- [14] H. Stassen and W.A. Steele, *Mol. Phys.* **89** (1996), 1603.
- [15] A.J.C. Ladd, T.A. Litovitz, and C.J. Montrose, *J. Chem. Phys.* **71** (1979), 4242.
- [16] H. Stassen and W.A. Steele, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 4408.
- [17] H. Stassen and W.A. Steele, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **394** (1997), 227.
- [18] A. Dawid and Z. Gburski, *Phys. Rev. A* **56** (1997), 3294; *ibid.* **58** (1998), 740.

- [19] B.M. Ladanyi and M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **109**, (1998), 3204.
- [20] B. Ladanyi, R.M. Stratt, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 1266.
- [21] B. Ladanyi, R.M. Stratt, *J. Phys. Chem.* **102** (1998), 1068.
- [22] W.A. Steele, *Mol. Phys.*, **61**(4) (1987), 1031.
- [23] T. Yamaguchi, Y. Kimura, and N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 4169.
- [24] T. Fonseca, B.M. Ladanyi, *J. Mol. Liq.* **60**, (1994), 1.
- [25] M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.*, **94**(3) (1991), 2084.
- [26] B. Ladanyi, B.C. Perng, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002), 6934.
- [27] C. Jeanin, M. T. Portella-Oberli, S. Jimenez, F. Vigliotti, B. Lang, M. Chergui, *Chem. Phys. Lett.*, **316** (2000), 51.
- [28] T. Yamaguchi, Y. Kimura, N. Hirota, *Mol. Phys.*, **98**(19) (2000), 1553.
- [29] J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **54**, (1971), 5237.
- [30] M.M. Martins, H. Stassen, *J. Chem. Phys.*, **118**(12), (2003), 5558.
- [31] S.L. Chang, T.M. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, **324** (2000), 381.
- [32] D.K. Remler, P.A. Madden, *Mol. Phys.*, **70** (1990), 921.
- [33] F. Ingrosso, B. Menucci, J. Tomasi, *J. Mol. Liq.*, **108** (2003), 21.
- [34] C. Hoheisel, *Mol. Phys.*, **62**(1), (1987), 239
- [35] G. Herzberg. K.P. Huber, *Spectra of Diatomic Molecules*, V.1, Ed. Van Nostrand, 1950.
- [36] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, 1976.
- [37] M. Maroncelli, *J. Mol. Liquids* **57** (1993), 1.
- [38] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [39] D.A. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge Univ. Press, 1997
- [40] J.E. Variyar, D. Kivelson, *Mol. Phys.* **79** (1993), 217; J.E. Variyar, M. Noro, and D. Kivelson *Mol. Phys.* **79** (1993), 235.



- [41] M. Berg, J. Phys. Chem. A **102** (1998), 17.
- [42] R. Biswas, S. Bhattacharyya, and B. Bagchi, J. Chem. Phys. **108** (1998), 4963.
- [43] H.I. Friedman, F.O. Raineri, F. Hirata, and B.C. Perng, J. Stat. Phys. **78** (1995), 239;  
H.I. Friedman, F.O. Raineri, B.C. Perng, and M.D. Newton, J. Mol. Liquids **65/66**  
(1995), 7.
- [44] M.D. Stephens, J.G. Saven, and J.L. Skinner, J. Chem. Phys. **106** (1997), 2129.
- [45] S.A. Egorov, R.A. Denny, and D.R. Reichman, J. Chem. Phys. **116** (2002), 5080.
- [46] H. Stassen and W.A. Steele, Mol. Phys. **96** (1999), 1269.
- [47] Goldstein, Classical Mechanics, 2nd ed (Addison-Weasley), Cap. 4, 1980

*D*

## ANEXO 1

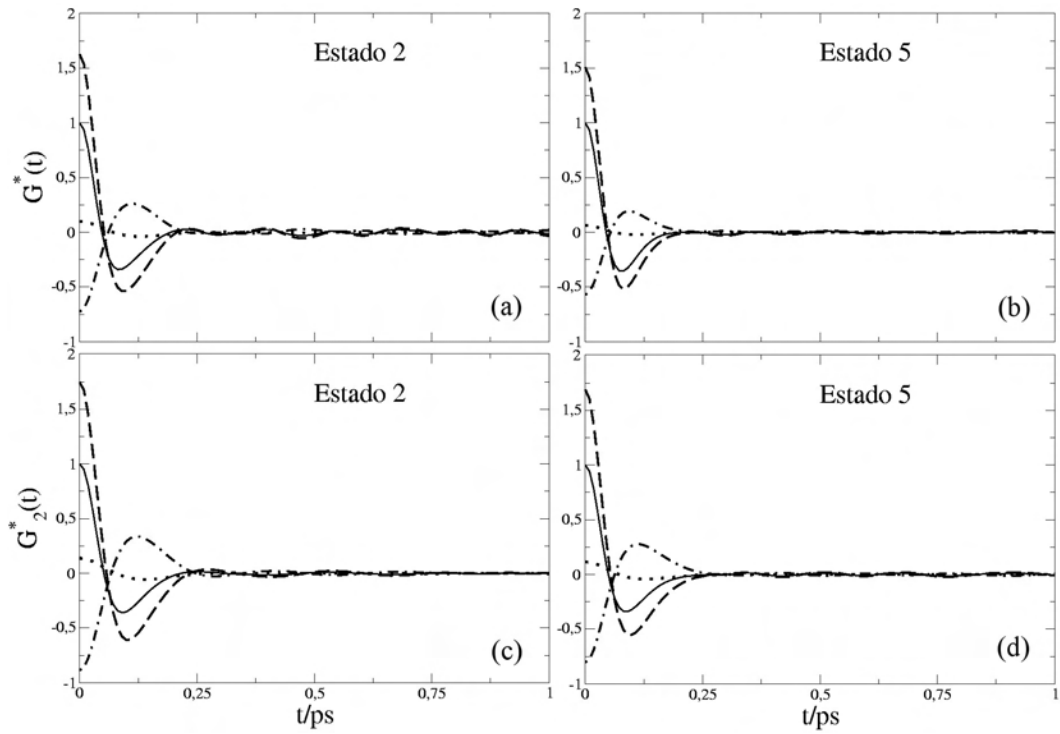


Figura 67: Como a Figura 59 mas para o modelo LB ( $B_e/B=1,1$ ).

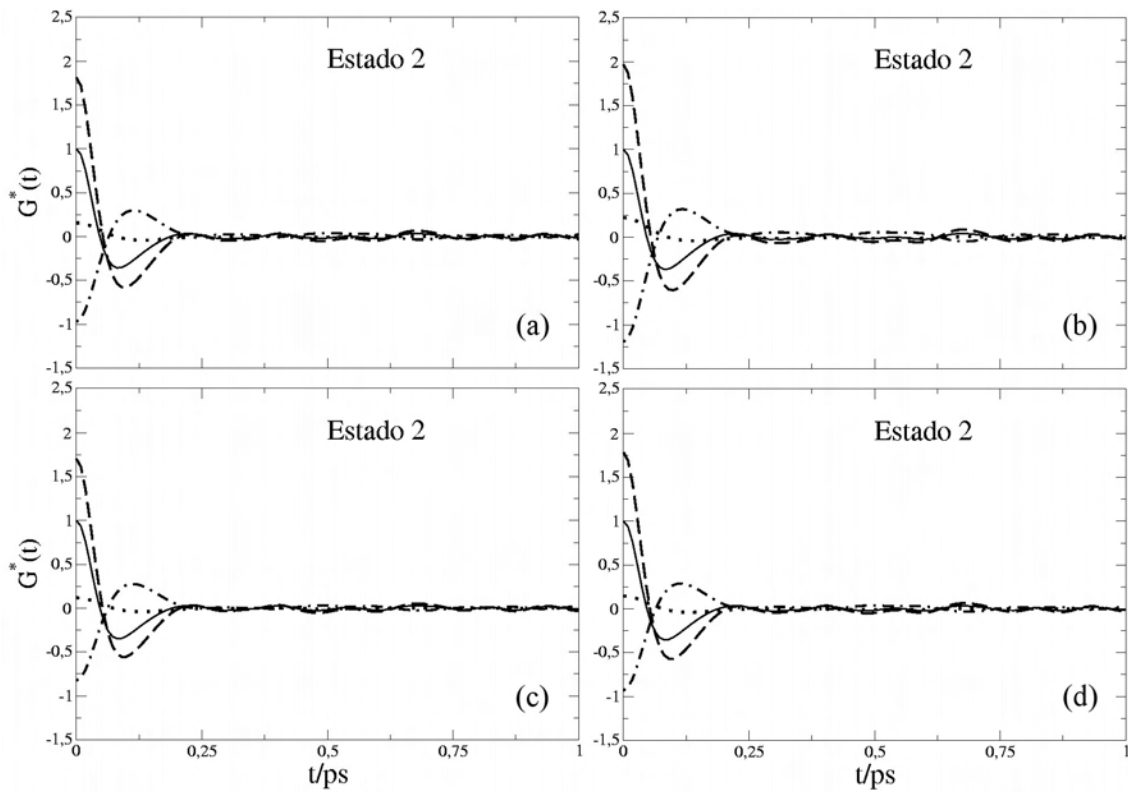


Figura 68: SDTs de TCFs coletivas para o modelo  $LB\epsilon$  (Painel (a)  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; painel (b)  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ; painel (c)  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; painel (d)  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ). As legendas usadas para as funções são idênticas às usadas na Figura 59.

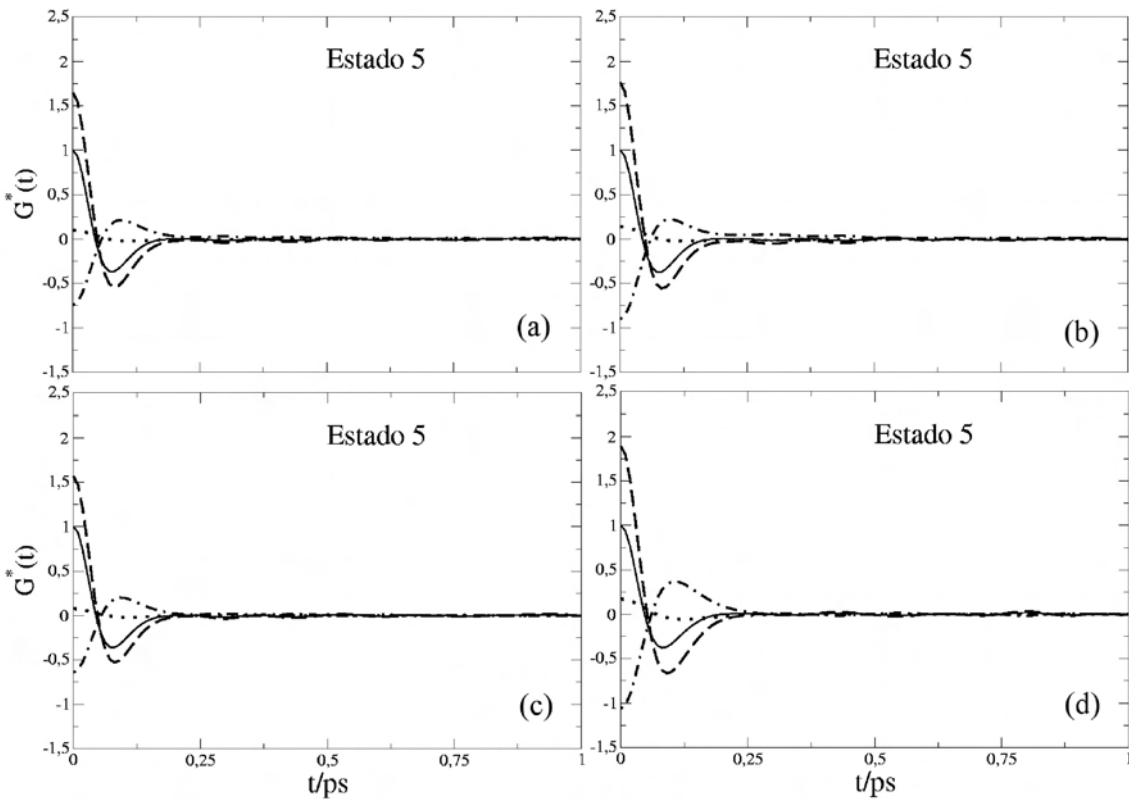


Figura 69: Como a Figura 68 mas para as SDTs de TCFs coletivas do estado 5.

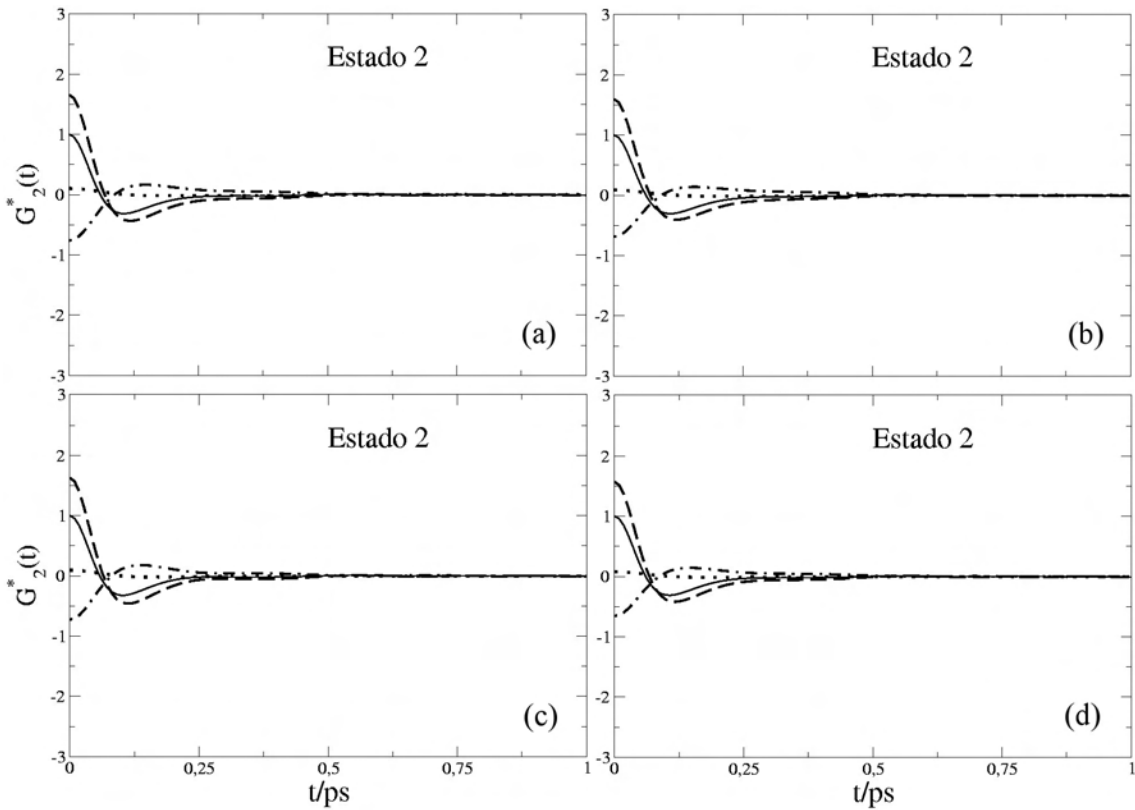


Figura 70: Como a Figura 68 mas para as SDTs de TCFs de dois corpos no estado 2.

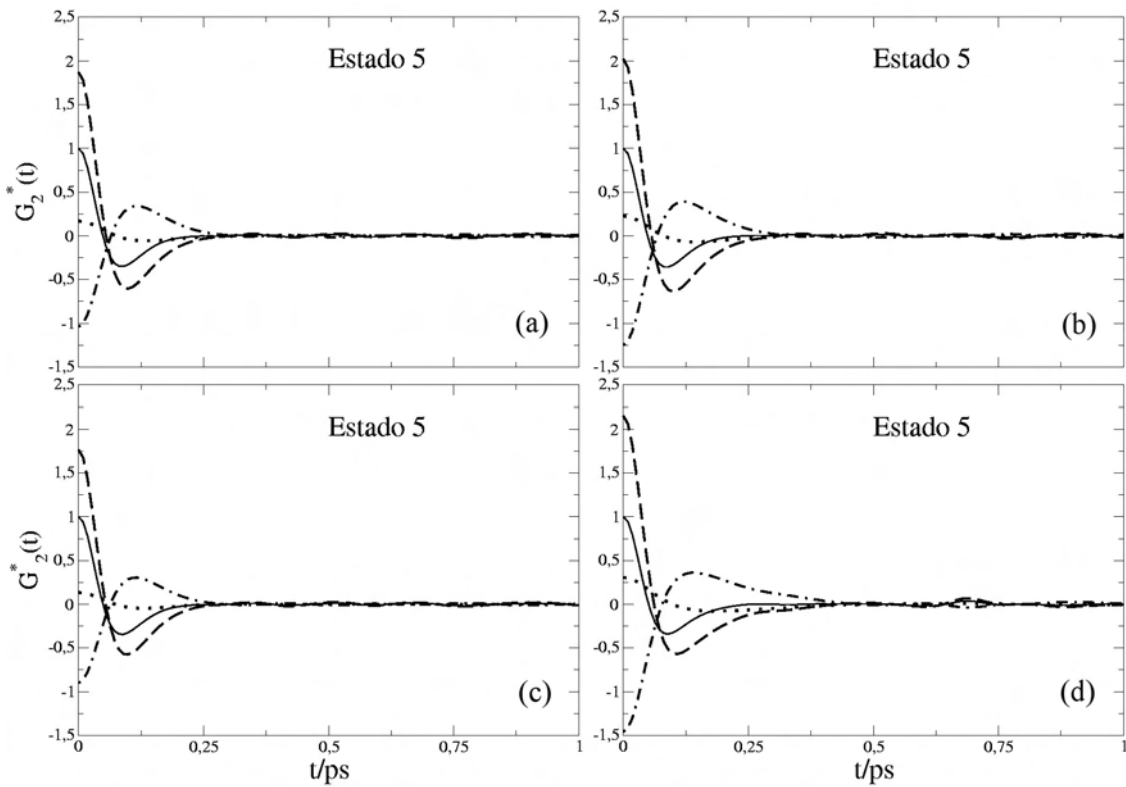


Figura 71: Como a Figura 68 mas para as SDTs de TCFs de dois corpos no estado 5.

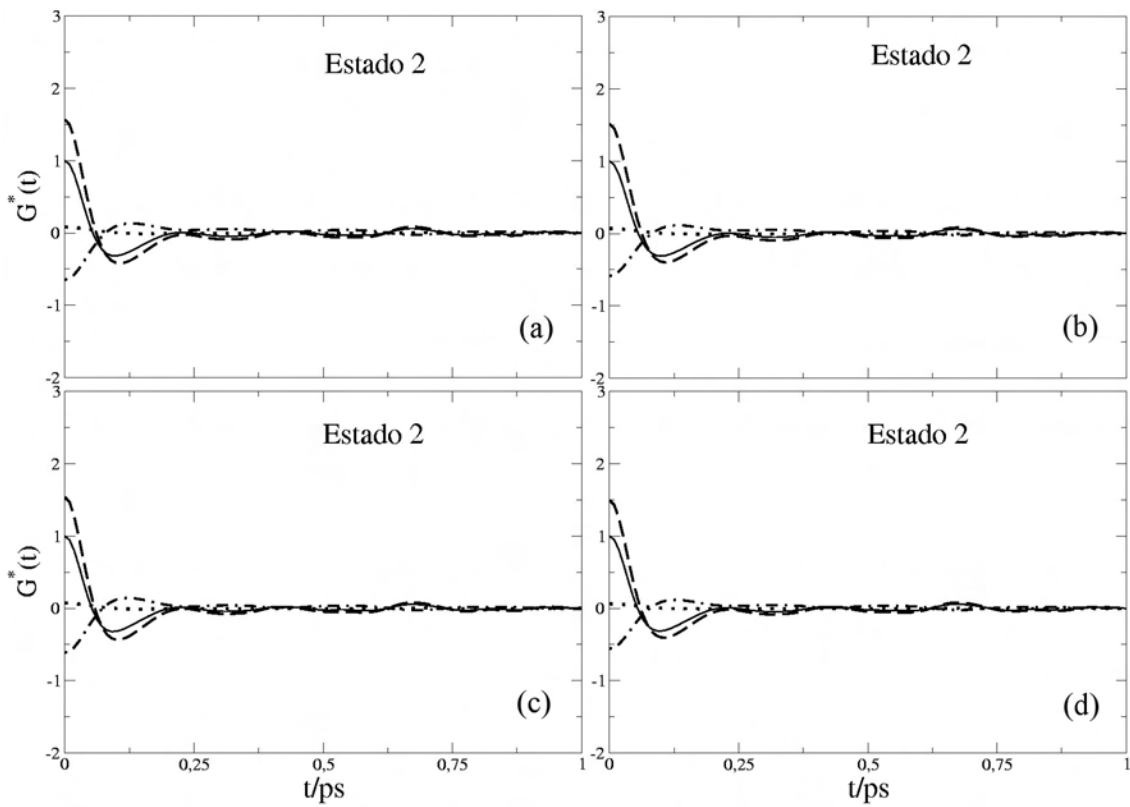


Figura 72: SDTs de TCFs coletivas para o modelo  $LB\sigma$  (Painel (a)  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; painel (b)  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ; painel (c)  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; painel (d)  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ).

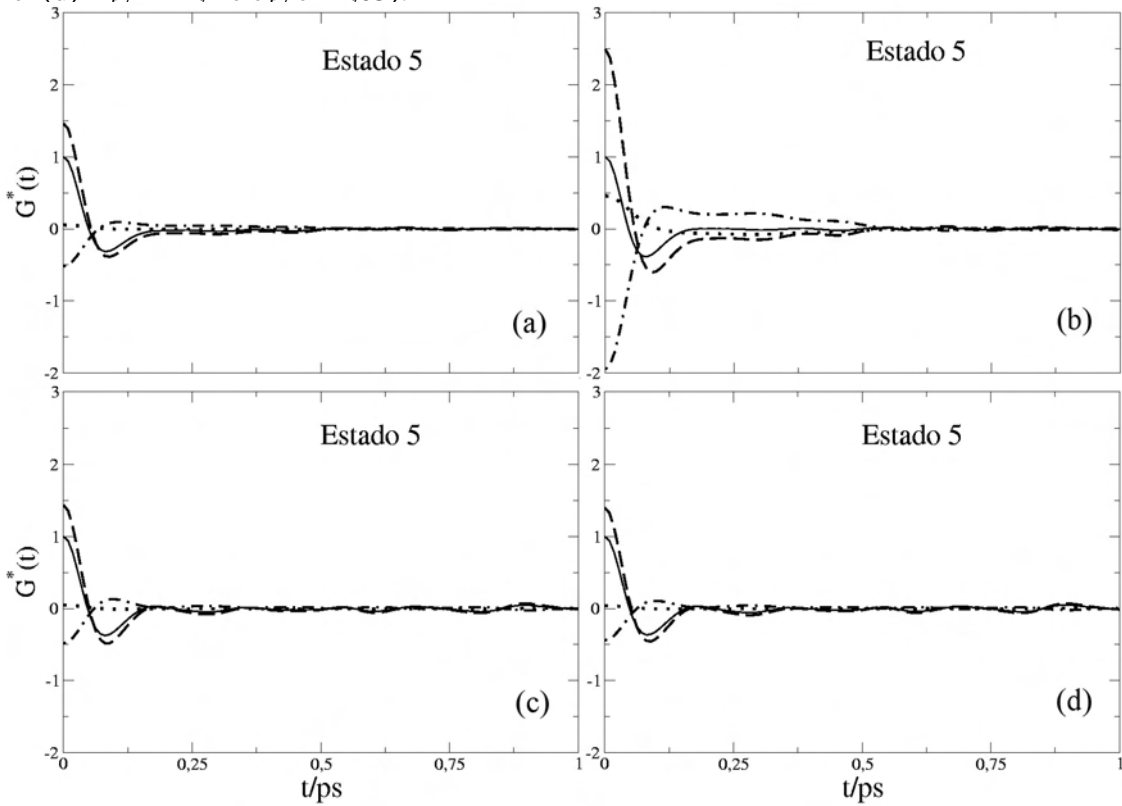


Figura 73: Como a Figura 72 mas para as SDTs de TCFs coletivas do estado 5.

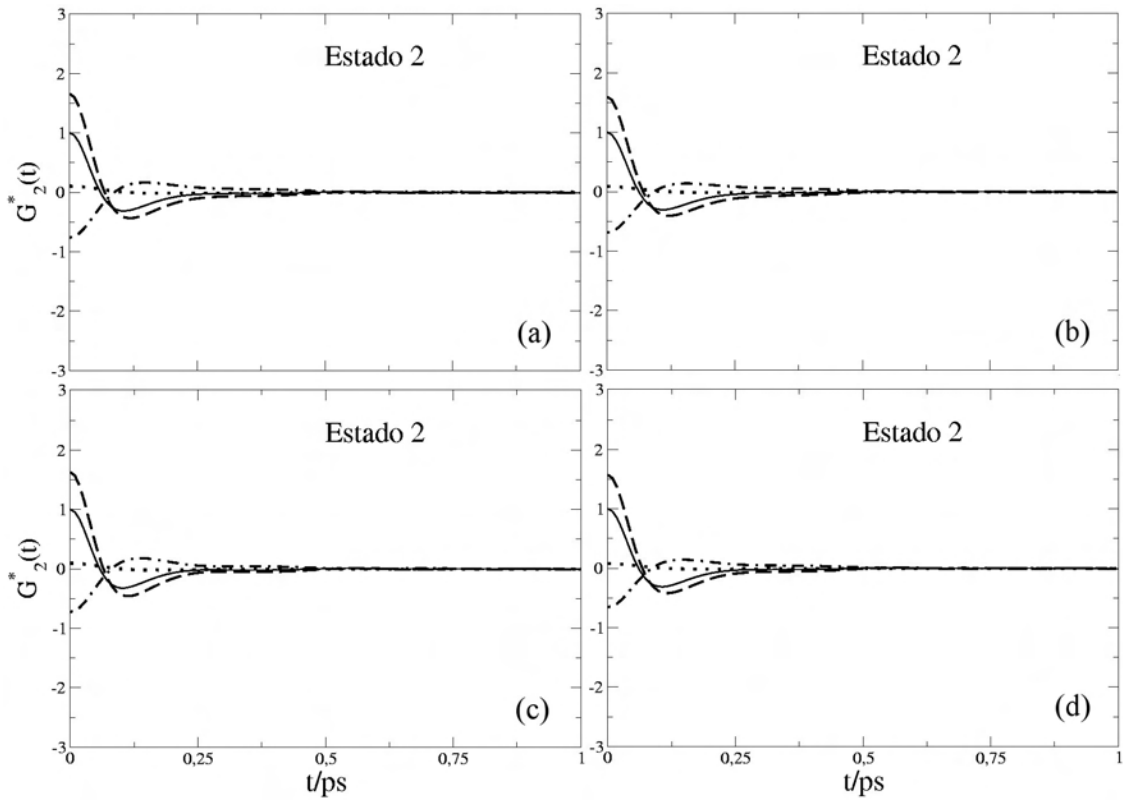


Figura 74: Como a Figura 72 mas para as SDTs de TCFs de dois corpos no estado 2.

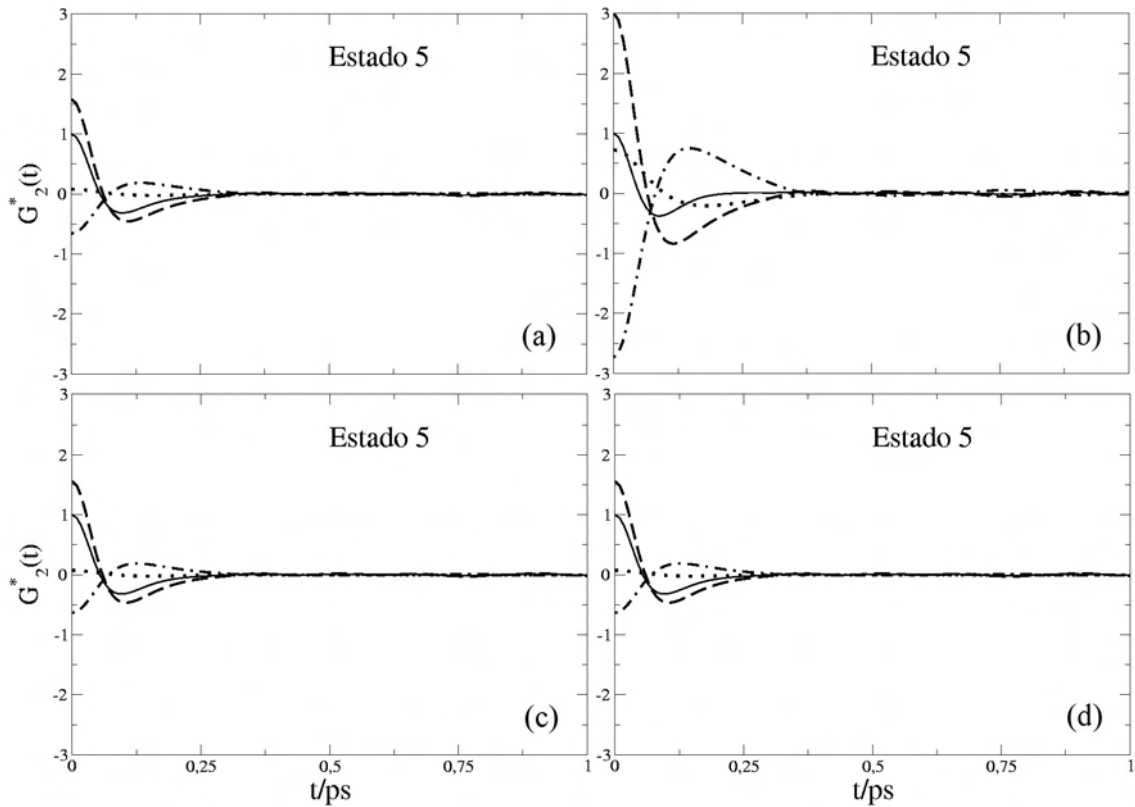


Figura 75: Como a Figura 72 mas para as SDTs de TCFs de dois corpos no estado 5.

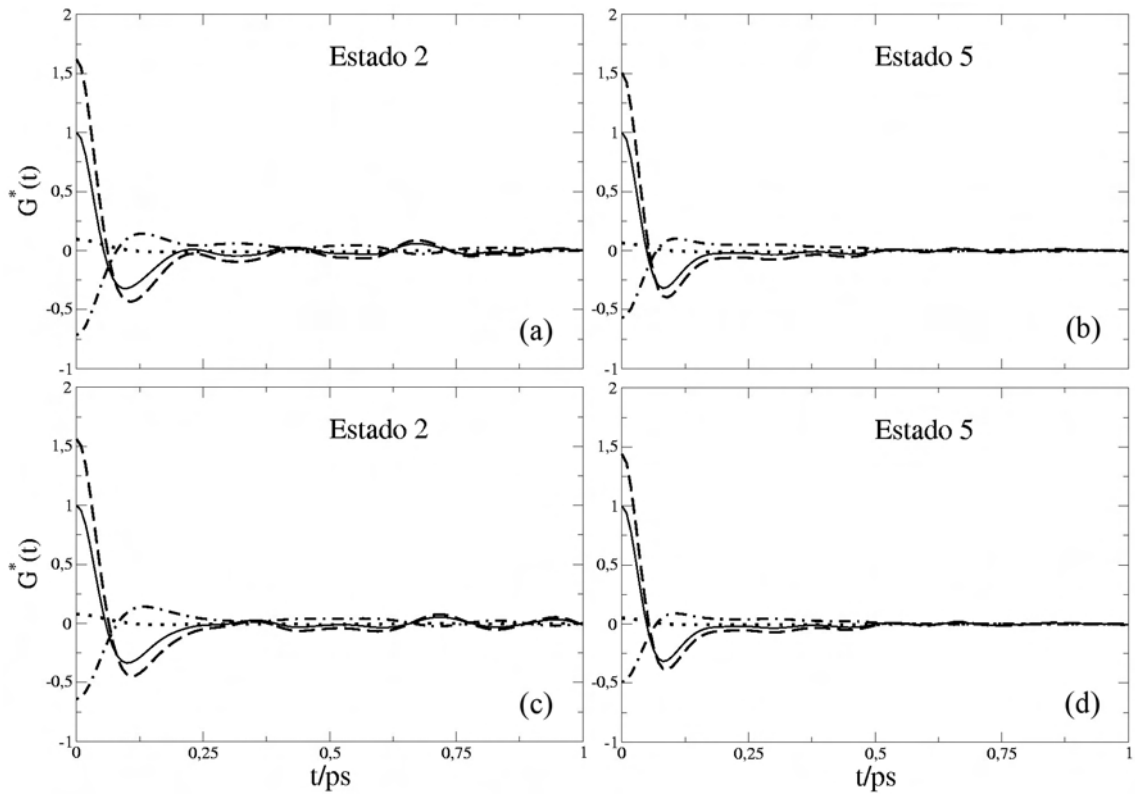


Figura 76: SDTs de TCFs coletivas para o modelo  $LB\epsilon\sigma$  (Painéis (a) e (b)  $B_e/B = \epsilon_e/\epsilon = \sigma_e/\sigma = 1,05$ ; painéis (c) e (d)  $B_e/B = \epsilon_e/\epsilon = \sigma_e/\sigma = 1,1$ ).

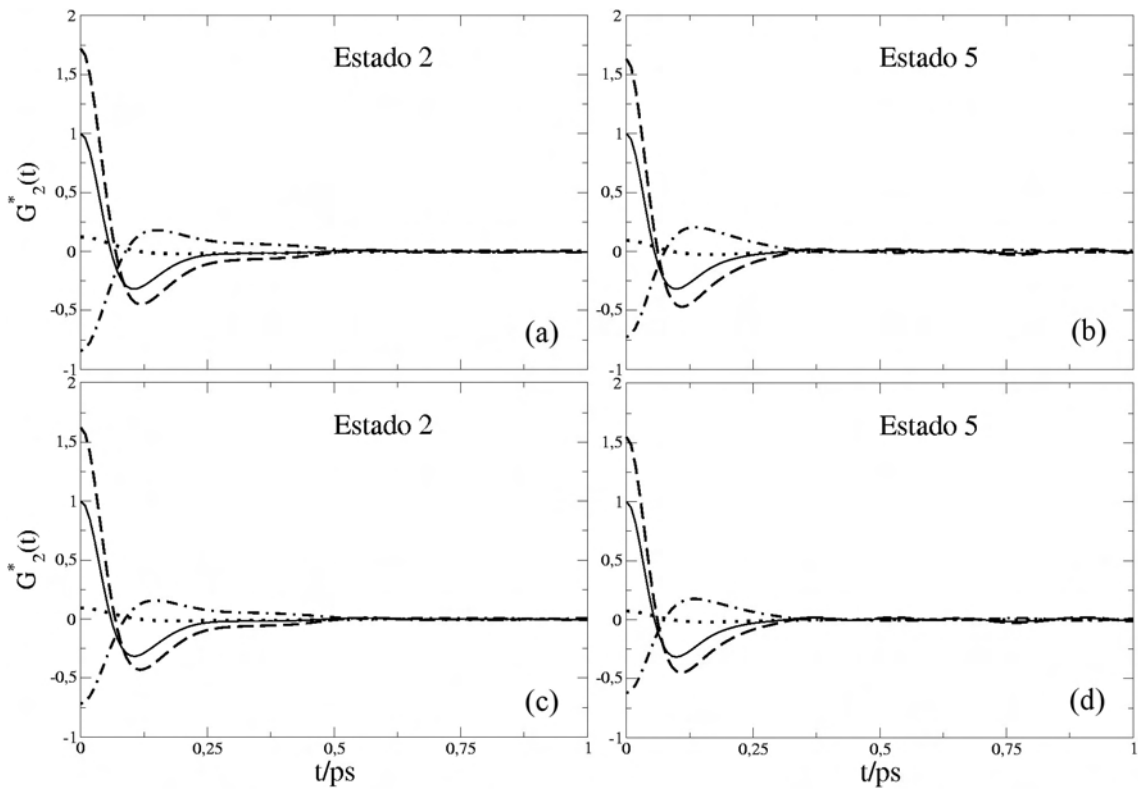


Figura 77: Como a Figura 76 mas para as funções de dois corpos.

## ANEXO 2

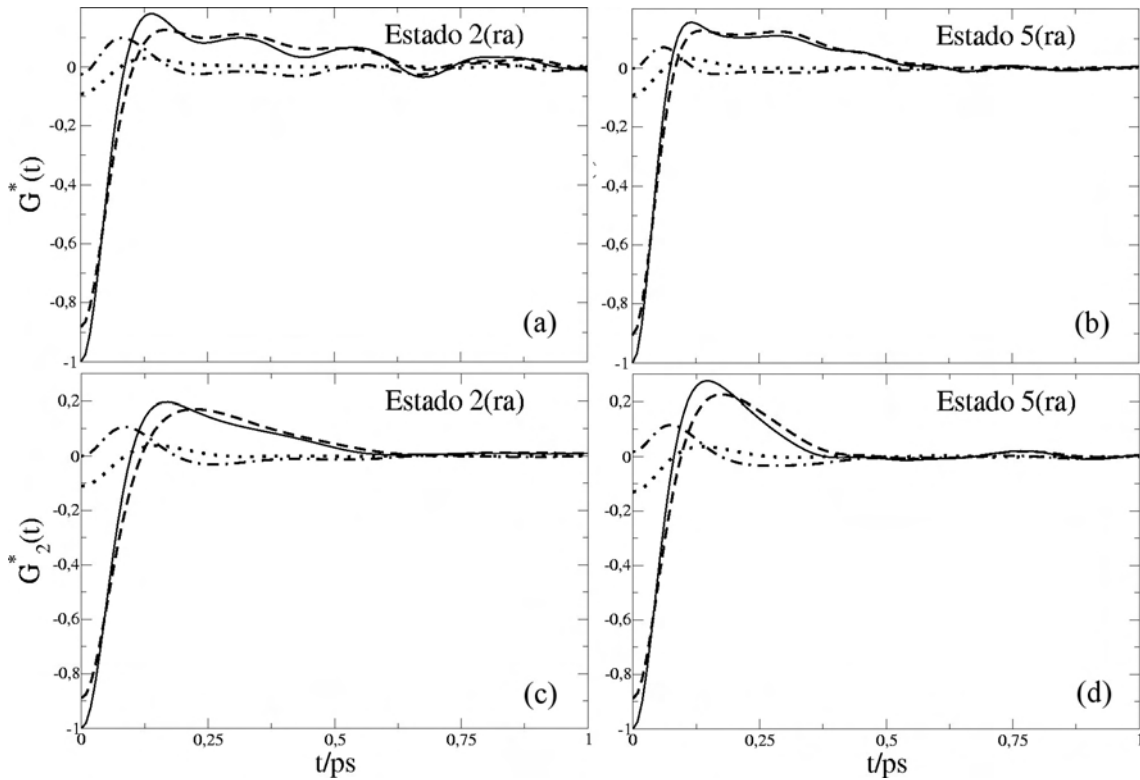


Figura 78: Como a Figura 60 mas para as funções cruzadas (repulsivas-atrativas) do modelo  $L\epsilon$ .



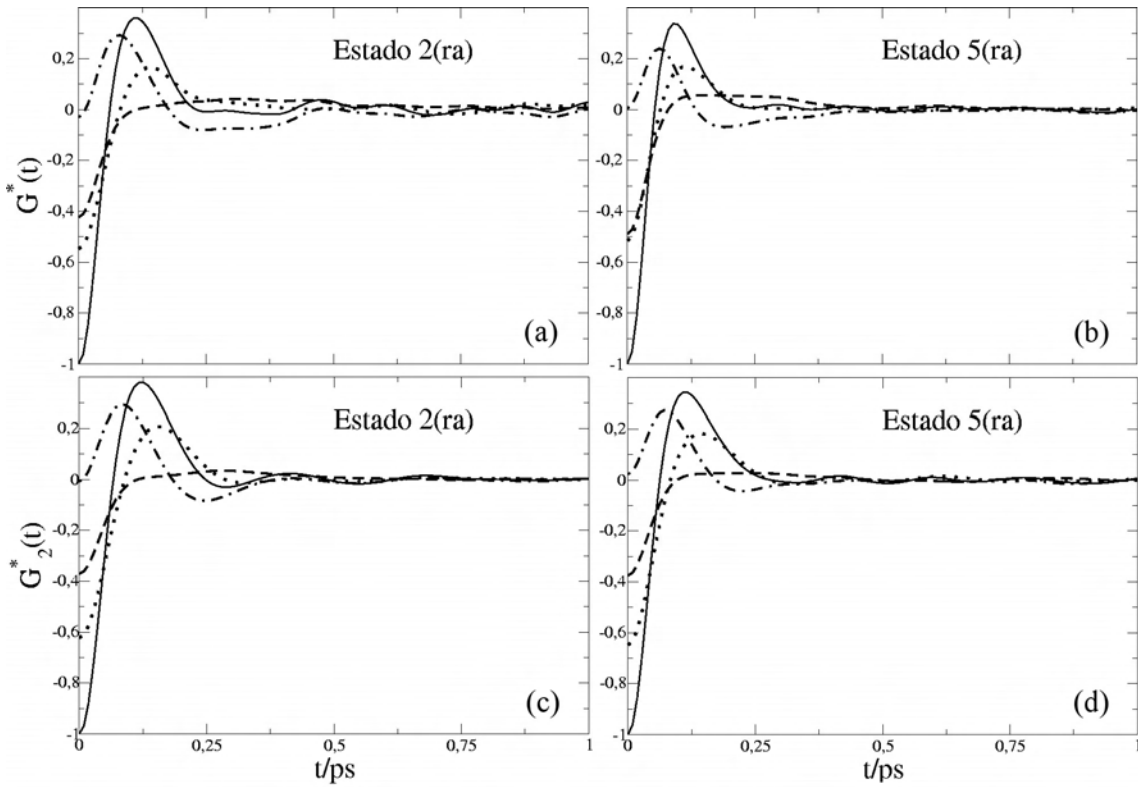


Figura 79: Como a Figura 62 mas para as funções cruzadas do modelo LB.

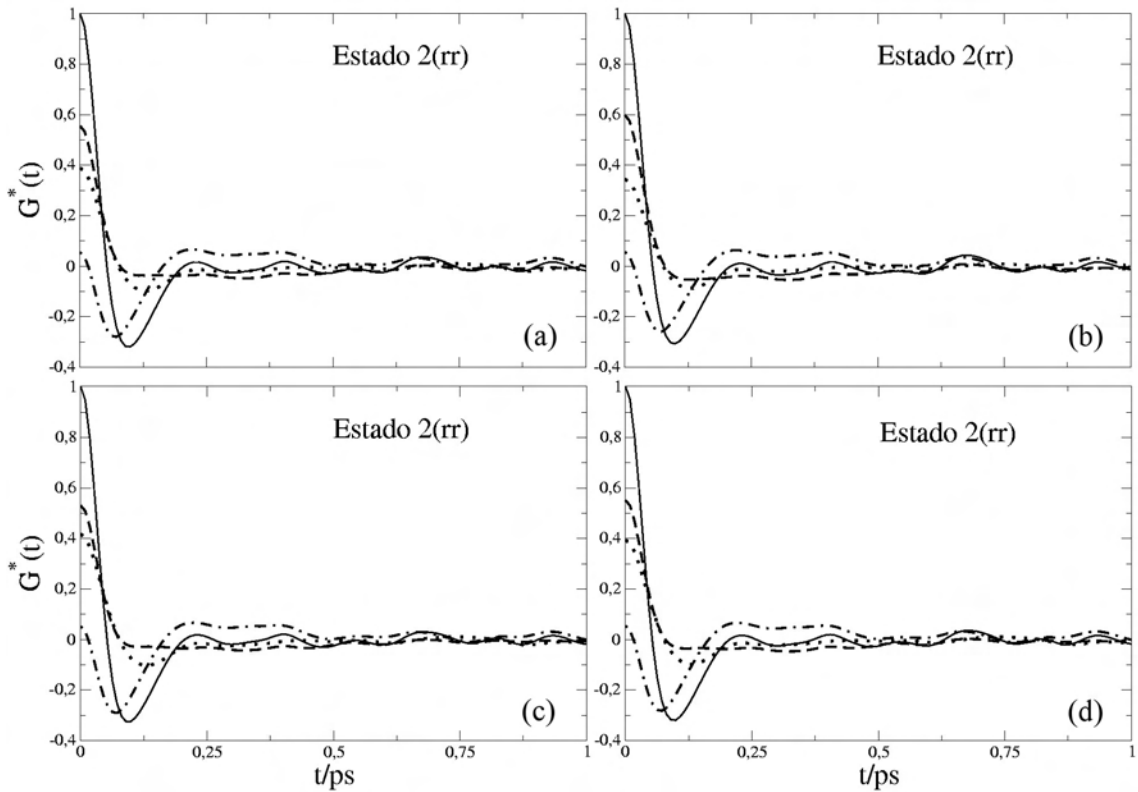


Figura 80: Funções coletivas repulsivas para o estado 2 e modelo  $LB\epsilon$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ .

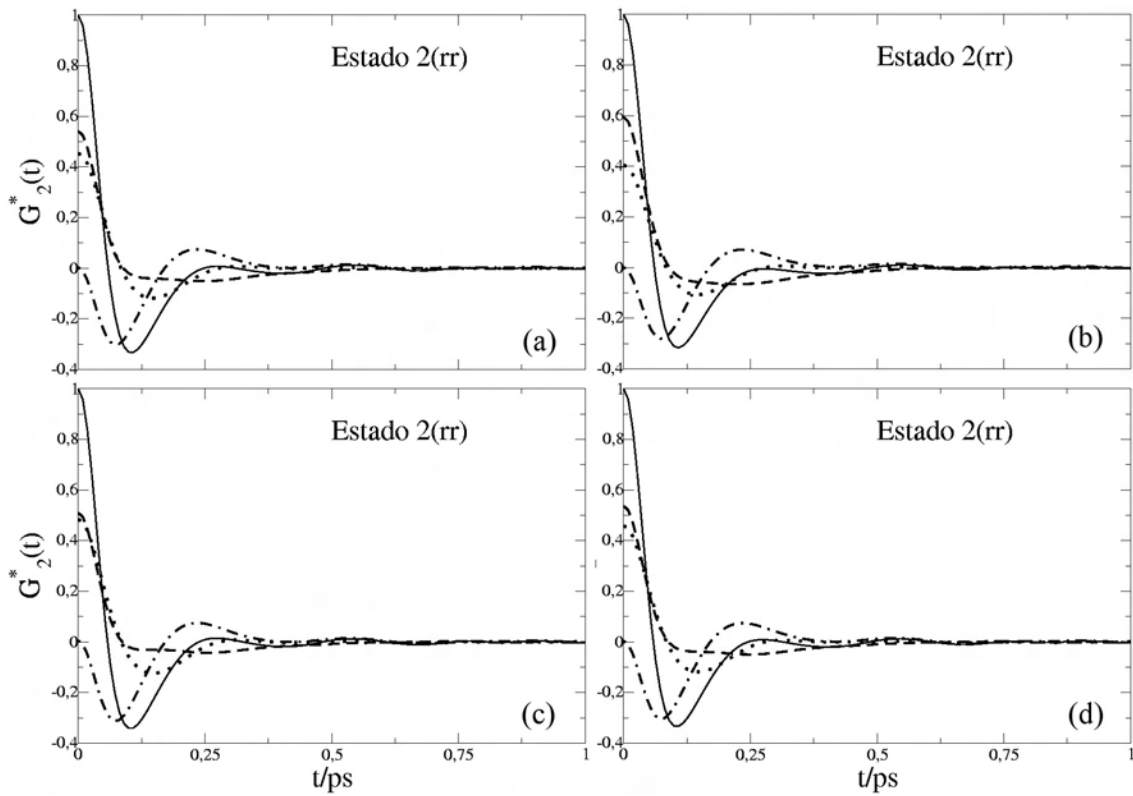


Figura 81: Funções de dois corpos repulsivas para o estado 2 e modelo  $LB\epsilon$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ .

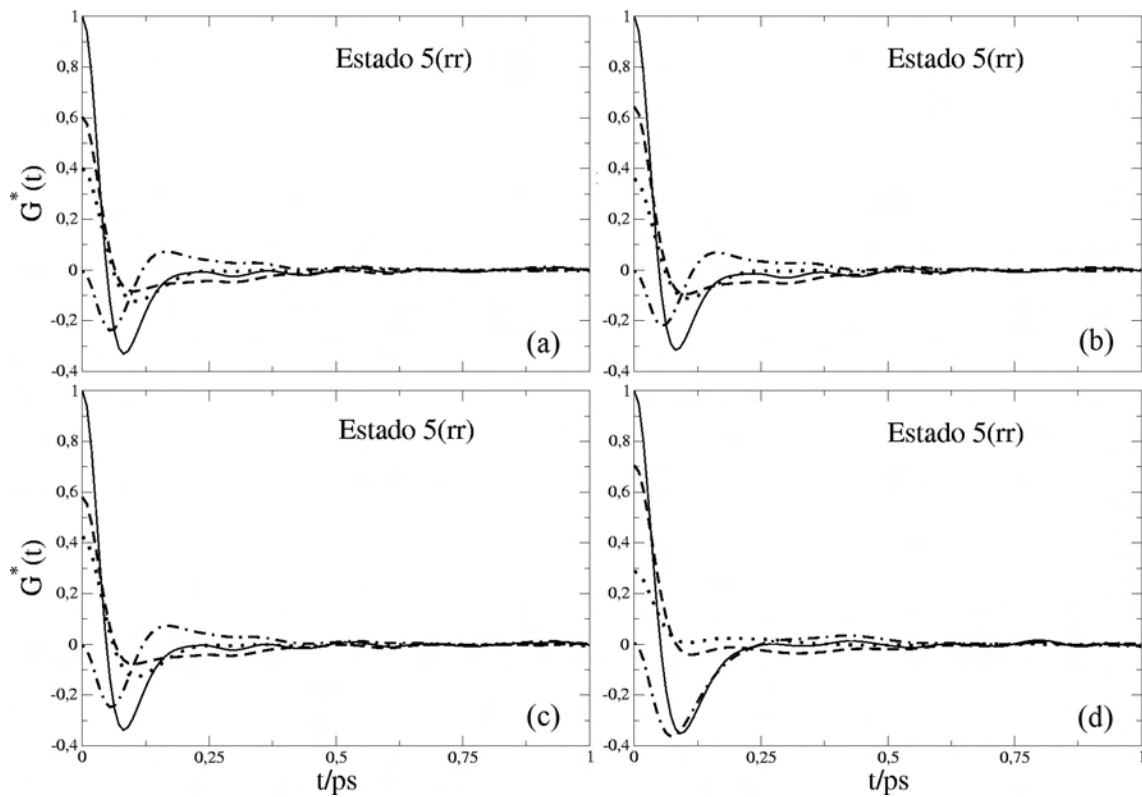


Figura 82: Como a Figura 80 mas para o estado 5.

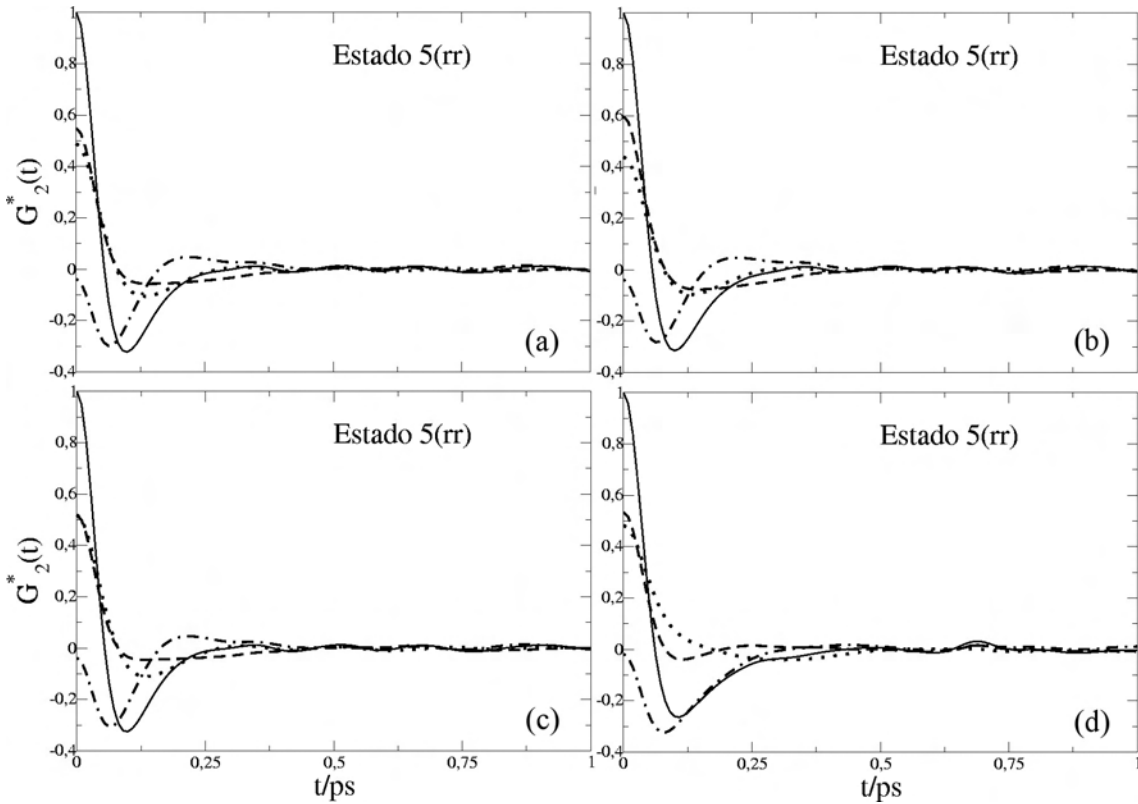


Figura 83: Como a Figura 81 mas para o estado 5.

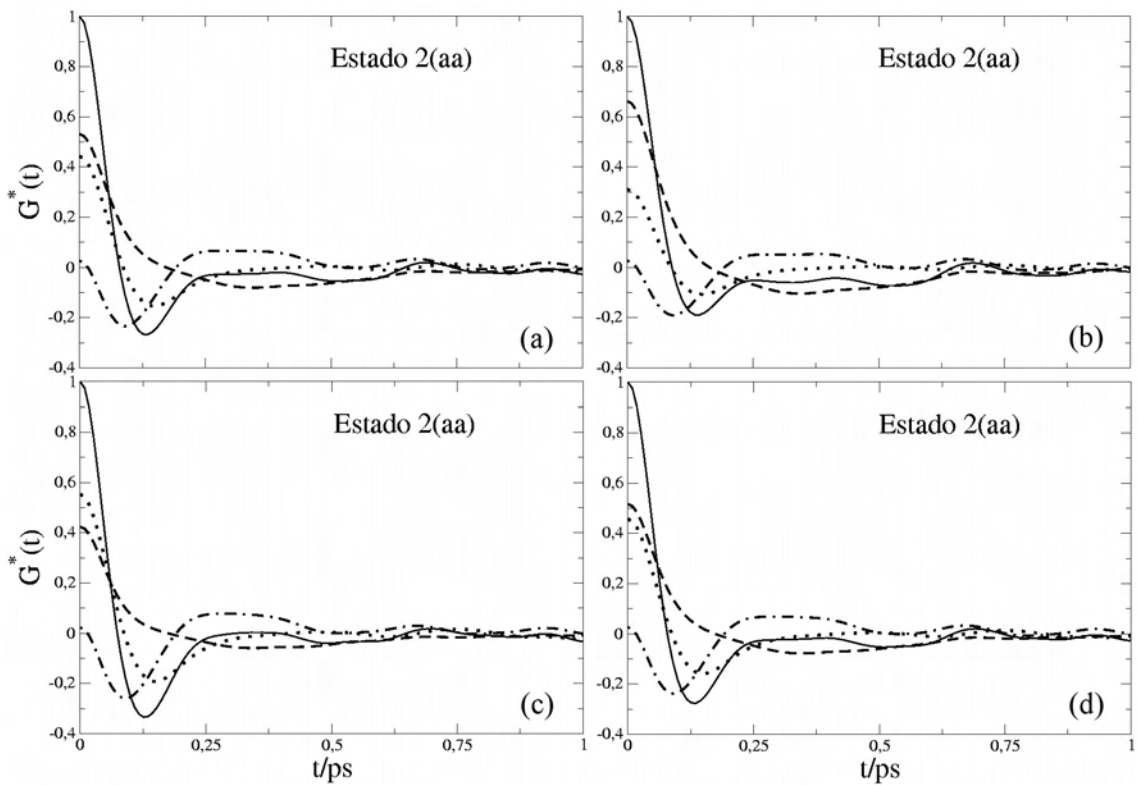


Figura 84: Funções coletivas atrativas para o estado 2 e modelo  $LB\epsilon$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ .

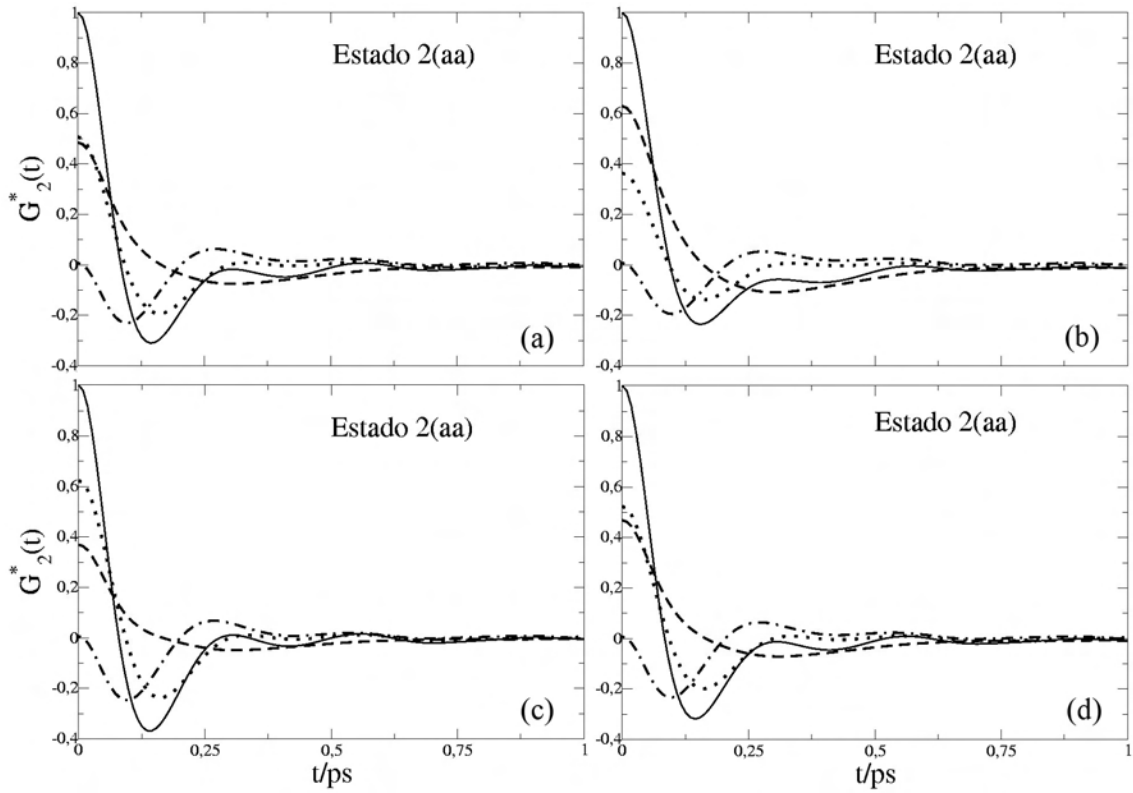


Figura 85: Funções de dois corpos atrativas para o estado 2 e modelo  $LB\epsilon$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ .

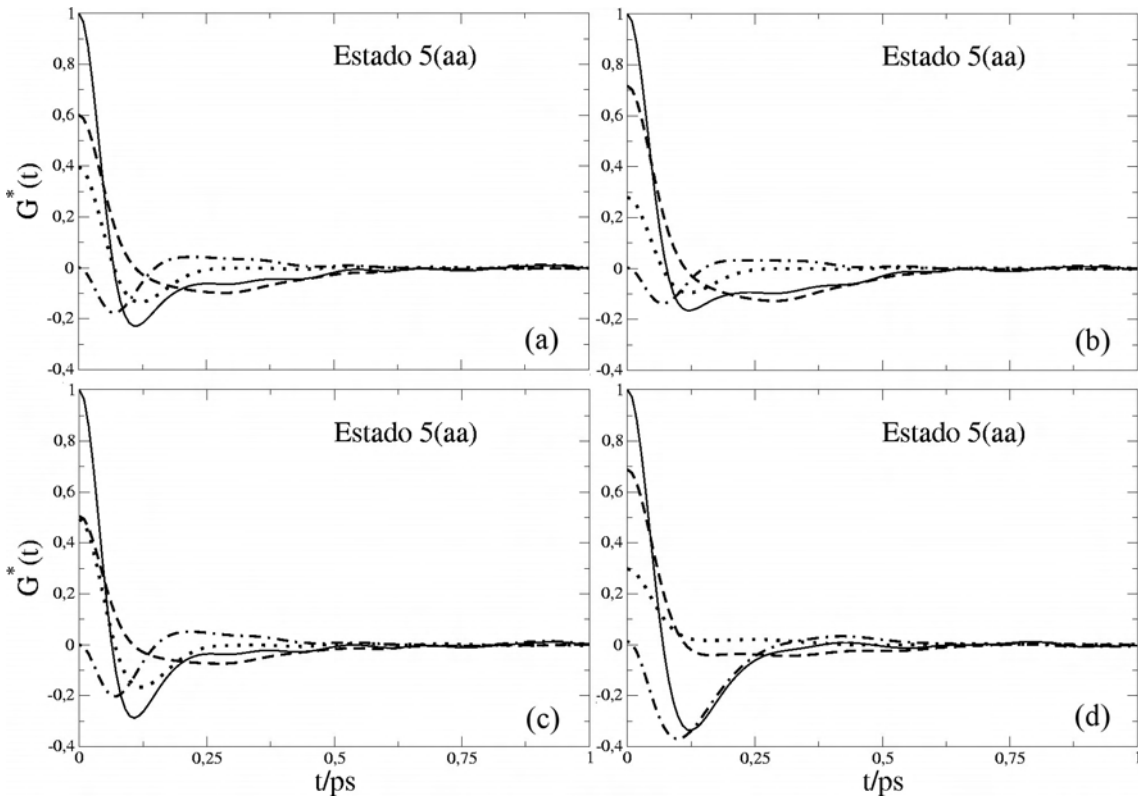


Figura 86: Como a Figura 84 mas para o estado 5.

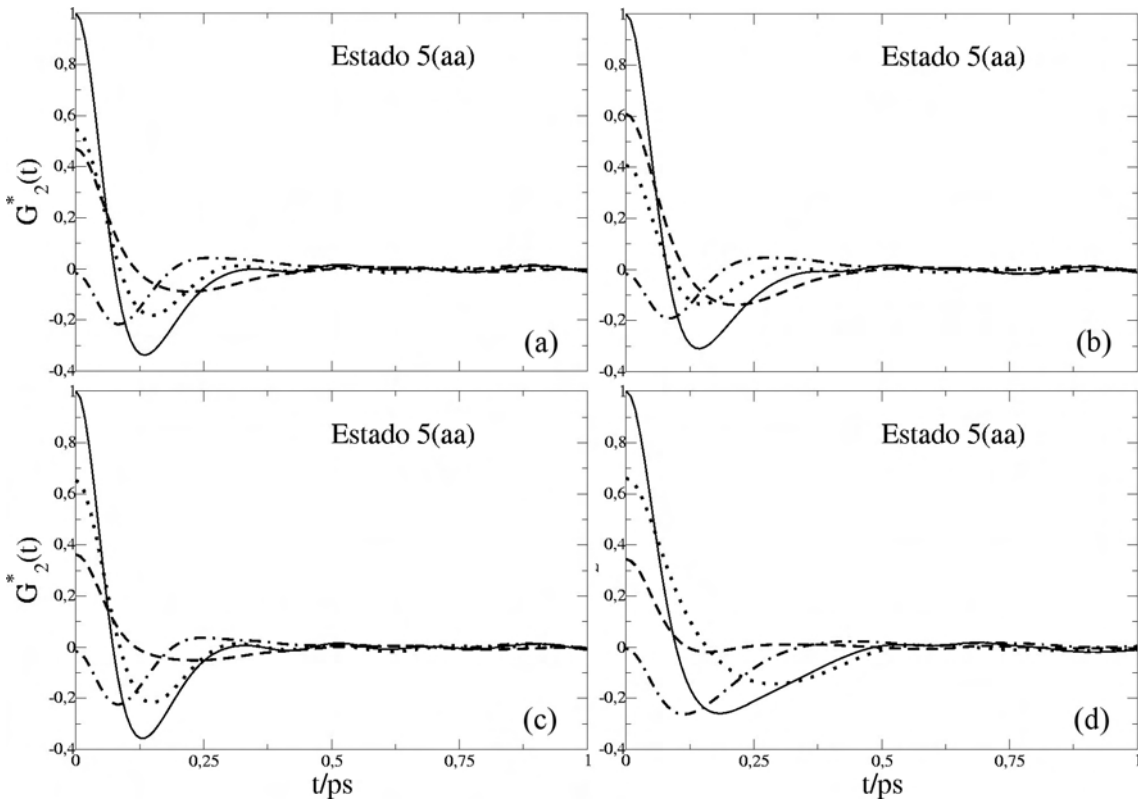


Figura 87: Como a Figura 85 mas para o estado 5.

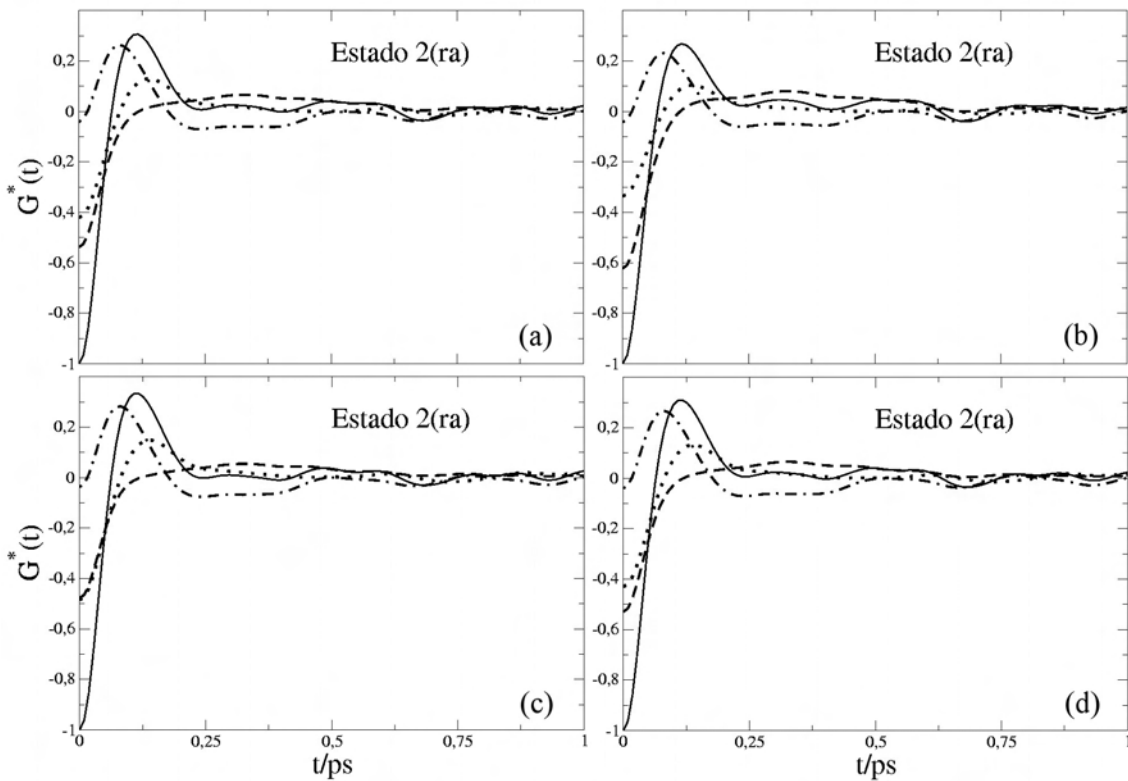


Figura 88: Funções coletivas cruzadas (repulsivas-atrativas) para o estado 2 e modelo LB $\epsilon$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ .

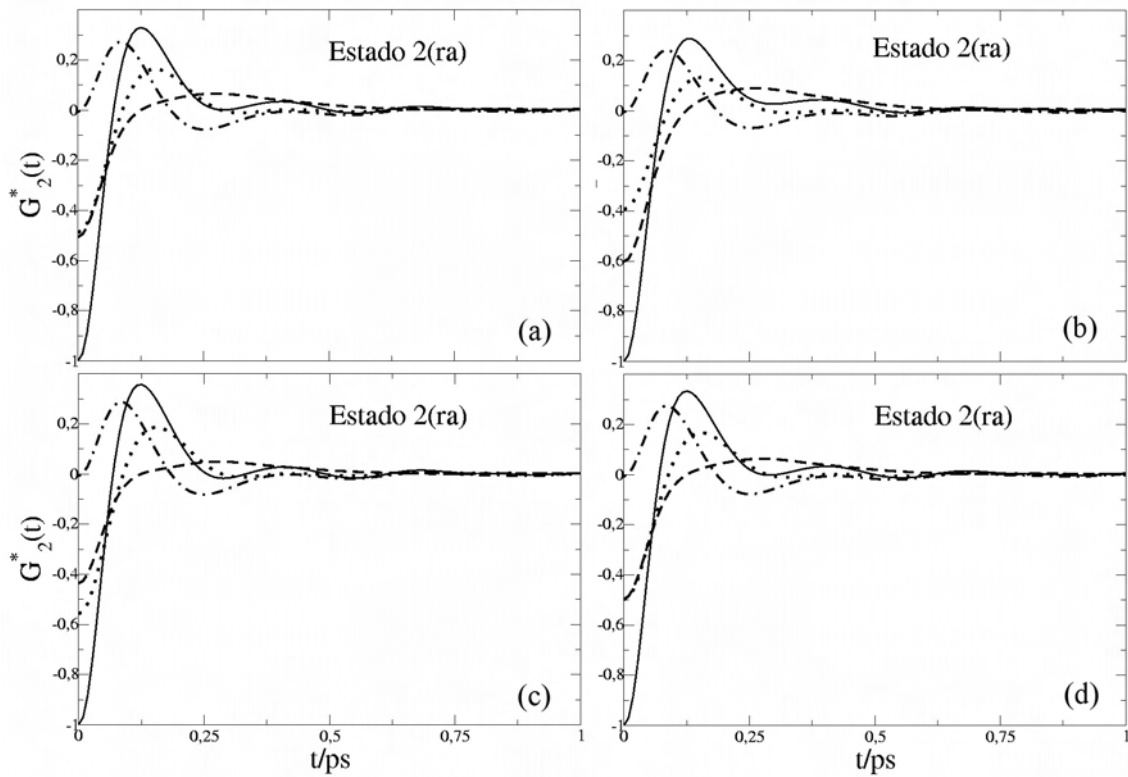


Figura 89: Funções de dois corpos cruzadas (repulsivas-atrativas) para o estado 2 e modelo  $LB\epsilon$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\epsilon_e/\epsilon=1,1$ .

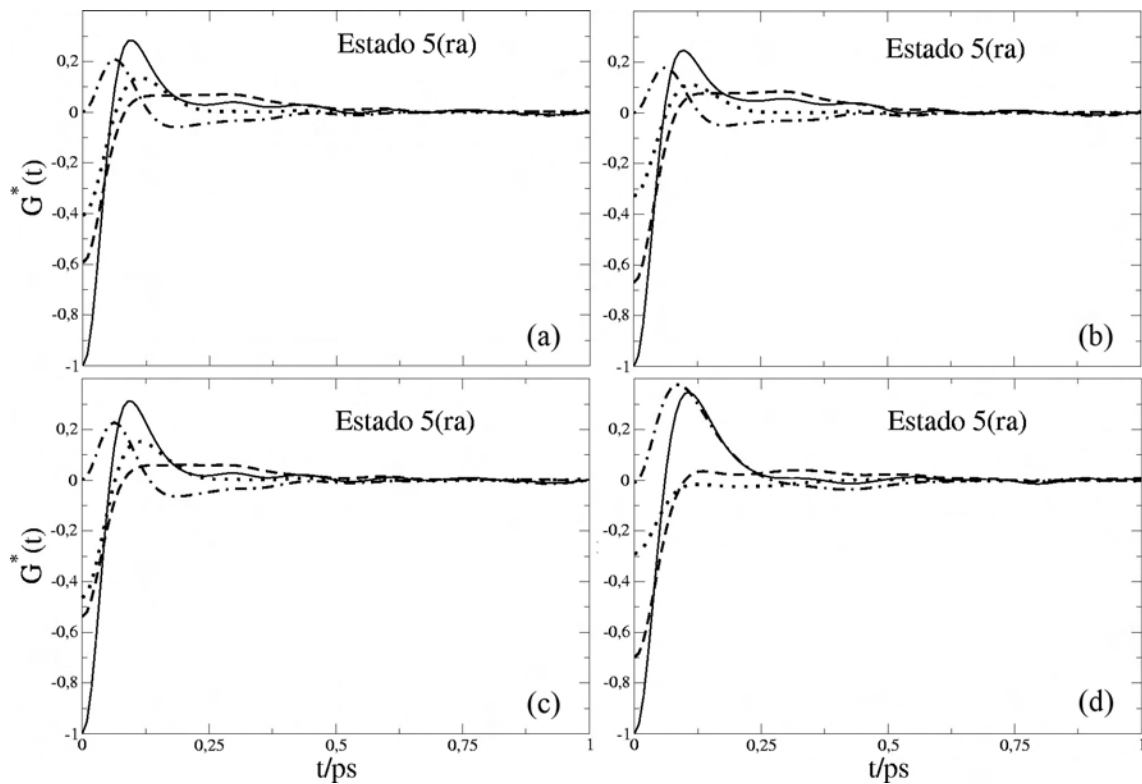


Figura 90: Como a Figura 88 mas para o estado 5.

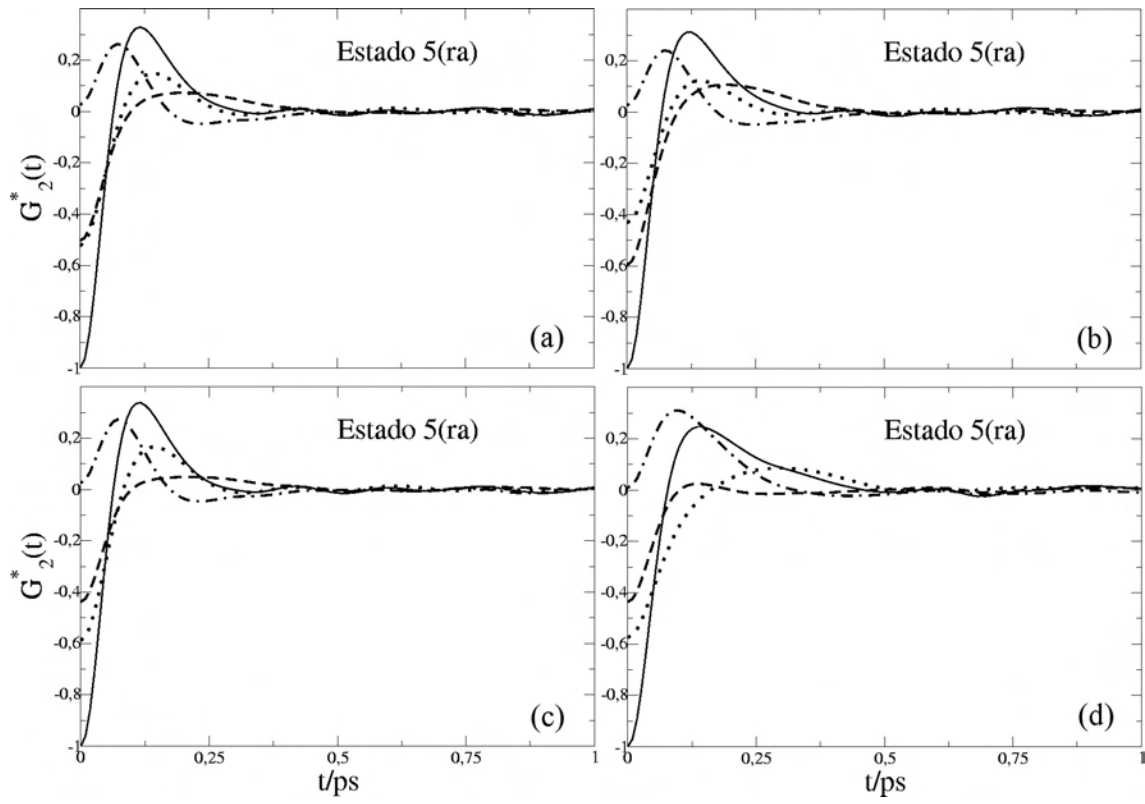


Figura 91: Como a Figura 89 mas para o estado 5.

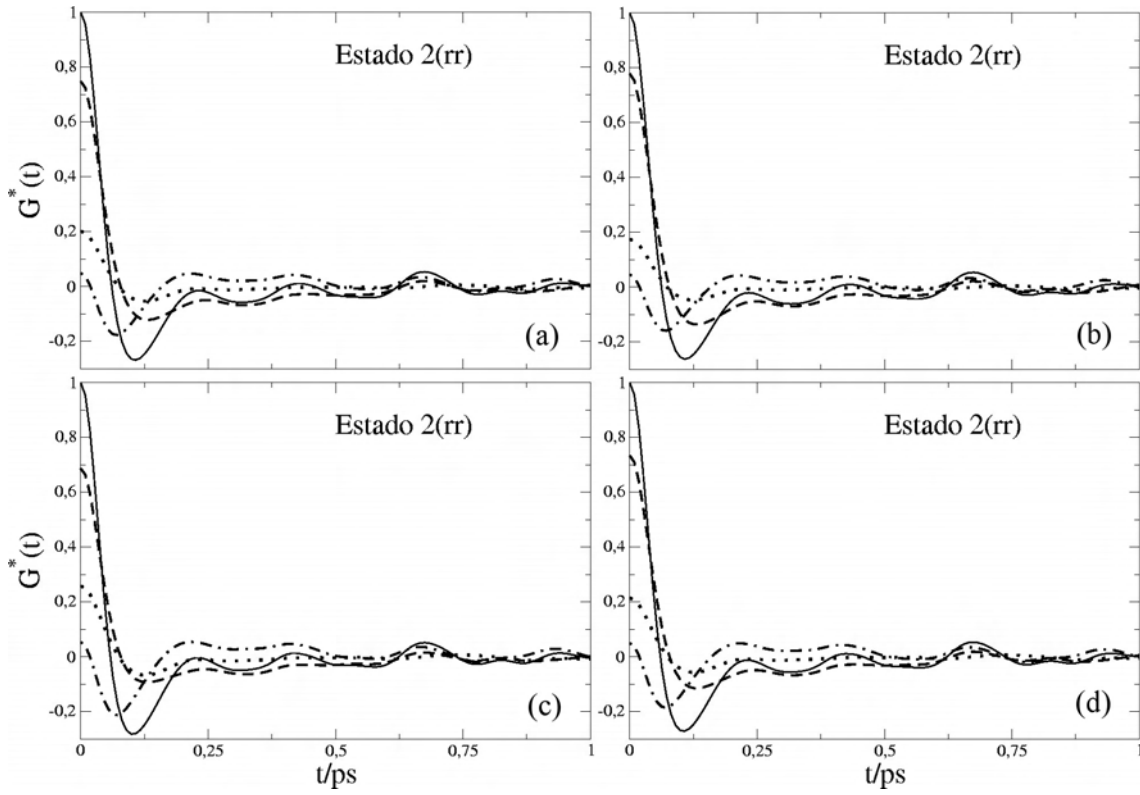


Figura 92: Funções coletivas repulsivas para o estado 2 e modelo  $LB\sigma$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ .



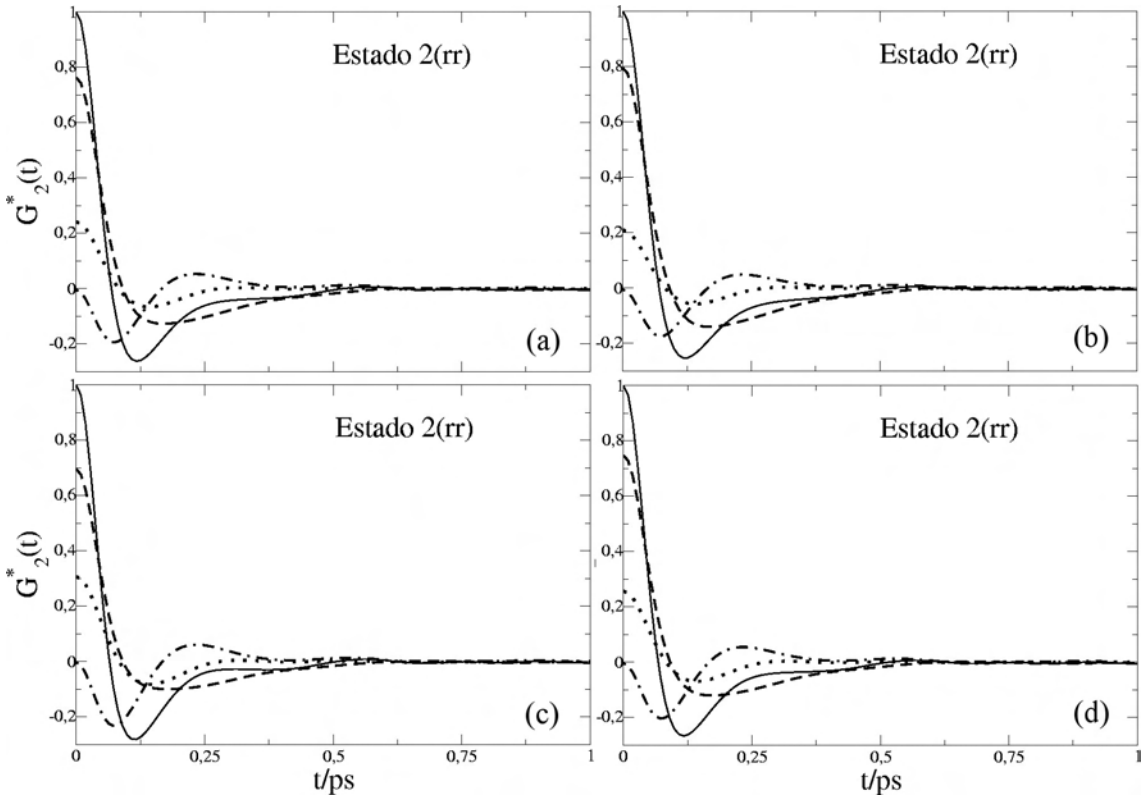


Figura 93: Funções de dois corpos repulsivas para o estado 2 e modelo  $LB\sigma$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ .

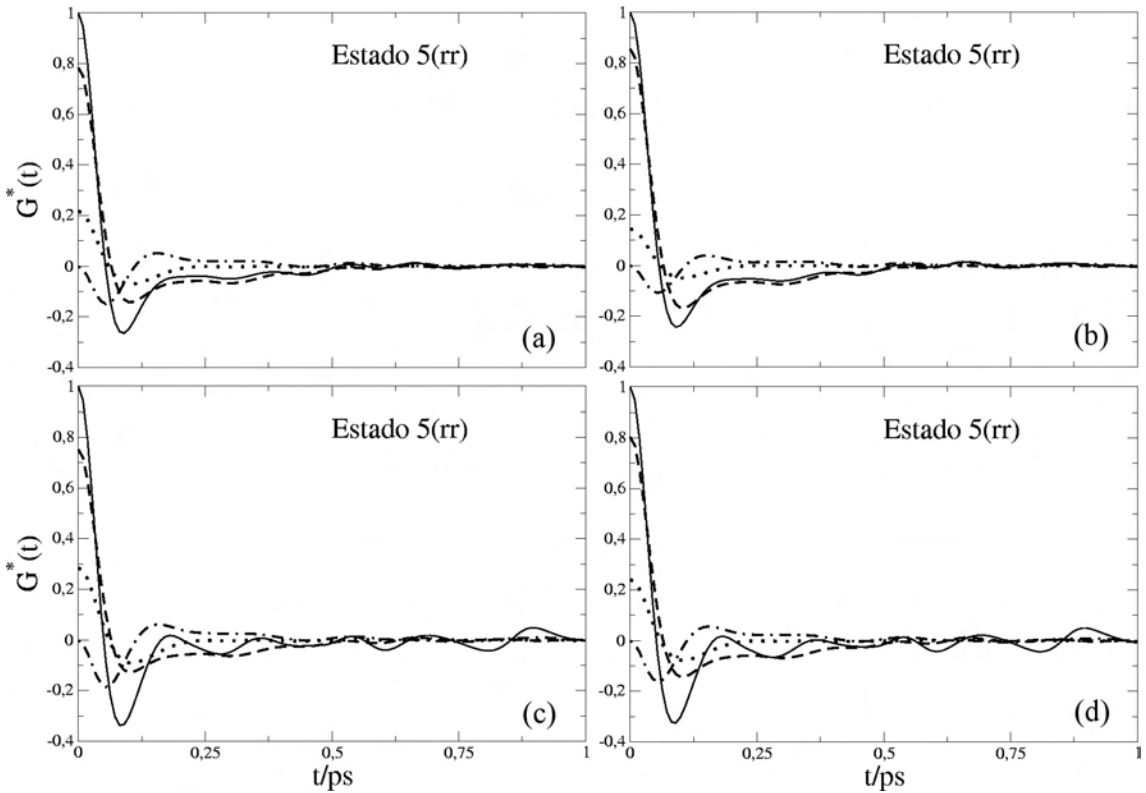


Figura 94: Como a Figura 92 mas para o estado 5.

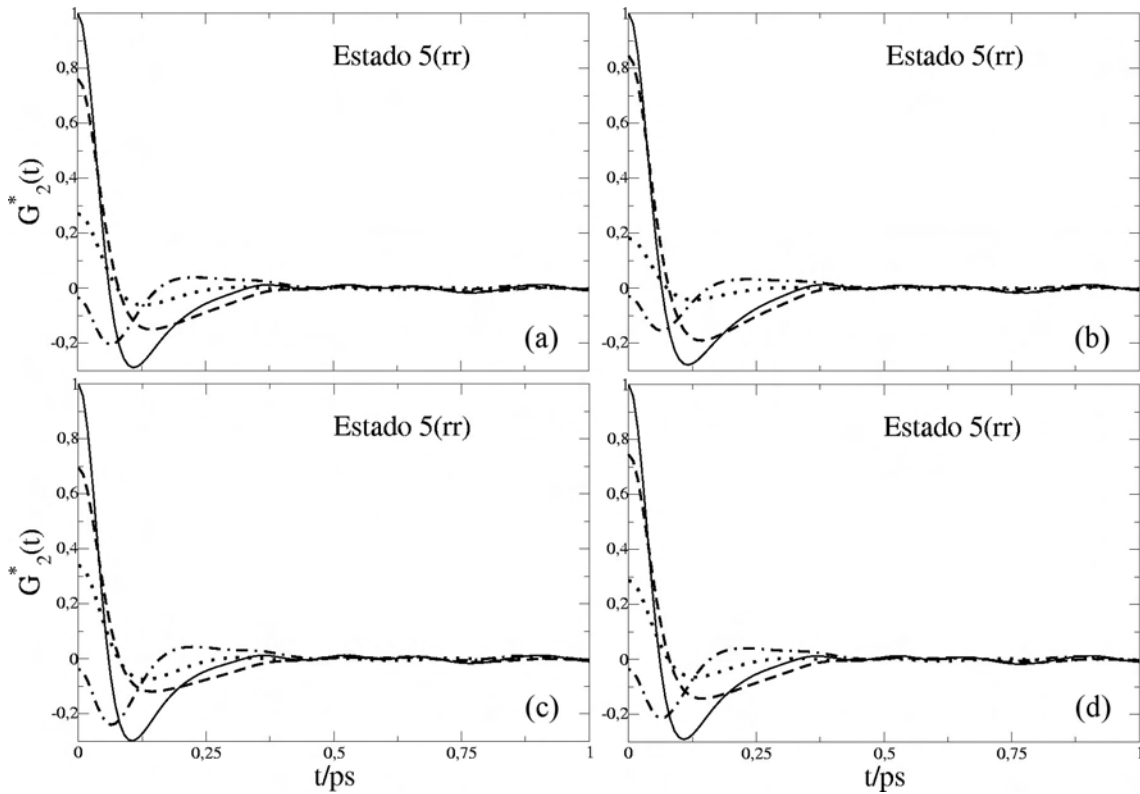


Figura 95: Como a Figura 93 mas para o estado 5.

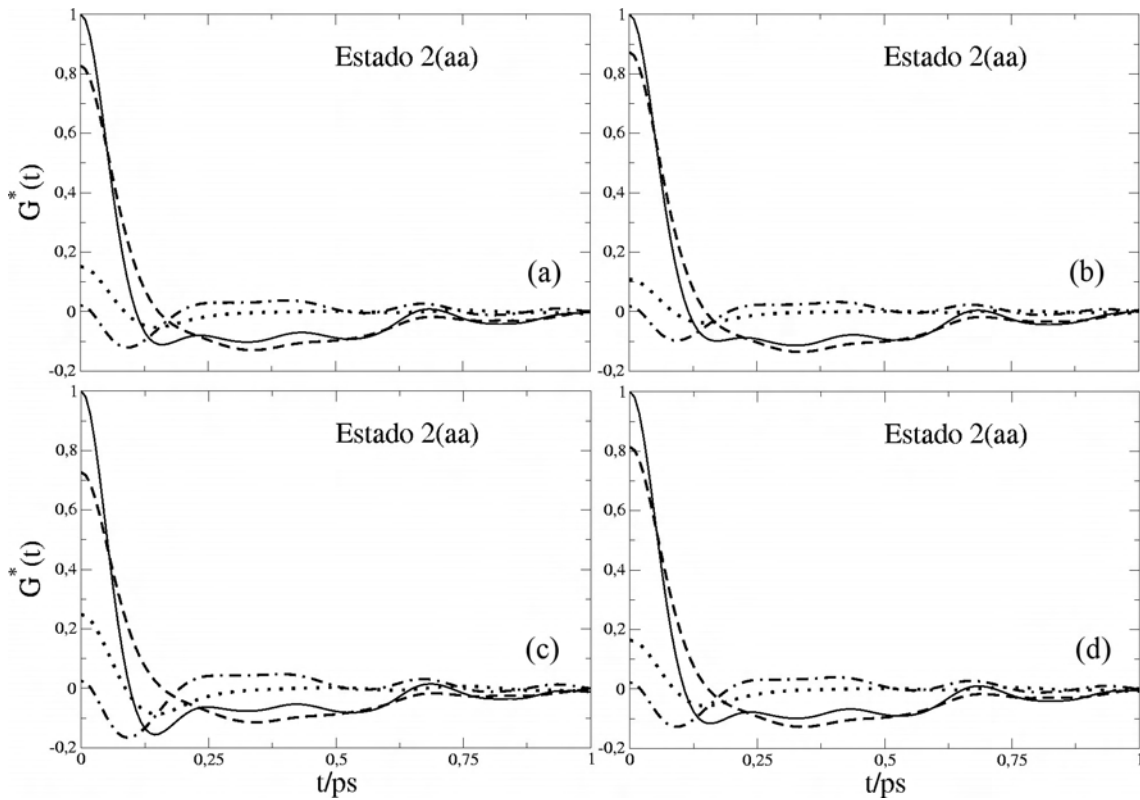


Figura 96: Funções coletivas atrativas para o estado 2 e modelo  $LB\sigma$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ .

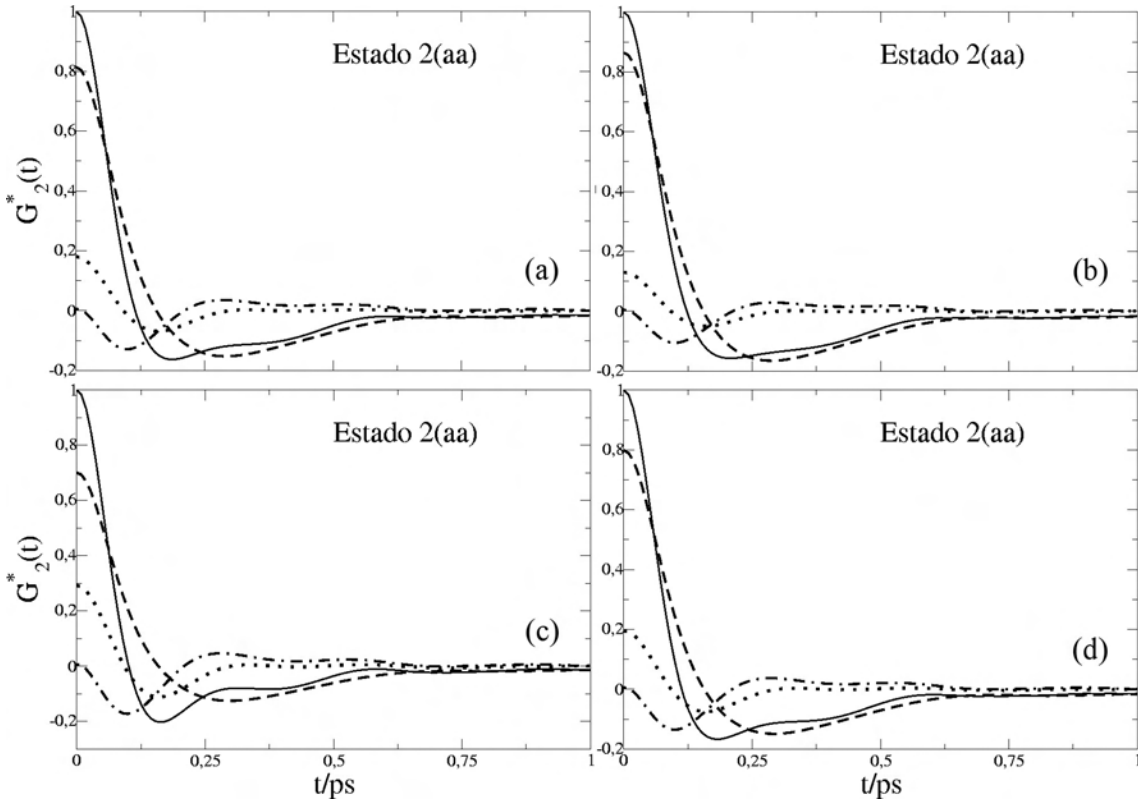


Figura 97: Funções de dois corpos atrativas para o estado 2 e modelo  $LB\sigma$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ .

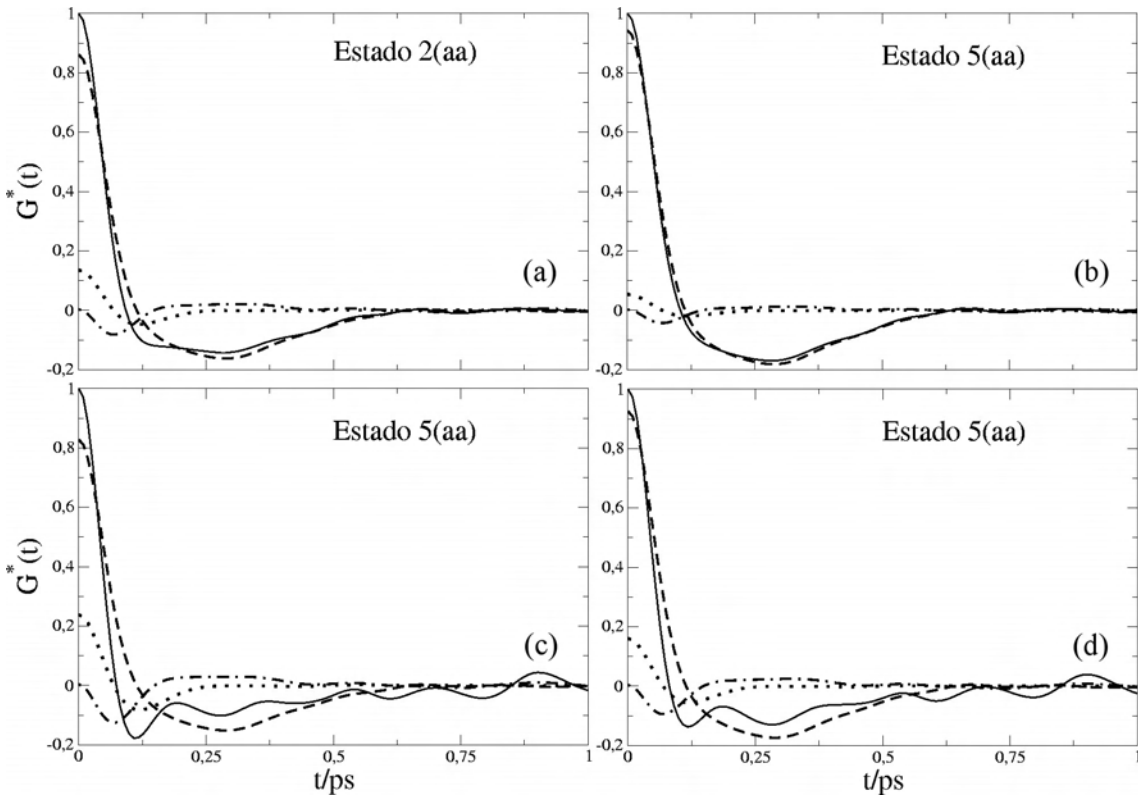


Figura 98: Como a Figura 96 mas para o estado 5.

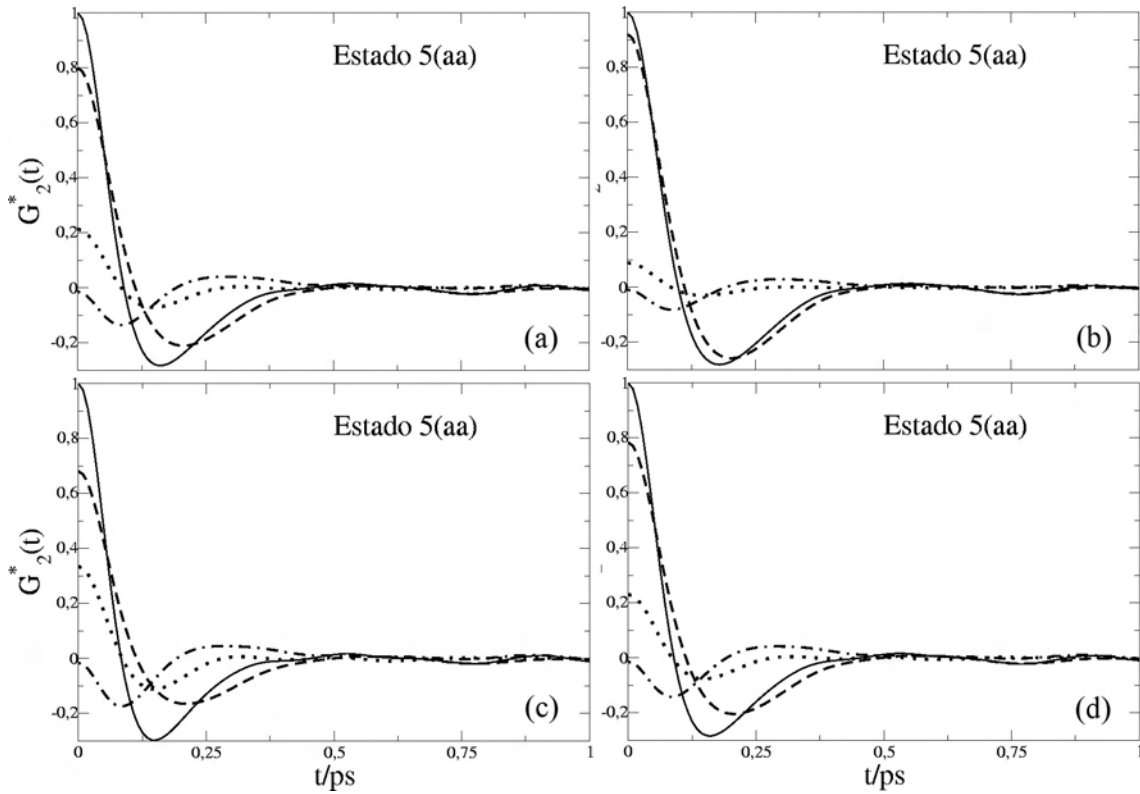


Figura 99: Como a Figura 97 mas para o estado 5.

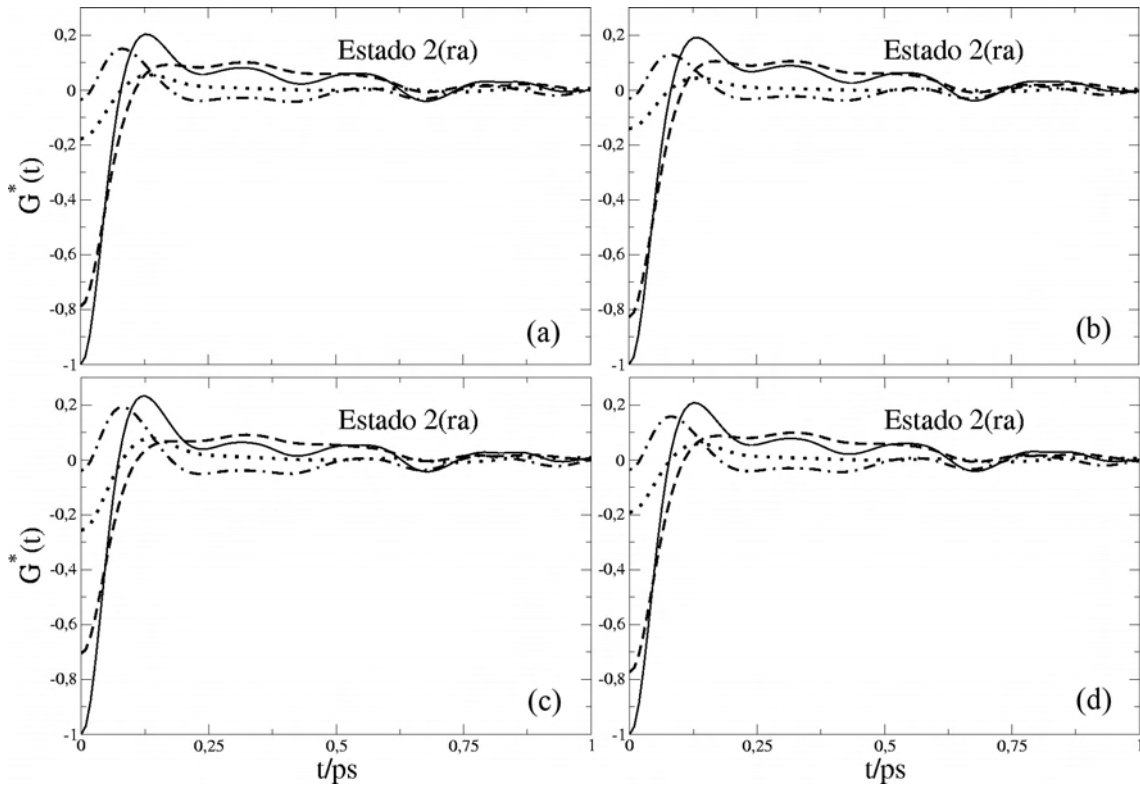


Figura 100: Funções coletivas cruzadas(repulsivas-atrativas) para o estado 2 e modelo  $LB\sigma$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (d):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ .

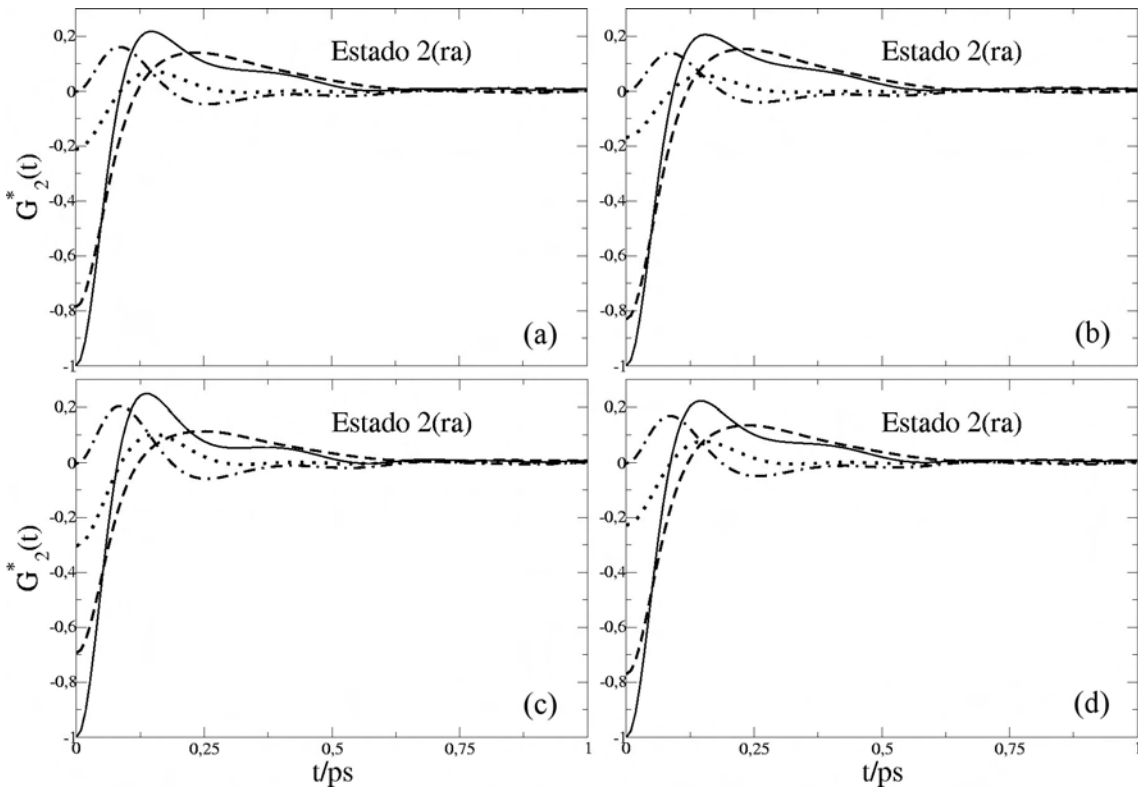


Figura 101: Funções de dois corpos cruzadas(repulsivas-atrativas) para o estado 2 e modelo  $\text{LB}\sigma$ . Painel (a):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (b):  $B_e/B=1,05$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,05$ ; Painel (c):  $B_e/B=1,1$  e  $\sigma_e/\sigma=1,1$ .

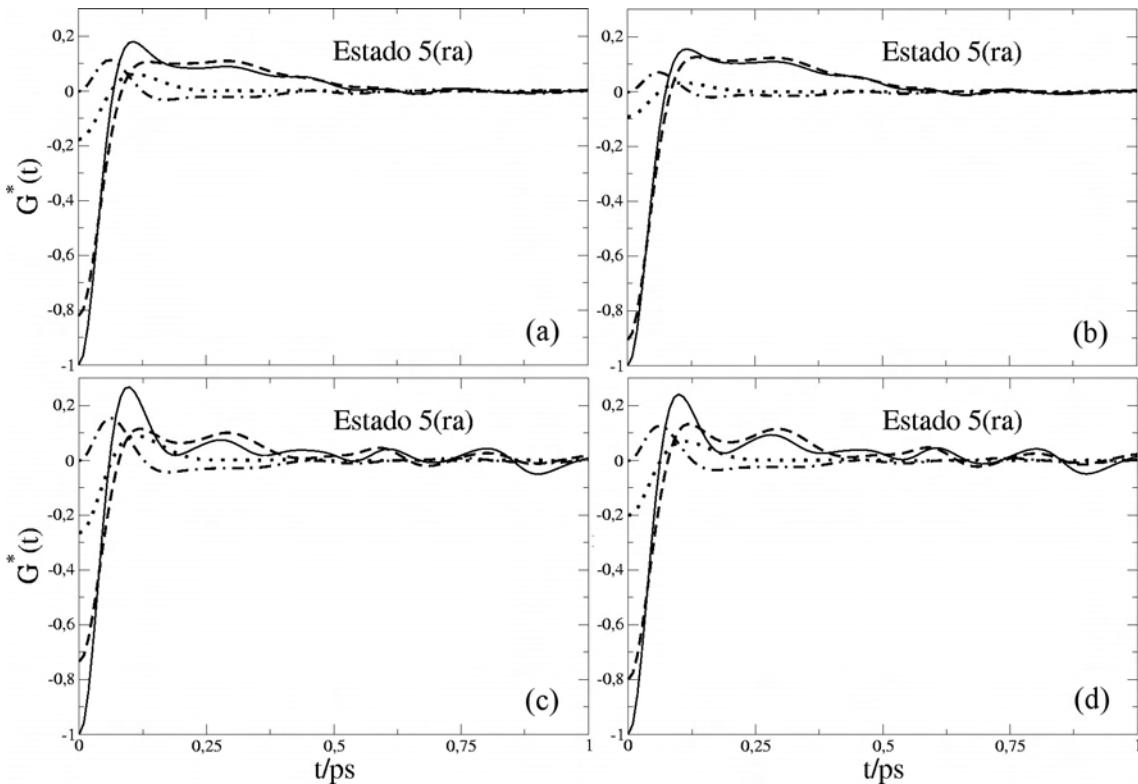


Figura 102: Como a Figura 100 mas para o estado 5.

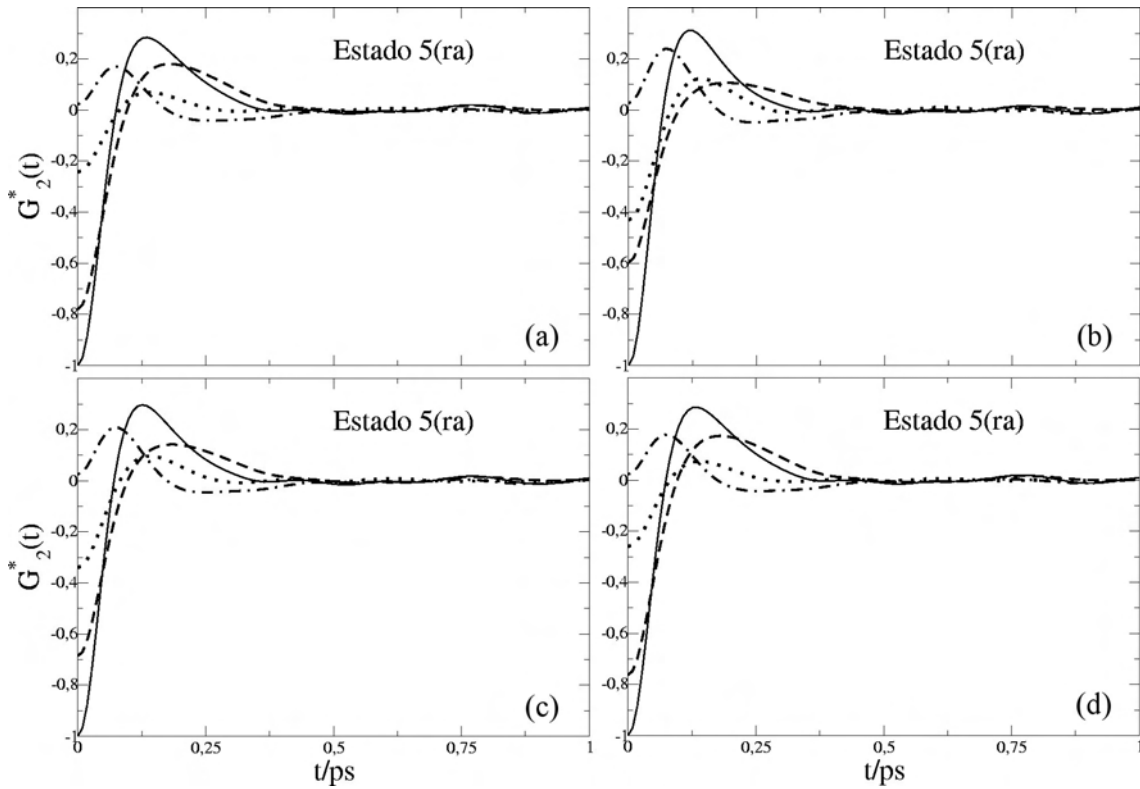


Figura 103: Como a Figura 101 mas para o estado 5.

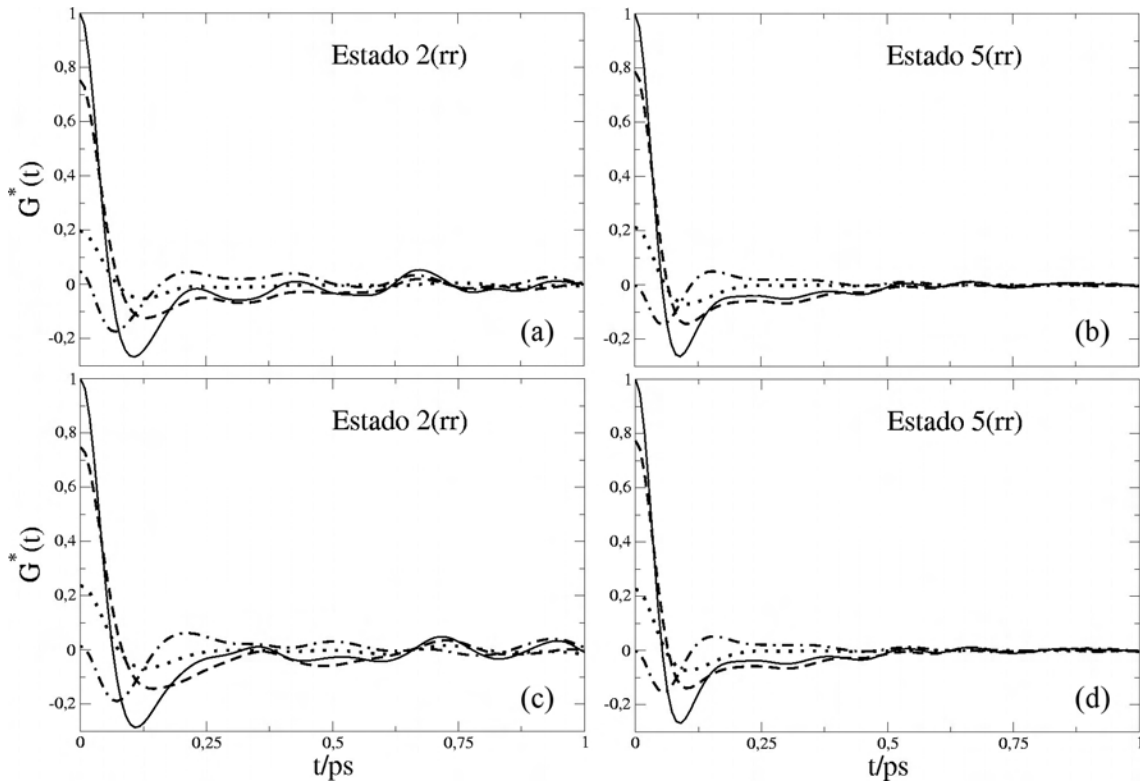


Figura 104: Funções coletivas repulsivas para os estados 2 e 5 e modelo  $LB\epsilon\sigma$ . Painéis (a) e (b):  $B_e/B = \epsilon_e/\epsilon = \sigma_e/\sigma = 1,05$ ; painéis (c) e (d):  $B_e/B = \epsilon_e/\epsilon = \sigma_e/\sigma = 1,1$ .

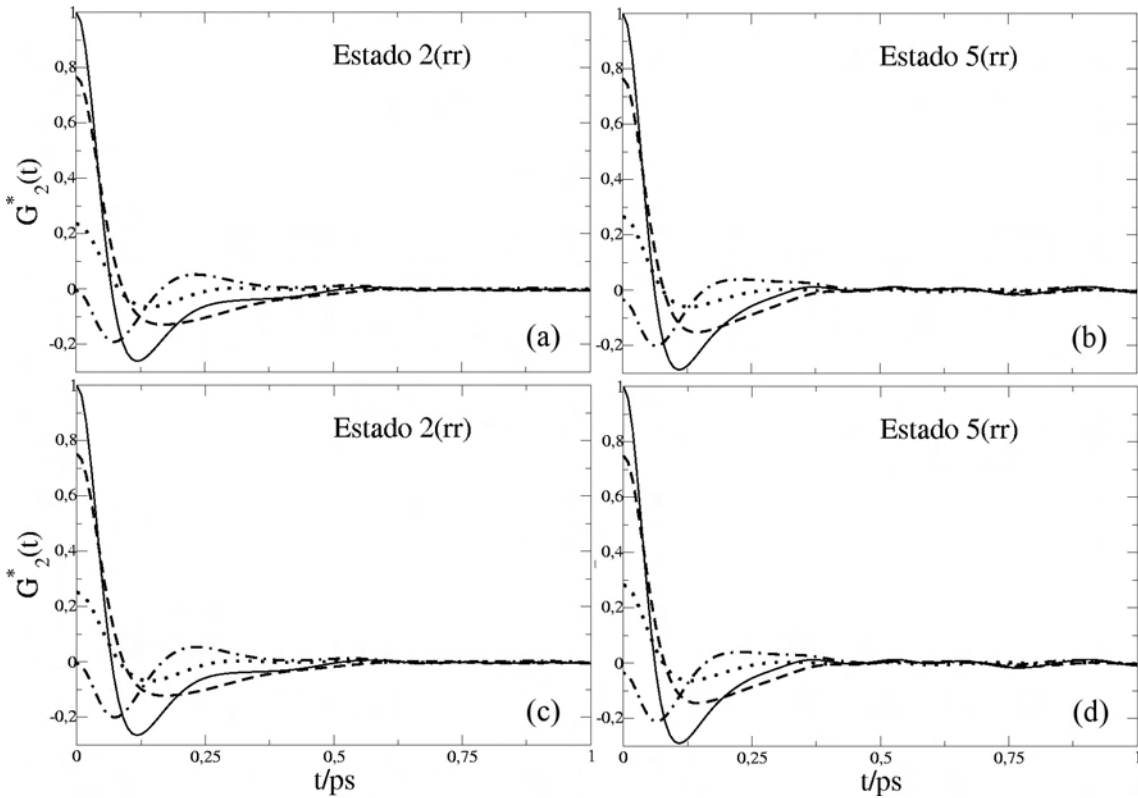


Figura 105: Funções de dois corpos repulsivas para os estados 2 e 5 e modelo  $LB\epsilon\sigma$ . Painéis (a) e (b):  $B_e/B = \epsilon_e/\epsilon = \sigma_e/\sigma = 1,05$ ; painéis (c) e (d):  $B_e/B = \epsilon_e/\epsilon = \sigma_e/\sigma = 1,1$ .

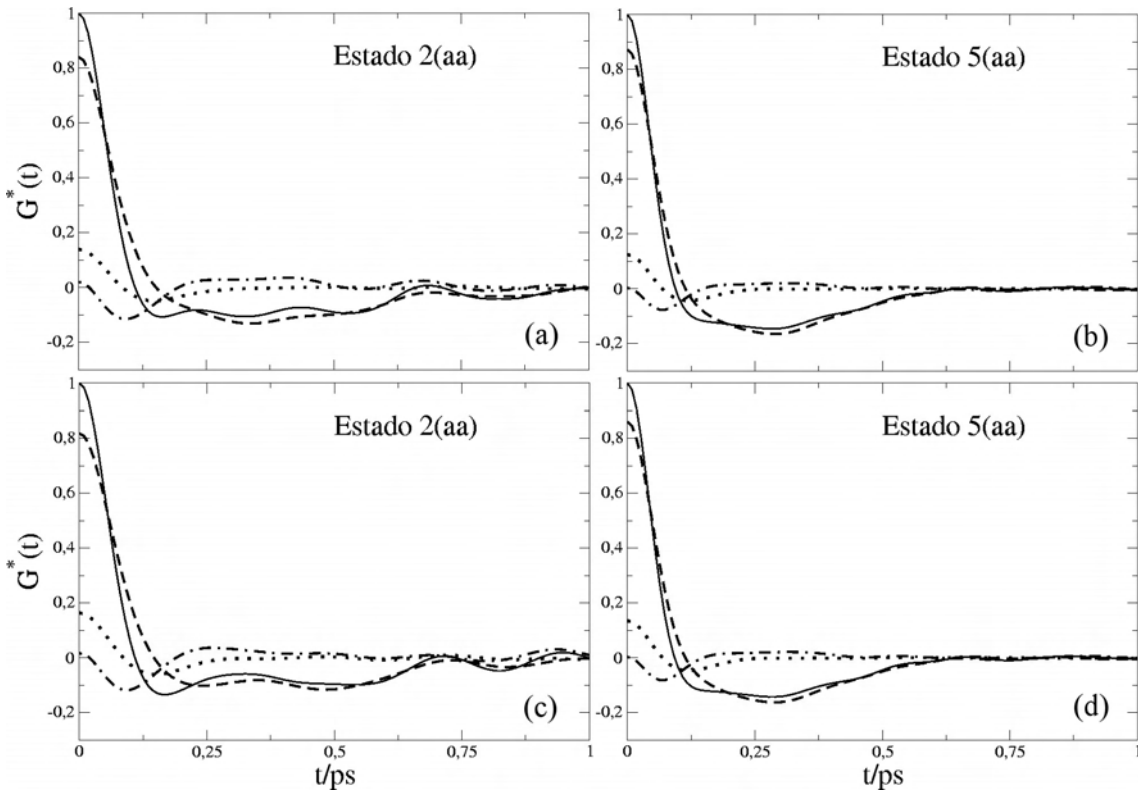


Figura 106: Como a Figura 104 mas para funções atrativas.

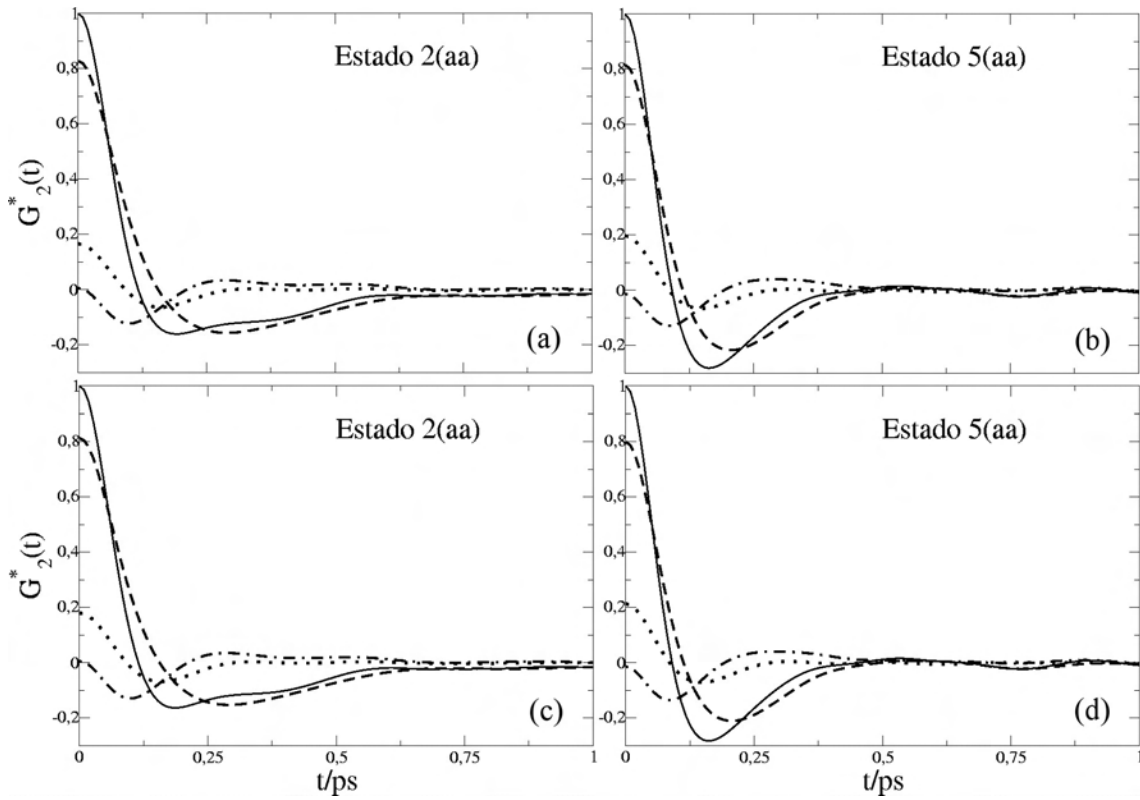


Figura 107: Como a Figura 105 mas para as funções atrativas.

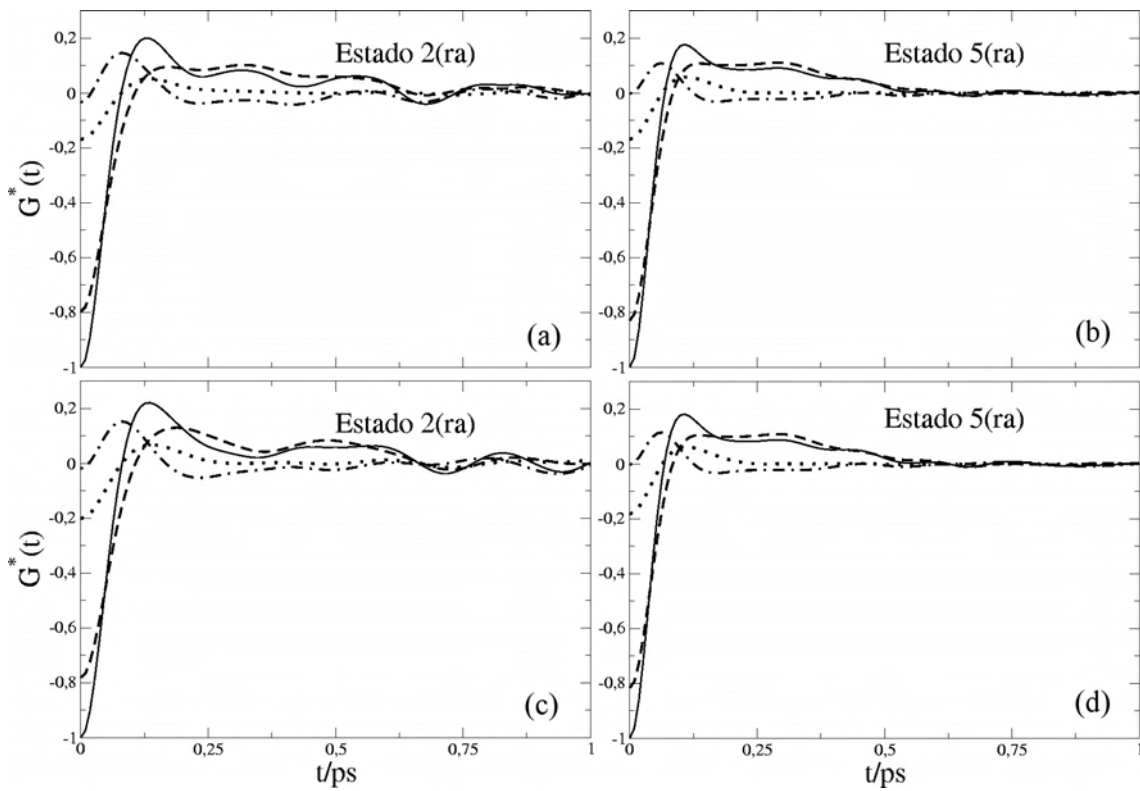


Figura 108: Como a Figura 104 mas para as funções cruzadas.



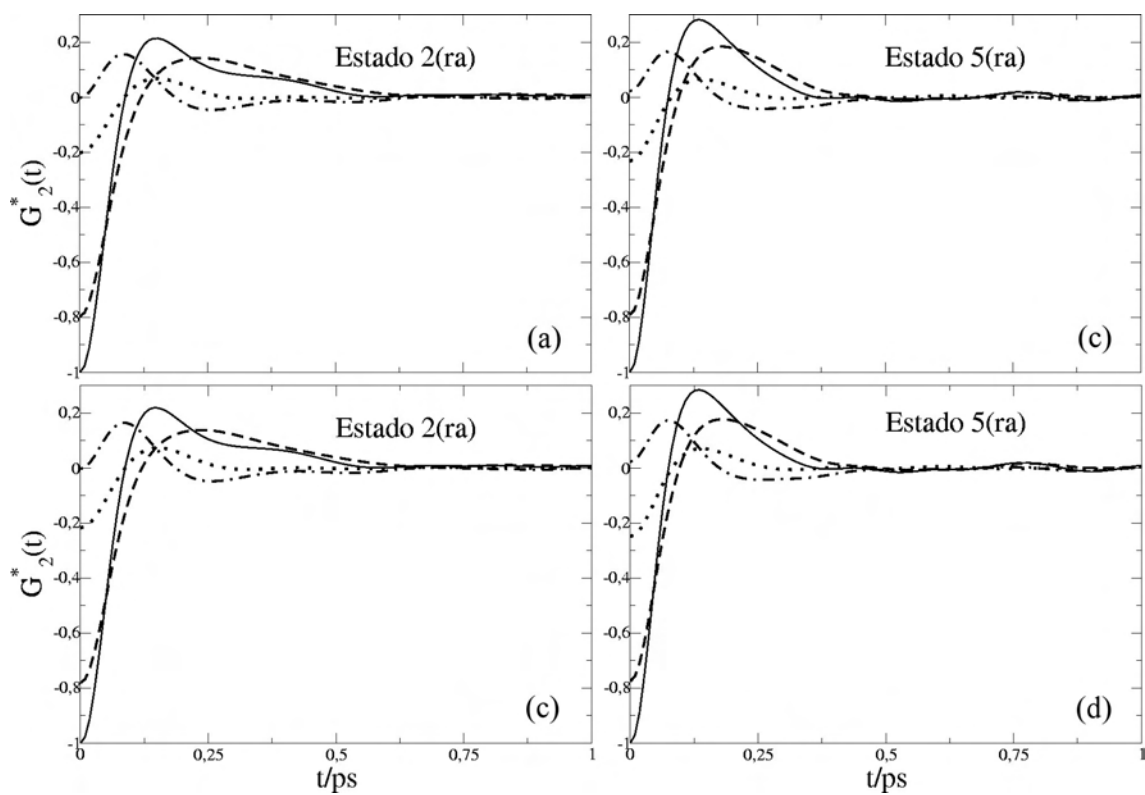


Figura 109: Como a Figura 105 mas para as funções cruzadas.

### ANEXO 3

A fim de explicitar a dependência da orientação molecular na SD, redefinimos o potencial intermolecular de Lennard-Jones 12-6 entre um soluto  $\alpha$  com  $n$  átomos e um solvente  $\beta$  com  $n_s$  átomos separados por uma distância  $r$  entre centros de massa, cada um com uma orientação  $\Omega$ :

$$U(r, \Omega) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^{n_s} U(r_{\alpha,\beta}) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^{n_s} 4\epsilon_{\alpha,\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha,\beta}}{r_{\alpha,\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha,\beta}}{r_{\alpha,\beta}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Nessa equação,  $r_{\alpha,\beta}$  representa a distância entre o átomo  $\alpha$  do soluto e o átomo  $\beta$  do solvente. Utilizando conjuntos de coordenadas internas  $(x_{s\alpha}, y_{s\alpha}, z_{s\alpha})$  e  $(x_{s\beta}, y_{s\beta}, z_{s\beta})$  para descrever a geometria molecular do soluto e do solvente, os componentes cartesianos de  $\vec{r}_{\alpha,\beta}$  são:

$$r_{x_{\alpha,\beta}} = x_i - x_j + x_{s\alpha} - x_{s\beta}, \quad (2)$$

$$r_{y_{\alpha,\beta}} = y_i - y_j + y_{s\alpha} - y_{s\beta}, \quad (3)$$

$$r_{z_{\alpha,\beta}} = z_i - z_j + z_{s\alpha} - z_{s\beta}, \quad (4)$$

com  $(x_i, y_i, z_i)$  e  $(x_j, y_j, z_j)$  representando coordenadas para os centros de massa do soluto e do solvente, respectivamente.

O problema a ser resolvido é obter uma derivada temporal para o potencial intermolecular que explicita a dependência da orientação das moléculas. Omitindo  $\Omega$  da expressão para o potencial, escrevemos o nosso objetivo usando a regra da cadeia.

$$\frac{\partial U(r_{\alpha\beta})}{\partial t} = \frac{\partial U(r_{\alpha\beta})}{\partial r_{\alpha\beta}} \frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial t} \quad (5)$$

O primeiro termo na Equação 5 possui derivada analítica, para a parte repulsiva escrevemos a derivada repulsiva 6 e em analogia escrevemos a derivada atrativa 7.

$$\frac{\partial U(r_{\alpha\beta,REP})}{\partial r_{\alpha\beta}} = -48\epsilon_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta}^{12}r_{\alpha,\beta}^{-13} \quad (6)$$

$$\frac{\partial U(r_{\alpha\beta,ATT})}{\partial r_{\alpha\beta}} = 24\epsilon_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta}^6r_{\alpha,\beta}^{-7} \quad (7)$$

O segundo termo da Equação 5 pode ser reescrito como

$$\frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial t} = \frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial r_{x_{\alpha\beta}}} \frac{\partial r_{x_{\alpha\beta}}}{\partial t} + \frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial r_{y_{\alpha\beta}}} \frac{\partial r_{y_{\alpha\beta}}}{\partial t} + \frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial r_{z_{\alpha\beta}}} \frac{\partial r_{z_{\alpha\beta}}}{\partial t}. \quad (8)$$

A primeira derivada em cada um dos termos da soma acima possui derivada analítica, a segunda derivada em cada um dos termos necessita um pouco mais de trabalho. Com

$$r_{\alpha,\beta} = \sqrt{r_{x_{\alpha,\beta}}^2 + r_{y_{\alpha,\beta}}^2 + r_{z_{\alpha,\beta}}^2}$$

, escrevemos cada uma das derivadas cuja resolução não nos apresenta dificuldades.

$$\frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial r_{x_{\alpha\beta}}} = 2 \times \frac{1}{2} r_{x_{\alpha\beta}} (r_{x_{\alpha\beta}}^2 + r_{y_{\alpha\beta}}^2 + r_{z_{\alpha\beta}}^2)^{-1/2} = r_{x_{\alpha\beta}} r_{\alpha\beta}^{-1} \quad (9)$$

Analogamente, temos

$$\frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial r_{y_{\alpha\beta}}} = r_{y_{\alpha\beta}} r_{\alpha\beta}^{-1} \quad (10)$$

$$\frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial r_{z_{\alpha\beta}}} = r_{z_{\alpha\beta}} r_{\alpha\beta}^{-1}. \quad (11)$$

Usando a definição dada nas Equações 2, 3 e 4 podemos iniciar a obter as derivadas temporais da Equação 8,

$$\frac{\partial r_{x_{\alpha,\beta}}}{\partial t} = \frac{dx_i}{dt} - \frac{dx_j}{dt} + \frac{dxs_\alpha}{dt} - \frac{dxs_\beta}{dt}, \quad (12)$$

e em analogia para as direções  $y$  e  $z$ . As derivadas temporais das coordenadas para centros de massa representam as velocidades lineares  $\vec{v}_i$  e  $\vec{v}_j$  correspondentes,

$$\frac{\partial r_{x_{\alpha,\beta}}}{\partial t} = v_{x_{i,j}} + \frac{\partial x s_\alpha}{\partial t} - \frac{\partial x s_\beta}{\partial t}, \quad (13)$$

onde  $v_{x_{i,j}}$  define a diferença entre componentes de velocidades lineares,

$$v_{x_{i,j}} = v_{x_i} - v_{x_j}. \quad (14)$$

As coordenadas internas são descritas no formalismo de quaternions<sup>38</sup> através de coordenadas moleculares  $(x_m, y_m, z_m)$

$$\begin{bmatrix} xs \\ ys \\ zs \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & e_{21} & e_{31} \\ e_{12} & e_{22} & e_{32} \\ e_{13} & e_{23} & e_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_m \\ y_m \\ z_m \end{bmatrix} \quad (15)$$

com  $e_{11} \cdots e_{33}$  representando elementos de vetores unitários definindo sistemas de coordenadas moleculares.

As derivadas temporais da Equação 13 necessitam ainda de alguma manipulação. Usando a matriz de rotação da Equação 15 obtemos facilmente as coordenadas cartesianas que descrevem a geometria da molécula de soluto:

$$xs = x_m e_{11} + y_m e_{21} + z_m e_{31} \quad (16)$$

E em analogia obtemos também

$$ys = x_m e_{12} + y_m e_{22} + z_m e_{32} \quad (17)$$

$$zs = x_m e_{13} + y_m e_{23} + z_m e_{33}. \quad (18)$$

Para proceder à derivada de  $xs$  (Eq. 16) procedemos de acordo com Goldstein<sup>47</sup> que nos diz que a derivada temporal de um vetor pode ser descrita como:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{L} \quad (19)$$

Onde  $\vec{\omega}$  representa a velocidade angular e  $\vec{L}$  um vetor unitário.

Continuando

$$\frac{dxs}{dt} = x_m \frac{de_{11}}{dt} + y_m \frac{de_{21}}{dt} + z_m \frac{de_{31}}{dt} \quad (20)$$

Usando a definição de Goldstein<sup>47</sup>

$$\frac{dxs}{dt} = x_m(\vec{\omega} \times e_{11}) + y_m(\vec{\omega} \times e_{21}) + z_m(\vec{\omega} \times e_{31}) \quad (21)$$

Resolvendo o produto cruzado, obtemos

$$\frac{dxs}{dt} = x_m \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \omega_x & \omega_y & \omega_z \\ e_{11} & e_{12} & e_{13} \end{bmatrix} + y_m \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \omega_x & \omega_y & \omega_z \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \end{bmatrix} + z_m \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \omega_x & \omega_y & \omega_z \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{bmatrix}, \quad (22)$$

que após resolução dos determinantes rende uma expressão tanto para o  $\alpha$ -ésimo soluto quanto para o  $\beta$ -ésimo solvente

$$\frac{dxs}{dt} = x_m[\omega_y e_{13} - \omega_z e_{12}] + y_m[\omega_y e_{23} - \omega_z e_{22}] + z_m[\omega_y e_{33} - \omega_z e_{32}]. \quad (23)$$

Para casos onde o soluto seja linearmente orientado ao longo do eixo z, apenas o último termo é calculado. Em analogia à esta expressão, obtemos as derivadas temporais de  $ys$  e  $zs$ , válidas tanto para  $\alpha$  quanto para  $\beta$ .

$$\frac{dys}{dt} = x_m[\omega_z e_{11} - \omega_x e_{13}] + y_m[\omega_z e_{21} - \omega_x e_{23}] + z_m[\omega_z e_{31} - \omega_x e_{33}] \quad (24)$$

$$\frac{dzs}{dt} = x_m[\omega_x e_{12} - \omega_y e_{11}] + y_m[\omega_x e_{22} - \omega_y e_{21}] + z_m[\omega_x e_{32} - \omega_y e_{31}] \quad (25)$$

Substituindo 23 em 13 e combinando com a Equação 9 e analogamente fazendo o mesmo para as Eq. 24 e 25, obtemos

$$\frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial t} = r_{x_{\alpha\beta}} r_{\alpha\beta}^{-1} \left( v_{x_{i,j}} + \frac{dxs_{\alpha}}{dt} - \frac{dxs_{\beta}}{dt} \right) + r_{y_{\alpha\beta}} r_{\alpha\beta}^{-1} \left( v_{y_{i,j}} + \frac{dys_{\alpha}}{dt} - \frac{dys_{\beta}}{dt} \right) + r_{z_{\alpha\beta}} r_{\alpha\beta}^{-1} \left( v_{z_{i,j}} + \frac{dzs_{\alpha}}{dt} - \frac{dzs_{\beta}}{dt} \right) \quad (26)$$

A Eq. 26 nos permite, finalmente, construir a derivada temporal do potencial intermolecular. Combinando a Eq. 6 com a Eq. 26 obtemos a derivada temporal do potencial repulsivo.

$$\frac{\partial U(r_{\alpha\beta,REP})}{\partial t} = -48\epsilon_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta}^{12}r_{\alpha\beta}^{-14} \cdot \begin{pmatrix} r_{x_{\alpha\beta}} \left( v_{x_{i,j}} + \frac{dxs_{\alpha}}{dt} - \frac{dxs_{\beta}}{dt} \right) + \\ r_{y_{\alpha\beta}} \left( v_{y_{i,j}} + \frac{dys_{\alpha}}{dt} - \frac{dys_{\beta}}{dt} \right) + \\ r_{z_{\alpha\beta}} \left( v_{z_{i,j}} + \frac{dzs_{\alpha}}{dt} - \frac{dzs_{\beta}}{dt} \right) \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Analogamente, obtemos a derivada temporal do potencial atrativo:

$$\frac{\partial U(r_{\alpha\beta,ATT})}{\partial t} = 24\epsilon_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta}^6 r_{\alpha\beta}^{-10} \cdot \begin{pmatrix} r_{x_{\alpha\beta}} \left( v_{x_{i,j}} + \frac{dxs_{\alpha}}{dt} - \frac{dxs_{\beta}}{dt} \right) + \\ r_{y_{\alpha\beta}} \left( v_{y_{i,j}} + \frac{dys_{\alpha}}{dt} - \frac{dys_{\beta}}{dt} \right) + \\ r_{z_{\alpha\beta}} \left( v_{z_{i,j}} + \frac{dzs_{\alpha}}{dt} - \frac{dzs_{\beta}}{dt} \right) \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Finalmente, podemos escrever nossas variáveis dinâmicas  $\dot{U}_{Trans}$  e  $\dot{U}_{Rot}$  com as quais é possível determinar o papel desempenhado pelos movimentos translacionais e rotacionais na SD mecânica. Na Equação 29 temos a derivada temporal do potencial que corresponde à translação e, na Equação 30 temos a derivada temporal do potencial que corresponde à rotação na SD.

$$\frac{\partial U_{Trans}}{\partial t} = \left( -48\epsilon_{\alpha\beta} \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{12}}{r_{\alpha\beta}^{14}} + 24\epsilon_{\alpha\beta} \frac{\sigma_{\alpha\beta}^6}{r_{\alpha\beta}^{10}} \right) \cdot (r_{x_{\alpha\beta}} v_{x_{i,j}} + r_{y_{\alpha\beta}} v_{y_{i,j}} + r_{z_{\alpha\beta}} v_{z_{i,j}}) \quad (29)$$

$$\frac{\partial U_{Rot}}{\partial t} = \left( -48\epsilon_{\alpha\beta} \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{12}}{r_{\alpha\beta}^{14}} + 24\epsilon_{\alpha\beta} \frac{\sigma_{\alpha\beta}^6}{r_{\alpha\beta}^{10}} \right) \cdot \begin{pmatrix} r_{x_{\alpha\beta}} \left( \frac{dxs_{\alpha}}{dt} - \frac{dxs_{\beta}}{dt} \right) + \\ r_{y_{\alpha\beta}} \left( \frac{dys_{\alpha}}{dt} - \frac{dys_{\beta}}{dt} \right) + \\ r_{z_{\alpha\beta}} \left( \frac{dzs_{\alpha}}{dt} - \frac{dzs_{\beta}}{dt} \right) \end{pmatrix}. \quad (30)$$

$U$