3 - Estudo de estrutura de líquidos pelo método EPSR

João Manuel Marques Cordeiro

SciELO Books / SciELO Livros / SciELO Libros

CORDEIRO, J.M.M. Estudo de estrutura de líquidos pelo método EPSR. In: FREITAS, L.C.G., and OLIVEIRA, G.S., orgs. *Aplicações de química teórica no estudo de materiais: métodos in silico para nanomateriais* [online]. São Carlos: EdUFSCar, 2018, pp. 101-116. ISBN 978-65-80216-12-3. Available from: doi: [10.7476/9786580216123.0004](https://doi.org/10.7476/9786580216123.0004). Also available in ePUB from: <http://books.scielo.org/id/nvnjd/epub/freitas-9786580216123.epub>.

All the contents of this work, except where otherwise noted, is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International license](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Todo o conteúdo deste trabalho, exceto quando houver ressalva, é publicado sob a licença [Creative Commons Atribuição 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Todo el contenido de esta obra, excepto donde se indique lo contrario, está bajo licencia de la licencia [Creative Commons Reconocimiento 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

ESTUDO DE ESTRUTURA DE LÍQUIDOS PELO MÉTODO EPSR

JOÃO MANUEL MARQUES CORDEIRO¹

¹ Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), *campus* de Ilha Solteira-SP.
E-mail: <cordeiro@dfq.feis.unesp.br>.

3.1 INTRODUÇÃO

Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) é uma técnica computacional desenvolvida para que se obtenha a estrutura tridimensional de um material amorfo, partindo da informação contida em dados de espalhamento, quer sejam nêutrons, quer sejam raios-X. Em termos gerais, utiliza-se simulação Monte Carlo de um sistema molecular e corrige-se o potencial de interação de pares entre as moléculas, a cada etapa da simulação, comparando seus resultados com os dados da difração. A técnica tem por base a metodologia do método Monte Carlo Reverso (RMC), apresentada por McGreevy e Pusztai, em 1988,² tendo sido desenvolvida por Alan Soper a partir de 1996.³ Nesse caso, a estrutura do material é derivada, em parte, de dados disponíveis sobre ele, como densidade, entalpia de vaporização e estrutura molecular, e, em parte, dos dados de espalhamento que contêm informações sobre as funções de distribuição radial ligadas aos correspondentes fatores de estrutura parcial. Na discussão que aqui se apresenta, seguir-se-á de perto o trabalho desenvolvido por Alan Soper⁴ e recentemente com participação de Cordeiro.⁵

Como já dito, EPSR utiliza Monte Carlo para a simulação computacional, lançando mão de um potencial molecular empírico, o qual é utilizado para produzir os movimentos moleculares que serão aceitos ou rejeitados de acordo com a condição utilizada para decidir sobre essa taxa de aceitação/recusa.⁶ No atual estágio do método, o refinamento é feito no espaço de momento, Q , o que possibilita a simulação no espaço de medida do experimento e permite a comparação direta da simulação com ele. Paralelamente, evitam-se as aproximações e incertezas relacionadas à transformação de Fourier dos dados de espalhamento para o espaço r , enquanto o processo

2 McGreevy e Pusztai (1988).

3 Soper (1996, 2001, 2005, 2007a, 2007b).

4 Id. (2012).

5 Cordeiro e Soper (2009, 2011, 2013).

6 Allen e Tildesley ([1987] 1992).

de transformadas de Fourier dos dados para o espaço Q é significativamente mais realista, em função da quase completa ausência de erros sistemáticos nas funções de distribuição radial simuladas.

Além dos erros experimentais, um experimento de espalhamento tem, também, incertezas estatísticas, mas elas são normalmente da ordem de 1% ou menos, na maioria dos laboratórios que lidam com espalhamento são geralmente conhecidas com boa precisão e governadas por uma função de distribuição normal bem comportada. Por outro lado, erros experimentais advêm de uma grande variedade de causas e são muito menos certos na prática. Dados de espalhamento são normalmente afetados por autoatenuação, múltiplo espalhamento, eficiência do detector, forma do feixe incidente e uma enorme variedade de efeitos específicos da radiação, como, por exemplo, espalhamento inelástico com nêutrons, polarização e espalhamento Compton com raios-x. Além disso, os dados estarão sujeitos a espalhamento de fundo (radiação recebida no detector que não vem da amostra) e espalhamento pela cela (a maioria dos materiais necessita ser contida em uma cela para ser submetida ao feixe de radiação). No caso de raios-x, os dados terão de ser normalizados para os fatores de forma atômica (a fim de serem comparados com modelos atomísticos) – estes são fortemente Q dependentes e, em determinados casos particulares, não são conhecidos precisamente. É a presença desses erros nos experimentos de espalhamento que torna não trivial a questão de como interpretar adequadamente os dados, fundamentalmente porque não há uma maneira, *a priori*, de quantificar esses erros com algum grau de precisão. Recentemente, métodos relativamente confiáveis para realizar a necessária correção nos dados têm surgido,⁷ mas, ainda assim, não há consenso sobre a forma correta ou mesmo a melhor maneira de realizá-la.⁸

Por outro lado, funções de distribuição radial obtidas por simulação computacional podem ser calculadas com boa precisão para uma dada função de energia potencial interatômica, desde que a caixa de simulação seja suficientemente grande e se empreguem os métodos adequados.⁹ A questão que se coloca é: qual a qualidade do potencial usado? Um dos critérios empregados em Monte Carlo para aferir essa qualidade é calcular a energia (por exemplo, o calor de vaporização) e a densidade do material simulado e compará-los com os valores experimentais. Todavia, o teste definitivo para qualquer potencial é a precisão com que é capaz de reproduzir as funções de distribuição atomística que são responsáveis pelos fatores de estrutura observados em um experimento de espalhamento.¹⁰ É preciso ter em mente, porém, que, uma vez que para sistemas moleculares em particular a estrutura é definida essencialmente pela função de correlação de pares orientacional, e não pela de distribuição radial sítio-sítio,¹¹ essa comparação por si só não é suficiente para creditar

7 Soper e Barney (2011).

8 Fischer et al. (2006).

9 Allen e Tildesley ([1987] 1992), Frenkel e Smit (1996).

10 Soper (2012).

11 Gray e Gubbins (1984).

um dado potencial usado. Ainda assim, um alto nível de concordância entre a simulação e o experimento é uma condição necessária que se deve verificar, ainda que não seja suficiente para aferir completamente a estrutura molecular.

Então, o que fazer quando, a despeito de todos os esforços, não se encontra uma função de potencial que reproduza adequadamente os dados experimentais? Em resposta a essa questão, métodos como RMC e EPSR foram inventados, com o objetivo de delimitar o espaço de procura do potencial desejado. Essencialmente, a ideia é colocar átomos e moléculas em uma caixa de simulação computacional, de forma consistente com os dados de espalhamento disponíveis. Com EPSR em particular, há uma vantagem adicional, nomeadamente, que, conforme a simulação evolui, mostra o espaço de configurações de forma que, se calhar, é análoga àquela acessada pelo sistema real, de tal forma que, após muitos passos de simulação, as funções de distribuição radial têm, estatisticamente, a qualidade das funções de distribuição real, e as flutuações estatísticas nas funções se tornam cada vez menores à medida que o conjunto de variáveis termodinâmicas amostradas aumenta.¹²

Agora, pergunta-se: é possível obter uma distribuição molecular única dos experimentos de difração usando as técnicas de EPSR ou RMC? Esse será o foco da discussão doravante, contudo, ao fazê-la, perceber-se-á que, paralelamente, essas metodologias têm um papel subsidiário muito importante na identificação de prováveis erros no experimento e na extensão com que essas incertezas impedem a determinação de uma solução única. Em alguns casos, como a água, por exemplo, há dados suficientes para, pelo menos em princípio, uma separação completa dos dados em três fatores de estrutura parciais, OO, OH e HH. Em outros casos, como DMSO¹³ e NMF,¹⁴ isto não é possível porque o contraste isotópico de carbono, oxigênio, enxofre e nitrogênio é ainda muito pequeno para prover informação isenta de ambiguidade. É claro que a maior parte dos sistemas estudados é do segundo tipo. Então, é interessante que se estabeleça a singularidade de qualquer reconstrução de dados que se faça e a extensão e natureza de qualquer ambiguidade.

3.2 EMPIRICAL POTENTIAL STRUCTURE REFINEMENT

Embora desenvolvido de forma independente, EPSR é similar ao método originalmente proposto por Schommers,¹⁵ no qual a diferença entre uma função de distribuição radial simulada e a função calculada dos dados de espalhamento foi usada para perturbar o potencial interatômico, e essa perturbação foi acumulada até a simulação ser capaz de reproduzir a função medida. Neufeind et al. exploraram um método mais sofisticado desenvolvido por Levesque et al. para realizar esse re-

¹² Hansen e McDonald (1986).

¹³ Soper (2012).

¹⁴ Cordeiro e Soper (2009).

¹⁵ Schommers (1983).

finamento, mas depois mostraram que o método de Schommers, mais simples, dá resultados equivalentes.¹⁶ EPSR dá resultados equivalentes aos obtidos pelo método de Schommers sem a complicação de se calcularem as funções de correlação direta parcial, $c_{ab}(r)$, que não são facilmente obtíveis dos dados experimentais.

Na simulação EPSR, as moléculas são mantidas juntas por uma força harmônica simples, $U^{(intra)}(r)$. Cada distância intramolecular é caracterizada por uma distância média esperada, d_{mn} , e por um fator Debye-Waller, w_{mn} :

$$U^{(intra)}(r) = C \sum_i \sum_{m,n>m} \frac{(r_{mn}(i) - d_{mn})^2}{w_{mn}^2} \quad 3.1$$

em que $r_{mn}(i)$ é a separação dos átomos m e n na molécula i e $w_{mn}^2 = d_{mn} / \sqrt{\mu_{mn}}$, com $\mu_{mn} = M_m M_n / (M_m + M_n)$, é a massa reduzida do par de átomos m, n . Esse termo de energia opera independentemente dos termos de energia de potencial intermolecular para evitar que o potencial empírico dissocie as moléculas. C é uma constante que é ajustada no início, para indicar a largura correta das linhas de correlação intramolecular. O uso de um fator genérico de Debye-Waller, w_{mn} , evita que se tenha de especificar esse valor para um grande número de pares de átomos.

A função de energia potencial intermolecular na simulação EPSR é representada como a soma de dois termos: o potencial de referência (RF), que permanece inalterado ao longo da simulação, e o potencial empírico (EP), que é derivado dos dados de espalhamento e que pode mudar, dependendo do grau de concordância dos dados

$$U_{\alpha\beta}^{(inter)}(r) = U_{\alpha\beta}^{(RF)}(r) + U_{\alpha\beta}^{(EP)}(r) \quad 3.2$$

para o par de átomos α, β . Em princípio, o potencial de referência pode tomar qualquer forma, embora o que se utilize seja um potencial de combinação de Lennard-Jones e Coulomb e um termo exponencial puramente repulsivo.¹⁷ Esse termo é usado para prevenir sobreposição atômica, no caso de o potencial empírico tentar empurrar os átomos para cima uns dos outros. Isso pode ocorrer, por exemplo, se os dados contiverem erros sistemáticos, como discutido anteriormente, que não podem ser reproduzidos por distribuição de átomos que não estejam superpostos.

O potencial empírico é expandido em uma série de funções de Poisson, no espaço real:

$$U_{\alpha\beta}^{(EP)} = kT \sum_k C_{\alpha\beta}(k) p_k(r, \sigma) \quad 3.3$$

¹⁶ Neufeind, Fischer e Schroer (2000a, 2000b).

¹⁷ Soper (2007a).

com:

$$p_k(r, \sigma) = \frac{1}{4\pi\rho\sigma^3(k+2)!} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^k \exp\left(-\frac{r}{\sigma}\right), \quad 3.4$$

em que σ é uma função de largura idealmente escolhida para atingir a estrutura genuína, enquanto mascara erros sistemáticos nos dados do espalhamento. A Equação 3.4 tem uma transformada de Fourier exata no espaço Q ¹⁸ tal que, na prática, os coeficientes $C_{\alpha\beta}(k)$ são estimados no espaço de medida do experimento e, então, usados para gerar o potencial empírico no espaço r . Isso evita que se precise de uma transformada de Fourier numérica dos dados de espalhamento, os quais podem ter muitos artefatos associados com truncamento e ruído, mas isso não garante que tais artefatos não sejam, em alguma extensão, carregados para dentro da simulação.

Calcular o potencial empírico usando a Equação 3.3 implica conhecer experimentalmente os fatores de estrutura parciais sítio-sítio e as funções de distribuição radiais individuais. Na prática, o experimento mede uma soma ponderada de fatores de estrutura parciais, com os pesos obtidos da amplitude do espalhamento de nêutrons ou dos fatores de forma atômica dos componentes particulares presentes na amostra. Para se extrair de uma amostra com N pares de átomos todos os fatores de estrutura, necessitam-se N experimentos com pesos linearmente independentes (o número de pares de átomos está relacionado com o número de componentes J por $N = J(J+1)/2$), o que torna impossível obter todos os fatores de estrutura de uma amostra, ainda que o número de componentes seja pequeno. Para o i -ésimo componente, o fator de estrutura medido pode ser escrito como:

$$F_i(Q) = \sum_{j=1}^n w_{ij}(Q) H_j(Q) \quad 3.5$$

em que a soma j representa todos os n tipos de pares de átomos no experimento. As funções de peso são expressas por

$$w_{ij}(Q) = (2 - \delta_{\alpha(j)\beta(j)}) c_{\alpha(j)} c_{\beta(j)} b_{i,\alpha(j)} b_{i,\beta(j)} \quad 3.6$$

para nêutrons, com $\alpha(j), \beta(j)$, o par de átomos associados com o j -ésimo termo, c_α , a fração atômica do componente, α , $b_{i,\alpha}$, a amplitude da dispersão de nêutrons para o átomo de tipo α , na amostra i , o fator de estrutura parcial $H_j(Q)$ e a transformada de Fourier da correspondente função de distribuição radial sítio-sítio ($g_j(r) - 1$).

Uma vez que, na maioria dos casos, o número M de conjuntos de dados linearmente independentes é muito menor que o número de fatores de estrutura par-

18 Id. (2005).

cial disponível, $M < N$, o EPSR vence esses obstáculos da seguinte forma: em adição ao conjunto de dados M , um conjunto de dados N fictício, derivado somente de simulação, é calculado. Esse conjunto extra de dados são os N fatores de estrutura parcial sítio-sítio, tal que os pesos para esses termos extras são:

$$w_{ij}(Q) = (1 - f) \delta_{i-M,j} \quad \text{para} \quad M < i \leq M + N \quad 3.7$$

em que f é um fator de feedback escolhido pelo usuário. Ao mesmo tempo, os pesos para o conjunto de dados experimental são multiplicados pelo fator f , tal que, quanto mais se escolhe um $f \rightarrow 1$, mais se está assumindo confiança nos dados, e vice-versa – ao escolher $f \rightarrow 0$, assume-se menor confiança neles. Escolher $f = 1$ significa total confiança nos dados, mas isso somente levará a uma solução se o conjunto de dados experimental for completo, isto é, se $M \geq N$, e os pesos forem linearmente independentes. Com essas considerações, o conjunto total de $M + N$ pesos pode ser invertido,¹⁹ tal que os fatores de estrutura parcial individual podem ser calculados por uma combinação de dados de espalhamento e de simulação. Claro, deve-se ter sempre em mente que, enquanto esse processo resolve o problema de inverter a matriz de pesos, ele ainda sofre a desvantagem de que o conjunto de dados experimental é incompleto e, portanto, não se pode ter uma resolução da estrutura da amostra isenta de ambiguidade.

Há, ainda, outro fator que afeta o resultado de uma simulação EPSR, a amplitude do potencial empírico. Em EPSR, essa amplitude é definida como:

$$\left| U^{(EP)} \right| = 4\pi\rho \sum_j (2 - \delta_{\alpha(j)\beta(j)}) c_{\alpha(j)} c_{\beta(j)} \int_0^\infty r^2 \left| U_{\alpha(j)\beta(j)}^{(EP)}(r) \right| g_j(r) dr \quad 3.8$$

Caso tivesse acesso a dados experimentais perfeitos, isto é, destituídos de qualquer fonte de erro, o EP crescerá em amplitude, até tal ponto que o ajuste com os dados experimentais não poderia mais ser melhorado. Nesse ponto, ele estabilizaria e não mudaria mais. Todavia, há erros inevitáveis nos dados experimentais que não podem ser reproduzidos pela simulação, independentemente do que se faça no potencial empírico, sem que se crie algum tipo de consequência irreal, como a superposição de átomos. Isso deve estar na forma de um resíduo nos dados que não pode ser reproduzido ou se deve a alguma corcova no fator de estrutura medido, sem relação com a estrutura, mas com outro aspecto das medidas, como espalhamento inelástico, interferência do contêiner etc. Nessas circunstâncias, se deixado a seu bel-prazer, o EP crescerá indefinidamente em amplitude, tentando encontrar uma distribuição de átomos que ajuste as características encontradas nos dados, mas que são irreais. Para evitar que isso aconteça, limita-se a amplitude de EP, sendo que o valor desse limite é determinado pelo usuário.

¹⁹ Id. ibid.

3.3 EPSR EM N-METILFORMAMIDA

Os dados de espalhamento de nêutrons foram obtidos a 298 K, no difratômetro de nêutrons de baixo ângulo do Rutherford Appleton Laboratory, em Oxfordshire, Inglaterra. Os dados de difração foram coletados em ângulos de espalhamento abaixo de 40°. Baixos ângulos de espalhamento ajudam a reduzir os efeitos de recuo nuclear nos dados coletados. Em razão de os nêutrons se espalharem diferentemente, dependendo dos isótopos presentes no material medido, um conjunto de três amostras de N-metilformamida, quimicamente similares, mas isotopicamente diferentes, foi submetido à difração de nêutrons para facilitar a extração das correlações estruturais intermoleculares, a saber, C_2H_5ON , C_2D_5ON (em que átomos de hidrogênio foram substituídos pelo isótopo deutério), e uma mistura de 50% dos dois líquidos anteriores. Para obtenção dos difratogramas, as amostras foram introduzidas em celas de uma liga $Ti_{0,68}Zr_{0,32}$, de dimensões internas 1 mm x 35 mm x 35 mm e espessura de parede de 1,1 mm. Essa liga é “transparente” aos nêutrons, não produzindo nenhum espalhamento que interfira no sinal da amostra. Os dados foram obtidos com nêutrons de comprimento de onda λ , no intervalo de 0,075 a 3,5 Å, sobre um correspondente intervalo de Q de 0,1 a 30 Å⁻¹. Uma vez colhidos os dados, estes foram analisados com o programa Gudrun,²⁰ que os “depurou” considerando as contribuições das paredes da cela, *background* do instrumento, absorção e espalhamento múltiplo e normalizando os dados para unidades absolutas com uso do espalhamento de um padrão de vanádio.

Para a simulação, utilizou-se um potencial tipo OPLS-AA, otimizado anteriormente²¹ como ponto de partida para o subsequente refinamento da estrutura. O potencial entre os átomos foi construído por uma combinação de potenciais de Coulomb e Lennard-Jones, da forma usual,²² representada por:

$$U_{\alpha\beta}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \frac{q_\alpha q_\beta}{r} \quad 3.9$$

em que $\varepsilon_{\alpha\beta} = (\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta)^{1/2}$, $\sigma_{\alpha\beta} = 0.5 (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)$ e ε_o é a permissividade do espaço. Os parâmetros de Lennard-Jones e as cargas parciais do modelo de potencial usado encontram-se na Tabela 3.1. A simulação foi feita apenas com moléculas do conformero *cis* (metil e oxigênio *cis* entre si), porque 95% das moléculas no líquido real estão nessa forma conformacional.²³ A geometria molecular está detalhada em Cordeiro e Soper.²⁴

20 Soper et al. (1989).

21 Cordeiro (1997).

22 Allen e Tildesley ([1987] 1992).

23 Luzar e Chandler (1993), McLain, Soper e Watts (2006).

24 Cordeiro e Soper (2009).

Tabela 3.1 Parâmetros de Lennard-Jones e cargas usadas no potencial de NMF de referência.²⁵

Átomo	ε (kJ/mol)	σ (Å)	q (e)
C	0,4389	3,75	0,34
O	0,6688	2,96	-0,46
H(C)	0,1520	2,70	0,12
N	0,5852	3,25	-0,70
H(N)	0,000	0,00	0,415
C(Me)	0,5016	3,63	0,285
H(Me)	0,000	0,00	0,000

A simulação de Monte Carlo, em si, segue o esquema tradicionalmente utilizado,²⁶ com aplicação de condições de contorno periódicas e convenção de imagem mínima. Os potenciais de Lennard-Jones e de Coulomb são truncados, utilizando o formalismo mostrado em Cordeiro e Soper.²⁷ A caixa de simulação é cúbica, contendo 500 moléculas, com densidade atômica de $0,09168 \text{ \AA}^{-3}$. Como o hidrogênio ligado ao nitrogênio é lábil, há uma troca isotópica de hidrogênios entre os nitrogênios na mistura isotópica 50%, aspecto que é considerado no refinamento dessa mistura. Tipicamente, as simulações com o potencial de referência sofrerão mil iterações, cada qual consistindo cinco tentativas de deslocamentos e rotações de cada molécula na caixa de simulação, com um fator de aceitação de 25% tal que, após cada iteração, há uma probabilidade de 75% de cada molécula ter sido movida ou rodada pelo menos uma vez. Para as simulações em que o potencial empírico está sendo refinado, há um período adicional de equilíbrio, até que a energia, a pressão e o ajuste com os resultados experimentais se tornem estáveis. Uma vez atingido o equilíbrio, a simulação prossegue por mais aproximadamente cinco mil iterações, para acumular as funções de distribuição radial. A Figura 3.1 mostra os fatores de estrutura totais, o refinamento EPSR e os resíduos obtidos para as três amostras.²⁸

²⁵ Cordeiro (1997).

²⁶ Soper e Barney (2011), Frenkel e Smit (1996).

²⁷ Cordeiro e Soper (2009).

²⁸ Id. *ibid.*

Figura 3.1 Dados de estrutura medidos experimentalmente (círculos) e refinamento EPSR (linhas) do espalhamento de nêutrons de C_2NOH_5 (no alto), C_2NOD_5 (embaixo) e da mistura de 50% desses dois líquidos (no meio). Os gráficos estão deslocados de 1 unidade para melhor visualização. Os resíduos (diferença entre o experimental e o refinamento) para cada amostra (tracejado) encontram-se deslocados de $-0,25$ unidade com relação às curvas correspondentes.

Como se observa, a qualidade do ajuste como um todo é bastante boa, embora alguma discrepância entre o modelo empírico e os dados experimentais seja notada em baixas frequências, no caso do líquido totalmente protonado e da mistura de 50%. Correções de fundo e de inelasticidade são mais difíceis de serem feitas quando os isotopômeros contêm hidrogênio leve, e essas são as causas normalmente atribuídas à maior dificuldade de se conseguir um melhor ajuste nessa região de frequências.

As funções de distribuição radial total, $f(r)$, obtidas pela transformada de Fourier dos dados experimentais de fator de estrutura, $F(Q)$, e as correspondentes funções calculadas do refinamento EPSR estão na Figura 3.2.²⁹

29 Id. ibid.

Figura 3.2 Funções de distribuição radial obtidas por transformadas de Fourier dos dados experimentais de $F(Q)$ (círculos) e refinamento EPSR (linhas) dos dados de espalhamento de nêutrons de C_2NOH_5 (no alto), C_2NOD_5 (embaixo) e da mistura de 50% desses dois líquidos (no meio).

A despeito da discrepância entre os dados experimentais e o potencial empírico na região de 1 Å para a amostra protonada, no todo, o ajuste é bastante bom, indicando que as ligações atômicas no modelo (definem a forma das curvas no intervalo entre 1 e 2,5 Å) estão adequadamente definidas.³⁰

Os resultados das figuras 3.1 e 3.2 indicam que a estrutura do líquido está adequadamente representada pela geometria molecular e pelo potencial empírico. Com esses resultados em mãos, passa-se a explorar a estrutura do líquido, com uso das ferramentas disponíveis para acessar as informações provenientes da distribuição das moléculas pelo corpo da amostra. Como exemplo, mostram-se, na Figura 3.3, algumas correlações de distribuição radial intermolecular, $g(r)$, do líquido (para melhor compreensão das funções, consulte a estrutura molecular na Figura 3.7). Faz-se uma comparação das curvas obtidas somente com o potencial empírico e após o refinamento EPSR.³¹

³⁰ Id. ibid.

³¹ Id. ibid.

Figura 3.3 Funções de distribuição radial sítio a sítio derivadas dos cálculos EPSR (círculos) e sem refinamento de potencial (linhas). H(N) é o hidrogênio ligado ao nitrogênio e C(Me), o carbono do grupo metila.

Observa-se que a distância entre as moléculas parece ser um pouco menor no líquido, após o refinamento do potencial, sugerindo que as interações intermoleculares são um pouco mais intensas do que as representadas meramente pelo potencial empírico. Contudo, no presente caso, as diferenças não chegam a ser muito acentuadas, o que significa que o potencial empírico otimizado anteriormente³² é bastante realista. Uma análise mais extensiva da estrutura da NMF foi feita em outra oportunidade.³³

3.4 EPSR NA MISTURA N-METILFORMAMIDA-DIMETILSULFÓXIDO

Misturas de líquidos podem ser estudadas da mesma forma que líquidos puros.³⁴ Como exemplo, relatam-se resultados obtidos para uma mistura NMF-DM-SO, 80% em DMSO. O arcabouço experimental é o mesmo descrito no caso anterior, também sendo a mesma função de potencial intermolecular usada. No presente caso, usou-se como potencial empírico para representar o DMSO o potencial P1 otimizado por Luzar e Chandler.³⁵ Nesse caso, pelas razões apontadas anteriormente, um conjunto de cinco amostras quimicamente similares, mas isotopicamente

³² Cordeiro (1997).

³³ Cordeiro e Soper (2009).

³⁴ Id. (2011, 2013).

³⁵ Luzar e Chandler (1993).

diferentes, foi submetido à difração de nêutrons: (1) N:H-D:H; (2) N:H-D:HD; (3) N:H-D:D; (4) N:HD-D:D; e (5) N:D-D:D. Detalhes das composições das amostras encontram-se na Tabela 3.2.

A Figura 3.4 mostra os fatores de estrutura totais e o refinamento EPSR obtidos para as cinco amostras.³⁶ Como um todo, a qualidade do ajuste é bastante boa, com pequenas discrepâncias entre os valores experimentais e os obtidos com o refinamento em baixos valores de Q . Como já discutido anteriormente, correções de background e inelasticidade para os dados são mais difíceis de serem feitas quando os isotopômeros contêm hidrogênio leve.³⁷

Tabela 3.2 Amostras da mistura NMF-DMSO submetidas à difratometria de nêutrons.

Amostras	NMF	DMSO
N:D-D:D	DCOND CD_3	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
N:HD-D:D	HCONH CH_3 /DCOND $\text{CD}_3^{(*)}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
N:H-D:D	HCONH CH_3	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
N:H-D:HD	HCONH CH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}/(\text{CD}_3)_2\text{SO}^{(*)}$
N:H-D:H	HCONH CH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

Notação: N:D-D:D $\equiv$ NMF: totalmente deuterado-DMSO: totalmente deuterado. O significado para as quatro outras amostras pode ser facilmente percebido por analogia. * O líquido é uma mistura de 50% de NMF completamente deuterado e 50% de NMF completamente protonado.

Figura 3.4 Dados de fatores de estrutura total medidos experimentalmente (círculos) e refinamento EPSR (linhas) para os dados de espalhamento de nêutrons coletados das amostras

³⁶ Cordeiro e Soper (2013).

³⁷ McLain, Soper e Watts (2006), McLain et al. (2007).

listadas na Tabela 3.1 (os gráficos estão deslocados verticalmente de 0,5 n, com $n = 0 \rightarrow 4$, para facilitar a visualização).

As funções de distribuição radial total, $f(r)$, que são obtidas por transformadas de Fourier do inverso dos fatores de estrutura experimentais, $F(Q)$, e as correspondentes funções calculadas do refinamento EPSR são mostradas na Figura 3.5.

Figura 3.5 Funções de distribuição radial determinadas por transformadas de Fourier diretas dos dados experimentais (círculos) e refinamento EPSR (linhas) para os dados de espalhamento de nêutrons coletados das amostras listadas na Tabela 3.1 (os gráficos estão deslocados verticalmente de 0,5 n, com $n = 0 \rightarrow 4$, para facilitar a visualização).

O ajuste é significativamente bom no intervalo entre 1 e 3 Å, indicando que as ligações moleculares em ambos componentes da mistura estão adequadamente representadas. Em particular, é relevante chamar a atenção para a concordância na região de 2 Å, em função da necessidade de uma caracterização adequada da ligação de hidrogênio entre as moléculas.³⁸

Os resultados mostrados na figura sugerem que o modelo molecular refinado está apto a mimetizar as interações intermoleculares de forma adequada. Então, como já feito no caso anterior, uma vez que se tenha atingido um modelo molecular que seja capaz de reproduzir a estrutura experimental do líquido, pode-se usar simulação computacional para explorar mais detalhadamente sua estrutura. Como sempre, um ponto de partida natural é obter as funções de distribuição radial, $g(r)$, do sistema, calculadas a partir do modelo refinado. Algumas das funções de distribuição radial

obtidas na mistura-exemplo são mostradas na Figura 3.6 (para entender melhor os símbolos, consulte a Figura 3.7).

Figura 3.6 Funções de distribuição radial derivadas de EPSR para os pares de átomos indicados nas figuras. C(me) é o carbono metílico em NMF, C = é o carbono carbonílico, OD é oxigênio em DMSO, ON é oxigênio em NMF e HN é o hidrogênio ligado ao nitrogênio em NMF.

Figura 3.7 Moléculas de NMF (esquerda) e DMSO (direita). Os átomos de hidrogênio do grupo metil foram removidos para simplificar.

Uma análise mais extensiva da estrutura da mistura NMF-DMSO foi feita alhures.³⁹

³⁹ Cordeiro e Soper (2013).

3.5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Então, em resumo, há três aspectos que o usuário da técnica deve ter em mente antes de rodar uma simulação EPSR, especificamente: que potencial de referência adotará, que confiança tem nos dados experimentais e que amplitude máxima adotará para o potencial empírico. Em princípio, não há escolhas simples para esses valores. Na prática, porém, a escolha do fator de confiança e amplitude máxima do potencial empírico é bastante direta e tem efeito relativamente pequeno no resultado final. A escolha do potencial de referência é menos direta, em particular, quando os dados experimentais estão incompletos, o que, como discutido, acontece em função do número de experimentos que se teria de ter em um dado caso particular. Nesse caso, porém, utiliza-se um processo útil, que permite ao método EPSR identificar o potencial mais provável que é compatível com os dados.⁴⁰

Vê-se, portanto, que EPSR é uma ferramenta bastante poderosa para interpretar dados de espalhamento, em termos de modelos atomísticos tridimensionais da estrutura, pois pode fornecer ao pesquisador conhecimento valioso sobre a organização local dos materiais que estão sendo investigados. Todavia, talvez sua maior virtude seja poder ser usada para explorar as ramificações estruturais de qualquer dado de espalhamento disponível: de que forma, especificamente, aqueles dados definem a estrutura, se os modelos existentes para o potencial interatômico estão corretos ou não, se os dados em si contêm falhas que têm origem nas incertezas das medidas e quão grandes são as variações na estrutura que são ainda consistentes com os dados. Ela atinge todas essas informações porque os graus de superposição atômica e a natureza das forças intermoleculares estão sob controle do pesquisador.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. [1987]. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1992. (Oxford Science Publications).
- CORDEIRO, J. M. M. C-H...O and N-H...O hydrogen bonds in liquid amides investigated by Monte Carlo. *Int. J. Quantum Chem.*, n. 65, p. 709-719, 1997.
- CORDEIRO, J. M. M.; SOPER, A. K. Neutron diffraction study of liquid N-methylformamide using EPSR simulation. *J. Phys. Chem. B*, n. 113, p. 6819-6825, 2009.
- _____. Investigation on the structure of liquid N-methylformamide-dimethylsulfoxide mixtures. *Chem. Phys.*, 381, p. 21-28, 2011.
- _____. A hybrid neutron diffraction and computer simulation study on the solvation of N-methylformamide in dimethylsulfoxide. *J. Chem. Phys.*, 138, p. 044502, 2013.

40 Soper (2012).

- FISCHER, H. E.; BARNES, A. C.; SALMON, P. S. Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses. *Rep. Progr. Phys.*, 69, p. 233-299, 2006.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, monographs on technical aspects. San Diego: Academic Press, 1996. v. I.
- GRAY, C. G.; GUBBINS, K. E. *Theory of molecular fluids, international series of monographs on chemistry* 9. Nova York: Oxford University Press, 1984. (Fundamentals, v. I).
- HANSEN, J. P.; McDONALD, I. R. *Theory of simple liquids, international series of monographs on chemistry* 9. 2. ed. Londres: Academic Press, 1986.
- LUZAR, A.; CHANDLER, D. Structure and hydrogen bond dynamics of water – dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations. *J. Chem. Phys.*, 98, p. 8160-8173, 1993.
- MCGREEVY, R. L.; PUSZTAI, L. Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures. *Mol. Simulation*, 1, p. 359-367, 1988.
- MCLAIN, S. E.; SOPER, A. K.; TERRY, A. E.; WATTS, A. Structure and hydration of L-proline in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B*, 111, p. 4568, 2007.
- MCLAIN, S. E.; SOPER, A. K.; WATTS, A. Structural studies on the hydration of L-glutamic acid in solution. *J. Phys. Chem. B*, 110, p. 21251, 2006.
- NEUEFEIND, J.; FISCHER, H. E.; SCHROER, W. The structure of fluid trifluoromethane and methylfluoride. *J. Phys. Condens. Matter*, 12, p. 8765-8776, 2000a.
- _____. EPMC versus RMC modelling: the structure of supercritical HCF₃. *Physica B*, 276, p. 481-482, 2000b.
- SCHOMMERS, W. Pair potentials in disordered many-particle systems – a study for liquid gallium. *Phys. Rev. A*, 28, p. 3599-3605, 1983.
- SOPER, A. K. Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure. *Chem. Phys.*, 202, p. 295-306, 1996.
- _____. Tests of the empirical potential structure refinement method and a new method of application to neutron diffraction data on water. *Mol. Phys.*, 99, p. 1503-1516, 2001.
- _____. Partial structure factors from disordered materials diffraction data: an approach using empirical potential structure refinement. *Phys. Rev. B*, 72, 104204-1-104204-12, 2005.
- _____. Joint structure refinement of x-ray and neutron diffraction data on disordered materials: application to liquid water. *J. Phys. Condens. Matter*, 19, 335206, 2007a.
- _____. On the uniqueness of structure extracted from diffraction experiments on liquids and glasses. *J. Phys. Condens. Matter*, 19, 415108, 2007b.
- _____. Computer simulation as a tool for the interpretation of total scattering data from glasses and liquids. *Mol. Simulation*, 38, p. 1171-1185, 2012.
- SOPER, A. K.; BARNEY, E. R. Extracting the pair distribution function from white-beam X-ray total scattering data. *J. Appl. Cryst.*, 44, p. 714-726, 2011.
- SOPER, A. K.; HOWELLS, W. S.; HANNON, A. C. *Report no. RAL-89-046*. 1989.