



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

ALEX WILKERSON FERREIRA BORGES

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO RuCl_2 E RuCl_3
EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO DINÂMICA
MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO.

ORIENTADOR: Prof. Dr. ADEMIR JOÃO CAMARGO

Anápolis GO

2011

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO RuCl_2 E RuCl_3
EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO DINÂMICA
MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO.

ALEX WILKERSON FERREIRA BORGES

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Físico-Química Molecular.

ORIENTADOR: Prof. Dr. ADEMIR JOÃO CAMARGO

Anápolis GO

2011

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO RuCl_2 E RuCl_3 EM SOLUÇÃO AQUOSA
UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

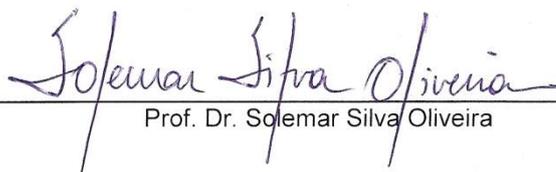
ALEX WILKERSON FERREIRA BORGES

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

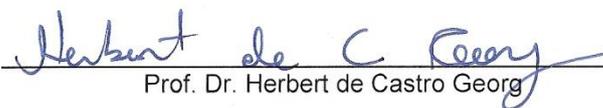
Aprovada por:



Prof. Dr. Ademir João Camargo



Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira



Prof. Dr. Herbert de Castro Georg

ANÁPOLIS, GO - BRASIL
ABRIL 2011

AGRADECIMENTOS

Direciono um sincero e especial agradecimento ao Professor Dr. Ademir João Camargo pelo apoio material e pelo compartilhamento de inigualável conhecimento e experiência. Agradeço também aqueles que participaram direta ou indiretamente desse período: À minha família que sempre me apoiou em todas as fases; Ao Antônio Sérgio Nakao de Aguiar (Toninho) pelos esclarecimentos no início do trabalho; Aos colegas do Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) pelas discussões intrigantes; Aos colegas de trabalho nos laboratórios de Biologia e Farmácia; Aos amigos Francisco (Xicão), Fernanda, Míriam, Taciano, Tarcísio, Gabriel (Kemino) e Vitor, pelo convívio agradável.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xii
CAPÍTULO 1.....	14
INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 2.....	19
FUNDAMENTOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	19
2.3 Dinâmica Molecular.....	35
2.4 Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP).....	38
2.5 Ondas Planas.....	41
2.6 Pseudopotenciais.....	44
CAPÍTULO 3.....	47
PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS.....	47
CAPÍTULO 4.....	54
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 Camada de Solvatação.....	56
CAPÍTULO 5.....	66
CONCLUSÕES.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
APÊNCIDE.....	73
APÊNDICE A – ROTINA PARA EXTRAÇÃO DE DADOS.....	73
APÊNDICE B – ROTINA PARA EXTRAÇÃO DE POSIÇÕES.....	76

RESUMO

Recentemente, os compostos de rutênio têm despertado enorme interesse dos pesquisadores devido ao seu potencial uso na terapia anticancer e devido ao fato de serem largamente usados como catalisadores nas sínteses de fármacos e substâncias industrialmente importantes. Os sais RuCl_2 e RuCl_3 são, geralmente, os reagentes de partida nas sínteses desses complexos. Entretanto, observa-se, experimentalmente, forte interação entre esses sais e a solução aquosa empregada, a qual influencia profundamente os mecanismos das reações nas obtenções destes complexos. Nesse sentido, a presente dissertação teve como objetivo estudar, teoricamente, a estrutura de solvatação aquosa do RuCl_2 e RuCl_3 usando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello com funcional de troca e correlação PBE e pseudopotencial *Ultrasoft* de Vanderbilt. As temperaturas dos sistemas estudados foram mantidas em torno de 300 graus Kelvin (K) usando o termostato de Nosé-Hoover. Os resultados dos cálculos mostraram que existem fortes interações entre os sais e as moléculas de água. Observa-se que o RuCl_2 complexa fortemente com 4 moléculas de água formando uma estrutura octaédrica estável. Entretanto, o RuCl_3 complexa fortemente com apenas 3 moléculas de água formando, também, uma estrutura octaédrica estável. Os efeitos do solvente aquoso sobre os parâmetros geométricos dos sais foram também investigados.

ABSTRACT

Recently, ruthenium compounds have attracted enormous interest from researchers due to its potential use in anticancer therapy and because they are widely used as catalysts in the synthesis of pharmaceuticals and industrially important substances. The RuCl_2 and RuCl_3 salts are, usually, the starting reagents in the synthesis of these complexes. In this sense, the aim of this dissertation was to study, theoretically, the structure of aqueous solvation of the RuCl_2 and RuCl_3 using the Car-Parrinello molecular dynamics with exchange-correlation functional PBE and the Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. The temperatures of the systems were maintained around 300 K using the Nosé-Hoover thermostat. The calculation results showed that there exist strong interactions between the salts and the water molecules. One can note that the RuCl_2 complex interacts strongly with 4 water molecules forming a stable octahedral structure. However, the RuCl_3 complex interacts strongly with only 3 water molecules forming also a stable octahedral structure. The effects of aqueous solvent on the geometrical parameters of the salts were also investigated.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.0 - Esquema que mostra como se deu a junção das idéias de Kohn e Sham e os teoremas de Hohenberg e Kohn, dando sustentação à resolução das equações monoelétrônicas KS.....	32
FIGURA 2.1 - Esquema do comportamento dos pseudopotenciais para tratamento do núcleo iônico. Demonstrando um pseudopotencial e uma pseudo-função que apresentam potenciais idênticos aos verdadeiros dentro do raio de corte.....	46
FIGURA 3.0 - Esquema que mostra a forma espacial dos orbitais tipo d sem qualquer interferência externa.....	47
FIGURA 3.1 - Esquema simples de possíveis desdobramentos que podem ser observados para orbitais d e sua geometria molecular.....	48
FIGURA 3.2 - Esquema de simulação para RuCl_2 envolto por moléculas de água	50
FIGURA 4.0 - Gráfico de adiabaticidade para todos os sistemas.....	55
FIGURA 4.1 - Gráfico de Controle de temperatura. Os sistemas foram simulados a uma média de temperatura desejada. Confirma a simulação em um ensemble canônico.....	56
FIGURA 4.2 - Esquema gráfico da primeira camada de solvatação do sistema $\text{RuCl}_2 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$	56
FIGURA 4.3 - Esquema gráfico da primeira camada de solvatação do sistema $\text{RuCl}_2 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$	57

FIGURA 4.4 - Gráfico de distribuição radial de pares e número de hidratação para $\text{RuCl}_2 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$	58
FIGURA 4.5 - Gráfico de distribuição radial de pares e número de hidratação para $\text{RuCl}_2 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$	58
FIGURA 4.6 – Esquema gráfico da primeira camada de solvatação do sistema III ($\text{RuCl}_2 \cdot 75\text{H}_2\text{O}$).....	60
FIGURA 4.7 - Gráfico de distribuição radial de pares e número de hidratação para $\text{RuCl}_3 \cdot 75\text{H}_2\text{O}$	60
FIGURA 4.8 - Esquema da primeira camada de solvatação para sistemas (I e II), onde os átomos de hidrogênio foram ignorados. Figura criada para analisar gráficos em tabelas posteriores.....	61
FIGURA 4.9 - Gráfico de distâncias de ligação para primeira camada de solvatação para sistemas I e II.....	63
FIGURA 4.10 - Esquema da primeira camada de solvatação para sistema III, onde os átomos de hidrogênio foram ignorados. Figura criada para analisar gráficos em tabelas.....	63
FIGURA 4.11 - Gráfico de distâncias de ligação para primeira camada de solvatação para sistema III.....	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.0 - sistemas estudados com as respectivas espécies para solvatação e quantidade de solvente em cada célula. Os comprimentos das células são dados em Bohr.....	50
TABELA 3.1 - Tabela de variáveis utilizadas nas simulações de todos os sistemas; massa fictícia, energia de corte, funcional de troca e correlação tamanho do passo e frequência do termostato acoplado.....	52
TABELA 4.0 - Tabela de ângulos para sistemas I e II. Devem ser analisados observando a Figura 4.8.....	62
TABELA 4.1 - Tabela de distância de ligação para sistemas I e II. Devem ser analisadas observando a Figura 4.8.....	62
TABELA 4.2 - Tabela de ângulos e distâncias de ligação para primeira camada de solvatação do sistema III. A Figura 4.10 auxilia na análise dessa Tabela.....	64

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

DMC - Dinâmica Molecular Clássica

MQ - Mecânica Quântica

ES - Equação de Schrödinger

ESDT - Equação de Schrödinger Dependente do Tempo

ESIT - Equação de Schrödinger Independente do Tempo

ABO - Aproximação de Born-Oppenheimer

DFT - Teoria do Funcional da Densidade

HF - Hartree-Fock

DMCP - Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

PW - Ondas Planas

PP - Pseudopotencial

SBO - Superfície de Born-Oppenheimer

AA - Aproximação Adiabática

KS - Kohn e Sham

HK - Hohenberg e Kohn

LDA - Local Density Approximation

GGA - Generalized Gradient Approximation

CF - Campo de Força

EMD - Dinâmica Molecular de Ehrenfest

DMQ - Dinâmica Molecular Quântica

BOMB - Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer

LE - Lagrangeana Extendida

RRR - Retículo de Rede Recíproca

TCC - Teoria do Campo Cristalino

TLV - Teoria da Ligação de Valência

DT - Tamanho do Passo

SD - Steepest Descent

DP - Damp

QE - Quantum ESPRESSO

μ - *Massa Fictícia*

E_{cut} - *Energia de Corte*

E_{xc} - *Energia de troca e Correlação*

VMD - Visual Molecular Dynamics

FDRP - Função de Distribuição Radial de Pares

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os elementos de transição são metais, de alto ponto de fusão, com exceção do zinco, cádmio e mercúrio, e demonstram ótima condutividade elétrica e de calor com destaque para cobre, prata e ouro [1]. O estudo direcionado a metais de transição é importante em áreas de catálise e diversos trabalhos tem calcado esforços nesse sentido [2-9]. Geralmente os metais de transição podem formar diversos complexos devido a sua estrutura eletrônica, onde o metal é a entidade central, envolto por um número de ligantes, encerrando assim, uma camada de coordenação. Quando se combinam metais de transição e moléculas orgânicas, dá-se origem aos chamados compostos organometálicos. O interesse no entendimento do comportamento desses elementos tem gerado vários trabalhos teóricos de Dinâmica Molecular de solvatação de metais de transição como Ru(II) [10] e Ru(III) [11], La(III) [12] entre outros metais de forma geral [13-17].

Dentre os metais descritos em publicações recentes está o rutênio, que tem sido alvo de investigações de cunho teórico [10,11], e experimental de seus sais na forma de organometálicos. Uma série dessas estruturas vem sendo investigadas em áreas como: estudo de novos fármacos, sendo uma alternativa aos inconvenientes efeitos colaterais dos compostos platínicos usados como antimetásticos, e a área catalítica, na síntese de diversas estruturas de interesse à diversos setores [18-37].

Uma possível utilização de complexos de rutênio segundo pesquisas está no seu potencial de combate ao câncer. Compostos de platina são comumente utilizados no tratamento dessa doença, tendo atuação efetiva

na ligação com aminoácidos específicos, causando uma modificação do DNA (ácido desoxirribonucléico) que causaria a morte das células cancerígenas. O aparecimento de efeitos adversos como resistência e toxicidade levou a três gerações de compostos platínicos com objetivo de contornar os inconvenientes inerentes ao seu ganho de resistência [20]. Com tais efeitos adversos começou-se também a busca de novos compostos organometálicos para esse mesmo fim [21] e entre estes estão as séries de complexos de rutênio [22] como $\text{trans-[RuCl}_2(\text{DMSO})_2]$ e $\text{cis-[RuCl}_2(\text{DMSO})_2]$ e compostos de base do tipo $[(\eta^6\text{-cimen})\text{RuCl}(\text{X})(\text{Y})]$ onde X e Y são ligantes específicos [23]. Acredita-se que o Rutênio tenha uma menor toxicidade, devido a sua capacidade de imitar o ferro no corpo humano e, portanto, se utilizar das mesmas vias de transporte do ferro demonstrando similaridade nas ligações com moléculas biológicas [19,20,24,25]. Complexos de rutênio foram bastante citotóxicos em células cancerígenas, e sua relevante seletividade apresentada em alguns casos, faz com que eles não afetem significativamente células normais [26]. Complexo de rutênio(II) tris(4,7difenil-1,10-Fenantrolina) é empregado como indicador fluorescente em sensor de oxigênio dissolvido em células mamárias [27]. Compostos de rutênio mostram atividade na elaboração de um artifício que distribui NO (óxido nítrico) em células e tecidos, uma vez que esse radical, que é produzido endogenamente em células de mamíferos, é importante na mediação de processos como neurotransmissão, ação plaquetária, resposta imune, vaso dilatação entre outras. Essas diversas funções biológicas fazem dos agentes de distribuição de NO serem candidatos terapêuticos para uma série de doenças [28].

Além do setor farmacêutico, pesquisas mostraram avanços em outros setores como química orgânica sintética, industrial, e na busca de energia limpa. Uma série de pesquisas podem ser elencadas como a síntese de lactamas (também importante para o setor farmacêutico) através de uma

redução e uma hidrogenação realizados ao mesmo tempo, de imidas cíclicas utilizando compostos como $\text{RuCl}_2\text{-(p-cimeno)}$ e o $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\text{p-cimeno})_4]\text{Cl}_2$ [29], a utilização do composto $[\text{Ru}(\text{p-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ na produção de álcoois secundários quirais, que são importantes como intermediários em síntese orgânica [30]. Esse último complexo participa de um sistema catalítico que provoca a hidrogenação enantioselectiva de cetonas [31] e o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi aplicado na síntese de ciclopropano [32]. $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foram aplicados com sucesso na catálise na migração da dupla ligação em alil aril éter resultando em éter 1-propenil que são investigados como possíveis protagonistas em processos de polimerização [33]. Complexos de Cloreto de rutênio são usados na produção industrial de amônia com vantagens frente ao método habitual [34], na produção de gás hidrogênio (que é um combustível limpo) e oxigênio a partir da decomposição da água [35], e também a produção de hidrogênio a partir de ácido fórmico [36]. Outra reação catalisada por complexos de rutênio é a síntese de amida com gás hidrogênio como subproduto [37].

Outra forma de estudo do rutênio, tem sido reportada na investigação de seus sais na atuação catalítica, como por exemplo, o triodeto de rutênio (RuI_3) [38] e cloreto de rutênio(III). Este último, por sua vez, foi atuante em uma série de investigações como a catálise homogênea que promove a oxidação de aminoácidos como a valina [39] e da gabapentina(1-(aminometil)acidoacetilciclohexano) [40]. A valina tem poucos métodos de oxidação descritos na literatura, e o último atua em diversos tipos de síndromes e tremores além de ser um estabilizante de humor. Varala e colaboradores [41] demonstraram que RuCl_3 sozinho é eficiente, em condições ambientes, agindo cataliticamente em amins cíclicas, na síntese de compostos como alfa-aminoácidos e antibióticos beta-lactâmicos. Dentre as várias atuações do RuCl_3 reportadas na

literatura [42,43] está a síntese de derivados de pirrol, que tem extrema importância na química medicinal, sendo utilizado como agente antimalarial, antiinflamatório e antibacteriano [44]. Essa atividade catalítica de compostos a base de metais de transição, mais precisamente o rutênio, tem despertado esforços na utilização de novas formas de estudo além de técnicas experimentais, onde se pode observar investigações de cunho teórico pela aplicação de métodos mecânico-quânticos em diversos trabalhos [18,45-50].

As abordagens computacionais são geralmente baseadas na Teoria do Funcional da Densidade onde o desafio é escolher corretamente o funcional de troca e correlação e, se for o caso, o tratamento relativístico [51]. Também deve-se levar em consideração pontos delicados como, no caso de compostos de transição, a dificuldade de desenvolver um bom modelo entre a configuração eletrônica, tamanho dos íons metálicos a geometria e tamanho dos ligantes na geometria dos compostos de coordenação, além da dificuldade de prever ligações, em especial ligações π entre metais e ligantes, por alguns softwares [52]. A Dinâmica Molecular Clássica (DMC) é uma poderosa ferramenta teórica de estudo, porém devido ao uso de potenciais predefinidos, existe uma série de inconvenientes relacionados a ela [53]. Para driblar tais transtornos, a Dinâmica Molecular Quântica de Car-Parrinello vem sendo utilizada em diversos trabalhos nos últimos anos [14,16,54-62]. Esta Dinâmica trata graus de liberdade eletrônico do sistema como graus de liberdade ‘fictício’ na dinâmica molecular, gerando assim, equações de movimento não diretamente relacionadas às equações clássicas, além de anular a necessidade de convergência da densidade eletrônica a cada passo da dinâmica [63]. Isso dá a capacidade a essa técnica de simular quanticamente sistemas de tamanho razoável como por exemplo, estudos de sistemas aquosos [53,64].

Nesse sentido, visto que o RuCl_3 é o centro de uma série de estudos catalíticos, o que também pode ser estendido para seus complexos, será realizado nesse trabalho um estudo de solvatação do RuCl_2 e RuCl_3 por simulação por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. A Dinâmica citada faz parte de um método teórico que tem o objetivo de deixar cálculos teóricos mais factíveis aliados à obtenção de resultados mais acurados, e todos esses cálculos são derivados da Mecânica Quântica (MQ).

Dentre os novos conceitos, idéias e conhecimentos inseridos, talvez o mais importante de tudo, é o fato de todos as informações estarem acopladas a uma única equação, que é conhecida como *Equação de Schrödinger* (ES) que é que é a base de estudos de MQ.

Faz-se necessário então uma abordagem dessa teoria bem como das aproximações que a tornam uma importante ferramenta tecnológica, o que também será discutido no decorrer do trabalho.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

Em 1927, Erwin Schrödinger formula a famosa equação conhecida como *equação de Schrödinger*:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.0)$$

Aqui, $\psi(\mathbf{r}, t)$ é a função de onda e descreve o estado do sistema [65], \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m é a massa e $V(\mathbf{r}, t)$ o operador da energia potencial dependente do tempo. Esta equação é resolvida analiticamente apenas para a partícula na caixa, o oscilador harmônico, o rotor rígido e o átomo de hidrogênio. A sua utilização para sistemas mais complexos está restrita a aproximações. Normalmente quando se utiliza teorias da MQ no estudo de fenômenos químicos dá-se o nome de química quântica. O seu objetivo crucial é a obtenção de soluções da ES para determinação consistente de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. A Eq(2.0) representa a Equação de Schrödinger Dependente do Tempo (ESDT). A partir dela e desprezando qualquer efeito relativístico, dá-se início a aproximações que dão sustentação ao seu uso em sistemas mais complexos que os mencionados.

Com o uso da ESIT (Equação de Schrödinger Independente do Tempo) é possível explicar diversos fenômenos, sendo ideal para sistemas cuja energia potencial não apresente uma explícita dependência com o tempo. A partir da Eq(2.0) pode-se obter a ESIT sendo esta dada a seguir

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema, sendo definido como a soma dos operadores da energias cinética e potencial:

$$(\hat{T} + \hat{V}) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Aqui \hat{T} e \hat{V} são respectivamente operadores de energia cinética e potencial dos núcleos e elétrons. O Hamiltoniano para um sistema de n elétrons e N núcleos em unidades atômicas é dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.3)$$

Nesta equação, os termos do Hamiltoniano são respectivamente: operador de energia cinética dos elétrons, operador de energia cinética dos núcleos, termo de repulsão elétron-elétron, termo de interação núcleo-elétron e termo de repulsão núcleo-núcleo. O terceiro termo, $\sum_{i<j} 1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, dificulta a resolução analítica de sistemas não hidrogenóides.

A química quântica está empenhada em resolver a ESIT, Eq(2.0), porém essa tarefa não é tão simples e será discutida nos próximos tópicos, onde se propõe discutir a separação do hamiltoniano eletrônico e nuclear através da Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). Sendo a ABO a aproximação inicial na solução da equação de Schrödinger. Nessa altura, torna-se necessário a utilização de um método que seja capaz de resolver o problema da estrutura eletrônica através da ESIT, sendo, portanto, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) a técnica de interesse nesse trabalho. Finalizando o segundo capítulo propõe-se discutir a Dinâmica Molecular

de Car-Parrinello (DMCP) e tópicos ligados a ela como ondas planas (PW), pseudopotenciais (PP), superfície de Born-Oppenheimer (SBO) etc.

2.1. Separação dos Movimentos Eletrônico e Nuclear: Aproximação de Born-Oppenheimer.

A Eq(2.3) mostra o hamiltoniano não relativístico, em unidades atômicas, o qual pode ser escrito de forma mais compacta como

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}). \quad (2.4)$$

Onde:

$\hat{T}_e(\mathbf{r})$: operador de energia cinética eletrônica;

$\hat{T}_N(\mathbf{R})$: operador energia cinética nuclear;

$\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$: operador de energia de interação elétron-núcleo;

$\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$: operador de energia de interação elétron-elétron;

$\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$: operador de energia de interação núcleo-núcleo.

Se existir alguma forma de o hamiltoniano em questão ser separável, os termos oriundos dessa separação dariam origem a seus respectivos autovalores de tal forma que o autovalor total seria a soma destes autovalores individuais do hamiltoniano separado e as autofunções seriam um produto de autofunções dos termos individuais

$$\psi_{total}(a, b, \dots) = \phi(a)\lambda(b) \dots \quad (2.5)$$

Aqui, $\phi(a)$ e $\lambda(b)$ são as autofunções dos termos individuais, frutos da separação.

Analisando o hamiltoniano não-relativístico da Eq(2.3), observamos que o termo $\sum_{l,i} \frac{Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|}$ contém tanto coordenadas nucleares quanto

coordenadas eletrônicas. Por isso, esse termo impede a separação das coordenadas eletrônicas e nucleares, e desta forma, a autofunção total não pode ser escrita como um produto de autofunções nucleares e eletrônicas. $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_e(\mathbf{r})\lambda_N(\mathbf{R})$, e o hamiltoniano não poderá ser escrito como a soma de termos nucleares e eletrônicos

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_N. \quad (2.6)$$

Porém, comparando as energias cinética eletrônica e nuclear,

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2}\sum_i \langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_i^2 | \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.7)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2}\sum_I \frac{1}{M_I} \langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_I^2 | \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.8)$$

vemos que $T_e(\mathbf{r}) \gg T_N(\mathbf{R})$, uma vez que existe uma grande diferença entre as massas nucleares e eletrônicas e as integrais são da mesma ordem. Observar-se que, para um átomo, essa diferença é muito grande (Eq(2.9)):

$$\sum_{p=1}^Z m_p \approx 1840 \times \sum_{e=1}^Z m_e, \quad (2.9)$$

onde m_p é a massa do próton, Z é o número atômico e m_e é a massa do elétron. Isso mostra que devido ao grande valor da massa dos núcleos, na aproximação adiabática (AA) os elétrons enxergam os núcleos praticamente estáticos durante seu movimento. Neste caso, pode-se lançar mão do teorema adiabático para driblar as dificuldades discutidas acima. É possível de fato, separar a autofunção do sistema em uma que seja função apenas das coordenadas nucleares $\{(\mathbf{R}_A)\}$, e outra que seja função das coordenadas eletrônicas $\{(\mathbf{r}_i)\}$, mas essa última dependendo

parametricamente de \mathbf{R}_A , onde a parte nuclear é tratada como coeficiente da equação

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \gamma(\{\mathbf{R}_I\})\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}). \quad (2.10)$$

A partir da Eq(2.4) pode-se definir os termos puramente eletrônicos num hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e , além de desprezar o termo de energia cinética nuclear dando:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}), \quad (2.11)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.12)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}). \quad (2.13)$$

Usando $\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$ em (2.13) temos:

$$\varepsilon_{tot} = \langle \phi | \hat{H}_e | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{V}_{NN} | \phi \rangle, \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_{tot} = E_{ele} + \sum_{M < Q} \frac{Z_M Z_Q}{|\mathbf{R}_M - \mathbf{R}_Q|}. \quad (2.15)$$

Aqui, os núcleos são considerados fixos na equação. As coordenadas nucleares são fixadas em alguma conformação da molécula em estudo. E_{ele} é chamado de energia eletrônica. Ele é fruto do hamiltoniano e da autofunção eletrônica, porém depende parametricamente das coordenadas nucleares de forma que ela nos dá uma superfície de potencial em que os núcleos estarão imersos, sentindo as forças dessa superfície. A equação nuclear será mostrada no fim desse capítulo e nasce como consequência do formalismo da aproximação que se pretende discutir aqui. A priori, para dar ênfase ao trecho comentado, a equação nuclear seria:

$$\left[\sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \underbrace{\varepsilon_{ele}(\{\mathbf{R}_I\}) + \hat{V}_{NN}}_{E_{tot}} \right] \gamma(\mathbf{R}_I) = E\gamma(\mathbf{R}_I). \quad (2.16)$$

Pode-se inserir o termo \hat{V}_{NN} na expressão da energia total, e a partir daí analisar qual a contribuição dos termos de acoplamento que surgirão do tratamento explícito desse operador. Para isso devemos inserir uma função de onda que é o produto de funções como citado:

$$\psi_{total} = \sum_k^\infty \phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \gamma_k(\mathbf{R}). \quad (2.17)$$

Usando a expansão (2.17), temos:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\psi_{total} = E\psi_{total}, \quad (2.18)$$

e multiplicando à esquerda por $\phi_l^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ e integrando nas coordenadas eletrônicas, temos

$$\begin{aligned} E_l \gamma_l &= \sum_k^\infty [\langle \phi_l | \hat{H}_e + \hat{T}_N | \phi_k \gamma_k \rangle = \sum_k^\infty \langle \phi_l | \hat{H}_e | \phi_k \rangle \gamma_k \\ &+ \langle \phi_l | \hat{V}_{NN} | \phi_k \rangle \gamma_k + \langle \phi_l | \hat{T}_N | \phi_k \rangle \gamma_k]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Tratando explicitamente o último termo da Eq(2.19) e utilizando a operação adequada para operador laplaciano teremos:

$$\sum_{k=1}^\infty \langle \psi_l | \hat{T}_N | \psi_k \rangle \gamma_k = - \sum_{k=1}^\infty \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \langle \psi_l | \nabla_I^2 | \psi_k \rangle \gamma_k \quad (2.20)$$

$$\nabla_I^2 | \psi_k \rangle \gamma_k = \gamma_k \nabla^2 (| \psi_k \rangle) + | \psi_k \rangle \nabla^2 (\gamma_k) + 2 \nabla_I^2 (| \psi_k \rangle) \nabla_I (\gamma_k) \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} &= - \sum_{K=1}^\infty \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \{ \gamma_k \langle \psi_l | \nabla_I^2 | \psi_k \rangle + \langle \psi_l | \psi_k \rangle \nabla_I^2 (\gamma_k) \\ &+ 2 \langle \psi_l | \nabla_I | \psi_k \rangle \nabla_I \} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Manipulando (2.21) teremos:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} \langle \psi_l | \hat{T}_N | \psi_k \rangle \gamma_k &= \hat{T}_N \gamma_l - \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{I=1}^M \langle \psi_l | \nabla_I | \psi_k \rangle \left(\frac{\nabla}{M_I} \gamma_k \right) \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k \langle \psi_l | \hat{T}_N | \psi_k \rangle. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Agora aplicando a Eq(2.22) na Eq(2.19) e sabendo que:

$$\langle \phi_l | \hat{H}_e | \phi_k \rangle = \varepsilon_k \langle \psi_l | \psi_k \rangle = \varepsilon_k \delta_{lk} = \sum_k^{\infty} \langle \phi_l | \hat{H}_e | \phi_k \rangle \gamma_k = \varepsilon \gamma_l \quad (2.23)$$

$$\sum_k^{\infty} \langle \phi_l | \hat{V}_{NN} | \phi_k \rangle \gamma_k = \hat{V}_{NN} \gamma_k. \quad (2.24)$$

Teremos a equação eletrônica independente do tempo feita em termos da base eletrônica:

$$\begin{aligned} &\hat{T}_N \gamma_l + (\varepsilon_l + \hat{V}_{NN}) \gamma_l + \\ &\sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \underbrace{\sum_{I=1}^M - \langle \psi_l | \nabla_I | \psi_k \rangle \left(\frac{\nabla}{M_I} \gamma_k \right)}_{\text{Termo -I}} + \underbrace{\gamma_k \langle \psi_l | \hat{T}_N | \psi_k \rangle}_{\text{Termo -II}} \right\} = E \gamma_l. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Os termos I e II são chamados respectivamente de acoplamentos não-adiabáticos de 1° e 2° ordem. A princípio, temos um ajuste quase instantâneo dos elétrons às mudanças de coordenadas nucleares e conseqüentemente esses termos tendem a ser muito pequenos. Porém, isso não é observado a todos os sistemas, os quais, esses termos têm valores razoáveis e o acoplamento não é desprezível. Tais termos não-adiabáticos podem ser tratados dando origem duas importantes aproximações no quesito de tratar a estrutura eletrônica factivelmente e com boa exatidão⁶⁴. Desprezando tanto termos de primeira ordem quanto de segunda, de forma

que a separação entre o movimento nuclear e eletrônico seja completa, dá-se origem a chamada Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). Ajustando a Eq(2.25) e desprezando os termos de acoplamento acima, teremos a equação nuclear

$$(\hat{T}_N + \varepsilon_l + \hat{V}_{NN})\gamma_l = E\gamma_l \quad (2.26)$$

e, conseqüentemente, a equação eletrônica

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee})\phi_k = \hat{H}_e \phi_k = \varepsilon_{ele} \phi_k. \quad (2.27)$$

2.2. Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Como comentado, o termo de repulsão elétron-elétron (\hat{V}_{ee}) impede de fato a resolução da equação de Schrödinger mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer. Uma alternativa de contornar esse problema foi inicialmente realizada por Hartree [66]. Este substituiu o então potencial de interação elétron-elétron por uma função densidade eletrônica que fornece a média do potencial sofrido por um elétron devido à presença de todos os elétrons restantes. Porém, os elétrons nessa técnica são considerados como partículas independentes, não existindo nenhuma interação elétron-elétron. Nessa técnica houve o aparecimento do produto de Hartree que era uma função de elétrons independentes ou não-correlacionada, não satisfazendo assim o princípio da exclusão de Pauli.

As desvantagens foram investigadas por Fock [67], que considerou que os elétrons podiam mover-se sob um potencial médio gerado pelos elétrons e também pelos núcleos. Foi aplicado o determinante de Slater

Eq(2.28) para função de onda eletrônica no Hamiltoniano eletrônico. Isso fez com que a função de onda conseqüentemente se torne compatível ao princípio da antissimetria

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.28)$$

A troca da posição de dois elétrons ocasionaria a inversão do sinal da função de onda em questão, que acontece naturalmente devido à propriedade dos determinantes referente à troca de colunas

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_c, \dots, \mathbf{x}_d, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_d, \dots, \mathbf{x}_c, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.29)$$

Uma consequência matemática da utilização desse determinante na parte de interação elétron-elétron ou ‘operador de dois elétrons $O_{(2)}$ ’, foi o aparecimento de dois novos termos que foram chamados de integrais de Coulomb $\hat{J}_i(1)$ e de Troca $\hat{K}_i(1)$ (Eq(2.30)), que de certa forma começa a dar algum direcionamento no que diz respeito a interação de um elétron com um campo médio formado pelos elétrons restantes. Esses novos termos nas integrais, agora farão parte do hamiltoniano, dando origem ao operador de Fock

$$\hat{F}_{fock} = O_{(1)} + \sum_i [\hat{K}_i(1) - \hat{J}_i(1)], \quad (2.30)$$

onde $O_{(1)}$ é chamado de operador de um elétron oriundo da separação inicial do hamiltoniano em parte de um elétron e dois elétrons. Minimizando o funcional com vínculo de ortonormalidade via teorema variacional [68] encontra-se as equações do método que foi chamado de Hartree-Fock (HF). Este trata razoavelmente sistemas com poucos elétrons, e sua utilização para sistemas maiores foi possibilitada a partir da contribuição de Roothaan [69]. Este propôs a utilização de funções de base para expandir a parte espacial da função spin orbital, transformando as complicadas equações diferenciais em conhecidas equações algébricas

$$\chi_i = \sum_i^N c_{iu} \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

onde C_{iu} são os coeficientes da expansão e ϕ_i são funções de base. Essa expansão gera uma equação de pseudo autovalor com a necessidade de ortogonalização das funções de onda para transformá-la em uma equação de autovalor convencional.

O método de Hartree-Fock apresentou resultados consistentes, porém uma nova era chegou com as ideias de Thomas e Fermi [70]. Ideias estas, que foram o ponto de partida para os teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) [71] e, posteriormente, as contribuições de Kohn e Sham (KS) [72].

Thomas e Fermi foram os primeiros a propor uma forma de se calcular a energia, porém não utilizando a função de onda, mas sim utilizando a função densidade do sistema. A priori, tal afirmação se torna notória uma vez que os cálculos agora podem ser bastante simplificados. De fato, o sistema de n partículas e consequentemente $3n$ coordenadas,

sofre, a partir daí, uma redução para um problema de apenas três dimensões [70,73]. Thomas e Fermi sugeriram um funcional, como comentado, dependente apenas da densidade

$$E_{TF}[\rho] = \underbrace{C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_A - Z \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r}}_B + \frac{1}{2} \underbrace{\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_C, \quad (2.32)$$

onde A, B e C são respectivamente: energia cinética do sistema, interação clássica elétron-núcleo e energia clássica elétron-elétron. Além do fato de que Thomas e Fermi não apresentar um motivo convincente para a utilização da função densidade como variável [70], suas ideias partiram de um sistema imaginário perfeito não interagente, gás de elétrons, que por consequência não percebia as interações elétron-elétron fazendo com que essa técnica viesse a produzir maus resultados no tratamento de sistemas moleculares.

A explicação convincente foi demonstrada anos mais tarde com os teoremas de Hohenberg e Kohn, que provaram que a densidade poderia realmente ser tomada como variável fundamental. Foi demonstrado que o potencial externo Eq(2.33), potencial devido aos núcleos atômicos,

$$\sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \quad \text{onde} \quad v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (2.33)$$

e o número de elétrons (N), são determinados de forma unívoca pela densidade $\rho(\mathbf{r})$. Na sequência, o potencial externo e o número de elétrons

(N) determinam o hamiltoniano e, por conseguinte, a função de onda e daí todas as propriedades do sistema:

$$\rho(\mathbf{r}) \xrightarrow{HK} \binom{N}{v} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi \rightarrow \text{Observáveis}. \quad (2.34)$$

Enfim, a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional da densidade:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.35)$$

Para encontrar a densidade que dá origem a energia do estado fundamental (E_0) do sistema, Hohenberg e Kohn lançaram mão do teorema variacional [68], agora com a densidade ao invés da função de onda. Com a introdução de uma densidade tentativa $\rho_t(\mathbf{r})$, que satisfaça as condições expressas em (2.36), determina-se o potencial externo, o hamiltoniano, a função de onda e a energia (E_t)

$$\rho_t(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ e } \int \rho_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.36)$$

A melhor densidade utilizada nesse sistema encontra no máximo uma energia igual ou levemente maior que a energia do estado fundamental

$$E_o[\rho] \leq E_t[\rho_t]. \quad (2.37)$$

A densidade verdadeira é aquela que minimiza o funcional da energia, que será a soma de todas as componentes, e onde foi determinado um novo funcional

$$E_t[\rho] = \underbrace{V_{eN}[\rho]}_{\int \rho(t)v(\mathbf{r})d\mathbf{r}} + \underbrace{T[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}} = \int \rho(t)v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}. \quad (2.38)$$

O funcional $\hat{F}_{HK}F$ é chamado de Funcional de Hohenberg e Kohn e não depende do potencial externo v , depende somente da densidade eletrônica (ρ). A densidade (ρ) deve ser v -representativa, i.e. definida para um sistema físico com ρ correspondendo à algum v , e N -representativa; de modo que a integral sobre a densidade em todo espaço $d\mathbf{r}$ retorne o número (N) de elétrons. $T[\rho]$ representa a energia cinética e $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ representa os efeitos de interação elétron-elétron [70,74].

A minimização da energia sujeita a restrição da N -representabilidade e ainda satisfazendo o princípio estacionário para a densidade $\delta E_t[\rho] = 0$ é feita definindo um funcional $G[\rho]$ e utilizando a técnica dos multiplicadores de Lagrange.

$$G[\rho] = E_t[\rho] - \mu(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N), \quad (2.39)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange de modo que a variação do funcional em relação à densidade ρ é:

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.40)$$

KS fizeram uma proposta de uma forma de obter a energia do estado fundamental a partir da densidade, a partir da introdução de orbitais monoelétrônicos e a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica explicitamente. A priori KS consideraram um sistema não interagente de N partículas, descrito por um hamiltoniano H_{ni} [66,74]

$$\hat{H}_{ni} \psi_i = \left[\sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_{ni} \right] \psi_i = \epsilon \psi_i. \quad (2.41)$$

Como se trata de um sistema não interagente o termo de repulsão elétron-elétron não existe. KS tem como contribuição uma afirmação que deu um grande passo na lapidação da DFT. KS fizeram uma suposição de que este sistema não interagente produziria um potencial externo, que em alguma conformação específica de seus entes, produziria uma densidade eletrônica fictícia que seria exatamente igual à densidade eletrônica do sistema real. Com a utilização dos teoremas de HK junto com afirmação de KS pode-se calcular as propriedades do sistema

$$\exists v_{ni} \rightarrow \hat{H}_{ni} \rightarrow \psi_{ni} \rightarrow \rho_{ni} \xrightarrow{KS} \rho_{real}(\mathbf{r}) \xrightarrow{HK} \begin{pmatrix} N \\ v_{real}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \rightarrow \hat{H}_{real} \rightarrow \psi_{real}$$

Figura 2.0 - Ilustração das ideias de KS para dar viabilidade a DFT

KS escreveu o funcional F_{HK} , Eq(2.42) usando de um artifício matemático, dando origem a um funcional com outra aparência

$$F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.42)$$

De modo que levaria a um novo funcional, Eq(2.43) com um termo conhecido como exchange e correlation $E_{xc}[\rho]$, e um termo clássico $J[\rho]$, onde $V_{ee} = J[\rho] +$ termos não clássicos $E_{xc}[\rho]$

$$F_{HK} = T_{ni}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.43)$$

O termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ contém a diferença entre a energia cinética não interagente e a energia verdadeira ($T[\rho] - T_{ni}[\rho]$), além de conter também a parte não clássica de $V_{ee}[\rho]$.

Agora, esse funcional toma a seguinte forma:

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_{ni}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ex}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.44)$$

Foi definido o potencial efetivo v_{eff} Eq(2.46) . KS igualaram o potencial v_{ni} da equação Eq(2.45) com o potencial efetivo v_{eff} da Eq(2.46), ambos não interagentes, dando origem as famosas equações de Kohn e Sham, que devem ser resolvidas autoconsistentemente, pois o potencial efetivo depende da densidade que depende das funções de onda

monoeletrônicas, Eq(2.47). As equações abaixo são as equações de Kohn e Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2.45)$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.46)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2. \quad (2.47)$$

O funcional de energia agora é dado da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_{ni}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r)\rho(r) \quad (2.48)$$

Como as equações de Hartree-Fock, as equações de KS são também equações de um elétron que precisam ser resolvidas iterativamente. A inclusão da correlação eletrônica não existente no método de HK, acontece na DFT com o surgimento do termo de troca e correlação E_{xc} . A forma desse funcional não é conhecida e nele esta toda a informação da energia não-clássica. Não existe tratamento sistemático para a sua construção. Portanto, torna-se necessário a sua aproximação por métodos empíricos, uma vez que a qualidade desse funcional será a chave para cálculos bem acurados, pois leva em consideração os efeitos de muitos corpos.

Uma das primeiras aproximações formuladas foi a chamada Local Density Approximation (LDA) que se baseia na representação do potencial de troca e correlação com caráter local considerando a densidade eletrônica

um termo que tem pouca dependência com a posição. Para corrigir o problema da dependência com a posição da LDA surgiram novos métodos, os quais foram nomeados de Generalized Gradient Approximation (GGA), que por sua vez também foram aperfeiçoados dando origem aos funcionais híbridos que combinam aproximações GGA para a parte de correlação e termos de HF e DFT para os termos de troca. Entretanto, isso resulta na ação de parâmetros específicos para cada termo levando a uma forma de empirismo [75].

2.3 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular trata adequadamente problemas que os cálculos de energia total estáticos são insuficientes como estudo de cinética de reações, visualização de vias específicas e mecanismos envolvidos em fenômenos de transporte bem como o cálculo de uma variedade de propriedades termodinâmicas úteis através da média estatística apropriada.

Se em um sistema é possível conhecer o potencial de interação entre suas partículas, e as equações que regem o movimento de cada uma dessas, então é possível estudar a evolução temporal das configurações dos constituintes do sistema e obter propriedades macroscópicas a partir do conjunto das posições simuladas [75].

A Dinâmica Molecular Clássica (DMC) é uma técnica que utiliza as leis da física clássica no estudo dos sistemas físico-químicos. Assim o faz calculando as forças que atuam sobre cada partícula nuclear e fazendo a propagação dessas de acordo com as leis de Newton. Portanto, torna-se necessário a parametrização de uma série de termos delicados denominados de Campos de Força (CF) que tem o objetivo de representar ou aproximar classicamente os potenciais quânticos. Logo, na DMC

nenhum efeito quântico como rompimento de ligações, ressonância etc., é levado em consideração [75].

Um ponto de extrema importância na Dinâmica Molecular é a determinação da energia potencial. Sabendo o potencial em que as partículas estão imersas, pode-se determinar classicamente (no caso da DMC) a força atuando sobre cada partícula usando a segunda lei de Newton como a derivada da energia potencial (V) pela mudança das coordenadas dos átomos [76], ou quanticamente se for o caso

$$\mathbf{F} = -\nabla_I V(\mathbf{R}_I). \quad (2.49)$$

No formalismo Hamiltoniano, de um sistema de N partículas movimentando em um potencial V , as forças podem ser encontradas a partir do hamiltoniano clássico (H) que é a soma das energias potencial e cinética:

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \sum_{I=1}^n \frac{p_I^2}{2M_I} + V(\mathbf{R}), \quad (2.50)$$

onde \mathbf{R} e \mathbf{p} são respectivamente a posição e o momento ($\mathbf{p} = m \partial \mathbf{R} / \partial t$). As forças podem ser obtidas a partir de uma equação semelhante à Eq(2.49),

$$\mathbf{F}(\mathbf{R}^N) = -\frac{\partial V(\mathbf{R}^N)}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.51)$$

onde \mathbf{R}^N e \mathbf{R}_I são respectivamente a união das posições $\{\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J, \dots, \mathbf{R}_N\}$ e uma partícula na posição I .

A pré-definição dos potenciais clássicos e o não tratamento de fenômenos exclusivamente quânticos, são algumas das desvantagens da

DMC [53]. Logo, encontra-se na literatura esforços no sentido de elaborar novas técnicas capazes de realizar simulações que levem em consideração tais inconvenientes e ao mesmo tempo demonstrem um ônus computacional satisfatório. Os resultados desses esforços podem ser demonstrados em uma ordem crescente de idéias e contribuições, dando origem à Dinâmica Molecular Quântica (DMQ): Dinâmica Molecular de Ehrenfest (EMD), Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) e em um tópico único a dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP), a qual será utilizada no presente trabalho.

Na EMD a dinâmica é realizada utilizando a equação fundamental da MQ dependente do tempo (ESDT)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \psi + V_{N-E}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I(t))\psi = H_e \psi, \quad (2.52)$$

de modo que o movimento eletrônico é acoplado ao movimento clássico dos núcleos no tempo t através do potencial $V_{N-E}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I(t))\psi$. A priori, a construção de qualquer tipo de superfície de energia potencial é evitada, desde o início, pela resolução da equação de Schrödinger de maneira, como citado na literatura, *on the fly* [53]. Isso possibilita o computo das forças interatômicas, dada pela Eq(2.53), a cada passo:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle H_e \rangle. \quad (2.53)$$

A função de onda utilizada será a que minimiza o H_e , contudo, permanecerá minimizada através das simulações mesmo com núcleos se movendo [53]. Logo, a função de onda não é minimizada a cada passo da simulação, nesse caso. A escala de tempo, é ditada pela dinâmica intrínseca dos elétrons, uma vez que trata-se da resolução de equação de

Schrödinger dependente do tempo. O movimento eletrônico é muitas vezes mais rápido que o movimento nuclear e para integrar as equações de movimento corretamente, o maior tempo de passo que é possível realizar dentro de uma acuracidade na integração da Eq(2.52) é cerca de 0.1fs, e essa necessidade de pequenos tamanhos de passo faz esse método ser impraticável em sistemas com muitos graus de liberdade.

Outra técnica é a Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (BOMD). A equações de movimento é dada por:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I \text{MIN} \langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle. \quad (2.54)$$

Aqui, a função de onda é minimizada a cada passo da simulação para um dado conjunto fixo de posições nucleares em um instante do tempo, o que acompanha repetidas diagonalizações de matrizes. Não existe dinâmica eletrônica envolvida na resolução das equações de movimento de Born-Oppenheimer. Então, o movimento nuclear dita a dependência do tempo do movimento eletrônico e, contudo as equações de movimento podem ser integradas sobre a escala de tempo dado pelo movimento nuclear que, além disso, é muito mais lento que o sistema eletrônico fazendo com que seja possível o uso de um tempo de passo maior, sendo, porém, essa talvez a grande vantagem da dinâmica molecular de Born-Oppenheimer.

2.4 Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP)

Em 1985 foi apresentada uma nova forma de realizar dinâmica quântica, com o intuito de diminuir o custo computacional. Acoplando a dinâmica clássica dos núcleos e o tratamento quântico dos elétrons à luz da Teoria do Funcional da densidade [63], reunindo vantagens das dinâmicas

de Ehrenfest e Born-Oppenheimer. Com essa união, a DMCP é capaz de apresentar os seguintes resultados [53]:

i. descrever o movimento iônico classicamente integrando as equações de Newton a um tamanho de passo maior possível, dados por um conjunto de posições nucleares, para descrever o movimento iônico dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [53,65];

ii. levar a maior vantagem possível da suave evolução do tempo do subsistema eletrônico [53] (de forma que a função de onda é mantida no estado fundamental durante toda simulação).

A DMCP trata da variável clássica (R_I) para os núcleos e a variável quântica (ψ_i) [53,63] para os elétrons de forma unificada, de modo a não minimizar explicitamente o funcional de energia. Cria uma dinâmica newtoniana clássica fictícia dado por uma Lagrangeana estendida (LE) [53,63,77,78] que oscila ao redor do mínimo de energia. Com intuito de realização de acoplamento citado acima, criou-se uma Lagrangeana estendida adequada, com a parte nuclear e eletrônica, com as restrições quânticas necessárias. Através da derivada de um funcional da energia, à luz da DFT, em relação aos orbitais, respeitado o vínculo de ortonormalidade inserido na respectiva LE, resultaria na força atuando sobre estes, que podem ser tratados como campos clássicos. Uma Lagrangeana com essas características define a Dinâmica de Car-Parrinello [63] descrevendo a dinâmica dos íons e a função de onda:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{cp} = & \sum_{i=1}^n \mu \langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}\{\psi_I\}, \{\mathbf{R}_I\} \\ & + \sum_{i,j}^n (\Lambda_{ij} \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle - \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (2.55)$$

O primeiro termo é a energia cinética eletrônica, onde μ é um parâmetro de massa fictícia para os graus de liberdade eletrônicos. Ela tem o importante papel de controlar a adiabaticidade do sistema, i.e. evitar a

troca de energia entre os subsistemas iônico e eletrônico [79], o termo $\langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle$ é a integral do produto escalar para a função de onda eletrônica. M_I e \mathbf{R}_I são respectivamente a massa nuclear e sua coordenada do núcleo I. A energia potencial de uma lagrangeana clássica dá lugar ao funcional de energia de Kohn-Sham. Para que esse último tenha significado físico, à luz da DFT, somente o seu valor mínimo é que é importante, ou seja, o valor do estado fundamental do sistema de elétrons com íons nas posições \mathbf{R}_I . Daí a necessidade de encontrar funções de onda que minimizem o funcional de Kohn-Sham.

As equações de movimento obtidas a partir do princípio da ação mínima e das equações de Euler-Lagrange [80], para movimento dos íons e função de onda eletrônica são respectivamente:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \frac{\delta E_{KS} [\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]}{\delta \mathbf{R}_I} \quad (2.56)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i = - \frac{\delta E_{KS} [\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j. \quad (2.57)$$

Os orbitais de Kohn-Sham permitem desenvolver graus de liberdade clássicos com o parâmetro de adiabaticidade como citado acima. Os multiplicadores de Lagrange Λ_{ij} restringem a evolução das funções de onda para preservar a ortonormalidade. A função de onda é trazida ao estado fundamental em um conjunto de posições iônicas fixas e então os íons são permitidos realizar movimento de acordo com as equações de movimento. Os graus de liberdade iônico precisam ser separados da dinâmica “fictícia” eletrônica para garantir que a função de onda eletrônica fique fechada no estado fundamental no curso da simulação. Tal separação é necessária de modo que a dinâmica eletrônica não aqueça devido à troca de energia com o sistema iônico. Essa separação depende também da

natureza do sistema em estudo, a separação é mais facilmente atingida em sistemas cujo espectro de frequência das funções de onda eletrônica e dos íons fique bem separado o que é verificado quando existe uma energia de GAP, que é a diferença de energia entre os orbitais ocupados e desocupados de Kohn-Sham. Essa condição é equacionada dentro de uma aproximação harmônica em torno do estado fundamental e pode ser escrita como [53]

$$\omega_0 = \left(\frac{2(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}{\mu_i} \right)^{1/2}, \quad (2.58)$$

onde ε_i e ε_j são os autoestados do maior orbital ocupado e do menor orbital ocupado respectivamente. Contudo, um pequeno valor de μ_i é escolhido de modo que ω_0 seja significativamente maior que a maior frequência vibracional iônica de modo que a troca de energia entre o subsistema iônico e eletrônico seja praticamente zero. Porém, um pequeno μ_i requer um pequeno tamanho de passo para integrar corretamente as equações de movimento para as funções de onda.

2.5 Ondas Planas

Uma forma de manipulação da equação ESIT para a sua resolução por métodos existentes na matemática atual, é a expansão das funções de base, o que foi feito e demonstrado tanto no Hartree-Fock quanto na DFT acima.

No presente trabalho o tipo de função de base utilizada foi a do tipo ondas Planas [81]. Essa expansão transforma ESIT em uma equação algébrica podendo ser então resolvida por vários métodos numéricos existentes. Em principio um sistema infinito requer o tratamento do

infinito número de elétrons com esse conjunto nessa base. Contudo, essa dificuldade pode ser contornada explorando a periodicidade natural do sistema. Assumimos que nosso sistema de interesse pode ser representado por uma caixa de átomos que é repetida periodicamente em todas as três direções espaciais, sendo esta caixa dada por um conjunto de três vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Esses vetores definem um retículo no espaço real cujo volume é dado por:

$$\Omega_c = \mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \quad (2.59)$$

Pode-se ter vetores \mathbf{T} desse retículo com tamanho proporcional a essa base \mathbf{a}_n inicial através de números M inteiros.

$$\mathbf{T} = M\mathbf{a}_1 + M\mathbf{a}_2 + M\mathbf{a}_3 \quad (2.60)$$

A periodicidade do sistema produz além da densidade, um potencial periódico, uma vez que estes assim são devido à periodicidade do retículo

$$V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V_{eff}(\mathbf{r}). \quad (2.61)$$

Para cada vetor \mathbf{T} descrito acima, o potencial efetivo V_{eff} pode ser expandido em série de Fourier:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{eff}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.62)$$

$$V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \int V_{eff}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r}. \quad (2.63)$$

A soma é feita para todos \mathbf{G} 's que obedecem à condição $\mathbf{G}\mathbf{T} = 2\pi M$ para todos os vetores \mathbf{T} com M sendo números inteiros. O Vetor \mathbf{G} forma uma

retículo então chamado de retículo de Rede Recíproca (RRR) que é descrito por três vetores primitivos \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 definidos por

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.64)$$

$$i, j = 1, 2, 3, \dots \quad (2.65)$$

sendo o volume da unidade de célula no RRR dado por:

$$\mathbf{b}_1 (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_c}. \quad (2.66)$$

A expansão de Fourier dada acima, das funções de onda, é truncada mantendo somente os vetores de onda plana com energia cinética menor que um valor de corte E_{cut}

$$\frac{\hbar}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{pw}. \quad (2.67)$$

Os autoestados devem ser escolhidos de forma que a cada função de onda esteja atrelada com um vetor \mathbf{K} para cada vetor \mathbf{T} do retículo. Assim, as ondas planas atuam na expansão da parte periódica dos orbitais. De forma que os orbitais, $\psi_i(\mathbf{r})$ se tornam funções de Bloch [53,77,82], $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, o qual afirma que as funções de onda eletrônica para cada ponto k podem ser expandidas em termos de um conjunto de base de ondas planas discretas.

O teorema de Bloch [83] é utilizado para escrever as funções de onda eletrônica no espaço recíproco como uma soma de ondas planas sobre os vetores \mathbf{G} do sistema estendido. Contudo, cada função de onda eletrônica pode ser expandida como a soma de ondas planas

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{g}}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.68)$$

onde $c_{\mathbf{g}}^{ik}$ é o conjunto de coeficientes da expansão, Ω o volume da cela periódica, $\mathbf{g} = 2\pi\mathbf{h}^{-1}\hat{\mathbf{g}}$ é um vetor da rede recíproca, \mathbf{h} é a matriz da cela cujas colunas são os vetores da cela e $\hat{\mathbf{g}}$ é um vetor de integração. A expansão se dá até um truncamento do conjunto de base de ondas planas num valor de energia de corte, E_{cut} , que também limita assim o único caminho para melhorar a qualidade das bases. O tratamento da estrutura eletrônica provoca um aumento considerável no custo computacional de forma que o número de ondas planas depende do tamanho do sistema e da energia de corte requerida para uma descrição suficientemente precisa da estrutura eletrônica. Às vezes o tratamento de todo o sistema de elétrons com ondas planas usaria uma quantidade que torna inviável o seu uso, isso pode ser contornado com o uso de pseudopotenciais [84,85] no tratamento do caroço nuclear.

As principais vantagens do uso desse tipo de função de base são:

- i.* simplicidade da função de base e a ausência de erros de sobreposição de conjunto de base;
- ii.* são ortonormais;
- iii.* eficiência no cálculo de força sobre os átomos: não surgimento de forças de Pulay na dinâmica, uma vez que esse conjunto de base independe das posições atômicas [53,86], ou seja, elas são deslocalizadas no espaço e não são influenciadas por nenhum outro átomo.

2.6 Pseudopotenciais

O método de pseudopotenciais foi usado primeiramente por Hellman [87] e Gombás [88] por volta de 1935. Essa aproximação tornou-se mais popular após o trabalho de Preuss [89] para moléculas e Phillips e Kleinman [90] para sólidos.

Os elétrons fortemente localizados na região próxima aos núcleos (caroço iônico) não participam efetivamente das ligações químicas e suas funções de onda sobrepõe muito pouco com a função de onda do caroço iônico de átomos vizinhos [91]. Contudo a distribuição dos elétrons do caroço não muda quando os átomos estão localizados em ambientes químicos diversos, essa ideia leva ao uso de uma aproximação chamada de núcleos congelados ou frios, frozen-core approximation. A vantagem dessa aproximação é que menos autoestados de Kohn-Sham tem de ser calculados e a escala de energia total é reduzida quando os elétrons do caroço iônico são removidos dos cálculos o que faz com que os cálculos de diferentes configurações atômicas muito mais estáveis. A priori, pode-se apenas tratar a distribuição dos elétrons do núcleo e combinar o potencial de Hartree com o potencial de Coulomb para um potencial do caroço iônico. Contudo, isso não é muito utilizado uma vez que as funções de onda de valência ainda tem de manter a sua estrutura nodal para ser ortogonal com os estados do caroço iônico. Por isso, o mais prático seria a substituição imediata do potencial do caroço iônico por um pseudopotencial que fará com que as funções de onda de valência fiquem sem nodo. Estes pseudopotenciais substituem os potenciais de Coulomb da interação elétron-núcleo alcançando dois objetivos:

- i.* os elétrons do interior atômico, chamado aqui de caroço iônico, são removidos do cálculo;
- ii.* as funções de onda de valência reais são substituídas por pseudo-funções de onda.

Com a remoção dos elétrons do caroço iônico, o forte potencial iônico é substituído por um pseudopotencial fraco que atua sobre as pseudo-funções de onda. Devido a simetria atômica, suas funções de onda podem ser escritas como produto de funções radiais e harmônico esférico de forma que a equação de Schrödinger sofre uma mudança mas continua

sendo integrada numericamente. Agora substituindo o potencial de todos elétrons (o que seria calculado sem qualquer aproximação) dentro de uma esfera com um raio de corte, R_{cut} por um potencial muito fraco com funções de onda sem nodo com mesma energia do cálculo de todos elétrons original correspondendo exatamente a função de onda de todos os elétrons fora do raio de corte. Dentro do R_{cut} o fraco potencial deve coincidir com o potencial exato do átomo, no caso o potencial de Coulomb.

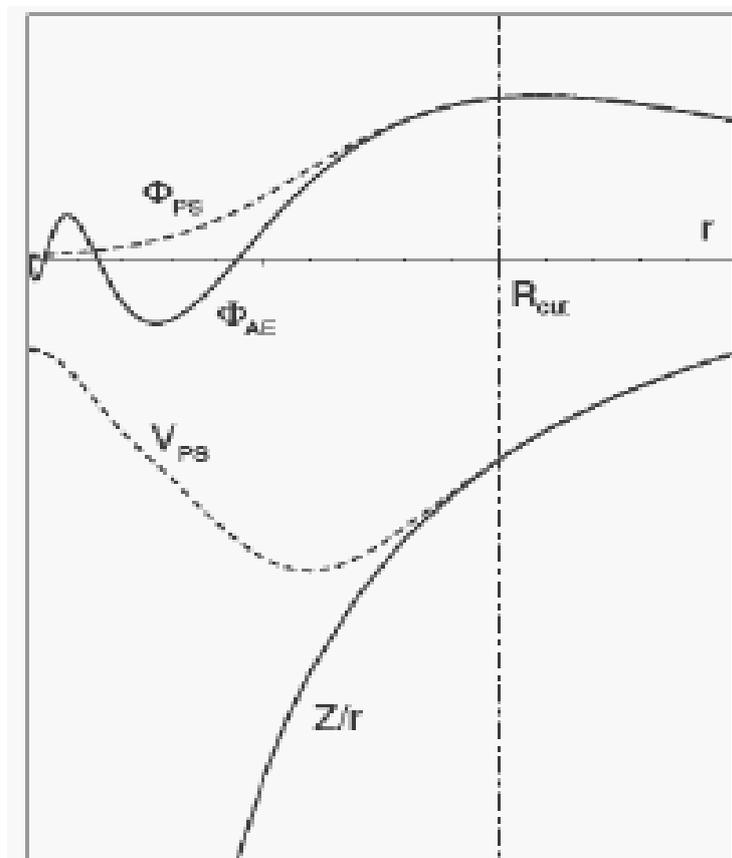


Figura 2.1 - Ilustração da função de onda de todos os elétrons (linha sólida) e a pseudo função de onda (tracejada) e os potenciais de Coulomb (linha cheia) e o pseudo potencial. Fonte[91]

A Figura mostra que dentro do raio de corte, o pseudo potencial V_{ps} e a pseudo função de onda ϕ_{ps} apresentam valores exatos para os potenciais “verdadeiros”, i.e. o potencial de Coulomb (Z/r) e a função de onda de todos elétrons ϕ_{AE} , além da confirmação da não existência de nodos na pseudo-função de onda eletrônica.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

A análise dos sais dos quais se propõe estudar o processo de solvatação, sugere que melhores resultados devem ser obtidos usando um método mais robusto, capaz de lidar com transformações puramente quânticas. Trata-se aqui do estudo de um metal de transição que demanda além do tratamento dos orbitais relacionados aos elementos representativos, também os orbitais tipo *d*. Outro ponto importante é o fato de o solvente ser uma base de Lewis, água, que comumente é reportado na literatura como ligante de compostos de coordenação [1], e o comportamento dos orbitais *d* será afetado pelas ligações realizadas com os ligantes influenciando na geometria do composto. Segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC) [1] os cinco orbitais *d* (Figura 3.0) perante ligantes podem sofrer desdobramentos, contribuindo também na explicação das cores dos complexos e a interferência de diferentes ligantes na estabilidade do complexo.

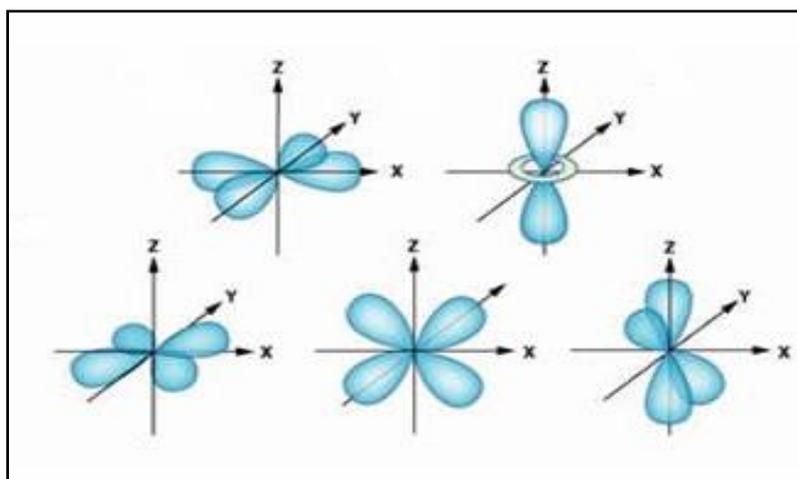


Figura 3.0 – Cinco orbitais *d* num plano de coordenadas de referencia x,y,z. sendo chamados respectivamente de $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Fonte [01], modificado pag. 431.

Tanto os orbitais sobre os eixos ($d_{x^2-y^2}$ e d_z^2) e entre os eixos (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) vão sofrer mudanças geométricas. As ligações mostradas nos orbitais nos complexos obedecem ao fato de que apenas orbitais simetricamente compatíveis realizam ligações e essas ligações determinam o desdobramento do campo ligante e conseqüentemente a estabilidade do composto, além da geometria. Ou seja, em um átomo de metal de transição isolado todos os orbitais d são degenerados, e essa degenerescência é quebrada em diversos níveis de energia (dos quais podem ocorrer transições), influenciado como dito pelas ligações e ligantes (Figura 3.1).

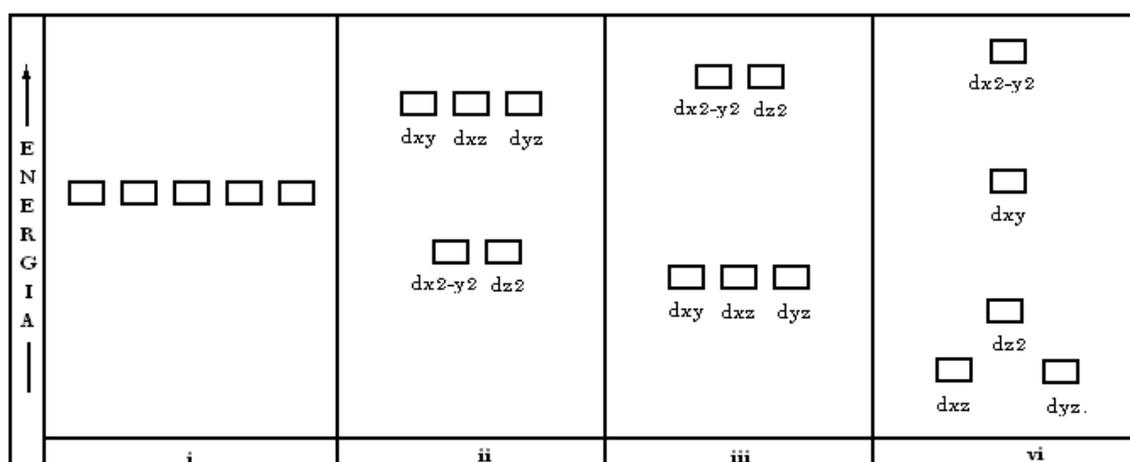


Figura 3.1 – Exemplos de alguns desdobramentos e geometrias conforme ligantes. As regiões do *i* ao *iv* são os orbitais d respectivamente: degenerados, no campo tetraédrico, no campo octaédrico e quadrado planar. Fonte[1], modificado, pag. 132.

Para descrever os sistemas propostos com mais confiança e realidade nos resultados, foi necessário à utilização de um método capaz de levar em consideração fenômenos quânticos como criação e destruição de ligações químicas, daí a necessidade da DMQ.

De todas as técnicas de DMQ disponíveis, tanto BOMD quanto DMCP poderiam ser utilizadas. Pela quantidade de átomos de cada sistema, a primeira, demanda maior custo computacional pelo fato de os orbitais de KS serem minimizados autoconsistentemente a cada passo, mesmo podendo usar um tamanho do passo (DT) até cinco vezes maior do

que na DMCP. O método de DMCP demanda razoável tempo na permuta das variáveis que comandam a adiabaticidade para a convergência. Isso varia para cada sistema (isolados, estruturas orgânicas etc.). Porém, a DMCP mantém a função suavemente dinamizada na trajetória nuclear e não necessita de minimização dos orbitais de KS a cada passo da dinâmica [53].

De acordo com o sistema, após um tempo de simulação, pode ocorrer a perda de adiabaticidade e o sistema pode se tornar não real fisicamente pela incerteza das forças de Hellmann-Feynman e conseqüentemente não ser mais conservativo [92]. Assim a dinâmica deve ser parada e o estado eletrônico é novamente minimizado, e só assim a dinâmica ser reiniciada [93]. Portanto, de acordo com a análise acima, a dinâmica Molecular de Car-Parrinello foi utilizada para estudar a evolução das ligações durante o andamento da simulação.

O objetivo deste trabalho é estudar os sais de rutênio mencionados anteriormente em uma temperatura de 300K envoltos em um ambiente aquoso. Para tal, foram então preparados três sistemas com o objetivo de possibilitar o estudo do RuCl_3 e RuCl_2 . A ação inicial foi construir as coordenadas do sistema de interesse. Para fazê-lo é comum em pesquisas que utilizam dinâmica molecular, fazer toda a simulação dentro de uma célula unitária (também informalmente chamada de caixa). De fato, essa construção é obtida desenhando as estruturas do sistema no software *HyperChem Release 7.5* [94]. Como exemplo, a Figura 3.2 apresenta um sistema com uma célula cúbica com cloreto de rutênio (II) sendo solvatado por moléculas de água.

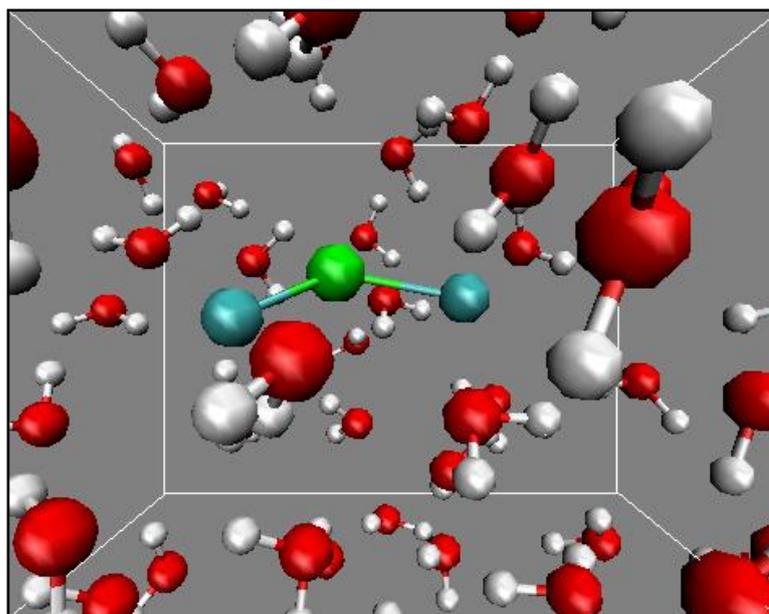


Figura 3.2 – Sistema com $RuCl_2$ envolto com moléculas H_2O .

Foram elaborados três sistemas em células unitárias cúbicas com quantidade de moléculas de água específica em cada sistema.

TABELA 3.0 – Sistemas estudados com as respectivas espécies para solvatação e quantidade de solvente em cada célula. Os comprimentos das células são dados em Bohr.

	<i>Espécie solvatada</i>	<i>Quantidade de H_2O</i>	<i>Tamanho da célula (Å)</i>
<i>Sistema I</i>	$RuCl_2$	54	22,68
<i>Sistema II</i>	$RuCl_2$	74	24,60
<i>Sistema III</i>	$RuCl_3$	75	24,60

Todos os sistemas foram otimizados inicialmente utilizando métodos de mecânica molecular disponíveis no HyperChem com a imposição de condições de periodicidade. No caso, foi utilizado o método de mecânica molecular com campo de força tipo AMBER. Essa minimização é na verdade uma pré-otimização, pois oferece resultados aproximados das geometrias de equilíbrio, porém de forma veloz, diminuindo de fato o custo computacional. Um detalhe à luz das teorias monoelétrônicas de aproximação na resolução da ES (DFT e Hartree-Fock) é que além da

correlação eletrônica, outro detalhe que é inerente à natureza do sistema, é quando se trata de uma simulação de sistema de camada aberta (número ímpar de elétrons). Essa situação é observada no sistema III, e para evitar a contaminação de spin, essa informação é incorporada no algoritmo que realiza a simulação.

As coordenadas de equilíbrio desses sistemas criadas a partir do HyperChem, foram então utilizadas para construir arquivos de entrada (*input*) que foram executados pelo pacote utilizado para realizar a simulação que contém os algoritmos *Steepest Descent (SD)* e *Damp (DP)* que fazem uma minimização de forma bem mais robusta de todos os sistemas pré-otimizados. O *input* foi formatado adequadamente ao pacote Quantum-ESPRESSO (QE) [95]. Além de realizar otimizações geométricas com os algoritmos citados, QE também faz dinâmicas quânticas de Born-Oppenheimer (BOMD) e Car-Parrinello (DMCP). Cada sistema (I, II e III) foi simulado dentro de sua célula cúbica (Tabela 3.0), com parâmetros inerentes ao bom andamento da simulação à luz do método de Car-Parrinello. Dentre esses parâmetros estão: a escolha da massa fictícia (μ), o conjunto de base do tipo ondas planas que é padrão nessa técnica, a energia de corte (E_{cut}) que está intimamente ligada à quantidade de ondas planas utilizadas no cálculo, o funcional de troca e correlação (E_{xc}) e o tamanho do passo (DT). No decorrer da simulação, cada sistema foi acoplado ao termostato de Nosé-Hover [96] com frequência (FQ), em terahertz (THz) específica para manter a temperatura constante nos sistemas canônicos.

Tabela 3.1 – Variáveis utilizadas na Simulação de dinâmica molecular.

	μ	E_{cut}	E_{xc}	DT	$FQ(THz)$
<i>Sistema I</i>	400	25	PBE	5	50
<i>Sistema II</i>	400	25	PBE	5	50
<i>Sistema III</i>	400	25	PBE	5	50

Uma vez iniciado o procedimento de cálculo no QE, o passo inicial foi relaxar o sistema a partir dos parâmetros de conversão como: função de onda, geometria e forças atuantes sobre cada átomo do sistema. A partir do momento em que a geometria está relaxada, como dito, através dos algoritmos SD e DP presentes no QE, as equações de movimento foram integradas pelo algoritmo de Verlet [97,98]. Este, propaga as posições nucleares aliada ao tamanho do passo escolhido (Tabela 3.1) de modo que a função de onda permaneça minimizada o maior intervalo de tempo possível (resultados e discussão).

O QE gera um arquivo de saída (*output*) que mostra todas as informações necessárias para a visualização da evolução das posições atômicas do sistema, bem como para o monitoramento do cálculo como a necessidade da separação das energias, temperatura, constante de forças, constante de energia total etc. Para extrair os dados desse arquivo de saída do QE foi necessário a confecção de uma rotina em *Shell Linux* (APENDICE A) que coleta os dados numéricos em forma de matriz e os carrega em um novo arquivo. Esse arquivo é analisado utilizando o software *Scilab5.3* para confecção de gráficos e operações matemáticas. A cada quantidade de vezes específica que o QE, através do algoritmo de Verlet, propaga as posições nucleares, ele as salva no mesmo arquivo de saída citado acima. Essas coordenadas são tratadas graficamente com o software *Visual Molecular Dynamics (VMD)* [99] que promove a

visualização dinâmica do sistema e ainda promove o tratamento estatístico de algumas propriedades. Cada sistema estudado nesse trabalho (Tabela-3.3) foi tratado adequadamente com o VMD para obtenção de propriedades de interesse do sistema como distâncias e ângulos médios, geometria da primeira camada de solvatação, entre outras. Para ter acesso a essas posições foi elaborado outra rotina em *Shell linux (script)* (*APENDICE B*), que possibilita a extração dessas informações para outro arquivo com formatação específica ao VMD.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dinâmica molecular de Car-Parrinello conecta o tratamento clássico dos núcleos com o tratamento *ab initio* dos elétrons usando a formulação da Lagrangeana estendida, dando aos elétrons uma massa fictícia associada com a dinâmica dos seus graus de liberdade. A função de onda pode ser dinamicamente minimizada para ser consistente com a mudança nas posições nucleares. Para que isso aconteça a massa fictícia deve ter um valor ajustado de tal forma que a função de onda se adeque rapidamente às mudanças nas posições nucleares. Isso evita a transferência de energia entre os subsistemas eletrônico e nuclear. Assim, os elétrons permanecerão próximos ao estado fundamental, i.e. na superfície de Born-Oppenheimer, de modo que a função de onda seguirá o movimento dos núcleos sofrendo apenas pequenas oscilações em torno do estado fundamental. A Eq(4.0) mostra a forma em que os parâmetros devem se encaixar para que possibilite uma simulação pelo maior tempo possível sem que os sistemas eletrônico e iônico venham a compartilhar energia

$$DT^{max} \propto \left(\frac{\mu}{E_{cut}} \right). \quad (4.0)$$

A Figura 4.0 mostra o andamento de ambas as simulações propostas com relação à escolha dos parâmetros, que garantiram o maior tempo possível a separação das energias eletrônica e nuclear.

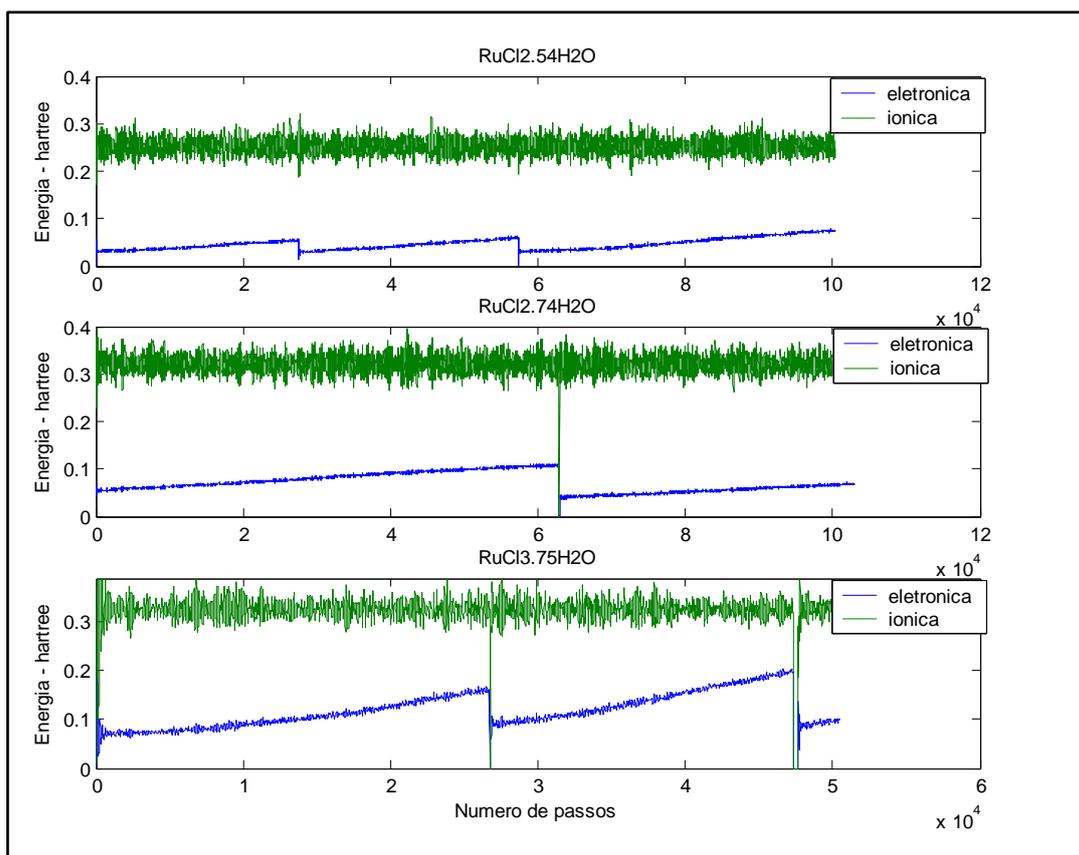


Figura 4.0 - Gráfico de Separação das Energias Cinéticas e Nuclear para sistemas I, II e III.

Pode-se observar que foi necessário na altura dos passos 28000 e 58000 no sistema I e na altura do passo 60000 do sistema II a necessidade de parar a simulação para uma nova relaxação do estado eletrônico [93]. Isso traz uma pequena perda de tempo e um ligeiro aumento de custo computacional nesse processo. Contudo, essa parada na simulação para a realização desse ajuste não compromete os resultados, pois as posições no momento da parada são mantidas e a função de onda é então minimizada e a partir daí o algoritmo de integração é novamente acionado. Então a simulação continua com a função de onda oscilando ao redor do mínimo global de energia, e temperatura se mantendo constante graças ao termostato iônico acoplado (ver Figura 4.0).

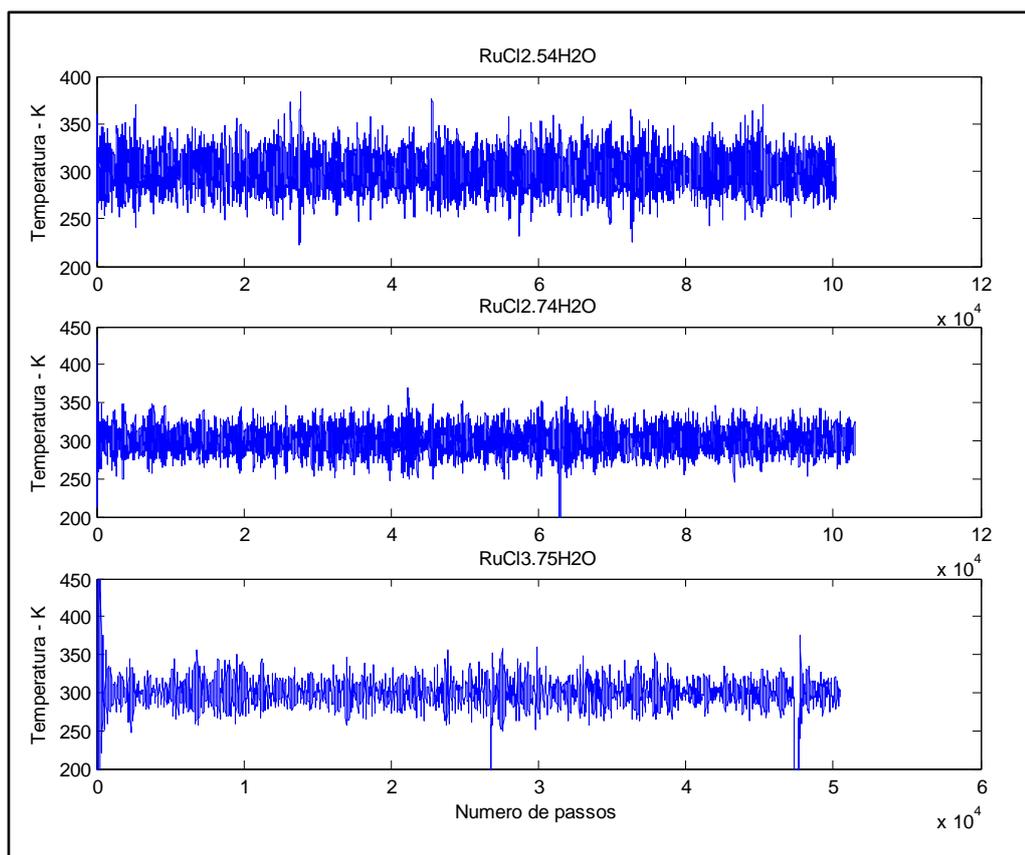


Figura 4.1 – Gráfico de Comportamento da Temperatura

4.1 Camada de Solvatação

Todos os sistemas apresentaram número de coordenação igual a 6 e geometria octaédrica bem definida visualmente como pode ser observado com a análise das Figuras abaixo, para sistemas I e II, extraídas do software VMD.

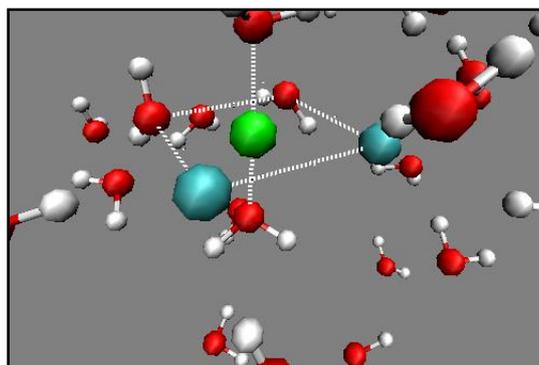


Figura 4.2 - Esquema da primeira camada de solvatação RuCl₂.54H₂O.

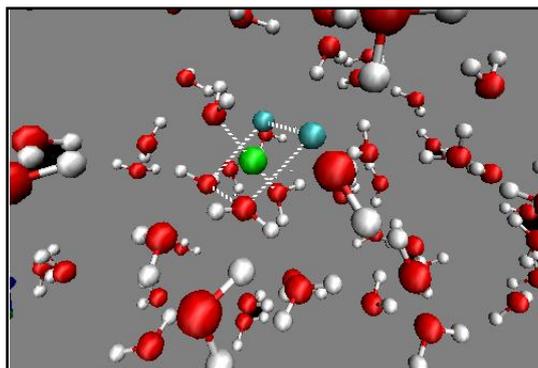


Figura 4.3 - Esquema de primeira camada de solvatação $\text{RuCl}_2 \cdot 7.74\text{H}_2\text{O}$

A distância entre átomos de rutênio em cada sistema (I e II) e os seus respectivos ligantes fica em torno de 2.3 angstroms. A presença de uma ou mais moléculas de água nesta distância é facilmente detectada pela função de distribuição radial de pares (FDRP)

$$g_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{N_j(\mathbf{r})V}{\Delta V N_j}, \quad (4.2)$$

onde i corresponde ao átomo de rutênio e j os átomos de oxigênio das moléculas de água ou átomos de cloro. $N_j(\mathbf{r})$ é o número médio de átomos j encontrados em um volume ΔV a uma distância \mathbf{r} do átomo i , com V sendo o volume total que encerra N_j átomos do tipo j .

As distribuições radiais de pares para os sistemas estudados são mostradas nas Figuras 4.4 e 4.5, que comprova a distância citada acima para a primeira camada de solvatação e o átomo central.

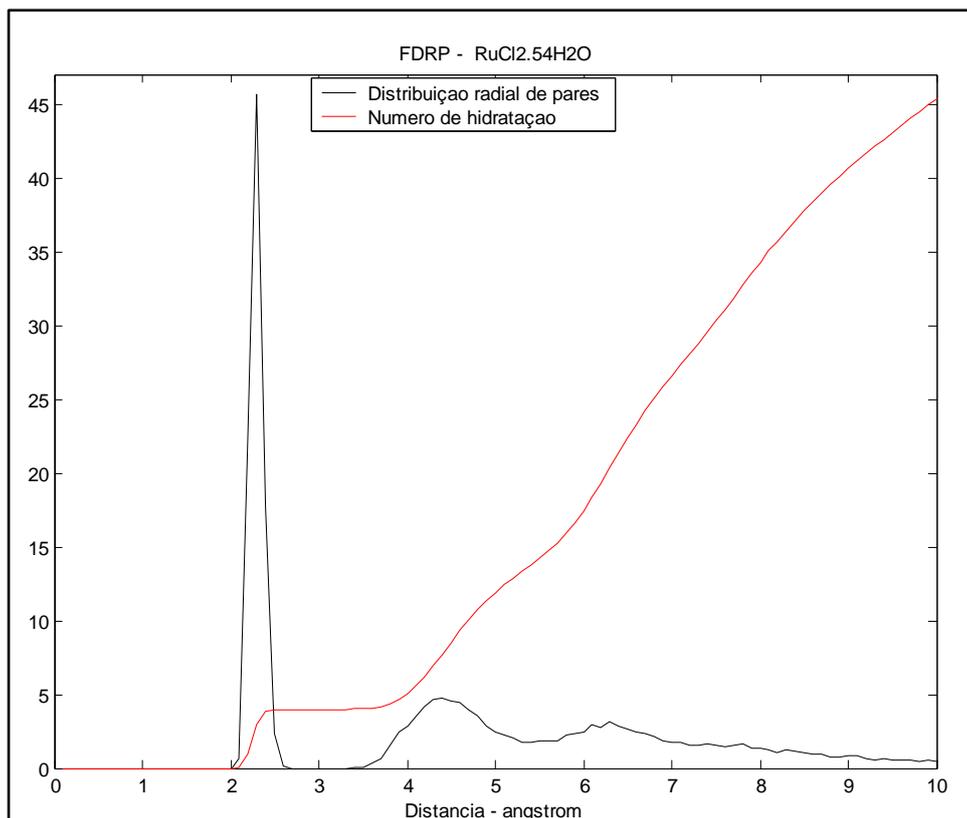


Figura 4.4 - Distribuição radial de pares e número de hidratação.

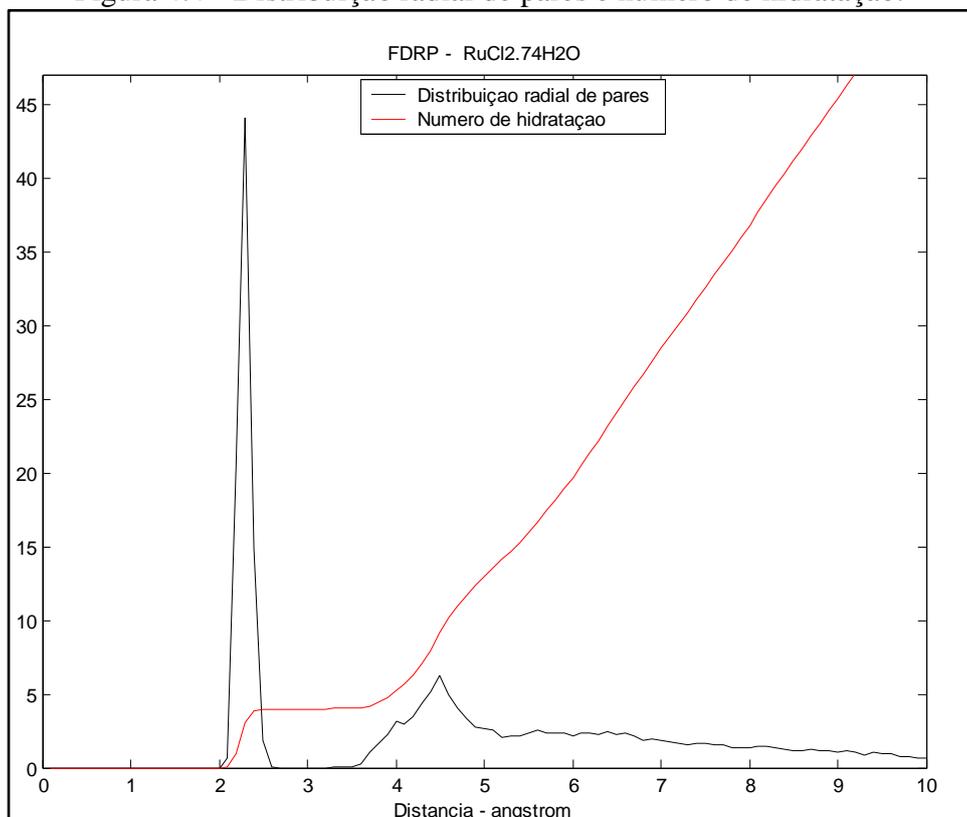


Figura – 4.5 - Distribuição radial de pares e número de hidratação.

A FDRP nesse caso mostra nas proximidades de 2.3 angstroms, um pico denunciando que o elemento central correlaciona uma primeira camada de solvatação nessa distância. Nas proximidades de 4,5 Å, para ambos sistemas, observa-se que segunda aglomeração de moléculas o que pode ser comprovado através da gráfico.

Na região onde se observa a formação o primeiro pico com melhor definição, pode-se determinar a quantidade de estruturas que compõe a primeira camada de solvatação, que nesse caso serão moléculas de água. Para determinar a quantidade de moléculas de água a essa distância usa-se a integral da distribuição radial de pares para obter então, o número de hidratação N_A dado pela equação abaixo

$$N_A = \frac{N_j}{V} 4\pi \int_0^{r^{min}} g_{ij}(\mathbf{r}) r^2 dr \quad (4.3)$$

O resultado da integração é mostrado nos gráficos de hidratação Figuras 4.4 e 4.5, linha vermelha. Nota-se um número de coordenação com relação à presença de água de 4, ou seja, o RuCl_2 nos sistemas estudados está envolto fortemente por 4 moléculas de água. Lembrando que o átomo central que é levado em consideração para a utilização da distribuição radial de pares, além das moléculas de água, também está ligado à dois átomos de cloro que promovem uma interferência na geometria final.

A primeira camada de solvatação do sistema III ($\text{RuCl}_3 \cdot 75\text{H}_2\text{O}$) é apresentado na Figura 4.6.

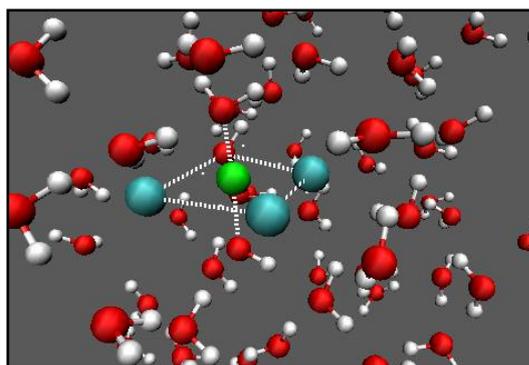


Figura 4.6 - Esquema de primeira camada de solvatação $\text{RuCl}_2 \cdot 7.75\text{H}_2\text{O}$.

Toda discussão acima também é aproveitada para o sistema III, com a relação à FDRP e o número de hidratação, que para esse sistema, tem um valor de 3. A distância referente ao elemento central e as moléculas de água são aproximadamente as mesmas observadas nos sistemas I e II.

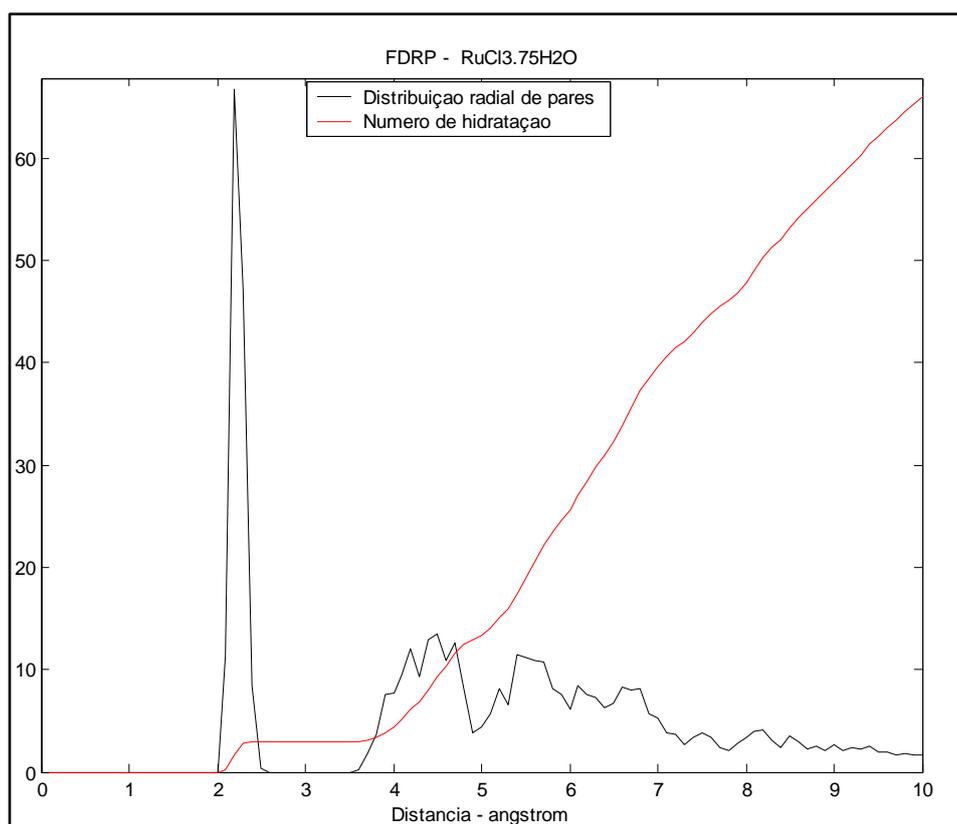


Figura 4.7 - Distribuição radial de pares e número de hidratação.

A análise dos ângulos entre os átomos que compõe a primeira camada de solvatação são calculados a partir de combinação de cada três átomos escolhidos adequadamente. A partir da visualização da Figura 4.2 e 4.4, pode-se observar que os sistemas I e II demonstram grande similaridade no que diz respeito a sua geometria, contudo para analisar as distâncias e ângulos, foi definido um sistema padrão de numeração para os átomos presentes na primeira camada de solvatação (Figura 4.8). Os hidrogênios foram omitidos dos átomos de oxigênio das moléculas de água presentes na primeira camada de solvatação por motivos de clareza na localização dos átomos e seus índices e facilitando sua localização nas Tabelas 4.0 e 4.1.

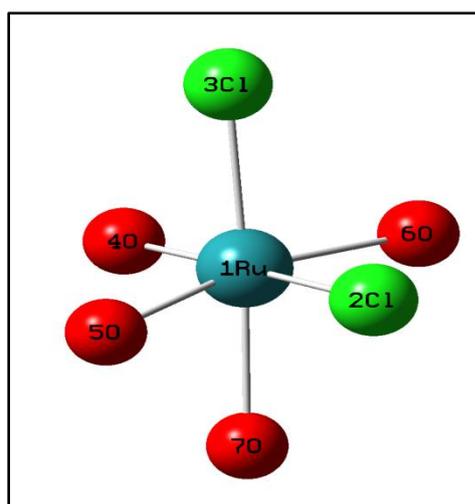


Figura 4.8 – Figura manipulada para análise da Tabela 4.12 e 4.13 Os átomos de hidrogênios das moléculas de água foram omitidos.

Pode-se então verificar, para os sistemas I e II, os valores médios das distâncias e dos ângulos com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 4.0 – Tabela de Ângulos para sistemas I e II.

	MÉDIA DOS ÂNGULOS	
	RuCl₂.54H₂O	RuCl₂.74H₂O
O(6)-Ru-Cl(3)	89.494239 ±5.2220	91.44936 ±6.0376
O(6)-Ru-Cl(2)	91.429189 ±5.1918	90.284195 ±5.2863
O(6)-Ru-O(7)	92.841868 ±5.5251	88.582494 ±6.6952
O(6)-Ru-O(4)	88.653452 ±4.6095	89.723256 ±5.6482
Cl(3)-Ru-O(5)	91.914076 ±5.4599	91.434227 ±5.1600
Cl(2)-Ru-O(5)	91.936239 ±5.3872	89.722050 ±5.1747
O(7)-Ru-O(5)	85.672029 ±5.3101	88.643115 ±5.6117
O(4)-Ru-O(5)	87.941176 ±5.2283	90.210481 ±5.4627
Cl(2)-Ru-Cl(3)	92.965631 ±4.4548	92.189878 ±4.8481
Cl(3)-Ru-O(4)	88.905476 ±5.6101	89.337802 ±5.4308
O(7)-Ru-O(4)	89.458943 ±5.5919	87.392833 ±5.5803
O(7)-Ru-O(2)	88.650082 ±5.0713	91.111251 ±4.9257

Tabela 4.1 - Tabela de Distâncias para sistemas I e II.

	DISTÂNCIA MÉDIA (Angstrom)	
	RuCl₂.54H₂O	RuCl₂.74H₂O
Ru-Cl(2)	2.4193 ±0.06850	2.4279 ±0.06324
Ru-Cl(3)	2.4193 ±0.06827	2.4157 ±0.06779
Ru-O(4)	2.2140 ±0.07934	2.2256 ±0.07263
Ru-O(5)	2.1890 ±0.07147	2.1998 ±0.06559
Ru-O(6)	2.1935 ±0.06545	2.1737 ±0.06317
Ru-O(7)	2.2219 ±0.06827	2.2053 ±0.06585

A variação das distâncias referentes aos átomos na formação da primeira camada de solvatação pode ser verificada na Figura abaixo.

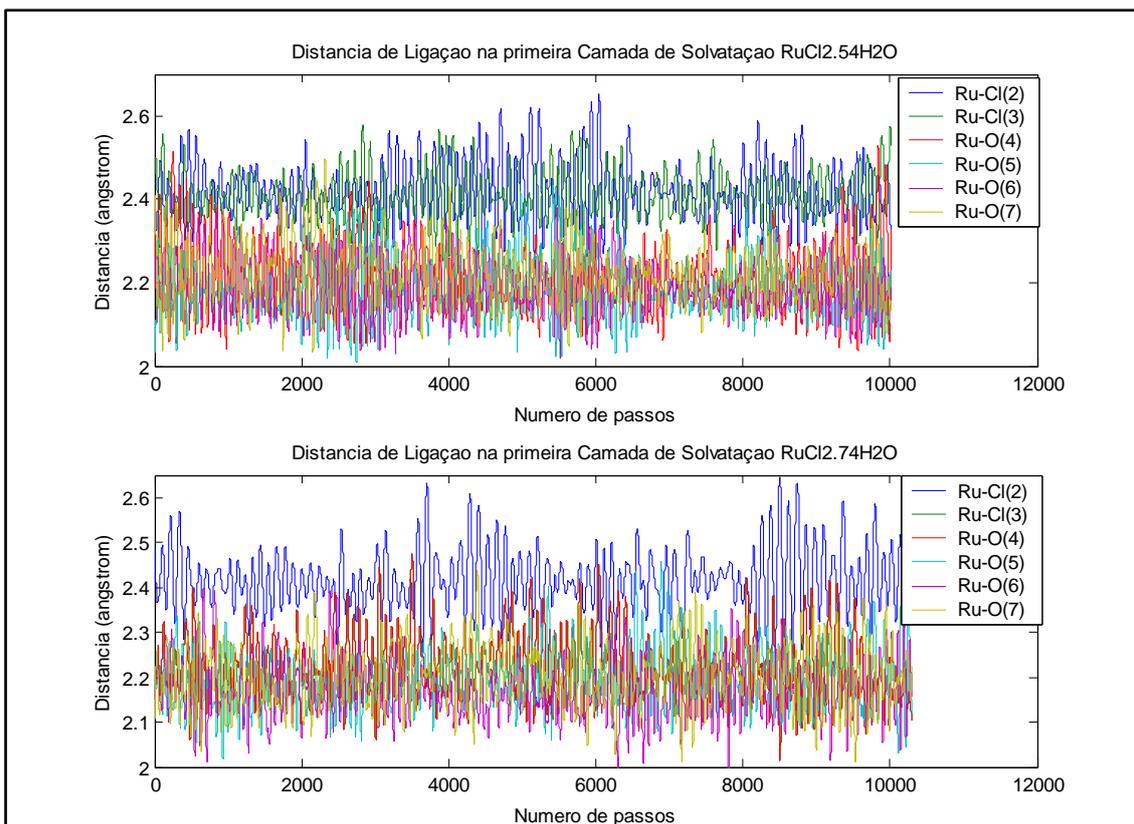


Figura 4.9– Comportamento da distância de ligação durante a simulação.

Para análise das distâncias e ângulos do sistema III, define-se um sistema padrão de índice atômico da primeira camada de solvatação (Figura 4.10). Novamente por motivo de visualização a presença dos hidrogênios foi ignorada.

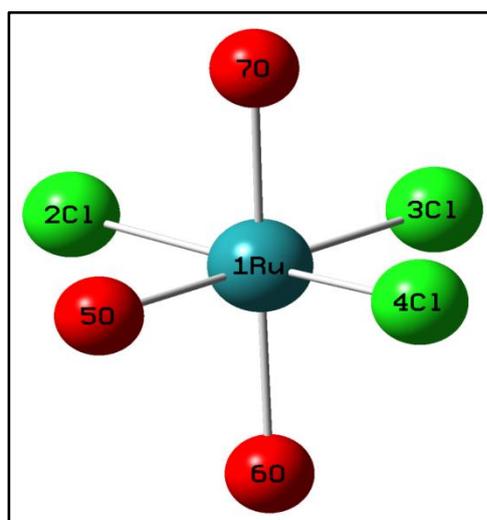


Figura 4.10 – Figura manipulada para análise da Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Ângulos e distâncias médias para sistema III.

ÂNGULO MÉDIO		DISTÂNCIA MÉDIA (Angstrom)	
Cl(2)-Ru(1)-O(5)	90,7873 ±9,9335	Ru(1) – O(5)	2,2145 ±0,1520
Cl(3)-Ru(1)-Cl(2)	91,3668 ±6,6764	Ru(1) – O(7)	2,1497 ±0,0781
Cl(4)-Ru(1)-Cl (3)	92,2598 ±5,7125	Ru(1) – O(6)	2,1404 ±0,0694
O(5)-Ru(1)-Cl (4)	85,6735 ±7,0045	Ru(1) – Cl(2)	2,4067 ±0,0785
O(7)-Ru(1)-Cl (2)	88,1674 ±5,8846	Ru(1) – Cl(3)	2,3604 ±0,0798
O(7)-Ru(1)-Cl (3)	92,0314 ±7,3487	Ru(1) – Cl(4)	2,3946 ±0,0767
O(7)-Ru(1)-Cl (4)	92,6851 ±5,2119		
O(7)-Ru(1)-O(5)	88,8203 ±6,4491		
O(6)-Ru(1)-Cl (2)	89,7950 ±6,3379		
O(6)-Ru(1)-Cl(3)	91,2697±5,7667		
O(6)-Ru(1)-O(5)	88,0831 ±7,6392		
O(6)-Ru(1)-Cl (4)	89,1842 ±6,2946		

O comportamento das distâncias médias, também pode ser observado graficamente na Figura 4.11.

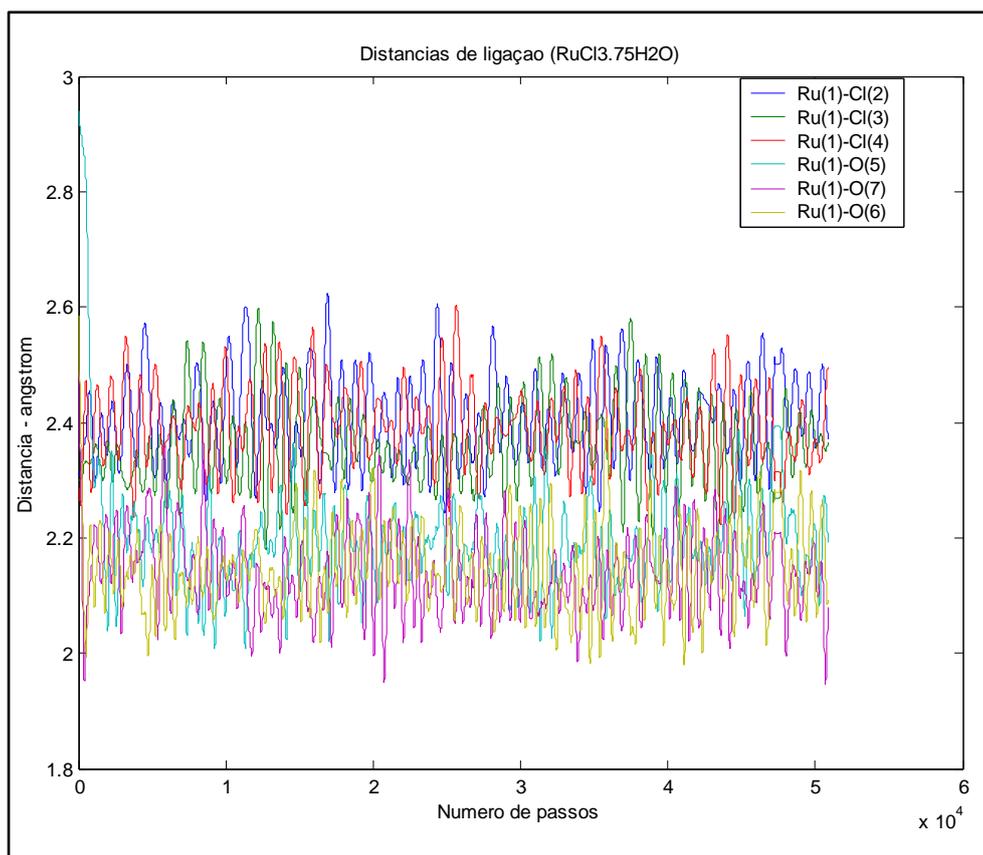


FIGURA 4.11 – Distância de ligação para primeira camada de solvatação. Sistema III

Uma confirmação numérica para a geometria, além das Figuras mostradas anteriormente, podem ser obtidas através de ângulos acima (ver Tabela 4.2), confirmando um ângulo médio aproximado de 90° que confirma o octaedro também para o sistema III.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O estudo desses sistemas mostra que os sais RuCl_2 e RuCl_3 correlacionam fortemente uma camada de solvatação bem distinta, e uma pequena correlação difusa nas proximidades de $4,5\text{Å}$. As distâncias observadas em ambos os sistemas, para o átomo de rutênio e os átomos de oxigênio, pronunciam a formação de ligações coordenadas. A primeira camada de solvatação desses sistemas mostra estabilidade, uma vez que experimentalmente, sais de cloreto são altamente solúveis, o que provocaria a ruptura das ligações dos sais desses sistemas e conseqüentemente outras espécies seriam solvatadas como Ru^{2+} , Ru^{3+} e Cl^- . Pela presença de orbitais *d*, já é previsto que o rutênio possa exercer ligações coordenadas com bases de Lewis. Pela presença de ligantes, ocorrem os desdobramentos, e os ligantes tem que se acomodar em uma geometria de menor energia. Como essa trajetória é feita através de forças, que atuam sobre cada ligante, calculadas de forma altamente precisa (*ab initio*), essas geometrias se tornam bem confiáveis. Mais ainda, pela estabilidade e a não observância de hidrólise dos cloretos em questão, a primeira camada de solvatação é, de fato, um complexo em solução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gerloch, M; Constable, E.C. **Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block**. VHC, 1994.
- [2] Berry, R.S; Smirnov, B.M. **J. Phys. Chem. A**. 2009, v.113, 14220-14226.
- [3] Ivanov, K; Dimitrov, D; Boyanov, B. **Chemical Engineering Journal**. 2009, v.154, 189-195.
- [4] Nagy, G. et al. **Chemical Engineering Journal**. 2009, v.154, 307-314.
- [5] Mäki-arvela, P. et al. **Chemical Engineering Journal**. 2009, v.154, 45-51.
- [6] Wang, Z. et al. **J. Phys. Chem. C**. 2010, v.114, 672-677.
- [7] Wang, Y. et al. **J. Phys. Chem. C**. 2010, v.114, 317-326.
- [8] Bolotov, V. V. et al. **Physica B**. 2009, v.404, 5209-5211.
- [9] Ovchinnikova, E.V. et al. **Chemical Engineering Journal**. 2009, v.154, 60-68.
- [10] Kritayakornupong, C; Hannongbua, S. **Chemical Physics**. 2007, v.332, 95-101.1
- [11] _____, C. **Chemical Physics Letters**. 2007, v.441, 226-231.
- [12] Hofer, T. S; Scharnagl, H; Randolf, B. R; Rode, B. M. **Chemical Physics**. 2006, v.327, 31-42.
- [13] Lightstone. F. C. et al. **Chemical Physics Letters**. 2001, v.343, 549-555.
- [14] Marx, D; Sprik, M; Parrinello, M. **Chemical Physics Letters**. 1997, v.273, 360-366.
- [15] Lubin, M.I; Bylaska, E.J; Weare, J. H. **Chemical Physics Letters**. 2000, v.322, 447-453.

- [16] Ceriani, C; Fois, E; Gamba, A. **Microporous and Mesoporous Materials**.2003, v.57, 73-81.
- [17] Lyubartsev. A.P; Laasonen, K.; Laaksonen. A. **J. Chem. Phys.** 2001, v.114, 3120-3126.
- [18] Aagaard. O. M; Meier, R.J; Buda, F. **J. Am. Chem. Soc.**1998, v.29, 7174-7182.
- [19] Hoeschele, J. D. et al. **Dalton Trans.** 2007, 4974–4979.
- [20] Kostova, I. **Current Medicinal Chemistry.** 2006, v.23, 1085-1107.
- [21] Ribeiro, A. et al. **Biol Trace Elem Res.**2009, v.130,249-261.
- [22] Davay, J. M. et al. **Inorganica Chimica Acta.** 1998, v.281, 10-17.
- [23] Das, S. et al. **Journal of Inorganic Biochemistry.** 2010, v.104, 93–104.
- [24] Rijn, J. A. et al. **Dalton Trans.** 2009, 10727-10730.
- [25] Allardyce, Claire S.; Dyson, Paul J. **Platinum Metals Rev.** 2001,v.45, 62-39.
- [26] Rajendiran, V. et al. **Dalton Trans.** 2008, 148–163.
- [27] Gao F. G; Jeevarajan, A. S; Aanderson, M. M. **Biotechnology and Bioengineering.** 2004, v.86, 20
- [28] Lima, R. G. **Polyhedron.** 2007, v.26, 4620–4624.
- [29] Aoun, R. et al. **Chem. Int.** 2005, v.44, 2021 –2023.
- [30] Aitali, M. et al. **Tetrahedron: Asymmetry.** 2000, v.11, 1367-1374.
- [31] Nie, Chun-Fa, SUO, Ji-Shuan. **Chin. J. Chem.** 2005, v.23, 315-320.
- [32] Thommes, K. et al. **Chem. Int.** 2009, v.48, 8115 –8119.
- [33] Krompiec, S. et al. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** 2004, v.219, 29–40.
- [34] Nishibayashi, Y;Shotaro, I; Hidai, M. **Science.** 1998, v.279, 540.

- [35] Kohl, S. W. et al. **Science**. 2009, v.324, 74.
- [36] Morris, D. J; Clarkson, G. J; Wills, M. **Organometallics**, 2009, v.28, 4133-4144.
- [37] Gunanathan, C; Bem-David, Y; Milstein, D. **Science**. 2007, v.317, 790.00
- [38] Rokhina, E.V. et al. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2009, v.87, 162-170.
- [39] Singh, A. K. et al. **Springer**. 2009, v.131, 98-104.
- [40] Jose, T. P. et al. **Journal of Molecular Structure**. 2008, v.892, 121-124.
- [41] Varala, R; Enugala, R; Adapa, S. R. **Monatsh Chem**, 2008. v.139, 1369-1372.
- [42] Chan, S; Wong, W. **Coordination Chemistry Reviews**. 1995, v.138, 219-296.
- [43] Wong, W; Wong W. **Coordination Chemistry Reviews**. 1995, v.146, 307-384.
- [44] De, S. K. **Springer**, 2008, v.124, 174-177.
- [45] Niskanen, M; Hirva, P; Haukka, M. **Journal of Chemical Theory and Computation**. 2009, v.5, 1084-1090.
- [46] Yurenev, P. V; Scherbinin, A.V; Stepanov, N.F. **Internacional Journal of Quantum Chemistry**. 2008, v.108, 2711-2718 .
- [47] Blumberger, J; Sprik, M. **Theor Chem Acc**, 2006, v.115, 113-126.
- [48] Karsten, K. et al. **Inorgânic Chemistry**. 2008, v.47, 9813-9827.
- [49] Salassa, L. et al. **Inorganic Chemistry**. 2009, v.48, 1469-1481.
- [50] Fantacci. S. et al. **J. Am Chem. Soc.** 2005, v.127, 14144-14145.
- [51] Buhl, M. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**. 2008, v.64, 77-126.

- [52] Fey, N. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 1999, v.74, 852-862.
- [53] Marx, D; Hutter, J. **Ab Initio Molecular Dynamics**. Cambridge University Press. 2009.
- [54] Wathelet, V. et al. **Chemical Physics Letters**. 1997, v.275, 506-512.
- [55] Woo, T. K; Blochl, P.E; Ziegler, T. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**. 2000, v.506, 313-334.
- [56] Mercuri, F; Sgamellotti, A. **Chimica Acta**. 2007, v.360, 785-793.
- [57] Levy, N; Borgis, D; Marchi, M. **Computer physics Communications**. 2005, v.169, 69-74.
- [58] Faralli, C. et al. **Theor Chem Acc**. 2007, v.118, 417-423.
- [59] Vassukec, P; Louwarse, M. J; Baerends, E. J. **Chemical physics Letters**. 2004, v.398, 212-216.
- [60] Naor, M. M; Nostrand, K. V; Dellago, C. **Chemical Physics Letters**. 2003, v.369, 159-164.
- [61] Degtyarenko, I. et al. **Coordination Chemistry Reviews**. 2008, v.252, 1497-1513.
- [62] Peraro, M. D. et al. **Current Opinion in Structural Biology**. 2007, v.17,149-156.
- [63] Car, R; Parrinello, M. **Phys. Rev. Lett**. 1985, v.55, 2471
- [64] Bavia, M. et al. **Mol. Phys**. 1976, v.31, 479.
- [65] Levine, I. N. **Quantum chemistry**. 5.th. New York, Prentice Hall, 1991,709.
- [66] Hartree, D. R. **Proc. Cambridge Phill. Soc**. 1928, v24, 111 e 1929, v.25, 225.
- [67] Fock, V. Z. **physik**. 1930, v.61, 126.
- [68] Szabo, A; Ostlund, N.S; **Modern Quantum Chemistry**. Dover Publications, NY, 1996.

- [69] Roothaan, C. C. J. **Ver. Mod. Phys.** 1951, v.23, 69.
- [70] Parr, R. G; Yang, W. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**. Editora Oxford. New York. 1989.
- [71] Hohenberg, P; Kohn, W. **Phys. Rev. B.** 1964, v.136, 864.
- [72] Kohn, W; Sham, L. J. **Phys. Rev. A.** 1965, v.140, 1133.
- [73] Freitas, L. C. G. **Química Nova**. 1999, v.22, 2.
- [74] Camargo, A. J; **Estudo Químico-Quântico ab initio e Semi Empírico de Compostos Inorgânicos e orgânicos com possíveis aplicações tecnológicas**. São Carlos. Tese (Doutorado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 221p, 2001.
- [75] Morgon, N.H; Custódio, R. **Química Nova – REVISÃO**. 1995, v.18, 44.
- [76] Rino, J. P; Studart, N. **Química Nova**. 2001, v.24, 838.
- [77] Martin, R. M. **Electronic Structure: basic theory and practical methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [78] Kresse, G; Furthmüller, J. **Physical Review B.** 1996, v.54, 11169-11186.
- [79] Tangney, P. **The Journal Chemical Physics**. 2006, v.124, 044111(1-14).
- [80] Vianna, J. D. M; Fazzio, A; Canuto, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. Editora Livraria da Física, 2004.
- [81] Tuckerman, M. E; Parrinello, M. **J.Chem.Phys.** 1994,v101,1316-1329.
- [82] Payne, M. C. et al. **Review of Modern Physics**. 1992, v64, 1045
- [83] Ashcroft, N; Mermin, N. **Solid State Physics**. Thomsom Learning. 1976.
- [84] Phillips, J. C. **Physical Review**. 1958, v112, 685.
- [85] Yin, M. T; Cohen, M. L. **Physical Review B.** 1982, v25, 7403.

- [86] Pulay, P. **Molecular Physics**. 1969, v17, 197.
- [87] Hellmann, H. **J. Chem. Phys.** 1935, v3, 61.
- [88] Gombás, P. **Z. Phys.** 1935, v94, 476.
- [89] Preuss, H. **Z. Naturf.** 1955, 10a, 365-377.
- [90] Philips, J. C; Kleinman, L. **Phys. Rev.** 1959, v116, 287.
- [91] Grotendorst, J; Blügel, S; Marx, D. **John Von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series**. 2006,v31, 71-83.
- [92] Fois, E. S; Penman, J. I; Madden, P. A. **J. Chem. Phys.** 1993, v98, 6361.
- [93] Galli, G. et al. **Phys. Rev. Lett.** 1989, v62, 555.
- [94] HYPERCHEM. Molecular Visualization and Simulation. Ontario, **Hypercube**, 1995.
- [95] Pasquarello, A. et al. **Quantum ESPRESSO 4.1**.
- [96] Martyna, G. J; Klein, M. L. e Tuckerman, M. **The Journal of Chemical Physics**. 1992, v97, 2635.
- [97] Verlet, L. **Physical Review**. 1967, v159, 98.
- [98] Hutter, J; Tuckerman, M. E; Parrinello, M. **Journal Chemical Physics**. 1995, v102, 859.
- [99] Humphrey, W; Dalk, A. e Schulten, K. **Journal of Molecular Graphics**. 1996, v14, 33.

APÊNCIDE

APÊNDICE A – ROTINA PARA EXTRAÇÃO DE DADOS

Script criado com objetivo de extrair a matriz de dados do arquivo de saída (out) em forma de matriz possibilitando a análise por softwares gráficos, além de realizar médias.

```
#!/bin/bash

egrep '^.{108}' *.out > a ; sed -i 's/*0/g' a
egrep '[0-9]..' $a > energi
nl=`cat energi | wc -l` ; seq 1 $nl > pcoluna ; paste energi pcoluna > energii
awk -F" " '{print $1,$2,$3,$4,$5,$6,$7,$8}' energii > energy.dat
awk -F" " '{print $2}' energy.dat > b
tail -n 400 b > e ; sort b > z ; maioral=` sed -n '$p' z`
sort e > f
tail -n 400 f > d
c=`wc -l d | cut -d " " -f1`
maior=` sed -n '$c' p' d`
menor=` sed -n '1' p' d`

#
```

```
#averiguar a variacao dos valores de ECONT (coluna 8) #
awk -F" " '{print $8}' energy.dat | sort > col
maioirecont=` sed -n '1' p' col`
menorecont=` sed -n '$p' col`
```

```

dife=`echo "scale=5; $maiorecont - $menorecont" | bc -l `

#_____

#media da energia cinetica dos ultimos 400 passos.

energiatotal=`cat e | awk '{ tot = $1+tot}END{print tot}` #soma os termos
da coluna energia

echo $energiatotal

ntermos=`cat e | wc -l` #pega o número de termos,
nesse caso sempre 400, mas fixo generico

cinemedi=` echo "scale=6; $energiatotal/$ntermos " | bc -l `

#cinemedi=` printf %f $cinemedi`

#_____

#media de temperatura(quando for modificar dados do termostato isso pode
ser valido)

awk -F" " '{print $4}' energy.dat | tail -n 400 > tkelvin

tkelvintotal=` cat tkelvin | awk '{ tot = $1+tot}END{print tot}` #soma das
temperaturas

tempmedia=`echo "scale=1; $tkelvintotal/$ntermos" | bc -l`

#_____

clear

#Relatorio

echo " "

echo " Pre Análise "

echo " "

echo " A MAIOR energia cinética do cálculo ate o momento e
$maioral"

echo " O MAIOR valor de energia cinética nos últimos $ntermos passos
foi de $maior "

```

echo " O MENOR valor de energia cinética nos últimos \$ntermos passos foi de \$menor "

echo " A MEDIA de energia cinética nos últimos \$ntermos passos foi \$cinemedia "

echo " A MEDIA de temperatura nos últimos \$ntermos passos foi de \$tempmedia "

echo " O MAIOR valor na coluna ECONT foi \$maiorecont e o menor foi \$menorecont e sua diferença e de \$dife"

echo ""

echo " A matriz contendo os dados para análise esta no arquivo energy.dat "

echo " os dados acima estão no arquivo monitoramento "

APÊNDICE B – ROTINA PARA EXTRAÇÃO DE POSIÇÕES

Script criado com objetivo de extrair as posições atômicas da simulação, transformá-las para unidade de medida adequada e formar um arquivo formatado adequadamente para leitura no softwares VMD.

```
#!/bin/bash
echo "DIGITE O ARQUIVO OUT"
read arquivo
echo "DIGITE O ARQUIVO POS"
read pos
echo "DIGITE O NUMERO DE ATOMOS"
read natomos
sed 's/^\.{19}\$/espaco/g' $pos > arq1          #formatação
sed -i 's/espaco/espaco\nescaco/g' arq1
f=0.52918                                     #angstrom
awk -F" " '{print $1*'$f',$2*'$f,$3*'$f}' arq1 > arq2 ; rm arq1
#Multiplicação das colunas xyz pelo fator
sed -i 's/0 0 0/ /g' arq2                      #formatação
#=====
# As linhas abaixo fazem a extração da legenda de átomos do out de
#forma padrão como no input sempre de maneira múltipla do numero a (
#átomos + 2), que no padrão para vmd terá duas linhas a mais: uma linha
#com o numero de átomos, uma vazia e a tabela abaixo com símbolos
#e coordenadas em angstroms.
#=====
echo $natomos > col1 ;                        #formatação para VMD
```

```

egrep -m 1 -A$natomos '^.*Scaled' $arquivo | awk -F" " '{print $1}' | sed
's/Scaled//g' >> col1
a=1
while [ $a -le 5000 ]
do
sed -n '1,$p col1 >> col11
a=`expr $a + $natomos `
done
nlarq2=` cat arq2 | wc -l `          # col11 tem 5000 frames.
k=1
echo "AGUARDE."
while [ $k -le $nlarq2 ]
do
sed -n '1,$p col11 >> col2
k=`cat col2 | wc -l `
echo "carregando arquivo $k linhas"
done
sed -n '1,$nlarq2"p col2 > campo1      #qtde de linhas col1 igual a arq2
paste campo1 arq2 > positions.xyz ;    #Fundi as colunas, nova matriz
echo ""
rm col* arq* campo*
echo "Os dados estao no arquivo: positions.xyz "

```