

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Pós-Graduação em Ciências Moleculares

**ESTUDO TEÓRICO DAS HIDRATAÇÕES DOS ÍONS
PERCLORATO, BOROHIDRETO E SEUS SAIS DE
SÓDIO POR MEIO DA DINÂMICA MOLECULAR DE
CAR-PARRINELLO**

GABRIEL RODRIGUES MARTINS

Orientador: Prof. Dr. Ademir João Camargo

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira (IQ/UFG)

Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano (UnUCET/UEG)

Anápolis - GO
2012

GABRIEL RODRIGUES MARTINS

ESTUDO TEÓRICO DAS HIDRATAÇÕES DOS ÍONS
PERCLORATO, BOROHIDRETO E SEUS SAIS DE SÓDIO
POR MEIO DA DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-
PARRINELLO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciências Moleculares da
Universidade Estadual de Goiás como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Mestre
em Ciências Moleculares (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Ademir João Camargo

Anápolis - GO
2012

Martins, Gabriel Rodrigues.

Estudo Teórico das Hidratações dos Íons Perclorato, Borohidreto e seus Sais de Sódio por Meio da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. – 2012.

119 folhas. il figuras.

Orientador: Prof. Dr. Ademir João Camargo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2012.

1. Car-Parrinello. 2. Perclorato de Sódio. 3. Borohidreto de Sódio. I. Título.

ESTUDO TEÓRICO DAS HIDRATAÇÕES DOS ÍONS PERCLORATO, BOROHIDRETO E SEUS SAIS DE SÓDIO POR MEIO DA DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

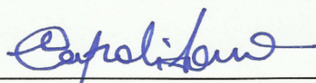
GABRIEL RODRIGUES MARTINS

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.

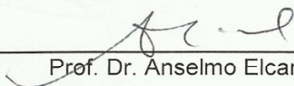
Aprovada por:



Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)



Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano (UEG)



Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira (UFG)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL
FEVEREIRO 2012

A Deus e aos meus pais

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa emoção fundamental que está na raiz de toda ciência.”

Albert Einstein
1879 - 1955

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ademir, pela orientação e pela amizade.

À meu papai Valdivino, pelo suporte e segurança dados ao longo de minha vida, à minha mamãe Ilda pela doçura e firmeza na medida certa para minha educação, à minha irmã Bruninha por ser tão prestativa me emprestando o computador por várias vezes.

À minha vovó Joana Rodrigues, por ter me ensinado a ser forte e humilde, e por ela ser tão bem humorada. Ao meu vovô João, que descansa em paz.

À minha amada Grayce por todo o apoio e carinho.

Aos professores da Pós-Graduação em Ciências Moleculares da UEG. Ao professor Hamilton pela qualificada contribuição. Também aos professores Anselmo e Herbert da Pós-Graduação da UFG, pelas valiosas dicas.

À Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas (UnUCET), pelo apoio institucional e estrutura propícia para a realização dos cálculos computacionais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa a mim concedida pelo período de dois anos.

Resumo

O método da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello com pseudopotenciais de norma não-conservada de Vanderbilt foi usado para estudar os efeitos da hidratação sobre a estabilidade conformacional dos íons perclorato e borohidreto, e dos sais que esses íons formam com o sódio. Os cálculos foram realizados no *ensemble* canônico, com a temperatura controlada em 298 K por meio da inserção do termostato de Nosé-Hoover. Foram feitas simulações para a dinâmica molecular do NaClO_4 e do NaBH_4 no vácuo com o objetivo de investigar a coordenação do cátion Na^+ com cada ânion que compõem estes sais. Foram construídas 6 caixas cúbicas para as simulações dos sais NaClO_4 e NaBH_4 no vácuo, para o perclorato e o borohidreto (cada ânion rodeado por 61 moléculas de água) e para os sais NaClO_4 e NaBH_4 rodeados por 85 moléculas de água cada. Os algoritmos *steepest descent* e *damped descent* foram usados na minimização das energias de Kohn-Sham e o algoritmo de Verlet foi usado na integração das equações de movimento. A energia de corte foi fixada em 25 Ry, a massa fictícia em 400 u. a. e as energias dos sistemas iônico e eletrônico foram controladas ao longo das simulações. As análises das propriedades dos solutos em meio aquoso foram feitas usando a função de distribuição radial, do número de coordenação, da variação temporal dos ângulos diedrais e distâncias de ligação, do coeficiente de difusão e do tempo médio de residência. Os resultados dos cálculos mostraram que o solvente modifica os parâmetros geométricos e eletrônicos dos solutos. Estes parâmetros são importantes na investigação das reações químicas entre os íons estudados e reagentes orgânicos e/ou inorgânicos. A metodologia discutida na presente dissertação pode ser aplicada em processos industriais e biotecnológicos.

Palavras-chave: Car-Parrinello, Perclorato de Sódio e Borohidreto de Sódio.

Abstract

The Car-Parrinello Molecular Dynamics with ultrasoft pseudopotentials of Vanderbilt was used to study the solvation effects on the conformational stability in aqueous solution of the perchlorate and tetrahydroborate ions and their salts with sodium, respectively. The calculations were carried on the canonic ensemble, with temperature kept at 298 K using the Nosé-Hoover thermostat. The molecular dynamics were carried out in vacuum for NaClO_4 and NaBH_4 in order to establish the coordination of Na^+ cation with the anions to form the respective salts. Six cubic boxes were built to simulate the NaClO_4 and NaBH_4 salts in vacuum, perchlorate and tetrahydroborate ions surrounded by 61 water molecules each one, and for NaClO_4 and NaBH_4 surround by 85 water molecules each one. The steepest descendent and damped algorithms were used to minimize the Kohn-Sham energy, and the Verlet algorithm was used to integrate the equations of motion. The energy cutoff was fixed at 25 Ry and the fictitious mass was kept at 400 u. a. The energies of the electronic and ionic systems were monitored throughout the simulations. The effect of solvent on the properties of the solutes was investigated using the radial pair distribution function, coordination number, temporal variation of the dihedral angles and the bond lengths, diffusion coefficient, and mean residence time. The calculation results show that the solvent modifies the electronic and geometrical parameters of the solutes. These parameters are important in the investigation of chemical reactions between the ions studied and organics and/or inorganics reactants. The methodology discussed in the present dissertation can be applied in industrial and biotechnology processes.

Keywords: Car-Parrinello, Sodium Perchlorate and Sodium Tetrahydroborate

Sumário

Lista de Abreviaturas	x
Lista de Tabelas	xii
Lista de Figuras	xiii
Capítulo 1 - Considerações Gerais	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - A Importância do Íon Perclorato	4
1.3 - Aplicações para o Borohidreto de Sódio	8
1.4 - O Efeito do Solvente	12
1.5 - Modelos de Solvatação	14
Capítulo 2 - Fundamentos e Modelos	17
2.1 - A Aproximação de Born-Oppenheimer	17
2.2 - A Teoria do Funcional da Densidade	20
2.2.1 - Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	21
2.2.2 - O Método de Kohn-Sham	26
2.2.3 - O Termo de Troca-Correlação	32
2.2.3.1 - Aproximação da Densidade Local	32
2.2.3.2 - Aproximação de Gradientes Generalizados	33
2.3 - A Expansão em Ondas Planas	35
2.4 - Os Algoritmos de Integração	37
2.5 - As Forças na Dinâmica Molecular <i>Ab Initio</i>	39
2.6 - A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello	41
2.6.1 - A Lagrangiana de Car-Parrinello e as Equações de Movimento	43
2.6.2 - A Solução Estacionária	45
Capítulo 3 - Propriedades Estruturais e Dinâmicas	49
3.1 - A Função de Distribuição Radial de Pares	49

3.2 - O Coeficiente de Difusão.....	51
Capítulo 4 - Detalhes Computacionais	55
Capítulo 5 - Cálculo das Propriedades Estruturais e Dinâmicas.....	60
5.1 - Tipos de Coordenação para os Sais NaClO_4 e NaBH_4	60
5.2 - As Hidratações dos Íons ClO_4^- e BH_4^- e seus Sais de Sódio ...	63
5.2.1 - Etapas para a Geração das Caixas de Simulação	63
5.2.2 - Análise das Funções Radiais de Pares para os Ânions Hidratados.....	69
5.2.3 - Distribuição do Número de Coordenação para os Ânions Hidratados.....	75
5.3 - A Estrutura de Hidratação ao Redor do Na^+	78
5.4 - Formação e Quebra de Ligações de Hidrogênio.....	83
5.5 - Coeficientes de Difusão para os Íons em Solução	86
5.6 - Tempo Médio de Residência e Sustentabilidade	88
5.7 - A Função de Autocorrelação e o Espectro Vibracional	88
Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas	99
Capítulo 7 - Referências Bibliográficas.....	99

Lista de Abreviaturas

B3LYP	<i>Becke's three-parameter exchange + Lee-Yang-Parr correlation</i>
BO	Born-Oppenheimer
CND	Distribuição do Número de Coordenação (<i>Coordination Number Distribution</i>)
CPMD	<i>Car-Parrinello Molecular Dynamics</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DNA	Ácido desoxirribonucléico
E_{cut}	Energia de corte
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LSDA	Aproximação da Densidade de Spin-Local
MD	Dinâmica Molecular (<i>Molecular Dynamics</i>)
MM	Mecânica Molecular
NH	Nosé-Hoover
NVE	<i>Ensemble</i> , N:Número de moléculas, V:volume e E:energia constantes
NVT	<i>Ensemble</i> , N:Número de moléculas, V:volume e T:temperatura constantes
PBE	Funcional de troca e correlação de PBE: Perdew, Burke e Ernzerhof
RDF	Função de distribuição radial
RNA	Ácido ribonucléico
SCF	Campo Auto-Consistente
US	<i>Ultrasoft</i>

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Construção das caixas para os 4 sistemas hidratados simulados	57
Tabela 2 - Médias das distâncias e ângulos de ligação para as simulações dos sais isolados	62
Tabela 3 - Médias das distâncias e ângulos de ligação para os sistemas 1 e 2.....	68
Tabela 4 - Médias das distâncias e ângulos de ligação formados entre os íons ClO_4^- e BH_4^- e a água	77
Tabela 5 - Camadas de solvatação para os cátions derivados de metais alcalinos. Adaptado de [123]	80
Tabela 6 - Média das distâncias e ângulos de ligação para coordenação entre o Na^+ e a água.....	81
Tabela 7 - Coeficiente de difusão para os 4 sistemas estudados.....	87
Tabela 8 - Início ($r_{\text{mín}}$) e final ($r_{\text{máx}}$) da camada de solvatação, tempo médio de residência (τ), número de coordenação (n) e número de trocas no solvente (N) ao redor dos íons ClO_4^- e BH_4^- dos sistemas 1 e 2, respectivamente	72
Tabela 9 - Início ($r_{\text{mín}}$) e final ($r_{\text{máx}}$) da camada de solvatação, tempo médio de residência (τ), número de coordenação (n) e número de trocas no solvente (N) ao redor dos sítios nos íons ClO_4^- e BH_4^- dos sistemas 1 e 2, respectivamente.....	90
Tabela 10 - Início ($r_{\text{mín}}$) e final ($r_{\text{máx}}$) da camada de solvatação, tempo médio de residência (τ), número de coordenação (n) e número de trocas no solvente (N) ao redor dos sítios nos íons ClO_4^- e BH_4^- dos sistemas 3 e 4, respectivamente.....	91

Tabela 11 - Início ($r_{\text{mín}}$) e final ($r_{\text{máx}}$) da camada de solvatação, tempo médio de residência (τ), número de coordenação (n) e número de trocas no solvente (N) ao redor dos íons ClO_4^- , BH_4^- e Na^+ dos sistemas 3 e 4, respectivamente 92

Tabela 12 - Valores médios das transições através das camadas, dos coeficientes de sustentabilidade e das tentativas de travessia... 94

Lista de Figuras

- Figura 1** - Representação do perclorato de sódio (esquerda) e do borohidreto de sódio (direita) 2
- Figura 2** - Quantidade máxima de hidrogênio liberado na hidrólise de alguns sais. Adaptado de [28]..... 10
- Figura 3** - Esquema para uma célula de combustível alimentada por hidrogênio e oxigênio..... 12
- Figura 4** - Representação gráfica do método SD, onde podemos visualizar a busca em “ziguezague”. Adaptado de [97]..... 46
- Figura 5** - Representação do método de Car-Parrinello onde é usado o esquema auto-consistente de Kohn-Sham. Adaptado de [93]..... 47
- Figura 6** - Representação esquemática bidimensional da distribuição radial de pares para um sistema hipotético. Adaptado de [102] 50
- Figura 7** - Na difusão as moléculas do soluto (em rosa) se movimentam de um local mais concentrado para um local menos concentrado, como indicam as setas 51
- Figura 8** - Coeficientes de difusão calculados em diferentes temperaturas, para duas espécies representadas pelos símbolos \parallel e \perp . Adaptado de [105]..... 54
- Figura 9** - Coordenação para os sais estudados no vácuo, (a) perclorato de sódio e (b) borohidreto de sódio. A numeração (índices) dos átomos em sentido horário será usada posteriormente para a descrição de ligações e ângulos 60
- Figura 10** - Variação da energia total e cinética (eletrônica e iônica) para os sais NaClO_4 e NaBH_4 isolados da presença de solvente 61
- Figura 11** - (a) Perclorato hidratado e (b) borohidreto hidratado. O átomo amarelo corresponde ao cloro, o átomo azul corresponde ao boro,

os átomos vermelhos são os oxigênios e os átomos verdes são os hidrogênios.....	64
Figura 12 - (a) Perclorato de sódio hidratado e (b) borohidreto de sódio hidratado. O átomo rosa corresponde ao sódio, as cores dos demais átomos são as mesmas da Figura 11	65
Figura 13 - Variação da temperatura e das energias cinéticas para os sistemas 1 e 2	66
Figura 14 - Variação da temperatura e das energias cinéticas para os sistemas 3 e 4	67
Figura 15 - RDF (linha contínua) e CND (linha tracejada) para o (a) perclorato e (b) perclorato de sódio	70
Figura 16 - RDF (linha contínua) e CND (linha tracejada) para o (a) borohidreto e (b) borohidreto de sódio	71
Figura 17 - RDFs para cada átomo de oxigênio do perclorato	73
Figura 18 - RDFs para cada átomo de hidrogênio do borohidreto.....	74
Figura 19 - Percentual de coordenação de cada átomo de oxigênio do perclorato	75
Figura 20 - Percentual de coordenação de cada átomo de hidrogênio do borohidreto.....	76
Figura 21 - RDF (linha contínua) e CND (linha tracejada) para o cátion Na^+ dissociado do (a) perclorato e (b) borohidreto	79
Figura 22 - Coordenação para o cátion Na^+ ligado ao solvente obtida pela simulação em CPMD. A geometria de bipirâmide trigonal (esquerda) se mostrou mais estável que a geometria de pirâmide de base quadrada (direita) durante a simulação.....	82
Figura 23 - Ligações de hidrogênio formadas entre cada átomo de oxigênio do perclorato e a água.....	84

- Figura 24** - Ligações de hidrogênio formadas entre a superfície do ânion borohidreto e as moléculas de água 85
- Figura 25** - Representação dos MSDs para as soluções aquosas de (a) perclorato, (b) borohidreto, (c) perclorato de sódio e (d) borohidreto de sódio. As retas vermelhas representam o ajuste linear feito aos MSDs 86
- Figura 26** - VACFs para a hidratação do: perclorato (linha vermelha), borohidreto (linha rocha), perclorato de sódio (linha verde) e borohidreto de sódio (linha preta) 96
- Figura 27** - Espectro vibracional do NaClO_4 em solução aquosa, previsto com base nos cálculos da CPMD 97
- Figura 28** - Espectro vibracional do NaBH_4 em solução aquosa, previsto com base nos cálculos da CPMD 97

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 – Introdução

O estudo da hidratação de sais importantes do ponto de vista químico e bioquímico como o perclorato de sódio e o borohidreto de sódio é de fundamental importância para entendermos a natureza microscópica da interação destes sais com o solvente. Dada a sua importância na síntese orgânica e na identificação do hipotireoidismo, os íons perclorato também possuem vasta aplicabilidade na área de desenvolvimento tecnológico de novos materiais, atuando na rotas de reações que ocorrem em indústrias. Nas últimas décadas tem-se estudado o uso de íons borohidreto como geradores de hidrogênio para células combustíveis (a chamada “energia limpa”). O borohidreto de sódio tem sido muito usado em reações de redução devido à sua excepcional versatilidade frente a determinados tipos de reagentes em laboratório.

Neste trabalho, foram efetuados cálculos de estrutura usando vários níveis de teoria como os métodos semi-empíricos e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Além destes foram feitos cálculos de Dinâmica Molecular Quântica usando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (do inglês *Car-Parrinello Molecular Dynamics* - CPMD). Foram feitas simulações das hidratações dos íons perclorato e borohidreto e das hidratações dos sais que esses ânions formam com o cátion sódio, perclorato de sódio (NaClO_4) e borohidreto de sódio (NaBH_4). A Figura 1 mostra a estrutura dos sais: perclorato de sódio e borohidreto de sódio.

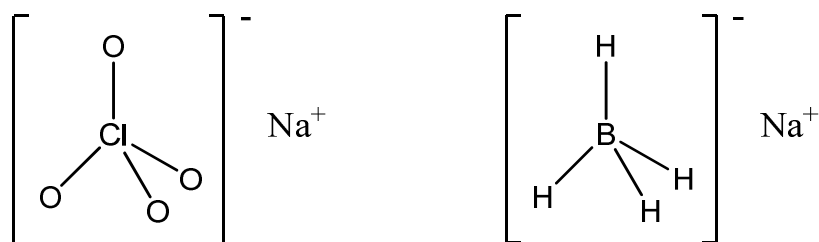


Figura 1 – Representação do perclorato de sódio (esquerda) e do borohidreto de sódio (direita)

Os mecanismos de hidratação do perclorato de sódio e do borohidreto de sódio não são ainda perfeitamente entendidos, como de resto todo o estudo de estruturas de hidratação carece de um aprofundamento teórico, em função da sua importância tecnológica e complexidade. O uso da simulação computacional, que pode servir como um meio de evitar as aproximações analíticas necessárias para transformar em formulação mais rigorosa as ideias centrais de um modelo, pode ser frutífero neste caso.

A natureza aleatória de um líquido nos sugere o uso de uma metodologia que consiga englobar todas as moléculas que compõem o líquido e que consiga tratar todos esses átomos do ponto de vista mais formal e preciso possível usando a mecânica quântica. Na prática os cálculos feitos por dinâmica molecular consideram apenas uma “fração” desse líquido, de tal modo que essa consiga reproduzir todo o sistema líquido que está sendo simulado. Para se atender a estes requisitos a simulação pela CPMD foi usada, mostrando-se uma fonte segura e rápida de alcançar bons resultados que explicam com êxito o que se é observado em conclusões experimentais. A explicação microscópica para a solvatação do perclorato de sódio e do borohidreto de sódio feita por esse trabalho vem agregar novas informações sobre o comportamento desses sais em ambiente aquoso.

O termo Dinâmica Molecular de Car-Parrinello deve ser aqui entendido como sinônimo de um método de geração das posições atômicas como resultado da propagação da função de onda dependente do tempo. Essas novas

posições atômicas caracterizam a trajetória feita ao longo de toda a dinâmica molecular. Conhecendo-se as posições e as velocidades de cada átomo podemos investigar a formação/quebra de ligações, dados sobre as estruturas da camada de hidratação e previsão teórica de como é o espectro vibracional da solução (sistema) em estudo.

A fim de contribuir para a compreensão e entendimento das propriedades dos sistemas estudados em nível atômico, este trabalho compõe-se de quatro partes. A primeira consiste em fazer cálculos estáticos usando apenas os ânions ClO_4^- e BH_4^- , para se conhecerem dados importantes como distâncias de ligação e ângulos nestas estruturas, a partir de cálculos quânticos com a DFT e métodos semi-empíricos. A segunda parte compreende a simulação por CPMD dos sais NaClO_4 e NaBH_4 isolados, a fim de saber como se dá a coordenação entre íons sódio e seus contra-íons nesses sais. Na terceira parte, também feita com a CPMD, se inicia com o estudo da hidratação do íons ClO_4^- e BH_4^- sem a presença do contra-íon Na^+ . A quarta e última parte avalia a hidratação dos sais perclorato de sódio e borohidreto de sódio a partir do tratamento da CPMD, objetivando obter uma compreensão a nível microscópico sobre a dissociação destes sais em meio aquoso e sobre as estruturas de solvatação. Foi possível obter dados como as Funções Radiais de Pares (que descrevem o comportamento das esferas de hidratação) e dos Números Médios de Coordenação para os íons (solutos) simulados. Outro fator importante obtido é a quantidade de ligações de hidrogênio que se formam com o tempo entre os solutos e o solvente. Ao final do trabalho são apresentados dois gráficos sobre a previsão dos espectros vibracionais para as soluções aquosas dos sais NaClO_4 e NaBH_4 . A modelagem computacional feita em cada parte do trabalho está baseada em um conjunto de teorias que serão discutidas no Capítulo 2.

Esta modelagem computacional permite o acompanhamento, passo a passo, da formação das estruturas de hidratação (*shells*) e a dificuldade de se retirar a molécula do soluto de dentro da esfera de hidratação à qual está presa, a fim de que essa molécula fique livre novamente no meio para que possa, por exemplo, ser usada em uma reação com um reagente apropriado. Essa dificuldade de remover uma determinada molécula de sua esfera de hidratação é um dos pontos fundamentais que justificam a importância química para o presente estudo. A interação dos íons perclorato e borohidreto com o meio aquoso justifica a importância biotecnológica da simulação.

Neste trabalho iremos estudar a hidratação dos íons perclorato e borohidreto e de seus respectivos sais de sódio, por meio da CPMD. Nas próximas subseções iremos falar um pouco sobre a importância desses íons e sais para aplicações industriais, biotecnológicas etc. O efeito do solvente sobre o soluto e os modelos de solvatação serão discutidos nas subseções 1.4 e 1.5, respectivamente.

1.2 – A Importância do Íon Perclorato

O perclorato é um ânion constituído por um átomo de cloro rodeado por quatro átomos de oxigênio como pode ser visto na Figura 1. Este ânion se liga a cátions formando sais de amônio, potássio, magnésio ou sódio. O perclorato de sódio possui várias aplicações industriais, laboratoriais e na pesquisa científica [1]. Este reagente é utilizado na ruptura da estabilidade de proteínas em solução e em importantes rotas de síntese orgânica. Íons perclorato são usados em testes laboratoriais para o diagnóstico de hipotireoidismo congênito. Entretanto, apesar de todos estes benefícios o íon perclorato pode causar intoxicação quando no organismo e pode também acumular-se de forma persistente no solo e na água [2]. O objetivo desta seção é discutir algumas

vantagens e desvantagens do uso do perclorato em processos biológicos e químicos.

O ClO_4^- é considerado um dos poluentes industriais perigosos que não ocorrem naturalmente. As bactérias redutoras de perclorato usam esse íon como receptor de elétrons durante a oxidação anaeróbia que fazem, sendo que a enzima perclorato redutase é a responsável por esta tarefa [3]. Isto é bastante relevante para o processo de biorremediação dos solos, já que sais de perclorato (como o NaClO_4 e KClO_4) são persistentes no solo e na água contaminando-os. Na água, no entanto, sais de perclorato são extremamente solúveis e altamente móveis, a migração é mais rápida e de maior difusão do que muitos outros contaminantes que podem estar presentes no meio. Juntas, essas características fazem do perclorato um poluente particularmente persistente e problemático, uma vez que contamina as águas subterrâneas [4].

O perclorato prejudica a função normal da tireóide, pois é tomado preferencialmente pela glândula tireóide no lugar de iodeto. A glândula tireóide torna-se, portanto, carente de iodo, e com a falta do iodo a tireóide deixa de produzir hormônios. Como resultado, o perclorato pode perturbar o delicado equilíbrio dos níveis hormonais do organismo, que são de fundamental importância para o metabolismo saudável, crescimento e desenvolvimento [5].

Os íons perclorato são utilizados como teste para diagnóstico do hipotireoidismo congênito. Este tipo de hipotireoidismo ocorre quando a glândula tireóide do recém-nascido não é capaz de produzir quantidades adequadas de hormônios tireoidianos, o que resulta numa redução generalizada dos processos metabólicos. Em regiões onde a deficiência de iodo não é endêmica, o hipotireoidismo congênito é mais frequentemente causado pela glândula tireóide ausente ou ectópica (hipotireoidismo primário), de etiologia esporádica. Mais raramente, em cerca de 15% dos casos, é uma patologia

herdada recessivamente, levando a uma falha na biossíntese do hormônio tireoidiano [6]. O *teste de perclorato* juntamente com os testes bioquímicos confirmatórios de hipotireoidismo congênito, são efetuados quando a criança atinge os três anos de idade, uma vez que para a realização dos exames é necessário suspender o tratamento durante quatro semanas. Nesta idade, a suspensão do tratamento já não afeta o seu desenvolvimento cerebral [7].

Normalmente, o íon ClO_4^- é captado da mesma forma que o iodeto pela membrana plasmática da célula do folículo tireoidiano. Após uma ou duas horas da administração do iodo radioativo, este é acumulado na glândula e sua radioatividade cai gradativamente nas 24 horas seguintes. Esta perda de radioatividade pode ser precipitada pelo ClO_4^- e SCN^- . Normalmente, a administração de ClO_4^- , quatro horas após o iodo radioativo, faz a glândula tireóide eliminar menos de 10% da radioatividade acumulada [8]. Se houver defeito no sistema de organificação do iodo, o ClO_4^- deslocará o iodeto intracelular que ainda não foi organificado (ou seja, ligado aos radicais tirosil). Como resultado, 10 a 90% do total do iodo radioativo presente na glândula será eliminado. Quando a tireóide não está afetada por nenhuma doença, a organificação ocorre muito rapidamente o que impede que quantidades significativas de iodeto inorgânico sejam acumuladas – este procedimento é conhecido como *teste do perclorato* [8]. Este teste é extremamente útil para diagnosticar hipotireodismo com bócio¹ por defeito de peroxidase e a tireoidite de Hashimoto [9]. Entretanto, um teste positivo também pode ser visto nos pacientes portadores de bócio induzido por iodeto, após a ingestão de substâncias provocadoras de bócio, especialmente após terapia com iodo radioativo [8].

A literatura química atual descreve um arsenal crescente de metodologias sintéticas envolvendo percloratos [10]. Estes reagentes,

¹ O bócio é uma doença responsável pelo aumento da glândula tireóide.

especialmente perclorato de lítio em éter etílico (PEBD), foram usados para afetar significativamente o rendimento, seletividade, taxa e/ou condições do meio para as reações de Diels-Alder, acilações de Friedel-Crafts e um grande número de reações de condensação e rearranjos inter/intramoleculares. A perspectiva de melhorar as rotas de síntese, ou o desenvolvimento de estratégias não convencionais para a construção de novas estruturas moleculares, está se tornando cada vez mais promissora [11].

A influência de solutos sobre o equilíbrio de estabilização de proteínas é um processo corrente nos organismos vivos. A complexidade do ambiente *in vivo* das proteínas exige uma análise detalhada *in vitro* de cada uma das diferentes condições naturais, para possibilitar maior compreensão dos mecanismos de ação dos diferentes agentes naturais capazes de perturbar o equilíbrio entre os estados N (nativo) e D (desnaturado) da proteína. Os estudos *in vitro* também podem permitir a simulação de uma variedade de situações capazes de alterar o equilíbrio de estabilização de uma proteína, dando suporte crescente para sua utilização biotecnológica [12]. Uma aplicação biotecnológica de grande relevância é a promoção do enovelamento de proteínas [13], de fato, o enovelamento defeituoso de proteínas é a causa de um grande número de doenças [14].

O perclorato de sódio é usado para a dissociação de proteínas associadas aos ácidos nucleicos (DNA e RNA), por meio da desproteinização com a mistura clorofórmio e 3-metil-1-butanol formando uma mistura bifásica [15]. Em solução aquosa o perclorato de sódio é um ótimo agente caotrópico [16], ou seja, é uma substância que destrói a estrutura tridimensional de macromoléculas, como proteínas, DNA ou RNA, e as desnatura. Agentes caotrópicos interferem na estabilização das interações intramoleculares mediadas por forças não-covalentes, como ligações de hidrogênio, forças van der Waals e efeitos hidrofóbicos [17]. A ligação do hidrogênio é mais forte em

meio apolar, por isso a adição de sais ao meio pode aumentar a polaridade química do solvente, promovendo a desestabilização das ligações de hidrogênio. Quimicamente, isso se deve à inexistência de moléculas de água suficientes para a solvatação eficiente dos íons [17]. Isso pode resultar em interações íon-dipolo entre os sais e espécies presentes no meio líquido [18].

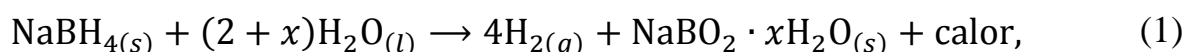
1.3 – Aplicações para o Borohidreto de Sódio

Desde a descoberta do borohidreto de sódio em 1943 por Schlesinger e Brown [19], este sal tem sido usado como um agente redutor em sínteses orgânicas e em vários outros campos da química. Um dos avanços para o uso do NaBH_4 , em reações de redução, é a sua característica quimiosseletiva², isto é, o NaBH_4 é capaz de reduzir um grupo cetona a um álcool pela presença de um grupo éster dentro da mesma molécula (sem afetar o grupo éster, enquanto que uma redução promovida com LiAlH_4 reduziria ambos os grupos a álcool). Além disso, o NaBH_4 exibe excelente diastereosseletividade π -facial em reações, como por exemplo, a redução de cetona pró-quiral a álcool diastereoisômico predominantemente [20]. O borohidreto é normalmente associado à redução de grupos funcionais polares, como os compostos de carbonila. No entanto, sabe-se que, na presença de sais simples de um metal apropriado, o borohidreto pode ser usado para reduzir (usando rutênio como catalisador) uma vasta gama de grupamentos, incluindo alcenos [21]. Metais de transição são utilizados para catalisar a geração de hidrogênio a partir de borohidreto. Este age também na redução suave da carbonila, bem como de compostos imino, por isso é amplamente utilizado em síntese orgânica [22].

² Podemos também nos referir a quimiosseletividade quando há reação de um grupo funcional em uma molécula de forma seletiva, ou diferente, frente a reagentes distintos ou condições específicas para a reação.

Há uma tendência mundial para uma nova economia de energia sustentável, que estará em vigor nas próximas décadas, fundamentalmente com base em uma ampla tentativa de se conseguir fontes de energia primária sem emissão de carbono. O hidrogênio está sendo focalizado como fonte de energia que irá substituir os atuais combustíveis fósseis e será usado largamente durante o século 21 [23]. O hidrogênio pode ser usado diretamente nos motores de combustão interna ou ser oxidado com eficiência em células combustíveis³, onde a energia obtida da reação é convertida em energia elétrica [24]. Apesar da longa história de pesquisas sobre o borohidreto de sódio, este sal continua a exigir uma investigação detalhada para determinar o seu potencial e viabilidade como meio de armazenamento de hidrogênio. O potencial do borohidreto também precisa ser avaliado para várias aplicações, tais como fontes de energia portáteis, produção de pilhas e baterias [25].

Sabe-se que sais de hidretos simples (tais como LiH e CaH₂), assim como sais de borohidreto (NaBH₄, LiBH₄, dentre outros) reagem com a água (hidrólise) produzindo H₂, como é mostrado na reação (1) [26]:



essa reação ocorre com excesso de água (para aumentar o rendimento) e na presença de um catalisador (a fim de que ocorra em tempo reduzido).

O NaBH₄ tem sido extensivamente estudado como meio de armazenamento de hidrogênio [27]. Esse sal possui boa disponibilidade e é relativamente barato, sendo mais estável que o borohidreto de lítio ou hidretos de alumínio. Uma etapa importante na construção de uma célula de hidrogênio a partir de NaBH₄ é a quantidade de água utilizada [28]. Teoricamente, dois

³ Uma célula combustível é uma célula eletroquímica que converte uma fonte de combustível em uma corrente elétrica.

mols de água são necessários para a produção de quatro mols de hidrogênio, mas na prática é requerido excesso de água. Esse excesso está inserido na Equação (1) pelo fator x , podendo ser chamado “fator de hidratação” [28]. Este fator inserido no coeficiente estequiométrico do produto sólido da Equação (1) assegura a existência de vários graus de hidratação (ou seja, metaboratos hidratados). O excesso de água garante uma dissolução eficaz do NaBH_4 e conseqüentemente a formação de hidrogênio que é usado como combustível. Na Figura 2, temos diferentes sais capazes de armazenar e liberar hidrogênio por meio da hidrólise total ($x = 0$) do hidreto ou borohidreto, supondo conversão total em hidrogênio (rendimento de 100%) [28].

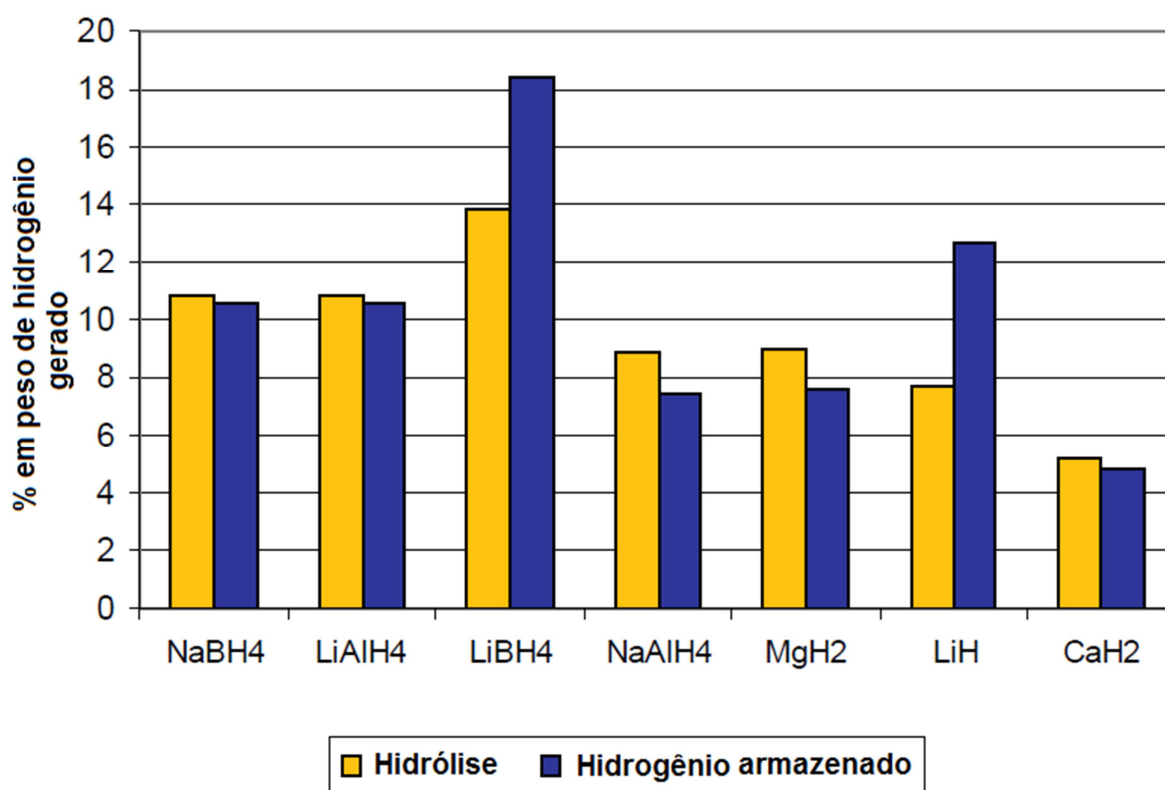


Figura 2 - Quantidade máxima de hidrogênio liberado na hidrólise de alguns sais.
Adaptado de [28]

À temperatura ambiente apenas uma pequena porcentagem do valor teórico de hidrogênio é liberado pela reação de hidrólise do NaBH_4 , mas a

reação pode ser reforçada pelo uso de catalisadores [29]. Convencionalmente, os catalisadores usados são haletos de metais, platina coloidal, carvão ativado, rutênio em resinas de troca iônica, cobalto e boretos de níquel [30].

O borohidreto de sódio, usado no fornecimento de hidrogênio para células combustíveis, gera eletricidade dentro da célula através de reações entre um combustível e um oxidante, desencadeadas na presença de um eletrólito [31]. Os reagentes são adicionados à célula através de um fluxo contínuo de entrada. Já os produtos formados são eliminados por um fluxo de saída, enquanto o eletrólito permanece dentro da célula. As células de combustível podem operar continuamente enquanto o reagente necessário e os fluxos de oxidante são mantidos. Esse tipo de célula é diferente das baterias eletroquímicas convencionais, onde temos o consumo de reagentes de uma fonte externa, que devem ser repostos – caracterizando um sistema termodinamicamente aberto. Em contrapartida, as baterias armazenam energia elétrica quimicamente representando um sistema termodinamicamente fechado. Muitas combinações de combustíveis e oxidantes são possíveis [32]. Uma célula combustível de hidrogênio utiliza hidrogênio como combustível e oxigênio (geralmente a partir do ar) como oxidante. Essas células constituem fontes alternativas de energia para o fornecimento de “energia limpa” para veículos de transporte e aparelhos eletrônicos [33].

Após ser liberado pela hidrólise do NaBH_4 o hidrogênio (combustível) é levado ao ânodo da célula de combustível (ver Figura 3), onde é oxidado no catalisador de platina (camada difusiva/catalítica), havendo a produção de dois elétrons e dois prótons H^+ (reação no ânodo) [34]. Em seguida, os elétrons produzidos pela reação de oxidação do hidrogênio percorrem um circuito elétrico sendo utilizados para a produção de energia elétrica. Por sua vez, os prótons produzidos na reação anódica são transportados do ânodo para o cátodo, através do eletrólito (no centro da célula). O oxigênio que entra pelo

cátodo reage com os prótons transportados através do eletrólito e com os elétrons provenientes do circuito elétrico (reação no cátodo). O produto final da reação que ocorre no cátodo é o vapor de água [34].

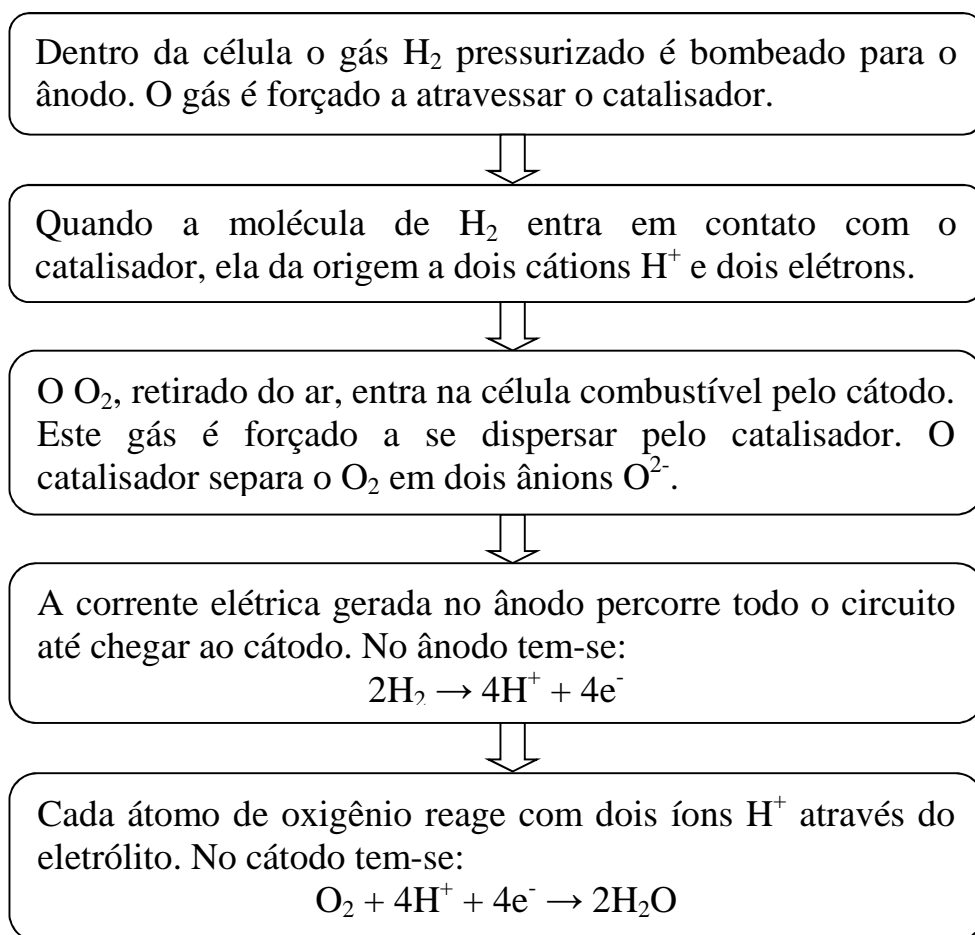


Figura 3 - Esquema para uma célula de combustível alimentada por hidrogênio e oxigênio

1.4 – O Efeito do Solvente

Grande parte da Química, e toda a Bioquímica, ocorre na fase líquida. O solvente influencia não só a velocidade das reações, mas também pode interferir completamente na obtenção do produto em uma reação química [35]. De forma rigorosa, o solvente não pode ser considerado um contínuo macroscópico caracterizado somente por algumas de suas propriedades físicas

como densidade, constante dielétrica, condutividade, pH, viscosidade, entre outras, mas como um meio descontínuo (moléculas consideradas explicitamente) interagindo entre si [36]. Por causa da extensão dessas interações, o solvente pode ter uma estrutura intermolecular consideravelmente organizada (como a água), ou não (como hidrocarbonetos) [35].

As interações intermoleculares entre as espécies tornam a solução (soluto e solvente) um sistema complexo demais para ser descrito pela teoria cinética dos gases e desordenado o suficiente para ser tratado pela física do estado sólido. As interações intermoleculares aqui consideradas são aquelas que ocorrem entre sistemas de camada fechada (não se consideram aqui estados excitados). Essas interações podem ser separadas em duas categorias diferentes. A primeira compreende a indução direcional e as forças de dispersão não-específicas. As interações direcionais são forças dipolo-dipolo e dipolo induzido [37]. Nesses tipos de forças, uma distribuição de cargas assimétrica em uma molécula neutra caracteriza o seu momento de dipolo, que pode ser (ou não) induzido pela vizinhança da molécula considerada. A segunda categoria compreende ligações de hidrogênio e transferência de carga [37]. As interações por ligações de hidrogênio acontecem entre moléculas com átomos que apresentam alta eletronegatividade sendo que ao menos em uma molécula o átomo que possui alta eletronegatividade está ligado ao hidrogênio. Este hidrogênio é atraído pelo átomo de alta eletronegatividade da outra molécula formando assim uma ponte entre as duas moléculas [38].

As reações químicas também são influenciadas pelo efeito do solvente. Este pode atuar diminuindo a energia de ativação de uma reação e esta pode ser acelerada por um fator de até 10^9 apenas mudando-se o solvente, e até 10^{15} ao se passar da fase gasosa para o meio solvente [39]. A estabilidade relativa

entre produtos e reagentes, ou seja, a constante de equilíbrio da reação, também é afetada pelo solvente [39].

1.5 – Modelos de Solvatação

Com o avanço computacional registrado nas últimas décadas, a Química Teórica tornou-se uma ferramenta de extrema relevância para a investigação da estrutura e da dinâmica de sistemas moleculares com aplicações em vários campos das ciências. A literatura registra uma vasta gama de exemplos onde cálculos teóricos contribuíram para produzir detalhes mais precisos (e/ou complementares) das propriedades moleculares obtidas em experimentos de laboratório [40]. Considerando-se que vários métodos experimentais demandam tempo e custo elevado para serem realizados, é compreensível o interesse dos laboratórios de pesquisa desta área em desenvolver métodos teóricos aplicáveis ao estudo de compostos com potencialidade para aplicação industrial. É neste contexto que a Química Teórica entra, fazendo com que tenhamos resultados rápidos, eficientes e importantes para serem utilizados no desenvolvimento de novos materiais e novas rotas de síntese. Duas importantes conquistas para a Química Teórica foram: o desenvolvimento de algoritmos de cálculos para a obtenção de informações sobre sistemas moleculares e o avanço tecnológico dos computadores. As várias técnicas computacionais estão sendo crescentemente usadas para investigar a geometria de moléculas grandes (as chamadas macromoléculas), a conformação e a energia de agregados moleculares, interações entre soluto e solvente e o efeito do meio na estabilidade conformacional.

O solvente pode mudar as propriedades de moléculas, deslocamentos das bandas de absorção eletrônica, velocidade das reações, dentre outros [41]. Portanto, é necessária uma descrição adequada do solvente para que se possam

reproduzir tais efeitos. Nesse sentido, há dois modelos que tentam mimetizar o meio: modelos contínuos para o solvente e modelos discretos.

O modelo contínuo é um tipo de aproximação que considera o solvente de maneira implícita, onde este é baseado numa descrição contínua do meio. Os métodos contínuos são bastante simples e bastante utilizados por fornecerem resultados em bom acordo com os dados experimentais. São muito utilizados principalmente por terem um custo computacional mais baixo que os métodos que tratam o solvente de forma explícita. A ideia básica do modelo contínuo é que as diversas moléculas do solvente podem ser substituídas por um contínuo dielétrico cuja constante dielétrica seja a mesma constante do solvente [42]. Dessa forma, cria-se uma cavidade no interior do contínuo na qual o soluto é acomodado e a interação do soluto com o contínuo dielétrico representa a interação eletrostática soluto-solvente. Além da interação eletrostática, há outras contribuições para a energia livre de solvatação que são introduzidas através de modelos simples, como a energia livre de formação de cavidade e as interações de dispersão e repulsão de troca.

Apesar de serem bastante utilizados e de fornecerem resultados em bom acordo com dados experimentais para diversas moléculas, os métodos contínuos apresentam limitações. Um ponto importante a ser analisado nos modelos contínuos é a formação da cavidade na qual o soluto está acomodado [43]. Em modelos mais simples essa cavidade é apenas uma esfera dentro da qual o soluto é acomodado. Nos modelos mais modernos a cavidade é gerada a partir de esferas centradas nos átomos dando origem a uma cavidade mais realística do que apenas uma esfera para a molécula [44]. O raio de cada esfera é baseado em parâmetros empíricos como, por exemplo, os raios de van der Waals dos átomos. Um ponto fraco da simulação via métodos contínuos é a falta de interações específicas na interação soluto-solvente. Trocar o solvente por um dielétrico é uma boa aproximação para as interações de longa distância

do solvente. As interações de curta distância como, por exemplo, ligações de hidrogênio não são descritas por esses métodos.

Nos modelos discretos o solvente é tratado explicitamente. O que implica em lidar com um número maior de informações, uma vez que há a necessidade de se saber as posições de todos os átomos que compõem o sistema simulado. Nesse tratamento também se torna necessário levar em conta a natureza estatística do líquido. Existem diferentes métodos que tratam o solvente explicitamente. Dentre eles há os que tratam o sistema (soluto + solvente) através de um hamiltoniano puramente quântico, tais como a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello [45] e a Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer [46]. A aplicação destas metodologias só era factível apenas para sistemas pequenos, considerando-se poucas moléculas de solvente e simulações relativamente curtas. No entanto, devido aos crescentes avanços computacionais já se pode fazer simulações com um número de moléculas que conseguem descrever de forma adequada (e com um tempo de simulação relativamente curto) alguns tipos de sistemas.

Uma alternativa simples ao problema relacionado ao custo computacional é a adoção de simulações clássicas, onde o solvente também é tratado explicitamente. Nessas simulações a interação intermolecular é modelada segundo campos de força empíricos. Porém, as simulações clássicas estão limitadas a reproduzir apenas um conjunto de fenômenos, nos quais não há quebra de ligações químicas nem transferência de carga intra/intermolecular. Um ponto a favor da utilização desta aproximação clássica é que podemos calcular várias propriedades termodinâmicas e estruturais, e ainda podemos gerar as configurações que constituem um líquido molecular.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS E MODELOS

2.1 – A Aproximação de Born-Oppenheimer

A Mecânica Quântica que surgiu a partir das ideias de Max Planck, contando mais tarde com as contribuições de Werner Heisenberg e Erwin Schrödinger, teve importante papel na construção dos fundamentos teóricos da química teórica moderna [47]. Por meio da Mecânica Quântica podemos obter as informações completas sobre o comportamento de sistemas moleculares resolvendo-se a Equação de Schrödinger (ES) correspondente e acoplando os resultados obtidos com modelos formulados a partir do auxílio da mecânica estatística.

A ES possui solução analítica apenas para o átomo de hidrogênio e para cátions hidrogenóides [48]. As aproximações necessárias podem ser compreendidas inspecionando-se a ES para um sistema com M núcleos e N elétrons. Na formulação independente do tempo e em unidades atômicas, esta equação de autovalores pode ser escrita na forma

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2)$$

onde \mathbf{R} e \mathbf{r} representam, respectivamente, as coordenadas dos M núcleos e N elétrons, \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema, expresso (em unidades atômicas) na forma

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

sendo E a energia total e Ψ a função de onda (a solução da equação diferencial). Nesta equação os termos com notação $\nabla_\alpha^2/2$ (onde $\alpha = i$ e A) são operadores diferenciais, que representam a energia cinética (o primeiro termo se refere à energia cinética dos elétrons e o segundo à energia cinética dos núcleos). Os outros termos estão relacionados com as interações eletrostáticas que ocorrem no sistema. Na expressão para o operador hamiltoniano, observa-se a existência do termo $(1/\mathbf{r}_{ij})$ onde as coordenadas dos elétrons i e j estão acopladas, o termo $(1/\mathbf{R}_{AB})$ onde as coordenadas dos núcleos A e B estão acopladas e o termo $(1/\mathbf{r}_{iA})$ onde aparece o acoplamento de coordenadas do elétron i e o núcleo A [49].

Esta equação poderia ser resolvida com certa facilidade, caso não existissem esses acoplamentos entre as diferentes variáveis⁴. Para se contornar esse problema foi construído um modelo físico-matemático que permitiu, da melhor maneira possível, que as dificuldades inerentes a estes acoplamentos de variáveis fossem minimizadas [49]. O primeiro passo para esta tarefa é o reconhecimento que elétrons e núcleos, considerados como partículas clássicas, possuem velocidades diferentes, isto é, o núcleo sendo mais pesado possui velocidade bem menor [50]. Assim, sob o efeito de uma perturbação admite-se que os elétrons respondem instantaneamente, sendo acompanhados logo após pela movimentação dos núcleos [49]. Este conceito é traduzido na aproximação de Born-Oppenheimer (também conhecida como aproximação adiabática), que separa o movimento nuclear do movimento eletrônico,

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{núcleos}}(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{elétrons}}(\mathbf{R}; \mathbf{r}), \quad (4)$$

⁴ O acoplamento visto no termo $(1/\mathbf{r}_{iA})$ não constitui um problema quando se analisa o átomo de hidrogênio.

com esta separação, a função de onda pode ser fatorada em um produto do tipo:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi_{\text{núcleos}}(\mathbf{R})\psi_{\text{elétrons}}(\mathbf{R}; \mathbf{r}). \quad (5)$$

Esta separação de variáveis permite agora que o problema seja tratado em duas etapas: resolvendo-se a equação eletrônica e a nuclear separadamente. A equação eletrônica assume uma dependência paramétrica com relação à posição dos núcleos. A solução da equação eletrônica é encaminhada utilizando uma aproximação para a interação entre os N elétrons do sistema. O termo correspondente à energia cinética dos núcleos é desprezado, e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é considerada constante [51]. A energia total, E_{total} , é dada como uma soma da energia eletrônica, E_{el} , mais a energia de repulsão núcleo-núcleo:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{el}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\mathbf{R}_{AB}}, \quad (6)$$

onde a energia eletrônica não-relativística e independente do tempo é obtida por

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\mathbf{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^M \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \right] \psi(r) = E_{\text{el}} \psi(r). \quad (7)$$

Na Equação (6) a energia total representa um potencial para o movimento nuclear descrevendo a variação da energia com as coordenadas nucleares, definindo assim uma Superfície de Energia Potencial (PES), conhecida como superfície de Born-Oppenheimer. Os núcleos, na

aproximação de Born-Oppenheimer (BO), se movem numa PES obtida pela solução da parte eletrônica [52].

2.2 – A Teoria do Funcional da Densidade

A partir do surgimento da Mecânica Quântica, foram realizados diversos esforços para aplicar sua metodologia a sistemas multieletrônicos, como moléculas e sólidos. No entanto, ao se tentar resolver a ES para sistemas complexos as dificuldades encontradas são enormes, já que o número de variáveis em uma função de onda é igual ao número de graus de liberdade do sistema que, mesmo considerando-se a aproximação de BO, cresce proporcionalmente ao número de elétrons [53]. Ainda que fosse possível encontrar uma expressão para a função de onda, sua manipulação, mesmo com os computadores mais modernos ainda seria extremamente dispendiosa para sistemas com vários átomos. Com o uso do modelo proposto por Thomas e Fermi (TF) [54] podemos contornar estas dificuldades por meio da substituição da função de onda pela densidade eletrônica no estudo de sistemas complexos. Uma vez que a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, além de ser uma função real, depende apenas da posição espacial, tendo então uma forma muito mais simples que a função de onda para o mesmo sistema estudado [55]. O pioneiro desta abordagem foi Thomas, que ainda na década de 1920 propôs um modelo para átomos baseado na estatística de Fermi-Dirac para os elétrons, chegando a uma equação universal para um funcional da densidade eletrônica, a equação de Thomas-Fermi [54]. O modelo de TF, porém, não teve muita utilidade prática, devido às próprias limitações introduzidas pela aproximação do sistema real por um gás de elétrons livres (o gás de Fermi), o que não conduzia ao modelo atômico de camadas.

O método de TF consegue prover uma estimativa grosseira para a densidade eletrônica e o potencial eletrostático. Adicionalmente, a densidade de carga é infinita nos núcleos e não decai exponencialmente a grandes distâncias do núcleo. Outro ponto fraco do método de TF é a falta de estrutura de camadas, o que significa que a variação periódica observada quando se muda o número atômico não pode ser reproduzida [56]. Em adição aos fatos anteriores, o modelo de TF apresenta duas grandes falhas: a primeira se deve ao fato que a adoção de um modelo baseado no gás de Fermi não considera os efeitos de troca-correlação eletrônicos; a segunda é que não existe uma justificativa física plausível para se considerar a densidade eletrônica como variável fundamental do sistema (cabendo a Hohenberg e Kohn prová-lo mais tarde) [57].

2.2.1 – Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, trabalharemos apenas com a parte eletrônica, pois os graus de liberdade nucleares estão fixos. A função de onda da nuvem eletrônica, $\psi_0(\mathbf{r})$, é uma função complexa que depende das coordenadas de spin e das coordenadas espaciais de cada um dos N elétrons do sistema, ou seja, esta função depende de $4N$ coordenadas ao todo [58].

Os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) asseguram que podemos usar a densidade eletrônica como variável básica para o tratamento do sistema. Isto acaba simplificando o problema, uma vez que a densidade é uma função escalar tri-dimensional (ou em 4 dimensões se contarmos a coordenada de spin), bem mais fácil de ser trabalhada que uma função de $4N$ coordenadas [58]. O primeiro teorema de HK [59] estabelece que, se encontrarmos a densidade exata para o estado fundamental, poderemos então determinar

univocamente o potencial externo $v(\mathbf{r})$ experimentado pelos elétrons do sistema. Assim, determinaremos também univocamente o hamiltoniano, a energia total do sistema e sua função de onda do estado fundamental. Consideremos dois potenciais $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$, que suporemos diferirem por mais que uma constante e determinam os hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' , respectivamente. Pode-se mostrar agora que os hamiltonianos destes potenciais, que são diferentes, não levam à mesma função de onda do estado fundamental. Apliquemos os hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' a $\psi_0(\mathbf{r})$ e $\psi'_0(\mathbf{r})$, que são funções de onda do estado fundamental para cada um dos hamiltonianos, respectivamente [60]:

$$\hat{H}\psi_0(\mathbf{r}) = E_0\psi_0(\mathbf{r}), \quad (8)$$

$$\hat{H}'\psi'_0(\mathbf{r}) = E'_0\psi'_0(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Lembrando que o hamiltoniano é escrito agora a partir da Equação (7) com a aproximação de Born-Oppenheimer. Supondo que $\psi_0(\mathbf{r}) = \psi'_0(\mathbf{r})$, subtraindo a Equação (8) da Equação (9), teremos:

$$(v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r}))\psi_0(\mathbf{r}) = (E_0 - E'_0)\psi_0(\mathbf{r}), \quad (10)$$

e conclui-se que se $\psi_0(\mathbf{r}) = \psi'_0(\mathbf{r})$, os potenciais $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ não diferirão por mais de uma constante, contrariando nossa suposição inicial. Portanto, potenciais diferentes levam à funções de onda diferentes. O que obtivemos pode ser esquematizado como:

$$v(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi_0 \quad (11)$$

ou seja, $v(\mathbf{r})$ determina univocamente \hat{H} , que por sua vez determina univocamente a função de onda do estado fundamental do sistema, ψ_0 . Com isso em mente, resta mostrar que estas funções de onda (que são diferentes), às quais determinam um único potencial, não podem gerar a mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Com esta finalidade, calcularemos o valor médio de \hat{H} para a função de onda ψ'_0 , obtendo

$$E'_0 < \langle \psi'_0 | \hat{H} | \psi'_0 \rangle. \quad (12)$$

Na Equação (12) usou-se o princípio variacional de Rayleigh-Ritz e supôs-se que as funções de onda $|\psi_0\rangle$ e $|\psi'_0\rangle$ são normalizadas. Temos a desigualdade da Equação (12) pois o estado $|\psi'_0\rangle$ não é autoestado de \hat{H} , e sim de \hat{H}' , assim o termo $\langle \psi'_0 | \hat{H} | \psi'_0 \rangle$ deve ser maior que o valor de $E'_0 = \langle \psi'_0 | \hat{H}' | \psi'_0 \rangle$, que é a energia do estado fundamental do hamiltoniano \hat{H}' [60]. O termo da direita da Equação (12) pode ser desenvolvido levando a

$$E_0 < E'_0 + \int d\mathbf{r} \rho'_0(\mathbf{r}) (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})), \quad (13)$$

podemos fazer algo análogo aplicando-se \hat{H}' ao estado $|\psi_0\rangle$, como se segue

$$E'_0 < E_0 + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})), \quad (14)$$

supondo agora que os dois potenciais $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ levam à mesma densidade eletrônica para o estado fundamental, isto é, $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho'_0(\mathbf{r})$, somamos as Equações (13) e (14) termo a termo:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0. \quad (15)$$

Analisando-se a Equação (15) notamos uma grande contradição. Esta contradição mostra que não é possível existir dois potenciais diferentes que correspondam à mesma densidade para o estado fundamental, ρ_0 . Isto significa que existe apenas um único potencial que nos leva à densidade eletrônica do estado fundamental. Inversamente, se encontrarmos a densidade do estado fundamental pode-se obter o potencial externo e assim os observáveis do sistema [61]. Podemos esquematizar estas conclusões na seguinte situação:

$$\rho_0 \rightarrow v(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \text{Observáveis}. \quad (16)$$

Demonstra-se, com isso o primeiro teorema de HK. Com ele, a densidade eletrônica pode ser usada como variável básica do sistema e podemos escrever o funcional de HK, $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, pela Equação (17):

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T[\rho(\mathbf{r})] + (U_H[\rho(\mathbf{r})] + \text{termos não-clássicos}), \end{aligned} \quad (17)$$

e o funcional da energia total, $E_v[\rho(\mathbf{r})]$, pode ser dado por (desconsiderando o spin, por simplicidade):

$$E \equiv E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + F_{HF}[\rho(\mathbf{r})], \quad (18)$$

onde V_{ee} representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo a repulsão clássica U_H e os termos não-clássicos. O termo $T[\rho(\mathbf{r})]$, representa a contribuição devida à energia cinética.

O segundo teorema de HK diz que para uma dada função densidade eletrônica tentativa $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, temos que

$$E_o[\rho(\mathbf{r})] \leq E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]. \quad (19)$$

A Equação (19) é o princípio variacional para o funcional da energia. Portanto, a densidade eletrônica real é aquela que minimiza este funcional [62]. Para provar este teorema podemos escrever primeiramente o funcional da energia como uma soma das suas componentes:

$$\begin{aligned} E_v[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \underbrace{T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]} \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (20)$$

Na Equação (20), o funcional $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ é definido de forma independente ao potencial externo. Com efeito, este funcional é universal, ou seja, uma vez conhecida sua forma explícita podemos aplicá-lo a qualquer sistema (átomos, proteínas, metais, etc.). Podemos agora, restringir as densidades tentativas, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, de tal modo que sejam N -representativas (por integração forneçam o número de elétrons) e v -representativas (associadas a um dado potencial externo) [62]. Com estas considerações, teremos

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \rightarrow \{\tilde{v}(\mathbf{r}), N\} \rightarrow \tilde{H} \rightarrow \tilde{\psi}, \quad (21)$$

isto é, a densidade tentativa determina uma função de onda tentativa, $\tilde{\psi}$. Usando o princípio variacional e a função de onda tentativa aplicada ao hamiltoniano real, obtemos

$$\langle \tilde{\psi} | \tilde{H} | \tilde{\psi} \rangle \geq \langle \psi | H | \psi \rangle$$

$$\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \quad (22)$$

A Equação (22) corresponde exatamente à Equação (19), provando-se assim o segundo teorema de HK. Toda a teoria mostrada até agora serve apenas para sistemas não-degenerados, porém podemos tranquilamente estender a teoria de HK para sistemas degenerados e também considerar o spin. O teorema de HK é uma simplificação bastante útil para o tratamento de sistemas multieletrônicos, permitindo escrever as grandezas importantes em função da densidade eletrônica, mas não nos diz como resolver a ES de forma prática [63]. Nesse contexto surgem às equações de Kohn-Sham (KS), nesta nova abordagem temos um esquema eficiente e iterativo – o esquema SCF de KS.

2.2.2 – O Método de Kohn-Sham

Os teoremas de HK não proveem um procedimento prático para a construção do funcional $F_{HK}[\rho]$. Esta situação muda drasticamente com a introdução do esquema de KS em 1965 [64]. O principal feito deste modelo foi a introdução da ideia dos orbitais monoeletrônicos, os quais podem ser construídos rigorosamente. O esquema de KS [64] é baseado nos métodos de Hartree, Hartree-Fock (HF) e de Slater. A grande diferença da abordagem de KS com relação aos demais métodos reside no fato desta incluir explicitamente os efeitos da correlação eletrônica.

A ideia do formalismo de KS é usar um sistema de “referência” não-interagente. Neste sistema auxiliar procuraremos um potencial externo, v_s , que produza a mesma densidade do estado fundamental de um sistema de

partículas interagentes. Para um sistema de N elétrons não-interagentes, o estado fundamental é dado por um determinante de Slater [65] (esta correção foi sugerida por Fock e Slater), onde a função de onda antissimétrica pode ser escrita na forma de um determinante normalizado. Como o potencial efetivo, v_{eff} , depende da densidade eletrônica, os cálculos começam com uma densidade eletrônica, que por sua vez fornece um novo v_{eff} . Este esquema é resolvido novamente, e o processo é repetido até alcançarmos a auto-consistência, isto é, quando os valores da densidade antes e depois de uma iteração, estejam próximos baseando-se em uma precisão pré-estabelecida [66].

Utilizando-se um sistema de referência não-interagente de N partículas, Kohn e Sham introduziram o seguinte hamiltoniano:

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s = \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i v_s(\mathbf{r}). \quad (23)$$

Este hamiltoniano não contém o termo de interação elétron-elétron. De acordo com o primeiro teorema de HK, existe um único funcional de energia,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (24)$$

para o qual, o princípio variacional $\delta E_s[\rho] = 0$ produz a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata do estado fundamental correspondente ao hamiltoniano H_s . O termo, $T_s[\rho]$, denota o funcional universal da energia cinética para o sistema de partículas não-interagentes. A ideia geral por trás do esquema de KS é: “Para qualquer sistema de partículas interagentes, existe um potencial monoelétrônico local $v_s(\mathbf{r})$ (potencial fictício) tal que a densidade exata do

estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ do sistema interagente satisfaz $\rho(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r})$, onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade real de carga do gás de elétrons não-homogêneo” [67].

A função de onda construída usando-se o determinante de Slater para o estado fundamental do sistema não-interagente é dada por

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N)|. \quad (25)$$

Se assumirmos que as funções monoeletrônicas, ϕ_i , são não-degeneradas podemos definir ρ_s como

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (26)$$

os N orbitais ocupados são obtidos de modo equivalente ao procedimento usado na ES monoeletrônica

$$\hat{h}_s \phi_i = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (27)$$

Uma vez assumida a existência do potencial fictício v_s , o qual gera $\rho(\mathbf{r})$ nas Equações (26) e (27), a unicidade segue-se do primeiro teorema de HK. O funcional da energia cinética $T_s[\rho]$ pode ser escrito por

$$T_s[\rho] = \left\langle \psi_s \left| \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \psi_s \right\rangle = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle, \quad (28)$$

separando os componentes do funcional $F_{HK}[\rho]$, temos:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + U_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (29)$$

onde

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] &= F_{HK}[\rho] - U_H[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - U_H[\rho]. \end{aligned} \quad (30)$$

O termo $E_{xc}[\rho]$ corresponde à energia de troca-correlação [62]. Esta quantidade contém a diferença entre T e T_s (supostamente pequena) e também a parte não-clássica do funcional $V_{ee}[\rho]$ [67]. A condição de mínimo para o funcional da energia é estabelecida através do segundo teorema de HK, fazendo com que o número de elétrons do sistema seja dado corretamente. Para que o princípio variacional seja satisfeito, é necessária a minimização da energia inserindo-se o vínculo da carga eletrônica constante:

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \Leftrightarrow \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N = 0 \quad (31)$$

onde N é o número de elétrons. Do segundo teorema de HK [62], teremos o seguinte princípio estacionário

$$\delta \left\{ E_v[\rho(r)] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (32)$$

ou

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F_{FH}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (33)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange correspondente ao potencial químico do sistema [67]. Minimizando o funcional da energia de troca-correlação (*exchange-correlation*) encontrado na Equação (30), a Equação (33) pode ser reescrita como

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (34)$$

onde o potencial efetivo

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (35)$$

com o potencial de troca-correlação $v_{xc}(\mathbf{r})$ dado por

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (36)$$

Dado um potencial efetivo $v_{eff}(\mathbf{r})$, obtém-se $\rho(\mathbf{r})$ que satisfaz a Equação (34), resolvendo iterativamente as N equações monoeletrônicas:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{com} \quad i = 1, \dots, N \quad \text{e} \quad \varepsilon_i \leq \varepsilon_{i+1} \quad (37)$$

e

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2. \quad (38)$$

As Equações (37) são conhecidas como equações de KS e são resolvidas iterativamente [68]. Resolvendo-se as equações de KS, as energias monoelétrônicas são dadas por

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int v_{eff}(\mathbf{r}) |\phi_i|^2 d\mathbf{r}, \quad (39)$$

o funcional da energia cinética pode ser escrito como [62]:

$$T[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \int v_{eff}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (40)$$

e a energia total pode ser expressa em função dos autovalores de KS como se segue:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (41)$$

onde

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \phi_i \right\rangle = T_s[\rho] + \int v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (42)$$

Para podermos utilizar a Equação (41) na determinação da energia total do sistema, no estado fundamental, precisamos [69]:

- i. de um método auto-consistente para encontrar a densidade de carga;
- ii. calcular a energia cinética de um sistema de partículas independentes, o que necessita do conhecimento da função de onda do sistema;

iii. encontrar uma boa aproximação para o termo de troca-correlação.

2.2.3 – O TERMO DE TROCA-CORRELAÇÃO

A parte mais difícil para a resolução das equações de KS é a determinação do funcional de troca-correlação, $v_{xc}(\mathbf{r})$, uma vez que não se conhece a forma analítica exata deste potencial. Muitos trabalhos têm sido devotados ao desenvolvimento e teste das diferentes aproximações dos funcionais de troca-correlação. A aproximação local da densidade baseada no modelo de elétrons, a aproximação do gradiente generalizado, o funcional LAP (laplaciano), que usa a densidade de energia cinética e o laplaciano da densidade eletrônica, são alguns dos funcionais de *exchange-correlation* mais usados no cálculo de estrutura eletrônica.

Os funcionais híbridos que incluem a parte da energia de troca exata (termo de troca do método de Hartree-Fock) têm sido largamente utilizados no estudo dos mais variados sistemas [70]. No entanto, vale ressaltar que estes funcionais não são puros uma vez que o potencial efetivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ deixa de ser um operador local. Apresentaremos, logo a seguir, a teoria dos funcionais LDA (do inglês *Local Density Approximation*) e GGA (do inglês *Generalised Gradient Approximation*).

2.2.3.1 - Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local (LDA) foi proposta por Kohn e Sham [64], sendo uma das aproximações mais simples que pode ser usada para a energia de troca-correlação. Neste tipo de aproximação, a densidade de troca e correlação por elétron em um ponto \mathbf{r} , é considerada como sendo igual à densidade de energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons

homogêneo, ou seja, para cada ponto \mathbf{r} é considerado que o sistema terá a densidade eletrônica daquele ponto [70].

A E_{xc}^{LDA} depende localmente da densidade no ponto \mathbf{r} . Então,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (43)$$

com a densidade de troca-correlação $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ dada por:

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}(\mathbf{r})[\rho(\mathbf{r})] \quad (44)$$

onde $\varepsilon_{xc}^{hom}(\mathbf{r})$ é a densidade de troca-correlação pra o gás homogêneo.

A LDA é exata para sistemas com densidade eletrônica uniforme e, portanto, espera-se que ela possa descrever com fidelidade sistemas cuja densidade eletrônica varie suavemente. Na maioria dos sistemas a densidade eletrônica não varia suavemente e, temos que ter cuidado ao fazer esta aproximação. No entanto, a LDA é capaz de descrever, de maneira satisfatória, as propriedades do estado fundamental de diversos sistemas sólidos [71], especialmente sistemas metálicos ou equivalentes.

2.2.3.2 – Aproximação de Gradientes Generalizados

A Aproximação de Gradientes Generalizados (GGA) é dividida em dois tipos: os semi-empíricos, que são ajustados a um conjunto de dados experimentais para algum material ou molécula de interesse e os não-empíricos, que satisfazem a um conjunto de vínculos teóricos. Os funcionais de energia de troca-correlação são modelados usando-se de informações teóricas sobre o comportamento da densidade em várias situações extremas, e, frequentemente, algum parâmetro empírico é introduzido [72].

As diferenças básicas entre as aproximações do tipo GGA estão na forma de parametrização da função. Enquanto os primeiros esquemas, como o proposto por Becke e Perdew são mais heurísticos, os esquemas atuais como os propostos por Perdew e Wang são obtidos através da combinação de gradientes de expansões do termo de troca-correlação de um gás de elétrons uniforme perturbado [73], com truncamentos no espaço real para garantir as restrições impostas pelo termo de troca-correlação [74]. O esquema proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), quando é comparado aos demais métodos GGA, é mais conciso do ponto de vista formal, levando a resultados semelhantes com um menor esforço computacional [75].

No funcional PBE a contribuição da energia de troca é:

$$F_x^{PBE} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\gamma}{\kappa} S^2} \quad (45)$$

onde $\kappa=0,804$, $\gamma=0,21951$ e $S = (|\nabla\rho|/2\mathbf{k}_F\rho)$, onde \mathbf{k}_F é o vetor de onda de Fermi [75]. Ao contrário da LDA, a GGA leva em conta aspectos não-locais da densidade eletrônica no cálculo da energia de correlação e troca por elétron. Esta energia irá depender da densidade eletrônica no ponto \mathbf{r} , bem como do gradiente da densidade eletrônica naquele ponto [74], isto é:

$$E_{xc}^{PBE}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] = \int \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (46)$$

Existem vários outros tipos de funcionais, para o escopo deste trabalho usaremos somente os funcionais PBE, estes são suficientes para cálculos em Dinâmica Molecular (do inglês *Molecular Dynamics* – MD).

2.3 – A Expansão em Ondas Planas

A expansão das funções de onda de KS em conjuntos de funções de base formados por ondas planas é muito eficaz para se reproduzir com sucesso a estrutura de um sistema periódico [76] (como aquele formado pelas caixas unitárias construídas para a CPMD), isso permite o estudo de sistemas com uma quantidade grande de átomos. Para podermos calcular as autofunções e autovalores da ES para sistemas periódicos devemos considerar um sistema com simetria translacional

$$\hat{H}(\mathbf{r}) \equiv \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}') \quad (47)$$

onde \mathbf{R}' é o vetor de translação que leva de um ponto da rede a outro e \mathbf{r} é o vetor posição [77].

Podemos obter os autovalores com a inclusão de um novo número quântico \mathbf{k} , tal que as autofunções tenham a propriedade

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (48)$$

onde $u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \equiv u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$ com \mathbf{k} sendo um novo número quântico e $\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ satisfazendo a seguinte relação:

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (49)$$

A função da forma $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$, onde \mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca, satisfaz o Teorema de Bloch para o vetor de onda \mathbf{k} [77]. Assim, para um dado estado eletrônico \mathbf{k} , a função de onda pode ser escrita como

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (50)$$

e a ES com o hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, onde $\hat{V}(\mathbf{r}) = \hat{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ é escrita na forma

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \left(\sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \right) = \varepsilon \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (51)$$

Se multiplicarmos a Equação (51) por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ à esquerda e integrar no espaço de uma célula unitária ϑ_c , teremos

$$\left[-\frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon \right] C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} - \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} V_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = 0 \quad (52)$$

onde $V_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$, é a componente de Fourier do potencial cristalino [78] dada por

$$V_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \int_{\vartheta_c} \hat{V}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\vartheta. \quad (53)$$

Os autovalores da energia [78] que aparecem em (53) são dados pela resolução da equação

$$\det \left\{ \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon \right] \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right\} = 0 \quad (54)$$

ou seja, os elementos da matriz do hamiltoniano no método de ondas planas são dados, em unidades atômicas, por

$$\hat{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \quad (55)$$

onde

$$V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (56)$$

Na Equação (56) V_{ion} é a interação elétron-íon e íon-íon, V_H é o potencial de Hartree, V_{xc} é o termo de troca-correlação. Uma boa aproximação para $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$, deve fornecer bons resultados se usarmos um grande número de ondas planas para a expansão [79].

Usualmente, o número de ondas planas usadas é definido pelo valor máximo da energia cinética escrita como $|\mathbf{G}|^2$. Neste trabalho usamos uma energia de corte de 25 Ry, sendo que o valor usado em muitos cálculos é de 20 Ry [78]. Foram feitos vários testes que levaram ao valor de 25 Ry como sendo o mais adequado (descrevendo de forma eficiente os sistemas estudados e com tempo de cálculo otimizado) para todas as simulações. O conjunto de base de ondas planas é truncado para incluir somente ondas planas com baixa energia cinética produzindo um conjunto de base finito. Eventualmente, devido ao alto número de ondas planas usadas o custo computacional acaba se tornando elevado.

2.4 – Os Algoritmos de Integração

As técnicas de integração por diferenças finitas são usadas para gerar trajetórias em MD. Existem muitos algoritmos que integram as equações de movimento usando métodos de diferenças finitas. Temos métodos de

integração por diferenças finitas para frente e para trás. Alguns dos algoritmos de integração mais usados são os de: *Verlet*, *Velocity Verlet*, *Leap-Frog* e *Beeman* [80]. Todos os algoritmos assumem uma expansão em série de potências da coordenada da posição em torno do tempo t . Neste trabalho, foi utilizado o algoritmo de *Verlet* [81] nas simulações por CPMD, pois este algoritmo garante bons resultados em um curto espaço de tempo computacional [82]. O algoritmo de *Verlet* foi inicialmente desenvolvido em 1967. Este método é baseado nas posições do instante de tempo presente, $\mathbf{r}(t)$, aceleração $\mathbf{a}(t)$ e posições num tempo anterior, $\mathbf{r}(t-\Delta t)$ [83]. A expansão em série de Taylor para a coordenada $\mathbf{r}(t)$ é dada pelas Equações (57) e (58):

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (57)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots \quad (58)$$

somando as Equações (57) e (58) e truncando a expansão no termo de segunda ordem obtém-se a seguinte Equação (59):

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{a}(t). \quad (59)$$

Em todas as Equações (57), (58) e (59), Δt refere-se ao tempo de integração numérica, que deverá ser inferior ao tempo de relaxação molecular ($10^{-16} - 10^{-13}$ segundos) [80]. A Equação (59) apresenta uma curiosidade importante: pode-se obter as trajetórias tranquilamente sem precisar calcular as velocidades para cada partícula [84]. No entanto para o cálculo da energia cinética e, portanto para a energia total, devemos ter em mãos as velocidades; estas podem ser obtidas pela seguinte expressão:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (60)$$

O algoritmo de *Verlet* é um método amplamente testado e bem confiável. Trata-se de um algoritmo rápido e estável em trajetórias longas, com erros desprezíveis até certo ponto. Na década de 80, Swope *et al.* [85] propuseram um algoritmo baseado na modificação do algoritmo de *Verlet* onde a posição, a velocidade e a aceleração são calculadas no mesmo tempo t , vistos nas Equações (61) e (62), que ficou conhecido com algoritmo *Velocity Verlet*:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}(t), \quad (61)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)]. \quad (62)$$

2.5 – As Forças na Dinâmica Molecular *Ab Initio*

A partir das forças que agem sobre os núcleos, lança-se mão de um método para movimentar os núcleos na direção de tornar mínimas estas forças dentro do critério de precisão admitido para a convergência dentro da CPMD. Para encontrarmos estas forças temos de usar o famoso teorema de Hellmann-Feynman [86] que iremos tratar agora. Considere um hamiltoniano que depende de um dado parâmetro λ , por exemplo, que especifique as posições nucleares (como ocorre na aproximação de Born-Oppenheimer) $\hat{H} = \hat{H}(\lambda)$ [87]. Este parâmetro λ pode ser uma das coordenadas como, por exemplo, a posição de um dos núcleos. Claro que, desta maneira a função de onda e os autovalores do hamiltoniano $\hat{H}(\lambda)$ também dependem de λ . A ES pode ser escrita como

$$\hat{H}(\lambda)\psi(\lambda) = E(\lambda)\psi(\lambda), \quad (63)$$

onde a dependência com λ está explícita e temos que $\int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} = 1$. Assim, pelo princípio variacional teremos:

$$E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle, \quad (64)$$

então,

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle. \quad (65)$$

Como \hat{H} é um operador hermitiano, temos que

$$\left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle, \quad (66)$$

com base na Equação (63) podemos reescrever (65) da seguinte forma

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi \right\rangle + E(\lambda) \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (67)$$

os dois últimos termos somados dão zero pois são equivalentes a

$$E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle = 0. \quad (68)$$

logo, a força [87] será dada por

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle. \quad (69)$$

Na demonstração acima é assumido que $\psi(\lambda)$ é autofunção de \hat{H} . Na prática, as funções de estado são soluções aproximadas e a ES não é satisfeita. No entanto, o teorema de Hellmann-Feynman é satisfeito para algumas funções de estado aproximadas [88]. Na Equação (69) omitiu-se o termo destinado à derivada do conjunto de funções de base relacionadas às posições iônicas. Esta contribuição das forças sobre os íons é conhecida como *forças de Pulay* (ou *correção de Pulay*) [89]. Esta correção normalmente é usada no caso de orbitais localizados. Se a base utilizada for de ondas planas, esta correção não será necessária, pois a derivada de cada estado em relação à posição do íon é nula, logo as forças de Pulay serão nulas [90].

2.6 – A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

De todos os recentes métodos para o cálculo das propriedades de sistemas moleculares complexos, um em especial vem se destacando: a simulação pela dinâmica molecular por primeiros princípios proposta por Roberto Car e Michelle Parrinello em 1985 [91]. O trabalho destes dois pesquisadores (juntamente com estudos subsequentes) levou a uma revolução nas capacidades teóricas para se tratar sistemas com um número elevado de átomos, como moléculas complexas. Três avanços decorrentes dos recentes estudos em teoria quântica criaram novas abordagens para se investigar a estrutura eletrônica da matéria [92]:

- métodos de otimização (como alternativa às equações variacionais);

- equações do movimento (como alternativa ao processo de diagonalização matricial);
- as Transformadas Rápidas de Fourier – FFT (em sugestão as operações com matrizes).

A metodologia criada por Car-Parrinello combina essas características em um algoritmo unificado e auto-consistente. Esta metodologia aplicada ao estudo do comportamento de moléculas em sólidos ou em líquidos é conhecida como Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. A CPMD preenche radicalmente as lacunas deixadas pelas simulações feitas por MD clássica, pois consegue ser preditiva ao mesmo tempo que descreve com precisão sistemas que revelam importantes resultados para as áreas das ciências exatas e biológicas. Como regra geral, uma descrição por primeiros princípios se faz necessária quando a química do sistema desempenha um importante papel, por exemplo, quando há formação e quebra de ligações químicas, quando se tem alteração de meios líquidos, quando a coordenação é variável etc. Se esses forem os casos, então fica evidente que uma simulação por primeiros princípios se faz necessária em detrimento a uma simulação por MD clássica [93].

O ponto essencial do método de Car-Parrinello reside no fato de a energia total do sistema de interação entre íons e elétrons estar em função tanto das variáveis clássicas dos íons, \mathbf{R}_I , quanto das variáveis quânticas, ψ_i , dos elétrons. Em vez de consideramos o movimento dos núcleos e a solução das equações para os elétrons fixando \mathbf{R}_I como problemas separados, a abordagem proposta por Car-Parrinello trata estes dois problemas unificando-os em um único algoritmo composto por um sistema formado por dois subsistemas (o iônico e o eletrônico) [93]. Partindo da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos fazer a minimização da energia para os elétrons e resolver as equações de movimento para os núcleos de forma simultânea. Isto aplica-se à relaxação dos núcleos afim de se encontrar estruturas estáveis bem

como fazer a simulação de sólidos e líquidos usando métodos de MD. Com as contribuições deixadas pela teoria de Car-Parrinello, os cálculos para estrutura eletrônica do estado fundamental e simulações em MD de líquidos (e outros sistemas) foram unificados em um algoritmo robusto.

2.6.1 – A Lagrangiana de Car-Parrinello e as Equações de Movimento

Na metodologia de Car-Parrinello, a energia total de KS está em função das posições dos núcleos. Quando usamos a DFT dentro da teoria de Car-Parrinello para a obtenção das posições de átomos ao longo do tempo estamos fazendo um processo iterativo conhecido como Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Isto é feito pela adição de uma energia cinética para os estados eletrônicos, que leva a uma lagrangiana fictícia para tratar ambos os elétrons e núcleos [92]:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = & \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (2\mu) \int d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\psi_i, \mathbf{R}_I] + \\ & + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left[\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right], \end{aligned} \quad (70)$$

onde μ é a massa fictícia dos elétrons, M é a massa dos núcleos, Λ é o multiplicador de Lagrange, E é a energia de Kohn-Sham e δ é o vínculo que garante a ortonormalidade dos orbitais. Nesta lagrangiana, estão inseridas: a parte clássica (segundo termo) para as posições iônicas, \mathbf{R}_I , e a parte quântica para as posições eletrônicas expressadas para os orbitais de KS, $\psi_i(\mathbf{r})$ [92]. Como resultado, as equações de movimento de Euler-Lagrange para a Equação (70) são:

$$\begin{aligned}
\mu\ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\partial E}{\partial \psi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) \\
&= -\hat{H} \psi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t)
\end{aligned} \tag{71}$$

$$\mathbf{M}_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \tag{72}$$

As Equações (71) e (72), são exatamente as equações de Newton para a aceleração em termos das forças, sujeitas a uma restrição de ortonormalidade para o caso dos elétrons. As massas dos íons são as massas reais dos núcleos, já as “massas” dos elétrons são escolhidas para que os cálculos preservem a adiabaticidade do sistema [94]. Assim as Equações (71) e (72), podem ser facilmente resolvidas com o algoritmo de *Verlet*. A vantagem deste algoritmo fica evidente nas simulações por MD, pois os erros não se acumulam e a energia é conservada nas simulações em todo o tempo do cálculo. A ortonormalidade dos orbitais é garantida pelos vínculos holonômicos [94], para que isso seja alcançado temos de resolver a Equação (71) para Λ_{ik} em cada passo de tempo onde os orbitais ψ_i sejam exatamente ortonormais usando um método iterativo como o de Davidson, Per-Olov Löwdin etc.

As equações de movimento integradas [92] para um tempo $t^n = n\delta t$ (onde n representa o número de passos), são portanto

$$\psi_i^{n+1}(\mathbf{r}) = 2\psi_i^n(\mathbf{r}) - \psi_i^{n-1}(\mathbf{r}) - \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \left[\hat{H} \psi_i^n(\mathbf{r}, t) - \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k^n(\mathbf{r}, t) \right] \tag{73}$$

$$\mathbf{R}_I^{n+1} = 2\mathbf{R}_I^n - \mathbf{R}_I^{n-1} + \frac{(\Delta t)^2}{M_I} \mathbf{F}_I \tag{74}$$

2.6.2 – A Solução Estacionária

O significado das equações de movimento de Car-Parrinello pode ser mais bem explicado se considerarmos uma solução estacionária para estas equações, que é equivalente ao método de equações variacionais de KS. Para o estado estacionário, todas as derivadas temporais se anulam na Equação (71) restando

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}, t) = \sum_k \Lambda_{ik}\psi_k(\mathbf{r}, t), \quad (75)$$

que é uma solução usual, com Λ_{ik} sendo a matriz dos multiplicadores de Lagrange [92]. Sabe-se da Equação (75) que Λ é a transposta de H , ou seja, $\Lambda_{ik} = \hat{H}_{ki}$, onde \hat{H} é o hamiltoniano de KS.

Se diagonalizarmos Λ teremos os autovalores para as equações de KS, e essas soluções serão auto-consistentes se tivermos minimizado a energia total de KS. Assim a solução é estacionária se, e somente se, a energia de KS estiver em um ponto crítico (ou um ponto de sela) [94]. A minimização da energia (otimização da geometria molecular) de um determinado sistema é um processo iterativo que visa encontrar um conjunto de coordenadas associadas ao estado de menor energia potencial do sistema em estudo; consistindo em percorrer a superfície de potencial na direção em que a energia decresce de maneira que o sistema seja levado a um mínimo de energia local próximo.

Existem alguns métodos que podem ser utilizados para se conseguir a minimização do funcional da energia de KS, dentre eles podemos citar os algoritmos *Steepest Descent* (SD) [95] e *Conjugate Gradient* (CG) [96]. O método SD foi proposto por Cauchy em 1847, sendo um dos procedimentos mais usados para a diferenciação de uma função de varias variáveis. Dado um

ponto x , o algoritmo SD realiza uma pesquisa linear ao longo da direção $-\nabla f(x)/\|\nabla f(x)\|$ ou, equivalentemente, ao longo da direção $-\nabla f(x)$. O método SD normalmente funciona muito bem durante as fases iniciais do processo de otimização, dependendo do ponto de inicialização. No entanto, quando um ponto estacionário é encontrado, o método geralmente se comporta mal, tomando passos pequenos e quase ortogonais. Este fenômeno é mostrado na Figura 4, em que ocorre em ziguezague ao longo do vale mostrado pelas linhas tracejadas [97].

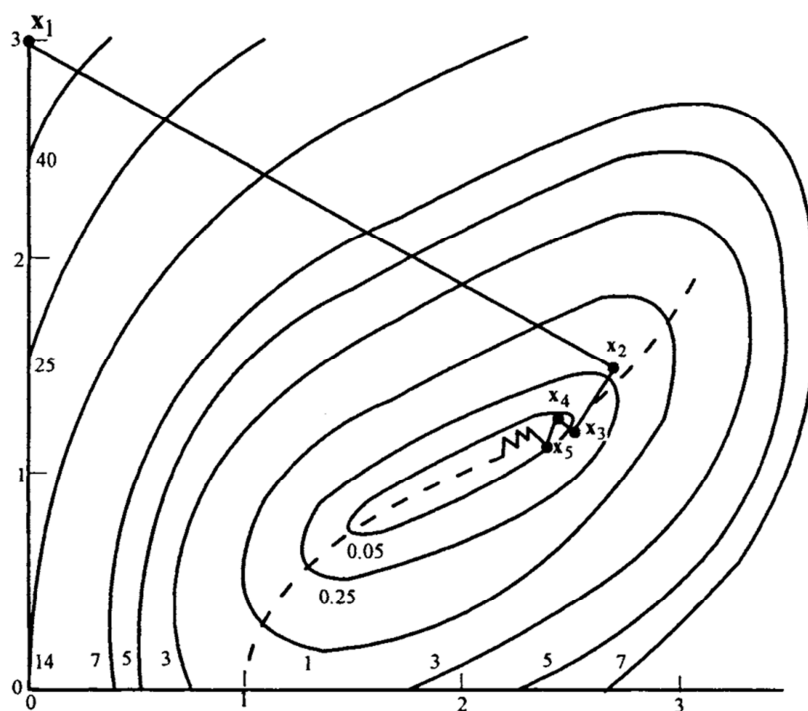


Figura 4 - Representação gráfica do método SD, onde podemos visualizar a busca em “ziguezague”. Adaptado de [97]

Para contornarmos esse problema visualizado no método SD, a parte final da minimização pode ser feita com um método mais suave como o CG ou o *Damped Dynamics* (DD) [98]. Depois da minimização da energia, a função de onda é propagada ao longo do tempo t , para obterem-se as posições atômicas durante toda a simulação. Estes são pontos bastante relevantes no algoritmo de Car-Parrinello se comparado com outros métodos de simulação,

pois o tempo de cálculo torna-se menor, assim como o custo computacional. Na Figura 5 temos uma representação simplificada do método da CPMD.

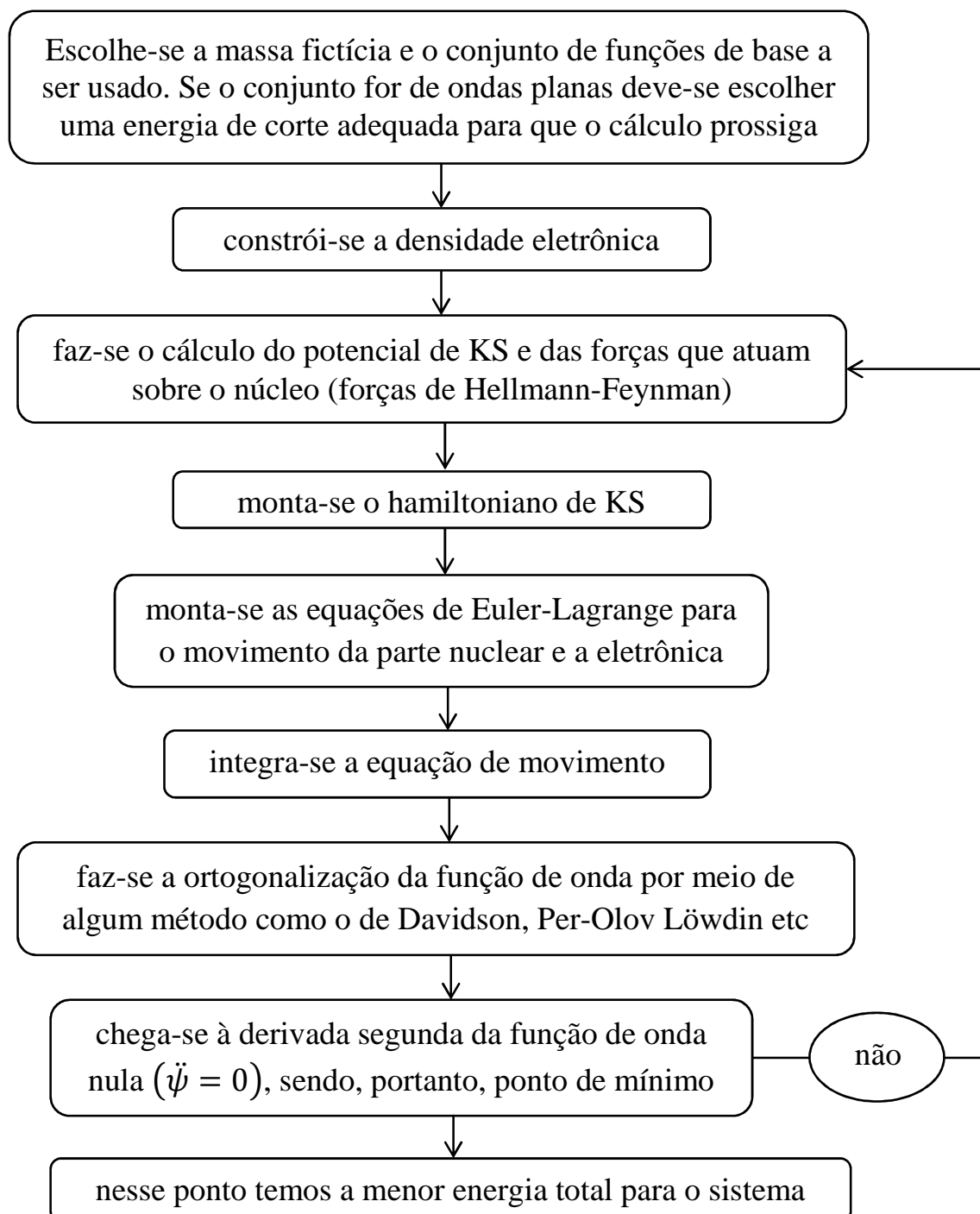


Figura 5 - Representação do método de Car-Parrinello onde é usado o esquema auto-consistente de Kohn-Sham. Adaptado de [93]

Após a minimização da energia de KS pelo uso dos algoritmos de minimização (SD, CG ou DD), deve-se agora garantir que o sistema em estudo permaneça no estado fundamental. Isto é satisfeito devido à importante característica que o método de Car-Parrinello possui de conseguir acoplar o movimento de núcleos e elétrons, podendo assim incluir a dinâmica real dos núcleos (subsistema iônico) e a energia cinética fictícia do subsistema eletrônico; fazendo com que elétrons e íons se movimentem eficientemente no estado fundamental do átomo e, ao mesmo tempo, garantindo que a energia total do sistema não se afaste da superfície de Born-Oppenheimer [99].

Capítulo 3 – Propriedades Estruturais e Dinâmicas

3.1 – A Função de Distribuição Radial de Pares

Em uma simulação por MD, podemos obter diversas informações sobre o arranjo estrutural do sistema estudado. Isso pode ser feito através de uma função específica: a função de distribuição radial de pares (do inglês *Radial Distribution Function* – RDF), $g(r)$, que permite interpretações relativas à estrutura do sistema simulado, tais como o número de camadas de solvatação ao redor de uma molécula e a existência de interações intermoleculares. De uma forma geral, pode-se dizer que ela relaciona números de átomos com distância a um átomo de referência [100]. A RDF entre os pares de átomos i e j , é dada por

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j} \quad (76)$$

onde r é a distância entre os pares, $N_{ij}(r, r + \Delta r)$ é o número médio de todas as configurações consideradas de átomos da espécie j encontrados em uma casca esférica de raio interno r e raio externo $r + \Delta r$, centrada no átomo i , sendo que $4\pi r^2 \Delta r$ corresponde ao volume da casca esférica; e ρ_j é a densidade numérica da espécie j na simulação [80].

A função de distribuição radial de pares é, portanto, a razão entre a probabilidade de se encontrar um átomo da espécie j a certa distância radial do átomo i e a probabilidade de se encontrar esse par de átomos em um sistema

aleatoriamente distribuído com densidade similar [101]. A Figura 6 representa esquematicamente um gráfico de uma função $g(r)$.

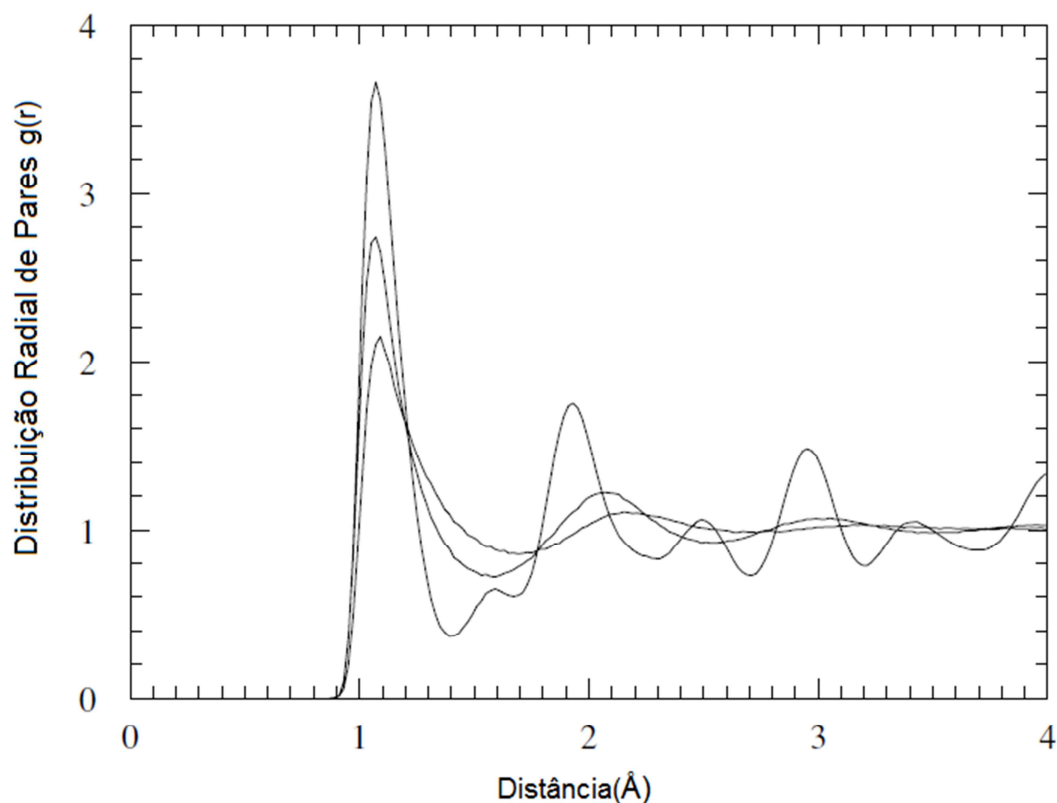


Figura 4 - Representação esquemática bidimensional da distribuição radial de pares para um sistema hipotético. Adaptado de [102]

No centro do sistema, localiza-se o átomo de referência, seguido de duas camadas circulares. A primeira camada circular é composta por um número específico de átomos, representando, portanto, um pico correspondente no gráfico. A segunda camada é composta por outro número de átomos (maior que o primeiro), mas como sua área é maior do que a primeira, o pico é mais suave [102]. Nota-se que $g(r)$ é zero até o início da primeira camada, pois não existem átomos entre ela e o átomo de referência. À medida que a distância aumenta, a função se aproxima de 1, pois a probabilidade de se encontrar um átomo no sistema estudado passa à estar bem próxima da probabilidade de se encontrar um átomo em um sistema aleatoriamente distribuído [103].

3.2 – O Coeficiente de Difusão

O Movimento Browniano (em homenagem ao seu descobridor em 1827 - o botânico Robert Brown) é o deslocamento aleatório que as partículas inseridas em certo fluido estão sujeitas e que advêm do movimento térmico do sistema [104]; já que a força aleatória que move essas partículas é devida à colisão com as partículas do fluido circundante. As colisões sucessivas com as partículas do meio, mesmo que no equilíbrio termodinâmico, mantêm a agitação térmica do sistema e produzem certa resistência ao movimento, quando este é exercido por uma força externa [105]. A difusão molecular é um exemplo de fenômeno de transporte de matéria onde o soluto é transportado devido aos movimentos das moléculas do fluido. Estes movimentos fazem com que, do ponto de vista macroscópico, o soluto passe das zonas mais elevadas de concentração para zonas de baixa concentração como mostra a Figura 7.

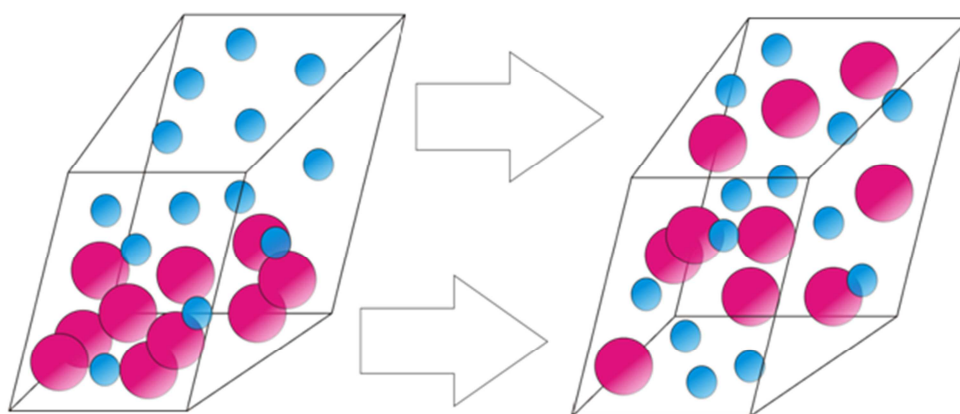


Figura 5 - Na difusão as moléculas do soluto (em rosa) se movimentam de um local mais concentrado para um local menos concentrado, como indicam as setas

A teoria de Einstein do movimento browniano é baseada na semelhança entre o comportamento de soluções e suspensões diluídas, na relação entre o

coeficiente de difusão e a viscosidade e em uma dedução probabilística da equação da difusão. Nesse raciocínio probabilístico de Einstein percebe-se a conexão com o problema do “passeio aleatório” de uma partícula em uma dimensão [106]. Vamos considerar uma partícula que se desloca ao longo do eixo x , em intervalos de tempo iguais, dando “passos” de comprimento aleatório. O j -ésimo “passo” tem comprimento Δ_j , ocorrendo com probabilidade $p\Delta_j d\Delta_j$, com uma distribuição $p\Delta_j$ simétrica e normalizada pelas duas Equações (77) e (78) respectivamente:

$$p(\Delta) = p(-\Delta) \quad (77)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(\Delta) d\Delta = 1 \quad (78)$$

vamos considerar que o deslocamento entre Δ e $\Delta + d\Delta$ num intervalo de tempo θ , no instante de tempo $t = N\theta$ (isto é, depois de N passos), a partícula deve estar na posição

$$x = \sum_{j=1}^N \Delta_j. \quad (79)$$

Como os passos são independentes, é fácil mostrar que

$$\langle x \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \Delta_j \rangle = 0 \quad (80)$$

e

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \Delta_j^2 \rangle + \sum_{j \neq k=1}^N \langle \Delta_j \rangle \langle \Delta_k \rangle = N \langle \Delta^2 \rangle = t \frac{1}{\theta} \langle \Delta^2 \rangle, \quad (81)$$

segundo a formulação de Einstein o coeficiente de difusão [106] é dado por

$$D = \frac{1}{2\theta} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta \quad (82)$$

portanto, o desvio quadrático médio dos deslocamentos,

$$\langle \Delta^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta = 2D \theta, \quad (83)$$

é proporcional ao coeficiente de difusão, comportando-se linearmente com o tempo [107]. Combinando os resultados das Equações (81) e (82) chegamos à equação de Einstein para o movimento browniano:

$$\langle x^2 \rangle = 2D\theta. \quad (84)$$

Pode-se mostrar que no limite de tempos muito grandes $N \rightarrow \infty$, de acordo com o Teorema do Limite Central, a distribuição de percursos da partícula tende a uma função gaussiana, como foi encontrado por Einstein [106]. Com as contribuições de Green-Kubo [108], o coeficiente de difusão é calculado (na prática) pela seguinte equação:

$$6tD = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle. \quad (85)$$

A Equação (85) contém o auto-termo do deslocamento de cada partícula i do sistema num dado tempo t [109]. Os *brackets* denotam a média no *ensemble*, que na MD significa uma média sobre todas as partículas i e origens no tempo. Na Figura 8, podemos notar o comportamento linear do deslocamento médio quadrático em relação ao tempo para um dado fluido e sua variação quando há o aumento da temperatura. À baixas temperaturas o coeficiente angular é pequeno e podemos esperar então um valor baixo para o coeficiente de difusão, isso se inverte quando aquecemos a amostra. Para o caso da elevação da temperatura o gráfico da Figura 8 revela ao aumento da inclinação da reta correspondente ao deslocamento médio quadrático.

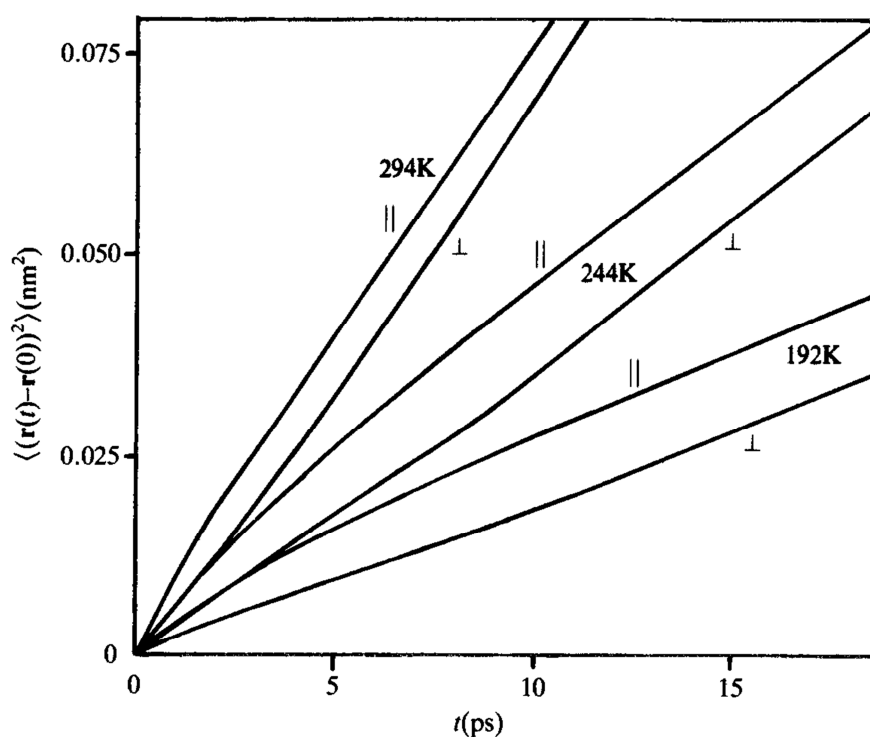


Figura 6 - Coeficientes de difusão calculados em diferentes temperaturas, para duas espécies representadas pelos símbolos || e ⊥. Adaptado de [105]

Capítulo 4 – Detalhes Computacionais

A simulação por dinâmica molecular de líquidos envolve, normalmente, a fase de equilíbrio (relaxação) do sistema e a fase do cálculo das propriedades estruturais e dinâmicas. Ao longo da simulação, as moléculas são movimentadas até que a variação de energia em torno de um valor médio seja mínima. O processo de coleta de dados inicia-se a partir da relaxação total do sistema em estudo. Em um processo geral de solvatação, a energia do sistema é dada pela soma das contribuições das interações entre as moléculas do soluto, entre o solvente e o soluto e entre as moléculas do solvente. Geralmente, quando se deseja realizar estudos sobre moléculas por simulação computacional, é necessário que a geometria molecular seja determinada. Este estudo torna-se ainda mais relevante quando o meio onde estas moléculas se encontram interfere diretamente na geometria (modificando ângulos e ligações) e nas propriedades eletrônicas das moléculas alvo da simulação. Para isso um procedimento eficiente e preciso deve ser determinado e seguido. No caso deste trabalho foram feitos cálculos estáticos para os íons e sais estudados e cálculos de dinâmica molecular para os mesmos íons e sais solvatados.

A literatura não fornece nenhum resultado confiável sobre a coordenação dos ânions perclorato e borohidreto com o cátion sódio a eles ligados. Para contornarmos esse problema, foram realizadas duas simulações por meio da CPMD. Foram construídas duas caixas cúbicas, onde, na primeira fez-se a simulação do perclorato de sódio e na segunda a simulação do borohidreto de sódio, sem a presença de nenhum solvente em cada uma das caixas. O átomo de sódio (em cada caixa) foi colocado bem distante de cada ânion, garantindo, assim, que a coordenação ocorresse sem nenhum tipo de preferência prévia por algum ponto de coordenação próximo à superfície de cada ânion. Para cada caixa (célula) a simulação teve um tempo total de 10 ps,

usando o *ensemble* microcanônico (NVE) e o pseudopotencial *Ultrasoft* de Vanderbilt [110]. Foram feitas pequenas simulações de cerca de 2 ps para escolher a melhor energia de corte e massa fictícia. Após essa etapa de validação, chegou-se a conclusão que a massa fictícia de 400 u.a. garantia de forma eficiente a manutenção da separação entre as energias dos dois subsistemas. A energia de corte foi fixada em 25 Ry, após os testes de validação. Para as duas simulações foi usado o funcional de troca e correlação PBE que, assim como o funcional BLYP [111], é um funcional bastante usado em cálculos de dinâmica molecular e apresenta também resultados confiáveis.

A fim de elucidar a estrutura de hidratação de cada íon alvo de estudo e seus sais de sódio, foram construídas quatro caixas (sistemas). Para a simulação destes sistemas considerou-se apenas uma molécula de soluto em cada célula, as interações soluto-soluto foram então desprezadas, pois o sistema é considerado infinitamente diluído de modo que essas interações não ocorram. Estudou-se, usando a CPMD, a hidratação do ânion perclorato, do ânion borohidreto, do perclorato de sódio e do borohidreto de sódio, representando os sistemas (caixas) 1, 2, 3 e 4, respectivamente (ver Tabela 1). Para a construção de cada caixa foi usado o software *Hyperchem 8.06* [112] onde também foi realizada uma pré-otimização das geometrias das moléculas de cada sistema utilizando o método clássico OPLS com condições periódicas de contorno. A densidade de cada sistema foi fixada em $0,997 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, que corresponde à densidade da água medida experimentalmente a 298 K [113]. As simulações dos 4 sistemas foram realizadas no *ensemble* canônico (NVT), com a temperatura sendo controlada em 298 K com a ajuda do termostato de Nosé-Hoover [114] e um tempo de relaxação de 2 ps. Novamente o funcional de troca e correlação usado foi o PBE. Os detalhes de cada caixa construída (sistema) estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 - Construção das caixas para os 4 sistemas hidratados simulados

	Soluto	Tamanho da caixa (Å)	Número de átomos	Número de moléculas de solvente
Sistema 1	ClO_4^-	12,58	188	61
Sistema 2	BH_4^-	12,28	188	61
Sistema 3	NaClO_4	14,01	261	85
Sistema 4	NaBH_4	13,77	261	85

Para a simulação em CPMD foi utilizado o programa *Quantum Espresso* 4.3.1 [115] e para a visualização do andamento das dinâmicas e coleta das propriedades estruturais foi usado o software *VMD 1.9* [116]. Em cada sistema estudado foram avaliadas as Funções de Distribuição Radial (RDFs), as Distribuições do Número de Coordenação (CNDs), a variação temporal dos ângulos e ligações presentes em cada íon (e sais solvatados) e entre os íons e as esferas de hidratação. Baseando-se na Equação (85), foi possível encontrar o coeficiente de difusão de cada íon em solução a partir do coeficiente angular (dividido por 6) da reta de regressão linear obtida a partir da curva de variação temporal do Deslocamento Médio Quadrático (MSD), tomando-se uma amostra aleatória de 2,3 ps. A fim de tornar fácil a compreensão de alguns dos dados obtidos, avaliou-se a frequência percentual dos números de coordenação dos sistemas simulados. Ao final das simulações foram feitos gráficos baseados nas Funções de Autocorrelação da Velocidade (VACFs) para os espectros vibracionais, em solução aquosa, dos sais NaClO_4 e NaBH_4 .

Para todas as simulações, as equações de movimento foram integradas com a utilização do algoritmo de *Verlet*, o tamanho do passo foi fixado em 0,12 fs e a minimização da energia foi realizada com a ajuda dos algoritmos de minimização *Steepest Descent* e *Damped Dynamics*. Para os 4 sistemas hidratados estudados o tempo total de simulação contado a partir da minimização da energia, otimização das geometrias e estabilização da temperatura foi de 40,0 ps. Obteve-se a variação temporal do número de

ligações de hidrogênio formadas e desfeitas entre os ânions e as moléculas na primeira esfera de hidratação.

O tempo no qual as moléculas de água se ligam ao soluto por meio da coordenação é chamado de Tempo Médio de Residência (MRT), denotado pela letra τ . No entanto, essa interpretação torna-se completa somente quando a escolha da escala de tempo adequada é tomada. Essa escala deve de alguma forma estar relacionada ao tempo de residência das moléculas que fazem parte da coordenação na primeira esfera de hidratação do íon do soluto. Para obtermos uma definição precisa para o tempo de residência vamos introduzir uma função $P_j(t, t_n; t^*)$ [117]. Esta é uma propriedade da molécula de água j , e é igual a 0 ou 1. Ele assume o valor 1 se j está dentro da primeira esfera de hidratação do íon em ambos os intervalos de tempo t_n e $t + t_n$, e que, entretanto, não deixa a camada de hidratação por um longo período de tempo contínuo t^* . Para as demais circunstâncias toma-se o valor 0. Podemos agora definir uma quantidade média $n_{ion}(t)$, característica do íon, pela expressão

$$n_{ion}(t) = \frac{1}{N_t} \sum_{n=1}^{N_t} \sum_j P_t(n, t; t^*). \quad (86)$$

Segue-se imediatamente desta definição que $n_{ion}(0) \equiv n_{ion}$ é o número de coordenação para o íon em solução, considerando que $n_{ion}(t)$ mede o número de moléculas que se encontram inicialmente no interior da camada de hidratação após um tempo t ter decorrido. O parâmetro t^* é introduzido para se levar em conta as moléculas que deixam a primeira esfera apenas temporariamente e retornam, através do uso deste parâmetro evita-se a necessidade de qualquer contabilização trabalhosa. Esse parâmetro é definido como o tempo médio de um processo “real” de troca pelo período mínimo de deslocamento do ligante de coordenação da camada de solvatação para seu

exterior [117]. Para ser considerada “real” a troca, o ligante deverá atravessar a fronteira da esfera de solvatação por um período $\geq t^*$, fazendo-se assim a eliminação de flutuações de curto passo de tempo [118]. O parâmetro de tempo t^* para as moléculas no interior da camada de hidratação fica bem definido a partir do deslocamento de água da esfera de coordenação original para o seio da solução. Este processo demora 0,5 ps e corresponde ao tempo de vida médio de uma ligação de hidrogênio no solvente [113].

O método direto descrito por Impey *et al.* [117] e discutido até aqui para o cálculo do MRT, varre toda a trajetória buscando ligantes que estão deixando ou entrando na esfera de solvatação. Quando um ligante atravessa a fronteira da camada, seu caminho é seguido e se a nova posição dentro/fora da esfera dura mais que t^* , o evento é contabilizado como um processo de troca “real”. Tendo como base esse processo de troca calculou-se o tempo de residência das moléculas de água em relação a cada íon presente em solução.

Capítulo 5 – Cálculo das Propriedades Estruturais e Dinâmicas

5.1 - Tipos de Coordenação para os Sais NaClO_4 e NaBH_4

Como dito, anteriormente, a literatura não descreve de forma eficaz como se dá a ligação entre o cátion Na^+ e as moléculas de borohidreto e perclorato na formação de seus sais. Por isso, fez-se uma simulação usando a CPMD para cada um dos sais isolados sem nenhum solvente na caixa. A simulação através da CPMD mostra que o perclorato coordena-se ao sódio na forma bidentada, enquanto que o borohidreto coordena-se ao sódio na forma tridentada como pode ser visto na Figura 9. Isto mostra que o perclorato possui baixa capacidade de coordenação enquanto que o borohidreto possui uma maior capacidade.

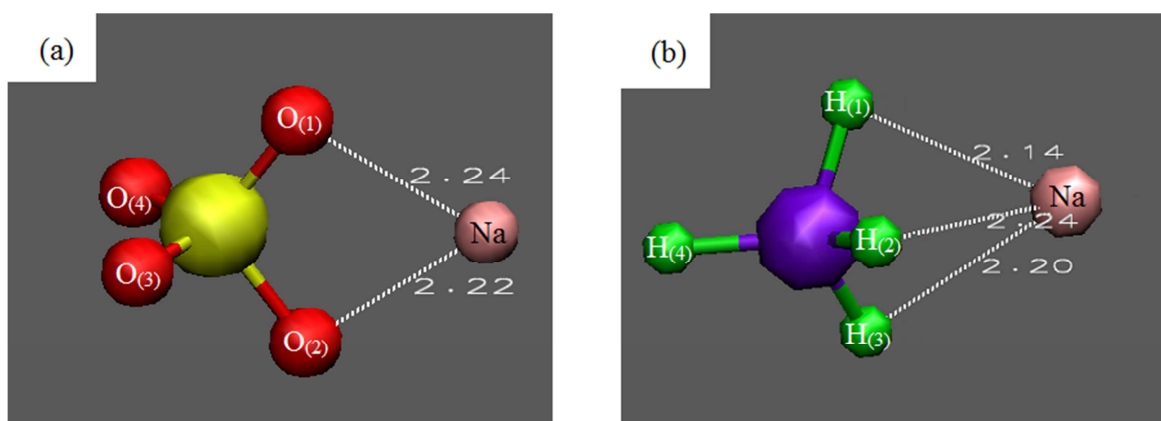


Figura 9 - Coordenação para os sais estudados no vácuo, (a) perclorato de sódio e (b) borohidreto de sódio. A numeração (índices) dos átomos em sentido horário será usada posteriormente para a descrição de ligações e ângulos

A análise dos gráficos da Figura 10, obtidos a partir da simulação dos dois sais estudados isolados (sem solvente) mostra que há conservação da energia total dos sistemas nas duas simulações. Fato esse que evidencia que ao

longo de toda a simulação os sais não saíram do estado fundamental (superfície de Born-Oppenheimer), o que fica claro quando se analisam os gráficos feitos para a separação entre as energias cinéticas (do subsistema iônico e eletrônico) e que as simulações estão perfeitamente controladas dentro do *ensemble* microcanônico (NVE). Pode-se notar também que as energias cinéticas mantêm-se separadas ao longo de toda a dinâmica. O fato destas energias estarem bem próximas se deve ao número baixo de átomos em cada caixa de simulação. Ou seja, como todos os parâmetros calculados são médias, quantidades pequenas de átomos produzem variações grandes nas energias.

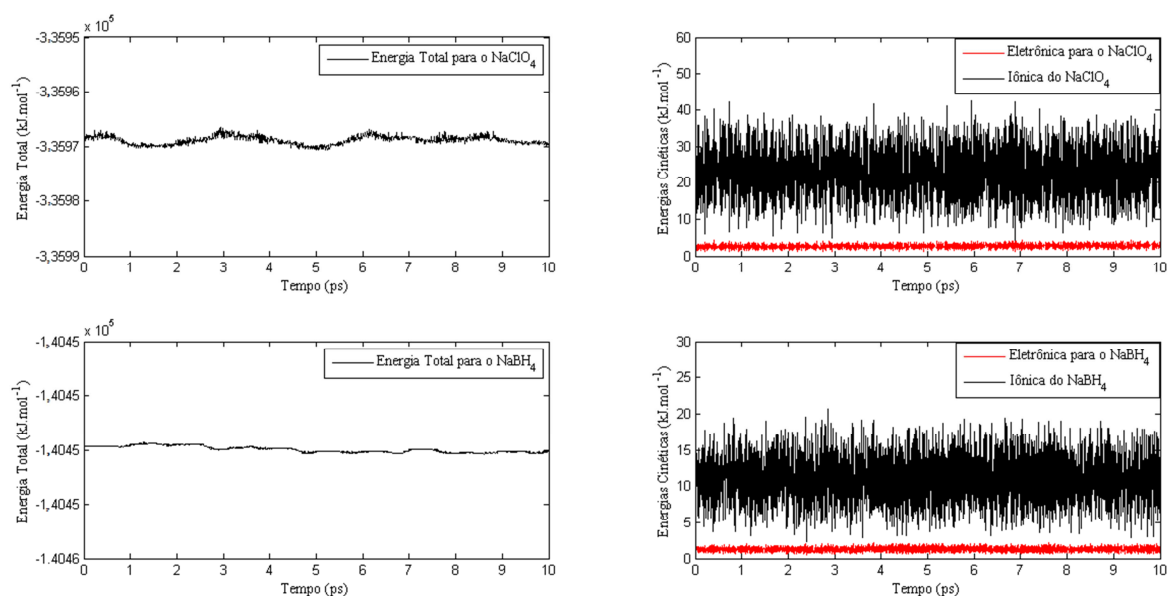


Figura 7 - Variação da energia total e cinética (eletrônica e iônica) para os sais NaClO_4 e NaBH_4 isolados da presença de solvente

Na Figura 10, a energia cinética eletrônica na caixa com NaClO_4 variou na faixa $3\text{--}45\text{ kJ mol}^{-1}$, e a energia cinética eletrônica para a caixa com NaBH_4 variou na faixa $3\text{--}23\text{ kJ mol}^{-1}$. Notamos com isso que a aproximação de Born-Oppenheimer está sendo satisfeita (o sistema está “caminhando” sobre a superfície de menor energia – o estado fundamental), pois os elétrons estão se movimentando em uma faixa de pequenos valores de energia cinética enquanto que os núcleos possuem faixas com valores bem maiores. A

simulação não estará mais dentro da superfície de Born-Oppenheimer a partir do momento que as energias dos subsistemas eletrônico e iônico não estiverem mais separadas (estiverem “se cruzando”).

A Tabela 2 contém as médias para as ligações entre os átomos dos sais e os ângulos médios ao longo de toda a simulação. As ligações O–Cl do perclorato de sódio possuem os maiores comprimento, $\sim 1,519$ Å, referentes aos átomos que se encontram diretamente ligados ao cátion sódio, enquanto que o par afastado possui o menor comprimento de ligação, $\sim 1,464$ Å, o que está em bom acordo com o resultado experimental de 1,43 Å [119].

Tabela 2 - Médias das distâncias e ângulos de ligação para as simulações dos sais isolados⁵

Média das distâncias			
NaClO ₄		NaBH ₄	
Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)
O ₍₁₎ –Na	2,3167±0,1657	H ₍₁₎ –Na	2,2580±0,1718
O ₍₂₎ –Na	2,3174±0,1676	H ₍₂₎ –Na	2,2699±0,209
Cl–Na	2,8863±0,1553	H ₍₃₎ –Na	2,2519±0,1647
O ₍₁₎ –Cl	1,5188±0,0463	B–Na	2,3489±0,0835
O ₍₂₎ –Cl	1,5189±0,0467	H ₍₁₎ –B	1,2504±0,0299
O ₍₃₎ –Cl	1,4639±0,0207	H ₍₂₎ –B	1,2508±0,0339
O ₍₄₎ –Cl	1,4643±0,0209	H ₍₃₎ –B	1,2508±0,0311
-	-	H ₍₄₎ –B	1,2178±0,0304
Média dos ângulos			
NaClO ₄		NaBH ₄	
Sítio	Ângulo (°)	Sítio	Ângulo (°)
Cl–O ₍₁₎ –Na	95,4532±5,3179	B–H ₍₁₎ –Na	78,3717±6,8386
Cl–O ₍₂₎ –Na	95,4164±5,2576	B–H ₍₂₎ –Na	77,8026±8,4414
O ₍₁₎ –Cl–O ₍₂₎	105,4834±3,2011	B–H ₍₃₎ –Na	78,6176±6,4452
O ₍₁₎ –Cl–O ₍₃₎	109,7737±3,3651	H ₍₁₎ –B–H ₍₂₎	108,9983±4,4187
O ₍₁₎ –Cl–O ₍₄₎	109,7681±3,3975	H ₍₁₎ –B–H ₍₃₎	109,1013±4,1265
O ₍₂₎ –Cl–O ₍₃₎	109,7748±3,3947	H ₍₁₎ –B–H ₍₄₎	109,7608±5,1464
O ₍₂₎ –Cl–O ₍₄₎	109,7679±3,3857	H ₍₂₎ –B–H ₍₃₎	109,021±4,5649
O ₍₃₎ –Cl–O ₍₄₎	111,8499±3,5934	H ₍₂₎ –B–H ₍₄₎	109,7732±4,7331
-	-	H ₍₃₎ –B–H ₍₄₎	109,7071±4,961

⁵ numeração vide Figura 9, página 60.

Os resultados obtidos para a ligação B–Na do borohidreto de sódio também estão de acordo com o obtido de 2,35 Å [120]. O par H–B possui a mínima distância calculada de $1,2178 \text{ Å} \pm 0,0304$ como pode ser visto na Tabela 2, os resultados experimentais para este par atômico indicam que esta distância é de cerca de 1,16 Å [121]. A pequena diferença entre essas distâncias deve-se às condições em que ocorreram no experimento, ou ao erro inerente às aproximações feitas pela teoria da CPMD. Os ângulos $\angle \text{O–Cl–O}$ e $\angle \text{H–B–H}$ estão na faixa de $109,7^\circ$, sendo que o esperado para a geometria tetraédrica é de aproximadamente $109,5^\circ$ [1], os pequenos desvios devem-se às deformações sofridas pelas moléculas dos solutos ao longo de toda a simulação.

5.2 – As Hidratações dos Íons ClO_4^- e BH_4^- e seus Sais de Sódio

5.2.1 – Etapas para a Geração das Caixas de Simulação

O sistema 1 (que é constituído pelo íon perclorato rodeado por 61 moléculas de água em uma caixa cúbica) e o sistema 2 (que possui também 61 moléculas de água além do íon borohidreto) estão representados na Figura 11. Estes dois sistemas (caixas) inicialmente possuíam moléculas desordenadas. Após 2 ps de simulação a temperatura dos sistemas estava completamente controlada pela inserção do termostato de Nosé-Hoover e começaram-se a definir algumas regiões que são de interesse para o estudo, como a primeira camada de hidratação para cada átomo terminal (sítio) dos solutos e para suas superfícies moleculares. A partir deste ponto, efetivamente, começou-se a coleta de dados para posterior análise e coleta das informações significativas para a caracterização da estrutura de solvatação e propriedades dinâmicas como o coeficiente de difusão.

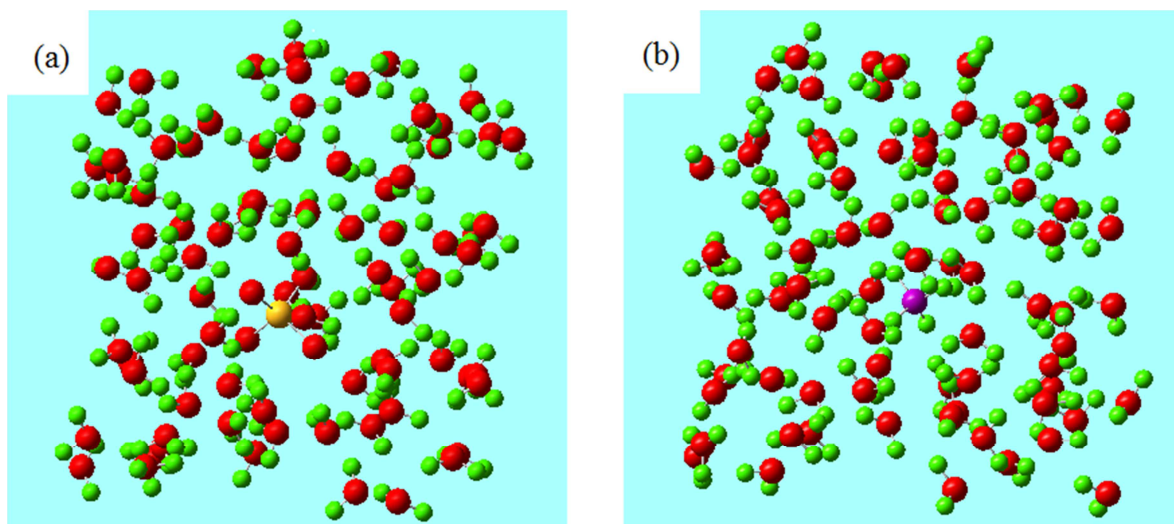


Figura 8 - (a) Perclorato hidratado e (b) borohidreto hidratado. O átomo amarelo corresponde ao cloro, o átomo azul corresponde ao boro, os átomos vermelhos são os oxigênios e os átomos verdes são os hidrogênios

De forma análoga ao que se foi feito para os sistemas 1 e 2, o sistema 3 (composto pelo NaClO_4 e 85 moléculas de água como solvente) e o sistema 4 (com NaBH_4 em meio a 85 moléculas de água na caixa) também foram submetidos às mesmas simulações prévias para garantir a estabilização da temperatura e a relaxação das geometrias das moléculas. As quatro caixas ficaram sujeitas às condições periódicas de contorno, a fim de se minimizarem os problemas relacionados com a descontinuidade do líquido (limites das caixas). Esta aproximação não é apropriada, pois não condiz com a realidade já que o meio líquido se caracteriza por sua composição caótica, logo, um sistema periódico não reproduz a realidade que acontece em um meio líquido como em todas as 4 caixas simuladas. Porém, para o escopo deste trabalho, a aproximação por condições periódicas de contorno não retira, ou omite, as propriedades estruturais que são alvo de estudo como a primeira camada de hidratação, o número de coordenação e o tempo médio de residência das moléculas de água ao redor dos íons. Se um dos objetos de estudo fosse a interação soluto-soluto provavelmente a aproximação por condições periódicas

de contorno não resultaria em dados confiáveis, pois grande parte da informação química das interações entre as moléculas de soluto no líquido seria perdida. De forma análoga aconteceria o mesmo para moléculas de solvente distantes umas das outras (que não fazem parte da mesma célula) e para moléculas de soluto e solvente em caixas diferentes. A Figura 12 mostra os sistemas 3 e 4, compostos pelo NaClO_4 hidratado e pelo NaBH_4 hidratado, respectivamente.

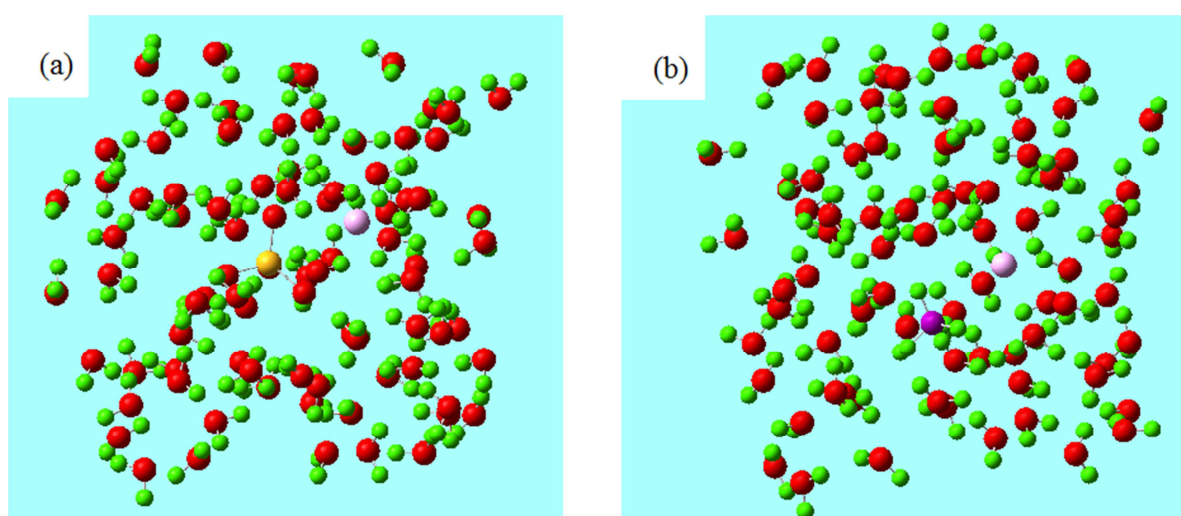


Figura 12 - (a) Perclorato de sódio hidratado e (b) borohidreto de sódio hidratado. O átomo rosa corresponde ao sódio, as cores dos demais átomos são as mesmas da Figura 11

A validação das simulações está representada na Figura 13, onde temos a variação da temperatura e das energias cinéticas para cada um dos sistemas 1 e 2 em função do tempo de MD. A energia cinética iônica do sistema 1 varia entre 563,1435 e 882,2468 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tendo sua média em 703,6919 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto que a energia cinética eletrônica desta caixa se encontra entre 53,4814 e 96,4609 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e possui média de 77,5602 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Isso mostra que os dois subsistemas (iônico e eletrônico) ficaram com suas energias cinéticas bem separadas ao longo de toda a simulação como é mostrado na Figura 13. A temperatura média do sistema desta caixa ficou em torno de 298 K, variando na faixa de 240,2 a 376,0 K. Com efeito, o termostato de Nosé-

Hoover manteve a temperatura variando em uma faixa controlada nos dois sistemas, pois o sistema 2 manteve a temperatura média de 298 K (com variação entre 244,2 e 370,2 K). A energia cinética eletrônica para este sistema manteve-se em $81,2136 \text{ kJ.mol}^{-1}$, variando entre os limites 56,8946 a $105,5714 \text{ kJ.mol}^{-1}$, já a energia cinética iônica para o sistema 2 ficou dentro da faixa $572,6 - 870,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, com valor médio em $703,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

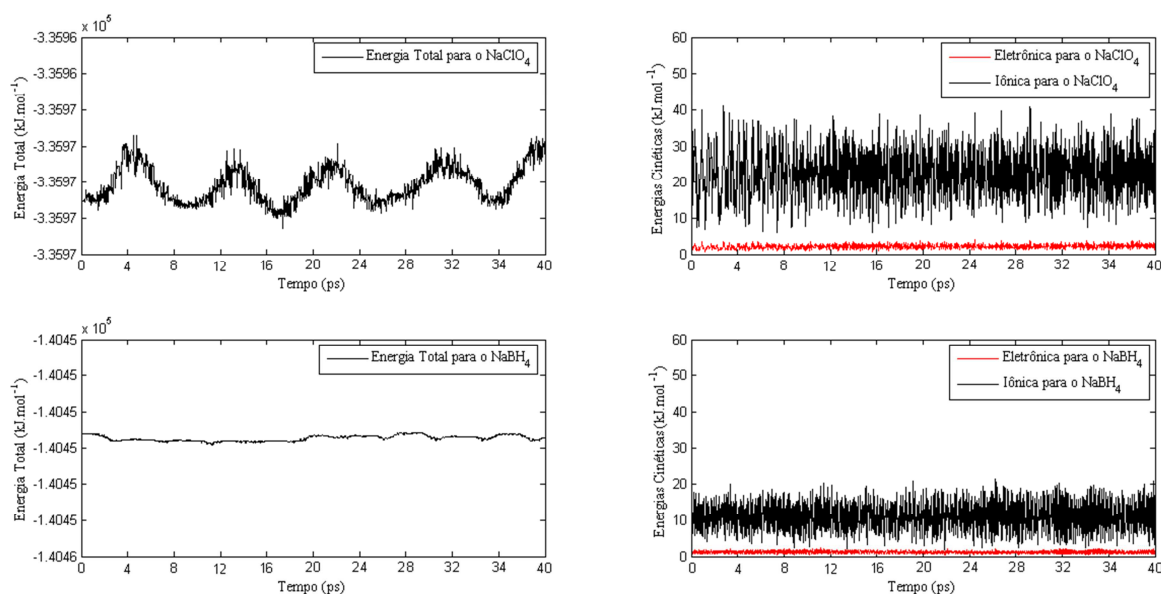


Figura 9 - Variação da temperatura e das energias cinéticas para os sistemas 1 e 2

A excelente separação das energias cinéticas obtida para os sistemas 1 e 2 mostra que a escolha da massa fictícia em 400 u. a. e do tamanho do passo em 0,12 fs foi feita de forma adequada para estas caixas simuladas. Os cálculos foram feitos com a escolha exata dos parâmetros que conservaram a adiabaticidade dos sistemas e a temperatura. Com isso podemos garantir, com toda segurança, que os sistemas 1 e 2 permaneceram todo o tempo da MD no *ensemble* canônico e que as aproximações alicerçadas no controle da adiabaticidade foram realizadas com êxito e de forma adequada às simulações.

As variações das energias cinéticas e da temperatura com o tempo de simulação para os sistemas 3 e 4 podem ser visualizadas na Figura 14. A

temperatura do sistema 3 teve variação entre 220,1-387,1 K e média em torno de 298,02 K, a energia cinética iônica média 976,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, variando de 716,6-1262,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A energia cinética eletrônica para este sistema variou na faixa de 57,9-137,34 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mantendo a média em 105,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

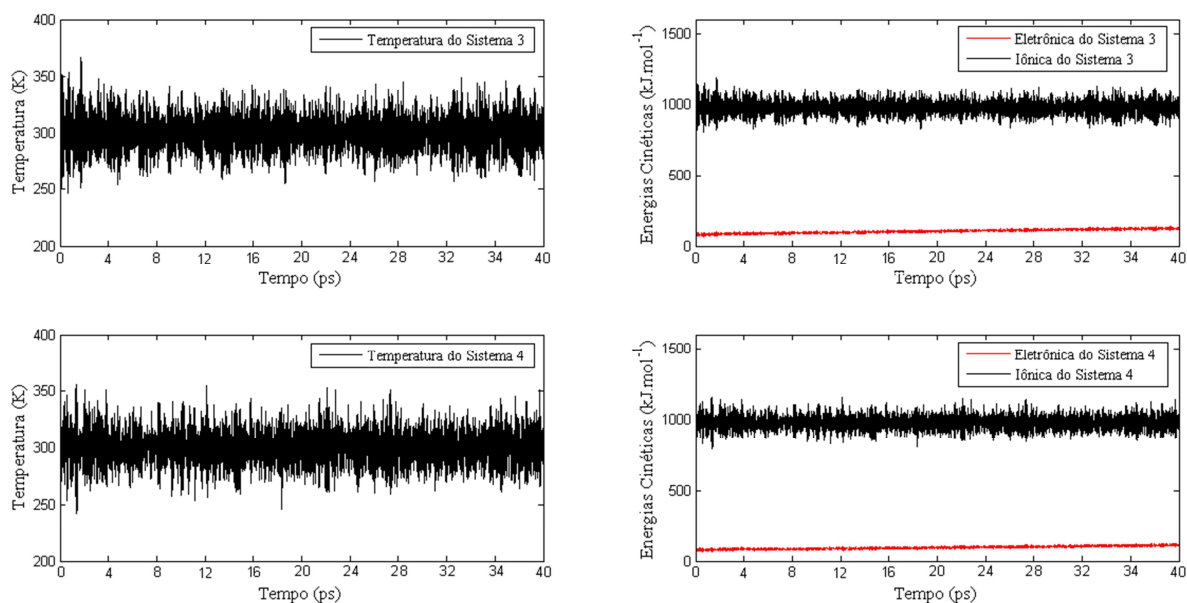


Figura 10 - Variação da temperatura e das energias cinéticas para os sistemas 3 e 4

De acordo com a Figura 14 a energia cinética eletrônica média para o sistema 4 é de 97,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ tendo seus limites definidos entre 64,6 - 126,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a temperatura dessa caixa variou de 242,8 - 355,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e manteve a média em 298 K a partir do controle efetivo feito pelo termostato de Nosé-Hoover. A energia cinética do subsistema iônico variou na faixa 790,3 - 1157,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ com média em torno de 976,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A separação entre as energias cinéticas para os sistemas 3 e 4 aponta que estas caixas foram simuladas sem que houvesse a perda da adiabaticidade, fazendo com que os elétrons permaneçam próximos ao estado fundamental (superfície de Born-Oppenheimer) com o uso da massa fictícia de 400 u.a. e o tamanho do passo em 0,12 ps (assim como foi visto nos sistemas 1 e 2).

Devido ao constante movimento de todos os átomos nas caixas durante todo o período de simulação, tem-se a variação contínua dos parâmetros geométricos como ligações e ângulos das estruturas do ClO_4^- e do BH_4^- . Esses parâmetros foram analisados, a fim de se elucidar a estrutura desses íons após serem hidratados. E os valores coletados e seus desvios padrões estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Médias das distâncias e ângulos de ligação para os sistemas 1 e 2

Média das distâncias			
Distâncias	ClO_4^-	Distâncias	BH_4^-
$\text{Cl}-\text{O}_{(1)}$	$1,4922 \pm 0,0508$	$\text{B}-\text{H}_{(1)}$	$1,2413 \pm 0,0527$
$\text{Cl}-\text{O}_{(2)}$	$1,4924 \pm 0,0397$	$\text{B}-\text{H}_{(2)}$	$1,2402 \pm 0,04$
$\text{Cl}-\text{O}_{(3)}$	$1,4886 \pm 0,0472$	$\text{B}-\text{H}_{(3)}$	$1,2379 \pm 0,0394$
$\text{Cl}-\text{O}_{(4)}$	$1,4887 \pm 0,041$	$\text{B}-\text{H}_{(4)}$	$1,2429 \pm 0,0569$
Média dos ângulos			
Ângulos	ClO_4^-	Ângulos	BH_4^-
$\text{O}_{(1)}-\text{Cl}-\text{O}_{(2)}$	$109,6302 \pm 4,059$	$\text{H}_{(1)}-\text{B}-\text{H}_{(2)}$	$108,9793 \pm 6,0715$
$\text{O}_{(1)}-\text{Cl}-\text{O}_{(3)}$	$109,123 \pm 3,6848$	$\text{H}_{(1)}-\text{B}-\text{H}_{(3)}$	$108,8443 \pm 6,96$
$\text{O}_{(1)}-\text{Cl}-\text{O}_{(4)}$	$109,1884 \pm 3,9528$	$\text{H}_{(1)}-\text{B}-\text{H}_{(4)}$	$109,3939 \pm 6,7702$
$\text{O}_{(2)}-\text{Cl}-\text{O}_{(3)}$	$109,6105 \pm 4,3884$	$\text{H}_{(2)}-\text{B}-\text{H}_{(3)}$	$109,5681 \pm 6,4886$
$\text{O}_{(2)}-\text{Cl}-\text{O}_{(4)}$	$109,5972 \pm 3,914$	$\text{H}_{(2)}-\text{B}-\text{H}_{(4)}$	$109,3026 \pm 6,658$
$\text{O}_{(3)}-\text{Cl}-\text{O}_{(4)}$	$109,4789 \pm 3,6152$	$\text{H}_{(3)}-\text{B}-\text{H}_{(4)}$	$109,1678 \pm 6,4332$

As médias das ligações $\text{Cl}-\text{O}$ e $\text{B}-\text{H}$ variam entre $1,4886 \text{ \AA} \pm 0,0472$ – $1,4924 \text{ \AA} \pm 0,0397$ e $1,2379 \text{ \AA} \pm 0,0394$ – $1,2429 \text{ \AA} \pm 0,0569$, respectivamente. As médias esperadas para essas ligações, fazendo-se o cálculo para as moléculas no vácuo e usando-se o nível de teoria B3LYP/6-31(d), é de $1,499605 \text{ \AA} \pm 4,35 \times 10^{-05}$ e $1,24116 \text{ \AA} \pm 2,62996 \times 10^{-05}$ para o ClO_4^- e o BH_4^- , respectivamente, obtidos usando-se o pacote *Gaussian 09* [122]. As médias dos ângulos $\angle \text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ e $\angle \text{H}-\text{B}-\text{H}$ apresentaram variação nas faixas entre $109,123^\circ \pm 3,685$ – $109,630^\circ \pm 4,059$ e $108,844^\circ \pm 6,960$ – $109,568^\circ \pm 6,488$, respectivamente. O esperado para os ângulos, de acordo com o mesmo

nível de cálculo estático feito para as ligações nos íons, é $109,467^\circ \pm 0,013$ e $109,473^\circ \pm 0,004$, respectivamente.

5.2.2 – Análise das Funções Radiais de Pares para os Ânions Hidratados

Com o intuito de elucidar as estruturas dos íons estudados nas soluções avaliou-se as RDFs para verificar as camadas de solvatação ao redor dos íons. Como os íons são leves eles se difundem ao longo da simulação (movimento browniano). Dessa forma, antes das RDFs serem geradas, deve ser feita uma mudança das coordenadas de forma que o íon que pode estar em qualquer lugar dentro da caixa seja escrito com o seu centro de massa no centro geométrico da caixa. Todas as moléculas de água são reposicionadas de modo que o novo arranjo molecular que possui o íon centralizado seja equivalente à estrutura gerada na MD. Esse processo de centralização possui basicamente dois objetivos: facilitar a avaliação das RDFs bem como tornar o procedimento de seleção das moléculas de solvente mais fácil.

Para se fazer os gráficos das distribuições radiais de pares foram considerados apenas aqueles átomos, das moléculas de água, que se encontram mais próximos do soluto, ou seja, dessa maneira será tomada como molécula mais próxima do soluto aquela que tiver um átomo de oxigênio ou qualquer um dos átomos de hidrogênio mais próximo do soluto, por causa da atração eletrostática. Foi observado que as moléculas de água possuem a orientação de seus átomos de hidrogênio voltados para os oxigênios do perclorato e para os hidrogênios do borohidreto. No caso do cátion sódio, a orientação das moléculas de água é de tal modo que seus átomos de oxigênio se voltem para o Na^+ formando o complexo (como é mostrado na Figura 22).

Como a primeira camada de hidratação foi determinada pela RDF, pode-se apresentar (a partir da integração da distribuição radial) o número de

coordenação da primeira camada como é mostrado na Figura 15 (linha tracejada). A primeira esfera de hidratação vista na RDF para o perclorato do sistema 1 varia na faixa 3,05 - 3,85 Å e possui cerca de 3,5 moléculas de água (linha vermelha contínua). A segunda camada varia entre 4,55 - 7,95 Å e é composta por 33,6 moléculas de água. O perclorato do sistema 3, possui a primeira camada de hidratação entre 3,05 - 3,75 Å com aproximadamente 4,15 moléculas de água, a segunda camada de hidratação está localizada em 4,35 - 7,15 Å com 48,6 moléculas de água (linha tracejada).

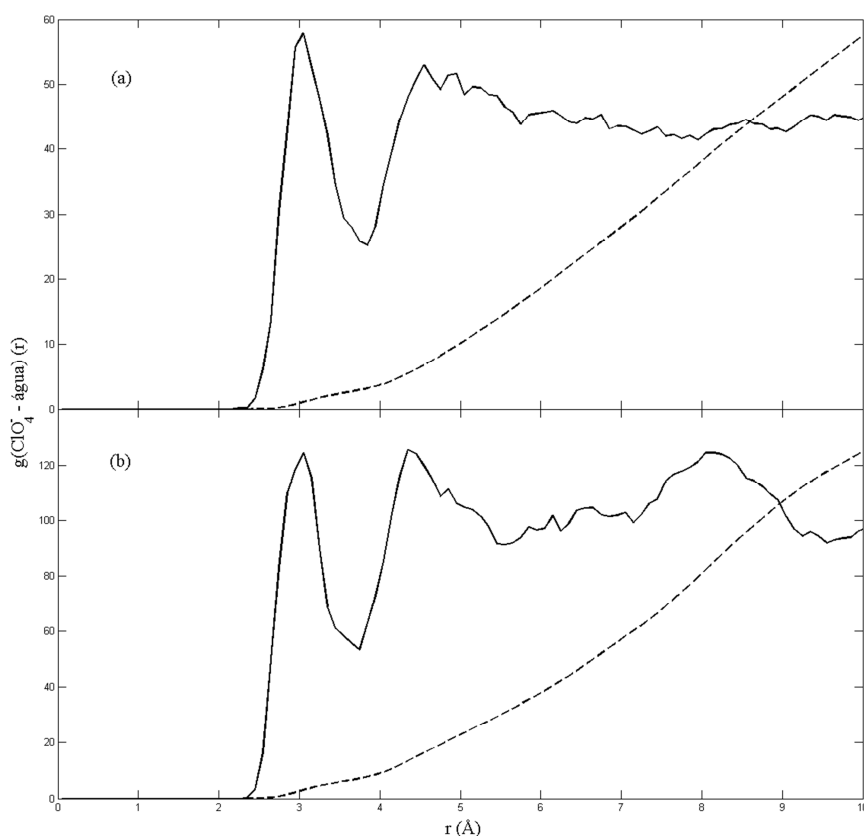


Figura 11 - RDF (linha contínua) e CND (linha tracejada) para o (a) perclorato e (b) perclorato de sódio

A primeira camada de hidratação do borohidreto do sistema 2 está localizada na faixa 3,35 - 4,25 Å com cerca de 3,4 moléculas de água que pode ser visto na Figura 16. A segunda camada de hidratação possui 19,7 moléculas de água e fica bem caracterizada entre 5,55 - 7,85 Å. Para o borohidreto do

sistema 4 temos a RDF (linha preta pontilhada) com 6,53 moléculas de água em uma faixa de 3,35 - 4,45 Å. As RDFs e as CNDs se encontram deslocadas uma em relação à outra por conta do maior número de átomos que compõem as caixas onde estão os sais. A primeira camada de hidratação para o ClO_4^- (Figura 15) e para o BH_4^- (Figura 16) se encontram bem definidas. O cátion sódio diminui consideravelmente a mobilidade do número de moléculas localizadas na segunda esfera de hidratação como pode ser notado para o sistema 3 e de forma mais acentuada para o sistema 4. Isso é explicado pela coordenação de moléculas de água ao redor do Na^+ . Estas moléculas que ficam coordenadas não se encontram mais ligadas de forma eletrostática aos íons perclorato e borohidreto na segunda esfera de hidratação.

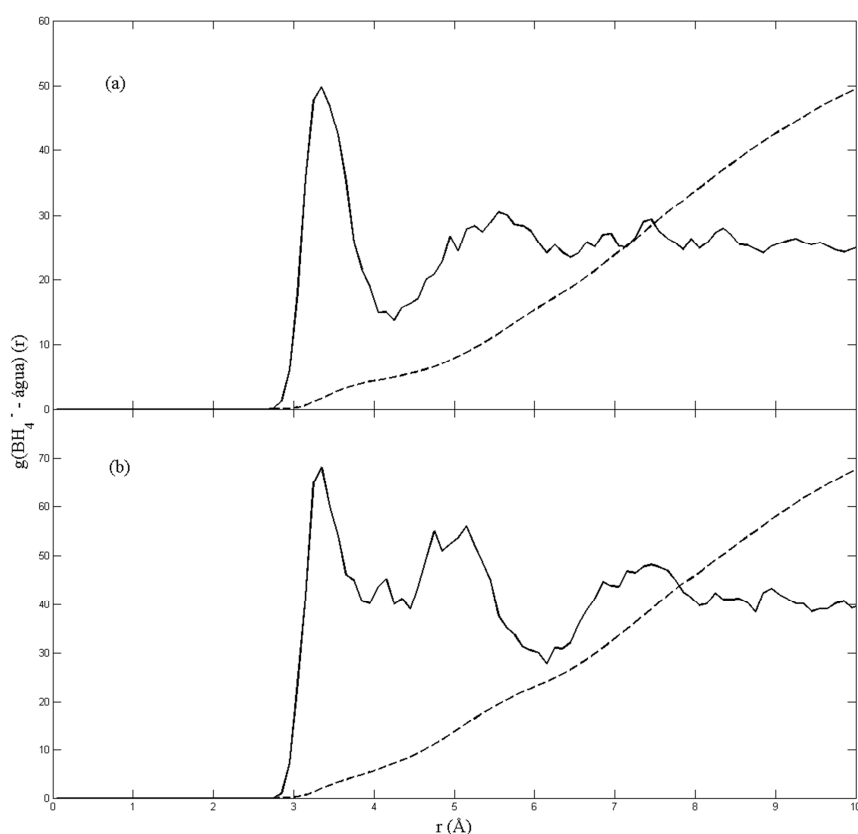


Figura 12 - RDF (linha contínua) e CND (linha tracejada) para o (a) borohidreto e (b) borohidreto de sódio

Tanto para o ClO_4^- (Figura 15) quanto para o BH_4^- (Figura 16), a segunda camada de hidratação encontra-se difusa, pois as moléculas de água não permanecem o tempo todo conectadas a cada um destes íons. Com o decorrer da dinâmica percebe-se que a camada de hidratação é formada e logo depois é desfeita, havendo “competição” das várias moléculas de água por cada um dos íons. Há redução no número de moléculas da segunda camada de hidratação ao redor do íon perclorato causada pela interação entre as moléculas dessa esfera e o cátion sódio, onde algumas moléculas de água escapam da segunda esfera e vão fazer parte da primeira esfera de hidratação ao redor do Na^+ . Situação análoga ocorre para o BH_4^- , porém com maior intensidade, pois este íon não exerce atração eletrostática tão forte na segunda esfera como ocorre no caso do ânion ClO_4^- , esta atração é explicada pela alta eletronegatividade dos oxigênios deste ânion. Logo, qualquer alteração das moléculas de água localizadas além da primeira esfera não interfere significativamente na hidratação do ânion BH_4^- .

A primeira camada de hidratação para cada um dos oxigênios do perclorato é mostrada na Figura 17. Para o sítio $\text{O}_{(1)}\text{-água}$, a primeira camada de solvatação se encontra entre 1,85 Å ($g=0,8073$), esta camada é a mais bem definida dentre todas as demais para os outros vizinhos. O sítio $\text{O}_{(2)}\text{-água}$ apresenta o pico correspondente a primeira esfera de hidratação também em 1,95 Å ($g=0,7642$). O pico da primeira esfera de hidratação correspondente ao sítio $\text{O}_{(3)}\text{-água}$ se encontra em 2,05 Å ($g=0,7945$) e para o sítio $\text{O}_{(4)}\text{-água}$ temos a primeira camada de solvatação bem caracterizada também em 1,95 Å com $g=0,7245$. A camada de hidratação para cada um destes oxigênios não é estática, ou seja, ela se encontra em constante modificação, há migração entre as moléculas de água que coordenam com os oxigênios do ClO_4^- e as moléculas da massa de água do meio. Vários processos de troca podem ser monitorados durante todo o tempo de simulação (veja Tabela 8) isso pode

explicar a diferença nas intensidades dos picos referentes a primeira camada de solvatação para os átomos terminais. Com efeito, algumas moléculas de água abandonam os oxigênios do perclorato aos quais estavam coordenadas e formam ligações de hidrogênio com outras moléculas presentes no meio, fazendo com que haja um déficit de hidratação em um sítio do soluto, enquanto que em outro sítio teremos uma hidratação mais efetiva. Eventos de troca intramoleculares também são observados, e isso também explica as diferenças nos picos correspondentes à primeira esfera de hidratação. Isso pode ser observado quando uma molécula de água transfere-se de um oxigênio do ClO_4^- para outro, através de uma ligação de hidrogênio transitória na bifurcação entre esses oxigênios vizinhos.

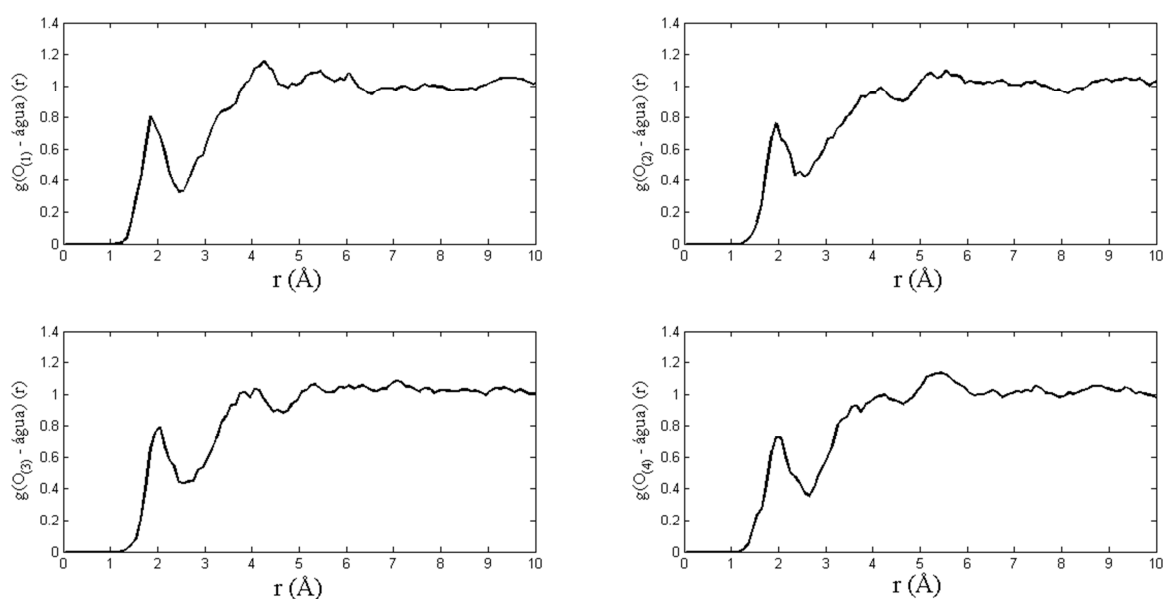


Figura 13 - RDFs para cada átomo de oxigênio do perclorato

Analisando a hidratação do BH_4^- , a primeira camada de hidratação para o sítio $\text{H}_{(1)}$ -água é observada em 2,65 Å ($g=1,080$) e a segunda camada em 4,45 Å ($g=1,119$) como mostra a Figura 18. Para o sítio vizinho $\text{H}_{(2)}$ -água, temos a primeira esfera de solvatação em 2,75 Å ($g=1,069$) e a segunda também em 4,35 Å, porém com $g=1,063$. O sítio $\text{H}_{(3)}$ -água possui seu primeiro

pico de hidratação em 2,75 Å ($g=1,182$) e o segundo pico correspondendo a segunda camada de hidratação em torno de 4,45 Å ($g=1,126$), estes dois picos encontram-se bem definidos. A primeira esfera de hidratação para o sítio $H_{(4)}$ -água pode ser verificada em 2,75 Å ($g=1,209$) e a segunda esfera fica bem definida em 4,35 Å ($g=1,152$).

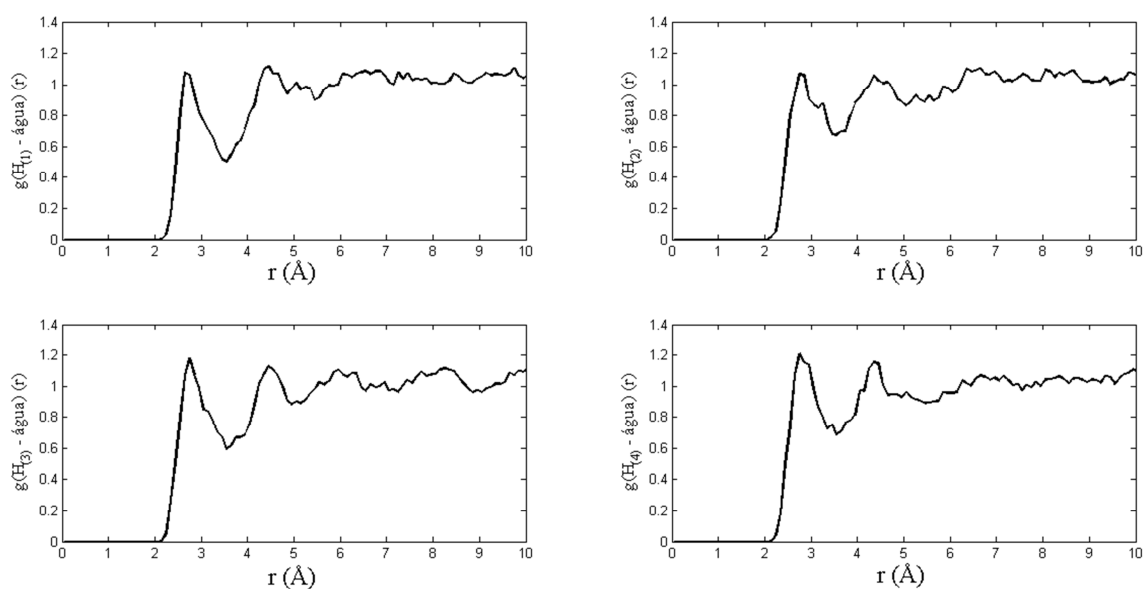


Figura 14 - RDFs para cada átomo de hidrogênio do borohidreto

Foram obtidas camadas de solvatação secundárias bem definidas para cada átomo terminal do borohidreto diferentemente dos resultados obtidos com a simulação do ClO_4^- . Isto pode ser explicado considerando-se o fato da segunda camada de hidratação ao redor dos hidrogênios depender do tamanho do íon do soluto e das forças de atração íon-dipolo. A intensidade dessas forças é inversamente proporcional à distancia, isto é, ao tamanho do ânion BH_4^- . Portanto, a esfera de hidratação secundária diminui com o aumento do tamanho do íon que está sendo hidratado e atrai mais fortemente as moléculas de água quanto maior for a distribuição de carga ao redor do íon e quanto menor for seu raio. Sabe-se que o ânion ClO_4^- tem a característica de ser mais volumoso que o BH_4^- , isso faz com que não hajam camadas secundárias de

hidratação bem definidas ao redor dos oxigênios do perclorato (Figura 17), o contrário pode ser notado ao redor do hidrogênios do borohidreto (Figura 18).

5.2.3 - Distribuição do Número de Coordenação para os Ânions Hidratados

A distribuição das moléculas de água ao redor dos íons estudados pode ser avaliada pela frequência relativa do número de moléculas que se coordenam com os átomos terminais de cada íon hidratado, como é mostrado nas Figuras 19 e 20. Os máximos das RDFs representam as distâncias médias entre vizinhos. A integração dessas funções radiais até os mínimos correspondentes fornece uma estimativa do número de vizinhos (número de coordenação).

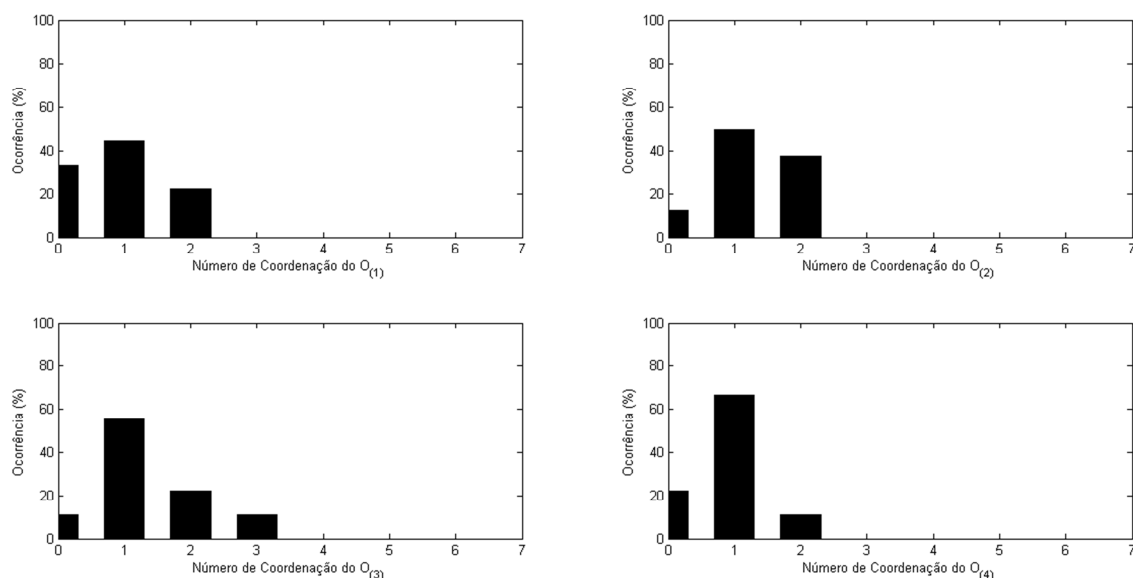


Figura 15 - Percentual de coordenação de cada átomo de oxigênio do perclorato

O sítio onde está localizado o átomo $O_{(1)}$ possui baixa possibilidade de hidratação como é mostrado na Figura 19, aproximadamente 36,56% de chance de não estar hidratado, o que está de acordo com a RDF para este sítio

(Figura 17). O sítio do $O_{(2)}$ possui cerca 50,00% de possibilidade de ser solvatado por 1 molécula de água e 37,50% de estar solvatado por 2 moléculas. O sítio onde está o $O_{(3)}$ é o único que pode estar solvatado com até 3 moléculas de água com 11,12 % de possibilidade de estar nessa configuração. Seu vizinho, o $O_{(4)}$ possui alta probabilidade de estar ligado a uma molécula de água, cerca de 66,67%.

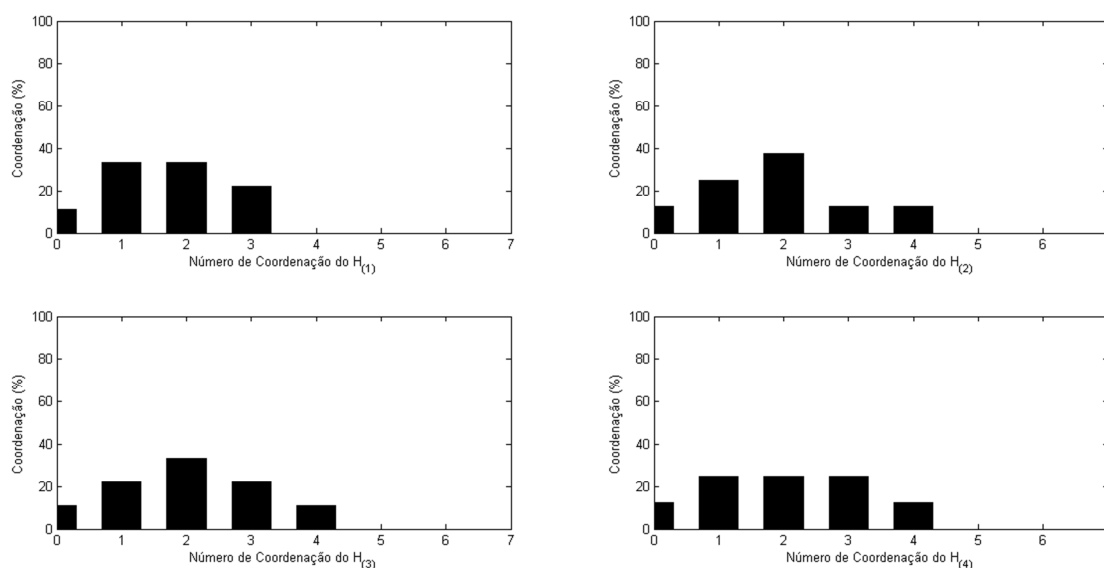


Figura 16 - Percentual de coordenação de cada átomo de hidrogênio do borohidreto

A Figura 20 mostra a CND para a hidratação do BH_4^- , o sítio do $H_{(1)}$ é o único que não apresenta quatro moléculas de água ligadas a ele em algum momento da simulação, a probabilidade para a coordenação com uma ou com duas moléculas de água é igual a 33,33% para ambas. O sítio $H_{(2)}$ apresenta significativa possibilidade (cerca de 37,50%) de estar ligado a duas moléculas de água, assim como o sítio $H_{(3)}$ (com 33,34%), com a diferença que este último apresenta a distribuição do número de coordenação simétrica em relação à média (número de coordenação igual a 2) como característica clara de uma distribuição gaussiana. O sítio $H_{(4)}$ possui chance homogênea (25,00%)

de estar coordenado a uma, duas ou três moléculas de água. Esses resultados justificam as observações feitas usando-se as RDFs para os átomos terminais do borohidreto, o mesmo ocorre com a comparação entre as frequências para os números de coordenação dos oxigênios do perclorato e suas RDFs. Um fator que influencia nas diferenças entre os números de coordenação (além, claramente, das diferenças nas RDFs) dos átomos terminais deve-se ao tempo de simulação que porventura não cobriu todas as possíveis orientações suficientes para os íons ClO_4^- e BH_4^- , de forma a incluir somente algumas das configurações possíveis dos solutos em solução. Uma simulação com tempo total de cerca de 1 ns poderia suprir essa deficiência.

Tabela 4 - Médias das distâncias e ângulos de ligação formados entre os íons ClO_4^- e BH_4^- e a água

Média das distâncias			
ClO_4^-		BH_4^-	
Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)
$\text{O}_{(1)}-\text{H}_{(w)}$	$5,4358 \pm 0,7928$	$\text{H}_{(1)}-\text{H}_{(w)}$	$2,9956 \pm 0,8356$
$\text{O}_{(2)}-\text{H}_{(w)}$	$4,3314 \pm 1,6370$	$\text{H}_{(2)}-\text{H}_{(w)}$	$4,2963 \pm 1,6018$
$\text{O}_{(3)}-\text{H}_{(w)}$	$4,0256 \pm 1,4108$	$\text{H}_{(3)}-\text{H}_{(w)}$	$3,8721 \pm 1,5339$
$\text{O}_{(4)}-\text{H}_{(w)}$	$4,0850 \pm 1,6527$	$\text{H}_{(4)}-\text{H}_{(w)}$	$3,3964 \pm 1,0139$
Média dos ângulos			
ClO_4^-		BH_4^-	
Sítio	Ângulo ($^\circ$)	Sítio	Ângulo ($^\circ$)
$\text{O}_{(1)}-\text{H}_{(w)}-\text{O}_{(w)}$	$152,1662 \pm 14,6280$	$\text{H}_{(1)}-\text{H}_{(w)}-\text{O}_{(w)}$	$104,3966 \pm 47,0156$
$\text{O}_{(2)}-\text{H}_{(w)}-\text{O}_{(w)}$	$134,5913 \pm 21,3606$	$\text{H}_{(2)}-\text{H}_{(w)}-\text{O}_{(w)}$	$107,8585 \pm 39,5403$
$\text{O}_{(3)}-\text{H}_{(w)}-\text{O}_{(w)}$	$106,7528 \pm 25,2220$	$\text{H}_{(3)}-\text{H}_{(w)}-\text{O}_{(w)}$	$126,5712 \pm 35,2444$
$\text{O}_{(4)}-\text{H}_{(w)}-\text{O}_{(w)}$	$128,8537 \pm 26,0427$	$\text{H}_{(4)}-\text{H}_{(w)}-\text{O}_{(w)}$	$141,4682 \pm 2,7186$

Na Tabela 4, temos as ligações e ângulos formados entre os oxigênios do perclorato e as moléculas de solvente, bem como as ligações e ângulos formados entre os hidrogênios do borohidreto e a água. O par atômico $\text{O}_{(1)}-\text{H}_{(w)}$ apresenta a maior distância de ligação ($2,7551 \text{ Å} \pm 0,7928$), isso pode ser explicado analisando-se a RDF (Figura 17) e o número de coordenação

(Figura 19) para este sítio. De fato, esse sítio apresenta a primeira camada de hidratação pouco efetiva. Ainda analisando a Tabela 4, temos que a ligação $H_{(1)}-H_{(w)}$ apresenta a menor distância dentre as demais, isto mostra que a primeira camada de hidratação para o ânion BH_4^- é formada por uma estrutura bem definida. As orientações das moléculas de água ao redor do ClO_4^- mostraram um valor máximo para o ângulo $O_{(1)}-H_{(w)}-O_{(w)}$ (cerca de $152,1662^\circ \pm 14,6280$) e um mínimo de $106,7528^\circ \pm 25,2220$ para o caso do ângulo $O_{(3)}-H_{(w)}-O_{(w)}$. O ângulo $H_{(1)}-H_{(w)}-O_{(w)}$ apresenta o menor valor ($104,3966^\circ \pm 47,0156$) para a disposição da água ao redor do BH_4^- enquanto que o maior valor menor é encontrado no ângulo formado entre a água e o sítio do $H_{(4)}$, com cerca de $141,4682^\circ \pm 2,7186$.

5.3 – A Estrutura de Hidratação ao Redor do Na^+

A solubilidade em água da maioria dos sais do Grupo I decresce de cima para baixo no grupo. Para que sais como o $NaClO_4$ e o $NaBH_4$ se dissolvam, a energia liberada quando os íons se hidratam (energia de hidratação) deve ser maior que a energia necessária para romper o retículo cristalino (energia reticular). A energia reticular dos metais do Grupo I diminui suavemente, enquanto que a energia de hidratação varia mais acentuadamente de cima para baixo dentro do grupo. Por isso a solubilidade da maioria dos sais dos metais do Grupo I, decresce do Li ao Cs. A energia reticular depende das atrações eletrostáticas entre os íons, e é proporcional à distância entre eles, ou seja, proporcional ao fator $[1/(r^+ + r^-)]$ [123]. O $NaClO_4$ e o $NaBH_4$ são solúveis em meio aquoso devido ao tamanho pequeno do cátion sódio e ao tamanho relativamente pequeno de seus ânions ClO_4^- e BH_4^- .

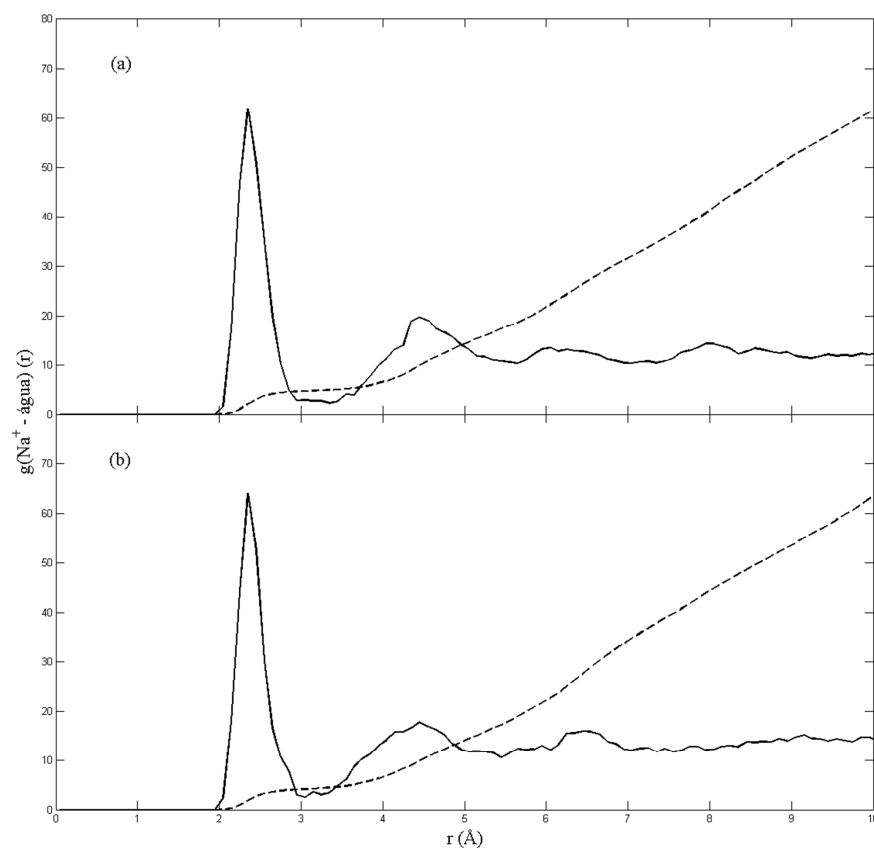


Figura 17 - RDF (linha contínua) e CND (linha tracejada) para o cátion Na^+ dissociado do (a) perclorato e (b) borohidreto

A RDF para o cátion Na^+ relacionado ao sistema 3 (Figura 21) apresentou um pico acentuado em 2,35 Å correspondendo à primeira camada de hidratação do Na^+ , esta primeira esfera é composta por 4,8 moléculas de água. A segunda camada encontra-se entre 4,45-7,05 Å e apresenta aproximadamente 24 moléculas de água em sua constituição. Para o Na^+ proveniente do sistema 4 (Figura 21), a RDF apresenta um máximo também em 2,35 Å caracterizando a primeira camada de hidratação deste cátion, onde há coordenação com 4,8 moléculas de água. O sistema 4 possui a segunda esfera de hidratação difusa localizada nos limites 4,45 - 7,55 Å com cerca de 30 moléculas de água nesta camada. Pelo fato do íon ClO_4^- exercer maior atração eletrostática sobre sua segunda camada de hidratação, poucas moléculas sobram para fazer parte da segunda camada de hidratação do Na^+ . Como o íon BH_4^- não exerce tanta atração eletrostática sobre sua segunda

esfera de hidratação, estas moléculas de água livres em solução farão parte então da segunda camada de hidratação ao redor do íon Na^+ , isso explica o maior numero de moléculas de água ao redor do Na^+ do sistema 4 na segunda esfera de hidratação se comparada com a mesma esfera do Na^+ proveniente do sistema 3. Este tipo de coordenação para o íon Na^+ contraria o que é esperado experimentalmente (Tabela 5), porém esta de acordo com varias simulações de dinâmica molecular, isso pode ser explicado pelas condições de simulação, ou seja, o sistema simulado neste trabalho encontra-se infinitamente diluído (os efeitos da interação soluto-soluto são, portanto, desprezados), enquanto que na prática a interação entre as moléculas do soluto, na solução, interfere de forma relevante para a coordenação do cátion Na^+ .

Tabela 5 - Camadas de solvatação para os cátions derivados de metais alcalinos. Adaptado de [123]

Íon	Raio Iônico (Å)	Mobilidade iônica à diluição infinita	Raio aproximado de hidratação (Å)	Número de hidratação aproximado
Li^+	0,76	33,5	3,40	25,3
Na^+	1,02	43,5	2,76	16,6
K^+	1,38	64,5	2,32	10,5
Rb^+	1,52	67,5	2,28	10,0
Cs^+	1,67	68,0	2,28	9,9

A média das ligações de coordenação e dos ângulos entre o Na^+ e as cinco moléculas de água estão listados na Tabela 6 (o índice O_{wi} refere-se ao átomo de oxigênio presente na molécula de água i que encontra ligada ao cátion sódio). No caso do NaClO_4 dissolvido, os pares atômicos $\text{Na}-\text{O}_{w2}$, $\text{Na}-\text{O}_{w3}$ e $\text{Na}-\text{O}_{w5}$ apresentam praticamente o mesmo resultado para a distância de ligação, enquanto que os pares $\text{Na}-\text{O}_{w1}$ e $\text{Na}-\text{O}_{w4}$ apresentam valores maiores que os demais. No caso do NaBH_4 , as ligações $\text{Na}-\text{O}_{w1}$ e $\text{Na}-\text{O}_{w5}$ apresentam os maiores valores enquanto que os pares $\text{Na}-\text{O}_{w2}$, $\text{Na}-\text{O}_{w3}$ e $\text{Na}-\text{O}_{w4}$ apresentam valores próximos.

Tabela 6 - Média das distâncias e ângulos de ligação para coordenação entre o Na^+ e a água

Média das distâncias		
Distâncias	Na^+ proveniente do NaClO_4	Na^+ proveniente do NaBH_4
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w1}}$	$2,7392 \pm 0,6624$	$3,5213 \pm 1,2826$
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w2}}$	$2,4175 \pm 0,1677$	$2,459 \pm 0,2294$
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w3}}$	$2,4562 \pm 0,2009$	$2,4442 \pm 0,1924$
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w4}}$	$3,8908 \pm 1,731$	$2,5526 \pm 0,5344$
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w5}}$	$2,5919 \pm 0,4433$	$4,4257 \pm 1,1498$
Média dos ângulos		
Ângulos	Na^+ proveniente do NaClO_4	Na^+ proveniente do NaBH_4
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w1}}-\text{H}_{\text{w1}}$	$116,0020 \pm 17,7627$	$126,6449 \pm 15,6012$
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w2}}-\text{H}_{\text{w2}}$	$127,2554 \pm 15,0892$	$118,1755 \pm 14,0223$
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w3}}-\text{H}_{\text{w3}}$	$114,9634 \pm 14,4841$	$101,5776 \pm 13,6101$
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w4}}-\text{H}_{\text{w4}}$	$118,4797 \pm 13,9992$	$120,4438 \pm 22,1585$
$\text{Na}-\text{O}_{\text{w5}}-\text{H}_{\text{w5}}$	$115,1481 \pm 17,5425$	$116,5251 \pm 15,3014$

Os resultados para os ângulos médios e as distâncias médias formadas entre as moléculas de água que se coordenam ao cátion Na^+ confirmam que na maior parte do tempo a geometria predominante para o complexo $[\text{Na}(\text{OH}_2)_5]^+$ é de bipirâmide trigonal. Os ângulos $\text{Na}-\text{O}_{\text{wi}}-\text{H}_{\text{wi}}$ (onde os índices O_{wi} e H_{wi} referem-se, respectivamente aos átomos de oxigênio e hidrogênio presente na molécula de água i que encontra ligada ao cátion sódio), possuem valores bem homogêneos para $\text{Na}-\text{O}_{\text{w2}}-\text{H}_{\text{w2}}$, $\text{Na}-\text{O}_{\text{w3}}-\text{H}_{\text{w3}}$ e $\text{Na}-\text{O}_{\text{w5}}-\text{H}_{\text{w5}}$ e os valores mais altos se concentram nos ângulos $\text{Na}-\text{O}_{\text{w1}}-\text{H}_{\text{w1}}$ e $\text{Na}-\text{O}_{\text{w4}}-\text{H}_{\text{w4}}$, para o Na^+ proveniente do NaClO_4 . No caso da dissociação do NaBH_4 , os ângulos $\text{Na}-\text{O}_{\text{w1}}-\text{H}_{\text{w1}}$ e $\text{Na}-\text{O}_{\text{w5}}-\text{H}_{\text{w5}}$ possuem os maiores valores enquanto que os ângulos $\text{Na}-\text{O}_{\text{w2}}-\text{H}_{\text{w2}}$, $\text{Na}-\text{O}_{\text{w3}}-\text{H}_{\text{w3}}$ e $\text{Na}-\text{O}_{\text{w4}}-\text{H}_{\text{w4}}$ apresentam valores bem próximos. Esses resultados também indicam que a geometria predominante para ao complexo $[\text{Na}(\text{OH}_2)_5]^+$, ao longo de toda as simulações, é de bipirâmide trigonal como mostra a Figura 22. As diferenças entre os resultados obtidos e os valores preditos pela teoria do Modelo da Repulsão dos Pares eletrônicos da Camada de Valência [124], VSPER, (onde há ângulos na posição axial de 180°

e três ângulos de 120° na posição equatorial, para a geometria de bipirâmide trigonal) se deve as alternâncias entre a geometria de bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada durante toda a MD (Figura 22). Os valores médios das ligações e ângulos são listados na Tabela 6.

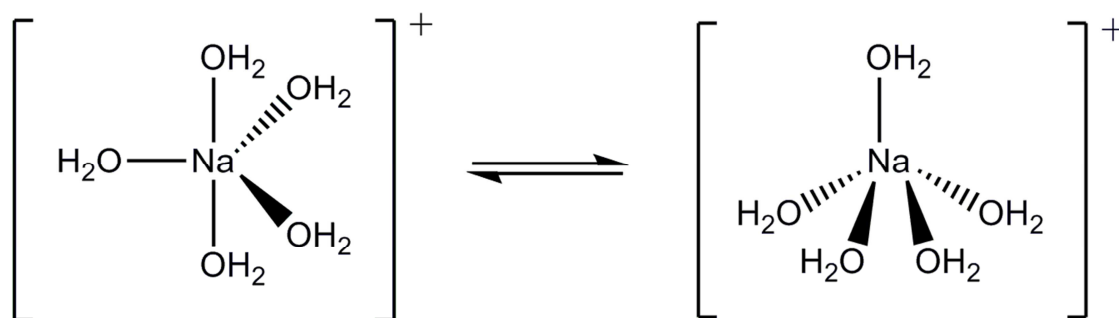


Figura 18 - Coordenação para o cátion Na^+ ligado ao solvente obtida pela simulação em CPMD. A geometria de bipirâmide trigonal (esquerda) se mostrou mais estável que a geometria de pirâmide de base quadrada (direita) durante a simulação

O tamanho dos íons metálicos é um importante fator que controla a passagem destes através das membranas. O mecanismo celular denominado Bomba de Sódio e Potássio é um exemplo disso. Para manter as concentrações ideais dos íons K^+ e Na^+ no interior da célula, a membrana plasmática bombeia sódio para dentro da caixa e potássio para fora (a fim de manter o potencial elétrico celular). Esse transporte é efetuado contra os gradientes de concentração destes dois íons, o que ocorre através da liberação de energia com a clivagem de ATP (transporte ativo) [125]. O tamanho do cátion Na^+ explica a dificuldade de realizar o transporte desse íon, pois ele se liga à água formando uma camada de hidratação bem definida (notada pelos picos bem acentuados da Figura 21), para se chegar a esse íon essa camada deverá ser rompida.

5.4 – Formação e Quebra de Ligações de Hidrogênio

Dois critérios são frequentemente adotados para se definir ligações de hidrogênio na simulação computacional de líquidos: o Critério Energético e o Critério Geométrico. No primeiro, um par de moléculas é dito ter uma ligação de hidrogênio quando a energia de interação entre elas é inferior a um limiar, V_{HB} , escolhido com base na função de distribuição de energia do par de moléculas. No segundo critério, considerando-se um par de sítios X e Y , a ligação de hidrogênio $X \cdots H - Y$ é definida por exigir que as distâncias $X-H$ e $X-Y$ e o ângulo $\angle XHY$, devem estar dentro de um intervalo específico de valores (as distâncias $R_{HO}^{(c)}$, $R_{OO}^{(c)}$ e o ângulo $\phi^{(c)}$, são os parâmetros de corte adotados) [126].

De acordo com os movimentos dinâmicos de todos os átomos dentro do sistema, o número de ligações de hidrogênio entre os átomos terminais dos solutos e as moléculas de solvente que os circundam variam durante o período de simulação. Neste trabalho, as ligações de hidrogênio foram definidas segundo o critério geométrico, ou seja, as distâncias $R_{HO}^{(c)}$ e $R_{OO}^{(c)}$ para cada sítio foram obtidas a partir do correspondente ($O_{(ion)}-H_w$ e $O_{(ion)}-O_w$ para o ClO_4^- , ou $H_{(ion)}-H_w$ e $H_{(ion)}-O_w$, para o BH_4^-). Estes parâmetros de corte consideram os hidrogênios das moléculas de água mais próximos aos átomos terminais do soluto. A distância de corte entre átomos que sejam doadores e receptores considerada foi de 3,5 Å e o ângulo de corte receptor-doador-hidrogênio foi fixado em 30° como é recomendado pela literatura [113].

O número de ligações de hidrogênio em função do tempo para cada sítio do perclorato é mostrado na Figura 23. O sítio $O_{(1)}$ forma na maioria das vezes uma ligação de hidrogênio com o solvente. A média de ligações de hidrogênio durante toda a simulação para este sítio é de cerca de $1,0187 \pm 0,1354$. Os sítios $O_{(2)}$, $O_{(3)}$ e $O_{(4)}$ possuem média de $1,0530 \pm 0,2422$; $1,1261 \pm 0,3320$ e

$1,0207 \pm 0,1423$, respectivamente, para o número de ligações de hidrogênio que formam com a água.

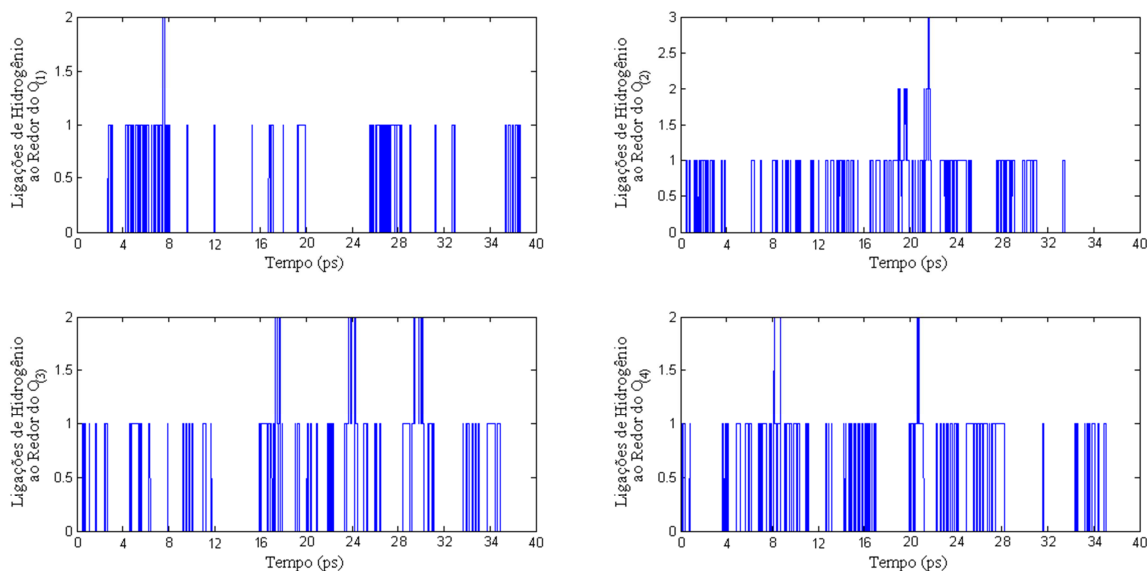


Figura 19 - Ligações de hidrogênio formadas entre cada átomo de oxigênio do perclorato e a água

Na Figura 23, o menor número médio de ligações de hidrogênio para o sítio do O₍₁₎, deve ser avaliado de forma conjunta à sua RDF e ao seu número de coordenação. Este sítio apresenta poucas ligações de hidrogênios ao longo da trajetória da MD por conta do deslocamento das moléculas do solvente para os sítios vizinhos. Encontrando-se assim poucas configurações onde o sítio O₍₁₎ está hidratado por moléculas de água de forma efetiva para que haja a ligação de hidrogênio. A ligeira diferença entre as médias do número de ligações de hidrogênio para os sítios O₍₁₎, O₍₂₎ e O₍₄₎ novamente pode ser justificada pelos desvios possivelmente não contabilizados da simetria T_d do ClO₄⁻ ao longo da simulação. O sítio do O₍₂₎ é o único que forma até três ligações de hidrogênio com as moléculas do solvente provando assim a forte interação deste sítio com o solvente como é observado em seu número de coordenação e sua RDF.

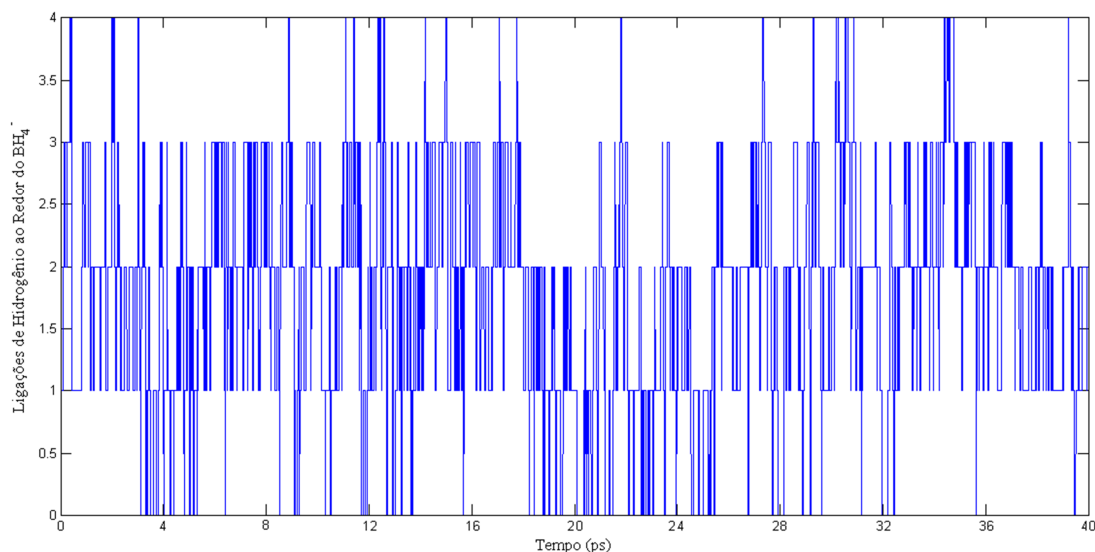


Figura 20 - Ligações de hidrogênio formadas entre a superfície do ânion borohidreto e as moléculas de água

O número médio de ligações de hidrogênio para o íon BH_4^- ao longo da CPMD condiz com os resultados de sua RDF e do número de coordenação, ou seja, este ânion se coordena com cerca de quatro moléculas de água durante alguns pontos da simulação como pode ser visto na Figura 24. O íon BH_4^- possui maior probabilidade de formar duas ligações de hidrogênio com o solvente, sendo a média em torno de $1,8796 \pm 0,7819$ ligações para um período de 40 ps. Como dito anteriormente, esse tempo de simulação pode não cobrir todas as possíveis orientações para a simetria do ânion borohidreto, fazendo com que a diferença de 0,6 molécula de água entre seu número coordenação para a primeira esfera de hidratação (sendo de 3,4) e o número de ligações de hidrogênio máximo formado (4 ligações, como pode ser notado na Figura 24), não é considerada estaticamente relevante. O menor número médio de ligações de hidratação em comparação com o número de coordenação médio de hidratação indica que algumas moléculas de água localizadas na primeira camada de hidratação, na verdade, coordenam com o íon borohidreto, enquanto que outras possuem orientação inadequada para formar uma ligação de hidrogênio.

5.5 – Coeficientes de Difusão para os Íons em Solução

Como foi discutido na seção 3.2, as propriedades dinâmicas do sistema fluido podem ser avaliadas pelo coeficiente de difusão. Este parâmetro pode ser calculado através da equação de Green-Kubo (85), tomando-se amostras não-correlacionadas do Deslocamento Médio Quadrático (MSD) das posições atômicas em relação à estrutura inicial. Amostras de 2,3 ps foram tomadas para cada um dos 4 sistemas que compõem as caixas com solvente. Os gráficos com os MSDs são mostrados na Figura 25 e a reta em vermelho corresponde à regressão linear (reta ajustada) feita em cada caso.

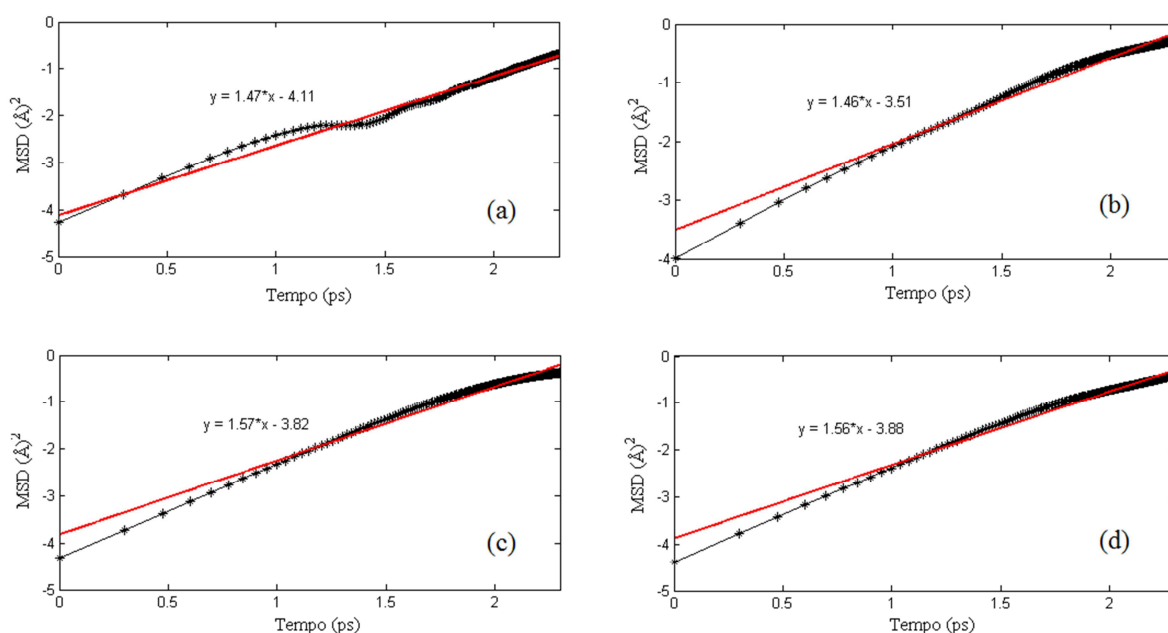


Figura 21 – Representação dos MSDs para as soluções aquosas de (a) perclorato, (b) borohidreto, (c) perclorato de sódio e (d) borohidreto de sódio. As retas vermelhas representam o ajuste linear feito aos MSDs

Como era de se esperar, íons bem pequenos como é o caso do Na^+ possuem menor difusividade se comparados a íons maiores como o ClO_4^- e o BH_4^- , por conta basicamente do número de moléculas de água rodeando esses íons menores, e ao número de átomos que compõem cada espécie. De fato,

como o ClO_4^- e o BH_4^- possuem coeficientes angulares (1,47 e 1,46, respectivamente) menores que os do cátion Na^+ nos sistemas 3 e 4 (1,57 e 1,56, respectivamente), estes ânions apresentam maior difusividade na água que o Na^+ .

No caso dos ânions perclorato e borohidreto têm-se duas camadas de solvatação ao redor de cada um, porém estas camadas são fracas garantindo a alta mobilidade destes ânions. Ao redor do Na^+ , tem-se uma esfera de hidratação bem definida e de difícil ruptura, e a segunda camada de hidratação que faz assim com que este cátion possua baixa mobilidade em solução. Na Tabela 7, tem-se todos os coeficientes de difusão dos íons em solução alvos de estudo deste trabalho. Como pode ser visto, as difusões dos íons perclorato e borohidreto apresentam valores maiores que aquela prevista para o cátion Na^+ , devido ao fato deste se encontrar fortemente hidratado.

Tabela 7 - Coeficiente de difusão para os 4 sistemas estudados

Coeficiente de difusão ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)			
Teórico		Experimental	
ClO_4^-	$1,783 \times 10^{-5}$	$^6\text{ClO}_4^-$	$1,792 \times 10^{-5}$
BH_4^-	$1,673 \times 10^{-5}$	$^7\text{BH}_4^-$	$1,68 \times 10^{-5}$
Na^+ proveniente do NaClO_4	$1,646 \times 10^{-5}$	$^6\text{Na}^+$	$1,334 \times 10^{-5}$
Na^+ proveniente do NaBH_4	$1,620 \times 10^{-5}$		

Analisando os resultados obtidos pelos cálculos e inseridos na Tabela 7, as amostras de 2,3 ps mostraram que o coeficiente de difusão para o BH_4^- em solução aquosa à 298 K é de $1,673 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. No caso do Na^+ presente no

⁶ medida feita em solução aquosa infinitamente diluída [150]

⁷ medida feita em solução NaOH 1M [151]

sistema 3, o coeficiente de difusão calculado é de $1,646 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valor esse bem próximo aos obtidos para o cátion Na^+ proveniente do sistema 4 ($1,620 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Os resultados dos cálculos feitos para a difusão do ClO_4^- mostram que esse ânion apresenta um coeficiente de difusão de $1,783 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ quando em meio aquoso. Analisando-se os valores calculados e os dados obtidos experimentalmente, como é mostrado na Tabela 7, pode-se notar uma forte concordância entre os mesmos, fato este que garante que a metodologia utilizada neste trabalho para o cálculo do coeficiente de difusão produziu resultados confiáveis, coerentes e relativamente precisos guardando-se as limitações que o modelo teórico possui como aproximações que são feitas no procedimento estatístico (regressão linear para encontrar o coeficiente angular da reta), o tempo de cálculo pequeno e o tratamento periódico dos 4 sistemas hidratados analisados.

5.6 – Tempo Médio de Residência e Sustentabilidade

Todos os valores do MRT foram avaliados pelo método direto, contando os processos de troca da água entre o exterior da primeira esfera de solvatação e seu interior. O tempo mais adequado para se medir o deslocamento de moléculas para que haja o processo de troca na primeira camada de solvatação é de 0,5 ps que corresponde ao tempo de vida médio de uma ligação de hidrogênio no solvente. As propriedades dinâmicas das moléculas de água da primeira camada de solvatação de todos os íons hidratados foram investigadas pelo tempo de residência médio do ligante (MRT), a partir da média do número de moléculas de água na camada de hidratação durante a simulação e do número de eventos de troca para o parâmetro de tempo $t^*=0$, definido como a duração mínima de um deslocamento do ligante do interior de sua camada de

hidratação para a troca. Após isso, definiu-se t^* para 0,5 ps, considerando-se que $t^*=0$ conta todas as tentativas de troca.

O tempo médio de residência é dado pelo produto do número médio de ligantes (n) em uma dada camada pelo tempo total de simulação (t_{sim}) que, para todas simulações foram tomadas amostras de 10 ps, dividido pelo número de eventos de troca contabilizados (N). Os tempos médios de residência para os íons ClO_4^- e BH_4^- (e seus átomos terminais) estão representados na Tabela 8. A distância do soluto ao início da camada de solvatação, r_{\min} , a distância do soluto até o final da camada de hidratação, r_{\max} , o tempo médio de residência, τ , o número de coordenação da camada de hidratação, n , e o número de trocas entre as moléculas de água na camada de hidratação, N , estão representados nesta tabela.

Tabela 8 – Início (r_{\min}) e final (r_{\max}) da camada de solvatação, tempo médio de residência (τ), número de coordenação (n) e número de trocas no solvente (N) ao redor dos íons ClO_4^- e BH_4^- dos sistemas 1 e 2, respectivamente

ClO_4^-					
	$r_{\min}(\text{\AA})$	$r_{\max}(\text{\AA})$	τ (fs)	n (moléculas)	N (moléculas/fs)
1ª camada	0,0	3,05	291,14	5	$8,20 \times 10^{-2}$
2ª camada	3,05	4,55	148,63	24	$2,10 \times 10^{-1}$
BH_4^-					
	$r_{\min}(\text{\AA})$	$r_{\max}(\text{\AA})$	τ (fs)	n (moléculas)	N (moléculas/fs)
1ª camada	0,0	3,35	66,79	4	$5,40 \times 10^{-2}$
2ª camada	3,35	5,55	90,42	27	$2,90 \times 10^{-1}$

Como pode ser visto na Tabela 9, o tempo de residência das moléculas de solvente ao redor do sítio $\text{O}_{(4)}$, na primeira camada, é maior do que para os demais sítios da molécula de ClO_4^- . Este fato reforça os resultados obtidos pela RDF e o número de coordenação para este sítio. As moléculas de água que em $t^*=0$ (onde contamos todas as tentativas de troca) estavam bem próximas aos solutos foram se movimentando e algumas saíram da esfera de hidratação em

$t^*=0,5$. Isto fica bem claro quando se compara o número de trocas contabilizadas nestes dois períodos, ou seja, há uma diminuição do número de trocas devido à formação de ligações de hidrogênio e consequentemente uma estrutura estabilizada de hidratação (ver Tabela 9). O sítio $H_{(3)}$ apresenta o maior tempo de residência das moléculas de água ao seu redor, na primeira esfera de hidratação deste.

Tabela 9 - Início (r_{\min}) e final (r_{\max}) da camada de solvatação, tempo médio de residência (τ), número de coordenação (n) e número de trocas no solvente (N) ao redor dos sítios nos íons ClO_4^- e BH_4^- dos sistemas 1 e 2, respectivamente

		ClO_4^-				
		$r_{\min}(\text{\AA})$	$r_{\max}(\text{\AA})$	$\tau(\text{fs})$	$n(\text{moléculas})$	$N(\text{moléculas/fs})$
$O_{(1)}$	1ª camada	0,00	1,85	25,70	2	$5,00 \times 10^{-2}$
	2ª camada	1,85	4,25	241,01	22	$1,40 \times 10^{-1}$
$O_{(2)}$	1ª camada	0,00	1,95	49,2	2	$4,60 \times 10^{-2}$
	2ª camada	1,95	4,15	237,00	24	$1,50 \times 10^{-1}$
$O_{(3)}$	1ª camada	0,00	2,05	37,35	2	$5,00 \times 10^{-2}$
	2ª camada	2,05	4,05	260	26	$1,60 \times 10^{-1}$
$O_{(4)}$	1ª camada	0,00	1,95	141,63	2	$8,90 \times 10^{-3}$
	2ª camada	1,95	4,15	222,80	22	$1,30 \times 10^{-1}$
		BH_4^-				
		$r_{\min}(\text{\AA})$	$r_{\max}(\text{\AA})$	$\tau(\text{fs})$	$n(\text{moléculas})$	$N(\text{moléculas/fs})$
$H_{(1)}$	1ª camada	0,00	2,65	13,43	2	$1,10 \times 10^{-1}$
	2ª camada	2,65	4,45	13,60	9	$5,60 \times 10^{-1}$
$H_{(2)}$	1ª camada	0,00	2,75	13,20	2	$1,40 \times 10^{-1}$
	2ª camada	2,75	4,35	13,10	8	$5,20 \times 10^{-1}$
$H_{(3)}$	1ª camada	0,00	2,75	13,60	2	$1,30 \times 10^{-1}$
	2ª camada	2,75	4,45	10,30	6	$5,10 \times 10^{-1}$
$H_{(4)}$	1ª camada	0,00	2,75	11,54	2	$1,50 \times 10^{-1}$
	2ª camada	2,75	4,45	18,64	15	$7,00 \times 10^{-1}$

Quando passamos a analisar a superfície dos solutos vê-se claramente que as moléculas de água passam maior tempo ao redor do perclorato do que do borohidreto. Isto pode ser explicado pela interação mais efetiva entre o

solvente e os átomos terminais do ClO_4^- . De fato os átomos de oxigênio no ClO_4^- atraem mais fortemente as moléculas de água do que os átomos de hidrogênio presentes na superfície do BH_4^- . Os resultados desses tempos de residência também são coerentes com as RDFs e os números de coordenação para estes íons. De modo geral, os valores pequenos dos tempos de residência para os ânions refletem a alta mobilidade das moléculas de água ao redor destes. Tem-se a rápida mudança das orientações e das ligações dos sítios onde ocorrem as formações e quebras de ligações de hidrogênio, o que também está em pleno acordo com os gráficos das Figuras 23 e 24.

Tabela 10 - Início ($r_{\text{mín}}$) e final ($r_{\text{máx}}$) da camada de solvatação, tempo médio de residência (τ), número de coordenação (n) e número de trocas no solvente (N) ao redor dos sítios nos íons ClO_4^- e BH_4^- dos sistemas 3 e 4, respectivamente

ClO_4^- proveniente do NaClO_4						
		$r_{\text{mín}}(\text{\AA})$	$r_{\text{máx}}(\text{\AA})$	τ (fs)	n (moléculas)	N (moléculas/fs)
$\text{O}_{(1)}$	1ª camada	0,00	1,95	1,14	0	$1,60 \times 10^{-1}$
	2ª camada	1,95	4,15	360,43	52	$4,20 \times 10^{-1}$
$\text{O}_{(2)}$	1ª camada	0,00	2,05	1,12	0	$1,60 \times 10^{-1}$
	2ª camada	2,05	4,15	274,27	48	$2,90 \times 10^{-1}$
$\text{O}_{(3)}$	1ª camada	0,00	1,95	49,22	3	$2,30 \times 10^{-2}$
	2ª camada	2,05	4,25	283,59	48	$2,90 \times 10^{-1}$
$\text{O}_{(4)}$	1ª camada	0,00	1,95	1,2	0	$1,60 \times 10^{-1}$
	2ª camada	1,95	4,45	408,28	45	$4,20 \times 10^{-1}$
BH_4^- proveniente do NaBH_4						
		$r_{\text{mín}}(\text{\AA})$	$r_{\text{máx}}(\text{\AA})$	τ (fs)	n (moléculas)	N (moléculas/fs)
$\text{H}_{(1)}$	1ª camada	0,00	2,75	7,03	1	$1,70 \times 10^{-1}$
	2ª camada	2,75	4,35	12,80	11	$7,10 \times 10^{-1}$
$\text{H}_{(2)}$	1ª camada	0,00	2,95	6,64	1	$1,70 \times 10^{-1}$
	2ª camada	2,95	4,35	14,75	13	$7,20 \times 10^{-1}$
$\text{H}_{(3)}$	1ª camada	0,00	2,85	8,75	3	$2,50 \times 10^{-1}$
	2ª camada	2,85	4,45	28,79	29	$1,10 \times 10^{-2}$
$\text{H}_{(4)}$	1ª camada	0,00	2,85	12,97	3	$2,40 \times 10^{-1}$
	2ª camada	2,85	4,45	22,75	24	$9,50 \times 10^{-1}$

A estrutura de formação e quebra de ligações é normalmente definida como uma propriedade relacionada com a dinâmica das moléculas de água ao redor do soluto. Se fosse definida apenas como um efeito estrutural, qualquer tipo de soluto iria quebrar ligações de hidrogênio formadas com o solvente e, portanto, desestabilizar a estrutura da camada de hidratação. No entanto, em sentido dinâmico, a estrutura média formada para a camada de moléculas do solvente ao redor do soluto com baixa mobilidade, poderia facilmente dar indícios sobre possíveis reações químicas que ocorressem no meio. Esta não é apenas uma função da termodinâmica do sistema, mas também da cinética e até mesmo do tempo de simulação. Nas simulações realizadas não se observou a transferência de próton do BH_4^- para o solvente, isto era esperado devido à alta instabilidade deste ânion. Na Tabela 10 temos todos os MRTs para os sítios ao redor dos ânions provenientes dos sais de sódio.

Tabela 11 - Início ($r_{\text{mín}}$) e final ($r_{\text{máx}}$) da camada de solvatação, tempo médio de residência (τ), número de coordenação (n) e número de trocas no solvente (N) ao redor dos íons ClO_4^- , BH_4^- e Na^+ dos sistemas 3 e 4, respectivamente

ClO_4^- proveniente do NaClO_4					
	$r_{\text{mín}}(\text{\AA})$	$r_{\text{máx}}(\text{\AA})$	τ (fs)	n (moléculas)	N (moléculas/fs)
1ª camada	0,0	3,05	251,10	5	$1,50 \times 10^{-1}$
2ª camada	3,05	4,45	125,35	28	$4,00 \times 10^{-1}$
Na^+ proveniente do NaClO_4					
	$r_{\text{mín}}(\text{\AA})$	$r_{\text{máx}}(\text{\AA})$	τ (fs)	n (moléculas)	N (moléculas/fs)
	0,0	2,35	276,93	4	$1,10 \times 10^{-1}$
BH_4^- proveniente do NaBH_4					
	$r_{\text{mín}}(\text{\AA})$	$r_{\text{máx}}(\text{\AA})$	τ (fs)	n (moléculas)	N (moléculas/fs)
1ª camada	0,0	3,25	53,34	10	$2,30 \times 10^{-1}$
2ª camada	3,25	4,35	93,54	38	$4,60 \times 10^{-1}$
Na^+ proveniente do NaBH_4					
	$r_{\text{mín}}(\text{\AA})$	$r_{\text{máx}}(\text{\AA})$	τ (fs)	n (moléculas)	N (moléculas/fs)
	0,0	2,35	242,48	4	$1,20 \times 10^{-2}$

Como pode ser visto na Tabela 11, o cátion Na^+ do NaClO_4 se liga as moléculas de água com tempo de residência maior (276,93 fs) que aquele apresentado pelo Na^+ do proveniente do NaBH_4 (242,48 fs). Isto pode ser explicado pela forte interação das moléculas de água com o contra-íon ClO_4^- fazendo com que as moléculas de solvente que antes se ligavam ao Na^+ sejam capturadas para formar as esferas de hidratação ao redor do ClO_4^- . O contrário ocorre com o Na^+ do sistema 4, uma vez que a atração que o BH_4^- promove ao solvente é menor. Conclui-se que há maior disponibilidade de moléculas de água no meio fazendo com que a estrutura de hidratação ao redor do Na^+ neste sistema tenha maior duração (maior tempo médio de residência) que aquela vista no sistema 3.

O método adotado nesta dissertação para o cálculo do MRT tem a vantagem de também tratar os processos de troca começando com um passo associativo ou dissociativo. Os íons com estrutura de hidratação bastante irregular, como os casos do ClO_4^- e do BH_4^- , onde o número de coordenação entre 3,4 e 3,5 ocorre em intervalos de tempo muito pequenos. De modo que não se levantam quaisquer problemas com relação à contabilização das trocas e do posterior cálculo do tempo de residência. Além da definição dos limites da esfera de coordenação, que podem ser arbitrários nos casos onde a RDF mostra picos mínimos superficiais ou entre camadas, o valor t^* é crítico para que ocorra a determinação dos MRTs.

Além do tempo médio de residência, os dados da simulação podem proporcionar outras características do comportamento dos íons em solução, em termos da instabilidade da camada de hidratação mensurável pelo número de eventos de troca que ocorrem dentro de um intervalo de tempo padrão, e pela sustentabilidade dos processos de troca, medir a “taxa de sucesso” dos eventos de troca levando a mais mudanças duradouras na estrutura de hidratação. Por

exemplo, comparando o número de todas as transições através de um limite da camada, N_{ex}^0 , com o número de alterações que persistem após 0,5 ps.

O coeficiente de sustentabilidade, S_{ex} , pode ser dado por [128]:

$$S_{ex} = \frac{N_{ex}^{0,5}}{N_{ex}^0} \quad (87)$$

e seu inverso ($1/S_{ex}$) enumera quantas tentativas de travessia da fronteira são necessárias para fazer uma alteração duradoura na estrutura de hidratação de um íon individual. A Tabela 12 lista as médias dos valores do número de todas as transições através de um limite da camada no início (N_{ex}^0), e após decorrer 0,5 ps ($N_{ex}^{0,5}$).

Tabela 12 – Valores médios das transições através das camadas, dos coeficientes de sustentabilidade e das tentativas de travessia

Espécie	N_{ex}^0	$N_{ex}^{0,5}$	S_{ex}	$1/S_{ex}$
O ₍₁₎	17	11	0,65	1,55
O ₍₂₎	14	10	0,71	1,40
O ₍₃₎	10	6	0,60	1,67
O ₍₄₎	7	2	0,29	3,50
ClO ₄ ⁻	31	18	0,58	1,72
H ₍₁₎	28	13	0,46	2,15
H ₍₂₎	23	12	0,52	1,92
H ₍₃₎	18	9	0,50	2,00
H ₍₄₎	16	11	0,69	1,45
BH ₄ ⁻	38	20	0,53	1,90
Na ⁺ do NaClO ₄	60	30	0,50	2,00
Na ⁺ do NaBH ₄	38	24	0,63	1,58

Os resultados expostos na Tabela 12, mostram que a esfera de hidratação ao redor do íon ClO₄⁻ possui um coeficiente de sustentabilidade (e consequentemente menor quantidade de tentativas de travessia da fronteira) maior que o a estrutura de hidratação que envolve o BH₄⁻, como discutido

anteriormente isto é facilmente explicado pelas interações eletrostáticas entre o perclorato e o solvente que são maiores que aquelas apresentadas na interação borohidreto-água. O íon Na^+ do sistema 4 apresenta maior sustentabilidade que aquele presente no sistema 3, isso pode ser explicado pela mesma razões citadas no caso do tempo de residência.

5.7 – A Função de Autocorrelação e o Espectro Vibracional

A Função de Autocorrelação da Velocidade (VACF) é um típico exemplo de uma função de correlação que depende do tempo de simulação da DM. Além de fornecer dados importantes sobre a natureza dos processos dinâmicos que ocorrem em um sistema molecular, a VACF também ajuda na elaboração do espectro de infravermelho dos sistemas estudados.

As VACFs tendem assintoticamente a zero, significando que ao longo do tempo as moléculas vão perdendo a “informação” das suas velocidades iniciais e a VACF passa então a aproximar-se de zero como é mostrado na Figura 26. Os trabalhos de Alder e Wainwright [129] mostraram que existe um fenômeno chamado *efeito vórtice*, onde o movimento de uma determinada molécula através de um líquido cria à sua volta uma corrente retardada na direção da velocidade inicial. Em líquidos de baixa densidade, a direção inicial do movimento possui alta tendência a se sustentar. O efeito dessa corrente é “levar” a molécula na direção inicial [130]. Em líquidos mais densos, no entanto, a direção inicial do movimento é em média invertida passando pouco tempo. Neste caso, a corrente retardada promove um deslocamento extra na molécula, em instantes posteriores, dando lugar a uma persistente correlação negativa.

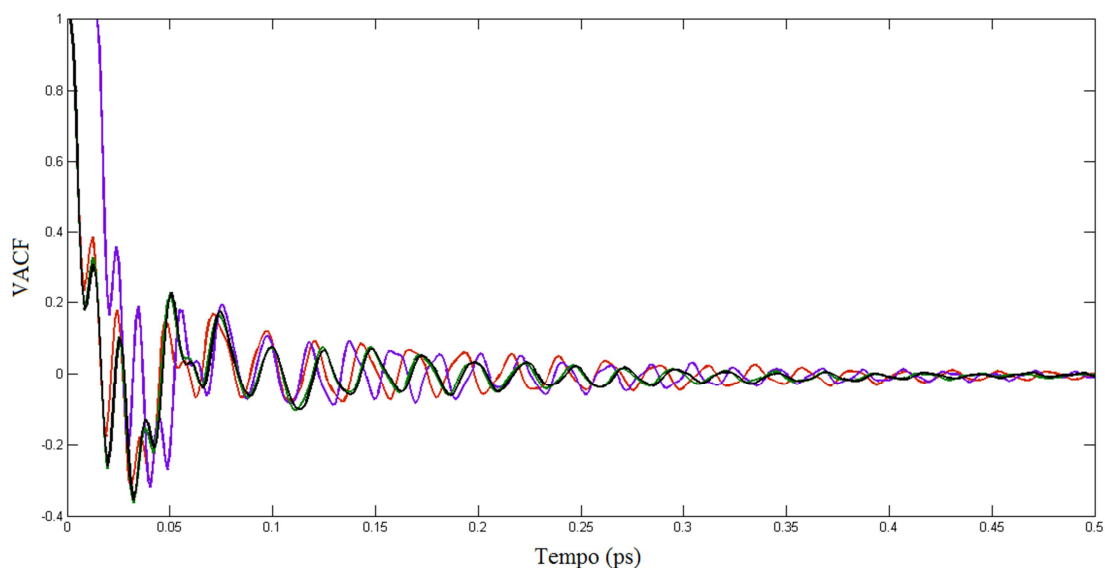


Figura 22 - VACFs para a hidratação do: perclorato (linha vermelha), borohidreto (linha roxa), perclorato de sódio (linha verde) e borohidreto de sódio (linha preta)

Na Figura 26, nota-se que a baixas densidades a cauda da função persiste sistematicamente em valores positivos próximos de zero, enquanto que a densidades mais altas ela persiste em valores negativos bem próximos de zero, isto é o resultado da atuação do efeito vórtice nos sistemas estudados pelas simulações.

Para se fazer uma previsão sobre o espectro vibracional da solução deve-se levar em conta que cada molécula está no interior de uma estrutura que atua como uma “gaiola” formada pelas moléculas vizinhas mais próximas, realizando modos vibracionais de movimento até que, de forma homogênea, a gaiola se abra e permita a difusão da molécula [129]. Pode-se, então, monitorar as deformações e estiramentos sofridos por todas as moléculas que compõem o sistema em estudo, ao longo de toda a dinâmica molecular e depois basta aplicar a transformada de Fourier para a construção do gráfico. Os espectros dos estados vibracionais do sistema 3 e do sistema 4 estão mostrados nas Figuras 27 e 28, respectivamente. Os resultados obtidos pela aplicação da teoria da CPMD foram comparados aos resultados experimentais de infravermelho das soluções aquosas dos íons perclorato ou borohidreto.

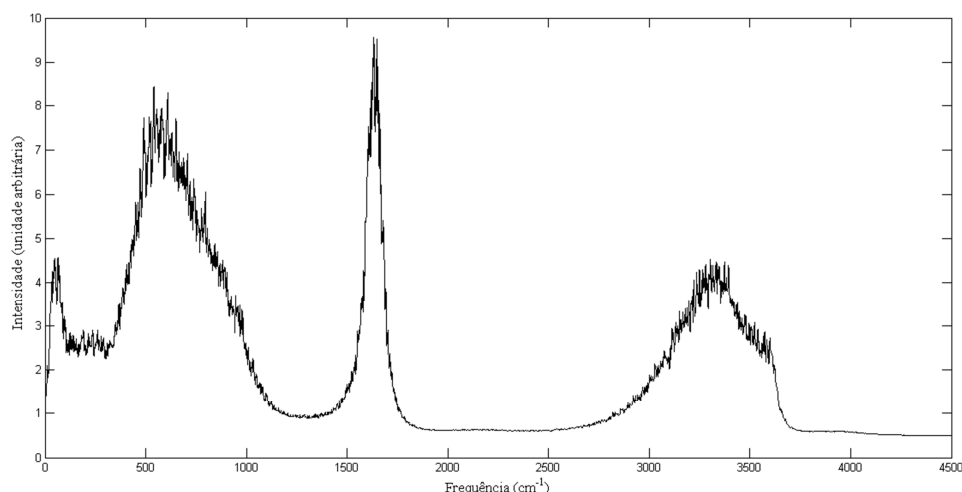


Figura 23 - Espectro vibracional do NaClO₄ em solução aquosa, previsto com base nos cálculos da CPMD

Na Figura 27, o aparecimento das bandas em 930 cm⁻¹ e 977 cm⁻¹ se refere aos estiramento simétrico da ligação Cl-O e assimétrico da ligação Cl-O, respectivamente, bem como a presença de bandas em 630-618 cm⁻¹ atribuídas à deformação angular O-Cl-O [131], subsidiam fortemente a presença do grupo perclorato coordenado de modo bidentado ao sódio. Em 1600 cm⁻¹ temos o estiramento referente a ligação O-H enquanto a deformação angular H-O-H pode ser vista em 3500 cm⁻¹ referente aos modos vibracionais da água. As ligações de hidrogênio são vistas entre 3400-3200 cm⁻¹. Estes dados estão em forte acordo com os resultados relatados pela literatura [132].

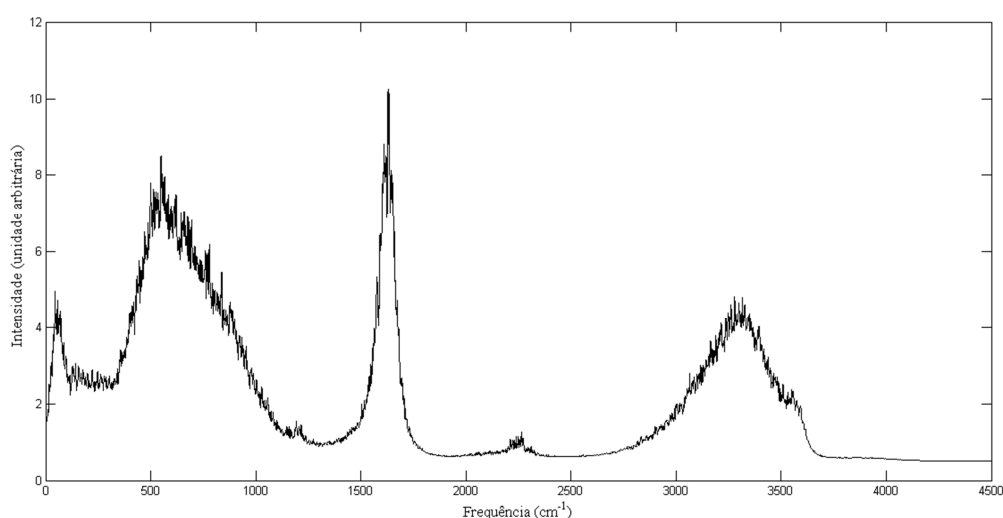


Figura 24 - Espectro vibracional do NaBH₄ em solução aquosa, previsto com base nos cálculos da CPMD

Para a Figura 28, tem-se em 1600 cm^{-1} o estiramento referente a ligação O-H enquanto a deformação angular H-O-H pode ser vista em 3500 cm^{-1} referente aos modos vibracionais da água. Na faixa de $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ encontra-se uma banda intensa referente ao estiramento assimétrico das ligações B-H. As bandas localizadas na região de $720\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento simétrico das B-H, no tetraedro BH_4^- , e as bandas localizadas entre $522\text{-}534\text{ cm}^{-1}$ tem-se a parte das deformações angulares H-B-H. Todas as bandas aqui obtidas estão bem próximas dos valores experimentais da literatura [133].

Com todas as propriedades estruturais e dinâmicas obtidas neste trabalho construímos um completo banco de dados sobre as estruturas de hidratação ao redor do íons perclorato e borohidreto e de seus sais com o contra-íon Na^+ (NaClO_4 e NaBH_4). De fato, esse banco de dados ajuda a elucidar a estrutura de hidratação desses sais. A CPMD se mostrou uma ótima ferramenta para a extração das propriedades diversas de sistemas líquidos, onde a interação soluto-solvente e todos os desdobramentos advindos dela são extremamente relevantes para o conhecimento microscópico destes meios.

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação foi discutida a simulação por meio da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello do perclorato de sódio e do borohidreto de sódio no vácuo, da hidratação dos ânions perclorato e borohidreto e da hidratação dos sais perclorato de sódio e borohidreto de sódio. Cálculos estáticos para a otimização dos ânions perclorato e borohidreto, foram realizados a fim de serem comparados com os resultados gerados pela Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. O conjunto de resultados aqui obtidos provê um excelente banco de dados que ajuda a entender melhor a solubilização dos sais NaBH_4 e NaClO_4 , e a estrutura de hidratação ao redor de cada íon gerado com a dissociação dos mesmos. A coordenação feita entre o cátion Na^+ e os íons BH_4^- e ClO_4^- foi determinada a partir das simulações no vácuo. A principal contribuição feita por este trabalho é apresentar dados obtidos com cálculos quânticos de sistemas que jamais haviam sido analisados a partir da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Os resultados aqui obtidos visam prover ferramentas suficientes para a compreensão dos mecanismos de hidratação relacionados aos sais e íons estudados, permitindo novas propostas dentro das aplicações desses sais em campos como a química, a biotecnologia, etc.

Os parâmetros utilizados para a simulação como a massa fictícia, a energia de corte, e o funcional de troca-correlação foram escolhidos para o melhor ajuste aos sistemas alvo de estudos (caixas de simulação). Com os resultados obtidos, conclui-se que a água solvatou os ânions perclorato e borohidreto formando duas esferas ao redor de cada íon (na primeira esfera aproximadamente 3,4 moléculas de água solvatando o ClO_4^- e 3,5 moléculas solvatando o BH_4^-). No caso do cátion Na^+ observou-se a formação de uma camada de hidratação muito bem definida com cerca de 4,8 moléculas de água

independente à qual contra-íon este estava ligado. A distribuição para o número de coordenação, a função de distribuição radial, os ângulos médios e as distâncias médias de ligação e, por último, os espectros vibracionais dos sais em meio aquoso serviram para elucidar a estrutura de hidratação ao redor de cada íon em solução. Com todos esses resultados, conclui-se que a água solvatou de forma mais eficiente o cátion Na^+ (devido ao seu tamanho pequeno, não oferecendo assim dificuldades para a aproximação das moléculas de solvente) se comparada à solvatação do ClO_4^- e BH_4^- . No processo de hidratação destes íons, podemos notar a formação de ligações de hidrogênio e interações fortes do tipo eletrostáticas entre sítios de moléculas de soluto e solvente. Conclui-se ainda que o método de dinâmica molecular adotado é adequado para o cálculo das propriedades estruturais e dinâmicas das caixas simuladas. O coeficiente de difusão relativo a cada íon em solução revelou forte concordância como os dados obtidos experimentalmente. Os tempos médios de residência calculados mostraram que a metodologia adotada varre todos os tipos de modificações que ocorrem ao longo da formação/quebra de ligações presentes na estrutura de hidratação.

De modo geral, este trabalho obteve sucesso ao que se propôs, com efeito, a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello descreveu cada sistema de forma eficiente e num tempo de cálculo otimizado. Nesse sentido, podemos então, usar essa dinâmica para a descrição dos mais variados tipos de solutos em solução, calculando propriedades diversas sobre esses tipos de sistemas. Esta dissertação deixa um legado às simulações que são baseadas em teorias quânticas, e futuramente:

- A metodologia desenvolvida neste trabalho poderá ser estendida a outros sistemas onde a interação soluto-solvente queira ser investigada profundamente;

- A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello apresenta ótimos resultados para sistemas líquidos, pode-se então desenvolver uma metodologia para aplicarmos este tipo de Dinâmica Molecular a sistemas sólidos.
- Podemos além de controlar a temperatura controlar também a pressão, a variação da caixa dentre outros parâmetros e, com isso, podemos simular sistemas onde ocorrem reações químicas a altas temperaturas, altas pressões, onde ocorra a adição de reagentes em alguma etapa da simulação etc.
- Um dos grandes problemas na simulação por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello consiste em determinar a melhor massa fictícia que garanta que os cálculos estejam sendo realizados com sistemas no estado fundamental (na superfície de Born-Oppenheimer), como foi discutido anteriormente, um desafio para se contornar esse problema e a construção de um modelo teórico onde a massa fictícia seja determinada sem precisar passar por essa etapa empírica, pesquisas nessa área podem ser bastante promissoras.

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

- [1] J. E. HUHEEY, E. A. KEITER e R. L. KEITER, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, New York: Prentice Hall, 1997.
- [2] K. SELLERS, W. ALSOP, S. CLOUGH, M. HOYT, B. PUGH, J. ROBB e K. WEEKS, *Perchlorate. Environmental Problems and Solutions*, New York: Taylor and Francis Group, 2007.
- [3] B. C. OKEKE, T. GIBLIN e W. T. FRANKENBERGER, “Reduction of Perchlorate and Nitrate by Salt Tolerant Bacteria”, *Environmental Pollution*, v. 118, pp. 357–363, 2002.
- [4] P. B. HATZINGER, “Perchlorate Biodegradation for Water Treatment,” *Environmental Science & Technology*, v. 39, pp. 239A–247A, 2005.
- [5] J. WOLFF, “Perchlorate and the Thyroid Gland”, *Pharmacological Reviews*, v. 50, pp. 89-105, 1998.
- [6] P. KOPP, “Perspective: genetic defects in the etiology of congenital hypothyroidism”, *Endocrinology*, v. 143, pp. 2019-2024, 2002.
- [7] D. PERONE, S. S. TEIXEIRA, S. A. CLARA, D. C. dos SANTOS e C. R. NOGUEIRA, “Aspectos genéticos do hipotireoidismo congênito”, *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia*, v. 48, pp. 62-69, 2004.
- [8] N. SETIAN, “Hipotireoidismo”, *Revisões e Ensaio, Pediatria*, v. 3, pp. 108-119, 1981.
- [9] L. I. GARDNER, *Endocrine and Genetic Diseases of Childhood and Adolescence*, 2 ed., Philadelphia: W.B. Saunders Company, 1975.
- [10] S. SANKARARAMAN e J. E. NESAKUMAR, “Highly Selective Synthetic Transformations Catalyzed by Lithium Perchlorate in Organic Media”, *European Journal of Organic Chemistry*, v. 2000, pp. 2003-2011, 2000.
- [11] G. DESIMONI, G. FAITA, P. P. RIGHETTI, e G. TACCONI, “Lithium perchlorate catalysis of the hetero Diels-Alder reaction: a specific lithium cation effect”, *Tetrahedron*, v. 47, pp. 8399-8406, 1991.
- [12] L. C. FONSECA, N. C. R. CORRÊA, M. S. GARROTE-FILHO, C. C. CUNHA e N. PENHA-SILVA, “Efeito da composição do solvente sobre a estabilidade de proteínas em soluções aquosas”, *Química Nova*, v.29, pp. 543-548, 2006.
- [13] A. SADANAL e T. VO-DINH, “Biomedical implications of protein folding and misfolding”, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, v. 33, pp. 7-16, 2001.

- [14] P. J. THOMAS, B. H. QU e P. L. PEDERSEN, “Defective Protein Folding as a Basis of Human Disease”, *Trends in Biochemical Sciences*, v. 20, pp. 456-459, 1995.
- [15] J. MARMUR, “A Procedure for the Isolation of Deoxyribonucleic Acid from Micro-Organisms”, *Journal of Molecular Biology*, v. 3, pp. 208-218, 1961.
- [16] K. HAMAGUCHI e E. P. GEIDUSCHEK, “The Effect of Electrolytes on the Stability of the Deoxyribonucleate Helix”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 84, pp. 1329-1338, 1962.
- [17] P. de los RIOS, M. VENDRUSCOLO e G. SALVI, “Effective interactions between chaotropic agents and proteins”, *Proteins-Structure Function and Bioinformatics*, v. 61, pp. 492-499, 2005.
- [18] J. WILCOCKSON, “The use of sodium perchlorate in deproteinization during the preparation of nucleic acids”, *Biochemical Journal*, v. 135, pp. 559-561, 1973.
- [19] H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN, A. E. FINHOLT, J. R. GILBREATH, H. R. HOEKSTRA e E. K. HYDE, “Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 75, pp. 215–219, 1953.
- [20] Y. SUZUKI, D. KANENO e S. TOMODA, “Theoretical Study on the Mechanism and Diastereoselectivity of NaBH_4 Reduction”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, pp. 2578–2583, 2009.
- [21] G. R. A. ADAIR, K. K. KAPOOR, A. L. B. SCOLAN e J. M. M. WILLIAMS, “Ruthenium catalysed reduction of alkenes using sodium borohydride”, *Tetrahedron Letters*, v. 47, pp. 8943-8944, 2006.
- [22] V. DALLA , . J. P. CATTEAUA e P. PALE, “Mechanistic rationale for the NaBH_4 reduction of α -keto esters”, *Tetrahedron Letters*, v. 40, pp. 5193-5196, 1999.
- [23] Z. P. LIA, B. H. LIUA, K. ARAIA e S. SUDA, “Development of the direct borohydride fuel cell”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 1, pp. 648-652, 2005.
- [24] U. EBERLE e R. VON HELMOLT, “Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview”, *Energy & Environmental Science*, v. 3, pp. 689-699, 2010.
- [25] J. HONG, B. FANG, C. WANG e K. CURRIE, “Intrinsic borohydride fuel cell/battery hybrid power sources”, *Journal of Power Sources*, v. 161, pp. 753-760, 2006.
- [26] M. J. F. FERREIRA, C. M. RANGEL e A. M. F. R. PINTO, “Hydrogen Production By Catalytic Hydrolysis Of Sodium Borohydride In Batch

- Reactors: New Challenges”, UPOCH - Comunicações em actas de encontros científicos internacionais, New York, 2010.
- [27] E. Y. MARRERO-ALFONSO, J. R. GRAYA, T. A. DAVIS e M. A. MATTHEWS, “Hydrolysis of sodium borohydride with steam”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 4717- 4722, 2007.
- [28] E. Y. MARRERO-ALFONSO, A. M. BEAIRD, T. A. DAVIS e M. A. MATTHEWS, “Hydrogen Generation from Chemical Hydrides”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, pp. 3703-3712, 2009.
- [29] C. WU, H. ZHANG e B. YI , “Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells”, *Catalysis Today*, v. 93-95, pp. 477-483, 2004.
- [30] Y. KOJIMA, K. SUZUKI, K. FUKUMOTO, M. SASAKI, T. YAMAMOTO, Y. KAWAI e H. HAYASHI, “Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, pp. 1029-1034, 2002.
- [31] C. CELIK, F. G. B. SAN e H. I. SARAC, “Influences of sodium borohydride concentration on direct borohydride fuel cell performance”, *Journal of Power Sources*, v. 195, pp. 2599-2603, 2010.
- [32] C. RAYMENT e S. SHERWIN, *Introduction to Fuel Cell Technology*, University of Notre Dame, 2003.
- [33] W. VIELSTICH, A. LAMM e H. A. GASTEIGER, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, New York: Wiley, 2003.
- [34] S. TOWNEA, M. CARELLAB, W. E. MUSTAINB, V. VISWANATHANA, P. RIEKEA, U. PASAOGULLARIC e P. SINGH , “Performance of a Direct Borohydride Fuel Cell”, *The Electrochemical Society*, v. 25, pp. 1951-1957, 2009.
- [35] C. REICHARDT, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [36] J. A. BARKER e D. HENDERSON, “What is "liquid"? Understanding the states of matter”, *Reviews of Modern Physics*, pp. 587-671, 1976.
- [37] P. F. B. GONÇALVES, *Novos Modelos para Cálculo de Energia Livre de Solvatação em Simulações de Dinâmica Molecular (Tese de Doutorado)*, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- [38] G. A. JEFFREY, *An Introduction to Hydrogen Bonding (Topics in Physical Chemistry)*, 1 ed., New York: Oxford University Press, 1997.
- [39] H. C. GEORG, *Efeitos do Meio em Propriedades Conformacionais e*

Eletrônicas de Moléculas (Tese de Doutorado), São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.

- [40] W. G. RICHARDS, *Quantum Pharmacology*, 2 ed., Londres: Butterworths, 1983.
- [41] M. V. A. DAMASCENO, *Estudos Teóricos dos Efeitos de Solvente no Espectro Eletrônico de Absorção da Molécula Óxido Mesitil (Tese de Doutorado)*, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2009.
- [42] J. R. PLIEGO Jr., “Modelos Contínuos do Solvente: Fundamentos”, *Química Nova*, v. 29, pp. 535-542, 2006.
- [43] J. TOMASI, B. MENNUCCI e R. CAMMI, “Quantum Mechanical Continuum Solvation Models”, *Chemical Reviews*, v. 105, pp. 2999-3093, 2005.
- [44] J. TOMASI e M. PERSICO, “Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent”, *Chemical Reviews*, v. 94, pp. 2027-2094, 1994.
- [45] G. PASTORE, E. SMARGIASSI e F. BUDA, “Theory of Ab Initio Molecular-Dynamics Calculations”, *Physical Review A*, v. 44, pp. 6334-6347, 1991.
- [46] R. N. BANETT e U. LANDMAN, “Born-Oppenheimer Molecular-Dynamics Simulations of Finite Systems: Structure and Dynamics of (H₂O)₂”, *Physical Review B*, v. 48, pp. 2081-2097, 1993.
- [47] I. N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, 5 ed., New York: Prentice Hall, 2008.
- [48] L. T. F. M. CAMARGO, *Estudo Teórico da Relação Estrutura Atividade da Indolo [2,1β] Quinazolina e seus Derivados Análogos contra o Câncer de Mama (Dissertação de Mestrado)*, Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, 2008.
- [49] L. C. G. FREITAS, “Prêmio Nobel de Química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople”, *Química Nova*, v.22, pp. 293-298, 1999.
- [50] J. J. SAKURAI, *Modern Quantum Mechanics*, 2 ed., New York: Addison Wesley, 2010.
- [51] A. SZABO e N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1ª ed. (revisada), New York: Dover Publications, 1996.
- [52] P. W. ATKINS e R. S. FRIEDMAN, *Molecular Quantum Mechanics*, 4ª ed., New York: Oxford University Press, 2005.
- [53] D. B. COOK, *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, 1ª ed., New York: Oxford University Press, 1998.
- [54] A. LEACH, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2ª ed.,

New York: Prentice Hall, 2001.

- [55] C. CAETANO, *Propriedades Físicas de Ligas Semicondutoras de Nitreto do Grupo III e de Semicondutores Magnéticos (III, MT)V (Tese de Doutorado)*, São José dos Campos, São Paulo: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2009.
- [56] A. J. CAMARGO, *Estudo Químico-Quântico Ab Iníitio e Semi-Empírico de Compostos Inorgânicos e Orgânicos com Possíveis Aplicações Tecnológicas (Tese de Doutorado)*, São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- [57] A. J. CAMARGO, H. B. NAPOLITANO e S. S. OLIVEIRA, “Método de Química Quântica Computacional Aplicado à Modelagem Molecular”, *Estudos*, v. 32, pp. 57-86, 2005.
- [58] R. Y. OEIRAS, *Monovacâncias em Grafite por Cálculos de Primeiros Princípios. (Dissertação de Mestrado)*, São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [59] K. HOHENBERG e W. KOHN, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review*, v. 136, pp. 864-871, 1964.
- [60] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2ª ed., New York: John Wiley e Sons, 2004.
- [61] D. S. SHOLL, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, 1ª ed., New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [62] R. G. PARR e W. YANG, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1ª ed., New York: Oxford University Press, 1986.
- [63] A. M. PEREIRA, *Estudo Ab-Initio e DFT das Nitrosaminas (Dissertação de Mestrado)*, João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2001.
- [64] W. KOHN e J. SHAM, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Physical Review*, v. 140, pp. 1133-1138, 1965.
- [65] J. C. SLATER, “Note on Hartree’s Method”, *Physical Review*, v. 35, pp. 210-211, 1930.
- [66] E. LEWARS, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 1ª ed., New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [67] H. A. DUARTE, “Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas”, *Química Nova*, v. 24, pp. 501-508, 2001.
- [68] K. I. RAMACHANDRAN, G. DEEPA e K. NAMBOORI, *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*, 1ª ed., Berlin: Springer, 2008.

- [69] D. C. YOUNG, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems, 1ª ed., New York: Wiley-Interscience, 2001.
- [70] R. O. JONES e O. GUNNARSSON, “The density functional formalism, its applications and prospects”, *Reviews of Modern Physics*, v. 61, pp. 689-746, 1989.
- [71] R. Q. HOOD, M. Y. CHOU, A. J. WILLIAMSON, G. RAJAGOPAL e R. J. NEEDS, “Exchange and correlation in silicon”, *Physical Review B*, v. 57, pp. 8972-8982, 1998.
- [72] D. E. ELLIS, Density functional theory of molecules, clusters, and solids, 1ª ed., Boston: Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [73] J. P. PERDEW e Y. WANG, “Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling”, *Physical Review B*, v. 44, pp.13298-13307, 1991.
- [74] J. P. PERDEW e Y. WANG, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Physical Review B*, v. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [75] J. P. PERDEW, K. BURKE e M. ERNZERHOF, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letters*, v. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [76] F. C. D. LIMA, *A Modelagem Ab Initio da Interação Proteína-Carboidrato (Dissertação de Mestrado)*, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.
- [77] C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, 7ª ed., New York: Wiley & Sons Ltd., 1996.
- [78] J. D. M. VIANNA, A. FAZZIO e S. CANUTO, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, São Paulo: Editora da Livraria da Física, 2004.
- [79] N. W. ASHCROFT e N. D. MERMIN, Solid State Physics, 1ª ed., New York: Brooks Cole, 1976.
- [80] L. T. da COSTA, *Simulação Computacional e Eletrônicos Poliméricos Baseados em Poli(oxietileno) e Líquidos Iônicos (Tese de Doutorado)*, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007.
- [81] M. E. TUCKERMAN e M. PARRINELLO, “Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques”, *Journal of Chemical Physics*, v. 101, pp. 1302-1315, 1994.
- [82] M. E. TUCKERMAN e M. PARRINELLO, “Integrating the Car-Parrinello equations. II. Multiple time scale techniques”, *Journal of Chemical Physics*, v. 101, pp.1316-1329, 1994.
- [83] L. VERLET, “Computer "Experiments" on Classical Fluids. I.

- Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules”, *Physical Review*, v. 159, pp. 98–103, 1967.
- [84] A. M. NAMBA, V. B. da SILVA e C. H. T. P. da SILVA , “Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos”, *Eclética Química*, v. 33, pp. 13-24, 2008.
- [85] W. C. SWOPE, H. C. ANDERSEN, P. H. BERENS e K. R. WILSON, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Applications to small water clusters”, *Journal of Chemical Physics*, v. 76, pp. 637-649, 1982.
- [86] R. P. FEYNMAN, “Forces in Molecules”, *Physical Review*, v. 56, pp. 340-343, 1939.
- [87] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, 2^a ed., West Sussex: John Wiley & Sons, 2007.
- [88] D. D. FITTS, *Principles of Quantum Mechanics: as Applied to Chemistry and Chemical Physics*, Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [89] Z. LIN, “Pulay forces in density functional theory for periodic and molecular systems”, *Physics Letters A*, v. 299, pp. 413-417, 2002.
- [90] A. C. OLIVEIRA, *Estudo Teórico de Efeitos da Adsorção de Hidrogênio sobre a Superfície β -SiC(001)c(2x2) Terminada em Carbono Via Teoria do Funcional da Densidade (Dissertação de Mestrado)*, Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2008.
- [91] R. CAR e M. PARRINELLO, “Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory”, *Physical Review Letters*, v. 55, pp. 2471-2474, 1985.
- [92] R. M. MARTIN, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, 1^a ed., Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [93] J. KOHANOFF, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*, 1^a ed., Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [94] J. HUTTER e D. MARX, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [95] K. B. WIBERG, “A Scheme for Strain Energy Minimization. Application to the Cycloalkanes”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 87, pp. 1070-1078, 1965.
- [96] D. G. LUENBERGER e Y. YE, *Linear and Nonlinear Programming (International Series in Operations Research & Management Science)*, 3^a ed., New York: Springer, 2008.

- [97] M. S. BAZARAA, H. D. SHERALI e C. M. SHETTY, *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*, 3^a ed., New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.
- [98] M. I. J. PROBERT, “Improved algorithm for geometry optimisation using damped molecular dynamics”, *Journal of Computational Physics*, v. 191, pp. 130-146, 2003.
- [99] R. MIOTTO, *Estudo de Primeiros Princípios das Superfícies III-N e Adsorção de NH₃ e NF₃ sobre a Superfície de Si (Tese de Doutorado)*, São Paulo: Universidade de São Paulo, 1999.
- [100] L. T. da SILVA, *Estudo Teórico de Propriedades Moleculares e Termodinâmicas do Tetrahidrofurano e do Tetrahidropirano (Dissertação de Mestrado)*, Brasília: Universidade de Brasília, 2007.
- [101] D. A. McQUARRIE, *Statistical Mechanics*, 1^a ed., New York: University Science Books, 2000.
- [102] D. C. RAPAPORT, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2^a ed., Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [103] B. WIDOM, *Statistical Mechanics: A Concise Introduction for Chemists*, 1^a ed., Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [104] R. M. MAZO, *Brownian Motion: Fluctuations, Dynamics, and Applications*, New York: Oxford University Press, 2009.
- [105] M. P. ALLEN e D. J. TILDESLEY, *Computer Simulation of Liquids*, 1^a ed., New York: Oxford University Press, 1989.
- [106] S. SALINAS, “Einstein e a Teoria do Movimento Browniano”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 27, pp. 263-269, 2005.
- [107] F. CARUSO e V. OGURI, *Física Moderna Origens Clássicas & Fundamentos Quânticos*, 1^a ed., São Paulo: Elsevier, 2006.
- [108] R. KUBO, “Brownian Motion and Nonequilibrium Statistical Mechanics”, *Science*, v. 233, pp. 330-334, 1986.
- [109] D. FRENKEL e B. SMITH, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2^a ed., San Diego: Academic Press, 2002.
- [110] K. LAASONEN, A. PASQUARELLO, R. CAR, C. LEE e D. VANDERBILT, “Car-Parrinello Molecular Dynamics with Vanderbilt Ultrasoft Pseudopotentials”, *Physical Review B*, v. 47, pp. 142-153, 1993.
- [111] C. LEE, W. YANG e R. PARR, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Physical Review*, v. 37, pp. 785-789, 1988.
- [112] HyperCubeTM, *HyperChemTM Release 8.06*, Copyright by HyperCubeTM, Inc., 2008.

- [113] V. VCHIRAWONGKWIN, C. KRITAYAKORNUPONG e B. M. RODE, “Structural and Dynamical Properties and Vibrational Spectra of Bisulfate Ion in Water: A Study by Ab Initio Quantum Mechanical Charge Field Molecular Dynamics”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, pp. 11561-11569, 2010.
- [114] D. J. EVANS e B. L. HOLIAN, “The Nose-Hoover Thermostat”, *Journal of Chemical Physics*, v. 83, pp. 4069-4074, 1985.
- [115] P. GIANNOZZI, S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, G. L. CHIAROTTI, M. COCCIONI, I. DABO, A. DAL CORSO, S. FABRIS, G. FRATESI, S. de GIRONCOLI, R. GEBAUER, U. GERSTMANN, C. GOUGOUSSIS, A. KOKALJ, M. LAZZERI, L. MARTIN-SAMOS, N. MARZARI, F. MAURI, R. MAZZARELLO, S. PAOLINI, A. PASQUARELLO, L. PAULATTO, C. SBRACCIA, S. SCANDOLO, G. SCLAUZERO, A. P. SEITSONEN, A. SMOGUNOV, P. UMARI e R. M. WENTZCOVITCH, *QUANTUM-ESPRESSO 4.3.1*, Trieste: Democritos National Simulation Center, 2011.
- [116] W. HUMPHREY, A. DALKE e K. SCHULTEN, “VMD - Visual Molecular Dynamics, Journal of Molecular Graphics”, *Journal of Molecular Graphics*, v. 14, pp. 33-38, 1996.
- [117] R. W. IMPEY, P. A. MADDEN e I. R. MCDONALD, “Hydration and Mobility of Ions in Solution”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 87, pp. 5071-5083, 1983.
- [118] T. S. HOFER, H. T. TRAN, C. F. SCHWENK e B. M. RODE, “Characterization of Dynamics and Reactivities of Solvated Ions by Ab Initio Simulations”, *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, pp. 211-217, 2004.
- [119] I. J. GENERAL, E. K. ASCIUTTO e J. D. MADURA, “Structure of Aqueous Sodium Perchlorate Solutions”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, pp. 15417-15425, 2008.
- [120] Y. SUZUKI, D. KANENO e S. TOMODA, “Theoretical Study on the Mechanism and Diastereoselectivity of NaBH₄ Reduction”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, pp. 2578-2583, 2009.
- [121] A. M. SOLDATE, “Crystal Structure of Sodium Borohydride”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, pp. 987-988, 1947.
- [122] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA,

- R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, J. B., V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOŚŁOWSKI e D. J. FOX, *Gaussian 09 Revision A.01*, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
- [123] J. D. LEE, *Química Inorgânica Não Tão Concisa*, 5ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [124] P. M. Treichel, “The VSEPR model of molecular geometry (Gillespie, Ronald J.; Hargittai, Istvan)”, *Journal of Chemical Education*, v. 70, pp. A223-A224, 1993.
- [125] D. L. NELSON e M. M. COX, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4ª ed., New York: W. H. Freeman, 2004.
- [126] M. S. SKAF e B. M. LADANYI, “Computer simulation of solvation dynamics in hydrogen-bonding liquids”, *Journal of Molecular Structure*, v. 335, pp. 181-188, 1995.
- [127] S. S. AZAM, T. S. HOFER, B. R. RANDOLF e B. M. RODE, “Hydration of Sodium(I) and Potassium(I) Revisited: A Comparative QM/MM and QMCF MD Simulation Study of Weakly Hydrated Ion”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, pp. 1827-1834, 2009.
- [128] B. J. Alder e T. E. Wainwright, “Decay of the Velocity Autocorrelation Function”, *Physical Review A*, v.1, pp. 18-21, 1970.
- [129] F. M. S. S. Fernandes, “Cinquentenário da Simulação Computacional em Mecânica Estatística. II. Desenvolvimento e Aplicações Fundamentais”, *Química*, boletim nº 63 da SPQ, pp. 49-60, 2004.
- [130] A. G. MILLER e J. W. MACKLIN, “Vibrational Spectroscopic Studies of Sodium Perchlorate Contact Ion Pair Formation”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 89, pp. 1193-1201, 1985.
- [131] J. L. HOLLENBERG e D. A. DOWS, “Vibrational spectra of sodium chlorate”, *Spectrochimica Acta*, v. 16, pp. 1155-1164, 1960.
- [132] K. B. HARVEY e N. R. MCQUAKER, “Infrared and Raman Spectra of Potassium and Sodium Borohydride”, *Canadian Journal of Chemistry*,

- v. 49, pp. 3272-3281, 1971.
- [133] B. J. ALDER e T. E. WAINWRIGHT, “Phase Transition for a Hard Sphere System”, *Journal of Chemical Physics*, v. 27, pp. 1208-1209, 1957.
- [134] L. VERLET, “Computer “Experiments” on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions”, *Physical Review*, v. 165, pp. 201-214, 1968.
- [135] J. P. HANSEN e L. VERLET, “Phase Transitions of the Lennard-Jones System”, *Physical Review*, v. 184, pp. 151-161, 1969.
- [136] H. C. ANDERSEN, “Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature”, *Journal of Chemical Physics*, v. 72, pp. 2384-2394, 1980.
- [137] R. C. M. OLIVEIRA, *Transformação Estrutural Induzida por Pressão: Um Estudo por Dinâmica Molecular (Dissertação de Mestrado)*, Manaus: Universidade Federal do Amazonas, 2002.
- [138] M. PARRINELLO e A. RAHMAN, “Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method”, *Journal of Applied Physics*, v. 52, pp. 7182-7190, 1981.
- [139] J. M. HAILE, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, New York: Wiley-Interscience, 1997.
- [140] N. M. MORGON e K. & C. COUTINHO, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, São Paulo: Editora Livraria da Física, 2000.
- [141] A. SATOH, *Introduction to Practice of Molecular Simulation: Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann and Dissipative Particle Dynamics*, New York: Elsevier, 2010.
- [142] C. J. CRAMER e D. G. TRUHLAR, “Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics”, *Chemical Reviews*, v. 99, pp. 2161-2200, 1999.
- [143] C. J. CRAMER e D. G. TRUHLAR, “A Universal Approach to Solvation Modeling”, *Accounts of Chemical Research*, v. 41, pp. 760-768, 2008.
- [144] G. L. MIESSLER e D. A. TARR, *Inorganic Chemistry*, 4ª ed., New York: Prentice Hall, 2010.
- [145] F. A. COTTON, C. A. MURILLO e M. BOCHMANN, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [146] D. SHRIVER e P. ATKINS, *Inorganic Chemistry*, 5ª ed., New York: W. H. Freeman, 2009.
- [147] G. F. de LIMA, *Desenvolvimento e Teste de Um Modelo QM/MD/PCM para Descrever Solvatação e Reações em Solução Usando Resposta*

Linear (Dissertação de Mestrado), Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

- [148] M. CHATENETA, M. B. MOLINA-CONCHAA, N. EL-KISSIB, G. PARROURA e J. P. DIARDA, “Direct rotating ring-disk measurement of the sodium borohydride diffusion coefficient in sodium hydroxide solutions”, *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 4426-4435, 2009.
- [149] G. J. JANZ, B. G. OLIVER, G. R. LAKSHMINARAYANAN e G. E. MAYER, “Electrical conductance, diffusion, viscosity, and density of sodium nitrate, sodium perchlorate, and sodium thiocyanate in concentrated aqueous solutions”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 74, pp. 1285-1289, 1970.
- [150] D. R. LIDE, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90^a ed., Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2010.
- [151] G. Denuault, M. V. Mirkin e A. J. Bard, “Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 308, pp. 27–38, 1991.