



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS**  
**UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E**  
**TECNOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM**  
**CIÊNCIAS MOLECULARES**

**JOÃO BATISTA PENAA RODRIGUES**

**FORMALISMO MATEMÁTICO DA DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-**  
**PARRINELLO**

**Anápolis-GO**

**2012**

**JOÃO BATISTA PENAA RODRIGUES**

**FORMALISMO MATEMÁTICO DA DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-  
PARRINELLO**

Dissertação de mestrado apresentada à Banca Examinadora, do Programa de Pós- Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares, da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Físico-Química.

Orientador: Dr. Solemar Silva Oliveira

**Anápolis-GO**

**2012**

## FORMALISMO MATEMÁTICO DA DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

JOÃO BATISTA PENAA RODRIGUES

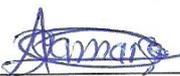
Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



---

Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira (UEG)



---

Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)



---

Prof. Dr. Ole Peter Smith

ANÁPOLIS, GO - BRASIL  
DEZEMBRO 2012

## DEDICATÓRIA

- Ao eterno DEUS, mentor e idealizador da criação e da intelectualidade humana.
- À minha família e aos meus amigos.
- Aos professores que com dedicação e competência ministraram nesta Pós-Graduação.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira e ao Prof. Dr. Ademir João Camargo.
- Aos colegas do QTEA (Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis).

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço a DEUS, por me orientar, com sua sabedoria infinita, o início, o desenvolvimento e a conclusão deste trabalho.
- Agradeço à minha família, que foi um dos agentes motivadores na realização desta pesquisa.
- Agradeço, de maneira especial, ao meu orientador Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira que me norteou neste trabalho, mostrando caminhos e saídas técnicas-científicas nas diversas fases desta pesquisa.
- Agradeço ao Prof. Dr. Ademir João Camargo pelos ensinamentos e detalhes científicos de suma importância na consolidação desta obra.
- Agradeço ao prof. Msc. Valter Henrique Carvalho Silva e ao prof. Msc. Antônio Sérgio Nakao de Aguiar que não mediram esforços em me auxiliar.

“A preocupação com o próprio homem e seu destino deve constituir sempre o interesse principal de todos os esforços técnicos ... Nunca se esqueçam disso em seus diagramas e equações”

Albert Einstein

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
OBJETIVO GERAL.....	xv
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	xv
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2: BASES FÍSICO-MATEMÁTICAS DA MODELAGEM MOLECULAR.	6
2.1 Bases da Mecânica Clássica.....	6
2.1.1 Cálculo Variacional.....	6
2.1.2 Formulação Lagrangeana da Mecânica Clássica.....	11
2.2 Bases da Mecânica Quântica.....	12
2.2.1 Equação de Schrödinger.....	13
2.3 Bases da Dinâmica Molecular.....	15
2.3.1 Aspectos Gerais da Dinâmica Molecular.....	15
2.3.2 Mínimo de Energia.....	19
CAPÍTULO 3: MÉTODO DE CAR-PARRINELLO.....	22
3.1 Dinâmica Ab Initio.....	24
3.1.1 Lagrangeana de Car-Parrinello e as Equações de movimento dentro do formalismo de Kohn-Sham(KS).....	24
3.1.2 Demonstração das Equações de Movimento Iônica e Eletrônica a partir das equações de Euler-Lagrange.....	26
3.1.3 Teoria do Funcional da Densidade- DFT .....	29
3.1.4 As forças sobre os núcleos atômicos.....	35
3.1.5 Dinâmica de Born-Oppenheimer.....	38
3.1.5.1 Aspectos matemáticos do desacoplamento.....	40
3.1.5.2 Algoritmo de Verlet.....	48
3.1.5.3 Algoritmo LeapFrog de Hockney.....	49
3.1.5.4 Velocidades iniciais.....	50

3.1.6 <i>Dinâmica de Car-Parrinello e a DFT</i> .....	51
3.1.6.1 <i>Otimização dos orbitais de Kohn-Sham</i> .....	58
3.1.6.2 <i>Dinâmica Eletrônica Fictícia</i> .....	59
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO/METODOLOGIA.....	62
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO.....	72
APÊNDICES.....	76
1-Equivalência Newton-Lagrange: acarretando na equação de Euler-Lagrange.....	76
2-Teorema da Energia Cinética.....	79
3-Dinâmica Hamiltoniana na Mecânica Clássica (Equações Canônicas de Hamilton).....	81
4-Espaço de Hilbert.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Fórmula estrutural do 2-buteno .....	2
<b>Figura 2</b> – Fórmula espacial da molécula cis-2-buteno (I) e da molécula trans-2-buteno (II) .....	3
<b>Figura 3</b> – Métodos que possibilitam solucionar a equação de Schrödinger.....	15
<b>Figura 4</b> - Esquema das posições ocupadas pelos sistemas multiiônico e multieletrônico, onde A,B ...= núcleos e E1, E2 ... = elétrons. R, r representam o vetor posição de cada partícula do sistema .....	40
<b>Figura 5</b> – Fluxograma da Aproximação de Born-Oppenheimer.....	45
<b>Figura 6</b> – Representação estrutural das moléculas Cis-2-Buteno e Trans - 2-Buteno .....	63
<b>Figura 7</b> – Gráfico representativo da Energia Total da molécula Trans-2-Buteno. Mostra a conservação desta energia ao longo da simulação computacional.....	65
<b>Figura 8</b> – Energias Cinéticas Eletrônica (Azul) e Iônica (Verde) da molécula Trans-2-Buteno .....	65
<b>Figura 9</b> – Temperatura da cela de simulação da molécula Trans-2- Buteno .....	66
<b>Figura 10</b> – Gráfico representativo da Energia Total da molécula Cis-2-Buteno. Mostra a conservação desta energia ao longo da simulação computacional.....	68
<b>Figura 11</b> - Energias Cinéticas Eletrônica (Azul) e Iônica (Verde) da molécula Cis-2-Buteno .....	68
<b>Figura 12</b> – Temperatura da cela de simulação da molécula Cis-2-Buteno.....	69

<b>Figura 13</b> – a) Visualização da função $\delta$ de Dirac	
b) Representação esquemática .....	84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Propriedades físicas do 2-Buteno.....	2
<b>Tabela 2</b> – Propriedades estruturais da molécula Trans-2-Buteno.....	64
<b>Tabela 3</b> – Propriedades estruturais da molécula Cis-2-Buteno.....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ABO- *Aproximação de Born-Oppenheimer*
- BOMD- *Born-Oppenheimer Molecular Dynamics*
- CP- *Car Parrinello*
- DFT- *Density Functional Theory*
- $\delta(x)$  - *Função de Dirac*
- DM- *Dinâmica Molecular*
- DMCP- *Dinâmica Molecular de Car-Parrinello*
- $E_{\text{ks}}$ - *Energia de Kohn-Sham*
- $\mathcal{E} = \{\Psi\}$  - *Espaço de Hilbert*
- $E_v[\rho(\vec{r})]$  - *Energia é um funcional da densidade do sistema no estado fundamental*
- GC- *Gradientes Conjugados*
- KS- *Kohn-Sham*
- IUPAC- *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- LDA- *Local Density Approximation*
- $\mu$  - *Massa Fictícia Eletrônica*
- $\Lambda_{ij}$ - *Multiplicador de Lagrange*
- QTEA- *Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis*
- $\rho(\vec{r})$  - *Densidade Eletrônica*
- SD- *Steepest Descent*
- SEP- *Superfície de Energia Potencial*
- VMD- *Visual Molecular Dynamics*

## RESUMO

Neste trabalho fizemos uma introdução aos conceitos da mecânica quântica moderna, utilizando as ferramentas matemáticas que constituem o formalismo intrínseco desta disciplina. Assim, o objetivo foi descrever, sob a ótica da matemática, as equações que regem o método de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello aplicado numa simulação computacional na molécula 2-buteno, utilizando o software QuantumESPRESSO. O método em questão foi proposto em 1985 por Roberto Car e Michelle Parrinello e se baseia na separabilidade dos movimentos eletrônico e nuclear. A análise matemática se concentrou em dois pilares essenciais desta pesquisa:

1- Bases físico-matemáticas da modelagem molecular, onde se trabalhou as bases da mecânica clássica, quântica e dinâmica molecular.

2- Método de Car-Parrinello, com a dinâmica Ab Initio, centrada na Lagrangeana de Car-Parrinello e as equações de movimento, na dinâmica de Born-Oppenheimer, nos algoritmos de Verlet e LeapFrog de Hockney e finalmente, na dinâmica de Car-Parrinello.

Para o cálculo das propriedades moleculares e da energia de correlação e troca da molécula em estudo, foi utilizada a Teoria do Funcional da Densidade [DFT]. Posteriormente, foram apresentados o capítulo de resultados e análises/ metodologia e a conclusão, onde foi possível constatar a importância do cálculo diferencial/integral e o variacional no formalismo do método de Car-Parrinello.

**Palavras-chave:** Car-Parrinello, 2-Buteno, Mecânica clássica e quântica, Dinâmica molecular, Dinâmica de Born-Oppenheimer, DFT.

## ABSTRACT

In this work we have done an introduction to the concepts of modern quantum mechanics, using mathematical tools that constitute the formalism this subject. Thus, the objective was to describe, from the perspective of mathematics, equations governing the method of Molecular Dynamics of Car-Parrinello applied in computer simulation of the molecule 2-butene, using the software QuantumESPRESSO. The method in question was proposed in 1985 by Roberto Car and Michelle Parrinello and is based on the separability of electronic and nuclear movements. The mathematical analysis focused on two pillars essences of this research:

1- Mathematical-physics bases of molecular modeling, based on classical mechanics, quantum and molecular dynamics

2- The Car-Parrinello method, with a dynamic Ab Initio, centralized on the Car-Parrinello Lagrangean and its equations of motion, dynamics of Born-Oppenheimer, Verlet and the LeapFrog of Hockney algorithms and finally, on the dynamics of Car-Parrinello. For the calculation of molecular properties and the exchange and correlation energy of the molecule being studied, was invoked the Density Functional Theory [DFT].

Subsequently, were presented the chapter of results and analysis / methodology and conclusion, where we determined the importance of differential calculus / integral and variational formalism in the Car-Parrinello method.

**Keywords:** Car-Parrinello, 2-Butene, classical and quantum mechanics, molecular dynamics, dynamics of Born-Oppenheimer, DFT.

## OBJETIVO GERAL

Formalizar o Método de Car-Parrinello sob a luz do Cálculo Diferencial e Integral e do Cálculo Variacional utilizando a teoria da Mecânica Quântica.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Saber ler e interpretar os algoritmos utilizados no método de Car-Parinello, utilizando ferramentas matemáticas e conhecimentos da Mecânica Quântica.
- Utilizar os conhecimentos de Cálculo Diferencial e Integral na modelagem matemática das equações de movimento que regem as partículas que estão num determinado estado quântico.
- Determinar as distâncias entre as ligações, os ângulos entre essas ligações, sobretudo as energias total, cinética eletrônica e cinética iônica e a temperatura da cela, para as duas configurações da molécula 2-buteno, através da simulação computacional, conhecendo os fundamentos matemáticos e físicos que norteiam esta pesquisa.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O foco deste trabalho fundamenta-se no estudo analítico, sob a ótica do Cálculo Diferencial e Integral bem como do Cálculo Variacional, dos princípios que descrevem o método de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello [CP] e uma aplicação deste método na molécula 2-Buteno; quando submetido à cálculos computacionais.

A técnica do método proposto por Roberto Car e Michelle Parrinello em 1985, se baseia na separabilidade dos movimentos eletrônico e nuclear.

O projeto original de Car-Parrinello, consiste em tratar a evolução temporal do movimento eletrônico, na forma clássica, sem o risco de perder a dependência temporal da parte quântica do sistema (CAR; PARRINELLO, 1985).

A dinâmica do sistema é convenientemente expressa na formulação de uma Lagrangeana – onde se apresenta como uma função cuja definição aponta para a diferença entre as energias cinética e potencial - que terão os aspectos matemáticos detalhados.

São mostradas, neste trabalho, as equações que caracterizam as estruturas moleculares de um sistema num determinado estado quântico, dotado de baixa quantidade de partículas.

Nesta pesquisa algumas aproximações são apresentadas no intuito de estudar o comportamento das moléculas que possuem elevada quantidade de elétrons.

Para estudar a molécula 2-Buteno [ $C_4H_8$ ], torna-se necessária a sua contextualização no âmbito da química. Assim, os mecanismos que contribuem para isto são apresentados a seguir.

Na molécula  $C_4H_8$  pode-se observar quatro arranjos possíveis consoante à configuração geométrica, ou seja, são substâncias que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferem estruturalmente ou geometricamente, isto é, são isômeros. São eles: 1-Buteno, Cis-2-Buteno, Trans-2-Buteno e o 2-metilpropeno [IUPAC]

Estes quatro isômeros são gases quando estão a temperatura e pressão ambiente, e podem ser liquefeitos quando submetidos a baixa temperatura ou ao acréscimo de pressão, como acontece com o gás liquefeito de petróleo. Estes gases são inflamáveis, tem odores diferenciados e são incolores. São produzidos por usinas petroquímicas e por craqueamento catalítico do petróleo, visto que eles, mesmo em pouquíssimas quantidades, estão presentes no petróleo.

As ligações duplas destes alcenos possibilitam a eles a configurar como monômeros na formação de polímeros e também na formação de outros ingredientes petroquímicos. Os quatro isômeros são aplicados na produção da borracha sintética ou artificial.

Posto isto, a discussão será estabelecida em torno da molécula 2-Buteno:

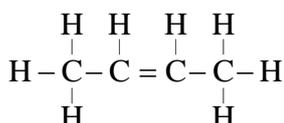


Figura 1 - Fórmula estrutural do 2-Buteno que é um alceno

Dados físico-químicos do 2-butenos:

- Fórmula:  $\text{C}_4\text{H}_8$
- Massa molar: 56,11 g/mol
- Limites de explosividade: 1,6 - 10 % vol em ar.

Tabela 1 – Propriedades físicas do 2-Buteno

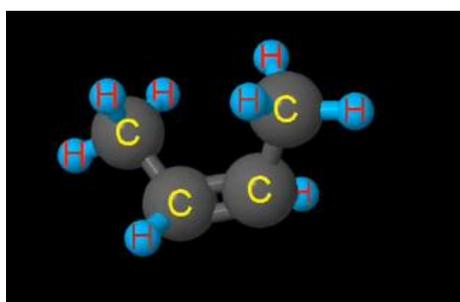
Nome	P.e. (°C)	P.f.(°C)	Densidade	Índice de refração
trans-2-butenos	+1	-106	0,649	1,3778
cis-2-butenos	+4	-139	0,667	1,3868

Na Tabela 1 temos o p.e. (ponto de ebulição), p.f. (ponto de fusão), a densidade e o índice de refração das duas conformações da molécula do 2-Buteno.

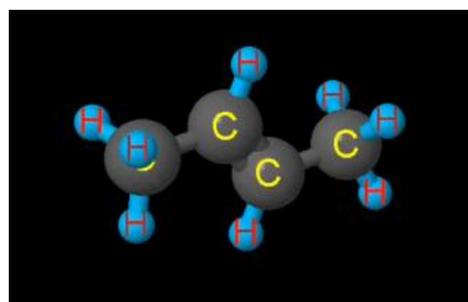
Observando a Tabela 1 e analisando a molécula deste estudo, julgando pelos produtos de hidrogenação e pelos produtos de ruptura da ligação dupla, os dois Butenos de p.e. +1°C e +4°C, respectivamente, teriam ambos a estrutura designada

por 2-Buteno. Contudo as diferenças de p.e., de p.f. e de outras propriedades físicas indicam claramente que não se trata do mesmo composto, mas sim de dois isômeros.

Se examinarmos mais de perto a estrutura do 2-Buteno e, particularmente, se utilizarmos modelos moleculares, verifica-se que os átomos podem se dispor de duas maneiras (Figura 2), inteiramente diferentes uma da outra (colocando-se a parte o número infinito de possibilidades resultantes de rotação livre à volta das ligações simples). Numa das estruturas, os dois grupos metil encontram-se do mesmo lado da molécula ( I ); na outra, em lados opostos ( II ).



( I )



( II )

Figura 2 - Fórmula espacial da molécula cis-2-buteno ( I ) e da molécula trans-2-buteno ( II )

A conversão de I em II implica rotação em volta da ligação dupla carbono-carbono. A separação de isômeros depende da energia necessária para que esta rotação se efetue (SOLOMONS,2009).

Para caracterizar o objeto de estudo de forma clara e objetiva, esta pesquisa encontra-se dividida em três momentos distintos, conforme exposto a seguir:

**i)** Inicialmente serão mostradas, no capítulo 2, as bases físico-matemáticas da modelagem molecular, expondo os aspectos básicos relacionados às bases da mecânica clássica, da mecânica quântica e da dinâmica molecular, tais como: cálculo variacional e a formulação lagrangeana; a equação de Schrödinger, da mecânica quântica e a minimização da energia do sistema componente da dinâmica molecular. Todo esse arsenal de conhecimentos aliado às ferramentas matemáticas outrora citadas, norteiam o estudo e a aplicação da mecânica quântica nesta pesquisa.

Em seguida será abordado, no capítulo 3, o Método de Car-Parrinello e a sua importância nas pesquisas quânticas. Será apresentada a equação que caracteriza a Lagrangeana do método de Car-Parrinello para a dinâmica newtoniana dos núcleos, a qual é estendida para campos clássicos que representam a função de onda  $\Psi_i$ , ou seja, são os locais ou campos onde se estabelecem as funções de ondas. A Lagrangeana estendida define o método de Car-Parrinello.

Todos estes itens embasados na perspectiva matemática e histórico-científica peculiar de cada um.

**ii)** Em segundo lugar, serão apresentados os conceitos e definições oriundos da Mecânica Clássica. Trabalha-se aí os aspectos matemáticos da Lagrangeana de Car-Parrinello e as equações de movimento sob a orientação da Teoria do Funcional da Densidade [DFT] e as forças atuantes nos núcleos dos átomos. Tendo em seguida, a apresentação da Dinâmica de Born-Oppenheimer e os aspectos matemáticos do desacoplamento bem como os algoritmos de Verlet e LeapFrog de Hockney e as velocidades iniciais. Tudo isto sob o contexto da mecânica quântica. Este contexto será finalizado com a dinâmica de Car-Parrinello pactuada com a DFT e a dinâmica eletrônica fictícia.

A DFT é utilizada na física e na química para conduzir a investigação da estrutura eletrônica de sistemas de diversos corpos. Em 1964 Hohenberg e Kohn demonstraram que a energia exata de um sistema de muitos corpos no estado fundamental não-degenerado pode ser determinada por meio da sua densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Mais tarde, Mel Levy demonstrou que a DFT poderia ser aplicada também para sistemas no estado fundamental com estados degenerados. E assim, estabelece-se que a energia é um funcional da densidade do sistema no estado fundamental  $E[\rho(\vec{r})]$ .

**iii)** Num terceiro momento, no capítulo 4, será feita uma aplicação da metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa, onde será apresentada uma simulação computacional, de acordo com o método de Car-Parrinello, utilizando o software QuantumESPRESSO. Também neste capítulo serão mostrados os resultados e as discussões provenientes do estudo em questão. Para efeito de Dinâmica molecular serão determinadas algumas propriedades estruturais para os isômeros da molécula 2-butenos, calculando assim as distâncias entre as ligações, os ângulos entre essas ligações, sobretudo as energias total, cinética eletrônica e

cinética iônica e a temperatura da cela para as duas configurações da molécula em questão, tudo isto sob o controle da DFT.

No capítulo 5 apresentar-se-á a conclusão a respeito do uso dos procedimentos matemáticos adotados nesta pesquisa, bem como uma análise do resultado da simulação computacional realizada na molécula 2-buteno.

Serão apresentados no Apêndice alguns tópicos de suma importância contributiva no desenvolvimento deste trabalho, tais como:

- Equivalência Newton-Lagrange: Obtenção da equação de Euler-Lagrange;
- Teorema da Energia Cinética;
- Dinâmica Hamiltoniana na Mecânica Clássica (Equações Canônicas de Hamilton);
- Espaço de Hilbert.

## **CAPÍTULO 2**

# **BASES FÍSICO-MATEMÁTICAS DA MODELAGEM MOLECULAR**

### **2.1 Bases da Mecânica Clássica**

Para os conhecimentos científicos existentes até o século XIX, a mecânica newtoniana atendia perfeitamente às necessidades nas explicações dos fenômenos físicos estudados até então.

As leis da mecânica clássica (mecânica newtoniana) são descritas em termos de partículas e trajetórias (estados). O conceito de trajetória caracteriza a mecânica clássica, enquanto o conceito de partícula estabelece uma realidade física para esse modelo. Na física clássica, as partículas possuem propriedades intrínsecas e extrínsecas. As propriedades intrínsecas não dependem da localização da partícula e não mudam com o tempo. Já as extrínsecas evoluem com o tempo em resposta a campos de forças aplicados à partícula: posição, momento linear e momento angular.

#### **2.1.1 Cálculo Variacional**

No que se refere às evidências matemáticas e físicas, a questão de minimizar uma integral definida é considerada como própria do domínio do cálculo variacional, enquanto o problema de minimizar ou maximizar uma função pertence ao domínio do cálculo ordinário. De forma que, estas duas proposições surgiram ao mesmo tempo e nenhuma distinção evidente entre elas foi realizada até a época de Lagrange, que desenvolveu a técnica do cálculo das variações.

Os princípios de mínimos na física tem um longo interesse histórico e acadêmico. A procura por tais princípios se fundamenta no conhecimento de que a

natureza sempre aponta para a minimização de quantidades inerentes aos processos físicos por ela iniciados.

No final do século XVII, o início do cálculo das variações foi desenvolvido por Newton, Leibniz e Bernoulli.

O primeiro resultado da aplicação de um princípio geral de mínimo na mecânica foi obtido em 1747 por Maupertuis, que constatou a dinâmica do movimento como consequência de uma ação mínima.

O Princípio de Mínima Ação de Maupertuis foi baseado em fundamentos teológicos, e seu conceito de ação era muito vago. Somente em 1760, Lagrange forneceu os fundamentos matemáticos do princípio da ação.

Discutiremos a seguir alguns aspectos básicos da técnica de cálculo variacional que serão utilizados posteriormente para obter as formulações lagrangeana e hamiltoniana da mecânica. O problema fundamental do cálculo variacional é determinar a função  $y(x)$  tal que a integral

$$J = \int_{x_1}^{x_2} f[y(x), y'(x); x] dx \quad (2.1)$$

seja um extremo (máximo ou mínimo), isto é, define-se a função acima (2.1) no intuito de realizar a minimização da mesma, obtendo assim, uma outra função  $y(x)$  que melhor descreve o sistema,

$$y'(x) = \frac{dy}{dx}.$$

O resultado da integral (2.1) depende das funções  $y(x)$  e  $y'(x)$ , então pode-se dizer que  $J$  é um funcional (regra que faz corresponder a uma função, um número) de  $y$  e de  $y'(x)$ , cuja representação é :

$$J = J[y, y'(x)].$$

A formulação do problema variacional pode ser feita em termos de uma representação paramétrica  $y(x) = y(\alpha, x)$  para a função  $y$  tal que para  $\alpha = 0$

$$y(0, x) = y(x)$$

é a função que dá um extremo para  $J$ . Podemos escrever  $y(\alpha, x) = y(0, x) + \alpha \eta(x)$

onde  $\eta(x)$  é uma função de  $x$  que possui derivada primeira contínua e que obedece à condição

$$\eta(x_1) = \eta(x_2) = 0. \quad (2.2)$$

Esta condição é necessária para que  $y(\alpha, x)$  e  $y(x)$  sejam iguais nos pontos inicial e final (que são fixos). Com a nova notação, a integral  $J$  pode ser considerada função do parâmetro  $\alpha$  :

$$J(\alpha) = \int_{x_1}^{x_2} f[y(\alpha, x), y'(\alpha, x); x] dx . \quad (2.3)$$

A condição de que  $J$  assume um valor extremo, para  $\alpha = 0$ , pode ser escrita como

$$\left. \frac{dJ(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = 0 .$$

Para obter uma condição de extremo para  $J$  vamos desenvolver a derivada

$$\frac{dJ}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \int_{x_1}^{x_2} f[y, y'; x] dx . \quad (2.4)$$

Sabendo-se que os limites de integração são fixos, podemos trocar a ordem da derivação (em relação a  $\alpha$ ) com a integração (em relação a  $x$ ), assim

$$\frac{dJ}{d\alpha} = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{df}{dy} \frac{dy}{d\alpha} + \frac{df}{dy'} \frac{dy'}{d\alpha} + \frac{df}{dx} \frac{dx}{d\alpha} \right] dx \quad (2.5)$$

sabendo-se  $\frac{dx}{d\alpha} = 0$  e calculando  $\frac{dy'}{d\alpha}$  temos

$$y(\alpha, x) = y(0, x) + \alpha \eta(x) ;$$

agora, derivando as parcelas da equação acima, fica

$$y'(\alpha, x) = y'(0, x) + \alpha \eta'(x) ,$$

fazendo

$$\frac{dy'}{d\alpha} = \eta'(x) = \frac{d\eta(x)}{dx} \quad (2.6)$$

e

$$\frac{dy}{d\alpha} = \eta(x) , \quad (2.7)$$

podemos substituir (2.6) e (2.7) em (2.5) obtendo

$$\frac{dJ}{d\alpha} = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{df}{dy} \eta(x) + \frac{df}{dy'} \eta'(x) \right] dx. \quad (2.8)$$

Integrando-se  $\int_{x_1}^{x_2} \frac{df}{dy'} \eta'(x) dx$  tem-se  $u = \frac{df}{dy'} \Rightarrow du = \frac{d}{dx} \left( \frac{df}{dy'} \right) dx$

e

$$dv = \eta'(x) \Rightarrow v = \eta(x)$$

obtemos

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{df}{dy'} \eta'(x) dx = \left. \frac{df}{dy'} \eta(x) \right|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} \eta(x) \frac{d}{dx} \left( \frac{df}{dy'} \right) dx.$$

Utilizando o resultado de (2.2), temos

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{df}{dy'} \eta'(x) dx = - \int_{x_1}^{x_2} \eta(x) \frac{d}{dx} \left( \frac{df}{dy'} \right) dx. \quad (2.9)$$

Substituindo (2.9) em (2.8) temos:

$$\frac{dJ}{d\alpha} = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{df}{dy} - \frac{d}{dx} \left( \frac{df}{dy'} \right) \right] \eta(x) dx.$$

Utilizando  $\left. \frac{dJ(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = 0$  podemos estabelecer que

$$\frac{dJ}{d\alpha} = 0 = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{df}{dy} - \frac{d}{dx} \left( \frac{df}{dy'} \right) \right] \eta(x) dx$$

Recorrendo ao teorema fundamental do cálculo variacional onde se institui que para um  $\eta$  apresentado na equação

$$\int_{x_0}^{x_1} \eta F dx = 0$$

somente é verdade quando  $F = 0$  (FERMI);

assim, para zerar a integral  $\frac{dJ}{d\alpha} = 0 = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{df}{dy} - \frac{d}{dx} \left( \frac{df}{dy'} \right) \right] \eta(x) dx$  é necessário que

$$\frac{df}{dy} - \frac{d}{dx} \left( \frac{df}{dy'} \right) = 0 . \quad (2.10)$$

A expressão (2.10) denomina-se Equação de Euler-Lagrange, que minimiza a integral J (MARX; HUTTER, 2009).

### Aplicando vínculos na Equação Euler-Lagrange

$$f = f[y(x), y'(x), z(x), z'(x); x]$$

Supomos uma equação de vínculo do tipo

$$g(y, z, x) = 0 , \quad (2.11)$$

derivando (2.11) em relação a  $\alpha$ , temos

$$\frac{\partial g}{\partial \alpha} = \frac{\partial g}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \alpha} + \frac{\partial g}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \alpha} + \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \alpha} = 0 . \quad (2.12)$$

Sabendo que  $\frac{\partial x}{\partial \alpha} = 0$  e definindo que  $\frac{\partial y}{\partial \alpha} = \eta(x)$  e  $\frac{\partial z}{\partial \alpha} = \xi(x)$ . Substituindo estes termos na equação (2.12) obtemos

$$\frac{\partial g}{\partial y} \eta(x) = - \frac{\partial g}{\partial z} \xi(x) .$$

Observamos que, por causa das equações de vínculo,  $\eta(x)$  e  $\xi(x)$  não são independentes. Expressando  $\xi(x)$  em termos de  $\eta(x)$  e escrevendo-se

$$\left. \frac{dJ(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = 0 \text{ para as dimensões } y(x) \text{ e } z(x) \text{ podemos escrever}$$

$$\frac{dJ}{d\alpha} = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \left[ \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) \right] - \left[ \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial z'} \right) \right] \xi(x) \right] \eta(x) dx = 0$$

e como  $\eta(x)$  é uma função arbitrária, pode-se dizer que o termo no interior da chave é nulo, ou seja,

$$\left( \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) \right) - \left( \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial z'} \right) \right) \left( \frac{\partial g / \partial y}{\partial g / \partial z} \right) = 0$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) \right) \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)^{-1} = \left( \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial z'} \right) \right) \left( \frac{\partial g}{\partial z} \right)^{-1} = -\lambda(x).$$

Os lados esquerdo e direito da equação acima são funções de  $x$  e chamaremos esta de  $-\lambda(x)$ . Desta forma tem-se

$$\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) = -\lambda(x) \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right) \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial f}{\partial z} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial z'} \right) = -\lambda(x) \left( \frac{\partial g}{\partial z} \right) \quad (2.14)$$

A função  $\lambda(x)$  é chamada multiplicador indeterminado de Lagrange (MARX; HUTTER, 2009; MORGON; COUTINHO, 2007).

### 2.1.2 Formulação Lagrangeana da Mecânica Clássica

Define-se Lagrangeana: diferença entre energia cinética e energia potencial

$$L = T - U$$

onde, em uma dimensão  $T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2$ ,  $U \equiv U(x)$ .

Então  $L = L(\dot{x}_i; x)$  tal que:  $I = \int_{t_1}^{t_2} L dt$ ;  $\frac{dI}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0$

baseado em (2.10)  $\frac{\partial L}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = 0$ .

equivalência Lagrange-Newton

Sabendo-se que

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = \frac{\partial U}{\partial \dot{x}_i} = 0$$

e resolvendo as parcelas da equivalência Lagrange-Newton e substituindo o resultado na mesma expressão obtém-se

$$\frac{\partial(T-U)}{\partial x_i} = -\frac{\partial U}{\partial x_i} ; \quad \frac{\partial(T-U)}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i}$$

então

$$-\frac{\partial U}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = 0.$$

Introduzindo as forças  $-\frac{\partial U}{\partial \vec{x}_i} = \vec{F}_i$  e fazendo a substituição na equação anterior

tem-se

$$\vec{F}_i = \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{x}}_i} .$$

Organizando

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{x}}_i} &= \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\vec{x}}_i} \left( \sum_1^3 \frac{1}{2} m \dot{\vec{x}}_i^2 \right) = \\ &= \frac{d}{dt} \left[ 0 + 0 + \frac{\partial}{\partial \dot{\vec{x}}_i} \left( \frac{1}{2} m \dot{\vec{x}}_i^2 \right) \right] = \frac{d}{dt} (m \dot{\vec{x}}_i) = m \ddot{\vec{x}} \end{aligned}$$

então recupera-se a lei de Newton

$$\vec{F}_i = m \ddot{\vec{x}}_i .$$

## 2.2 Bases da Mecânica Quântica

É de fundamental importância o conhecimento de que toda teoria possui um conjunto de pilares, nos quais a mesma pode se sustentar. Estes pilares são os chamados postulados ou axiomas. Os postulados não são demonstrados, porém são baseados em resultados experimentais, conhecimento acumulado e bom senso. A partir do conjunto inicial de postulados, obtém-se as conclusões e os teoremas

que regerão a teoria. A seguir, apresentamos um dos principais paradigmas e axiomas da Mecânica Quântica, a Equação de Schrödinger.

### 2.2.1 Equação de Schrödinger

O nascimento da química quântica molecular se deu no século XX juntamente com o subproduto da mecânica quântica. No entanto, passou por aproximadamente quatro décadas de limitações de caráter computacional que eram permeadas pelo trabalho de solucionar a equação de Schrödinger em relação a um sistema de diversos núcleos e elétrons. Durante muito tempo se restringiu a sistemas moleculares de pequeno porte, com um máximo de três átomos, e passíveis de fortes aproximações (BARBATTI, 2004).

Com o rápido avanço da computação, a química quântica recebeu ênfase tanto como disciplina autônoma como auxiliar de outras áreas da ciência, como é o caso da biologia molecular e outras (BARBATTI, 2004).

Até a década de 1970 poucas pessoas tentaram calcular as propriedades de uma molécula com um número de átomos superior a três, chegando apenas a uma aproximação com escassos determinantes para a descrição da função de onda (BARBATTI, 2004).

Houve um aprimoramento do conhecimento em nível molecular à partir do avanço da mecânica quântica, devido ao fato das propriedades dos sistemas químicos poderem ser conseguidas com base na solução da equação de Schrödinger. No entanto, as ferramentas matemáticas, que estão disponíveis no momento não se mostram suficientes para resolver equações quânticas, acarretando na necessidade de se fazer uso de métodos de aproximação (CAMARGO *et al.*, 2005).

Para sistemas multieletrônicos, a equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo para uma distribuição de elétrons e núcleos, pode ser escrita como (LEVINE, 2000):

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad \text{onde} \quad \hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (2.15)$$

assim,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) - E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0$$

$$\{\hat{H} - E\}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0,$$

$$\{(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}) - E\} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (2.16)$$

O hamiltoniano (  $\hat{H}$  ) constitui um operador diferencial que provê a energia total do sistema, proporcionado pela Equação (2.15), em que:

$$\begin{aligned} \hat{T}_n &= -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 ; & \hat{T}_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 ; & \hat{V}_{nn} &= \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} ; & \hat{V}_{ne} &= -\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} . \end{aligned}$$

Na Equação (2.15) o termo “ $E$ ” representa a energia total do sistema,  $\hat{T}_n$  representa o operador da energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_e$  é o operador da energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{nn}$  representa o operador da energia potencial devido à interação núcleo – núcleo, o termo  $\hat{V}_{ee}$  é o operador da energia potencial devido à interação elétron-elétron e  $\hat{V}_{ne}$  é o operador da energia potencial devido a interação núcleo - elétron. A função de onda  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  depende das coordenadas de posição e de *spin* de todos  $N$  elétrons e  $M$  núcleos.

Podemos escrever a equação (2.16) com suas respectivas energias cinéticas e potenciais:

$$\left\{ \left( -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) - E \right\} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 .$$

no qual os  $N$  elétrons evidenciados possuem coordenadas  $\vec{r}_i$  e as cargas nucleares são representadas por  $Z_a$  nas coordenadas  $\vec{R}_a$  (LEVINE, 2000).

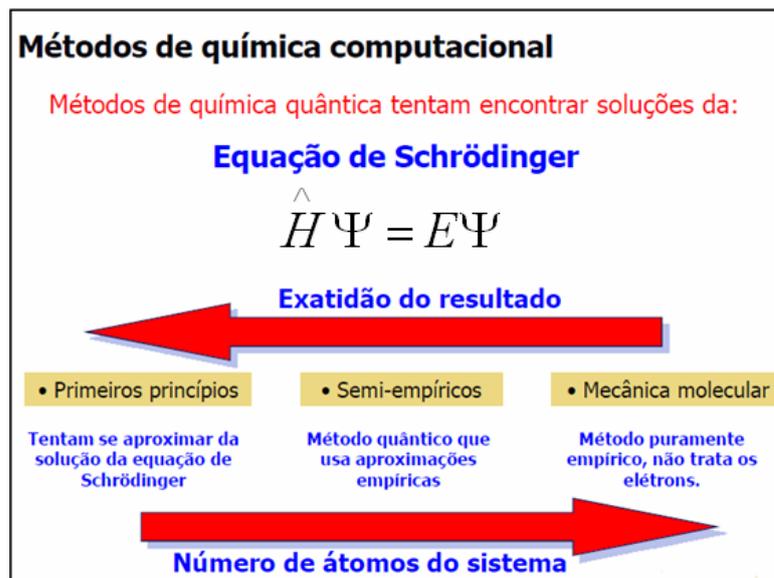


Figura 3- Métodos que possibilitam solucionar a equação de Schrödinger

## 2.3 Bases da Dinâmica Molecular

Constata-se que a Dinâmica Molecular é a ciência que estuda o comportamento de um sistema<sup>1</sup> de partículas dependentes do tempo. Também calcula as propriedades de equilíbrio e transporte de um sistema, pela integração das equações de movimento regidas para o mesmo. E o estado microscópico do sistema pode ser especificado em termos das posições e momentos angulares das partículas.

### 2.3.1 Aspectos Gerais da Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular [DM], constitui uma técnica físico-matemática e de simulação computacional usada para a determinação de propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas de um conjunto de partes coordenadas de natureza mecânica, atômica e molecular. Destina-se a solucionar as equações newtonianas de movimento das partículas para produzir configurações sucessivas de um sistema no estado termodinâmico desejado, com base em potenciais de interação atômica, também conhecidos como campos de força (FARO, 2008).

<sup>1</sup> O estudo do universo é feito pela análise isolada de seus fragmentos, chamados sistemas. Um sistema é formado de uma coleção de partículas interagindo entre si ou com o mundo exterior via campos de força: elétrico, magnético ou gravitacional.

A simulação com base na DM, se fundamenta nos cálculos de propriedades de equilíbrio de um sistema clássico, de diversas partículas. É importante considerar que para um sistema, com número indeterminado de corpos, não apresenta uma solução analítica, e sim numérica.

A simulação de dinâmica molecular fundamenta-se no conhecimento da equação do movimento do sistema em estudo. O algoritmo do programa de dinâmica molecular, baseia-se na solução das equações de movimento a partir de uma perspectiva numérica, propiciando uma trajetória do sistema que está sendo analisado.

A dinâmica molecular calcula as propriedades de equilíbrio e transporte de um sistema pela integração das equações de movimento regidas para o sistema, utilizando as equações de movimento clássicas de Hamilton (FARO, 2008),

$$\vec{\dot{p}}_i = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_i} \quad \text{e} \quad \vec{\dot{R}}_i = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{p}_i}$$

que conduzem às equações de movimento de Newton. Onde,  $\vec{p}_i$  e  $\vec{R}_i$  são as coordenadas do momento e da posição do i-ésimo átomo do sistema.

Tem-se também o Hamiltoniano clássico, H, que é definido como a soma da energia cinética com a energia potencial (AGUIAR, 2009):

$$\hat{H}(\vec{p}_i, \vec{r}_i) = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_i).$$

Partindo do passo de integração, da solução temporal e da extensão da trajetória; tem-se a possibilidade de adaptação, em relação aos eixos de relaxação temporal, de todos os processos de cunho dinâmico. Enfim, com base na trajetória, nas propriedades de equilíbrio e nas grandezas dinâmicas, podem ser obtidas as configurações do sistema mediante o conjunto de regras impostas pela própria dinâmica molecular.

Os seguintes princípios norteiam os métodos de dinâmica molecular clássica:

- a) tais partículas são esféricas (os raios são obtidos de medidas ou teoricamente) e possuem uma carga líquida (obtida da teoria);
- b) as partículas atuam entre si através de "molas", produzindo uma representação a partir de potenciais clássicos;

- c) as interações em questão devem ser definidas previamente para conjuntos de átomos específicos;
- d) as interações determinam a distribuição das partículas no espaço e suas energias.

No modelo da dinâmica molecular clássica, os átomos são entendidos como sendo esferas e as ligações como molas. Pode-se utilizar a matemática de deformação de molas para a descrição da flexibilidade das ligações com base nas capacidades de esticarem, entortarem e torsionarem.

As energias obtidas através da dinâmica molecular não possuem significado de quantidades absolutas. Ou seja, as diferenças de energia entre duas ou mais conformações é que tem significado físico. Assim há a possibilidade, através da DM, de determinar informações sobre as posições e as velocidades atômicas. E para descrever o comportamento microscópico de um sistema a partir das leis da mecânica clássica, a dinâmica molecular exige uma descrição da energia potencial que norteia o sistema em estudo. Denomina-se campo de força, a equação para a energia total de um dado sistema em estudo, em conjunto com os parâmetros requeridos para a descrição do comportamento de diferentes tipos de átomos e ligações.

O ingrediente básico de uma simulação é um modelo físico. Em dinâmica molecular isso nada mais é que determinar um potencial de campo de força: uma função  $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  das posições nucleares, caracterizando a energia potencial do sistema nas instâncias do arranjo dos átomos em configurações específicas.

De forma mais simples no que se refere à escolha para  $V$  é sua conceitualização como uma adição de interações de pares:

$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ . O índice da segunda somatória,  $j > i$ , enfatiza a consideração de cada par apenas uma vez.

A escolha do campo de força tem relações com o sistema que será estudado e as propriedades a serem investigadas. Ainda que uma descrição mais eficiente das vibrações atômicas seja considerada importante, as conformações de caráter macromolecular estão diretamente relacionadas com as torções, as repulsões, atrações de Van der Waals e as interações de caráter eletrostático.

Através do cálculo da energia para vários valores de coordenadas de um determinado sistema molecular com relação ao campo de força a que se relaciona, é possível explorar a superfície de energia potencial deste. À partir das dimensões e características do sistema, a superfície demonstrará um elevado número de mínimos

locais de energia, que nada mais são do que pontos no espaço de configurações, onde a totalidade das forças sobre os átomos do sistema recebem um balanceamento. Por causa do alto número de graus de liberdade das macromoléculas biológicas, uma exploração completa da superfície multidimensional de energia não é algo simples. Pode-se, no entanto, explorar tal superfície à partir da minimização da energia potencial da molécula (FERNANDES, 2008).

A otimização da geometria molecular é uma técnica que tem como objetivo básico, localizar um conjunto de coordenadas que diminuem a energia potencial do sistema em estudo. O procedimento norteador é o caminho sobre a superfície de potencial no sentido do decréscimo da energia, de forma que o sistema atinja um mínimo de energia local.

Geralmente, a configuração final, depois desse processo, não apresenta muita diferença da inicial. A redução da energia utiliza-se apenas de uma pequena parte do espaço de configurações [Hilbert].

A minimização da energia, ou a otimização da geometria molecular, é uma maneira interativa de operar que, com base em coordenadas cartesianas, tem a seguinte representação:  $\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,n} + \Delta \mathbf{r}_{i,n}$  ( $i=1,2, \dots n$ ), em que  $n$  é a quantidade de interações e  $(\Delta \mathbf{r}_{i,n})$  é o  $n$ -ésimo incremento nas coordenadas do átomo  $i$ .

Pode-se obter a força resultante de um átomo  $i$  a partir do gradiente da energia potencial em  $i$ :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(\{\vec{r}_i\}).$$

O movimento das partículas do sistema também pode ser descrito pela mecânica Lagrangeana. A Lagrangeana é definida como diferença entre a energia cinética e a energia potencial (AGUIAR, 2009),

$$L = T - V,$$

levando ao conjunto de equações de movimento Newtonianas para cada partícula  $i$  com massa  $m_i$  e coordenada cartesiana  $\mathbf{R}_i$ .

Para implementar o método da dinâmica molecular é imprescindível, além das posições e velocidades iniciais, o conhecimento da força exercida em cada molécula, a qual é derivada do potencial intermolecular  $V$ , e um algoritmo para a

integração numérica das equações do movimento. A integração numérica das equações de movimento, com poucos passos de tempo, acarreta em uma trajetória pelo hiperespaço em todas as possíveis posições e momentos das partículas, que é denominado de espaço de fase. O movimento de partículas como os elétrons não pode ser descrito formalmente na mecânica newtoniana clássica, mas sim, deve ser escrito com o rigor da precisão das equações de movimento quânticas, obtidas da equação de Schrödinger independente do tempo (LEVINE, 2000),

$$\hat{H}\Psi_i = E\Psi_i$$

onde se observa que o Hamiltoniano opera sobre a função de onda multieletrônica fornecendo a energia  $E_i$ . Entretanto, para sistemas compostos de um número elevado de partículas, esta equação não pode ser resolvida analiticamente sem que sejam introduzidas aproximações no Hamiltoniano.

A Dinâmica Molecular faz a amostragem simultânea dos espaços configuracionais e das velocidades, gerando deterministicamente, um conjunto de microestados com uma seqüência temporal bem definida (FERNANDES, 2008).

### 2.3.2 Mínimo de Energia

A dinâmica molecular permite minimizar a energia, com os objetivos de obter as configurações do sistema no estado fundamental e de reduzir as forças iniciais muito grandes.

Mas atingir o mínimo absoluto é impraticável pelas numerosas conformações que uma molécula pode apresentar. O método “*steepest-descent*” [SD] permite encontrar o mínimo local mais próximo da superfície de energia potencial [SEP]. A superfície de energia potencial é uma configuração que mostra as várias energias, oriundas das várias configurações nucleares, calculadas via métodos ab-initio para uma determinada molécula. O conhecimento da SEP permite estudar os movimentos nucleares numa dinâmica molecular.

Já o método dos “Gradientes Conjugados” [GC] encontra o mínimo de energia de maneira mais rápida, aproximando-se mais ao mínimo absoluto (PAYNE, M. C. *et. AL*, 1992).

Analisando os dois métodos:

i) O primeiro, utilizado nos cálculos é o método “*steepest-descent*”. Os  $n+1$  passos de minimização são feitos com base no cálculo das forças  $\mathbf{f}(t_n)$ , que é a força resultante sobre um átomo  $i$  e no cálculo da configuração  $\mathbf{r}(t_{n+1})$  com passo  $\Delta x$ .

$$\mathbf{r}(t_{n+1}) = \mathbf{r}(t_0) + N_n \Delta x \mathbf{f}(t_n)$$

onde  $N_n$  é um fator de normalização. No início do cálculo um valor inicial de  $\Delta x$  é dado. Nos passos de simulação, se  $V(\mathbf{r})$  decresce então  $\Delta x$  deve aumentar, se  $V(\mathbf{r})$  aumenta,  $\Delta x$  diminui. Assim, este método permite descer rapidamente para perto de um mínimo local, mas isso não assegura a convergência.

ii) O segundo método é o dos “Gradientes Conjugados”, a força (o gradiente)  $\mathbf{f}(t_{n+1})$  calculada em cada iteração é a conjugada da precedente para determinar o vetor unitário  $\mathbf{p}(t_{n+1})$  da direção descendente sobre a hipersuperfície energética.

$$\mathbf{p}(t_{n+1}) = \mathbf{f}(t_{n+1}) + \beta_n \mathbf{p}(t_n)$$

$$\beta_n = \frac{\langle \vec{f}(t_{n+1}) | \vec{f}(t_{n+1}) \rangle}{\langle \vec{f}(t_n) | \vec{f}(t_n) \rangle}$$

O passo de minimização  $s_{\min}$  é escolhido levando em conta o gradiente da iteração precedente. Isto é o que permite a otimização do método com relação ao método “*steepest-descent*”. A nova configuração é obtida por:

$$\mathbf{r}(t_{n+1}) = \mathbf{r}(t_n) + s_{\min} \mathbf{p}(t_n)$$

O método de “Gradientes Conjugados” direciona a busca de um mínimo da função energia, utilizando-se ainda, da informação sobre o gradiente, ou a primeira derivada, considerando o caminho já percorrido na busca do mínimo. Ele, em geral, viabiliza uma convergência mais rápida que o método “*steepest-descent*”, que faz

uso somente da informação do gradiente na coordenada atualizada. Utiliza o valor do gradiente no ponto atual, o valor do gradiente obtido no passo anterior para a determinação do passo seguinte. O deslocamento das coordenadas  $\Delta \mathbf{r}_{i,n}$  é dado por

$$\Delta \mathbf{r}_{i,n} = \alpha_n \delta_{i,n} \quad \text{onde} \quad \delta_{i,n} = \frac{\vec{\mathbf{F}}_{i,n}}{|\vec{\mathbf{F}}_{i,n}|} + \delta_{i,n-1} \left( \frac{|\vec{\mathbf{F}}_{i,n}|^2}{|\vec{\mathbf{F}}_{i,n-1}|^2} \right) \text{ e } \alpha_n \text{ é um modelo ajustável a cada passo.}$$

Determina-se o valor ideal de  $\alpha_n$  através de um processo de diminuição do potencial, que é a resolução de um problema de otimização em uma variável.

No gradiente conjugado a expressão matemática garante que a direção do gradiente no novo ponto ( $\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,n} + \Delta \mathbf{r}_{i,n}$ ) sempre será ortogonal ao gradiente do ponto anterior ( $\mathbf{r}_{i,n}$ ), e a todos os anteriores, bem como a direção  $\delta_{i,n}$  será “conjugada” em todas as direções anteriores. Tal propriedade determina um roteiro mais direto ao fundo do poço de potencial, não permitindo o retorno em relação aos caminhos já percorridos em detrimento do algoritmo “*steepest-descent*” que faz uso apenas da informação em um ponto e que, desta forma não há possibilidade de exclusão de tal possibilidade.

De forma prática, para os sistemas macromoleculares, o algoritmo “*steepest-descent*” é considerado mais efetivo e dinâmico nos primeiros passos quando há uma longa distância do mínimo, contudo, quando se está próximo do alcance do mínimo, o método do gradiente é tido como mais preciso e rápido. Assim, é possível conjugar ambos os métodos usando o “*steepest-descent*” de forma inicial com base em um critério de convergência baixo e depois o método dos gradientes conjugados para o refinamento final.

Geralmente uma minimização de energia é feita primeiro pelo método “*steepest-descent*” e depois pelo método dos “Gradientes Conjugados” (PAYNE, M. C. *et. AL*, 1992).

## CAPÍTULO 3

### MÉTODO DE CAR-PARRINELLO

O método Car-Parrinello estabelece uma conexão da abordagem clássica dos núcleos com um tratamento relativo à Teoria do Funcional da Densidade (DFT) dos elétrons, utilizando-se de uma formulação Lagrangeana estendida. A característica básica de Car-Parrinello diz respeito à função de onda, que é dinamicamente otimizada para ser consistente com as posições mutáveis dos núcleos dos átomos. Isso pode ser feito dando aos elétrons uma massa fictícia relacionada à dinâmica dos graus de liberdade eletrônicos (AMIRA, 2005).

O método enfocado compõe a dinâmica fictícia da função de onda com a dinâmica molecular (DM) clássica, utilizando uma Lagrangeana simples estendida (L) (AMIRA, 2005).

A massa fictícia deve ser selecionada de forma que a função de onda possa se adaptar, de maneira rápida, às várias posições nucleares e também para evitar a troca de energia entre os graus de liberdades eletrônicos e nucleares (AMIRA, 2005).

A principal ideia é que diante da colocação dos elétrons na superfície de Born-Oppenheimer por um conjunto determinado de posições iônicas, a função de onda eletrônica percorrerá o movimento dos íons adiabaticamente, realizando apenas oscilações de pequeno porte ao redor do estado fundamental. Assim, simulações dessa natureza, livres de parâmetros podem ser desenvolvidas, onde a totalidade das interações são calculadas dentro da estrutura da Teoria do Funcional da Densidade em detrimento aos campos fixos de força. A expansão da função de onda eletrônica ocorre à partir de um conjunto baseado em ondas planas (AMIRA, 2005; BLÖCHL, 1994).

As forças nos núcleos se obtêm dos cálculos da Mecânica Quântica, a estrutura eletrônica disponível no decorrer da dinâmica molecular, tem a

possibilidade de dar contribuições para uma compreensão mais eficaz das características químicas do sistema (AMIRA, 2005).

Aproximações na DMCP são provenientes em primeiro plano, de cálculos das interferências exercidas pelas moléculas entre si, onde a Teoria do Funcional da Densidade impõe as limitações.

Num segundo momento, as custas computacionais da DMCP são muito elevadas, instituindo uma limitação em relação ao tamanho do sistema para 100-1000 átomos (AMIRA, 2005).

A abordagem para reduzir o custo computacional da Dinâmica Molecular que inclui os elétrons em um único estado, foi proposto por Car e Parrinello, 1985.

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\vec{\nabla}_I \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \quad (3.1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = \hat{H}_e \Psi_0 \quad (3.2)$$

Sabendo-se que o movimento eletrônico é muito mais rápido do que o movimento nuclear, o maior passo de tempo possível é o que permite integrar as equações de movimento eletrônico. Contrariamente a isso, não há qualquer dinâmica eletrônica envolvida na resolução de Born-Oppenheimer - eqs. (3.3) e (3.4), ou seja, podem ser integradas na escala de tempo determinada pelo movimento nuclear.

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\vec{\nabla}_I \min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \} \quad (3.3)$$

$$E_0 \Psi_0 = \hat{H}_e \Psi_0 \quad (3.4)$$

No entanto, isto significa que o problema da estrutura eletrônica tem de ser resolvido auto-consistentemente em cada etapa da dinâmica molecular (SZABO; OSTLUND, 1996).

Em resumo, o “melhor método ideal” deve (i) integrar as equações de movimento sobre o (longo) período de tempo fixado pelo movimento nuclear, mas, no entanto, (ii) o quanto possível utilizar a vantagem intrínseca do tempo no desenvolvimento da dinâmica eletrônica evolutiva do subsistema. O segundo ponto, permite contornar a diagonalização explícita para solucionar o problema da estrutura eletrônica, para a próxima etapa da Dinâmica Molecular. A Dinâmica Molecular de

Car-Parrinello é um método eficiente para satisfazer a exigência (ii) numa forma numericamente estável, fazendo uma coesão aceitável relativa à duração do passo de tempo (i).

### 3.1 Dinâmica Ab Initio

O termo *ab initio* indica que o cálculo é dos primeiros princípios (desde o princípio) e que nenhum dado empírico está sendo usado. O ponto de partida para um cálculo ab initio é naturalmente a geometria da molécula e a natureza e coordenadas dos átomos que a constitui. A Dinâmica Molecular Ab Initio é a combinação da Dinâmica Molecular Clássica com o cálculo da estrutura eletrônica, isto é, as forças internucleares calculadas a partir de dados da estrutura eletrônica.

#### 3.1.1 Lagrangeana de Car-Parrinello e as Equações de movimento dentro do formalismo de Kohn-Sham (KS)

A abordagem de Car-Parrinello, é utilizada para explorar a separação adiabática na escala temporal, sob a ótica da mecânica quântica dos movimentos rápidos dos elétrons e lentos dos núcleos e pela transformação em energia, oriunda da separação adiabática da mecânica clássica, na teoria de sistemas dinâmicos.

Além disso, a energia do subsistema eletrônico  $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$  evolui com algumas funções de ondas  $\Psi_0$ , que é certamente uma função das posições nucleares  $\{\vec{R}_I\}$ . Mas, ao mesmo tempo, pode ser considerada como um funcional da função de onda  $\Psi_0$  e, portanto, de um conjunto de orbitais com uma partícula  $\{\Psi_i\}$  utilizado para criar esta função de onda.

Agora, na mecânica clássica, a força sobre os núcleos é obtida a partir da derivada de uma Lagrangeana em relação às posições nucleares. Isto sugere que a derivada dos funcionais em relação aos orbitais, com os quais são interpretadas as regiões clássicas, poderia produzir a força sobre os orbitais, tendo em conta uma Lagrangeana adequada. Além disso, eventuais limitações dentro do conjunto de orbitais têm de ser impostas, como por exemplo, ortonormalidade (ou generalizadas as condições de ortonormalidade que incluem uma matriz sobreposta).

O tratamento clássico dos núcleos interage com o tratamento ab initio dos elétrons a partir da formulação de uma Lagrangeana estendida, que define o método de Car-Parrinello.

Car e Parrinello postularam a seguinte classe de Lagrangeanas

$$L_{CP} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \text{restrições}$$

A equação que caracteriza a Lagrangeana do método de Car-Parrinello para a dinâmica newtoniana dos núcleos é estendida para campos clássicos que representam a função de onda  $\Psi_i$  (MARTIN, 2004), :

$$L_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \left\langle \dot{\Psi}_{i(r)} \left| \dot{\Psi}_{i(r)} \right. \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_I^N M_I \dot{\vec{R}}_I^2 - E_{KS} [\{\Psi_i\}, \{\vec{R}_I\}] + \sum_{i,j}^m \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (3.5)$$

a constante  $\mu$  é um tipo de massa fictícia que desempenha o papel de um parâmetro de inércia do grau de liberdade do orbital: a sua unidade é energia x [tempo]<sup>2</sup> para manter a coerência dimensional,  $M_I$  é a massa iônica real,  $E_{KS}$  é o funcional energia de Kohn-Sham e  $\Lambda_{ij}$  é um conjunto de multiplicadores de Lagrange<sup>2</sup> que garantem que as restrições de ortonormalidade<sup>3</sup>  $\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}$  sejam satisfeitas. A matriz ( $\Lambda_{ij}$ ) é Hermitiano se a Lagrangeana tem valores reais. As restrições de ortonormalidade implicam obrigatoriamente, que o movimento eletrônico seja forçado para a hypersuperfície de forma que as funções de onda nos levam às “restrições de força” nas equações de movimento (MARX; HUTTER, 2000).

Os dois primeiros termos representam a energia cinética dos elétrons e núcleos respectivamente, o terceiro termo é a energia potencial que indica movimento deles e o último termo vincula (restrição) o orbital de KS permitindo a ortonormalidade durante a evolução temporal, que é uma restrição holonômica (a restrição é chamada

<sup>2</sup> Multiplicadores de Lagrange- mantém o vínculo de minimização da Lagrangeana, mantendo a ortonormalidade dos orbitais eletrônicos.

<sup>3</sup> Chama-se condição de ortonormação ou ortonormalização, à imposição de fazer com que os vetores base sejam ortogonais entre si e normalizados. Tal pode ser expresso pela condição  $\langle u_i, u_j \rangle = \int u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) d\tau = \delta_{ij}$ , em que  $d\tau$  é o elemento de volume e  $\delta_{ij}$  é o símbolo de Kronecker que significa  $\delta_{ij} = 1$  se  $i = j$  e  $\delta_{ij} = 0$  se  $i \neq j$ .

holonômica se depende da posição, mas não da velocidade). A Lagrangeana deve ser considerada como uma função de coordenadas nucleares  $R$  e um conjunto de orbitais  $\Psi$ , tendo também a derivada em relação ao tempo representada com termos cinéticos. A energia  $E_{KS}$ , que também inclui a repulsão núcleo-núcleo, desempenha o papel de energia potencial que orienta tanto o movimento nuclear quanto o movimento eletrônico.

As equações de movimento do sistema dinâmico completo, isto é, a dinâmica iônica real mais a dinâmica eletrônica fictícia, são derivadas da Lagrangeana (3.5) a partir das equações de Euler-Lagrange (KOHANOFF,2006), conforme equação (2) do apêndice:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta L_{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} = \frac{\delta L_{CP}}{\delta \Psi_i^*} \quad (3.7)$$

As equações (3.6) e (3.7) são provenientes da mecânica clássica (são as equações de Euler-Lagrange), mas aqui, são aplicadas tanto para as posições nucleares quanto para as de orbitais; observe que  $\Psi_i^* = \langle \Psi_i |$  vetor bra e que as forças restritivas são holonômicas e estacionárias. Estas restrições equivalem às restrições rígidas da mecânica clássica e não comprometem o sistema, pois não ocorrem dissipações devido às suas presenças.

### 3.1.2 Demonstração das Equações de Movimento Iônica e Eletrônica a partir das equações de Euler-Lagrange

Para o momento, podemos explorar a razão pela qual o termo fictício  $\mu$  é introduzido – ver também (3.19), com o objetivo de formalizar a equação com evolução temporal para os orbitais auxiliares. As equações de movimento devem ser resolvidas de forma simultânea, dado ao fato de que são derivações do método Lagrangeano.

Desenvolvendo a equação (3.6) de Euler-Lagrange, temos:

$$A) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I}$$

i) desenvolvendo  $\frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I}$

assim,  $\frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \vec{R}_I}$  (3.8)

ii) desenvolvendo  $\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I}$

assim,  $\frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial}{\partial \dot{\vec{R}}_I} \left[ \frac{1}{2} \sum_I^N M_I \dot{\vec{R}}_I^2 \right] = \frac{1}{2} \cdot 2M_I \dot{\vec{R}}_I = M_I \dot{\vec{R}}_I$

logo,  $\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{d}{dt} \left[ M_I \dot{\vec{R}}_I \right]$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = M_I \ddot{\vec{R}}_I$$
 (3.9)

substituindo (3.8) e (3.9) em (3.6), temos:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I}$$

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \vec{R}_I} .$$
 (3.10)

A expressão (3.10) denomina-se Equação de Movimento Iônica (MARX; HUTTER, 2000). Ela diz respeito à dinâmica de núcleos e tem um significado físico real, representando a força nuclear (dinâmica iônica real).

Agora, desenvolvendo a equação (3.7) de Euler- Lagrange:

B) 
$$\frac{d}{dt} \frac{\delta L_{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} = \frac{\delta L_{CP}}{\delta \Psi_i^*}$$

i) desenvolvendo  $\frac{\delta L_{CP}}{\delta \Psi_i^*}$

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta \Psi_i^*} = -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*} + \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} \left[ \sum_{i,j}^m \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}] \right] \quad (3.11)$$

resolvendo parte do segundo termo na equação acima, obtemos  $\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}]$ , sabendo-se que  $\delta_{ij}$  vale zero ( $i \neq j$ ), obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle] = \left\langle \frac{\delta \Psi_i}{\delta \Psi_i^*} | \Psi_j \right\rangle + \left\langle \Psi_i | \frac{\delta \Psi_j}{\delta \Psi_i^*} \right\rangle$$

como  $\frac{\delta \Psi_i}{\delta \Psi_i^*} = 1$  e  $\frac{\delta \Psi_j}{\delta \Psi_i^*} = 0$ , temos

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle] = \Psi_j + 0$$

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle] = \Psi_j$$

retornando na equação ( 3.11),

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta \Psi_i^*} = -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*} + \sum_{i,j}^m \Lambda_{ij} \Psi_j \quad (3.12)$$

ii) desenvolvendo  $\frac{d}{dt} \frac{\delta L_{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*}$

assim,

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} = \frac{\delta}{\delta \dot{\Psi}_i^*} \left[ \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \left\langle \dot{\Psi}_{i(\vec{r})} \left| \dot{\Psi}_{i(\vec{r})} \right\rangle \right] \right]$$

como a derivada do somatório funcional é igual a 1, concluímos que

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} = \mu \dot{\Psi}_i$$

logo

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta L_{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} = \frac{d}{dt} [\mu \dot{\Psi}_i]$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta L_{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} = \mu \ddot{\Psi}_i \quad (3.13)$$

substituindo as equações ( 3.12 ) e ( 3.13 ) em ( 3.7), temos (KOHANOFF,2006)

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*} + \sum_{i,j}^m \Lambda_{ij} \Psi_j \quad (3.14)$$

A expressão (3.14) denomina-se Equação de Movimento Eletrônico. Esta equação abrange a dinâmica dos orbitais e deve ser considerada um mero instrumento para executar uma dinâmica molecular sobre os elétrons (dinâmica eletrônica fictícia).

A dinâmica molecular consiste em calcular as propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema de muitos corpos através do conhecimento destas equações de movimento. Os algoritmos utilizados nos cálculos de uma simulação em dinâmica molecular consistem na solução numérica de tais equações, de forma a se obter as coordenadas e momentos conjugados em função do tempo do sistema em estudo, ou seja, a trajetória deste sistema. Uma vez obtida a trajetória do sistema, as propriedades de equilíbrio e as grandezas dinâmicas podem ser calculadas segundo as regras da dinâmica molecular.

### 3.1.3 Teoria do Funcional da Densidade- DFT

Para o cálculo da energia do sistema como uma alternativa aos métodos mais comuns, que são baseados na função de onda, o método utilizado é a Teoria do Funcional da Densidade [DFT].

Originária do inglês, *Density Functional Theory*, a Teoria do Funcional da Densidade, mencionada pelos estudiosos a partir da sigla DFT possui natureza mecânica quântica e é utilizada na física e na química para proceder a investigação da estrutura eletrônica de sistemas de diversos corpos, em especial átomos e moléculas.

A partir dessa teoria, as propriedades de um sistema de diversos elétrons podem ser determinadas através da utilização de funcionais, isto é, funções de outra

função, que em tal caso depende, de forma especial, de outra densidade eletrônica. Assim, a denominação de tal teoria é proveniente da utilização de funcionais da densidade eletrônica. Essa teoria enquadra-se entre os mais eficientes métodos disponíveis na física da matéria condensada, física e química computacional para determinar a energia exata de um sistema de muitos corpos no estado fundamental .

A teoria é baseada na noção de que a energia total de um sistema, incluindo todas as interações (permuta e correlação), é um funcional único da densidade eletrônica, e que o mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental (HOHENBERG AND KOHN, 1964). O interesse deste método reside no fato de que, em princípio, a função de onda para um sistema com N elétrons, que é uma função de 4N coordenadas (3N de espaço e N de spin) pode ser substituída pela densidade eletrônica, que é apenas função das três coordenadas de espaço.

O problema de N elétrons resolve-se, então, recorrendo a um sistema de equações monoelétrônicas autocoerentes — as equações de Kohn-Sham ( KOHN AND SHAM, 1965). Estas equações, idênticas às equações de Hartree-Fock, podem ser resolvidas por métodos iterativos semelhantes.

A DFT não foi considerada precisa o bastante para cálculos em química quântica até a década de 1990, quando passou por intenso refinamento para a obtenção de modelagens de trocas e correlações de interações. Hoje é um método guia para a realização de cálculos de estruturas eletrônicas em química e física do estado sólido.

A ênfase na Teoria do Funcional da Densidade centra-se nos efeitos de correlação eletrônica, que é o fenômeno onde os elétrons reagem ao movimento de outros em um sistema molecular. Esses efeitos somente são considerados nos cálculos de Hartree-Fock em seu valor médio, onde cada elétron age entre si no campo gerado por uma densidade eletrônica média, ao passo que os métodos que compõem-se de correlação eletrônica, consideram as interações instantâneas de pares de elétrons com spin oposto. Desta forma, a DFT fornece os benefícios dos métodos *ab initio* a um custo de tempo computacional idêntico ao Hartree-Fock. A aproximação desse método baseia-se na modelagem da correlação eletrônica via funcionais da densidade eletrônica.

O modelo em questão, que tem como base a densidade eletrônica do sistema  $\rho(\vec{r})$ , foi proposto por Thomas em 1927 e Fermi em 1928. Tal proposta é considerável pelo fato de substituir a complicada função de onda de N elétrons

$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  e a equação de *Schrödinger* pela densidade eletrônica que é mais simples (THOMAS, 1927; FERMI, 1928).

Através da primeira teoria de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), estabelece a existência de um funcional universal de densidade de carga eletrônica, obtém-se a energia do estado fundamental. O segundo teorema fornece um critério variacional para o cálculo da densidade: a densidade minimiza o valor do funcional. A teoria de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) permite aproximações graduais dos funcionais exatos, através do uso de orbitais auxiliares que são utilizados para representar a densidade eletrônica de N elétrons, na posição  $\mathbf{r}$  ( $\rho(\vec{r})$ )

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$$

e o funcional da energia é expresso através desses orbitais

$$E_{KS}[\rho] = T_s + V + J + E_{xc} \quad (3.15)$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + v | \Psi_i \rangle + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.16)$$

onde os termos aparecem na seguinte ordem: energia cinética do sistema de interação  $T_s$ , potencial externo devido ao núcleo  $V$ , energia clássica de repulsão bi-eletrônica  $J$  e o funcional de correlação e troca  $E_{xc}$ .

Os três últimos termos da equação (3.15) formam o potencial de Kohn-Sham ou potencial efetivo que será estudado no tópico (3.1.6) desta pesquisa.

A busca do mínimo dessa relação funcional para o orbital, aliado ao vínculo que estes são ortonormais, leva a equação de auto-valor de um operador denominado Hamiltoniano de Kohn-Sham ( $h_{KS}$ ) :

$$\left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + v_J(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] |\Psi_i\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i\rangle \quad (3.17)$$

$$\hat{h}_{KS} |\Psi_i\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i\rangle, \quad (3.18)$$

este auto-valor corresponde ao estado de menor energia e é usado para representar a densidade da solução do problema, do estado fundamental e garantir a DFT. Potenciais mono-eletrônicos aparecem na equação de Kohn-Sham, que são derivações funcionais dos respectivos funcionais. A força em cada núcleo é dada por

$$\vec{F}_I = -\frac{d}{d\vec{R}_I} \left[ E_{KS} - \sum_{ij} \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}] \right].$$

Exigindo que os orbitais derivados permaneçam ortonormais, ou seja um conjunto  $\{\Psi_i\}$  é ortonormal se for ortogonal e normalizado:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$$

Nota-se que a evolução temporal da densidade eletrônica (consequentemente orbitais auxiliares) não é a que decorre da equação de Schrodinger dependente do tempo, mas a que provém da lei de Newton com uma massa fictícia. Ocorre, aí, algo muito surpreendente: a energia cinética quântica real eletrônica já está contida em  $E_{KS[\rho]}$ , pelo menos de forma aproximada, conforme (3.19), para o termo característico de Car-Parrinello

$$\mathbf{T}_S = \frac{1}{2} \mu \sum_i \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle \quad (3.19)$$

Reescrevendo (3.10) estabelecemos outro formato para esta equação do movimento iônico:

$$\begin{aligned} M_I \ddot{\vec{R}}_I &= -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \vec{R}_I} \\ M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) &= -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \{restrições\} \\ M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) &= -\vec{\nabla}_I E_{KS} \end{aligned} \quad (3.20)$$

e também reescrevendo (3.14), obtemos

$$\begin{aligned} \mu \ddot{\Psi}_i &= -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*} + \sum_{i,j}^m \Lambda_{ij} \Psi_j \\ \mu_i \ddot{\Psi}_i(t) &= -\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} \{restrições\}, \end{aligned}$$

esta é a nova formatação para a equação do movimento eletrônico.

As forças sobre os núcleos são as mesmas do método BOMD (Born-Oppenheimer Molecular Dynamics), enquanto as forças nos orbitais são compostas

de um componente ligado a um operador efetivo de KS, assim, em (3.14) e levando em consideração as equações (3.17) e (3.18), temos

$$-\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*} = -\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + v_J(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})\right)\Psi_i = \hat{h}_{KS}\Psi_i \quad (3.21)$$

é mais um componente que deriva das limitações impostas da ortonormalidade dos orbitais. Baseada em (3.14) e em (3.21), a equação para os orbitais é portanto

$$\mu\ddot{\Psi}_i = -\hat{h}_{KS}\Psi_i + \sum_{i,j}^m \Lambda_{ij}\Psi_j \quad (3.22)$$

Os orbitais são expandidos em um conjunto de funções de base ortonormais com coeficientes dependentes do tempo

$$\Psi_i(\vec{r}, t) = \sum_p^m C_{pi}(t)\chi_p(\vec{r}), \quad (3.23)$$

nessa equação,  $C_{pi}$  ( $p = 1, 2, \dots, m$ ) são coeficientes a serem determinados e  $\chi_p(\vec{r})$  são as funções de bases. O conjunto de base é o conjunto de funções matemáticas utilizadas para a construção das funções de onda atômicas e moleculares.

Então, substituindo (3.23) na equação do movimento orbital (3.22), e inserindo à esquerda em bra  $\langle \chi_{\vec{r}} |$ , tem-se a equação final do movimento para os coeficientes expandidos, conduzindo à dependência temporal

$$\mu\ddot{C}_{ri} = -\sum_p \hat{h}_{rp}C_{pi} + \sum_{i,j}^m \Lambda_{ij}\Psi_{rj} \quad (3.24)$$

As equações (3.14) e (3.24) constituem o conjunto de equações para integrar. Elas são destacadas porque os termos da direita são dependentes das coordenadas  $R_i$  e de todos os orbitais expressos através da expansão dos coeficientes  $C$ . Assim, os movimentos nuclear e eletrônico são acoplados e, conseqüentemente, eles podem trocar energia cinética. Um importante elemento diz respeito à restrição de ortogonalidade dos orbitais inseridos por meio dos multiplicadores de Lagrange. Ou seja, basta dizer que é assumido que os orbitais permanecem ortogonais durante o passo de tempo, para depois serem ortonormalizados. A densidade resultante será utilizada para o cálculo da nova energia no tempo  $t + \delta t$  e sobretudo, as novas forças que atuam sobre o núcleo e os elétrons.

Observe que as restrições totais dentro da função de onda conduzem a uma "limitação de forças" nas equações de movimento. Note também que estas restrições

$$\text{limitações} = \text{restrições} (\{\Psi_i\}, \{\vec{R}_I\})$$

podem ser uma função tanto do conjunto de orbitais  $\{\Psi_i\}$  como das posições nucleares  $\{\vec{R}_I\}$ . Estas dependências requerem um especial registro oriundo das derivadas das equações de Car-Parrinello a partir da equação (3.5) usando as equações (3.6) e (3.7).

De acordo com as equações de movimento de Car-Parrinello, os núcleos desenvolvem, em determinados instantes, a temperatura  $\alpha \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2$ , uma vez que uma "temperatura fictícia"  $\alpha \sum_i \mu_i \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle$  é associada ao grau de liberdade eletrônica. Nesta terminologia, "baixa temperatura eletrônica" ou "dinâmica eletrônica baixa" significam que o subsistema eletrônico está muito perto da minimização da energia  $\min_{\{\Psi_i\}} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$ , isto é, próximo do ponto exato na superfície de Born-Oppenheimer. Ou seja, estando a função de onda otimizada no estado fundamental faz com que a configuração inicial do núcleo também esteja próximo a este estado, durante a evolução determinada pelo tempo, sobretudo se a temperatura for mantida num nível baixo.

Em síntese, o objetivo na prática é separar os movimentos dos elétrons e dos núcleos, tal que, o 'rápido' subsistema eletrônico fique também menos dinâmico por um bom tempo, considerando o 'lento' movimento nuclear. Ao mesmo tempo, os núcleos são mantidos numa temperatura muito alta. Isto pode ser conseguido através da dinâmica clássica não linear pela dissociação dos dois subsistemas e pela evolução adiabática temporal. Isto só é possível se o campo de força resultante de ambas as dinâmicas não interferirem na frequência principal, ocorrendo assim, a transferência de energia do "núcleo aquecido" para os "elétrons frios", ficando praticamente impossível levar em consideração as escalas de tempo.

### 3.1.4 As forças sobre os núcleos atômicos

Em todos os métodos de otimização de geometria e dinâmica molecular, uma grandeza muito importante é a força sobre os núcleos

$$\vec{F}_K = -\frac{d}{d\vec{R}_K} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.25)$$

onde  $K$  é um índice do núcleo.

Estas forças são calculadas, durante a simulação, diretamente da estrutura eletrônica do sistema, na aproximação de Born-Oppenheimer.

A derivada mostrada em (3.25) é determinada usando as funções de onda no estado fundamental correspondente às diversas posições iônicas (AGUIAR, 2009).

Para um hamiltoniano multieletrônico e para uma função de onda exata pode-se explorar o teorema de Hellmann-Feynman ( $HF_K$ ) (FEYNMAN, 1939). Observando (3.25) obtemos

$$\vec{F}_K = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}} \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}} \right\rangle = \quad (3.26)$$

$$-E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}} \left| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial V}{\partial \vec{R}} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle E \Psi \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}} \right\rangle =$$

$$-E \frac{d}{d\vec{R}} \langle \Psi | \Psi \rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial V}{\partial \vec{R}} \right| \Psi \right\rangle =$$

$$\vec{F}_K = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial V}{\partial \vec{R}} \right| \Psi \right\rangle \quad (3.27)$$

Percebe-se aqui que a única contribuição vem da dependência explícita do Hamiltoniano da posição nuclear  $\mathbf{R}$ , sem qualquer contribuição resultante da dependência implícita da coordenada nuclear da função de onda exata. De fato, na prática, nada tem a ver com a função de onda exata, mas o teorema resultante ainda satisfaz, neste caso, a função de onda completamente otimizada a partir de um ponto de vista variacional. Suponha que uma função dependa de um certo número de parâmetros  $P$  para serem otimizados; então a dependência da função  $\vec{F}_K = \vec{F}_{HF_K} + \vec{F}_P + \vec{F}_B$  se dá pela orientação de  $\mathbf{R}$  que pode ser expressa pelos parâmetros

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}} = \frac{\partial \Psi}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial \vec{R}_k}. \quad (3.28)$$

Calcula-se, ainda, a força (supondo que a função de onda seja real), substituindo (3.28) na equação (3.26),

$$\begin{aligned} \vec{F}_k &= - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial \vec{R}_k} \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial \vec{R}_k} \right\rangle \\ \vec{F}_k &= - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}} \middle| \Psi \right\rangle - 2 \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial P} \right\rangle \frac{\partial P}{\partial \vec{R}} \end{aligned} \quad (3.29)$$

e vemos que a condição variacional implica em estabilizar a energia comparando ao parâmetro, ou para encontrar os valores do parâmetro para que

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dP} &= \frac{d}{dP} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \\ & \left\langle \frac{d\Psi}{dP} \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \frac{d\Psi}{dP} \right\rangle = \\ & 2 \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \frac{d\Psi}{dP} \right\rangle = \end{aligned}$$

logo, 
$$\frac{dE}{dP} = 0 \quad (3.30)$$

também se aplica a funções de ondas não exatas. Assim, (3.30) é satisfeita, o segundo termo de (3.29) é nulo e permanece apenas o termo de  $HF_k$ .

Agora incluindo todas as possibilidades de erros, a força do núcleo pode ser escrito, em geral, na forma

$$\vec{F}_k = \vec{F}_{HF_k} + \vec{F}_P + \vec{F}_B$$

onde os diversos termos são os seguintes:

\*  $\vec{F}_{HF_k}$  é a força de Hellman-Feynman (FEYNMAN, 1939) calculado como um valor médio, (3.27);

\* $\vec{F}_p$  é a força derivada de uma otimização, dos parâmetros variacionais, incompleta; ou simplesmente, pelo fato de que a equação (3.30) está satisfeita apenas em um determinado nível de precisão, sem contudo alcançar resultados satisfatórios;

\* $\vec{F}_B$  é a chamada “força de Pulay” ou “força da função de onda” (PULAY, 1969) e decorre do fato de que a base monoelétrica não está completa. Em caso de funções centradas sobre os átomos em que a força se origina, não porque a base não é completa, mas porque é diferentemente incompleta, quando um átomo se move e se comporta como um funcional de base desse centro. Em outras palavras, o nível de incompletude na base depende da geometria. Por outro lado, se a base for formada por ondas planas (método DMCP), esta força é nula, uma vez que a base independe da posição dos núcleos, de modo que o grau de incompletude permanece inalterado para cada conformação geométrica.

As ondas planas são um conjunto de funções de base que apresentam uma formulação matemática simples e são, sobretudo, independentes das posições iônicas, prevenindo assim, os termos inconvenientes de Pulay. Estes termos aparecem quando se determinam as forças nucleares provenientes da descrição uniforme da simulação da cela (AGUIAR, 2009).

No caso da DFT a expressão da energia não é um valor médio e os derivados dela assumem uma forma diferente

$$\frac{dE[\vec{R}, \vec{\rho}]}{d\vec{R}} = \frac{d}{d\vec{R}} (T_s + V + J + E_{xc})$$

$$\frac{dE[\vec{R}, \vec{\rho}]}{d\vec{R}} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\partial v}{\partial \vec{R}} + \int d\vec{r} \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \vec{R}}$$

onde a função derivada  $\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})}$  é nula para para qualquer  $\vec{r}$  se  $\delta$  é totalmente otimizado, caso contrário dá origem ao termo  $F_p$ .

No método DMCP, a densidade a cada passo em função do tempo, não é otimizada no sentido variacional, mas origina da ação das forças fictícias sobre os graus de liberdade eletrônica. Verifica-se que o método é estável, respeitando as forças  $F_p$  e  $F_B$  durante a trajetória das forças, que são calculadas utilizando o teorema de Hellmann-Feynman (MARX; HUTTER, 2009).

### 3.1.5 Dinâmica de Born-Oppenheimer

Considerar o efeito de cada partícula em relação a dinâmica das demais é um problema dotado de intensa dificuldade que pressupõe aproximações. Pois a resolução da equação diferencial (2.16) somente é possível através do método da dissociação de variáveis para sistemas monoelétrônicos, ou seja, para o átomo de hidrogênio e cátions hidrogenóides. Não se observa resolução analítica em caso de sistemas multieletrônicos.

A primeira é a aproximação de Born-Oppenheimer [ABO] (LEVINE,2000), que enfatiza que se os elétrons se movimentam de forma mais rápida que os núcleos atômicos, é possível considerar que os movimentos daqueles são independentes dos movimentos destes. A citada aproximação parte da consideração de que o núcleo apresenta mais peso que o elétron. Esse fato leva à suposição de que o movimento do núcleo ocorre mais lentamente diante de uma comparação com o movimento dos elétrons, assim com uma aproximação, é possível considerar que o movimento dos elétrons se dá em um ritmo mais acelerado que o do núcleo.

Ainda que o núcleo seja um próton essa aproximação é considerada boa, pois significa a possibilidade de tratamento dos núcleos como objetos estáticos e uma mera consideração dos efeitos do movimento de um elétron em relação aos outros elétrons. Desta forma, uma aproximação mais eficiente, deve partir da consideração que os elétrons se movimentam em um campo fixo constituído pelos núcleos.

Admitindo a aproximação que Born–Oppenheimer propôs, o termo referente à energia cinética entre os núcleos pode ser descartado e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo apresenta-se como uma constante (SZABO; OSTLUND, 1996).

Pode-se observar adiante a demonstração da separação do movimento dos núcleos e dos elétrons.

Simplificando, a seguir, o hamiltoniano multieletrônico (2.15) segundo a aproximação de Born – Oppenheimer, obtém-se o hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_{el}$ , cujos índices  $i$  e  $j$  referem-se aos elétrons e  $A$  refere-se ao núcleo.

O hamiltoniano eletrônico é dado da seguinte forma:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} ,$$

logo,

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} . \quad (3.31)$$

A princípio deve-se definir a diferença entre processos adiabáticos e diabáticos.

i) processo adiabático: ocorre uma mudança gradual das condições do sistema, permitindo que o mesmo se adapte à sua nova configuração.

ii) processo diabático: ocorre mudança brusca das condições do sistema, não permitindo que o mesmo se adapte à sua nova configuração.

A partir do processo adiabático pode-se realizar o desacoplamento entre movimentos dos núcleos e dos elétrons (SZABO, 1996).

A separação dos movimentos nuclear e eletrônico representa uma das aproximações mais fundamentais na química quântica. Em termos práticos, esta aproximação é o ponto de partida que permite tratar a estrutura eletrônica das moléculas com grande exatidão para determinadas situações.

A premissa desta aproximação é que as escalas temporais dos movimentos dos elétrons e dos núcleos são diferentes o suficiente para que possam ser separadas, quer dizer, os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons, e, pode-se considerar que os núcleos estão fixos (estacionários) enquanto que os elétrons realizam seu movimento. Um fato preponderante para esta aproximação é que a interpretação experimental dos espectros moleculares está essencialmente de acordo com a suposição de que a energia total pode ser decomposta nas contribuições da energia eletrônica, roto-vibracional e translacional, ou seja, nas respectivas energias associadas às características espectroscópicas dos núcleos (roto-vibracional) e eletrônicas (espectros UV-Vis<sup>4</sup>. e raio X).

---

<sup>4</sup> **UV-Vis:** Radiação no ultravioleta-visível.

### 3.1.5.1 Aspectos matemáticos do desacoplamento<sup>5</sup>

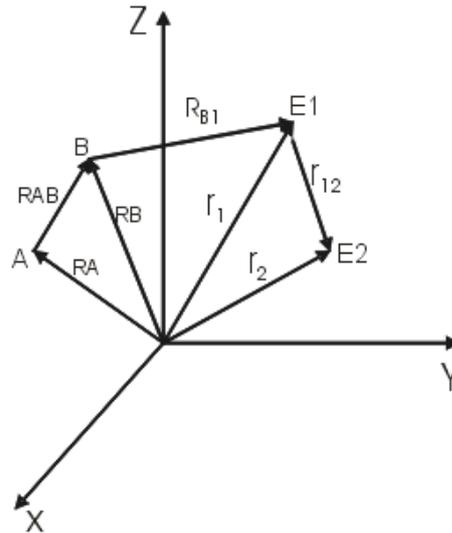


Figura 4 - Esquema das posições ocupadas pelos sistemas multi-núcleo e multi-elétrico, onde A,B ... = núcleos e E1, E2 ... = elétrons. R,r representam o vetor posição de cada partícula do sistema.

O hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) constitui um operador diferencial dado pela equação (2.15):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.32)$$

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \vec{\nabla}_A^2; \quad \hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2; \quad \hat{V}_{nn}(\vec{R}) = \sum_A \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}};$$

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}}; \quad \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_A \sum_i^N \frac{Z_A}{\vec{R}_{Ai}}.$$

em que  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  representando genericamente as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente;  $M_A$  e  $Z$  são a massa e a carga nuclear, respectivamente e  $A$  e  $B$  são índices relativos aos núcleos;

<sup>5</sup> A separação é feita supondo uma situação limite na qual os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, isto é, quando  $(me/M) \sim 0$ . Neste caso, a energia cinética nuclear pode ser considerada desprezível em relação à energia cinética eletrônica.

$\vec{\nabla}_A^2$  e  $\vec{\nabla}_i^2$  são os operadores laplaciano  $\left( \vec{\nabla}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$  atuando nos núcleos e elétrons, respectivamente (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

Estabelecendo que  $c = \hbar = m_e = e = 1$  e escrevendo a equação de Schrodinger do sistema  $\hat{H}\Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})$  na forma estendida

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\vec{R}_{Ai}} \right] \Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})$$

verifica-se que os  $N$  elétrons evidenciados possuem coordenadas  $\vec{r}_i$  e que as cargas nucleares são representadas por  $Z_A$  nas coordenadas  $R_A$ .

Escrevendo a função de onda  $\Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})$  na forma

$$\Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) = \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\})$$

e substituindo-a na expressão anterior, obtém-se

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\})}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\}) + \sum_{i,j}^N \frac{\phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\})}{\vec{r}_{ij}} + \right. \\ & \left. \sum_{A,B}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\}) - \sum_{A,i}^{M,N} \frac{Z_A}{\vec{R}_{Ai}} \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\}) \right] = E \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\}). \quad (3.33) \end{aligned}$$

Análise do primeiro termo da equação (3.33)

$$\begin{aligned} & \vec{\nabla}_A^2 \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\}) = \vec{\nabla}_A \cdot \vec{\nabla}_A (\phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\})) = \\ & \vec{\nabla}_A (x(\{\vec{R}\}) \vec{\nabla}_A \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) + \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \vec{\nabla}_A x(\{\vec{R}\})) \Rightarrow \\ & \vec{\nabla}_A^2 \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot x(\{\vec{R}\}) = \\ & x(\{\vec{R}\}) \vec{\nabla}_A^2 \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) + \vec{\nabla}_A x(\{\vec{R}\}) \cdot \vec{\nabla}_A \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) + \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \vec{\nabla}_A^2 x(\{\vec{R}\}) + \vec{\nabla}_A \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \cdot \vec{\nabla}_A x(\{\vec{R}\}) \\ & \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \vec{\nabla}_A^2 \phi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot x(\vec{R}) = \\ & x(\vec{R}) \vec{\nabla}_A^2 \phi(\vec{r}, \vec{R}) + 2 \vec{\nabla}_A x(\vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_A \phi(\vec{r}, \vec{R}) + \phi(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\nabla}_A^2 x(\vec{R}) \end{aligned}$$

logo o primeiro termo de (3.33) fica,

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \phi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot x(\vec{R})}{M_A} = \\ & -\frac{1}{2} \sum_A^M \left( \frac{x(\vec{R}) \vec{\nabla}_A^2 \phi(\vec{r}, \vec{R})}{M_A} + \frac{2 \vec{\nabla}_A x(\vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_A \phi(\vec{r}, \vec{R})}{M_A} + \frac{\phi(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\nabla}_A^2 x(\vec{R})}{M_A} \right) \Rightarrow \\ & -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \phi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot x(\vec{R})}{M_A} = \\ & -\frac{x(\vec{R})}{2} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \phi(\vec{r}, \vec{R})}{M_A} - \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A x(\vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_A \phi(\vec{r}, \vec{R})}{M_A} - \frac{\phi(\vec{r}, \vec{R})}{2} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 x(\vec{R})}{M_A} \end{aligned} \quad (3.34)$$

substituindo (3.34) na equação de Schrödinger (3.33) temos

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{x(\vec{R})}{2} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \phi(\vec{r}, \vec{R})}{M_A} - \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A x(\vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_A \phi(\vec{r}, \vec{R})}{M_A} - \frac{\phi(\vec{r}, \vec{R})}{2} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 x(\vec{R})}{M_A} - \frac{x(\vec{R})}{2} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 \phi(\vec{r}, \vec{R}) \right] + \\ & + \sum_{i,j}^N \frac{\phi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot x(\vec{R})}{\vec{r}_{ij}} - \sum_{A,i}^{M,N} \frac{Z_A \phi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot x(\vec{R})}{\vec{R}_{Ai}} + \sum_{A,B}^M \frac{Z_A Z_B \phi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot x(\vec{R})}{\vec{R}_{AB}} = E \phi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot x(\vec{R}) \end{aligned} \quad (3.35)$$

onde os termos  $\sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A x(\vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_A \phi(\vec{r}, \vec{R})}{M_A}$  e  $\frac{x(\vec{R})}{2} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \phi(\vec{r}, \vec{R})}{M_A}$  na equação

(3.35) são nulos pois o Laplaciano é em relação às coordenadas nucleares, aplicado na função de onda eletrônica  $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ .

Assim, obtém-se

$$\left[ -\frac{\phi(\vec{r}, \vec{R})}{2} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 x(\vec{R})}{M_A} - \frac{x(\vec{R})}{2} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 \phi(\vec{r}, \vec{R}) + \sum_{i,j}^N \frac{\phi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot x(\vec{R})}{\vec{r}_{ij}} \right]$$

$$-\sum_{A,i}^{M,N} \frac{Z_A \phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \cdot \chi(\{\vec{R}\})}{\vec{R}_{Ai}} + \sum_{A,B}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \cdot \chi(\{\vec{R}\}) = E \phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \cdot \chi(\{\vec{R}\})$$

dividindo todos os membros da equação acima por  $\phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \cdot \chi(\{\vec{R}\})$ , temos como resultado a expressão

$$\left[ -\frac{1}{2\chi(\{\vec{R}\})} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \chi(\{\vec{R}\})}{M_A} - \frac{1}{2\phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 \phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) + \sum_{i,j}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} - \sum_{A,i}^{M,N} \frac{Z_A}{\vec{R}_{Ai}} + \sum_{A,B}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \right] = E, \quad (3.36)$$

através da aproximação de Born-Oppenheimer pode-se considerar o termo  $\sum_{A,B}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}}$  constante, ou seja, pode ser negligenciado por hora. Evidenciando  $\phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \cdot \chi(\{\vec{R}\})$  e  $\chi(\{\vec{R}\})$  na equação (3.36), escrevemos

$$-\frac{1}{2\phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 \phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) + \sum_{i,j}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} - \sum_{A,i}^{M,N} \frac{Z_A}{\vec{R}_{Ai}} = E + \frac{1}{2\chi(\{\vec{R}\})} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \chi(\{\vec{R}\})}{M_A}$$

como os dois lados da equação dependem somente de uma variável, sendo diferentes em cada lado, conclui-se que a igualdade só é aceita se for uma constante  $E(\{\vec{R}\})$ , ou seja

$$-\frac{1}{2\phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 \phi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) + \sum_{i,j}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} - \sum_{A,i}^{M,N} \frac{Z_A}{\vec{R}_{Ai}} = E + \frac{1}{2\chi(\{\vec{R}\})} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \chi(\{\vec{R}\})}{M_A} = E(\{\vec{R}\}) \quad (3.37)$$

separando as igualdades em (3.37), tem-se

i)

$$E + \frac{1}{2\chi(\{\vec{R}\})} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \chi(\{\vec{R}\})}{M_A} = E(\{\vec{R}\})$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \chi(\{\vec{R}\})}{M_A} + E(\{\vec{R}\}) \right] \chi(\{\vec{R}\}) = E\chi(\{\vec{R}\}), \quad (3.38)$$

esta é a Equação de Schrödinger Nuclear;

ii)

$$-\frac{1}{2\phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) + \sum_{i,j}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} - \sum_{A,i}^{M,N} \frac{Z_A}{\vec{R}_{Ai}} = E(\{\vec{R}\})$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) + \sum_{i,j}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} - \sum_{A,i}^{M,N} \frac{Z_A}{\vec{R}_{Ai}} \right] \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) = E(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}), \quad (3.39)$$

esta é a Equação de Schrödinger Eletrônica.

Esta aproximação leva ao desacoplamento entre os movimentos nucleares e eletrônicos.

As equações (3.38) e (3.39), foram desenvolvidas para um sistema independente do tempo. Entretanto, estas ideias podem ser estendidas para a equação de Schrödinger, dependente do tempo, para o movimento nuclear que está parametricamente ligado ao movimento eletrônico,

$$\hat{H}_N \vec{\chi}(\{\vec{R}\}) = i\hbar \frac{\partial \vec{\chi}(\{\vec{R}\})}{\partial t}$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{\vec{\nabla}_A^2 \chi(\{\vec{R}\})}{M_A} + E(\{\vec{R}\}) \right] \chi(\{\vec{R}\}) = i\hbar \frac{\partial \chi(\{\vec{R}\})}{\partial t}$$

(MARX ; HUTTER, 2009).

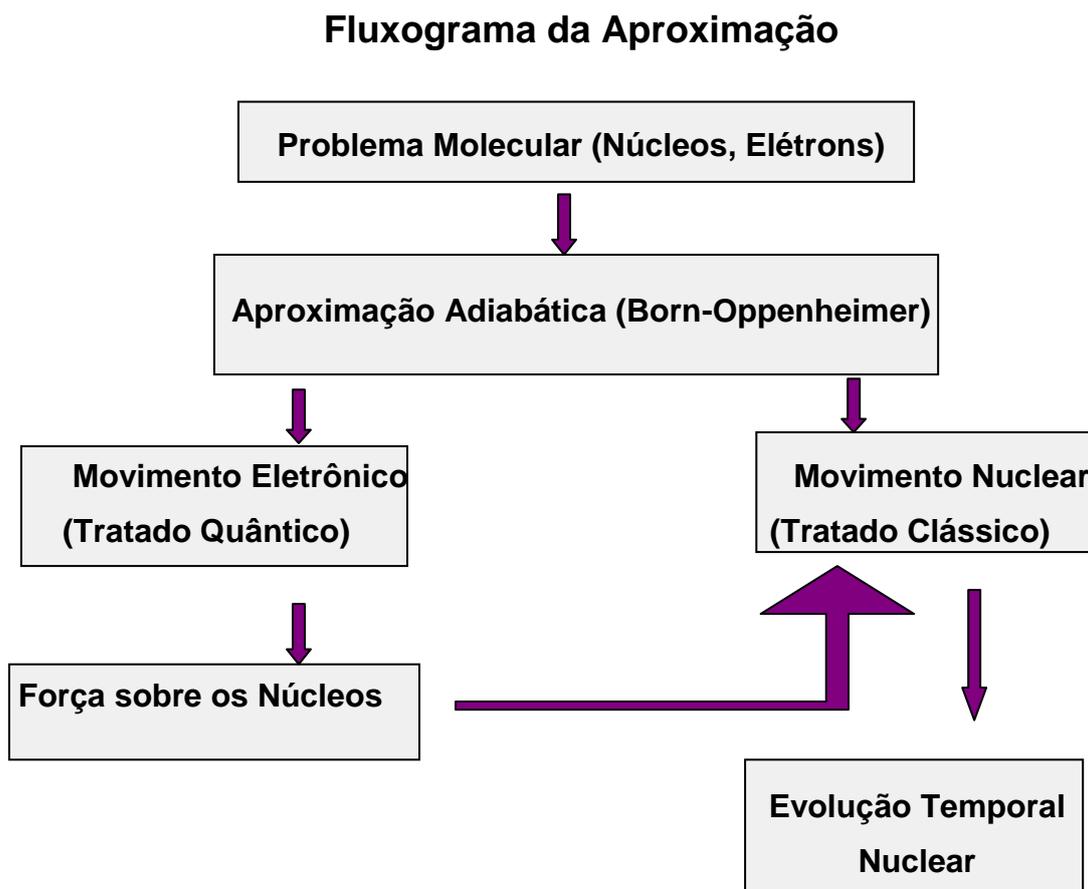


Figura 5 – Fluxograma da Aproximação de Born-Oppenheimer

A energia  $E(\{\vec{R}\})$  é obtida facilmente através da solução das equações do movimento eletrônico. Atualmente, existem várias aproximações para suprir esta necessidade, tais como: Hartree-Fock, DFT (Teoria do Funcional da Densidade), CI (Configuration Interactions), CC (Coupled Cluster) e MP (Método Perturbacional).

Entretanto, a dinâmica dos núcleos no formalismo quântico, se torna muito complexa; então, torna-se interessante realizar a evolução temporal com a formulação Hamiltoniana e Lagrangeana da Mecânica Clássica.

Assim, de acordo com a expressão (11) do apêndice, temos que as equações

$$\dot{\vec{q}}_K = \frac{d\vec{q}_K}{dt} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{p}_K} \quad ; \quad \dot{\vec{p}}_K = \frac{d\vec{p}_K}{dt} = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{q}_K}$$

podem ser redefinidas para um sistema molecular, inicialmente na construção da Hamiltoniana dos Núcleos:

$$\hat{H}_n = \hat{T} + \hat{V}$$

sabendo-se que 
$$\hat{T}_n(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \vec{\nabla}_A^2 \Rightarrow \hat{T}_n(\vec{R}) = -\sum_{A=1}^M \frac{\vec{\nabla}_A^2}{2M_A} = \sum_{A=1}^M \frac{\vec{p}_A^2}{2M_A} \quad (3.40)$$

e que 
$$\hat{V}_{nm}(\vec{R}) = \sum_A \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \Rightarrow \hat{V}_{nm}(\vec{R}) = \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}},$$

ou seja, com a redefinição temos

$$\hat{V}_{nm}(\vec{R}) = E(\{\vec{R}\}) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}}, \quad (3.41)$$

substituindo (3.40) e (3.41) na Hamiltoniana dos Núcleos, temos

$$\hat{H}_n = \sum_{A=1}^M \frac{\vec{p}_A^2}{2M_A} + E(\{\vec{R}\}) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \quad (3.42)$$

aplicando as equações Canônicas de Hamilton (11) do apêndice em (3.42) tem-se

$$\dot{\vec{q}}_K = \frac{d\vec{q}_K}{dt} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{p}_K} \Rightarrow \dot{\vec{R}}_A = \frac{\partial \hat{H}_n}{\partial \vec{p}_A} = \frac{\vec{p}_A}{M_A} \quad (3.43)$$

(descrição da posição)

$$\dot{\vec{p}}_K = \frac{d\vec{p}_K}{dt} = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{q}_K} \Rightarrow \dot{\vec{p}}_A = -\frac{\partial \hat{H}_n}{\partial \vec{R}_A} = -\vec{\nabla}_A E(\{\vec{R}\}) - \frac{d}{d\vec{R}_{AB}} \left( \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \right)$$

assim, 
$$\dot{\vec{p}}_A = -\vec{\nabla}_A E(\{\vec{R}\}) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}^3} \vec{R} \quad (3.44)$$

(descrição da velocidade)

reescrevendo (3.43) e (3.44) tem-se

$$\vec{p}_A = M_A \dot{\vec{R}}_A \quad (3.45)$$

$$\dot{\vec{p}}_A = -\vec{\nabla}_A E(\{\vec{R}\}) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}^3} \vec{R} = \vec{F}(\{\vec{R}_A\}) \quad (3.46)$$

onde  $\vec{F}(\{\vec{R}_A\})$  é a força atuando em A.

Sabe-se que  $\dot{\vec{p}}_A = \frac{d\vec{p}_A}{dt}$  e fazendo uma combinação entre as equações (3.45) e (3.46), obtém-se  $\dot{\vec{p}}_A = \frac{d}{dt}(M_A \dot{\vec{R}}_A) = \vec{F}(\{\vec{R}_A\})$  acarretando na equação que descreve o movimento do núcleo pela formulação newtoniana:

$$M_A \ddot{\vec{R}}_A = \vec{F}(\{\vec{R}_A\}) . \quad (3.47)$$

A equação (3.47) também pode ser obtida pelo formalismo de Lagrange,

$$L_n = \hat{T} - \hat{V}$$

demonstração:

Substituindo (3.40) e (3.41) na expressão acima, obtemos

$$L_n = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\vec{\nabla}_A^2}{M_A} - \left( E(\{\vec{R}\}) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \right) \quad (3.48)$$

elevando ao quadrado (3.45) temos  $\vec{p}_A^2 = (M_A \dot{\vec{R}}_A)^2$ ; em seguida, utilizando as equações de Euler –Lagrange (2) do apêndice e levando em consideração o fato de

que  $-\vec{\nabla}_A^2 = \vec{p}_A^2 = (M_A \dot{\vec{R}}_A)^2$ , (3.49)  
tem-se

$$\frac{dL_n}{d\vec{R}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L_n}{\partial \dot{\vec{R}}} = 0 \quad (3.50)$$

substituindo (3.49) em (3.48), verifica-se

$$L_n = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2} M_A \dot{\vec{R}}_A^2 - \left( E(\{\vec{R}\}) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \right) \quad (3.51)$$

aplicando o primeiro termo de (3.50) na expressão (3.51),

$$\begin{aligned} \frac{dL_n}{d\vec{R}} &= \frac{d}{d\vec{R}} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2} M_A \dot{\vec{R}}_A^2 - \frac{dE(\{\vec{R}\})}{d\vec{R}} + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}^3} \hat{R} \\ \frac{dL_n}{d\vec{R}} &= 0 - \vec{\nabla}_A E(\{\vec{R}\}) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}^3} \hat{R} \end{aligned}$$

aplicando o segundo termo de (3.50) na expressão (3.51),

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial L_n}{\partial \dot{\vec{R}}} &= \frac{d}{dt} \left[ \frac{d}{d\dot{\vec{R}}} \left( \sum_{A=1}^M \frac{1}{2} M_A \dot{\vec{R}}_A^2 - \left( E(\{\vec{R}\}) + \sum_{A,B}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \right) \right) \right] \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial L_n}{\partial \dot{\vec{R}}} &= \frac{d}{dt} \left[ M_A \dot{\vec{R}}_A + 0 + 0 \right] \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial L_n}{\partial \dot{\vec{R}}} &= M_A \ddot{\vec{R}}_A \end{aligned}$$

utilizando a equação (3.50) de Euler-Lagrange

$$\begin{aligned} \frac{dL_n}{d\vec{R}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L_n}{\partial \dot{\vec{R}}} &= 0 \Rightarrow \frac{dL_n}{d\vec{R}} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L_n}{\partial \dot{\vec{R}}} \\ M_A \ddot{\vec{R}}_A &= -\vec{\nabla}_A E(\{\vec{R}\}) + \sum_{A,B}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}^3} \hat{R} \\ M_A \ddot{\vec{R}}_A &= \vec{F}(\{\vec{R}_A\}) \end{aligned}$$

esta é a mesma equação obtida pelo formalismo Hamiltoniano (MORGON; COUTINHO, 2007)

Entretanto, a integração dessas equações do movimento são inviáveis desta forma, torna-se necessário a utilização de uma metodologia analítica para realizar a integração numérica passo a passo. Os métodos de integração numérica mais usados são os de Verlet e o de Hockney (LeapFrog).

### 3.1.5.2 Algoritmo de Verlet

Expande-se a posição da partícula em uma série de Taylor para os tempos  $(t + \Delta t)$  e  $(t - \Delta t)$ .

$$\vec{R}_A(t + \Delta t) = \vec{R}_A(t) + \frac{d}{dt}[\vec{R}_A(t)]\Delta t + \frac{d^2}{dt^2}[\vec{R}_A(t)]\frac{\Delta t^2}{2} + \dots$$

onde introduzimos os termos  $V$  e  $a$  representando, respectivamente, a velocidade e a aceleração das partículas do sistema

$$\vec{R}_A(t + \Delta t) = \vec{R}_A(t) + V_A(t)\Delta t + a_A(t)\frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad (3.52)$$

por analogia temos que

$$\vec{R}_A(t - \Delta t) = \vec{R}_A(t) - V_A(t)\Delta t + a_A(t)\frac{\Delta t^2}{2} \dots \quad (3.53)$$

somando as equações (3.52) e (3.53), truncando as mesmas no termo que está

elevado ao quadrado e considerando  $a_A(t) = \frac{F_A(\{\vec{R}_A\})}{M_A}$ , obtém-se

$$\begin{aligned} \vec{R}_A(t + \Delta t) + \vec{R}_A(t - \Delta t) &= 2\vec{R}_A(t) + a_A(t)\Delta t^2 \\ \vec{R}_A(t + \Delta t) &= 2\vec{R}_A(t) - \vec{R}_A(t - \Delta t)\Delta t + \frac{F_A(\{\vec{R}_A\})}{M_A}\Delta t^2 \end{aligned} \quad (3.54)$$

a equação (3.54) fornece a evolução temporal da posição.

Agora, truncando novamente as equações (3.52) e (3.53) no termo quadrado e subtraindo-as tem-se

$$\vec{R}_A(t + \Delta t) - \vec{R}_A(t - \Delta t) = 2V_A(t)\Delta t$$

$$e \quad V_A(t) = \frac{\vec{R}_A(t + \Delta t) - \vec{R}_A(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.55)$$

A equação (3.55) fornece a evolução temporal da velocidade (ANDERSON, 1983).

### 3.1.5.3 Algoritmo LeapFrog de Hockney

Partindo da definição das Equações de Newton do movimento em função da velocidade que são

$$M_A \frac{d}{dt}[V_A(t)] = F_A(\{\vec{R}\}) \quad (3.56)$$

$$e \quad \frac{d}{dt}[\vec{R}_A(t)] = V_A(t) \quad (3.57)$$

podemos reescrevê-las como diferenças finitas para os tempos  $t + \frac{\Delta t}{2}$  e  $t - \frac{\Delta t}{2}$ , assim utilizando (3.56) tem-se

$$M_A \left[ \frac{V_A(t + \frac{\Delta t}{2}) - V_A(t - \frac{\Delta t}{2})}{\Delta t} \right] = F_A(\{\vec{R}\})$$

$$V_A(t + \frac{\Delta t}{2}) = V_A(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{M_A} F_A(\{\vec{R}\}) \quad (3.58)$$

a equação (3.58) representa a evolução temporal da velocidade.

Agora, para (3.57) obtém-se

$$\frac{\vec{R}_A(t + \Delta t) - \vec{R}_A(t)}{\Delta t} = V_A(t + \frac{\Delta t}{2})$$

$$\vec{R}_A(t + \Delta t) = \vec{R}_A(t) + V_A(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t. \quad (3.59)$$

A equação (3.59) representa a evolução temporal da posição (SWOPE, *et. al.*; 1982).

### 3.1.5.4 Velocidades Iniciais

Para a integração dessas equações numéricas, além das posições iniciais, é necessário uma ideia inicial. Pode-se tomar estas velocidades como zero e evoluir temporalmente com o algoritmo ou pode-se utilizar uma distribuição de Maxwell-Boltzman, em que a energia cinética do sistema molecular é escrita em função de uma temperatura prévia, ou seja, pelo teorema da equipartição: a energia devida aos graus de liberdade translacional é igual à soma da energia cinética de todas as partículas:

$$\frac{3}{2} NK_B T = \frac{1}{2} \sum_A M_A v_A^2$$

considerando  $v_A = v = cte$ , tem-se

$$v = \left( \frac{3NK_B T}{\sum_A M_A} \right)^{1/2} \quad (\text{COOK, 1998}).$$

### 3.1.6 Dinâmica de Car-Parrinello e a DFT

A Dinâmica Ab Initio de Born-Oppenheimer combina a minimização do Funcional da Energia com a Dinâmica Nuclear Clássica; assim, torna-se necessário a realização da minimização do Funcional da Energia a cada nova configuração nuclear, demandando um alto custo computacional.

Na tentativa de tornar esta metodologia mais eficiente, Roberto Car e Michelle Parrinello, 1985, apresentaram uma forma moderna de fazer o acoplamento da evolução temporal dos núcleos e a minimização eletrônica. Este método consiste em:

- i) determinar as propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e desordenados em nível de cálculo de estrutura eletrônica; e
- ii) realizar simulações em Dinâmica Molecular Ab Initio de forma a utilizar a mecânica clássica para descrever o movimento iônico e a aproximação de Born-Oppenheimer para separar as coordenadas nuclear e eletrônica.

Em contraste com o método de Dinâmica Molecular Clássica, em que as interações entre os átomos são parametrizadas com parâmetros ajustados aos dados experimentais, no método de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello as interações são obtidas por primeiros princípios -ab initio- (AGUIAR, 2009).

Os cálculos de estrutura eletrônica são descritos na aproximação da densidade local (HOHENBERG; KOHN,1964) do funcional densidade (LDA), de forma que as forças iônicas são determinadas diretamente a partir da estrutura eletrônica do sistema independentemente de algum parâmetro empírico e são, contudo, altamente precisos sob uma grande quantidade de situações.

A proposta de Car e Parrinello é baseada no acréscimo de uma “Dinâmica Fictícia” nos orbitais eletrônicos, segundo o método Ab Initio utilizado. Esta “Dinâmica Fictícia” faz o sistema eletrônico estar muito próximo da Superfície de Born-Oppenheimer, ou seja, a função de onda no estado fundamental otimizada, para uma configuração inicial dos núcleos, estará muito próxima da Superfície de Born-Oppenheimer, através da dinâmica dos elétrons.

Deve-se pontuar que esta dinâmica eletrônica é fictícia e não carrega nenhuma informação física do subsistema eletrônico.

A discussão do método Car-Parrinello será iniciada a partir da descrição do funcional de energia da Teoria do Funcional da Densidade [DFT]; logo após, será construída a Lagrangeana de Car-Parrinello, levando em consideração as equações da dinâmica nuclear e eletrônica fictícia.

Walter Kohn e Pierre Hohenberg apresentaram um artigo em 1964, onde propuseram como grandeza básica a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  que armazenava todas as informações importantes de um determinado sistema, ou seja, esta teoria não utilizava as funções de onda. Informava também que para determinar quaisquer propriedades de um átomo ou molécula, seria necessário somente o conhecimento da densidade eletrônica destes sistemas. O artigo mencionava que o estado fundamental do sistema poderia ser encontrado apenas minimizando a energia total em função da sua densidade (princípio variacional). Neste caso, temos que a energia do sistema é um funcional da densidade eletrônica  $E[\rho(\vec{r})]$ .

Walter Kohn e Lu Sham aprofundaram nesta teoria inovadora e descreveram as camadas atômicas do sistema em estudo com a finalidade de descobrir agora a densidade do sistema em interação, ou seja, determinar a densidade eletrônica levando em consideração a interação repulsiva dos elétrons. Para isto acontecer Kohn e Sham sugeriram um sistema com elétrons fictícios. Assim, estes elétrons fictícios não poderiam interagir uns com os outros, mas teriam a mesma densidade do sistema real. Posto isto, os elétrons fictícios foram emergidos num potencial denominado “potencial de Kohn-Sham” ou “potencial efetivo” com o objetivo de satisfazer a condição de não haver interação eletrônica.

Logo, temos o potencial de Kohn-Sham ou efetivo em função da densidade eletrônica  $v_{ks}[\rho](\vec{r})$  diagramado abaixo :

$$v_{ks}[\rho](\vec{r}) = v_{eff}[\rho](\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[\rho](\vec{r}) + v_{xc}[\rho](\vec{r}) \quad (3.60)$$

onde, o primeiro termo representa o potencial externo, que é criado pelos núcleos atômicos. O segundo é o potencial de Hartree que considera a interação eletrostática clássica entre os elétrons, ou melhor, a interação entre o elétron e a densidade média de carga dos elétrons do sistema. O último termo é o potencial de correlação e troca que são todos os termos não triviais da interação.

Procurando aproximações para o termo  $v_{xc}[\rho](\vec{r})$  deparamos com a aproximação da densidade local [LDA–Local Density Approximation] que foi proposta por Kohn e Sham, com a qual a resolução das equações de Kohn-Shan são facilmente resolvidas num computador.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn cujas publicações ocorreram nos anos de 1964, 1967 e 1968, demonstraram a existência de um funcional único que determina a energia e a densidade no estado fundamental. No entanto, os teoremas não fornecem a forma analítica de tal funcional.

### Teoremas de Hohenberg e Kohn

i) Teorema 01:

Existe correspondência um para um (bijetora) entre a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ .

$$\rho(\vec{r}) \leftrightarrow v_{ext}(\vec{r})$$

conseqüências:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \rightarrow \rho(\vec{r})$$

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho]$$

onde  $O[\rho]$  significa que o observável  $O$  é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ . Explicando: para se conhecer qualquer propriedade de um átomo, só necessita determinar sua densidade eletrônica.

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn estabelece que uma determinada densidade eletrônica só pode ser dada por um único potencial externo.

Esse potencial externo está relacionado, geralmente, com a posição dos núcleos.

ii) Teorema 02:

A energia total no estado fundamental  $[E_{v_{ext}}(\vec{r})]$  alcança seu valor mínimo para a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental correspondente ao  $v_{ext}(\vec{r})$ .

$$\delta(E[\rho]) = 0$$

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn, estabelece o princípio variacional para a DFT, de forma que, uma densidade eletrônica aproximada, nunca irá fornecer uma energia menor do que a energia da densidade eletrônica real (KOHN; SHAM, 1965).

### A energia da DFT

A energia da Teoria do Funcional da Densidade pode ser escrita como função da densidade do estado fundamental do sistema, que por sua vez é escrita em termos de funções spin-orbital, segundo a proposta de Kohn-Sham para sistemas não-interagentes, como:  $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2$ , a densidade eletrônica, que é uma função tridimensional, mede a probabilidade de se encontrar um elétron no ponto de coordenada  $\vec{r}$ .

A proposta de Kohn-Sham leva ao cálculo da energia total:

$$E_{DFT}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \Psi_i | \vec{\nabla}^2 | \Psi_i \rangle + \sum_i \langle \Psi_i | V_{ext} | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \frac{d^3 r' d^3 r \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho](\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_J \sum_I \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.61)$$

onde o primeiro termo é a parte cinética, o segundo é a parte de interação núcleo-elétron, o terceiro termo é a interação elétron-elétron, o quarto termo é a energia de correlação e troca e o último é a energia de interação núcleo-núcleo. Esta energia é obtida via solução das equações de Kohn-Sham.

$$H^{KS} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.62)$$

$$\left[ -\frac{1}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.63)$$

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.64)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.65)$$

de onde pode-se provar facilmente que

$$\frac{\delta E_{DFT}}{\delta \Psi_i(\vec{r})} = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) = H^{KS} \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.66)$$

$\vec{R}$  e  $\vec{r}$  são definidas como coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente. E o potencial efetivo  $v_{eff}[\rho](\vec{r})$  é dado pela equação (3.60).

De posse das equações para a minimização do sistema eletrônico, pode-se construir a Lagrangeana de Car-Parrinello, com a inovação de adicionar uma dependência fictícia das funções de ondas eletrônicas:

$$L_{CP} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \mu \sum_i \langle \dot{\Psi}_i(\vec{r}) | \dot{\Psi}_i(\vec{r}) \rangle - E_{DFT}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (3.67)$$

sendo que esta Lagrangeana apresenta dois termos de energia cinética, um termo de energia total via DFT e um termo de restrição de ortonormalidade, as funções de ondas através dos multiplicadores de Lagrange,  $\Lambda_{ij}$ . O segundo termo é justamente a inovação da energia cinética fictícia, sendo  $\mu$  o parâmetro de massa fictícia para o sistema eletrônico.

Com a Lagrangeana torna-se factível a obtenção das equações dinâmicas nucleares e eletrônicas, via equação de Euler-Lagrange, assim tem-se:

**i) Dinâmica Nuclear ( com a notação de Dirac)**

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} \right) = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} \quad \text{conforme} \quad (3.6);$$

substituindo (3.67) e analisando o primeiro membro de (3.6),

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial}{\partial \dot{\vec{R}}_I} \left[ \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \mu \sum_i \langle \dot{\Psi}_i(\vec{r}) | \dot{\Psi}_i(\vec{r}) \rangle - E_{DFT}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}] \right]$$

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = M_I \dot{\vec{R}}_I.$$

Agora tem-se

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} \right) = \frac{d}{dt} \left( M_I \dot{\vec{R}}_I \right) = M_I \ddot{\vec{R}}_I$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} \right) = M_I \ddot{\vec{R}}_I. \quad (3.68)$$

Analisando o segundo membro da equação (3.6),

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} = \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \left[ \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \mu \sum_i \langle \dot{\Psi}_i(\vec{r}) | \dot{\Psi}_i(\vec{r}) \rangle - E_{DFT}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}] \right] =$$

$$-\frac{\partial E_{DFT}}{\partial \vec{R}_I}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) =$$

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} = -\frac{\partial E_{DFT}}{\partial \vec{R}_I}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) \quad (3.69)$$

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} = \vec{F}(\vec{R}_I)$$

fazendo a substituição de  $E_{DFT}$  (3.61) em (3.69) tem-se

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \left[ -\frac{1}{2} \sum_i \langle \Psi_i | \vec{\nabla}^2 | \Psi_i \rangle + \sum_i \langle \Psi_i | V_{ext} | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \frac{d_r^3 d_r^3 \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho](\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_J \sum_I \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right]$$

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} = 0 - \sum_i \left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial V_{ext}(\vec{r} - \vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi_i \right\rangle + 0 - \frac{1}{2} \sum_J \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|^2}$$

ou seja, utilizando (3.69)

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} = -\frac{\partial E_{DFT}}{\partial \vec{R}_I}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) = -\sum_i \left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial V_{ext}(\vec{r} - \vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi_i \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_J \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|^2} \quad (3.70)$$

agora substituindo (3.68) e (3.70) em (3.6), tem-se

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} \right) = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} \quad (3.6)$$

e

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = - \sum_i \left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial V_{ext}(\vec{r} - \vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi_i \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_J \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|^2}. \quad (3.71)$$

A expressão (3.71) representa a Equação da Dinâmica Nuclear (KOHANOFF,2006).

## ii) Dinâmica Eletrônica (com a notação de Dirac)

Baseado em (3.7)  $\frac{d}{dt} \frac{\delta L_{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} = \frac{\delta L_{CP}}{\delta \Psi_i^*}$  obtém-se

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\delta L_{CP}}{\delta |\dot{\Psi}_i\rangle} \right) = \frac{\delta L_{CP}}{\delta |\Psi_i\rangle}. \quad (3.72)$$

Substituindo (3.67) e analisando o primeiro membro de (3.72),

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta |\dot{\Psi}_i\rangle} = \frac{\delta}{\delta |\dot{\Psi}_i\rangle} \left[ \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \mu \sum_i \langle \dot{\Psi}_i(\vec{r}) | \dot{\Psi}_i(\vec{r}) \rangle - E_{DFT}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}] \right]$$

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta |\dot{\Psi}_i\rangle} = \mu |\dot{\Psi}_i(\vec{r})\rangle$$

tem-se agora que  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\delta L_{CP}}{\delta |\dot{\Psi}_i\rangle} \right) = \frac{d}{dt} (\mu |\dot{\Psi}_i(\vec{r})\rangle)$ , logo

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\delta L_{CP}}{\delta |\dot{\Psi}_i\rangle} \right) = \mu |\ddot{\Psi}_i(\vec{r})\rangle. \quad (3.73)$$

Analisando o segundo membro da equação (3.72) e substituindo na mesma a equação (3.67),

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta |\Psi_i\rangle} = \frac{\delta}{\delta |\Psi_i\rangle} \left[ \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \mu \sum_i \langle \dot{\Psi}_i(\vec{r}) | \dot{\Psi}_i(\vec{r}) \rangle - E_{DFT}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}] \right]$$

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta |\Psi_i\rangle} = 0 + 0 - \frac{\delta E_{DFT}}{\delta |\Psi_i\rangle} + \sum_j \Lambda_{ij} |\Psi_j\rangle$$

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta |\Psi_i\rangle} = - \frac{\delta E_{DFT}}{\delta |\Psi_i\rangle} + \sum_j \Lambda_{ij} |\Psi_j\rangle \quad (3.74)$$

Conforme a equação (3.66), verifica-se que o termo  $\frac{\delta E_{DFT}}{\delta |\Psi_i\rangle}$ , pode ser facilmente substituído por  $\hat{H}^{KS} |\Psi_i\rangle$ , como mostrado anteriormente pelas Equações de Kohn-Sham, assim  $\frac{\delta E_{DFT}}{\delta |\Psi_i\rangle} = \hat{H}^{KS} |\Psi_i\rangle$ .

Logo, a equação (3.74) pode ter uma nova escrita:

$$\frac{\delta L_{CP}}{\delta |\Psi_i\rangle} = -\hat{H}^{KS} |\Psi_i\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\Psi_j\rangle. \quad (3.75)$$

Substituindo (3.73) e (3.75) em (3.72), tem-se

$$\mu |\ddot{\Psi}_i(\vec{r})\rangle = -\hat{H}^{KS} |\Psi_i\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\Psi_j\rangle. \quad (3.76)$$

A expressão (3.76) representa a Equação da Dinâmica Eletrônica Fictícia (KOHANOFF,2006).

Com as Equações das Dinâmicas Nuclear e Eletrônica Fictícia em mãos, torna-se interessante fazer uma análise da sua utilização na busca de uma melhor conformação molecular. Como explicitado anteriormente, o ganho desse método na minimização da função de onda, somente uma vez, a partir de uma configuração nuclear inicial e, também, logo após fazer a evolução temporal da mesma, consiste em fazer com que esta função de onda fique próxima da Superfície de Born-Oppenheimer.

### 3.1.6.1 Otimização dos Orbitais de Kohn-Sham

Partindo-se de uma configuração inicial, deve-se fazer uma minimização inicial dos orbitais de Kohn-Sham para o estado fundamental, de tal forma que fique muito próxima à Superfície de Born-Oppenheimer.

Sendo assim, a primeira minimização inicial dos orbitais de Kohn-Sham é de extrema importância, pois definirá uma boa robustez e convergência da dinâmica. A primeira minimização leva em conta que o termo  $|\ddot{\Psi}_i\rangle$  é insignificante para um longo tempo, levando às equações usuais de Kohn-Sham, ou seja, à solução estacionária da equação diferencial de Dinâmica Eletrônica:

$$\mu|\ddot{\Psi}_i\rangle \cong 0 \cong -\hat{H}^{KS}|\Psi_i\rangle + \sum_j \Lambda_{ij}|\Psi_j\rangle,$$

$$\hat{H}^{KS}|\Psi_i\rangle = \sum_j \Lambda_{ij}|\Psi_j\rangle,$$

ou na forma matricial:  $\hat{H}^{KS}\boldsymbol{\psi} = \Lambda\boldsymbol{\psi}$ .

A matriz simétrica  $\Lambda_{ij}$  pode ser diagonalizada por uma transformação unitária,  $\mathbf{M}$ , efetuando as seguintes substituições (KOHN; SHAM, 1965):

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^{-1}\Lambda\mathbf{M} &= \mathbf{E} \quad ; \quad \boldsymbol{\psi} = \mathbf{M}^{-1}\Psi \\ (\mathbf{M}^{-1}\hat{H}^{KS}\mathbf{M})(\mathbf{M}^{-1}\Psi) &= (\mathbf{M}^{-1}\Lambda\mathbf{M})(\mathbf{M}^{-1}\Psi) \\ \hat{H}^{KS}\boldsymbol{\psi} &= \mathbf{E}\boldsymbol{\psi} \\ \hat{H}^{KS}\boldsymbol{\psi}_i &= E_i\boldsymbol{\psi}_i. \end{aligned} \tag{3.62}$$

A solução da equação (3.62) fornece as funções de ondas e as energias da configuração inicial molecular.

A partir deste momento, para cada modificação da configuração molecular, será realizada uma Dinâmica Fictícia dos orbitais eletrônicos. A seguir será apresentada esta dinâmica, passo-a-passo.

### 3.1.6.2 Dinâmica Eletrônica Fictícia

A integração das equações da Dinâmica Eletrônica Fictícia se realiza fundamentada no Algoritmo de Verlet :

$$\Psi_i(t + \Delta t) = 2\Psi_i(t) - \Psi_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{\Psi}_i(t) \tag{3.77}$$

$$\ddot{\Psi}_i(t) = \frac{1}{\mu} [\hat{H}^{KS}\Psi_i - \sum_j \Lambda_{ij}\Psi_j] \tag{3.78}$$

substituindo (3.78) em (3.77) tem-se

$$\Psi_i(t + \Delta t) = 2\Psi_i(t) - \Psi_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{\mu} [\hat{H}^{KS}\Psi_i - \sum_j \Lambda_{ij}\Psi_j] \tag{3.79}$$

O método que é baseado no algoritmo de Verlet e resolve a equação (3.79) pelos requerimentos de ortogonalidade é o algoritmo iterativo chamado de Shake, proposto por Ryckaert (THIJSEN, 1999).

Este procedimento consiste, inicialmente, em fazer a integração de (3.79), via algoritmo de Verlet, desconsiderando o vínculo de ortonormalidade, levando a

$$\tilde{\Psi}_i(t + \Delta t) = 2\Psi_i(t) - \Psi_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{\mu} \hat{H}^{KS} \Psi_i(t).$$

Logo após é realizada uma correção nos orbitais, como escrito abaixo:

$$\Psi_i(t + \Delta t) = \tilde{\Psi}_i(t + \Delta t) + \sum_j \frac{\Delta t^2}{\mu} \Lambda_{ij} \Psi_j(t) \quad (3.80)$$

fazendo a substituição  $X_{ij} = \left(\frac{\Delta t^2}{\mu}\right) \Lambda_{ij}$  e substituindo (3.80) em

$\langle \Psi_i(t + \Delta t) | \Psi_K(t + \Delta t) \rangle = \delta_{iK}$  obtém-se:

$$\begin{aligned} & \left\langle \tilde{\Psi}_i(t + \Delta t) + \sum_j X_{ij} \Psi_j(t) \mid \tilde{\Psi}_K(t + \Delta t) + \sum_j X_{Kj} \Psi_j(t) \right\rangle = \\ & \langle \tilde{\Psi}_i(t + \Delta t) \mid \tilde{\Psi}_K(t + \Delta t) \rangle + \left\langle \tilde{\Psi}_i(t + \Delta t) \mid \sum_j X_{Kj} \Psi_j(t) \right\rangle + \left\langle \sum_j X_{ij} \Psi_j(t) \mid \tilde{\Psi}_K(t + \Delta t) \right\rangle + \left\langle \sum_j X_{ij} \Psi_j(t) \mid \sum_j X_{Kj} \Psi_j(t) \right\rangle = \\ & \langle \tilde{\Psi}_i(t + \Delta t) \mid \tilde{\Psi}_K(t + \Delta t) \rangle + \sum_j X_{Kj} \langle \tilde{\Psi}_i(t + \Delta t) \mid \Psi_j(t) \rangle + \sum_j X_{ij} \langle \Psi_j(t) \mid \tilde{\Psi}_K(t + \Delta t) \rangle + \sum_j X_{ij} X_{Kj} \langle \Psi_j(t) \mid \Psi_j(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.81)$$

Sabendo-se que  $\langle \Psi_j(t) \mid \Psi_j(t) \rangle = 1$  e definindo  $A_{ij} = \langle \tilde{\Psi}_i(t + \Delta t) \mid \tilde{\Psi}_K(t + \Delta t) \rangle$  e  $B_{ij} = \langle \Psi_i(t) \mid \tilde{\Psi}_j(t + \Delta t) \rangle$ , reescreve-se a equação (3.81) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} A_{ij} + \sum_j X_{Kj}^* B_{ji}^* + \sum_j X_{ij} B_{jk} + \sum_j X_{ij} X_{Kj}^* &= \delta_{ij} \\ \sum_j X_{ij} B_{jk} + \sum_j X_{Kj}^* B_{ji}^* + \sum_j X_{ij} X_{Kj}^* &= \delta_{ij} - A_{ij} \end{aligned} \quad (3.82)$$

reescrevendo (3.82) na forma matricial tem-se

$$\chi \beta + \beta^\dagger \chi^\dagger + \chi \chi^\dagger = \Delta - A \quad (3.83)$$

onde a adaga,  $\dagger$ , indica o operador hermitiano conjugado. A solução da equação (3.83) é obtida a partir de um procedimento iterativo, dado por:

$$\chi_{n+1} = \frac{1}{2} \left[ (1 - A) + \chi_n (\Delta - \beta) + (1 - \beta^\dagger) \chi_n^\dagger - \chi_n \chi_n^\dagger \right]$$

logo após encontrar a matriz de vínculo,  $\chi$  será determinada. Os novos conjuntos de orbitais são calculados de acordo com

$$\Psi_i(t + \Delta t) = \tilde{\Psi}_i(t + \Delta t) + \sum_j \chi_{ij} \Psi_j(t) \quad \text{baseado em (3.80);}$$

estes orbitais são então utilizados na Dinâmica Nuclear, para a construção da força, conforme equação (3.70), especificada abaixo,

$$-\frac{\partial E_{DFT}}{\partial \vec{R}_I}(\Psi_i(\vec{r}); \{\vec{R}\}) = -\sum_i \left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial V_{ext}(\vec{r} - \vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi_i \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_J \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|^2}.$$

Este processo é realizado continuamente até o final pré-estabelecido da Dinâmica (THIJSEN, 1999).

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO METODOLOGIA

O método utilizado na elaboração da pesquisa foi o bibliográfico, através da exposição do pensamento de diversos autores que tratam do tema em foco. Para tanto, utilizou-se como apoio e base, contribuições de estudiosos, obtidas por meio de consulta a livros e artigos científicos. O método científico aplicado no desenvolvimento desta pesquisa foi o de Car-Parrinello alicerçado pela Teoria do Funcional da Densidade [DFT]. O método de Car-Parrinello estabelece a ligação da abordagem clássica dos núcleos atômicos com um tratamento eletrônico realizado pela DFT. Uma questão importante deste método é que ele apresenta uma característica básica, a função de onda; que é otimizada, para ser compatível com as posições variadas dos núcleos atômicos.

Assim, foi realizada uma pesquisa através da simulação computacional (Dinâmica de Car-Parrinello) no sentido de se obter as distâncias entre as ligações, os ângulos entre as ligações, a energia total, a energia cinética eletrônica, a energia cinética iônica e a temperatura da cela, a cerca das propriedades estruturais da molécula de 2-Buteno com seus respectivos isômeros cis-2-buteno e trans-2-buteno.

Dentre as etapas que marcaram o desenvolvimento desta pesquisa, destacam-se: a seleção do fenômeno, objeto da pesquisa e sua posterior delimitação, principalmente no aspecto matemático, com o desenvolvimento de várias equações que descreveram o comportamento das partículas atômicas; a identificação de obras; a reunião de material; o fichamento ou tomada de notas; a análise e interpretação do tema e a redação do texto.

A formalização matemática da Dinâmica de Car-Parrinello, foco deste trabalho, levou em consideração as normas técnicas de cálculo integral e diferencial aliada aos conhecimentos provenientes da mecânica quântica.

A simulação foi realizada utilizando-se o computador número 13 do Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis - QTEA, da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás. Foi utilizado o Linux como sistema operacional para abrigar o Pacote QuantumEspresso, no qual encontra-se a DMCP.

As equações que dão direcionamento à simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello juntamente com a DFT, estão na sua maior parte constando neste trabalho, que contém passo a passo cada desenvolvimento.

Em seguida será feita uma análise do resultado da simulação computacional feita na molécula 2-buteno.

Inicialmente foram construídas no programa VMD as representações estruturais da molécula com quatro átomos de carbono e oito átomos de hidrogênio (2-buteno), sem preocupação com proporcionalidade entre o comprimento ou ângulo de ligação.

As energias das moléculas esquematizadas na figura 6 foram calculadas, e em seguida, foi realizada a otimização da geometria molecular para cada um dos isômeros, buscando-se assim, a minimização da energia.

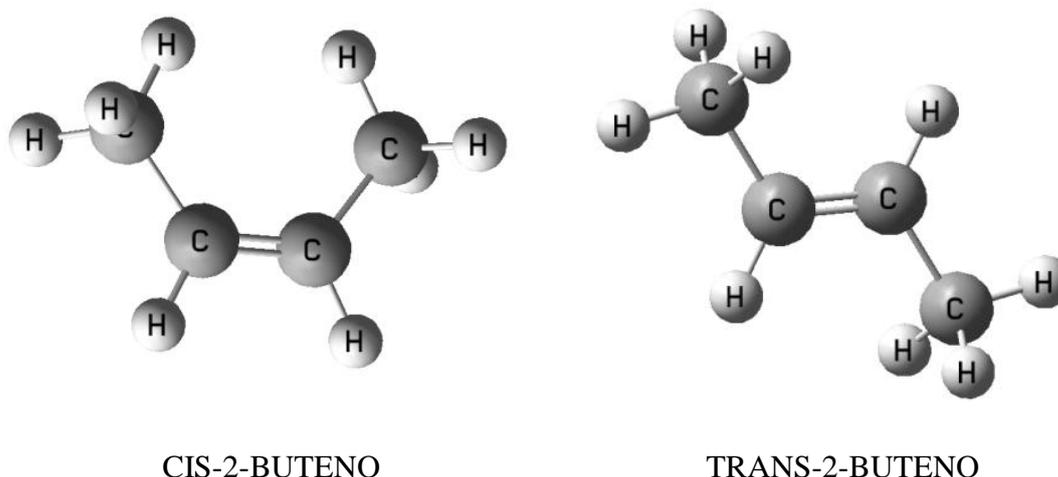


Figura 6 – Representação estrutural das moléculas Cis-2-Buteno e Trans-2-Buteno

## PROPRIEDADES ESTRUTURAIS PARA OS ISÔMEROS DO 2-BUTENO

Indicam os valores obtidos por dinâmica molecular de Car-Parrinello para as propriedades estruturais da molécula do 2-buteno.

### 1. Trans-2-Buteno

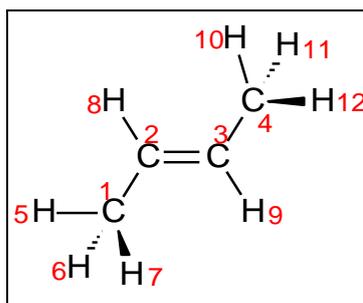


Tabela 2 – Propriedades estruturais da molécula Trans-2-Buteno.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA MOLÉCULA DE TRANS-2-BUTENO			
Dinâmica Molecular de Car-Parrinello			
Distâncias de Ligação		Ângulo de Ligação	
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	1,4951119	C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub> = C <sub>3</sub>	125,61664
C <sub>2</sub> = C <sub>3</sub>	1,3609493	C <sub>2</sub> = C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	125,65671
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	1,4955169	H <sub>5</sub> - C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	111,71878
C <sub>1</sub> - H <sub>5</sub>	1,1198577	H <sub>6</sub> - C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	111,76284
C <sub>1</sub> - H <sub>6</sub>	1,1201348	H <sub>7</sub> - C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	110,65907
C <sub>1</sub> - H <sub>7</sub>	1,1158643	C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub> - H <sub>8</sub>	115,69138
C <sub>2</sub> - H <sub>8</sub>	1,1242336	H <sub>8</sub> - C <sub>2</sub> = C <sub>3</sub>	117,74738
C <sub>3</sub> - H <sub>9</sub>	1,1228820	C <sub>2</sub> = C <sub>3</sub> - H <sub>9</sub>	117,72446
C <sub>4</sub> - H <sub>10</sub>	1,1153518	H <sub>10</sub> - C <sub>4</sub> - C <sub>3</sub>	110,63693
C <sub>4</sub> - H <sub>11</sub>	1,1193930	H <sub>11</sub> - C <sub>4</sub> - C <sub>3</sub>	111,77077
C <sub>4</sub> - H <sub>12</sub>	1,1183620	H <sub>12</sub> - C <sub>4</sub> - C <sub>3</sub>	111,76735
		C <sub>4</sub> - C <sub>3</sub> - H <sub>9</sub>	115,69377
<b>Energia Total:</b>		-27,3914250 Hartree	
<b>Energia Cinética Eletrônica:</b>		0,0024777 Hartree	
<b>Energia Cinética Iônica:</b>		0,0235109 Hartree	
<b>Temperatura da Cela:</b>		412,45213 °C	

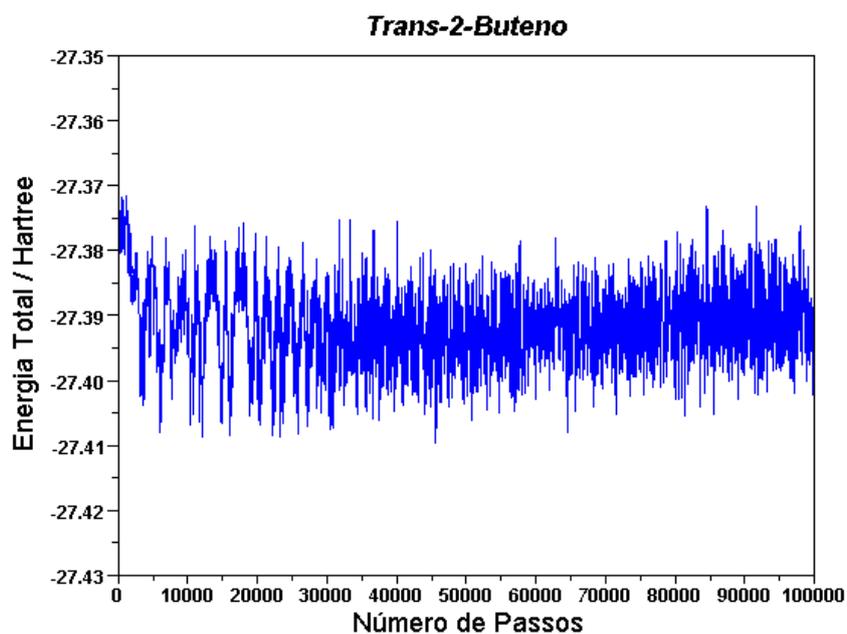


Figura 7 – Gráfico representativo da Energia Total da molécula Trans-2-Buteno. Mostra a conservação desta energia ao longo da simulação computacional.

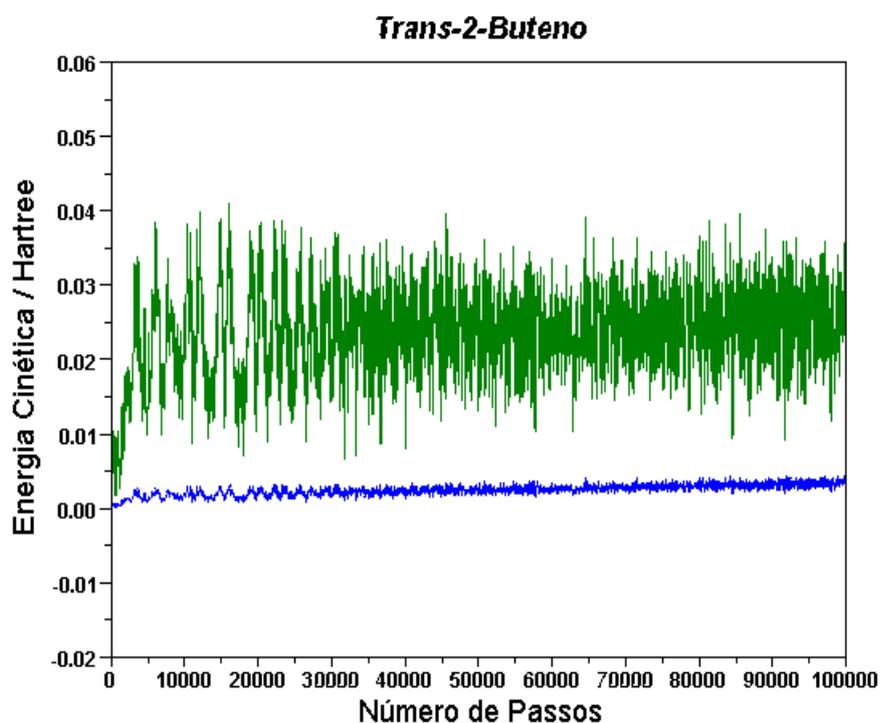


Figura 8 – Energias Cinéticas Eletrônica (Azul) e Iônica (Verde) da molécula Trans-2-Buteno.

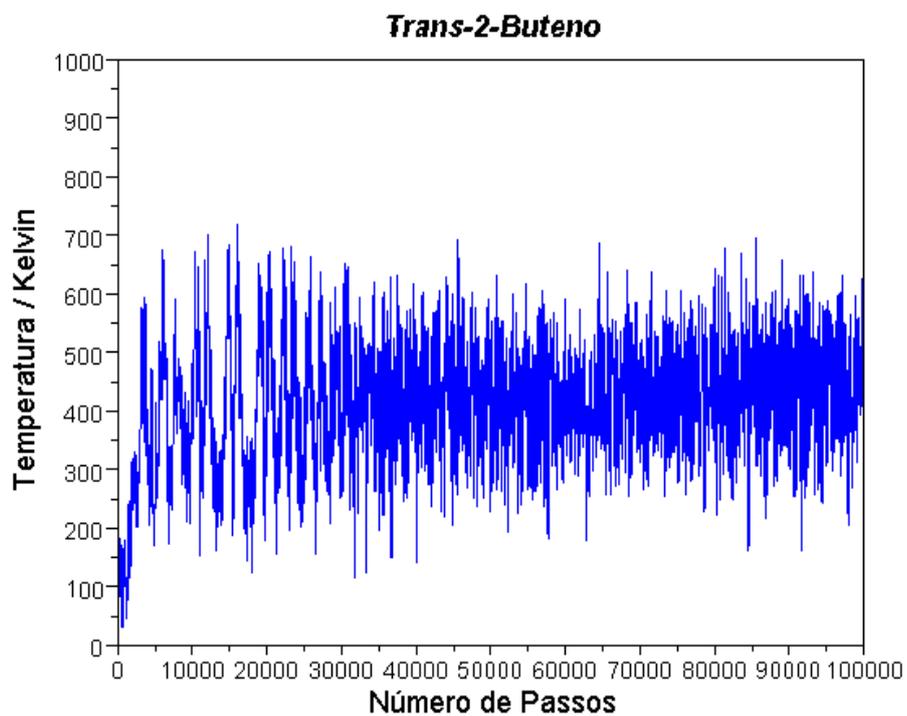


Figura 9 – Temperatura da cela de simulação da molécula Trans-2-Buteno.

## 2.Cis-2-Buteno

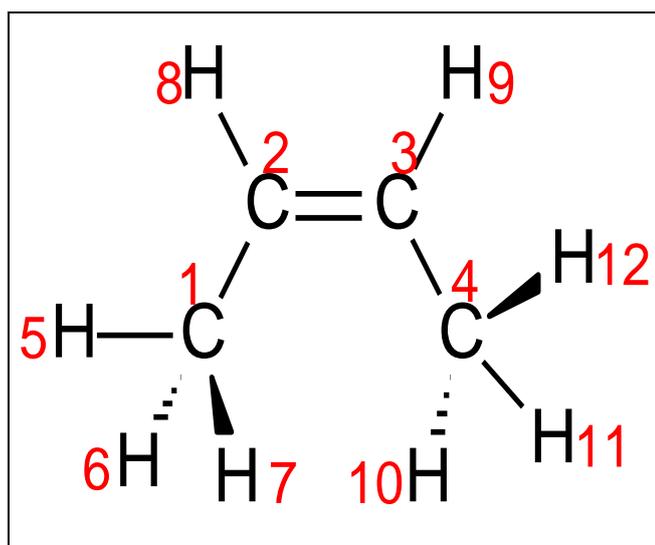


Tabela 3 – Propriedades estruturais da molécula Cis-2-Buteno.

<b>PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA MOLÉCULA DE CIS-2-BUTENO</b>			
<b>Dinâmica Molecular de Car-Parrinello</b>			
<b>Distâncias de Ligação</b>		<b>Ângulo de Ligação</b>	
<b>C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub></b>	1,5145197	<b>C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> = C<sub>3</sub></b>	130,28771
<b>C<sub>2</sub> = C<sub>3</sub></b>	1,3732547	<b>C<sub>2</sub> = C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub></b>	130,30410
<b>C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub></b>	1,5141696	<b>H<sub>5</sub> - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub></b>	111,73043
<b>C<sub>1</sub> - H<sub>5</sub></b>	1,1266992	<b>H<sub>6</sub> - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub></b>	111,17953
<b>C<sub>1</sub> - H<sub>6</sub></b>	1,1288897	<b>H<sub>7</sub> - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub></b>	111,15290
<b>C<sub>1</sub> - H<sub>7</sub></b>	1,1296369	<b>C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> - H<sub>8</sub></b>	112,99742
<b>C<sub>2</sub> - H<sub>8</sub></b>	1,1255920	<b>H<sub>8</sub> - C<sub>2</sub> = C<sub>3</sub></b>	114,63205
<b>C<sub>3</sub> - H<sub>9</sub></b>	1,1255555	<b>C<sub>2</sub> = C<sub>3</sub> - H<sub>9</sub></b>	114,57674
<b>C<sub>4</sub> - H<sub>10</sub></b>	1,1236880	<b>H<sub>10</sub> - C<sub>4</sub> - C<sub>3</sub></b>	110,50678
<b>C<sub>4</sub> - H<sub>11</sub></b>	1,1250427	<b>H<sub>11</sub> - C<sub>4</sub> - C<sub>3</sub></b>	111,58520
<b>C<sub>4</sub> - H<sub>12</sub></b>	1,1269640	<b>H<sub>12</sub> - C<sub>4</sub> - C<sub>3</sub></b>	112,05586
		<b>C<sub>4</sub> - C<sub>3</sub> - H<sub>9</sub></b>	112,93934
<b>Energia Total:</b>		-27,3275220 Hartree	
<b>Energia Cinética Eletrônica:</b>		0,0092282 Hartree	
<b>Energia Cinética Iônica:</b>		0,0590796 Hartree	
<b>Temperatura da Cella:</b>		1036,43620 °C	

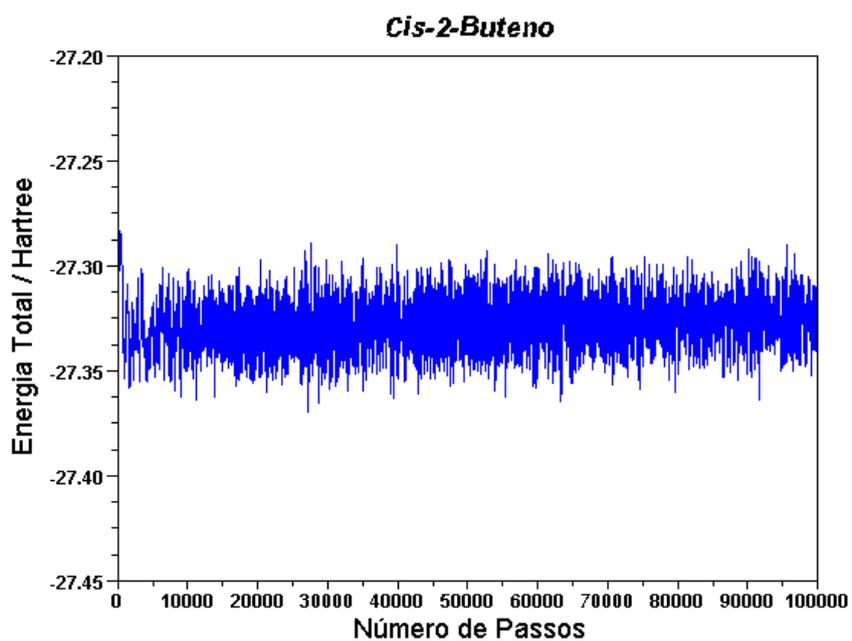


Figura 10 – Gráfico representativo da Energia Total da molécula Cis-2-Buteno. Mostra a conservação desta energia ao longo da simulação computacional.

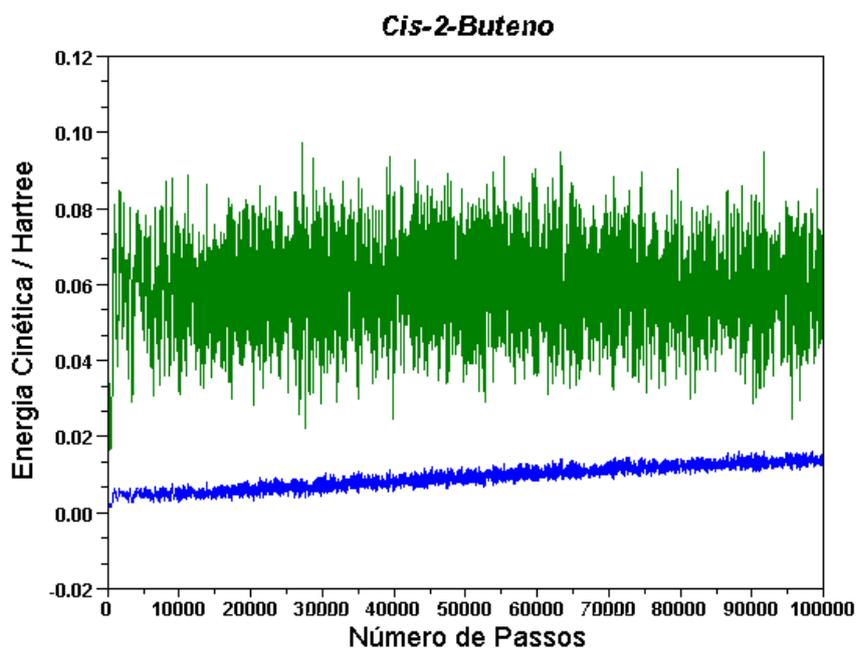


Figura 11 - Energias Cinéticas Eletrônica (Azul) e Iônica (Verde) da molécula Cis-2-Buteno.

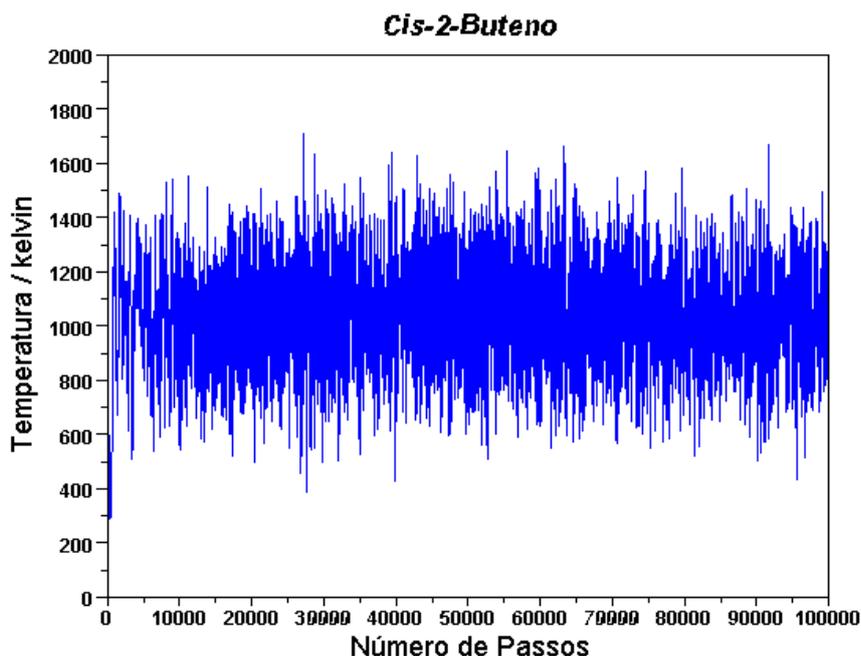


Figura 12 – Temperatura da cela de simulação da molécula Cis-2-Buteno.

Valores determinados (valores teóricos) no intervalo entre 500 e 100000 frames, durante a minimização da energia da molécula 2-buteno:

Utilizando os programas VMD e o SCILAB, foram determinados as distâncias e os ângulos entre as ligações atômicas da molécula 2-buteno (Tabelas 2 e 3).

O intuito destes cálculos foi de buscar uma melhor conformação molecular da molécula 2-buteno, através da otimização de sua geometria, conseguindo assim, a minimização da energia atômica.

Uma questão importante, que pôde ser observada, é que houve a conservação da energia total no método Car-Parrinello e que esta quantidade física se conservou ao longo do tempo; isto significa que a energia se conservou, porque o sistema alcançou a adiabaticidade (ver figuras 7 e 10).

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \mu \sum_i \left\langle \dot{\Psi}_i \left| \dot{\Psi}_i \right. \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_K m_K \dot{\vec{R}}_K^2 + E_{KS}[\Psi, \vec{R}] + U(\vec{R})$$

que incluiu a energia fictícia dos elétrons. Durante a dinâmica do núcleo ao longo de uma superfície equipotencial só se deve conservar a energia cinética ( $T_S$ ) e a energia potencial real

$$E_r = \frac{1}{2} \sum_K m_K \dot{\vec{R}}_K^2 + E_{KS}[\Psi, \vec{R}] + U(\vec{R})$$

ou seja, sem a inclusão do termo fictício. Então, para se conduzir uma dinâmica, deve ser verificado que  $E_r = E_{tot} - T_s$  permanece aproximadamente constante durante a trajetória, levando em consideração  $E_{tot}$  e a  $T_s$ .

Sua variação temporal está ligada à energia fictícia, em particular, igual e de sinal oposto. Por isso, precisamos realizar a simulação, para que a energia cinética fictícia seja em ordem de grandeza, menor que a energia real. Este problema também está ligado a escolha da massa fictícia  $\mu$  por ser bastante reduzida.

Verifica-se também que a temperatura de simulação tem uma dependência direta com a energia cinética iônica. A temperatura física do sistema é produzida pelo subsistema iônico enquanto que existe uma temperatura fictícia gerada pelo subsistema eletrônico. Analisando as figuras 8 e 9 para a conformação Trans-2-Buteno e as figuras 11 e 12 para a conformação Cis-2-Buteno, visualiza-se os comportamentos das duas energias cinéticas (iônica e eletrônica), geradas num paralelo com as respectivas temperaturas em função do número de passos, ocorridos com a aplicação do método de Car-Parrinello, durante a simulação da molécula 2-Buteno.

Destacam-se nas figuras 9 e 12 as performances das temperaturas das celas nas simulações computacionais das moléculas Trans-2-Buteno e Cis-2-Buteno, respectivamente; vemos que, a temperatura de cada sistema se manteve estável durante toda a simulação, isto é, não houve transferência de energia (calor) do sistema iônico para o sistema eletrônico.

Nos sistemas representados pelas figuras 8 e 11, observa-se que toda a simulação se dá com estas energias cinéticas bem distintas e constantes, de modo que a energia cinética eletrônica é menor em relação à energia cinética iônica. Observando, novamente, as figuras 8 e 11, verifica-se que os elétrons não deixaram a superfície de Born-Oppenheimer para alcançarem o estado de excitação eletrônica e o equilíbrio térmico entre os subsistemas, isto é, eles se mantiveram no estado fundamental, ao longo das simulações.

Isto é importante porque as funções de ondas eletrônicas tendem a se aquecerem quando o equilíbrio térmico é alcançado. Isto provoca a saída destas

funções da superfície de Born-Oppenheimer, aliada ao resfriamento do sistema iônico.

Observando a figura 11, verifica-se que a distância entre as energias cinéticas iônica e eletrônica se tornam gradativamente menores, o que indica que o subsistema iônico começa a transferir energia ao subsistema eletrônico. Pode-se trabalhar, nas simulações, a variação dos valores do parâmetro de massa fictícia  $\mu$  ou a mudança no tamanho do passo de tempo de simulação  $\Delta t$ , para promover as possíveis soluções para este caso.

Este pequeno desvio no comportamento da energia cinética eletrônica (“drift”) observado indica que os elétrons começam a deixar a superfície de Born-Oppenheimer. Entretanto, sua temperatura ainda é menor que a temperatura iônica, ou seja, o equilíbrio térmico não foi alcançado (AGUIAR, 2009). Assim, para o número de passos iguais a 100000, fundamentos desta pesquisa, o sistema ficou estável durante toda a simulação computacional.

O quesito fundamental para a utilização do método Car-Parrinello, é que a transferência de energia (calor) seja bastante reduzida, permitindo assim, simulações a longos espaços de tempo antes que resultados não-físicos sejam produzidos pela dinâmica (AGUIAR, 2009).

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO

Pôde-se efetuar uma interpretação moderada de alguns pontos que permeiam o mundo sub-atômico; permitindo assim, a discussão das etapas teórica e físico-matemática das propriedades inerentes da molécula 2-Buteno. Alguns postulados ou axiomas que regem a Mecânica Quântica foram abordados, no ponto de vista matemático e físico; permitindo assim, obter alguns resultados úteis na consolidação do objetivo desta pesquisa. Entretanto, vários teoremas que decorrem desses postulados foram omitidos.

A equação de Schrödinger nuclear e eletrônica, independente do tempo, é a base da Mecânica Quântica onde se estabeleceram os fundamentos deste trabalho; sustentando também, os mecanismos da separação de Born-Oppenheimer e da DFT ( Teoria do Funcional da Densidade), dentro da Dinâmica de Car- Parrinello. Baseado na aproximação de Born-Oppenheimer, onde aconteceu o desacoplamento iônico e eletrônico, na perspectiva matemática, descreveu-se o ajuste dos elétrons (função de onda eletrônica) às mudanças nas coordenadas nucleares.

Com o formalismo matemático desenvolvido ao longo deste trabalho, sobretudo com a implementação do cálculo diferencial e integral aliado aos conhecimentos de Física Quântica e Química Quântica avançados, foi possível visualizar os vários aspectos físicos-matemáticos que permeiam a simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Assim alguns pontos, de natureza matemática relativos à DMCP, foram esclarecidos no momento das demonstrações da minimização da energia sob as égides do cálculo variacional e da formulação Lagrangeana estendida a campos clássicos de Car-Parrinello

$$L_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \left\langle \dot{\Psi}_{i(r)} \left| \dot{\Psi}_{i(r)} \right. \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_I^N M_I \dot{\bar{R}}_I^2 - E_{KS} \left[ \{ \Psi_i \}, \{ \bar{R}_I \} \right] + \sum_{i,j}^m \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}]. \quad (3.5)$$

Foi observado que a equivalência Newton-Lagrange mostra que a equação de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial L}{\partial \vec{q}_j} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = 0$$

pode ser deduzida a partir das equações de movimento de Newton.

Também, à medida que as equações eram detalhadas, ficava esclarecido que as equações de movimento, que compõem a dinâmica iônica real (MARX; HUTTER, 2000)

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = - \frac{\partial E_{KS}}{\partial \vec{R}_I} \quad (3.10)$$

e a dinâmica eletrônica fictícia (KOHANOFF,2006)

$$\mu \ddot{\Psi}_i = - \frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \Psi_j \quad (3.14)$$

são derivadas da Lagrangeana de Car-Parrinello estendida, a partir das equações de Euler-Lagrange (KOHANOFF,2006) :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta L_{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} = \frac{\delta L_{CP}}{\delta \Psi_i^*} . \quad (3.7)$$

Posto isto, a DFT se encarregou de determinar algumas propriedades e estruturas eletrônicas da molécula 2-Buteno, conforme a simulação computacional realizada no QTEA.

Foi observado o papel salutar da DFT, aplicada na Dinâmica de Car-Parrinello, quando da minimização da Energia do Sistema. A DFT denota que esta energia é funcional da densidade eletrônica  $E[\rho(\vec{r})]$  deste sistema (HOHENBERG AND KOHN, 1964).

Dentro do capítulo 4, Resultados e Discussão/Metodologia, verificou-se nas figuras 7 e 10 que, no método Car-Parrinello, a energia total do sistema (Hartree) se conservou ao longo da simulação. Assim, se conclui que a energia real do sistema permanece aproximadamente constante durante a trajetória, no tempo da simulação computacional; mantendo assim, a adiabaticidade do sistema.

Nos subsistemas representados pelas figuras 8 e 11, observou-se que toda a simulação se dá com as energias cinéticas iônica e eletrônica bem distintas e constantes, de modo que a energia cinética eletrônica é menor em relação à energia cinética iônica, isto é, os elétrons não se “aqueceram” na presença dos núcleos “quentes”. Este fato mostra a distância entre as energias dos dois subsistemas, ou seja, os elétrons se mantiveram “frios” nestes subsistemas, no período das simulações, significando que estes se mantiveram situados na superfície de Born-Oppenheimer, ou seja, no estado fundamental (AGUIAR, 2009).

Isto se justifica em virtude da ausência de intersecção entre as curvas das energias cinéticas eletrônica e iônica, isto é, não houve transferência de energia do subsistema iônico para o subsistema eletrônico, eliminando a possibilidade dos elétrons se “aquecerem”.

Portanto, conclui-se que, para se ter uma boa trajetória é necessário que os núcleos sejam “quentes” enquanto que os elétrons portam-se como “frios” (terminologia utilizada para mencionar a baixa temperatura do subsistema eletrônico).

Caso contrário, a distribuição de energia seguiria o princípio da equipartição entre os movimentos eletrônicos e nucleares causando uma transferência a partir do primeiro (real) para o segundo (fictícia). Isto permitiria que a evolução temporal da órbita removesse a energia eletrônica da superfície de potencial, ou em outras palavras, os elétrons seriam demasiados “quentes” (REMLER; MADDEN, 1990).

As equações de Kohn-Shan, que culminaram na energia de Kohn-Shan, trabalharam na análise computacional (molécula 2-Buteno), promovendo a ligação do método de Car-Parrinello com a DFT. Logo a molécula em estudo foi otimizada, se adequando a uma nova geometria, possibilitando o estado de mínima energia, propiciando assim, o estudo dos dados relevantes a nível atômico-molecular.

Assim, neste trabalho, foram obtidos resultados sobre as propriedades estruturais para os isômeros do 2-Buteno, sobretudo energias cinéticas iônica e eletrônica, a energia total e a temperatura do sistema, bem como as distâncias e os

ângulos das ligações; e também, foram inseridos aspectos físico-matemáticos inerentes ao método de Car-Parrinello, ou seja, foi materializada a formalização matemática de alguns passos que fazem parte deste método.

# APÊNDICES

## 1- Equivalência Newton- Lagrange: acarretando na equação de Euler-Lagrange

Esta formalização visa mostrar que as equações de Lagrange podem ser deduzidas das equações de movimento de Newton.

Define-se: 
$$T = \frac{1}{2} \sum_i^3 m \dot{\vec{x}}_i^2 \quad ; \quad \vec{x}_i = x, y, z ,$$

$$\dot{\vec{x}}_i = \dot{\vec{x}}(\vec{q}_j, \dot{\vec{q}}_j, t) \quad ; \quad \dot{\vec{q}}_j = \dot{\vec{q}}_j(\vec{x}_i, \dot{\vec{x}}_i, t)$$

e

$$\vec{x}_i \equiv \vec{x}_i(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, t) \equiv \vec{x}_i(\vec{q}_k, t) \quad ; \quad k = 1, 2, 3$$

em que  $\vec{x}$  representa as posições do sistema em estudo, caracterizadas pelas diversas coordenadas generalizadas  $\vec{q}$ , inseridas neste contexto.

Escrevendo um dos termos da Lagrangeana na Equação de Euler em coordenadas generalizadas, conforme equação (2.12), temos

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{x}}_1} \frac{\partial \dot{\vec{x}}_1}{\partial \dot{\vec{q}}_j} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{x}}_2} \frac{\partial \dot{\vec{x}}_2}{\partial \dot{\vec{q}}_j} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{x}}_3} \frac{\partial \dot{\vec{x}}_3}{\partial \dot{\vec{q}}_j}$$

e utilizando  $T = \frac{1}{2} \sum_i^3 m \dot{\vec{x}}_i^2$ , tem-se

$$= \sum_i^3 \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{x}}_i} \frac{\partial \dot{\vec{x}}_i}{\partial \dot{\vec{q}}_j} \right) = \sum_i^3 (m \dot{\vec{x}}_i) \frac{\partial \dot{\vec{x}}_i}{\partial \dot{\vec{q}}_j} .$$

Fazendo-se a análise de  $\frac{\partial \dot{\vec{x}}_i}{\partial \dot{\vec{q}}_j}$ :

$$\vec{x}_i \equiv \vec{x}_i(\vec{q}_k, t) \quad ; \quad k = 1, 2, 3,$$

$$\dot{\vec{x}}_i = \frac{d\vec{x}_i}{dt} = \sum_k^3 \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_k} \frac{\partial \vec{q}_k}{\partial t} + \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial t} \quad e$$

$$\frac{\partial \dot{\vec{x}}_i}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = \frac{\partial}{\partial \dot{\vec{q}}_j} \left( \sum_k^3 \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_k} \dot{\vec{q}}_k + \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial t} \right)$$

só existe derivada diferente de zero para  $k=j$ , ou seja

$$\frac{\partial \dot{\vec{x}}_i}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_j}.$$

Desta forma o termo  $\frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{q}}_j}$  pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{q}}_j} &= \sum_{i=1}^3 m \dot{\vec{x}}_i \frac{\partial \dot{\vec{x}}_i}{\partial \dot{\vec{q}}_j} \\ &= \sum_{i=1}^3 m \dot{\vec{x}}_i \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_j}. \end{aligned}$$

Assim tem-se

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = \sum_i^3 m \ddot{\vec{x}}_i \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_j} + \sum_i^3 m \dot{\vec{x}}_i \frac{d}{dt} \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_j}. \quad (1)$$

Para uma verificação analítica da equação (1), divide-se o segundo membro da referida expressão em dois termos, conforme citado abaixo:

1º. Termo:

$$\begin{aligned} \sum_i^3 m \ddot{\vec{x}}_i \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_j} &= \sum_i^3 \vec{F}_i \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_j} = - \sum_i^3 \frac{\partial U}{\partial \vec{x}_i} \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_j} = - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_j} \\ \sum_i^3 m \dot{\vec{x}}_i \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial \vec{q}_j} &= - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_j}. \end{aligned}$$

2º. Termo:

$$\begin{aligned} \sum_i^3 m \dot{\bar{x}}_i \frac{d}{dt} \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j} &= \sum_i^3 m \dot{\bar{x}}_i \frac{d}{dt} (\partial \bar{x}_i) \cdot \frac{1}{\partial \dot{\bar{q}}_j} \\ &= \sum_i^3 m \dot{\bar{x}}_i \frac{\partial \dot{\bar{x}}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j}. \end{aligned}$$

Avaliando  $\frac{\partial \dot{\bar{x}}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j}$  e sabendo-se que  $\dot{\bar{x}}_i = \sum_k^3 \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_k} \dot{\bar{q}}_k + \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial t}$ , tem-se:

$$\frac{\partial \dot{\bar{x}}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j} = \frac{\partial}{\partial \dot{\bar{q}}_j} \left( \sum_k^3 \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_k} \dot{\bar{q}}_k + \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial t} \right)$$

ou ainda

$$\frac{\partial \dot{\bar{x}}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j} = \left( \sum_k^3 \frac{\partial}{\partial \dot{\bar{q}}_k} \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j} \dot{\bar{q}}_k + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j} \right).$$

Retomando o segundo termo, tem-se

$$\sum_i^3 m \dot{\bar{x}}_i \frac{\partial \dot{\bar{x}}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j} = \sum_i^3 m \dot{\bar{x}}_i \left[ \frac{\partial}{\partial \dot{\bar{q}}_j} \left( \sum_k^3 \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_k} \dot{\bar{q}}_k + \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial t} \right) \right]$$

$$\sum_i^3 m \dot{\bar{x}}_i \frac{\partial \dot{\bar{x}}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j} = \sum_i^3 \frac{\partial T}{\partial \dot{\bar{x}}_i} \frac{\partial \dot{\bar{x}}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j}$$

$$\sum_i^3 m \dot{\bar{x}}_i \frac{\partial \dot{\bar{x}}_i}{\partial \dot{\bar{q}}_j} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\bar{q}}_j}.$$

Desta forma (1), fica

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{\bar{q}}_j} = - \frac{\partial U}{\partial \dot{\bar{q}}_j} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\bar{q}}_j} = \frac{\partial}{\partial \dot{\bar{q}}_j} (T - U)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = \frac{\partial L}{\partial \vec{q}_j}.$$

Entretanto diminuir o termo  $U(x)$ , no primeiro membro da equação acima, não tira a generalidade da equação

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial (T-U)}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = \frac{\partial L}{\partial \vec{q}_j},$$

assim

$$\frac{\partial L}{\partial \vec{q}_j} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = 0. \quad (2)$$

(equação de Euler-Lagrange )

## 2-Teorema da Energia Cinética

Define-se momento generalizado (momento linear do sistema) como

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = \frac{\partial (T-U)}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\vec{q}}_j} = \vec{p}_j.$$

E a energia para  $\alpha$  partículas pode ser escrita da seguinte forma

$$T = \sum_{\alpha} \sum_i \frac{1}{2} m_{\alpha} \dot{\vec{x}}_{\alpha i}^2 \quad ; \quad \vec{x}_{\alpha i} = \vec{x}_{\alpha i}(\vec{q}_{\alpha j}, t). \quad (3)$$

Com  $\dot{\vec{x}}_{\alpha i} = \sum_j \frac{\partial \vec{x}_{\alpha i}}{\partial \vec{q}_j} \dot{\vec{q}}_j + \frac{\partial \vec{x}_{\alpha i}}{\partial t} \Rightarrow$  desconsiderando temporalidade.

Assim temos  $\dot{\vec{x}}_{\alpha i} = \sum_j \frac{\partial \vec{x}_{\alpha i}}{\partial \vec{q}_j} \dot{\vec{q}}_j + \frac{\partial \vec{x}_{\alpha i}}{\partial t} \quad ; \quad \dot{\vec{x}}_{\alpha i}^2 = \sum_j \frac{\partial \vec{x}_{\alpha i}}{\partial \vec{q}_j} \dot{\vec{q}}_j \sum_k \frac{\partial \vec{x}_{\alpha i}}{\partial \vec{q}_k} \dot{\vec{q}}_k.$

Substituindo  $\dot{\vec{x}}_{\alpha i}^2$  em (3), tem-se

$$T = \sum_j \sum_k \left[ \sum_\alpha \sum_i \frac{m_{\alpha i}}{2} \frac{\partial \bar{x}_{\alpha i}}{\partial \bar{q}_j} \frac{\partial \bar{x}_{\alpha i}}{\partial \bar{q}_k} \right] \dot{\bar{q}}_j \dot{\bar{q}}_k .$$

Definindo  $\bar{a}_{jk} = \sum_\alpha \sum_i \frac{m_{\alpha i}}{2} \frac{\partial \bar{x}_{\alpha i}}{\partial \bar{q}_j} \frac{\partial \bar{x}_{\alpha i}}{\partial \bar{q}_k}$  a energia cinética fica

$$T = \sum_{jk} \bar{a}_{jk} \dot{\bar{q}}_j \dot{\bar{q}}_k .$$

Multiplicando por  $\dot{\bar{q}}_e$  a expressão  $\frac{\partial T}{\partial \dot{\bar{q}}_e} = \sum_k \bar{a}_{ek} \dot{\bar{q}}_k + \sum_j \bar{a}_{je} \dot{\bar{q}}_j$  e somando-se sobre 'e', temos

$$\sum_e \dot{\bar{q}}_e \frac{\partial T}{\partial \dot{\bar{q}}_e} = \sum_{ke} \bar{a}_{ek} \dot{\bar{q}}_k \dot{\bar{q}}_e + \sum_{je} \bar{a}_{je} \dot{\bar{q}}_j \dot{\bar{q}}_e .$$

Sabendo-se que, cada parcela do segundo membro da expressão acima vale  $T$ , reescreve-se a equação supracitada da seguinte forma:

$$\sum_e \dot{\bar{q}}_e \frac{\partial T}{\partial \dot{\bar{q}}_e} = 2T .$$

Agora podemos fazer uma análise da Conservação da Energia. Fazendo-se a derivada temporal da Lagrangeana generalizada:

$$L = L(\bar{q}_j, \dot{\bar{q}}_j, t)$$

temos

$$\frac{dL}{dt} = \sum_j \frac{\partial L}{\partial \bar{q}_j} \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{q}}_j} \frac{\partial \dot{\bar{q}}_j}{\partial t} + \frac{\partial L}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial t} . \quad (4)$$

Relembrando a Equação de Euler em que  $\frac{\partial L}{\partial \bar{q}_j} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{q}}_j}$  e substituindo-a em

$$(4), \quad \text{temos} \quad \frac{dL}{dt} = \sum_j \dot{\bar{q}}_j \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{q}}_j} + \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{q}}_j} \ddot{\bar{q}}_j + \frac{\partial L}{\partial t} . \quad (5)$$

Sabendo que  $\dot{\bar{q}}_j \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{q}}_j} = \dot{\bar{q}}_j \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{q}}_j} + \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{q}}_j} \ddot{\bar{q}}_j$

e substituindo esta expressão em (5) temos

$$\frac{d}{dt} \left[ \sum_j \dot{\bar{q}}_j \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{q}}_j} - L \right] = - \frac{\partial L}{\partial t} .$$

Surge uma nova definição, a Hamiltoniana:

$$H = \sum \dot{q}_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - L.$$

Usando

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} = \vec{p}_j$$

temos

$$H = \sum_j \dot{q}_j \vec{p}_j - L.$$

Sabendo-se que  $\dot{q}_j \vec{p}_j = 2T$  e  $L = T - U$ , obtemos a seguinte equação:  
 $H = T + U$ .

### 3-Dinâmica Hamiltoniana na Mecânica Clássica (Equações Canônicas de Hamilton)

De posse das equações

$$H = \sum_j \dot{q}_j \vec{p}_j - L ; \quad (6)$$

$$\dot{\vec{p}}_j = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial L}{\partial q_j} ; \quad (7)$$

e 
$$\vec{p}_j \equiv \vec{p}_j(\vec{q}_K, \dot{\vec{q}}_K, t) \text{ e } \dot{\vec{q}}_j \equiv \dot{\vec{q}}_j(\vec{q}_K, \vec{p}_K, t) ; \quad (8)$$

onde  $\vec{p}$  e  $\dot{\vec{q}}$  denotam a derivada ordinária relativa ao tempo das equações  $\vec{p} = \vec{p}(t)$  (momento generalizado) e  $\vec{q} = \vec{q}(t)$  (coordenadas generalizadas)

tomando valores em algum espaço vetorial, percebe-se que ao eliminar  $\dot{\vec{q}}_j$  para utilizar  $\vec{p}_K$ , leva a escrita da hamiltoniana para

$$H(\vec{q}_K, \vec{p}_K, t) = \sum_j \dot{\vec{q}}_j \vec{p}_j - L(\vec{q}_K, \dot{\vec{q}}_K, t)$$

onde

$$H \equiv H(\vec{q}_K, \vec{p}_K, t)$$

e calculando a derivada temporal, obtemos

$$\frac{dH}{dt} = \sum_K \left( \frac{\partial H}{\partial \vec{q}_K} \frac{d\vec{q}_K}{dt} + \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_K} \frac{d\vec{p}_K}{dt} \right) + \frac{\partial H}{\partial t} \quad (9)$$

assim

$$\frac{dH}{dt} = \sum_K \left( \dot{\vec{q}}_K \frac{d\vec{p}_K}{dt} + \vec{p}_K \frac{d\dot{\vec{q}}_K}{dt} - \frac{\partial L}{\partial \vec{q}_K} \frac{d\vec{q}_K}{dt} - \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}_K} \frac{d\dot{\vec{q}}_K}{dt} \right) - \frac{\partial L}{\partial t}$$

de maneira que o último termo da expressão acima refere-se a derivada temporal da Lagrangeana generalizada, conforme expressa em (4) e

$$H(\vec{q}_K, \vec{p}_K, t) = \sum_j \dot{\vec{q}}_j \vec{p}_j - L(\vec{q}_K, \dot{\vec{q}}_K, t).$$

Utilizando-se do resultado

$$\vec{p}_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}_j} \quad e \quad \dot{\vec{p}}_j = \frac{\partial L}{\partial \vec{q}_j},$$

temos

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_K \left( \dot{\vec{q}}_K \frac{d\vec{p}_K}{dt} + \vec{p}_K \frac{d\dot{\vec{q}}_K}{dt} - \dot{\vec{p}}_K \frac{d\vec{q}_K}{dt} - \vec{p}_K \frac{d\dot{\vec{q}}_K}{dt} \right) - \frac{\partial L}{\partial t} \\ \frac{dH}{dt} &= \sum_K \left( \dot{\vec{q}}_K \frac{d\vec{p}_K}{dt} - \dot{\vec{p}}_K \frac{d\vec{q}_K}{dt} \right) - \frac{\partial L}{\partial t}. \end{aligned} \quad (10)$$

Comparando (9) com (10), temos

$$-\dot{\vec{p}}_K = \frac{\partial H}{\partial \vec{q}_K}, \quad \dot{\vec{q}}_K = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_K} \quad e \quad -\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} \quad (11)$$

ou 
$$\frac{d}{dt} \vec{p}(t) = -\frac{\partial}{\partial \vec{q}} H(\vec{p}(t), \vec{q}(t), t) \quad (12)$$

e 
$$\frac{d}{dt} \vec{q}(t) = \frac{\partial}{\partial \vec{p}} H(\vec{p}(t), \vec{q}(t), t), \quad (13)$$

as equações (12) e (13) especificam o domínio de valor nos quais o parâmetro  $t$  (“tempo”) varia.

As equações (11) são as equações canônicas de Hamilton.

Interpretando as equações de Hamilton: O Hamiltoniano  $H$  representa a energia do sistema,

$$H = T + V, \quad T = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad V = V(\vec{q})$$

observa-se que  $T$  é função de  $\vec{p}$  e  $V$  é função de  $\vec{q}$ .

A derivada no tempo do momento  $\vec{p}$  iguala-se a força newtoniana, assim a equação de Hamilton (12) significa que a força sobre a partícula iguala-se a taxa na qual ele perde energia potencial com relação a alterações em  $\vec{q}$ , sua localização (Força iguala-se ao gradiente<sup>6</sup> negativo da energia potencial).

A derivada no tempo de  $\vec{q}$  significa a velocidade: a equação de Hamilton (13) significa que a velocidade da partícula iguala-se a derivada de sua energia cinética com relação ao seu momento.

A partir destas equações pode-se descrever a Dinâmica de qualquer sistema físico, desde que se conheça sua Lagrangeana ou sua Hamiltoniana.

#### 4-Espaço de Hilbert

Um espaço linear com módulo finito e produtos escalares finitos é chamado pelos matemáticos de espaço de Hilbert ( $H$ ).

A teoria da mecânica quântica, que é formulada a partir de postulados, baseia-se no princípio fundamental da existência de um espaço linear. Num dado instante, o estado de um sistema (isolado) é definido pela especificação de um elemento (vetor) de um espaço linear de Hilbert, chamado o espaço dos estados,  $\mathcal{E} = \{\Psi\}$ . Cada elemento do espaço  $\mathcal{E} = \{\Psi\}$  corresponde a um possível estado puro do sistema. Na representação de Schrödinger, o vetor de estado está associado a uma função de onda (MARTIN, 2004). Assim, os elementos deste espaço são funções de onda (na notação de Schrödinger) ou vetores de estado (na notação de Dirac) ou, simplesmente estados (elementos do espaço dos estados), mas que, em rigor, carecem de significado físico. O espaço de operadores  $\{T\}$  associado ao espaço de Hilbert  $\mathcal{E} = \{\Psi\}$  é o lugar onde é formulada toda a física. Sabe-se que a função de onda, em si, só tem

---

<sup>6</sup> Um gradiente é a alteração no valor de uma quantidade por unidade de medida de distância em uma direção especificada.

um significado físico definido, na medida em que se atribui um significado ao quadrado do módulo da sua amplitude.

Dirac introduziu a função  $\delta(x)$  que, por definição, satisfaz as seguintes condições :

$$\delta(x) = 0 \text{ se } x \neq 0 \quad e \quad \delta(x) = \infty \text{ se } x = 0,$$

$$\text{sendo } \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Para visualizar esta função, consideremos uma função de variável real  $x$  que é nula para todo o valor de  $x$ , exceto num pequeno intervalo, de tamanho  $\varepsilon$  em torno de  $x = 0$ , e cujo valor é tal que a sua integral sobre o domínio é a unidade. A forma exata da função não interessa desde que não apresente irregularidades desnecessárias. No limite  $\varepsilon \rightarrow 0$  essa função tende para a função  $\delta(x)$ . A função  $\delta(x)$  é de certo modo a representação de uma linha espectral ideal. Tem largura nula e altura infinita, mas a área sob a curva é 1.  $\delta(x)$  não é uma função convencional no sentido usual da matemática, que requer que a função assuma um valor definido em cada ponto do seu domínio, mas é algo mais geral é o que se chama uma função imprópria.

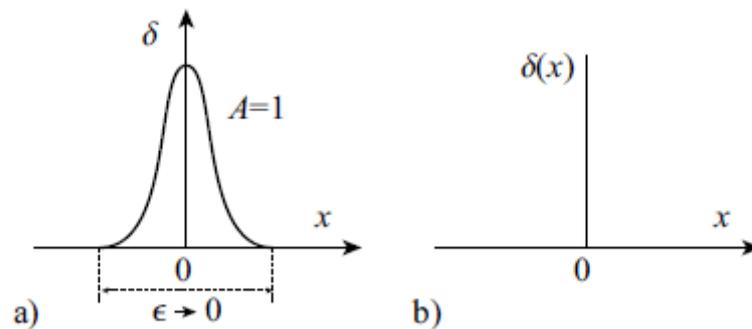


Figura 13- a) Visualização da função  $\delta$  de Dirac. b) Representação esquemática

Uma das propriedades mais importantes de  $\delta(x)$  é exemplificada pela equação

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0)$$

em que  $f(x)$  é uma função de  $x$ . Podemos facilmente ver a validade desta equação a partir do que acima foi dito. O primeiro membro da equação só depende de  $x$  na vizinhança da origem,  $x = 0$ , onde se pode substituir  $f(x)$  pelo seu valor na origem, sem erro considerável. Fazendo uma translação da origem pode-se também verificar que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a)$$

sendo 'a' um número real. Assim, o processo de multiplicar uma função de  $x$  por  $\delta(x-a)$  e integrar em  $x$  é equivalente a substituir  $x$  por  $a$ , na função (ALCÁCER, 2007).

Podemos associar a cada função de onda,  $\Psi(\vec{r})$ , um elemento  $\Psi$ , que, na notação de Dirac<sup>7</sup>, é representada pelo símbolo  $|\Psi\rangle$ , chamado vetor de estado, vetor ket, ou simplesmente estado, ou ket. O vetor de estado não tem significado físico, embora o produto interno de dois vetores de estado,  $\phi$  e  $\Psi$ , que se representa pelo símbolo  $\langle\phi|\Psi\rangle$ , seja interpretado como a amplitude de probabilidade de o sistema passar do estado  $\Psi$  para o estado  $\phi$ . O quadrado do seu módulo,  $|\langle\phi|\Psi\rangle|^2$ , indica esta probabilidade.

O conjunto dos estados de um sistema constitui um espaço linear- o espaço de estados, que podemos designar por  $\mathcal{E}_r = \{|\Psi\rangle\}$  ou simplesmente por  $\mathcal{E}_r = \{\Psi\}$ . Nestas circunstâncias, pode-se afirmar que, para os estados

---

<sup>7</sup> De acordo com Dirac, devemos considerar um produto interno  $\langle\Psi|\phi\rangle$  formalmente como o produto de dois elementos  $\langle\Psi|$  e  $|\phi\rangle$ , e, uma vez que  $\langle\Psi|\phi\rangle$  é um bracket (na língua inglesa), os elementos  $\langle\Psi|$  e  $|\phi\rangle$  devem chamar-se vetores bra e vetores ket, respectivamente. Na notação de Dirac, um elemento  $\Psi$  do espaço linear  $\mathcal{E} = \{\Psi\}$  é representado pelo símbolo  $|\Psi\rangle$ , ou simplesmente  $\Psi\rangle$ , tal que  $\Psi \equiv |\Psi\rangle \equiv \Psi\rangle$ . Note-se que, na notação de Dirac, o que está dentro dos parênteses ket,  $|\ \rangle$ , ou bra,  $\langle \ |$ , é um índice, ou rótulo, que designa o estado, e que permite distinguir um ket (ou bra) particular de todos os outros kets (ou brás), como por exemplo  $|\Psi\rangle$ , que não é uma função e portanto não se deve escrever  $|\Psi(\vec{r})\rangle$ .

descritos pela equação de Schrodinger, existe uma correspondência biunívoca (isomorfismo) entre os dois espaços:

$$\Psi(\vec{r}) \in \mathfrak{R} \Leftrightarrow |\Psi\rangle \in \mathcal{E}_r.$$

Cada  $\Psi(\vec{r})$  é o conjunto (infinito) das componentes do respectivo vetor ket,  $|\Psi\rangle$ , numa certa base, em que  $r$  desempenha o papel de índice, podendo escrever  $\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle$ .

Embora se use frequentemente o símbolo  $\Psi$  para designar quer a função de onda quer o (vetor de) estado, estes não podem ser confundidos, pois pertencem a espaços diferentes.

Podemos concluir que o estado dinâmico de um sistema pode ser descrito por uma função de onda [vetor de estado]. O conceito de vetor de estado é, no entanto, mais geral, havendo situações em que não é possível descrever o estado de um sistema por uma função de onda, como é o caso dos estados que envolvem o spin.

Assim, devemos generalizar a noção de estado quântico de um sistema, caracterizando-o por um vetor de estado,  $|\Psi\rangle$ , na notação de Dirac, ou simplesmente estado,  $\Psi$ , pertencente a um espaço linear abstrato, o espaço dos estados  $\mathcal{E} = \{|\Psi\rangle\}$ , ou  $\mathcal{E} = \{\Psi\}$ .

Nessa linha de pensamento, supõe-se que existe um espaço linear  $\mathcal{E} = \{\Psi\}$  no qual, se  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  são elementos de  $\mathcal{E}$ , podem definir-se duas operações binárias, adição “+” e multiplicação por números complexos “c” tais que a combinação linear  $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$  também pertence a  $\mathcal{E}$ .

O conceito de espaço linear é mais geral do que o de espaço vetorial, sendo um espaço vetorial um espaço linear. Dirac sugeriu que os estados dinâmicos de um sistema devem representar-se por vetores. Mas também podem representar-se por funções de onda, na medida em que um conjunto completo de funções de onda define um espaço linear. De fato, os estados da teoria quântica não são propriamente vetores, pois têm módulo 1 e têm um ponto de origem. Por isso talvez devessem chamar-se raios (ALCÁCER, 2007).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A.S.N. **Simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello da interação do íon lítio no solvente dimetilcarbonato.** Anápolis-GO: Universidade Estadual de Goiás. Mestrado em Ciências Moleculares, 2009.

ALCÁCER, Luis. **Introdução à Química Quântica Computacional.** Instituto Superior Técnico. Portugal: IST Press, 2007.

AMIRA, S. 2005. Simulações **Moleculares Dinâmicas de Íons de Metal Polivalente em Água, Clássica e de Car – Parrinello.** Acta Universitatis Upsaliensis. Resumos digitais Compreensivos de Dissertações de Uppsala da Faculdade de Ciência e Tecnologia 38 vi+39 pp. Uppsala. ISBN 91-554-6211-1.

ANDERSON, H.C. **RATTLE – A velocity version of the SHAKE algorithm for molecular-dynamics calculation.** Journal of Computational Physics, vol. 52, pág. 24 (1983).

BACHELET, G. B; HAMANN, D. R; SCHLUTER, M. **Pseudopotentials that work: From H to Pu.** Physical Review B, vol 26, number 8, 15 october 1982.

BARBATTI, Mario. **As estrelas em Cambridge.** 2004. Disponível em: <http://mbarbatti.sites.uol.com.br>. Acesso em: 24 janeiro 2009.

BLÖCHL, P.E. **Projector Augmented-Wave Method.** Physical Review B, vol. 50, pág. 17953 (1994).

BLÖCHL, P. E.; PARRINELLO, M. **Adiabaticity in first-principle molecular dynamics.** Physical Review B, vol. 45, pág. 9413, 1992.

CAMARGO, A.J.; NAPOLITANO, H.B.; OLIVEIRA, S.S. **Método de Química Quântica Computacional Aplicados à Modelagem Molecular.** Estudos tecnologia.pmd. v.32, p. 1223-1252, 2005.

CAR, R. e PARRINELLO, M. **Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory.** Physical Review Letters, vol. 55, pág. 2471, 1985.

COOK, D. B. **Handbook of Computational Quantum Chemistry.** Dover, New York, 1998.

DEUMENS, E; LONGO, A. Diz R; OHM, Y. **Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems.** Reviews of Modern Physics, Vol. 66, n. 3, July 1994.

FARO, Tatiana M. C; Munir S. **Introdução à dinâmica molecular de zeólitos.** Instituto de Química – UNICAMP.

FERMI, E. **A statical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the periodic system of element.** Z.Phys, v.48, p.73-79,1928.

FERNANDES, Fernando M. S. Silva. **Cinqüentenário da Simulação Computacional em Mecânica Estatística.** Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.

FEYNMAN, R. P. **Forces in molecules.** Physical Review, vol. 56, pág. 340, 1939.

GOBBO, J. P. **Estudo Teórico de Monocarbonetos de Metais de Transição: MnC e CoC.** Dissertação (Mestrado), 2006. 31/03/2006, 99 p., Universidade de São Paulo:Instituto de Química.

HOHENBERG, P; KOHN, W. **Inhomogeneous electron gas.** Physical Review, vol. 136, pág. B864, 1964.

KOHN, W. e SHAM, L. J. **Self-consistent equations including exchange and correlation Effects.** Physical Review, Vol. 140,Nº 4A, pág. A1133, 1965.

KOHANOFF,J. **Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods.** Cambridge University. London,2006.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry.** 5ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: basic theory and practical methods.** Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

MARX, Dominik; HUTTER, Jurg. **Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods.** Cambridge University Press, 2009.

MARX, Dominik; HUTTER, Jurg. **Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation.** John Von Neumann Institute for Computing, vol.3, pág. 329 (2000).

MARX, Dominik; HUTTER, Jurg. **Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation.** In: J. Grotendorst. **Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry.** John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, v. 1. 2000.

MORGON, N.H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.** São Paulo: Livraria da Física, 2007.

P. Hohenberg and W. Kohn. **Phys. Rev. B 76**, 6062 (1964).

PARR, R. G. **The Quantum theory of Molecular Electronic Structure.** New York: Benjamim, 1963.

PAYNE, M. C. *et. al.* **Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients.** Review of Modern Physics, vol. 64, pág. 1045, 1992.

PULAY, P. **Ab initio calculation of force constant and equilibrium geometries in polyatomic molecules.** Molecular Physics, vol. 17, pág.197, 1969.

REMLER, D. K. ; MADDEN, P. A. **Molecular Dynamics Without Effective Potentials Via Car-Parrinello Approach.** Molecular Physics, vol 70, pág. 921 (1990).

SILVA, Douglas Belo; TACAHASCHI, Eduardo Kojy. **Análises da aplicação de programas computacionais Freeware em simulações de dinâmica molecular clássica.** Universidade Federal de Uberlândia.

SLATER, J.C. **Physycs Rev.** v.35, p.210-211, 1930.

SOLOMONS, T. W. GRAHAM. **Química Orgânica.** 9 ed. São Paulo: LTC, 2009. 1 v.

STAEMMLER, Valker. **Introduction to Hartree-Fock and CI Methods.** In: GROTENDORST, J; BLUGEL, S; MARX, D. **Computacional Nanoscience: Do it Yourself.** John von Neumann Institute for computing, Julich, NIC Series, Vol 31, 2006.

SWOPE, W.C. *et. al.* **A computer-simulation method for the calculation of equilibrium-constants for the formation of physical clusters of molecules – Application to small water clusters.** Journal of Chemical Physics, vol. 76, pág. 637, 1982.

SZABO, A.; OSTLUND, N.S. **Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.** New York: Dover. 1996.

THIJSSSEN, J.M. **Computational Physics.** Cambridge. 1999.

THOMAS, L.H. **The calculation of atomics fields.** Proc.Cam.Phil.Soc.,v.23, p.542-548,1927.

TULLY, J. C. **Nonadiabatic processes in molecular collisions.** In: MILLER, W. H. (Ed.). **Dynamics of Molecular Collisions.** New York: Plenum, 1976. p. 217-267.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos.** São Paulo: Livraria da Física, 2004. P. 125-131, p. 94-98.