



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas

Programa de Pós-graduação *Strict Sensu* em Ciências Moleculares

**Simulação de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello da
Estrutura Geométrica do SnCl_2 em Solução Aquosa**

ANDERSON RIVER DE PAULA

UEG/UnUCET- Anápolis-GO

2013

ANDERSON RIVER DE PAULA

**Simulação de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello da
Estrutura Geométrica do SnCl₂ em Solução Aquosa**

Dissertação apresentado ao corpo do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Orientador: Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira

UEG/UnUCET- Anápolis-GO

2013

Ficha Catalográfica

Paula, Anderson River

Simulação de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello da Estrutura Geométrica do SnCl_2 em Solução Aquosa. – 2013.

74 folhas; figuras; tbs.

Orientador: Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2013.

1. Cloreto de estanho II.
2. Dinâmica Molecular.
3. Car-Parrinello.

SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO DA
ESTRUTURA GEOMÉTRICA DO SnCl_2 EM SOLUÇÃO AQUOSA

ANDERSON RIVER DE PAULA

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, 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 (UFG)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL
MARÇO 2013

AGRADECIMENTOS

- Agradecer ao meu Deus por tudo que já tenho alcançado na minha vida.
- A minha mamãe e aos meus irmãos por terem dado apoio e incentivo para que pudesse concluir o mestrado.
- Ao professor Dr. Solemar Silva Oliveira, por ter tido paciência em estar orientando e tirando as minhas dúvidas.
- Ao professor Dr. Ademir Camargo, que muito ensinou durante o mestrado.
- À capes pelo suporte financeiro durante um ano e meio.
- Aos amigos do Laboratório de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (LQTEA) que de alguma forma contribuíram para a minha aprendizagem.
- À minha esposa, por estar ao meu lado dando o suporte necessário para superar os obstáculos.
- Ao Tarcisio e Wesley por ter me ajudado sem medir esforços.

Depois disto, que nos resta a dizer? Se Deus está conosco, quem estará contra nós?

Romanos 8,31

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO 1	1
1. Introdução.....	1
CAPÍTULO 2	3
PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS	3
2.1 Simulação Computacional	3
2.2 Métodos Quânticos	4
2.3 Métodos Clássicos	5
CAPÍTULO 3	7
A DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO	7
3.1. <i>Introdução</i>	7
3.2. A Abordagem de Car - Parrinello: Ideias Básicas.....	13
3.3. Aproximação de Born-Oppenheimer	21
3.4 O Método de Hartree	23
3.5 O Método de Hartree-Fock.....	26
3.6 Teoria do Funcional da Densidade (TFD).....	30
3.7 Pseudopotencial	366
3.7.1 O conceito do pseudopotencial.....	366
3.7.2 Extensão do Pseudopotencial aos Metais de Transição.....	38
CAPÍTULO 4	43
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Parâmetros utilizados na simulação da Dinâmica Molecular (DM)	48
4.2 Distribuição Radial.....	53
4.3 <i>Números de Coordenação</i>	54
Parâmetros Geométricos.....	55

4.4.1 Análise da Distribuição Radial da Primeira Camada de Solvatação do Sn—OH ₂ e Cl—H ₂ O.....	55
4.4.2 Comprimento das ligações e do ângulo de ligação.....	57
4.5 Tempo Médio de Residência.....	59
4.6 Coeficiente de Difusão.....	63
Capítulo 5.....	66
Conclusão.....	69
Capítulo 6.....	67
Referências Bibliográficas.....	67

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Esquema da molécula, Cloreto de Estanho 2 (SnCl_2) com ângulo interatômico de $94,32^\circ$ entre Cl-Sn-Cl com uma distância do Sn-Cl de $2,52\text{Å}$ 2
- Figura 2:** Esquema no início da dinâmica molecular do SnCl_2 com 62 moléculas de H_2O 43
- Figura 3:** Esquema da dinâmica molecular mostrando duas molécula de água ligada ao estanho..... 44
- Figura 4:** Esquema da dinâmica molecular mostra uma molécula de água ligada ao estanho com uma distância de $2,04$ a $3,33\text{Å}$ 45
- Figura 5:** Esquema da dinâmica molecular mostrando uma molécula da água ligada ao estanho com uma distância maior entre o mínimo e o máximo de $2,59\text{Å}$ 46
- Figura 6:** Esquema da ligação de duas moléculas de água com o estanho na dinâmica molecular praticamente com a mesma distância. 46
- Figura 7:** Esquema da coordenação fixa do cloro com o hidrogênio entre a oscilação mínima e a máxima de $1,69\text{Å}$ 47
- Figura 8:** Esquema da dinâmica molecular de SnCl_2 e o átomo de cloro coordenando por um intervalo de tempo o átomo de hidrogênio da molécula da água. 48
- Figura 9:** Esquema da dinâmica molecular SnCl_2 e o átomo do cloro alternando a interação intermolecular com o átomo de hidrogênio da molécula da água. 48

Figura 10: Caixa com 189 átomos dos quais três átomos é da molécula SnCl_2 no centro da dinâmica e os demais átomos da molécula da H_2O	49
Figura 11: Gráfico mostra o comportamento da energia cinética eletrônica e iônica do SnCl_2 solvatada.	51
Figura 12: Gráfico mostra o comportamento da energia cinética eletrônica e iônica do SnCl_2 isolada.	51
Figura 13: Gráfico mostra a oscilação da temperatura do SnCl_2 solvatada	52
Figura 14: Gráfico mostra a oscilação da temperatura do SnCl_2 isolada.	53
Figura 15: O gráfico acima representa a distribuição das moléculas de água solvatada centrada no átomo de Sn. É apresentado duas camadas de solvatação, uma bem definida que compreende entre 1,95 Å a 2,75 Å. E a segunda camada de solvatação indefinida representando a interação entre as moléculas de água.	56
Figura 16: O gráfico acima representa a distribuição das moléculas de água solvatada centrada no átomo de $\text{Cl1-H}_2\text{O}$. Tendo em vista duas camadas de solvatação, uma bem definida que compreende entre 1,75 Å a 2,85 Å. E a segunda camada de solvatação indefinida representando a interação entre as moléculas de água que compreende entre 2,85 Å a 4,75 Å.	57
Figura 17: O gráfico acima representa a distribuição das moléculas de água solvatada centrada no átomo de $\text{Cl2-H}_2\text{O}$. É apresentado duas camadas de solvatação, uma bem definida que compreende entre 1,75 Å a 2,85 Å. E a segunda camada de solvatação indefinida representando a interação entre as moléculas de água que compreende entre 2,85 Å a 6,55 Å.	57
Figura 18: Gráfico mostra a variação do números de moléculas de água na 1ª camada de solvatação tendo como sítio Sn.	61

Figura 19: Gráfico mostra a variação do números de moléculas de água na 1ª camada de solvatação tendo como sítio Cl₁. 62

Figura 20: Gráfico mostra a variação do números de moléculas de água na 1ª camada de solvatação tendo como sítio Cl₂.....63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados das energias cinéticas iônicas e eletrônicas da SnCl ₂ solvatada e isolada.....	50
Tabela 2: Valores médios e variações das temperaturas para o SnCl ₂ solvatada e isolada.....	52
Tabela 3: A tabela mostra o ângulo médio, a variância do ângulo, desvio padrão do ângulo e a distância entre os átomos de, cloro-cloro, estanho e cloro da molécula SnCl ₂ solvatada.....	58
Tabela 4: A tabela mostra o ângulo médio, a variância do ângulo, desvio padrão do ângulo e a distância entre os átomos de, cloro-cloro, estanho e cloro da molécula SnCl ₂ isolada.....	59
Tabela 5: Tempo médio de residência, média de moléculas de H ₂ O na 1 ^a camada e a frequência de troca.	61

LISTA DE ABREVIATURAS

AIPP – Pseudopotencial Abinitio

DMC – Dinâmica Molecular Clássica

$g(r)$ – Função distribuição

H – Hamiltoniana

KS – Kohn - Sham

L – Lagrangiana

L_{est} - Lagrangiana estendida

LCAO – Combinação Linear de Orbitais

MMC – Método de Monte Carlo

OM – Orbital Molecular

PBC – Condição de Contorno Periódico

SEP – Superfície de Energia Potencial

SnCl_2 - Cloreto de Estanho ou Cloreto Estanhoso

TFD – Teoria do Funcional da Densidade

RESUMO

O Cloreto de estanho II (SnCl_2) é um tipo de sal muito estável para o pH igual a 5 e é solúvel em água à temperatura ambiente. É um forte redutor. Possui uma importância no meio industrial e com algumas aplicações em diversas áreas na indústria. Algumas dessas aplicações são utilizadas na indústria automobilística, na indústria de tintura de tecidos, na indústria de alimentos, na área da ciência da saúde e na indústria de produção do biodiesel. Na indústria automobilística é usado como desembaçadores de vidros traseiros. Na indústria de tintura serve como mordente para segurar por mais tempo a cor nos tecidos. Na indústria de alimentos é usado para a fabricação de embalagens laminadas a fim de guardar os alimentos. Na área da saúde, usa-se para danificar as células. SnCl_2 é considerado um catalisador ácido estável, barato e menos corrosivo comparado com os catalisadores ácidos convencionais na produção de biodiesel, além de atender uma demanda tecnológica mais limpa na produção de biodiesel. Neste trabalho, utilizamos a dinâmica molecular de Car-Parrinello para analisar e compreender o comportamento da estrutura eletrônica do Cloreto de estanho II, solvatado dentro de uma caixa cúbica de 15,8 Å de aresta, com 62 moléculas de água.

ABSTRACT

The tin II chloride (SnCl_2) is a very stable type of salt for pH equal to 5 and soluble in water at room temperature. It is a strong reductant. Has a significance in industry along with applications in various industrial area. Some of these applications are in the automotive industry, the industry of dyeing cloth, in the food industry, in the area of health science, industrial production of biodiesel. In the automotive industry it is used as rear window defrosters. In the industry as a mordant which to for a longer time the color tissues. In the food industry is used for the manufacture of laminated packaging in order to store food. In health, it is used to damage cells. SnCl_2 is considered an acid catalyst stable, cheaper and less corrosive compared with conventional acid catalysts in biodiesel production and beyond to meet a demand cleaner technology in producing biodiese. In this work, we use molecular dynamics Car-Parrinello to analyze and understand the behavior of the electronic structure of tin II chloride, solvated in a cubic box of 15,8 Å edge, with 62 water molecule.

CAPÍTULO 1

1. Introdução

O objeto de estudo do presente trabalho foi o Cloreto Estanhoso (SnCl_2) através da simulação de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.

O motivo da escolha desta molécula (SnCl_2) deve-se à sua grande relevância para a área da ciência da saúde e para o setor industrial. Um segundo motivo deve-se à escassez de trabalhos publicados sobre o comportamento geométrico de tal molécula (SnCl_2) no meio aquoso. Desse modo este estudo foi realizado para analisar a geometria molecular do SnCl_2 , permitindo assim um início no avanço de pesquisas futuras nessa área.

No primeiro capítulo, mostramos a importância de estudar a molécula SnCl_2 e citamos algumas de suas aplicações na área da saúde e nas indústrias. No segundo capítulo, tratamos dos procedimentos computacionais para obter informações sobre a estrutura geométrica e eletrônica pois o mesmo é o que mais aproxima da estrutura molecular real. No terceiro capítulo, trata-se da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello e a importância do uso desse método em uma simulação molecular. No quarto capítulo, é apresentada os resultados e discussão em forma de tabelas e gráficos da molécula estudada. No quinto capítulo apresentam-se as referências bibliográficas.

O SnCl_2 , também é conhecido pelo nome de cloreto estanhoso, que é um sólido apresentado na forma de um pó branco cristalino, altamente solúvel em água. Forma um di-hidrato estável, também vendido comercialmente. Tende a sofrer hidrólise quando em solução aquosa, característica bem evidenciada a quente.

O SnCl_2 é usado em embalagem metálica de alimentos e como conservante e é também de grande importância em uma variedade de aplicações industriais, tais como: anticorrosivo em embalagens metálicas de alimentos e como conservante em refrigerantes[1]. Na área da ciência da

saúde, tem sido descrito que o SnCl_2 apresenta importantes efeitos biológicos, como alteração da mobilidade eletroforética da molécula de DNA plasmidial e a redução da sobrevivência de culturas bacterianas com diferentes mecanismos.

SnCl_2 é um agente redutor potente usado para diferentes propostas já citadas e apresenta efeitos citotóxico e genotóxico em solução ácida e oxida-se lentamente no ar. A genotoxicidade ou toxicologia genética é uma especialidade que se ocupa da identificação e estudo da ação de qualquer agente físico, químico ou biológico que produz efeitos tóxicos e genotóxicos [4], sobre o material genético que altera os genes, causando doenças hereditárias e mutações, que podem resultar em câncer. Já o citotóxico que é tóxico para as células detém o crescimento do tecido celular[2].

O SnCl_2 em soluções aquosas se dissocia e forma o íon metálico Sn^{2+} . Este apresenta-se estável em PH no máximo 5, já em PH alcalinos, o íon forma o hidróxido estanho $\text{Sn}(\text{OH})_2$ que é insolúvel, por essa razão não reage com os componentes celulares, sendo apenas o íon metálico (Sn^{2+}) capaz de entrar na célula e gerar danos a seus componentes.

A Figura 1 ilustra a estrutura molecular do SnCl_2 , informando que a geometria dessa molécula é do tipo angular com $94,32^\circ$ graus entre os átomos de formação, Cl-Sn-Cl.

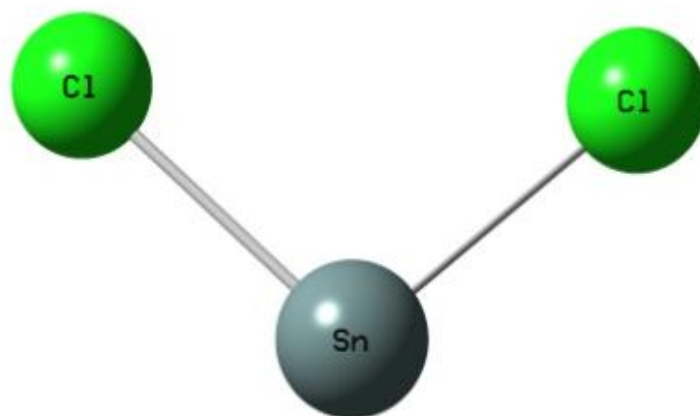


Figura 1: Esquema da molécula, Cloreto de Estanho 2 (SnCl_2) com ângulo interatômico de $94,32^\circ$ entre Cl-Sn-Cl com uma distância do Sn-Cl de $2,52 \text{ \AA}$.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

2.1 Simulação Computacional

São métodos de Química Teórica que têm sido amplamente utilizados para estudar propriedades de sistemas físico-químicos ao nível molecular [2]. O ponto de partida neste estudo é a proposição de modelos para representar o sistema real[3, 4].

Estes modelos, em linguagem matemática, são expressos por equações integrais e diferenciais cuja solução por métodos analíticos não é trivial. Em linguagem técnica, os modelos propostos utilizam métodos de Mecânica Quântica para formular a representação atomística e métodos de Mecânica Estatística Clássica para realizar a transposição para a Termodinâmica de sistemas macroscópicos. As equações matemáticas resultantes são, em geral, muito complexas e envolvem um grande número de variáveis e parâmetros. Portanto, a utilização de metodologias numéricas é imprescindível.

Em geral, nas abordagens numéricas são utilizados parâmetros, funções de base, etc., que caracterizam o grau de sofisticação pretendido para a solução do problema. Logo, em função da qualidade do modelo e da solução numérica das equações resultantes, pode-se obter informações qualitativas e quantitativas de grande relevância para a análise do sistema real. Denomina-se Simulação Computacional à proposição de modelos e a solução das equações resultantes, utilizando métodos numéricos implementados em programas computacionais. Com a evolução recente dos computadores e Algoritmos, a Simulação Computacional está sendo amplamente utilizada para estudar problemas básicos e aplicados em Química, Física, Biologia, etc.

Detalhes moleculares de sistemas complexos que estão na interface destas ciências têm sido crescentemente abordados utilizando computadores. O desenvolvimento de recursos computacionais gráficos tem sido de grande valia para a observação dos processos ao nível molecular. Em linhas gerais, a Simulação Computacional possibilita a realização de estudos onde teoria e

experimento são complementares para elucidar problemas ao nível molecular. Em termos práticos, a utilização de metodologias de simulação computacional possibilita que sistemas físico-químicos de grande complexidade sejam explorados com ferramentas da Química Teórica.

Assim, o desenvolvimento de métodos de Simulação Computacional possibilita o surgimento de novas oportunidades para a interação entre pesquisa básica e aplicada, viabilizando colaborações para o desenvolvimento de produtos com propriedades específicas. Com o desenvolvimento acelerado da Biologia Molecular e Bioquímica, cresce em importância a utilização de métodos de Química Teórica e Simulação Computacional para estudar processos envolvendo biomoléculas. Vários projetos em colaboração com indústrias têm sido reportados. Os métodos de Simulação Computacional podem ser divididos em Métodos Quânticos e Métodos Clássicos. Segue abaixo uma apresentação sucinta dos mesmos.

2.2 Métodos Quânticos

Utilizados para resolver a Equação de Schrodinger (ou equação ondulatória) em diversos graus de aproximação. Historicamente, o Método de Hartree-Fock tem sido utilizado como ponto de partida para a resolução da Equação de Schrodinger. Neste nível de teoria são geralmente estudados sistemas com até algumas dezenas de átomos. Dados sobre geometria molecular, espectros eletrônicos, infravermelho, superfícies de potencial, etc., podem ser obtidos. Em muitos casos, pode-se estudar um perfil da energia do sistema ao longo de uma coordenada de reação, obtendo-se informações importantes para a elucidar processos químicos.

Com a evolução dos sistemas computacionais, observa-se um grande crescimento na utilização de métodos *ab Initio* que incluem correlação eletrônica, o que é geralmente denominado métodos pós Hartree-Fock. Entre estes, destaca-se a utilização de teoria de perturbação de muitos corpos[5]. A Teoria do Funcional da Densidade (TFD) tem sido crescentemente aceita, devido à qualidade dos dados produzidos com menor custo computacional. A Teoria do Funcional de Densidade possibilita que sistemas com muitos átomos

sejam estudados com baixo custo computacional. A TFD utiliza uma abordagem diferente da utilizada no Método de Hartree-Fock: nesta teoria as equações diferenciais (presente na formulação de Schrodinger) são substituída por uma equação integral, onde o funcional é desconhecido (Kernel).

Traçando um paralelo, enquanto na formulação diferencial procura-se funções bases adequadas para a expansão da função de onda, na TFD deve-se encontrar o funcional adequado. Deve-se salientar que o funcional não é local, ou seja, não possuem uma dependência simples com as coordenadas espaciais.

Existem programas computacionais consagrados na resolução da equação de Schrodinger e TFD, entre os quais os programas Gaussian, Gamess, NWChem, etc. Estes programas também incluem a teoria de perturbação de muitos corpos para calcular efeitos de correlação. Em nosso trabalho utilizamos o Programa Quantum Espresso. Uma alternativa computacional atrativa que consistem na utilização de métodos semiempíricos. Nestes métodos, simplificações são introduzidas utilizando-se dados experimentais e/ou teóricos pré-existentes. Em consequência, facilidades computacionais são obtidas, possibilitando a utilização dos métodos semiempíricos para estudar sistemas contendo muitos átomos.

Devido à diversidade de simplificações que podem ser criadas, existem disponíveis diferentes métodos semiempíricos. No programa MOPAC, existem vários métodos semiempíricos implementados, os quais tem sido mundialmente utilizados para estudar propriedades de sistemas com muitos átomos. As simplificações introduzidas nos modelos semiempíricos podem comprometer a qualidade dos dados obtidos. Logo, estes métodos devem ser utilizados com cautela.

2.3 Métodos Clássicos

Nesta metodologia a interação entre componentes do sistema é tratada classicamente (ou seja, a quantização é omitida) utilizando recursos da Física Clássica (leis de Newton). A evolução temporal do sistema é obtida resolvendo-se as equações de movimento. Na Dinâmica Molecular Clássica (DMC), o

método usualmente utilizado para integrar as equações de Newton em função do tempo e uma outra alternativa consiste em explorar o espaço de fases do sistema utilizando o Método de Monte Carlo (MMC), um método estocástico[6].

Com MMC perde-se a evolução temporal do sistema, mas propriedades termodinâmicas de equilíbrio podem ser calculadas. Seja com Dinâmica Molecular ou métodos estocásticos, uma trajetória do sistema no espaço de fase pode ser obtida. A partir desta trajetória, propriedades termodinâmicas podem ser calculadas com o formalismo da Mecânica Estatística. Mesmo utilizando uma descrição do sistema, a trajetória obtida permite acessar informações que podem ser utilizadas para a análise de dados do sistema que são quânticos em sua natureza: correlações obtidas em espectros de ressonância nuclear magnética, solvente em espectros de infravermelho, etc.

Nas aplicações em geral, detalhes do sistema ao nível atômico-molecular são obtidos com Métodos Quânticos e utilizados para a proposição de modelos moleculares. Com este formalismo pode-se abordar sistemas modelo contendo dezenas a milhares de partículas. Em geral, o objetivo destas investigações é estabelecer relações entre estrutura, composição e atividade. Com a trajetória obtida por Dinâmica Molecular ou MMC, pode-se calcular várias funções de correlação (correlação de pares, por exemplo), as quais são extremamente úteis para a compreensão da estrutura molecular do sistema em estudo.

Com a evolução recente dos computadores, estas metodologias têm sido entusiasticamente utilizadas em estudos diversos, entre os quais: dinâmica de proteínas, fenômenos de superfície, misturas de líquidos, catálise, polímeros, planejamentos racionais de fármacos, novos materiais, etc. A qualidade dos resultados obtidos em uma simulação computacional está intrinsecamente relacionada com a adequação do modelo construído para representar o sistema real e com a precisão numérica da metodologia utilizada.

Por mais perfeito que seja um campo de força clássico, este não pode representar integralmente as propriedades físico-químicas de um sistema e por uma razão forte e definitiva devemos usar a Mecânica Quântica para entender os fenômenos eletrônicos que não são adequadamente tratados com a Mecânica Clássica.

CAPÍTULO 3

A DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

3.1. Introdução

A simulação através da Dinâmica Molecular (DM) consiste em uma técnica utilizada para modelar movimentos e interações entre átomos ou moléculas em um sistema de partículas e calcular as propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema clássico de muitos corpos. Para a DM é preferível utilizar simulações do que experimentos, pois se o intuito é alcançar questões específicas sobre as propriedades do sistema a ser modelado, simulações podem prover uma grande quantidade de detalhes a respeito do movimento das partículas[7].

Para um sistema que contém N-corpos e não possui uma solução analítica, a única saída é a solução numérica dependente do tempo. Os métodos de dinâmica molecular clássica são baseados nos seguintes princípios:

- ◆ núcleos e elétrons são tratados como partículas tipo átomos;
- ◆ estas partículas tipo átomos são esféricas (os raios são obtidos de medidas ou teoricamente) e têm uma carga líquida (obtida da teoria);
- ◆ as partículas interagem como "molas" e as interações são representadas por potenciais clássicos;
- ◆ estas interações devem ser pré-definidas para conjuntos de átomos específicos;
- ◆ as interações determinam a distribuição espacial das partículas e suas energias.

O modelo da Dinâmica Molecular Clássica considera os átomos como esferas e as ligações como molas. O objetivo básico da técnica de DM, assim como a de Monte Carlo, é observar a evolução do sistema através da determinação do movimento das partículas individuais. Devido às interações entre partículas, o sistema é capaz de manter tanto o equilíbrio mecânico

quanto térmico e no caso de perturbações externas, o sistema pode atingir uma nova configuração de equilíbrio [8]. Contudo, as energias da dinâmica molecular não têm significado de quantidades absolutas. Somente diferenças de energia entre duas ou mais conformações é que têm significado físico.

A Equação para a energia total de um dado sistema em estudo (potenciais de interação) juntamente com os dados (parâmetros) necessários para descrever o comportamento de diferentes tipos de átomos e ligações é chamado de Campo de Força. Nos campos de força, estes potenciais são dados por uma somatória de termos que descrevem as interações entre pares, sendo calibrados através de informações experimentais e/ou de informações geradas em cálculos *ab initio* de pequenas moléculas [9].

Esta técnica gera informações sobre as posições e as velocidades atômicas e para se descrever o comportamento microscópico de um sistema a partir das leis da mecânica clássica, a Dinâmica Molecular Clássica exige uma descrição da energia potencial que rege o sistema em estudo, de modo que a qualidade dos resultados depende da precisão da descrição do sistema em estudo.

Contudo, os elementos essenciais para a execução de uma simulação de dinâmica molecular são:

- ◆ a energia potencial para as partículas, de onde as forças que regem o sistema podem ser calculadas; e
- ◆ as equações de movimento que determinam a dinâmica das partículas; neste caso as leis de Newton são aplicadas seguindo as leis da mecânica clássica.

O fundamento para a simulação de Dinâmica Molecular Clássica é o conhecimento da equação do movimento para o sistema considerado. O algoritmo de um programa de Dinâmica Molecular Clássica (DMC) consiste da solução numérica destas equações de movimento fornecendo uma trajetória do sistema sob estudo. A partir da trajetória, propriedades de equilíbrio e grandezas dinâmicas podem ser calculadas em um programa de Dinâmica Molecular através da Equação do movimento que trata o comportamento do sistema.

As principais características da Dinâmica Molecular Clássica são: resolução das equações de movimento (segunda lei de Newton), no tempo e ajuste da

temperatura do sistema (no caso ensemble microcanônico a temperatura é variável pois a energia total é constante e no ensemble canônico a temperatura é constante).

Como já sabemos se o sistema for conservativo podemos obter a força do sistema a partir da energia potencial como descrito pela Equação 3.2 a partir de H (Hamiltoniano) é possível construir as equações de movimento que governam a evolução temporal do sistema e suas propriedades dinâmicas. Como a energia potencial independe das velocidades e do tempo, H é igual a energia total do sistema e as equações de movimento de Hamilton são:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad 3.1$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad 3.2$$

que conduzem as equações do movimento de Newton:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} = \mathbf{v}_i \quad 3.3$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}(\hat{\mathbf{r}}_i) = \mathbf{F}_i. \quad 3.4$$

Respectivamente, onde que $\dot{\mathbf{r}}_i$ ou \mathbf{v}_i correspondem a velocidade e $\ddot{\mathbf{r}}_i$ é a aceleração do átomo i, enquanto a força \mathbf{F}_i é a força sobre o átomo i [10].

Entretanto a dinâmica do sistema é observada pela a variação da energia e definido como a soma da energia cinética com a energia potencial ,como é mostrado na equação abaixo:

$$H(P_i, r_i) = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_i). \quad 3.5$$

Utilizando a segunda lei de Newton, podemos calcular a força sobre cada átomo com a derivada da energia potencial em relação à mudança na posição do átomo, considerando o sistema conservativo:

$$\mathbf{F}_I = m_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = - \left| \nabla_I V(\mathbf{R}_I) \right| = - \frac{dV}{d\mathbf{R}_I}. \quad 3.6$$

Podemos trabalhar além do Hamiltoniano clássico de forma equivalente a Lagrangiana pelo qual é a diferença da energia cinética com a energia potencial que é dada pela seguinte forma:

$$L = T - V \quad 3.7$$

em que o termo T é a energia cinética e V representa a energia potencial.

Na Mecânica Clássica Newtoniana não podemos descrever o comportamento das partículas como a dos elétrons e a partir dessa ideia temos que trabalhar com a mecânica quântica para descrever esse comportamento com a Equação de Shrodinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i. \quad 3.8$$

A Hamiltoniana do sistema molecular se compõe com a somatória da energia cinética com a energia potencial em função da coordenada da posição (r) e do momento (p) para os átomos do sistema.

$$H = T + V \quad 3.9$$

onde T é a energia cinética e V é a energia potencial do sistema. Como na Equação 3.8, o operador Hamiltoniano executa sobre a função de onda multieletrônica afim de fornecer a energia E_i .

Em primeiro momento trabalharemos a Equação Hamiltoniana do sistema de interação das moléculas de acordo com o sistema clássico de Newton para o tratamento dos núcleos e da mecânica quântica para o comportamento dos elétrons.

Dentro desse contexto em estudo dizemos que esse trabalho é semi-clássico. Como já vimos que a mecânica clássica Newtoniana resolve a parte que relaciona com o núcleo e a parte que relaciona o elétron será resolvida com a Equação de Shrödinger não relativística independente do tempo que pode ser escrito com o operador Hamiltoniano:

$$\hat{H}\Psi = E_{total}\Psi, \quad 3.11$$

onde \hat{H} representa o operador Hamiltoniano do sistema, Ψ representa a função de onda, E_{total} é o auto valor do hamiltoniano, representando a energia molecular do sistema.

Para um sistema constituído por números de elétron (N) e de núcleos atômicos (M) tem o seu Hamiltoniano expresso em unidades atômicas, onde $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} +$$

$$+ \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 3.12$$

onde, o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons do sistema, o segundo termo representa a energia cinética dos núcleos do sistema, o terceiro termo representa a atração Coulombiana do elétron com o núcleo, o quarto e o quinto termo representa a repulsão entre elétrons e entre núcleos respectivamente, N representa os elétrons, M representa os núcleos, $r_{iA} = r_i - r_A$ representa a distância entre os elétrons i e núcleo A, $r_{ij} = r_i - r_j$ representa a distância entre os elétrons i e j, $R_{AB} = |R_{AB}|$ representa a distância entre os núcleos A e B, M_A é a razão da massa do núcleo com a massa do elétron, ∇_i^2 e ∇_A^2 representa o laplaciano, Z_A é o número atômico[11].

O laplaciano é representado no plano cartesiano de x, y e z por:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad 3.13$$

Como o operador Hamiltoniano (\hat{H}) é escrito como a soma dos termos, nesta ordem, energia cinética eletrônica, energia cinética dos núcleos, energia potencial Coulombianas de interação elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo,

$$\hat{H} = T_N(r) + T_M(R) + V_{NM}(rR) + V_{NN}(r) + V_{MM}(R). \quad 3.14$$

A aproximação de Born- Oppenheimer é uma divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do movimento eletrônico. O

argumento lógico para efetuar essa aproximação é que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos. Na aproximação de Born-Oppenheimer consiste em considerar que o movimento dos núcleos não interfere nos elétrons ou seja, o núcleo é considerado estático, sendo que cada um deles apresentam-se com uma carga positiva externa envolvida por uma nuvem eletrônica.

3.2. A Abordagem de Car - Parrinello: Ideias Básicas

A abordagem de Car-Parrinello combina um método de estrutura eletrônico com um esquema de dinâmica molecular clássica e assim unifica dois grandes campos da química computacional, que tem até agora sido essencialmente ortogonais. Através desta unificação uma nova série de recursos se torna disponíveis além da capacidade de cada uma das partes individuais por conta própria.

Na Química Quântica, os métodos têm a vantagem de precisão intrínseca elevada, mas estão essencialmente limitadas para o tratamento em pequenas configurações de moléculas em fase gasosa. Na estática nuclear de um cálculo típico da química quântica apenas alguns pontos da superfície de energia potencial (SEP) do sistema são caracterizados por localizar o ponto estacionário (mínimo ou estado de transição), que se situa mais próximo a uma determinada configuração de partida. Desta forma, apenas uma porção limitada da superfície de energia potencial pode ser amostrado e o sistema pode ser preso em um mínimo local longe das mais energeticamente favoráveis das configurações.

Na dinâmica molecular clássica, por outro lado, as partículas se movem de acordo com as leis da mecânica clássica ao longo de uma superfície de energia potencial que foi empiricamente parametrizadas. Por meio de sua energia cinética que pode superar as barreiras energéticas e visitar uma parte muito mais extensa do espaço de fase. Ferramentas da mecânica estatística pode, além disso, ser usada para determinar as propriedades termodinâmicas

(por exemplo relativos energias livres) e as propriedades dinâmicas do sistema a partir da sua evolução temporal. A qualidade dos resultados é, no entanto, limitada à precisão e confiabilidade da superfície de energia potencial (empiricamente) parametrizado.

Como se pode aderir a um cálculo de estrutura eletrônica com um esquema de DMC Clássica? em princípio, isso é possível de uma forma simples, podemos otimizar a função de onda eletrônica para uma dada configuração inicial atômica (no tempo $t = 0$) e calcular as forças que atuam sobre os átomos através do teorema de Hellman-Feynman:

$$F_I = \langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial R_I} \right| \Psi \rangle \quad 3.15$$

Estas forças podem então ser ligado nas equações clássicas de movimento (equações do movimento de Newton) e o sistema pode ser propagado a uma nova configuração em um momento $t + \Delta t$ em que podemos repetir todo o procedimento novamente. Implementações que utilizam este procedimento direto são geralmente referidos como "Born-Oppenheimer esquemas de primeiros princípios. Com os potentes computadores disponíveis hoje em dia, este tipo de dinâmica tornou-se possível, mas, geralmente, exige um cuidado especial, a fim de otimizar a estrutura eletrônica com eficiência do cálculo e o mesmo tem de ser realizado em cada passo na simulação. Um modo alternativo que não requer o cálculo da estrutura completamente eletrônico para cada passo de tempo foi proposto por Car e Parrinello em 1985[12].

Eles sugeriram incluir as funções de onda eletrônicas (isto é, em que o método DFT subjacente, as Kohn-Sham um estado de partícula) explicitamente no cálculo e propagando-os em paralelo com os movimentos dos átomos. Isto pode ser alcançado pelo truque elegante de considerar os orbitais uma partícula como graus fictícios clássicos de liberdade que evoluir sob as leis da mecânica clássica. Em vez de utilizar a equação familiar de Newton do

movimento, tal regime é mais conveniente formular em termos da equivalente Lagrangiana na mecânica clássica. A mecânica lagrangiana do sistema é descrito em termos de coordenadas generalizadas q_i e seu momentos conjugado

$$P_i = m \frac{dq_i}{dt}. \quad 3.16$$

O uso de coordenadas generalizadas facilita a introdução das variáveis eletrônicas como adicionais de graus clássicos de liberdade e nos permite tratá-los em pé de igualdade com o movimento atômico. A quantidade central que descreve esta dinâmica é a Lagrangiana L:

$$L = T - E_{pot} \quad 3.17$$

onde, K é a energia cinética e E_{pot} é a energia potencial. Para o nosso sistema combinado, composto nuclear e eletrônico é coordenado pelo Lagrangiano estendida, L_{est} , pode ser escrita como:

$$L_{est} = T_N + T_e - E_{pot} \quad 3.18$$

onde, T_N é a energia cinética dos núcleos, e T_e é o termo análogo para os graus de liberdade eletrônicos, a qual depende de ambas as posições nucleares $\{\vec{R}_I\}$ e as variáveis eletrônica $|\varphi_i\rangle$. O Lagrangiano determina a evolução no tempo do sistema clássico via MOE que são dadas pelas equações de Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\delta L}{\delta \dot{q}_i^*} \right) = \frac{\delta L}{\delta q_i^*}. \quad 3.19$$

Uma vantagem adicional do uso de dinâmica de Lagrange é que podemos facilmente impor condições de contorno e restrições através da aplicação do método dos multiplicadores de Lagrange. Isto é particularmente importante para a dinâmica dos graus de liberdade eletrônicos, como teremos de impor que as funções de onda de um elétron permanece ortonormal durante a sua evolução temporal. A L_{est} do nosso sistema estendida pode então ser escrita como:

$$L_{EXT} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \sum_i \mu |\dot{\phi}_i|^2 - \langle \psi_o | H | \psi_o \rangle + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left[\left\{ \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d(\vec{r}) \right\} - \delta_{ij} \right] \quad 3.20$$

onde o Λ_{ij} são multiplicadores de Lagrange que garantem a ortonormalidade das funções de onda eletrônica $|\phi_i\rangle$. μ é uma massa fictícia associada com os graus de liberdade e eletrônicas, a energia potencial é dada pelo valor da expectativa da energia (estado fundamental) total do sistema $E = \langle \psi_o | H | \psi_o \rangle$. L_{est} determina a evolução temporal de um sistema fictício clássico em que posições nucleares assim como graus de liberdade eletrônicos são tratados como variáveis dinâmicas e a equação de movimento para ambos os graus de liberdade podem ser obtidas através das equações de Euler-Lagrange. A MOE para os graus de liberdade nucleares tornam-se:

$$M_I \ddot{R}_I = - \frac{\delta E}{\delta R_I} \quad 3.21$$

e para os eletrônicos:

$$\mu \ddot{\phi}_i = -H\phi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j \quad 3.22$$

onde o termo com os multiplicadores de Lagrange Λ_{ij} descreve a restrição de forças necessário para manter as funções de onda ortonormal durante a dinâmica. O parâmetro μ é uma variável puramente fictício e pode ser atribuído um valor arbitrário. Por analogia os graus completa com a liberdade nucleares, μ determina a taxa na qual as variáveis eletrônicas evoluem no tempo. Em particular, a relação de M_I para μ caracteriza a velocidade relativa na qual as variáveis eletrônicas propagam em relação às posições nucleares. Para $\mu \ll M_I$ os graus de liberdade eletrônicos ajustam instantaneamente a mudanças nas coordenadas nuclear e a dinâmica resultante são adiabático.

Sob estas condições, $T_e \ll T_N$ e a Lagrangiana estendida L_{est} , torna-se idêntica a Lagrangiana do sistema físico L:

$$L = T - V \quad 3.23$$

Para valores finitos de μ o sistema move-se dentro de uma margem limitada, dada pela energia cinética eletrônica fictícia, acima da superfície de e Born-Oppenheimer.

Adiabaticidade é assegurada se a maior frequência do movimento nuclear ω_I^{\max} que é bem separado da menor frequência associada ao movimento fictícia dos graus de liberdade eletrônicos ω_e^{\min} . Pode demonstrar que, ω_e^{\min} é proporcional à diferença de E_g . E_g é a diferença de energia entre o orbital de KS de maior energia ocupado (HOMO) e o orbital de KS de menor energia desocupado (LUMO) num sistema molecular[13].

$$\omega_e^a = \sqrt{\frac{E_g}{\mu}}. \quad 3.24$$

Para sistemas com E_g finito, o parâmetro μ pode ser utilizado para deslocar o espectro de frequência eletrônica, de modo que $\omega_e^{\min} \geq \omega_I^{\max}$ e não há nenhuma transferência de energia que ocorra entre os subsistemas nucleares e eletrônicos. Para sistemas metálicos as variações especiais do método original deve ser adotada. Na prática, é fácil de verificar se as condições adiabáticas são preenchidos pelo monitoramento da conservação da energia através da lagrangiana física, L . A integração do MOE para graus nucleares e eletrônicos de liberdade com um algoritmo de integração-padrão DM, como Verlet ou velocidade Verlet, gera trajetórias clássicas nucleares em um PES mecânica quântica. Após a otimização inicial das funções de onda eletrônica para uma dada configuração iônicos e eletrônicos para os graus de liberdade pode ser propagado em paralelo ao longo da superfície de Born-Oppenheimer, sem ter que realizar um cálculo completo da estrutura eletrônica em cada ponto.

É importante notar que a dinâmica eletrônica que são gerados desta forma não descreve a dinâmica real das funções de onda quântica eletrônicos (que seria capaz de descrever apenas resolvendo a equação eletrônica de Schrödinger dependente do tempo), mas é apenas uma maneira elegante de propagação da função de onda simultaneamente com o movimento nuclear, ou seja, permitindo que a estrutura eletrônica seja ajustada instantaneamente a

cada nova configuração nuclear. O método de carro Parrinello é semelhante em espírito para os métodos do sistema estendidas para temperatura e pressão constante em uma dinâmica. Extensões do regime inicial para o conjunto do ensemble canônico NVT, NPT. O tratamento de efeitos quânticos no movimento iônico é também facilmente incluído no âmbito de um formalismo no caminho do uso de uma integral.

A maioria das implementações atuais empregam o esquema original de Car Parrinello baseado no DFT. O sistema é tratado dentro de condições de contorno periódicas (PBC) e os Kohn-Sham (KS) em orbitais de elétrons $|\varphi_i\rangle$ que são expandidos em um conjunto de base de ondas planas (com vetores de onda \vec{G}_m).

$$\varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_{\text{cell}}}} \sum_m C_{im} e^{i\vec{G}_m(\vec{r})} \quad 3.25$$

dada a energia cinética corte E_{cut} . Substituindo esta expansão Lagrangiana estendida para um conjunto de base dá:

$$L_{\text{EXT}} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \sum_i \sum_m \mu \left| \dot{C}_{im} \right|^2 - E_{\text{KS}} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left[\sum_m C_{im}^* C_{ij} - \delta_{ij} \right] \quad 3.26$$

e a Energia dos Orbitais Moleculares (MOE) para os graus de liberdade eletrônicos é substituída por análogas equações clássicas para os coeficientes de ondas planas C_{im} :

$$\mu\ddot{C}_{im} = -\frac{\delta E}{\delta C_{im}^*} + \sum_j \Lambda_{ij} C_{im}. \quad 3.27$$

Devido à sua natureza de localização, os elétrons do núcleo só podem ser descrito adequadamente com vetores \vec{G} de frequência muito alta, o que exigiria o uso de conjuntos de bases proibitivo em um esquema padrão de onda plana. Conseqüentemente, os elétrons de valência são tratados apenas explicitamente e o efeito dos núcleos iônicos é integrado fora do avanço na Densidade funcionais técnicas de modelagem baseada por utilização de um formalismo pseudopotencial. Consistente com os princípios da primeira operação de caráter as simulações de Car Parrinello, os pseudopotenciais utilizadas para este fim são pseudopotenciais ab initio (AIPP). Uma das receitas gerais é o de impor a condição de que, para uma configuração de referência atômica específica, todos os elétrons $\varphi^{ae}(r)$ e pseudo função de onda $\varphi^{Ps}(r)$ tem autos valores idênticas que coincidem fora de um determinado núcleo de raio de corte r_c . A função de onda oscila rapidamente e os elétrons no interior do núcleo são substituídos por um arbitrário, função do nó menor. Se a função de onda pseudo no interior do núcleo é escolhido de tal forma que:

$$\int_0^{r_c} |\varphi^{Ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\varphi^{ae}(r)|^2 dr \quad 3.28$$

O pseudopotencial resultante é uma norma de conservação. Norma de conservação impõe que a carga fechada na região central é idêntica para todos os elétrons e, portanto é uma propriedade importante para garantir o comportamento de transferência eletrostática de AIPP. Depois de uma função

de onda pseudo foi construído desta maneira, a equação radial de Schrödinger que podem ser invertida para encontrar o potencial correspondente que, depois de articulação das contribuições de Hartree e troca de correlação do núcleo, produz uma ação requerida pelo pseudopotencial sobre os elétrons de valência. AIPP são, em geral, de uma forma não local, ou seja, eles consistem em um local de longo alcance e um componente não local e a contribuição do momento angular dependente da distância curta. Uma variedade de diferentes maneiras, tais como a norma padrão da conservação dos pseudopotenciais de Vanderbilt que são frequentemente usado nas simulações do contexto de Car-Parrinello.

3.3. Aproximação de Born-Oppenheimer

É a descrição de um procedimento que consiste em separar os graus de liberdade dos núcleos e dos elétrons. Como os elétrons movem muito mais rapidamente que os núcleos atômicos, consideramos seu movimento independente do movimento dos núcleos. Assim podemos considerar que o movimento dos núcleos não influenciam no movimento dos elétrons, que equivale a dizer que os núcleos estão em repouso, sendo que cada um deles apresentam como uma carga externa envolvida por uma nuvem eletrônica.

Sabemos que a massa dos núcleos dos átomos são muito mais pesado que a massa dos elétrons que é cerca de 1863,15 vezes a massa do elétron. Logo, os núcleos possui um movimento muito lento em relação aos elétrons. Uma boa aproximação é considerar os elétrons movendo no campo dos núcleos fixos.

Com essa aproximação, a energia cinética dos núcleos da Equação 3.12 pode ser desprezada e o termo de repulsão entre os núcleos pode ser considerado como uma constante. E assim, o Hamiltoniano pode ser escrito somente em função dos elétrons:

$$\hat{H}_{elet} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad 3.29$$

O operador Hamiltoniano eletrônico ($\hat{H}_{elet.}$) acima representa a energia total eletrônica para uma dada configuração dos núcleos R. E pode ser descrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_{elet.} \phi_{elet.} = E_{elet.} \phi_{elet.} \quad 3.30$$

onde a função de onda $\phi_{elet.}(r, R)$, que descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, assim a energia eletrônica é :

$$E_{elet.} = E_{elet.}(R) \quad 3.31$$

onde a energia eletrônica é a energia de Hartree.

Pela dependência paramétrica vemos que para diferentes posições dos núcleos será uma função diferente ($\phi_{elet.}$) dessas coordenadas. Vimos que as coordenadas nucleares não aparecem explicitamente em ($\phi_{elet.}$). A energia total para uma configuração fixa dos núcleos deve também incluir um termo de interação nuclear,

$$E_{total} = E_{elet.} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad 3.32$$

Para descrever o movimento nuclear reescrevemos o Hamiltoniano completo:

$$\hat{H}_{núcleo} = \sum_{A=1}^M \frac{P_A^2}{2M_A} + E_{total}(R_A) \quad 3.33$$

onde

$$E_{total}R_A = E_{elet.}(R_A) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 3.34$$

e

$$E_{elet.}(R_A) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 3.35$$

lembrando que a energia total fornece um potencial para o movimento nuclear.

3.4 O Método de Hartree

Uma vez feita a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares, encontrar a solução para a parte eletrônica da equação de Schrödinger tem sido o grande desafio da química quântica. A função de onda eletrônica $\phi_{elt.}(r; R)$ é dependente das coordenadas de todos os elétrons, e o problema está associado com a interação intereletrônica.

Em 1928, Hartree sugeriu que a equação de Schrödinger eletrônica poderia ser resolvida se o termo de interação eletrônica, Equação (3.14), fosse subdividido em termos de componentes monoelétrônicos [14]. Assim, para um sistema possuindo um número qualquer de elétrons, a energia eletrônica de repulsão do i -ésimo elétron, em relação a todos os outros, é dada por

$$V_{NN} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 3.36$$

e a solução da equação de Schrödinger para um sistema com N elétrons seria dada por um conjunto de equações monoelétrônicas do tipo

$$\hat{H}_{\text{elet.}} \phi_{\text{elet.}} = E_{\text{elet.}} \phi_{\text{elet.}} . \quad 3.37$$

A função de onda total $\phi_{\text{elet.}}(r; R)$ é escrita como um produto de n funções de um elétron $\phi_{\text{elet.}}$, que descreve um elétron como sendo completamente independente de todos os outros, e a energia eletrônica total do sistema é dada pela soma das energias de cada elétron.

$$\phi(A, B, C, \dots, n) = \phi_A(A) \phi_B(B) \phi_C(C) \dots \phi_n(n) \quad 3.38$$

e

$$E = \varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_C + \dots + \varepsilon_n. \quad 3.39$$

A função de onda apresentada como na Equação (3.38) é chamada de *produto de Hartree*, ou *método do campo autoconsistente*, uma vez que se obtém a função de onda de um elétron através de um procedimento iterativo[13]. Neste procedimento, utiliza-se, inicialmente, um conjunto de funções aproximadas para se encontrar a solução da Equação (3.37); em seguida, o resultado obtido é utilizado como função tentativa para se obter novas soluções, e assim sucessivamente, até que não sejam observadas mudanças apreciáveis nas funções, de uma interação para a próxima.

Entretanto, a função de onda no método de Hartree é apenas um produto de funções orbitais, no qual duas características importantes não estão sendo contempladas: a indistinguibilidade eletrônica e a anti-simetria com relação à troca de elétrons de um orbital para outro. Portanto, uma função de onda válida deve ser escrita considerando-se explicitamente o spin eletrônico e ser anti-simétrica, com respeito a qualquer troca de coordenadas dos elétrons, isto é:

$$\phi_{\text{elet.}}(r_A, r_B, r_C, \dots, r_n) = -\phi_{\text{elet.}}(r_A, r_C, r_B, \dots, r_n). \quad 3.40$$

Para se obter equações para funções de onda antissimétricas pode-se usar o método variacional. Este método parte do fato de que a energia na equação é o menor autovalor possível somente se a função de onda e o Hamiltoniano descreverem corretamente o sistema. Qualquer outro Hamiltoniano ou função de onda fornecem valores de energia maiores do que o real.

Tendo isso em mente, utiliza-se o cálculo variacional, que tem esse nome porque nele as variáveis do sistema vão sofrendo variações sequenciais até que se obtenham valores que satisfaçam os vínculos do sistema.

No caso das funções de onda, o vínculo do sistema é a condição de ortonormalização. Pode-se escrever isto matematicamente usando-se os parâmetros de Lagrange, no qual o vínculo do sistema é colocado multiplicado por um parâmetro de Lagrange [15].

Como os elétrons interagem entre si e com os núcleos, devido a essa interação elétron-elétron a equação não é de variáveis separáveis. Desprezando o termo de interação elétron-elétron do hamiltoniano para encontrar uma solução aproximada:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 3.41$$

onde o Hamiltoniano fica assim:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad 3.42$$

Hartree desconsiderou muitos fenômenos que têm grande importância no estudo da função de onda eletrônica, e, para um estudo mais preciso, é necessário considerar outros tipos de função de onda. No começo dos estudos das partículas elementares, foi observado que elas são indistinguíveis e que podiam ser classificadas em dois tipos: um tipo que pode ser descrito usando a estatística de Bose-Einstein, e por isso são chamados de bósons; e o outro tipo pode ser descrito pela estatística de Fermi-Dirac, e por isso são chamados de férmions. Portanto um elétron possui uma região em torno de si que é proibida a elétrons de mesmo spin. Essa região é conhecida como *buraco de fermi*.

Neste texto não serão abordados detalhes acerca destas estatísticas. No momento, apenas é importante destacar o fato de que os férmions apresentam uma função de onda antissimétrica, ou seja, quando entre dois férmions troca-se o conjunto de coordenadas (tanto espaciais quanto de spin), troca-se também o sinal da função de onda

O fato é que os elétrons são férmions, e isso significa que a função de onda dos mesmos deve ser antissimétrica. O método de Hartree não considera essa característica. A função de onda considerada por Hartree, Equação (3.38), não é antissimétrica sobre troca de coordenadas. O estudo eletrônico necessita de uma função antissimétrica que, ao se trocar as coordenadas entre dois elétrons, o sinal da função é invertido como mostra a Equação (3.40), devemos utilizar o determinante de Slater para encontrar a anti-simetria da equação de Hartree como é mostrado no item 3.5.

3.5 O Método de Hartree-Fock

Podemos usar a determinante de Slater para um sistema com N elétrons e aqui vamos considerar apenas dois elétrons para aplicar a determinante de Slater para obter a anti-simetria afim de atender o princípio de exclusão de Pauli, e posteriormente mostraremos a determinante de Slater para caso geral com o mesmo princípio de confiabilidade, temos a Equação a seguir para dois elétrons:

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)] \quad 3.43$$

Observando a Equação (3.43) vimos que ela satisfaz a exigência da anti-simetria exigida para qualquer escolha orbital. Como usamos apenas dois elétrons para representar N elétrons, escrevemos a determinante de Slater

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix}. \quad 3.44$$

Como na mecânica quântica de acordo com o princípio de exclusão de Pauli não é possível dois elétrons estar num mesmo estado quântico [16].

Agora escreveremos a determinante de Slater para caso geral, depois que escrevemos para dois elétrons para fins de compreensão.

$$\Psi_{(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \dots & \dots & \chi_k(x_n) \end{bmatrix} \quad 3.45$$

onde $\left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)$ é um fator de normalização

Este é o determinante de Slater constituído de N elétrons ocupando N spin-orbitais sem especificar qual elétron está em qual orbital. Cada linha é formada pela representação de todos os assinalamentos possíveis de um elétron i a todas as combinações de spin-orbitais. A troca de coordenada de dois elétrons quaisquer, o que corresponde a intercambiar duas linhas no determinante, tem como efeito a mudança de sinal da função de onda, satisfazendo assim ao princípio da anti-simetria da função de onda[15].

Até aqui foi visto que para se obter a função de onda do sistema era necessária a determinação dos orbitais moleculares φ_i . O problema agora é a determinação dos coeficientes com os quais se podem construir os orbitais moleculares φ_i . A teoria Hartree-Fock utiliza, para isto, o princípio variacional, que diz que a energia do estado fundamental de qualquer função normalizada

anti-simétrica das coordenadas eletrônicas (Φ) será sempre maior que a energia para a função de onda exata:

$$E(\Phi) \geq E(\Psi), \quad \Phi \neq \Psi. \quad 3.46$$

Em outras palavras, a energia da função de onda exata é o limite inferior para as energias calculadas a partir de qualquer outra função normalizada e anti-simétrica. Logo, o problema se transforma, agora, em encontrar-se um conjunto de coeficientes que minimiza a energia da função de onda resultante.

O método de Hartree Fock tornou-se bastante popular quando posteriormente Roothaan apresentou que os orbitais moleculares (OM) poderiam ser descritos como uma combinação linear de orbitais (LCAO)

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad 3.47$$

onde $C_{i\mu}$ corresponde aos coeficientes da expansão dos orbitais φ_i obtidos a partir da combinação de m funções de base φ_{μ} previamente escolhidas. Cada orbital atômico ou molecular terá seu próprio conjunto de coeficientes, que apresentará as propriedades características daquele orbital [17]. Para simplificar a notação, a Equação 3.38 será reescrita como:

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad 3.48$$

onde \hat{F} é o operador de Fock. A partir da Equação 3.48, pode-se notar que, para cada orbital atômico ou molecular, tem-se uma equação de autovalor.

Substituindo-se a Equação 3.47 na Equação 3.48, tem-se:

$$\hat{F} \sum_{\mu}^m c_{i\mu} \varphi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu}^m c_{i\mu} \varphi_{\mu}. \quad 3.49$$

As únicas variáveis conhecidas nesta equação são as funções ϕ_μ e o operador inicial de Fock. A solução desta equação implica em determinar os valores dos coeficientes da combinação linear de todos os orbitais ocupados e suas respectivas energias. Considerando-se que se tenha um conjunto de m funções do tipo ϕ , inicia-se o processo de solução multiplicando-se a Equação 3.40 por cada uma das funções ϕ_l e integra-se sobre todo o espaço de variáveis. Isto criará um conjunto de m equações do tipo:

$$\int \phi_l \hat{F} \sum_{\mu}^m c_{i\mu} \phi_{\mu} dt = \int \phi_l \epsilon_i \sum_{\mu}^m \phi_{\mu} dt. \quad 3.50$$

Esta equação pode ser rearranjada para:

$$\sum_{\mu}^m c_{i\mu} \left(\int \phi_{\mu} \hat{F} \phi_l dt \right) = \epsilon_i \sum_{\mu}^m c_{i\mu} \left(\int \phi_{\mu} \phi_l dt \right) \quad 3.51$$

ou, empregando-se uma notação matricial para as integrais entre parênteses, tem-se:

$$\sum_{\mu}^m \mathbf{F}_{\mu l} c_{i\mu} = \sum_{\mu}^m \mathbf{S}_{\mu l} c_{i\mu} \epsilon_i, \quad 3.52$$

onde:

$$\mathbf{F}_{\mu l} = \int \phi_{\mu} \hat{F} \phi_l dt, \quad 3.53$$

e

$$S_{\mu l} = \int \varphi_{\mu} \varphi_l dt. \quad 3.54$$

O elemento de matriz $F_{\mu l}$ corresponde à integral de energia empregando as funções φ_{μ} e φ_l e o elemento $S_{\mu l}$ corresponde à chamada “integral de recobrimento”, que corresponde a uma medida da sobreposição das funções φ_{μ} e φ_l .

A Equação 3.52 pode também ser escrita de uma maneira computacionalmente mais conveniente, como:

$$FC = SC\epsilon \quad 3.55$$

onde cada fator é uma matriz. O termo ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais, em que cada um dos seus elementos ϵ_i , é a energia do orbital molecular φ_i . F é chamada de matriz de Fock que representa os efeitos médios do campo potencial de todos os elétrons em cada orbital. A matriz S é a matriz de sobreposição, indicando o recobrimento entre orbitais [18].

3.6 Teoria do Funcional da Densidade (TFD)

A Teoria do Funcional da Densidade (TFD) tornou-se, nas últimas décadas, um importante método para o estudo de estrutura eletrônica dos sólidos e moléculas. Problemas que, tradicionalmente, eram tratados por métodos ab initio Hartree-Fock são, agora, tratados utilizando-se a TFD, o que possibilita, em alguns casos, melhores acordos com dados experimentais.

Parte desse atrativo da TFD está no fato de que sistemas, de tamanho moderado a grande ($N_{\text{átomos}} \geq 20$), podem ser estudados, com uma precisão química aceitável, a um custo computacional que, algumas vezes, corresponde a uma fração daquele obtido utilizando-se métodos correlacionados tradicionais, como a teoria de perturbação e coupled cluster.

O desenvolvimento de funcionais de troca-correlação mais preciso e de algoritmos eficientes de integração numérica tem impulsionado o desenvolvimento desse método [19]. A proposta da Teoria do Funcional de

Densidade (TFD) é obter as propriedades do estado fundamental das moléculas sem a necessidade da função de onda multieletrônica. Para isso, Hohenberg e Kohn demonstraram a importância da densidade eletrônica para esse propósito.

A vantagem do uso da densidade eletrônica ao invés da função de onda está na redução considerável da dimensão do problema. A função de onda para n -elétrons contém $3n$ -variáveis (três para cada elétron) mais a parte de *spin*. A densidade eletrônica é definida como o quadrado da função de onda integrada sobre $(n-1)$ coordenadas eletrônicas. De acordo com o método TFD, para um sistema contendo n elétrons $\rho(\mathbf{r})$ representa a densidade total de elétrons em determinado ponto \mathbf{r} do espaço e a energia eletrônica do estado fundamental $E_e^{(0)}$ é um funcional da densidade, ou seja, $E_e^{(0)} = E[\rho(\mathbf{r})]$

O funcional de energia (E) Thomas-Fermi-Dirac (TFD) é dada por

$$E_{\text{TFD}}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})u(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - C_X \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad 3.56$$

em que

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad \text{e} \quad C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Na Eq. (3.56) os quatro termos da direita, correspondem, respectivamente, à energia cinética, ao potencial externo (é constituído, normalmente, pela posições e cargas dos núcleos dos átomos que formam a molécula), ao potencial de Coulomb e à energia de troca. ρ e \mathbf{r} , correspondem, respectivamente, à densidade eletrônica e às coordenadas[2].

A aproximação de um gás uniforme de elétrons, no qual os elétrons são descritos como um sistema de partículas independentes, resulta em erros de 15-50% na energia total no modelo TFD. Sendo assim, os resultados para

átomos são muito imprecisos e a teoria não prediz ligações em moléculas. Apesar do relativo sucesso do formalismo de Thomas-Fermi-Dirac, ainda não existia um formalismo que estabelecesse a dependência direta de $\rho(\mathbf{r})$ com o Hamiltoniano eletrônico e , portanto, com a energia eletrônica do sistema, em termos quânticos. Também não se conhecia uma maneira de determinar $\rho(\mathbf{r})$ para moléculas, analogamente ao que acontece com a determinação de Φ pelo método Hartree-Fock, por exemplo.

A base quântica para teoria TFD surgiu a partir da contribuição de Walter Kohn. Conceitos modernos desta teoria foram inicialmente formulados para estados não-degenerados e encontram-se nos trabalhos de Hohenberg e Kohn (1964) sobre gás de elétrons não-homogêneos e de Kohn e Sham (1965 e 1966) para o desenvolvimento de equações auto-consistentes, incluindo-se efeitos de troca e correlação, posteriormente generalizados por Levy (1979) e Lieb (1983) para sistemas contendo estados degenerados. Esses autores provaram a existência de uma teoria de Thomas-Fermi exata e essa metodologia recebe a denominação de Teoria do Funcional da Densidade.

O uso da densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável básica foi rigorosamente legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn, em 1964, que fornece então, os fundamentos da teoria do funcional da densidade moderna (TFD), do inglês Density Functional Theory (DFT). O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn diz que o potencial externo $V(\mathbf{r})$ é determinado univocamente pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, a não ser por uma constante aditiva. Ou seja, este teorema legitima o uso de $\rho(\mathbf{r})$ como variável básica, já que com a densidade pode-se obter tanto o número de elétrons quanto o potencial $V(\mathbf{r})$ (que de agora em diante não será só limitado ao potencial nuclear, e pode ser qualquer potencial escalar externo).

Este teorema será agora demonstrado. Primeiramente pode-se obter N por simples quadratura a partir da densidade:

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad 3.57$$

Para mostrar que a partir de uma certa densidade pode-se obter um, e somente um potencial externo, vamos supor que uma determinada densidade forneça dois potenciais v e v' , que diferem no máximo por uma constante aditiva. Estes potenciais irão fornecer um hamiltoniano para cada um dos potenciais, H e H' , que terão a mesma densidade no estado fundamental apesar de suas funções de onda normalizadas Ψ e Ψ' serem diferentes.

Agora tentaremos usar a função Ψ' com o hamiltoniano H . Esta tentativa vai fornecer um autovalor esperado da energia maior do que o autovalor verdadeiro para este hamiltoniano.

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad 3.58$$

onde E_0 e E'_0 são energias do estado fundamental de H e H' , respectivamente. Repetindo o cálculo anterior, mas agora para Ψ como uma função para testar H' , teremos:

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad 3.59$$

Adicionando as equações (3.58) e (3.59) teremos que $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$, o que é uma contradição, mostrando que não pode haver dois autovalores da energia potencial dados pela mesma densidade eletrônica. Ou seja, ρ determina N , V e todas as propriedades do estado fundamental univocamente, inclusive todos os termos da energia total, agora representada por $E_v[\rho(\mathbf{r})]$ para explicitar sua dependência com o potencial V . A energia total pode ser reescrita como um funcional da densidade, assim como cada um de seus termos:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad 3.60$$

$$= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho],$$

onde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad 3.61$$

O segundo teorema (HK) estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\rho'(r)$, de modo que $\rho'(r) \geq 0$ e $\int \rho'(r)dr = N$ a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\rho'] \geq E[\rho] = E_0$.

Pode-se, então, definir um funcional universal

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle, \quad 3.62$$

onde T e V_e aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos.

É preciso observar que $\rho'(r)$ define seu próprio $v'(r)$ e, conseqüentemente, o Hamiltoniano H' e $\psi'(r_1, r_2, \dots, r_N)$. A função $\psi'(r_1, r_2, \dots, r_N)$, por sua vez, pode ser usada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo $V(r)$. De acordo com o princípio variacional, tem-se

$$E = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\rho'] = F[\rho'] + \int \rho'(r)v(r)dr. \quad 3.63$$

Foi visto que os teoremas de Hohenberg-Kohn postulam que existe uma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(r)$ capaz de fornecer a energia total E_0 e todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental. Porém, ainda não há informação suficiente para que o funcional, que gera esta energia total, seja construído.

A Teoria do Funcional da Densidade, no formalismo de Kohn-Sham (KOHN e SHAM, 1965), é provavelmente a mais usada para obtenção das propriedades do estado fundamental de sistema de muitos elétrons. A aplicação da DFT em átomos, moléculas e sólidos cresceu bastante, e desde a última década se mostrou o método mais prático para cálculos de estrutura eletrônica e de propriedades estruturais; grande parte do conhecimento que temos sobre estas propriedades se deve a esta teoria. A contribuição que esta teoria tem dado para a ciência dos materiais é enorme e o reconhecimento disto fez com que Walter Kohn, um dos fundadores da TFD, ganhasse o prêmio nobel de Química em 1998 [20].

Então, em 1965, Kohn e Sham, propuseram uma maneira de como esses funcionais desconhecidos ($T[\rho]$) e ($E_{NCLS}[\rho]$), podiam ser aproximados. Eles introduziram o conceito de um sistema de referência não-interagente, onde a energia cinética $T_s[\rho]$ de um sistema não-interagente não é a mesma de um sistema interagente ($T_e[\rho]$), contudo a densidade eletrônica total é igual a densidade do sistema real interagente, construído a partir de um conjunto de orbitais, tal que a maior parte da energia cinética pode ser calculada com boa exatidão. Desta forma, apenas uma pequena parte da energia total é determinada por um funcional aproximado (KOHN e SHAM, 1965) [21].

Partindo de que a energia total do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons pode ser obtida como a minimização do funcional da energia (Equação 3.60)

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + J[\rho] + E_{NCLS}[\rho] \quad 3.64$$

onde apenas a energia de Hartree, $J[\rho]$, é conhecida.

Assim, Kohn e Sham introduziram uma separação no funcional $F_{HK}[\rho]$

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad 3.65$$

com E_{XC} representando a energia de troca e correlação (*exchange-correlation*).

3.7 Pseudopotencial

3.7.1 O conceito do pseudopotencial

O conceito do pseudopotencial está ligado à interação efetiva elétron-íon e se baseia no cancelamento de parte do potencial coulombiano, altamente atrativo[22] .

É possível dividir os estados eletrônicos de um átomo em estados que estão fortemente ligados aos íons, ditos estado de caroço, e estados fracamente ligados aos íons, os estados de Valência. Quando juntamos os átomos para formar um metal, os elétrons do caroço mantêm, em grande parte, suas características de estados atômicos, enquanto os elétrons de valência passam a se comportar como elétrons quase livres. Esta grande diferença entre os estados eletrônicos nos metais torna difícil sua descrição. Por outro lado os elétrons do caroço não são fundamentais na determinação das propriedades dos sólidos e, se os desprezarmos, poderemos fazer uma descrição simplificada, tomando apenas os íons e os elétrons de valência. Esta aproximação é colocada em termos formais pelo método do pseudopotencial.

Para podermos descrever os autoestados eletrônicos no sólido é necessário a aproximação do campo autoconsistente, assumindo-se, assim, o hamiltoniano de um elétron em termos do qual os autoestados eletrônicos são calculados.

Formalmente é possível transformar o hamiltoniano H do sólido em $(H + V_R)$ pela transformação da equação [21]

$$H\psi_v = (T + V)\psi_v = E\psi_v \quad 3.66$$

em

$$(H + V_R)\Phi_v = (T + V + V_R)\Phi_v = E_v\Phi_v. \quad 3.67$$

Substituindo-se na Equação 3.66 a expressão

$$\psi_v = \Phi_v - \sum_c |C\rangle\langle C| \Phi_v \quad 3.68$$

onde $\Phi_v = \sum_k a_k |k\rangle$ é a pseudofunção de onda e $\sum_c |C\rangle\langle C|$ é o projetor sobre os estados do caroço. Desta forma, o termo adicional V_R na Equação 3.67 é dado pela expressão

$$V_R = \sum_c (E - E_C) |C\rangle\langle C| \quad 3.69$$

onde foi usado que $H\Phi_C = E_C\Phi_C$.

O pseudopotencial W é dado por

$$W = (V + V_R) \quad 3.70$$

Φ_v é a pseudofunção de onda, autoestado de um pseudohamiltoniano com autovalores de energia iguais aos autovalores, para os estados de valência, do hamiltoniano real.

O que fizemos até aqui foi escrever as pseudofunções de onda em termos de onda planas ou seja, os elétrons quase livres, e projetá-las sobre os estados de caroço. Com o efeito desta projeção temos funções de onda Φ_v

ortogonais aos estados de caroço $|c\rangle$. Este termo de ortogonalização, escrito na forma de operador V_R , tem características repulsivas e tende a cancelar o potencial atrativo V . O resultado é um potencial mais suave que o potencial coulombiano.

Cabe notar que Φ_v não é única. Na verdade qualquer combinação linear dos estados de caroço somado à pseudofunção de onda, continuará mantendo válido a transformação do pseudopotencial. Escrevendo

$$\Phi_v = \sum_c a_c \psi_c + \psi_v \quad 3.71$$

a Equação (3.67) ainda tem como resultado os autovalores dos estados de valência. Esta propriedade é particularmente interessante por permitir uma certa generalidade na forma do pseudopotencial.

3.7.2 Extensão do Pseudopotencial aos Metais de Transição

Até este ponto todo o formalismo colocado é aplicável somente a metais simples, onde é válida a aproximação que toma todos os estados eletrônicos divididos como estado de valência e estado do caroço.

Os metais de transição possuem estados eletrônicos d que não se encaixam em nenhuma das duas classificações acima. Os elétrons d não estão suficientemente ligados aos íons para serem tratados como estados de caroço, nem suficientemente desligados para serem encarados como elétrons de valência. De fato, quando juntamos átomos de um metal de transição a outros para formar um sólido, os estados eletrônicos d são alterados, não permitindo

desta forma, a aproximação feita anteriormente onde tomamos os estados eletrônicos como sendo apenas estados de caroço e estados de valência.

Formalmente este problema pode ser resolvido de uma maneira semelhante ao que foi feito para metais simples. Em ambos casos começamos com a aproximação auto consistente, assumindo a existência de um potencial $V(\vec{r})$ em termos do qual é possível obter os autoestados eletrônicos. Agora passamos a incluir funções atômicas d no conjunto de base. A função de onda real assume, então, a forma

$$|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |\bar{\mathbf{k}}\rangle + \sum_{\mathbf{c}} a_{\mathbf{c}} |c\rangle + \sum_{\mathbf{d}} a_{\mathbf{d}} |d\rangle. \quad 3.72$$

Os estados $|d\rangle$ na equação estão acima são estados atômicos d . Estes estados $|d\rangle$ não são autoestados do hamiltoniano cristalino, são autoestados da equação

$$(T + V^a) |d\rangle = E_d^a |d\rangle \quad 3.73$$

onde V^a é o potencial do átomo livre e E_d^a , o autovalor de energia atômico. Escrevemos a diferença entre o potencial atômico e o potencial real como δV . Na vizinhança de um átomo, $V^a = V + \delta V$ operando um estado $|d\rangle$ como hamiltoniano cristalino temos

$$(T + V) |d\rangle = E_d^a - \delta V |d\rangle. \quad 3.74$$

Neste ponto é conveniente usarmos como parâmetro o valor esperado da energia de um estado d na presença de um hamiltoniano cristalino:

$$E_d = \langle d | (T + V) | d \rangle = E_d^a - \langle d | \delta V | d \rangle. \quad 3.75$$

A Equação (3.60) pode ser reescrita na forma

$$(T + V) | d \rangle = E_d | d \rangle - \Delta | d \rangle, \quad 3.76$$

onde Δ é dado por

$$\Delta | d \rangle = \delta V | d \rangle - \langle d | \delta V | d \rangle | d \rangle. \quad 3.77$$

O que temos descrito na Equação 2.11 é a operação hamiltoniano sobre um estado d e Δ representa a correção necessária aos estados atômicos d devido a mudança que estes sofrem, quando os átomos passam a formar o metal. Um tratamento igual poderia ser feito sobre os estados do caroço, mas neste caso Δ seria nulo, uma vez que estamos tomando por aproximação os estados de caroço do sólido igual aos estados de caroço do átomo livre.

Aqui faremos um tratamento semelhante ao feito para os metais simples. Tomaremos os estados d do sólido como se fossem os estados do átomo, levando em conta as correções colocada acima. Os estados de caroço do sólido consideraremos iguais aos do átomo livre. E finalmente os estados de valência aproximaremos por ondas planas. Substituindo a expressão 3.72 no hamiltoniano 3.66 e escrevendo o resultado em termos da função de onda.

$$| \Phi \rangle = \sum_k a_k | \vec{k} \rangle, \quad 3.78$$

obtemos

$$(T + V) | \Phi \rangle + \sum_c (E_c - E) a_c | C \rangle + \sum_d a_d (E_d - E - \Delta) | d \rangle = E | \Phi \rangle. \quad 3.79$$

Podemos obter imediatamente os coeficientes a_c operando pela esquerda com $\langle C |$ e usando a propriedade de hermiticidade do hamiltoniano para escrever $\langle C | T + V | \Phi \rangle = \langle C | E_c | \Phi \rangle$. Os estados atômicos do caroço são ortogonais aos estados d , e como Δ não varia apreciavelmente sobre os estados de caroço $\langle C | \Delta | \Phi \rangle = 0$, obtemos

$$a_c = -\langle C | \Phi \rangle. \quad 3.80$$

Substituindo-se a_c na Equação 3.79, o termo correspondente torna-se o termo repulsivo usual do pseudopotencial

$$\sum_c (E - E_c) | C \rangle \langle C | \Phi \rangle. \quad 3.81$$

Similarmente podemos avaliar os coeficientes a_d . Notando a Equação 3.77 que $\langle d | \Delta | d \rangle = 0$, obtemos

$$a_d = -\langle d | \Phi \rangle + \frac{\langle d | \Delta | \Phi \rangle}{E_d - E}. \quad 3.82$$

O termo adicional obtido vem do fato que $|d\rangle$ não é auto estado do hamiltoniano cristalino, sendo portanto uma correção necessária.

Utilizando os coeficientes a_d na Equação 3.79, obtemos

$$\begin{aligned}
 T|\Phi\rangle + V|\Phi\rangle + \sum_c (E - E_c) |C\rangle\langle C|\Phi\rangle + \sum_d [(E - E_d) |d\rangle\langle d|\Phi\rangle \\
 + |d\rangle\langle d|\Delta|\Phi\rangle + \Delta |d\rangle\langle d|\Phi\rangle] - \sum_d \frac{\Delta |d\rangle\langle d|\Delta|\Phi\rangle}{E_d - E} = E|\Phi\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{3.83}$$

Neste ponto podemos definir o pseudopotencial dos metais de transição

$$\begin{aligned}
 W|\Phi\rangle = V|\Phi\rangle + \sum_c (E - E_c) |C\rangle\langle C|\Phi\rangle + \sum_d [(E - E_d) |d\rangle\langle d|\Phi\rangle \\
 + |d\rangle\langle d|\Delta|\Phi\rangle + \Delta |d\rangle\langle d|\Phi\rangle]
 \end{aligned}
 \tag{3.84}$$

e a equação do pseudopotencial

$$T|\Phi\rangle + V|\Phi\rangle - \sum_d \frac{\Delta |d\rangle\langle d|\Delta|\Phi\rangle}{E_d - E} = E|\Phi\rangle.
 \tag{3.85}$$

O termo final é conhecido como termo de hibridização s – d. [23].

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A simulação em dinâmica molecular do cloreto de estanho II (SnCl_2) no programa Quantum Espresso foi realizado com 62 moléculas de água (H_2O) que compõem um total de 189 átomos dentro de uma caixa cúbica com suas dimensões de 15,8 Å de comprimento, com uma temperatura fixa de 300K a qual apresentou ser um sistema bem equilibrado na simulação como é mostrado a seguir pela Figura 2.

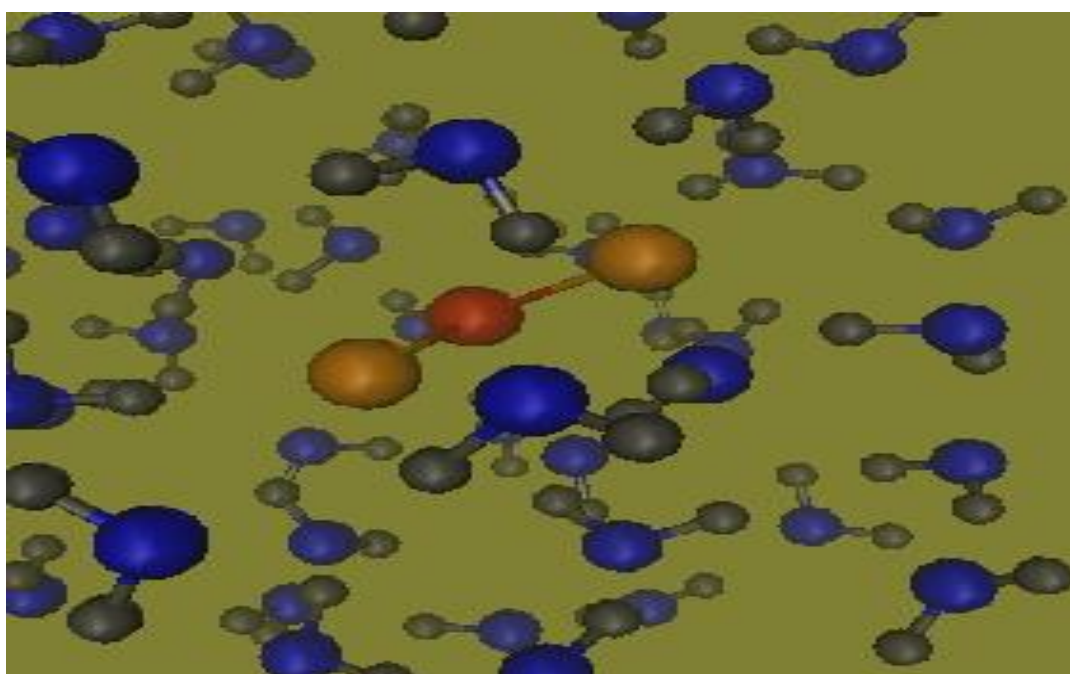


Figura 2: Esquema no início da dinâmica molecular do SnCl_2 com 62 moléculas de H_2O .

O cloreto de estanho II no estado sólido é di-hidratado ou seja, possui uma molécula de água ligado ao átomo metálico Sn. E no meio aquoso o SnCl_2 libera o íon estanhoso Sn^{2+} e o cloro fica Cl^- formando uma ligação polar devido a diferença de eletronegatividade entre os átomos que a compõem e ser diferente de zero. E quanto maior for a diferença de eletronegatividade, mais polar será a ligação. Como já visto que o Sn e o Cl respectivamente são doador e receptor de elétron e isto faz com que os mesmos sejam eletronegativo.

Eletronegatividade é a capacidade de um átomo ou grupo de átomos em atrair elétrons, formando uma ligação. A molécula SnCl_2 tem uma ligação intramolecular entre os seus átomos Sn e Cl_2 . O SnCl_2 solvatada, o átomo Sn libera o íon estanhoso Sn^{2+} , que formam uma ligação covalente com o íon do oxigênio.

Visualizando a dinâmica do sistema no VMD, vimos que há ligação da molécula de água (H_2O) com a molécula estanhosa (Sn) possuindo um comportamento diferenciado em termos da distancia do Sn com o hidrogênio da água. Ora, em alguns momentos, uma molécula de água aproxima mais da molécula SnCl_2 do que a uma segunda molécula de água. Mesmo sofrendo essa variação no comportamento da distancia, as moléculas não perdem a ligação entre se. Todo esse comportamento na oscilação da distancia faz parte de um sistema dinâmico em simulação computacional. Como é mostrado esse comportamento na Figura abaixo.

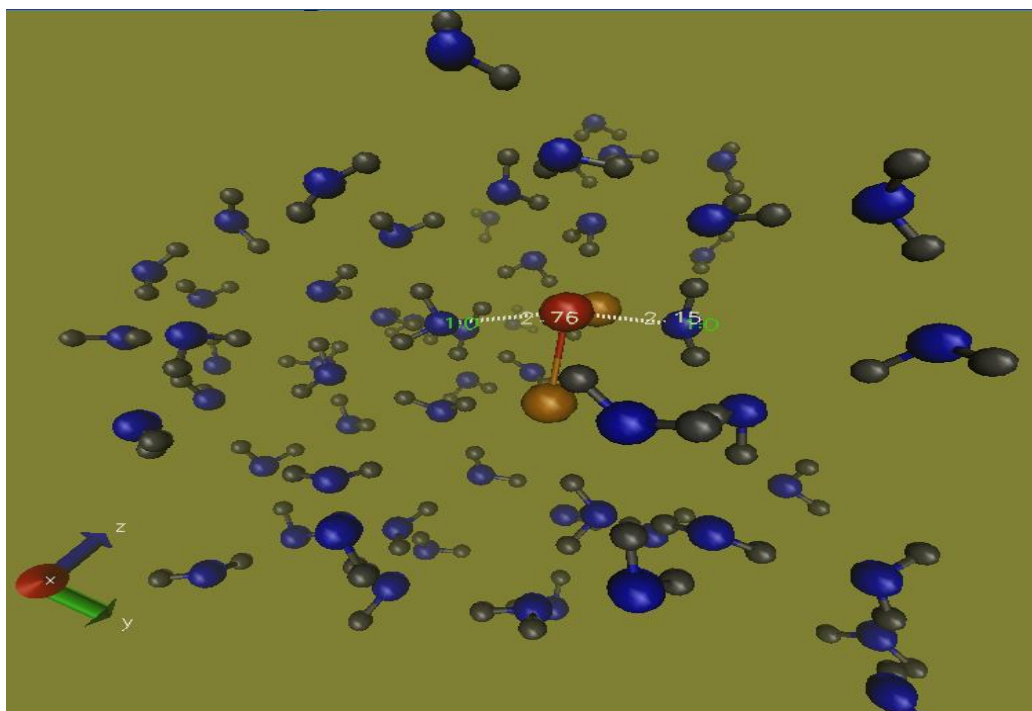


Figura 3- Esquema da dinâmica molecular mostrando duas molécula de água ligada ao estanho.

Ao observarmos a Figura 3, vimos que a molécula SnCl_2 forma duas ligações ao átomo de estanho, uma a sua esquerda e a outra à sua direita com

o átomo de oxigênio da água. Cada um dos dois átomo de oxigênio ligado ao átomo de estanho possui uma variação na distância que oscila de 2,04 a 3,33 Å de um lado e do outro lado variando de 2,22 Å a 4,81 Å. Todas as distancia são visíveis nas figura 3 e 4. A ligação do íon Sn^{2+} com os dois íons O^- de duas água como é visto na Figura 3, isso acontece por causa do compartilhamento de elétrons, sabendo que o íon Sn^{2+} é altamente positivo possuindo uma nuvem eletrônica que o acompanha e o oxigênio é o átomo mais eletronegativo da água.

Então, porque nem todas as moléculas de água não está ligado com o átomo de estanho? É simples, porque o sistema é dinâmico e há um equilíbrio entre os átomos fazendo com que cada um interage entre si sem perder a força de equilíbrio entre os mesmos e mantendo a ligação do estanho com um oxigênio de uma água. Já vimos que o cloreto de estanho no meio aquoso, o estanho perde dois elétrons e cada cloro ganha um elétrons. Então o íon cloreto de estanho (Cl^-) aproxima do íon do hidrogênio fazendo com que há um átomo coordenado e o íon estanoso tem um potencial maior devido a perda de dois elétrons no meio aquoso levando a molécula SnCl_2 ter o íon dominante Sn^{2+} fazendo duas ligações com o oxigênio de cada água além da ligação que tem com os dois cloro. A ligação que o estanho sofre com o oxigênio é uma ligação covalente formando uma geometria molecular tetraédrica. O sistema é dinâmico e há uma variação na distancia dos átomos ligados com o estanho como podemos observar nos gráficos a seguir.

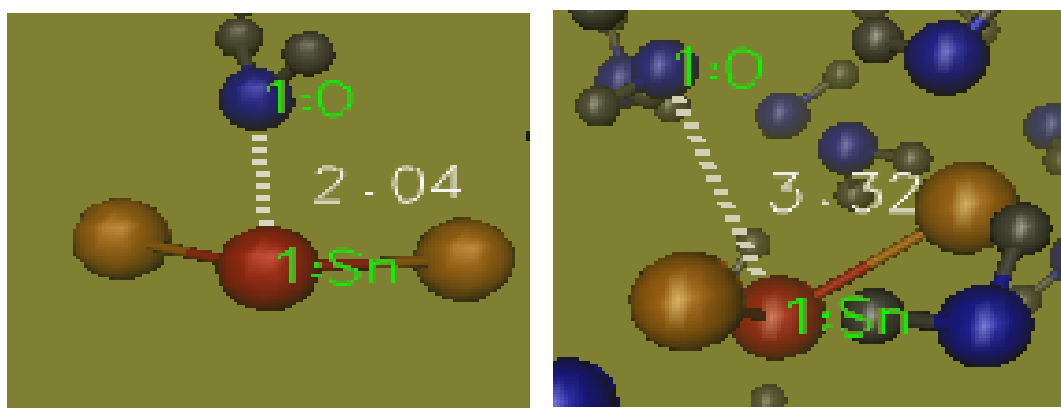


Figura 4- Esquema da dinâmica molecular mostra uma molécula de água ligada ao estanho com uma distância de 2,04 a 3,33 Å.

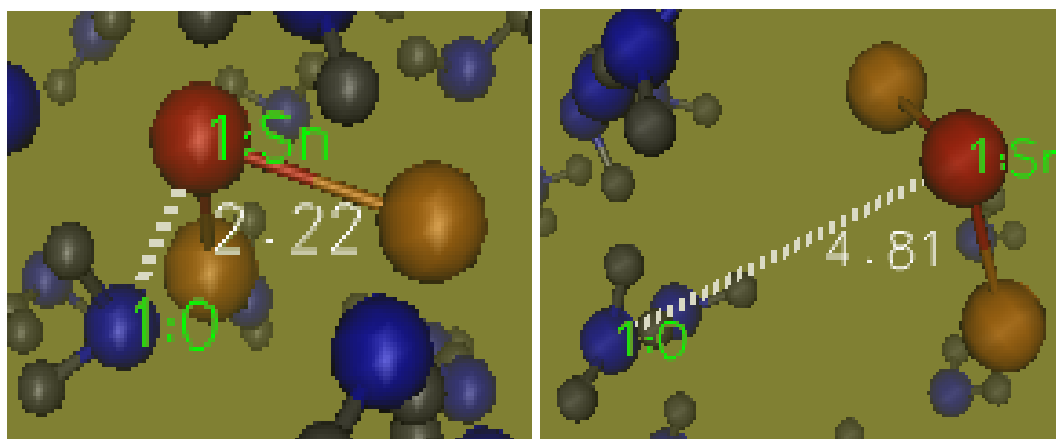


Figura 5- Esquema da dinâmica molecular mostrando uma molécula da água ligada ao estanho com uma distância maior entre o mínimo e o máximo de 2,59 Å.

A Figura 5, mostra a distancia desigual da ligação covalente do estanho com dois oxigênio da água já citado anteriormente. Como já foi mencionado que há uma pequena variação na distancia. Isso é aceitável na dinâmica.

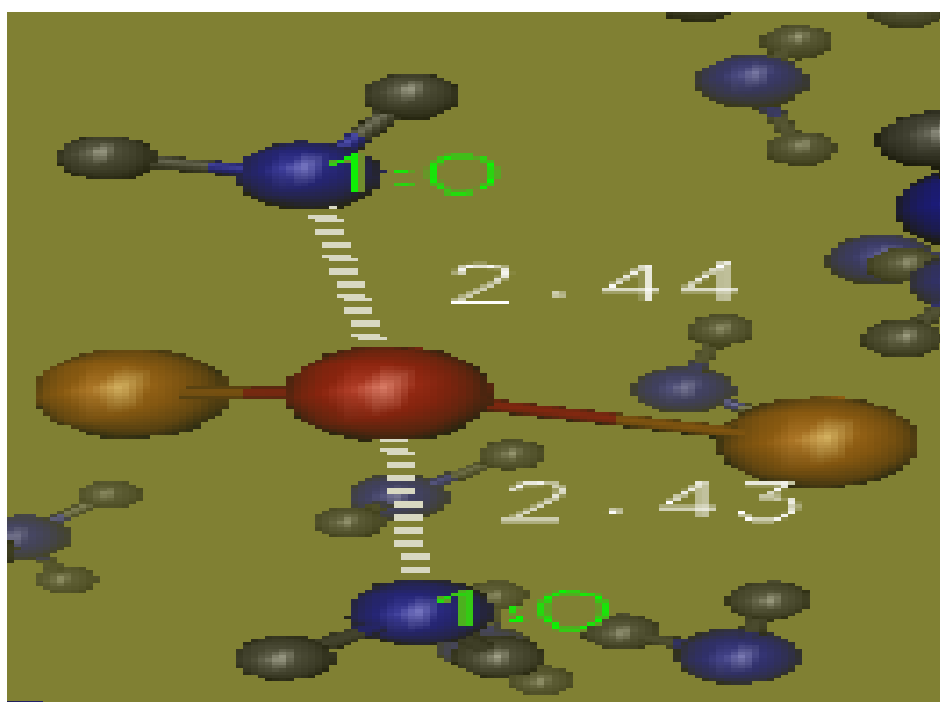


Figura 6 - Esquema da ligação de duas moléculas de água com o estanho na dinâmica molecular praticamente com a mesma distância.

Um outro fator importante para ser analisado é o comportamento do cloro com o hidrogênio da molécula da água. Como já vimos que o cloro na

água dissocia liberando o íon negativo Cl^- , e o hidrogênio possuem o íon positivo H^+ , um cloro irá coordenar um hidrogênio da molécula da água em uma das suas extremidades durante todo tempo da dinâmica molecular, como podemos verificar nas figuras abaixo.



Figura 7- Esquema da coordenação fixa do cloro com o hidrogênio entre a oscilação mínima e a máxima é de 1,69 Å.

Podemos observar o cloro da figura acima que está sofrendo apenas uma ligação variável com os demais hidrogênios por um determinado espaço de tempo, e assim, a interação intermolecular e intramolecular vai tecendo a dinâmica do sistema com o hidrogênios da molécula da água.

Como podemos verificar nas figuras abaixo, ora uma ou mais molécula de água aproximando com um de seus hidrogênio mais próximo do cloro e logo essas moléculas ficam distantes e o cloro sempre coordenando uma nova molécula de água. Isto significa que sempre tem uma ou mais molécula de água entrando e saindo na primeira Shell, lembrando que sempre haverá uma molécula ligada (a primeira Shell refere a primeira camada de solvatação formada), como será analisado na figura 18 e 19.

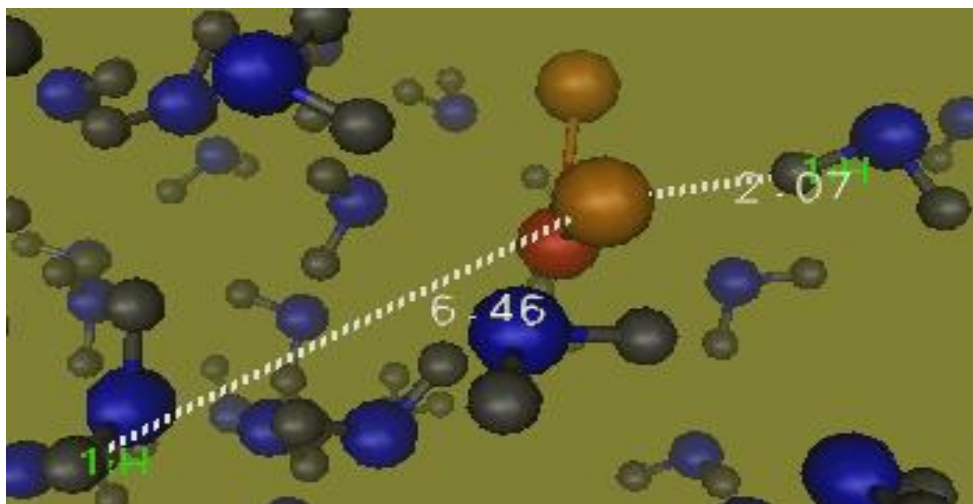


Figura 8- Esquema da dinâmica molecular de SnCl_2 e o átomo de cloro coordenando por um intervalo de tempo o átomo de hidrogênio da molécula da água.

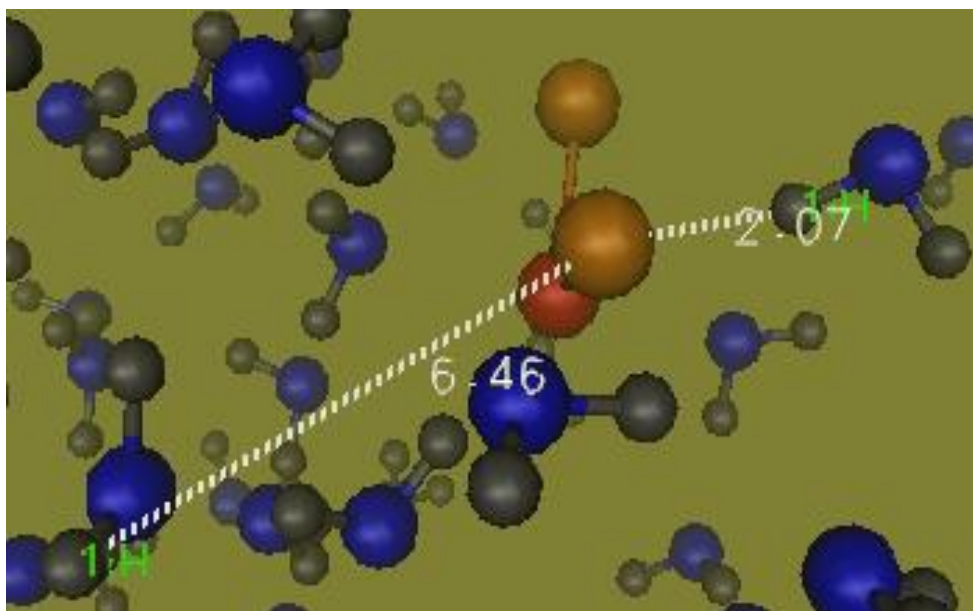


Figura 9- Esquema da dinâmica molecular SnCl_2 e o átomo do cloro alternando a interação intermolecular com o átomo de hidrogênio da molécula da água.

4.1 Parâmetros utilizados na simulação da Dinâmica Molecular (DM)

Para se realizar uma simulação de DM é importante especificar as posições iniciais das partículas que constituem o sistema. É conveniente situar inicialmente as partículas nas posições de uma rede cristalina, o que evita sobreposição indesejada entre elas, gerando uma caixa de simulação que pode

adotar diferentes geometrias. É comprovado que os resultados das simulações são praticamente independentes do tipo de geometria utilizada para as caixas de simulação. As mais comumente usadas são a cúbica, a paralelepípedica e a octaédrica truncada e a usada na simulação deste trabalho foi a cúbica como é mostrado na figura abaixo.

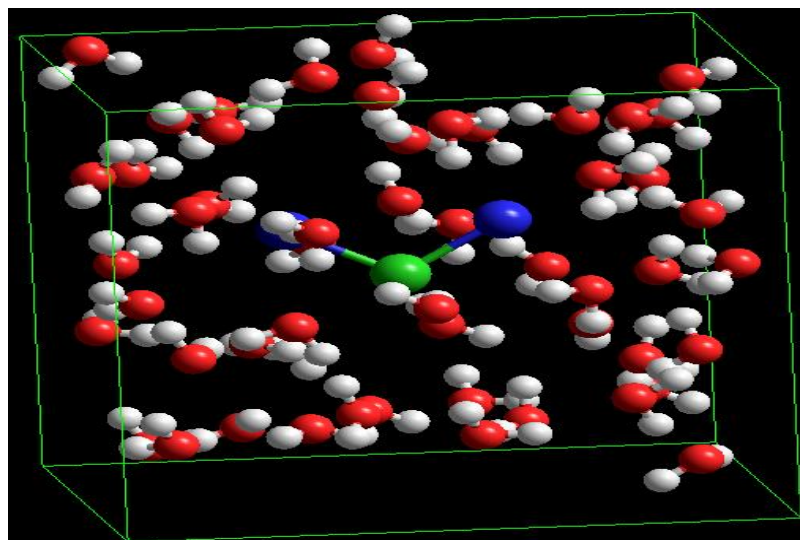


Figura 10- Caixa cúbica com 15,8 Å de comprimento com 189 átomos dos quais três átomos é da molécula SnCl₂ no centro da dinâmica e os demais átomos da molécula da H₂O.

Antes de se iniciar a simulação de DM, o sistema deve ser minimizado para eliminar maus contatos entre os átomos. A minimização de energia, também conhecida como otimização da geometria, é uma técnica que visa encontrar um conjunto de coordenadas que minimizam a energia potencial do sistema de interesse. O procedimento básico consiste em caminhar sobre a superfície de potencial na direção em que a energia decresce, de maneira que o sistema é levado a um mínimo de energia local próximo.

Através de ajustes nas posições atômicas, o processo relaxa as distorções nas ligações químicas, nos ângulos entre ligações e nos contatos de van der Waals. [24-25]. O sistema minimizado possui forças pequenas sobre cada átomo e serve, portanto, como estrutura de partida para iniciar as simulações de DM.

Os algoritmos de minimização mais conhecidos são: o método steepest descent [26-27], o método dos gradientes conjugados [28] e o método de Newton-Raphson [29-30]. O método steepest descent usa a derivada primeira

para determinar a direção para o mínimo. Esta técnica é robusta e é usada para minimizar inicialmente uma estrutura que está longe de um ponto de mínimo.

Uma minimização mais eficiente pode ser obtida utilizando-se o algoritmo dos gradientes conjugados ou o método de Newton-Raphson. A técnica de gradientes conjugados utiliza informação das prévias derivadas primeiras para determinar uma direção ótima da busca. O método de Newton-Raphson usa tanto as derivadas primeiras quanto as segundas da função.

Assim, além de utilizar as informações do gradiente, utiliza a curvatura para prever onde a função mudará a direção ao longo do gradiente. Após a minimização de energia do sistema, este é gradualmente aquecido para a temperatura de interesse, atribuindo as velocidades iniciais de todas as partículas.

As condições iniciais de uma simulação de DM distam muito do equilíbrio termodinâmico. Assim sendo, os primeiros passos de uma DM constituem o que se denomina de “período de equilibração” (ou inicialização). Nesse estágio, as propriedades do sistema não se mantêm constantes.

O período de equilibração é variável e depende do sistema em estudo. Geralmente, dá-se por finalizado quando se alcança o equilíbrio termodinâmico. A partir desse ponto pode-se então gerar as trajetórias da DM e calcular as diferentes propriedades para o sistema de interesse [31]. E a partir dessas trajetórias podemos ter informações que são representada em tabelas e gráficos

Tabela 1 -Resultados das energias cinéticas iônicas e eletrônicas da SnCl₂ solvatada e isolada.

Sistemas	Maior Energia Cinética (hartree)		Menor Energia Cinética (hartree)		Médias das Energias Cinéticas (hartree)	
	Iônica	Eletrônica	Iônica	Eletrônica	Iônica	Eletrônica
SnCl₂	452	358	-158	25,5	0,1396±0,3394	0,0403 ±
Solvatada						0,3293
SnCl₂	157	1	-10	0,1	0,0049±0,177	0,00016 ±
Isolada						0,00168

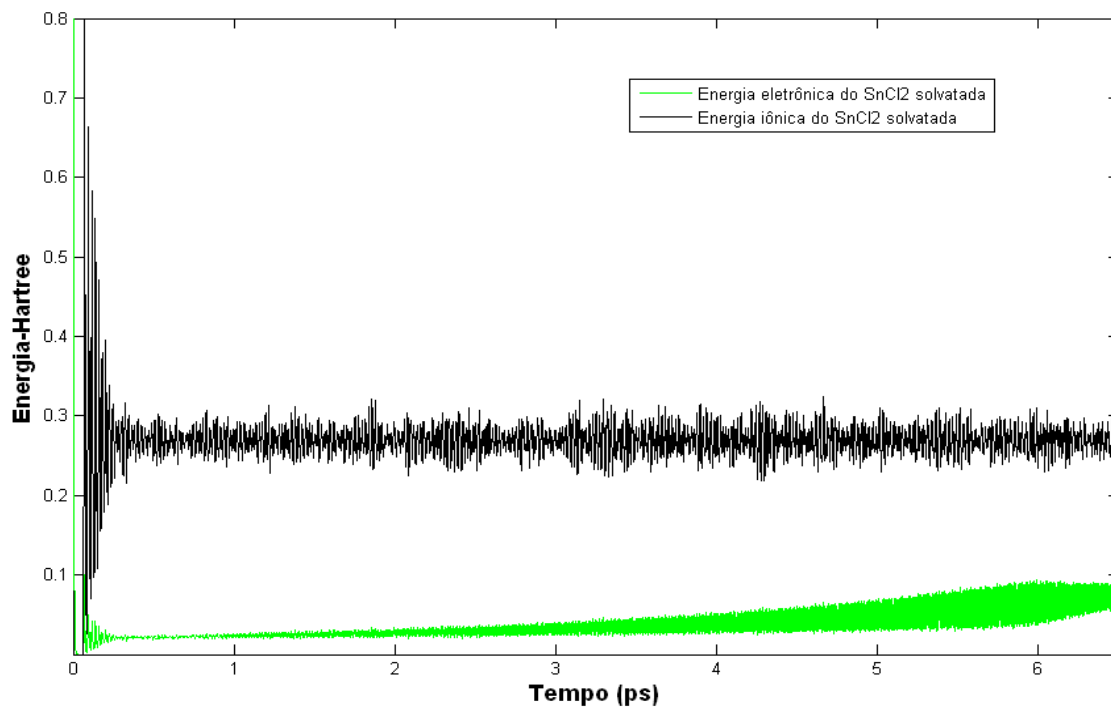


Figura 11 - Gráfico mostra o comportamento da energia cinética eletrônica e iônica do SnCl₂ solvatada.

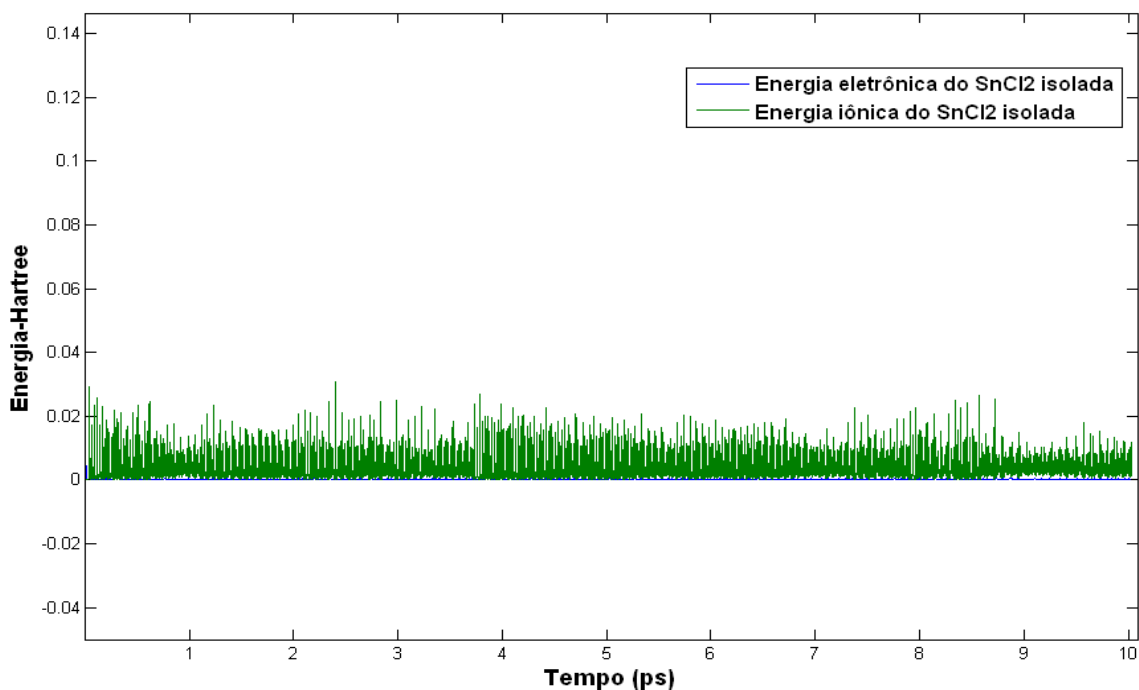


Figura 12- Gráfico mostra o comportamento da energia cinética eletrônica e iônica do SnCl₂ isolada.

Durante uma simulação, a temperatura do sistema devem ser controlada, por que há possibilidade de aquecimento devido as forças externa ou fricção, além de flutuações originadas no processo de equilíbrio ou eventuais erros de integração. Nessa simulação foi utilizado o termostato de Nosé-Hoover afim de manter a temperatura do sistema entorno de 300K.

A simulação é um processo dinâmico em que as moléculas estão com velocidade variável pequena, mas controlada. E podem ser um dos fatores que fazem a temperatura iônica do sistema variar lentamente em torno de 300K. Ao analisar a Figura 11 e a Tabela 2, vemos que existe uma oscilação aceitável da temperatura iônica em torno de 300K, mantendo a dinâmica do sistema estável.

O termostato de Nosé-Hoover, mostra ser eficiente para a temperatura iônica, lembrando que o mesmo não controla a temperatura eletrônica da dinâmica do sistema.

Tabela 2 –Valores médios e variações da temperatura para o SnCl₂ solvatada e isolada.

Sistemas	Maior Temperatura (K)	Menor Temperaturas (K)	Médias das Temperaturas (K)
SnCl ₂ solvatada	361,3	243,6	299,5
SnCl ₂ isolada	2200	1,4	156,9

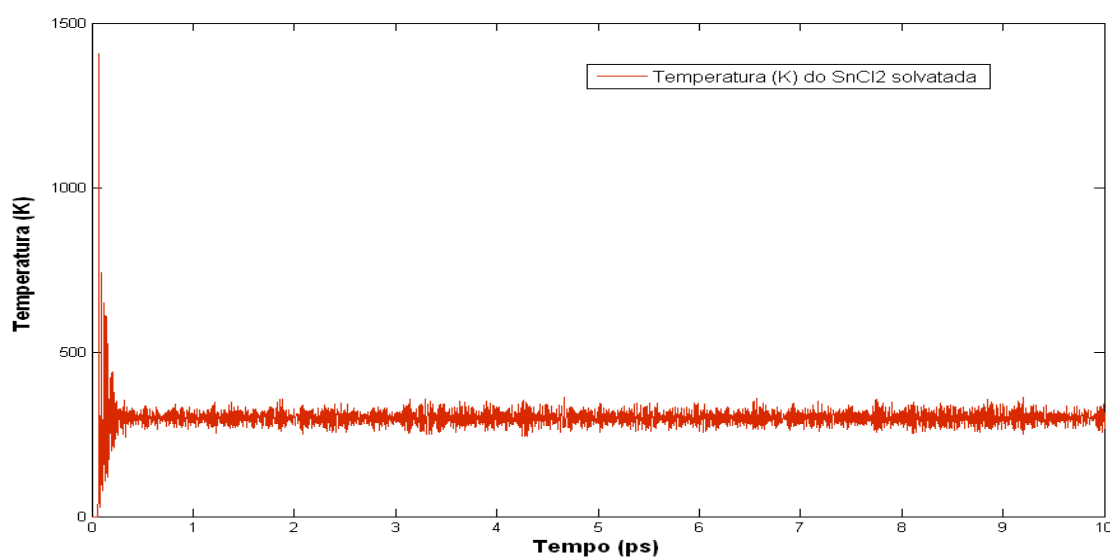


Figura 13- Gráfico mostra a oscilação da temperatura do SnCl₂ solvatada.

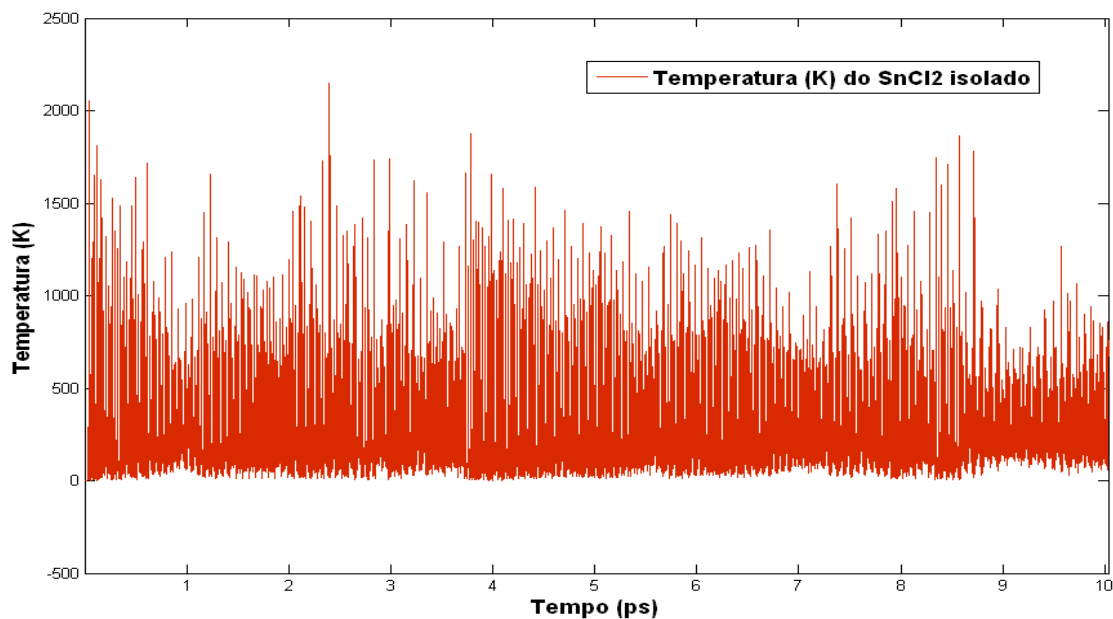


Figura 14- Gráfico mostra a oscilação da temperatura do SnCl₂ isolada.

4.2 Distribuição Radial

Características da estrutura de um líquido podem ser obtidas através das funções distribuição radial de pares. Como estrutura de um líquido entendemos a disposição média relativa entre as moléculas. A função distribuição radial, $g_{ij}(r)$, entre os átomos i e j de um par de moléculas distintas, pode ser definida por,

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j} \quad 4.52$$

onde r é a separação entre os átomos, $N_{ij}(r, r + \Delta r)$ é o número médio de átomos j encontrados na camada esférica entre r e $r + \Delta r$ centrada no átomo i , $4\pi r^2 \Delta r$ é o elemento de volume da camada esférica, e $(\rho_j = \frac{N_j}{V})$ é a densidade numérica média de átomos j no líquido.

Pode-se dizer que $g_{ij}(r)$ descreve a variação na distribuição dos átomos j em relação à distribuição que seria encontrado no líquido, para estes átomos, se o líquido fosse uniforme. Se a distribuição dos átomos j é a mesma que seria esperada de uma distribuição uniforme. $N_{ij}(r, r+\Delta r)/4\pi r^2 \Delta r \rightarrow \rho_j$, de modo que $g_{ij}(r) \rightarrow 1$. Esse comportamento é verificado para distância de separação r grandes, tipicamente da ordem 10 Å.

Experimentalmente, as funções de distribuição radial podem ser determinadas a partir de técnicas de difração de raios-x, espalhamento de Nêutrons e difração de elétron. Em uma simulação computacional, o cálculo de $g_{ij}(r)$ envolve, basicamente, o cálculo das distâncias r entre os átomos i e j . O número de vezes que ocorre o par de átomos em função da distância r é armazenado em um histograma. Esse histograma é incrementado ao longo da simulação, e por fim, é normalizado para o número N de moléculas utilizadas na caixa de simulação e para o número de passos usados no cálculo de $g_{ij}(r)$ [32].

4.3 Números de Coordenação

Os máximos das funções distribuição radial representam as distâncias médias entre vizinhos e, no caso de líquidos, são associados às camadas de solvatação. A integração da equação (Distribuição radial), até os mínimos correspondentes, fornece estimativa do número de vizinhos, ou números de coordenação C_{ij} . Por exemplo, para a primeira camada de solvatação com um mínimo em R_c temos,

$$C_{ij}(R_c) = \int_0^{R_c} g_{ij}(r) \rho_j 4\pi r^2 dr, \quad 4.53$$

Onde $C_{ij}(R_c)$ é o número de primeiros vizinhos e (R_c raio de corte) [33].

Parâmetros Geométricos

4.4.1 Análise da Distribuição Radial da Primeira Camada de Solvatação do Sn—OH₂ e Cl—H₂O.

A Figura 15, mostra a função distribuição $g_{\text{Sn-OH}_2}(r)$ do átomo de estanho com o oxigênio da água a temperatura constante de 300K, que foi realizada a simulação. Podemos observar para $r < 1,95 \text{ \AA}$, $g(r) = 0$, indicando que não há sobreposição de moléculas ou seja, interação. Para $1,95 \text{ \AA} < r < 2,75 \text{ \AA}$, neste local encontra-se o pico da curva, onde dá informação sobre a distribuição da molécula Sn do cloreto de estanho II com o oxigênio da água ou seja, há uma interação e tendo como centro molecular o Sn.

Ao observarmos o primeiro pico formado da Figura 13 bem definido na primeira camada de solvatação vimos que essa camada é bem formada e estruturada. Através da Função distribuição radial vimos um pico bem definido que está mostrando naquele intervalo de espaço há uma interação maior e controlada entre os átomos na primeira camada de solvatação. Como já citado, o Sn no meio aquoso forma um íon com o maior potencial e fazendo com que alguns oxigênio da água interagisse, como o oxigênio possuem íon O^- e essa interação é devido a atração eletrostática e os hidrogênios afastado por causa da repulsão eletrostática. Esse comportamento contribui para que o sistema dinâmico ser equilibrado com é mostrado na Figura 3 no VMD.

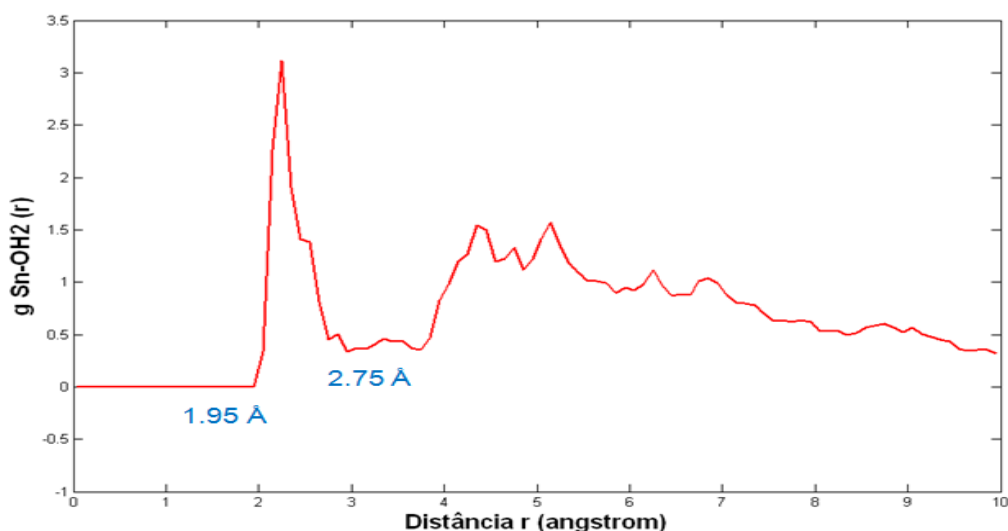


Figura 15 – A distribuição das moléculas de água solvatada centrada no átomo de Sn. É apresentado duas camadas de solvatação, uma bem definida que compreende entre 1,95 Å a 2,75 Å. E a segunda camada de solvatação indefinida representando a interação entre as moléculas de água.

Na Figura 15, analisamos a distribuição das moléculas de água solvatada centrado no átomo Sn. Agora, analisaremos a distribuição radial das moléculas de água solvatada centrado no átomo de cloro que chamamos de Cl1 da Figura 16 e Cl2 da figura 17. A $g_{Cl1-H_2O}(r)$, tem o pico compreendido entre $1,75 \text{ \AA} < r < 2,85 \text{ \AA}$ com altura máxima do pico em $0,9522 \text{ \AA}$. Esse pico máximo de $0,9522 \text{ \AA}$ citado anteriormente está relacionado a altura máxima e não na direção de r . Ainda possui um pico definido porém, um pouco largo comparado com a Figura 14 e isto acontece por causa de um número maior de moléculas de água que interagem na primeira Shell levando a espessura do pico a ficar um pouco mais largo sem perder a confiabilidade da informação que apresenta. Isto é verificado na Figura 19.

Ao analisarmos a Figura 19 e comparar com a Figura 17, vimos uma pequena mudança no comportamento da formação dos picos. Na Figura 18, o sítio é Cl2 e temos um pico bem definido na primeira Shell, mostrando que há um melhor comportamento e uma menor quantidade de moléculas ao redor do Cl2 que também é comprovado além da Figura 18 pela Figura 20. Como é mostrado na Figura 17 e 18, alguns picos indefinidos, que representa a interação covalente (fraca) normal entre as moléculas da água na dinâmica do sistema.

Como mostra a Figura 6, 7 e 8 no VMD, há a interação do átomo de cloro com o átomo de hidrogênio da água na dinâmica do sistema. O átomo de cloro possui um íon negativo e o hidrogênio possui um íon positivo de acordo com a força de Van der Waals que é conhecida como força intermoleculares, isto ocorre devido a atração eletrostática. A força intermolecular do cloro com o hidrogênio não é uma força intermolecular forte que possa fazer uma ligação e sim, uma interação molecular moderada.

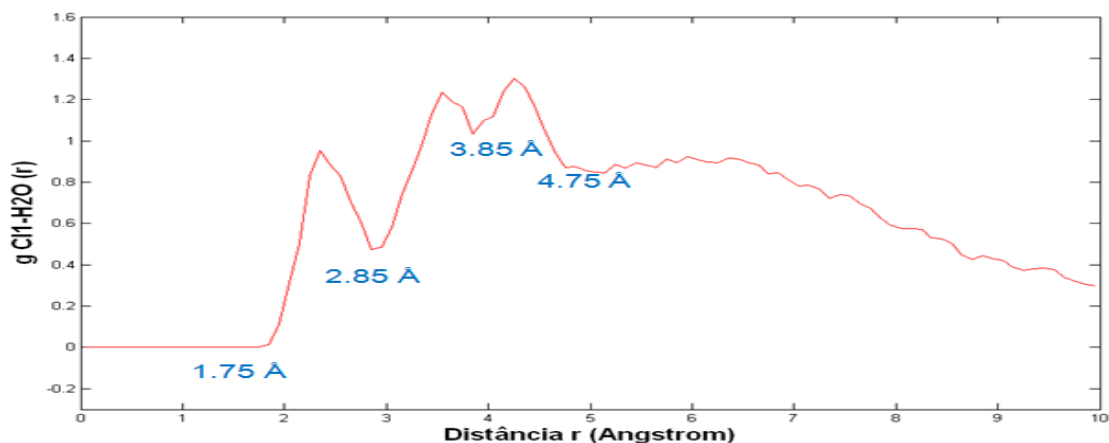


Figura 16 – O gráfico acima representa a distribuição das moléculas de água solvatada centrada no átomo de Cl1--H₂O. Tendo em vista duas camadas de solvatação, uma bem definida que compreende entre 1,75 Å a 2,85 Å. E a segunda camada de solvatação indefinida representando a interação entre as moléculas de água que compreende entre 2,85 Å a 4,75 Å.

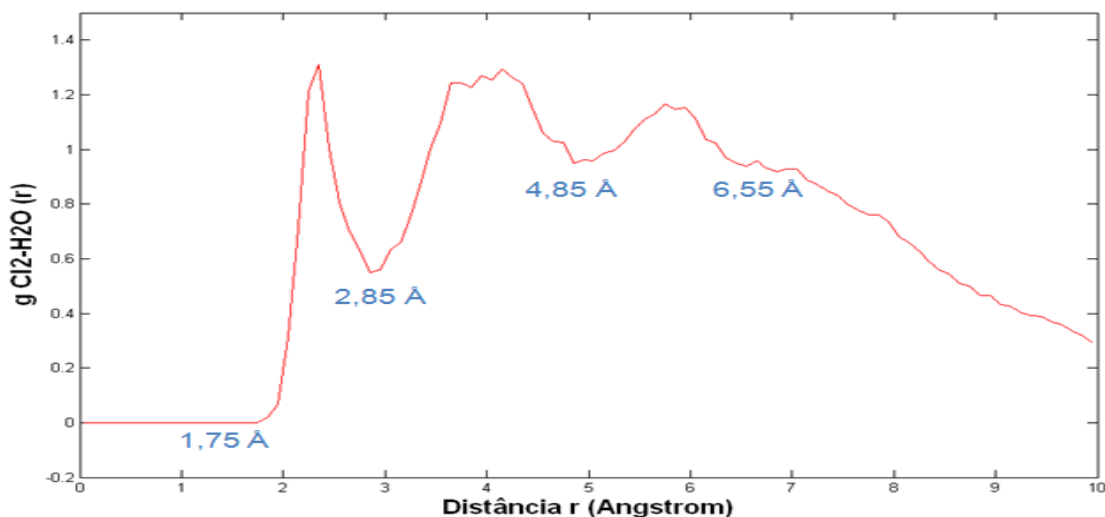


Figura 17 – O gráfico acima representa a distribuição das moléculas de água solvatada centrada no átomo de Cl2-H₂O. O gráfico mostra duas camadas de solvatação, uma bem definida que compreende entre 1,75 Å a 2,85 Å. E a segunda camada de solvatação indefinida representando a interação entre as moléculas de água que compreende entre 2,85 Å a 6,55 Å.

4.4.2 Comprimento das ligações e do ângulo de ligação

A molécula SnCl_2 solvatada e isolada possuem um comprimento de ligação que oscila dentro de um limite aceitável, sem perder a estabilidade da ligação e da interação eletrônica molecular. Neste tópico, será analisado a distância do SnCl_2 solvatada e isolada e comparada com a referência que temos na Wikipédia no seguinte arquivo: SnCl_2 structure.jpg. Onde o mesmo considera a distância de 2,42 Å entre o átomo de cloro com o átomo de estanho e um ângulo de 95° graus formado entre os átomos do SnCl_2 .

Para a molécula solvatada, (cada molécula foi numerada subscrito de 1 a 189) a distância média do o átomo do cloro Cl_{188} com o átomo de estanho Sn_{63} foi de 2,52 Å, uma diferença percentual de 3,9% acima comparada com o dado da Wikipédia. E a distância do Cl_{189} com o Sn_{63} foi de 2,55 Å, com um percentual de 5% maior do que a Wikipédia mostra. E o ângulo foi de 94,32°, comparado com o ângulo que a Wikipédia mostra, teve uma diminuição de 0,7%. Para a molécula isolada, a distância do Cl_2 com Sn_1 foi de 2,41 Å com um percentual de 0,4% menor do que ao da Wikipédia. Já para Cl_3 com o Sn_1 foi de 2,55 Å com um percentual de 5% maior do que ao da Wikipédia. O ângulo foi de 99,46° graus, com um percentual de 4,4% maior comparada com a da Wikipédia.

Para a molécula isolada e solvatada, o SnCl_2 teve resultado próximo um do outro. Isto mostra que para a molécula isolada, não faz sentido controlar a temperatura. Neste caso, existem somente uma interação eletrostática forte entre os átomo da molécula, que é conhecida no meio científico de força intramolecular.

Tabela 3- A tabela mostra o ângulo médio, a variância do ângulo, desvio padrão do ângulo e a distância entre os átomos de, cloro-cloro, estanho e cloro da molécula SnCl_2 solvatada.

SnCl_2 solvatada	Ângulo médio ($\bar{\theta}$)	Variância do ângulo	Desvio padrão dos ângulos ($\bar{\theta} \pm \sigma_{\theta}$)
$\text{Cl}_{188}-\text{Sn}_{63}-\text{Cl}_{189}$	94,32	38,99	$94,32 \pm 6,24$
Distância	Variância	Desvio padrão	

			da distância ($D \pm \sigma_D$)
Sn ₆₃ – Cl1 ₁₈₈	2,52	$6,66 \times 10^{-2}$	$2,52 \pm 0,082$
Sn ₆₃ – Cl2 ₁₈₉	2,55	$7,69 \times 10^{-3}$	$2,55 \pm 0,088$
Cl1 ₁₈₈ – Cl2 ₁₈₉	3,72	$3,90 \times 10^{-2}$	$3,72 \pm 0,197$

Tabela 4- A tabela mostra o ângulo médio, a variância do ângulo, desvio padrão do ângulo e a distância entre os átomos de, cloro-cloro, estanho e cloro da molécula SnCl₂ isolada.

SnCl ₂ isolada	Ângulo médio ($\bar{\theta}$)	Variância do ângulo	Desvio padrão dos ângulos ($\bar{\theta} \pm \sigma_{\theta}$)
Cl ₂ - Sn ₁ - Cl ₃	99,46	43,28	$99,46 \pm 6,57$

	Distância	Variância	Desvio padrão da distância ($D \pm \sigma_D$)
Sn ₁ – Cl ₂	2,41	$9,74 \times 10^{-3}$	$2,41 \pm 0,09$
Sn ₁ – Cl ₃	2,41	$9,06 \times 10^{-3}$	$2,41 \pm 0,09$
Cl ₂ – Cl ₃	3,67	$3,86 \times 10^{-2}$	$3,67 \pm 0,19$

4.5 Tempo Médio de Residência

Na simulação de Dinâmica Molecular (DM), temos sítios em que podem ligar ou interagir por algum determinado tempo. Para este tal evento que acontece na simulação é conhecido como o tempo de residência. Neste trabalho daremos ênfase na primeira camada de solvatação, pois o mesmo apresentou um pico bem definido como mostra a figura 15, 16 e 17.

O tempo de residência nos fornece como ocorre a frequência de troca das moléculas na 1ª camada de solvatação. E a partir daí entendemos que existem ligação da molécula com o sítio Sn. Isto ocorre devido a uma interação molecular conhecido como forças intramolecular. E as moléculas que só interagem, sem sofrer qualquer tipo de ligação possuem forças intermoleculares ou seja, interação fraca.

As moléculas ao transitarem do meio interno para o meio externo ou do meio externo para o meio interno da primeira camada de solvatação por alguns instantes e o melhor tempo para representar essa movimentação está em torno de 0.5 ps que representam o tempo correspondente a vida médio de uma ligação de hidrogênio no solvente. Com base nessa referência, iremos analisar se existem átomo ligado ou simplesmente interagindo com o sítio.

Para obter uma definição precisa de tempo de residência, Impey, [34-35] introduziu a função $P_j(t, t_n; t^*)$. Esta função tem valor 1 se a molécula j permanecer na primeira camada de solvatação do íon durante o intervalo de tempo decorrido de t a $t + t_n$ e, em momento algum desse intervalo, deixa esta camada por um intervalo de tempo contínuo superior a t^* (tempo de intermissão). Em qualquer outra circunstância, P_j é zero.

Segundo o mesmo autor, o tempo de residência médio pode ser estimado pela função de probabilidade

$$\frac{nt^*(t)}{n_0} = \left\langle \sum_{j=1}^N P_j(t, t_n; t^*) \right\rangle t_0 \quad 3.54$$

onde n_0 é o número de coordenação médio para a primeira camada de solvatação e $n(t)$ é o número de moléculas que estavam inicialmente na primeira camada de solvatação e permaneceram nela após o período de tempo t . A média é feita sobre diferentes origens temporais (t_0) e para $t = 0$, $nt^*(0) = n_0$ [36].

Como já citado anteriormente, o melhor tempo de sustentabilidade para uma molécula na 1ª camada de solvatação é de 0,5 ps. Então, podemos encontrar duas situações neste trabalho, uma com valores acima ou valores abaixo de 0,5 ps. Os valores acima de 0,5 ps representa que essa molécula tem uma ligação e valores abaixo representam somente interação. Olhando na Tabela 5 vimos que uma molécula de água fica num intervalo de tempo médio de residência 0,79 ps e a sustentabilidade de troca 9,2 moléculas/ps isso prova o que vimos na Figura 2 e 5 no VMD. A sustentabilidade de troca é alta e

mesmo assim é mantida a ligação do estanho com o átomo de oxigênio da molécula da água. Na Figura 2 e 5, vimos duas moléculas de água ligada ao estanho e isto prova que das duas moléculas ligada ao estanho, uma está apresentando uma interação molecular maior que a outra e isso não significa que tem somente uma ligação como mostra a Tabela 5 .

A figura 18 mostra na maioria do tempo de simulação a existência de duas moléculas de água ligada ao átomo metálico (Sn). Em algum momento, encontra-se uma terceira molécula de água com uma interação fraca em que a mesma não aparecerá ao sistema dinâmico. Podemos ver uma molécula de água durante todo o tempo de simulação na 1ª camada de solvatação. Essa 1ª camada de solvatação é considerada uma esfera em que a mesma possuem um raio de corte e ao seu centro encontra-se o sítio.

Tabela 5 - Tempo médio de residência, média de moléculas de H₂O na 1ª camada e a frequência de troca.

Sítio	Tempo médio de Residência		Média de moléculas de H ₂ O na 1ª camada	Frequência de troca	
	fs	ps		moléculas/fs	moléculas/ps
Sn	790,41	0,79	1	$9,2 \times 10^{-3}$	9,2
Cl ₁	143,06	0,14	1	$8,4 \times 10^{-3}$	8,4
Cl ₂	118,30	0,12	1	$9,4 \times 10^{-3}$	9,4



Figura 18 - Gráfico mostra a variação do números de moléculas de água na 1ª camada de solvatação tendo como sítio Sn.

Na Tabela 5, temos um sítio Cl_1 com o tempo médio de residência de 0,14 ps. Fica claro que esse sítio só tem moléculas de água interagindo com uma frequência de troca com 8,4 moléculas/ps, considerado alta. Comparando o sítio Cl_1 com o sítio Sn , percebemos que a sustentabilidade de troca do sítio Cl_1 é 1,095 vezes menor que do sítio Sn porém, com o tempo médio de residência 5,64 vezes menor que a do sítio Sn . Fica evidente que a sustentabilidade entre os dois sítios é pequena e o que define se a molécula está ligada ou interagindo com seu sítio é o tempo médio de residência.

Na Figura 19, temos um comportamento das moléculas de água na 1ª camada de solvatação, considerando o sistema esférico com o sítio Cl_1 no centro e nessa 1ª camada de solvatação temos de 0 até 4 moléculas interagindo com sítio Cl_1 . Na maioria do tempo, duas moléculas de água interage e em alguns instantes encontra-se uma ou nenhuma molécula interagindo com o sítio Cl_1 ou seja, por um intervalo de tempo muito curto, o sítio Cl_1 fica solitário no centro da esfera pois, trata-se de um curto intervalo de tempo que a molécula entra e sair da Shell.

A Figura 20, tem o sítio Cl_2 no centro da 1ª camada de solvatação e as moléculas de água interagindo. O tempo médio de residência foi 0,12 ps e a frequência de troca foi 9,4 moléculas/ps. Ao compararmos a frequência de troca do sítio Cl_1 com o sítio Cl_2 , temos valores do sítio Cl_2 1,11 vezes maior que a do sítio Cl_1 e o tempo médio de residência é 1,16 vezes menor que do sítio Cl_1 . Essa pequena diferença de valor, faz parte da simulação pois, não estamos trabalhando com sistema rígido.

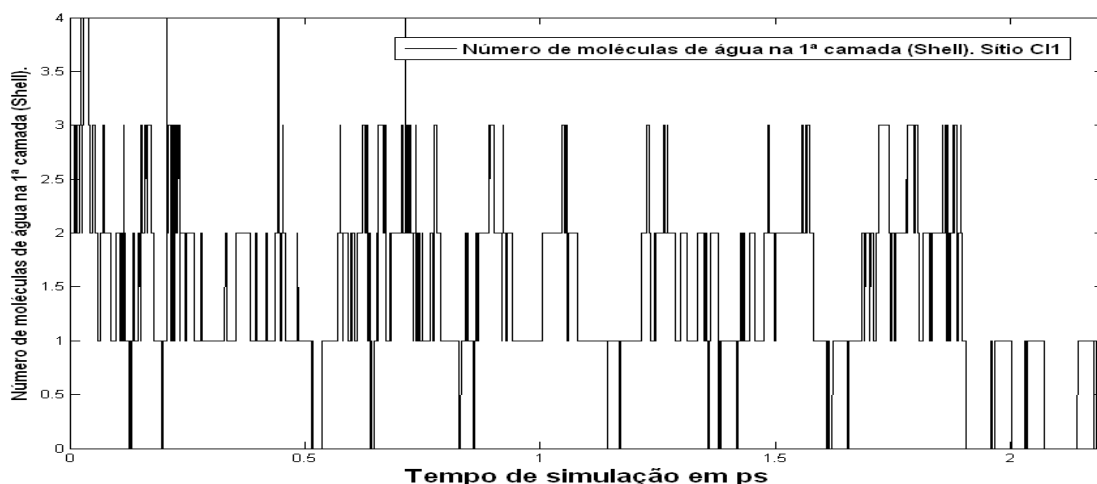


Figura 19 - Gráfico mostra a variação do números de moléculas de água na 1ª camada de solvatação tendo como sítio Cl₁.

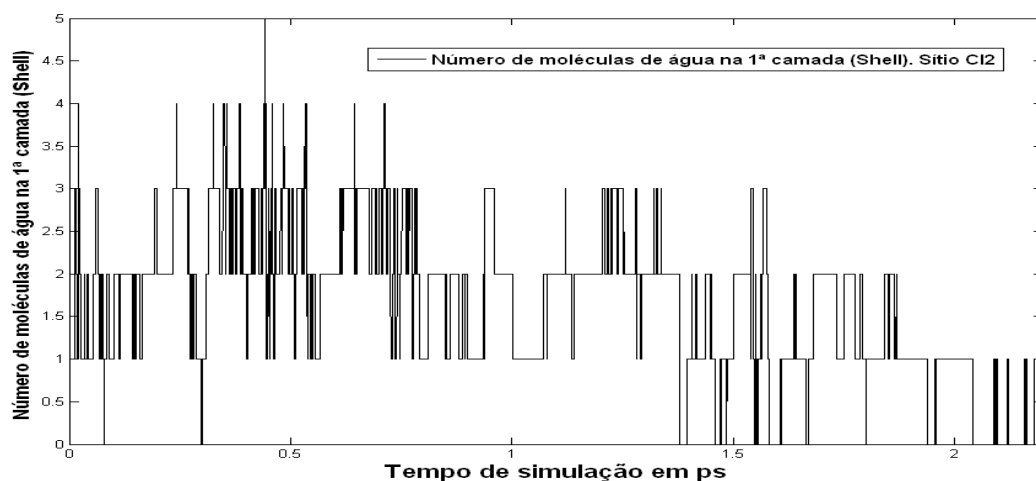


Figura 20 - Gráfico mostra a variação do números de moléculas de água na 1ª camada de solvatação tendo como sítio Cl₂.

4.6 Coeficiente de Difusão

Difusão é o transporte de matéria no estado sólido, induzido por agitação térmica. Outra definição: é o movimento de uma espécie química de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração [37].

A difusão molecular em líquidos está presente em processos físicos e químicos que envolvem transferência de massa como: reações químicas, processos biológicos, como o transporte de nutrientes e metabólitos nos seres vivos, separação de compostos por técnicas cromatográficas, entre outros.

Em um líquido puro, o movimento de moléculas é aleatório em consequência de sua energia térmica. Este movimento, chamado Browniano (movimento ao acaso), foi descrito por Einstein, para um sistema unidimensional, através da relação [38].

$$\langle Z^2 \rangle = 2Dt \quad 3.55$$

onde $\langle Z^2 \rangle$ representa o deslocamento quadrático médio da molécula, D , o coeficiente de difusão desta molécula, e t , o intervalo de tempo associado. Este coeficiente é chamado de coeficiente de autodifusão.

No caso de uma mistura binária que apresente um gradiente de concentração, o fluxo de massa de um componente i na direção z , $J_{i,z}$, é descrito pelas equações [38-39].

$$J_{iz} = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) i \quad 3.56$$

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right) = D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \quad 3.57$$

conhecidas como leis de Fick para difusão, onde i representa o vetor unitário e D_i , é chamado de coeficiente de interdifusão, ou de difusão mútua, C_i dispersão do soluto.

O sinal negativo nessa expressão indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa. Algumas vezes o termo força motriz é usado no contexto de ser aquilo que induz a ocorrência de uma reação. Para reações de difusão, várias dessas forças são possíveis, entretanto, quando a difusão se dá de acordo com a Equação 3.56, o gradiente de concentração é a força motriz [40].

Uma análise mais rigorosa deve também considerar o efeito do fluxo de um componente da mistura na difusão do outro. Este efeito, chamado

acoplamento de fluxos, pode ser analisado utilizando-se a teoria de Onsager [38-41]. Para o caso de uma mistura binária, consideram-se quatro coeficientes: D_{11} , D_{12} , D_{21} , D_{22} ; onde D_{ii} descreve a difusão de i devido a seu gradiente de concentração, e os termos cruzados, D_{12} e D_{21} , o acoplamento dos fluxos de 1 e 2 [42-43]. Efeitos semelhantes também são observados no acoplamento de fluxos de natureza distinta como, por exemplo, fluxos de massa e calor [44].

No caso de soluções diluídas, esta situação pode ser reduzida aos valores limites dos coeficientes de difusão individuais, D_1 e D_2 , chamados, nestas circunstâncias, de coeficientes de difusão [38-45]. Um caso intermediário é o da difusão de um soluto marcado, geralmente com isótopos radioativos, em uma solução homogênea deste soluto não marcado. O coeficiente de difusão obtido nestas condições é chamado de coeficiente de intradifusão [38].

É aparente desta discussão que os coeficientes de difusão apresentam uma forte dependência com a concentração do soluto (ver, por exemplo, um estudo em soluções aquosas de cafeína [45]). Assim, a maior parte dos estudos procura utilizar situações em que se possa considerar diluição infinita. Várias técnicas vêm sendo empregadas na determinação dos coeficientes de difusão em líquidos. Entre as mais utilizadas, citamos: a técnica interferométrica de Gouy [46], a de cela de diafragma [47], a espectroscopia de RMN com eco de spin [48] e o método de dispersão de Taylor. Esta última, que é o objeto desta dissertação, tem sido bastante utilizada devido à relativa simplicidade dos equipamentos empregados [49].

CAPÍTULO 5

Conclusão

O método da Dinâmica Molecular, assim como a de Monte Carlo, é observar a evolução do sistema através da determinação do movimento das partículas individuais. Devido às interações entre partículas, o sistema é capaz de manter tanto o equilíbrio mecânico quanto térmico e no caso de perturbações externas, o sistema pode atingir uma nova configuração de equilíbrio. E a cada nova configuração apresentada no sistema através da simulação, do Cloreto Estanoso, no meio aquoso mostra que esse trabalho teve bons resultados onde os mesmos estão de acordo com a teoria. Onde os resultados mostrou uma boa geometria do SnCl_2 .

No presente trabalho, o cloreto estanoso (SnCl_2) foi simulado com 62 moléculas de água (H_2O) dentro de uma caixa cúbica com dimensões de 15,8 Å de aresta, onde apresentou uma simulação dinâmica como é mostrado na Figura 2, sem trazer qualquer desequilíbrio nas moléculas de água e assim a simulação apresentou resultados satisfatórios, como mostra os gráficos e as tabelas acima.

Os resultados apresentado na simulação através do programa Quantum Espresso pelo método de Car- Parrinello, mostra a geometria do SnCl_2 bem definida como mostra os picos dos gráficos 15, 16 e 17. Esses picos bem definidos, mostra que há moléculas interagindo por algum determinado tempo, formando a primeira camada de solvatação e os demais picos indefinidos mostra a interação entre as moléculas da água.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

- [1] Budavari S, editor. The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 13^a ed. New Jersey: Merck Research Laboratories; 2001.
- [2] GUEDES AP, CARDOSO VN, DE MATTOS JC, DANTAS FJ, MATOS VC, SILVA JC, BEZERRA RJ, CALDEIRA-DE-ARAUJO A. cytotoxic and genotoxic effects induced by stannous chloride associated to nuclear medicine kits. Nucl med biol 2006; 33: 915-921.
- [3] HARRELL, C. R. e DONALD, H. Simulation software component architecture for simulation-based enterprise applications. In proceedings off the 1998 Winter Simulation Conference pp. 1717-21. Institute of Eletrical and Electronics Engineers.
- [4] LAW, A.M.; KELTON, W.D. Simulation modeling and analysis. New York: Mc Graw-Hill,1982.
- [5] VAN DER SPOEL, D.; LINDAHL, E.;HESS, B.;GROENHOF, G. ; MARK, A. E. ; BERENDSEN, H.J.J. Comput. Chem. 2005,26,1701 [Cross Ref.] [Pub. Med]
- [6] BURKERT, U. e ALLINGER, N. L. *Molecular Mechanics*. ACS Monograph no 177, American Chemical Society, Washington, 1982.
- [7] ALDER, B. J. e WAINWRIGTH, T. E. *J.*; Chem. Phys. 1957, 27, 1207.
- [8] RINO, JOSÉ PEDRO; STUDART, NELSON. Um potencial de interação para estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. Quím. Nova, São Paulo, v. 24, n. 6, Dec. 2001.
- [9] NAMBA, A. M. V. B. DA SILVA, C. H. T. P. DA SILVA. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. v.33, p.17-18, 2008
- [10] ARTHUR PALMEIRA RIPPER NETO. Vibrações Mecânica.
- [11] SZABO. A.; OSTLUND, N.S. Modern Quantum Chemistry: Introduction Advanced Electronic Structure Theory. 1^a Edição (Revisada), Dover Publications, New York, 1996.

- [12] RINO, J. P. e STUDART, N.; *Quím. Nova*, 2001, 24, 838
- [13] CAR, R. e PARRINELLO, M. Unified approach for molecular dynamics and densityfunctional theory. *Physical Review Letters*, vol. 55, pág. 2471, 1985.
- [14] SLATER, J. C.; *Quantum Theory of Atomic Structure*, 1st ed., McGraw-Hill: New York, 1960, vol. 1
- [15] HERBERT GOLDSTEIN, CHARLES P. POOLE, JOHN L. SAFKO. *Classical mechanics*. Pearson Educ, 2001
- [16] HARTREE, D. R.; *Proc. Cambridge Phill. Soc* 1928, 24, 89
- [17] C. C. J. ROOTHAAN. *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951)
- [18] JORGE KOHANOF. *Eletronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*.
- [19] NELSON H. MORGON & KALINE COUTINHO, KALINE RABELO COUTINHO (Eds). *Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular*.
- [20] Luiz Carlos Gomide Freitas. Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP. Artigo.
- [21] *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 4, 501-508, 2001- ÍNDICES DE REATIVIDADE QUÍMICA A PARTIR DA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE: FORMALISMO E PERSPECTIVAS
Hélio Anderson Duarte
Departamento de Química - ICEX, Universidade Federal de Minas
- [22] MARCO AURÉLIO BOSSELLI. *Dispersão de Fônons em Metais de Transição- Uma Aproximação por Pseudopotencial*. Tese.
- [23] <http://labquimicateorica.wordpress.com/meios/metodos/>

- [24] U. BURKERT, N. L. ALLINGER. Molecular Mechanics, Molecular Mechanics, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982, 64-72
- [25] P. G. PASCUTTI. Introdução à Modelagem e Dinâmica Molecular. In: Pedro G Pascutti. (Org.). Introdução à Modelagem e Dinâmica Molecular v. 1, p. 1-38, 2002
- [26] G. ARFKEN. Mathematical Methods for Physicists, Academic Press, Orlando, FL, 3rd ed., 1985.
- [27] P. M. MORSE, H. FESHBACH. Methods of Theoretical Physics, Part I, McGraw-Hill, New York 1953.
- [28] M. R. HESTENES, E. STIEFEL, J. Res. Nat. Bur. Stand. 49(6) (1952) 409
- [29] R. FLETCHER, Practical Methods of Optimization, Wiley, Chichester, 1980.
- [30] E. KREYSZIG, Advanced Engineering Mathematics, 7th ed., John Wiley, New York, 1993.
- [31] J. C. PHILLIPS and L. KLEINMAN. New method for calculating wave functions in Crystals and Molecules. Physical Review, 116:287, 1959.
- [32] VANIA ELISABETH BARLETTE. Termodinâmica estatística de líquidos com o método de Monte Carlo. I. Metodologia. Instituto de Química-Universidade. Estadual de Campinas-CP.
- [33] NAMBA, A. M. V. B. DA SILVA, C. H. T. P. DA SILVA. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. v.33, p.17-18, 2008.
- [34] SZÁSZ, G. I.; HEINZINGER, K.; RIEDE, W. O. Z. Naturforsch. 1981, 36 a 1067

- [35] SZÁSZ, G. I.; HEINZINGER, K.; RIEDE, W. O. BER. BUNSENGES. Phys Chem.
- [36] J. C. PHILLIPS and L. KLEINMAN. New method for calculating wave functions in Crystals and Molecules. Physical Review, 116:287, 1959.
- [37] MARCO AURÉLIO BOSELLI. Dispersão de Fônons em Metais de Transição- Uma Aproximação por Pseudopotencial.
- [38] TYRRELL, H. J. V. e HARRIS, K. R.; Diffusion in Liquids, Butterworths, London, 1984.
- [39] CUSSLER, E. L.; Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- [40] Difusão e Movimentos Atômicos: Transferência de Massa.
- [41] KATCHALSKY, A e CURRAN, P. F.; Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, MA, 1975.
- [42] LEAIST, D. G. e HAO, L.; J. Phys. Chem. 1993, 97, 1464.
- [43] PADUANO, L., SARTORIO, R., CONSTANTINO, L.; J. Solution Chem. 1995, 24, 1143.
- [44] Lü, H. e LEAIST, D. G.; J. Solution Chem. 1991, 20, 199.
- [45] PRICE, W. E., TRICKETT, K. A. e HARRIS, K. R.; J. Chem. Soc. FARADAY Trans 1. 1989, 85, 3281.
- [46] PADUANO, L., SARTORIO, R., VITAGLIANO, V. e CONSTANTINO, L.; J. Solution Chem. 1990, 19, 31.
- [47] A. J. EASTEAL; Can. J. Chem. 1990, 68, 1611.
- [48] STILBS, P.; Progr. NMR Spectrosc. 1987, 19, 1.

- [49] WATSON LOH, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13081-970 - Campinas – SP. A Técnica de Dispersão de Taylor para Estudos de Difusão em Líquidos e Suas Aplicações.