



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

FLÁVIO ANTÔNIO DOS SANTOS

**ESTUDO TEÓRICO DAS REAÇÕES DO INTERMEDIÁRIO CRIEGEE ÓXIDO DE
FORMALDEÍDO (CH_2OO) COM O DIÓXIDO DE ENXOFRE E COM A ÁGUA
UTILIZANDO A DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**

Anápolis - GO
2014

FLÁVIO ANTÔNIO DOS SANTOS

**ESTUDO TEÓRICO DAS REAÇÕES DO INTERMEDIÁRIO CRIEGEE ÓXIDO DE
FORMALDEÍDO (CH₂OO) COM O DIÓXIDO DE ENXOFRE E COM A ÁGUA
UTILIZANDO A DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Moleculares da Universidade Estadual de
Goiás como requisito para obtenção do
título de Mestre em Ciências Moleculares.
Área: Físico-Química
Orientador: Dr. Solemar Silva Oliveira

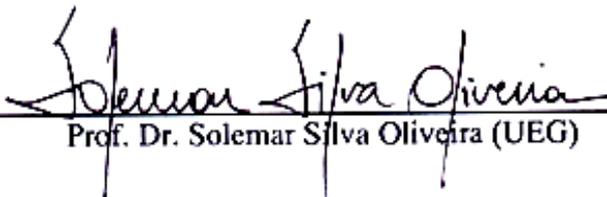
Anápolis - GO
2014

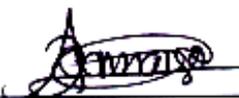
COMPROVAÇÃO DAS REAÇÕES DO INTERMEDIÁRIO CRIEGEE ÓXIDO DE
FORMALDEÍDO (CH₂OO) COM O DIÓXIDO DE ENXOFRE E COM A ÁGUA
UTILIZANDO A DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

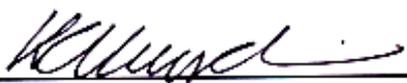
FLÁVIO ANTÔNIO DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao 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 em 08/12/2014 por:


Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira (UEG)


Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)


Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim (UnB)

ANÁPOLIS – GO
DEZEMBRO 2014

*Dedico este trabalho as duas pessoas
com quem tenho o privilégio de conviver:
a minha esposa Elba Ferraz
e ao meu filho Sávio Antônio.*

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Criador e Transmissor da energia dinâmica que está presente em todo o Universo por meio de invisíveis e inexoráveis forças do infinito cosmos. Energia e forças que uns atribuem a casualidade, coincidência, chance probabilística e eu atribuo ao grande projetista e matemático do Universo que é Deus e cujo nome é Jeová. Agradeço a Jeová por me permitir alguns momentos na vida dos quais pude conhecer os professores Solemar Silva Oliveira e Ademir João Camargo para tentar compreender o que pode ser um entendimento que explica a dinâmica das moléculas.

Aos professores do mestrado em Ciências Moleculares da UEG pelos ensinamentos e conselhos, também pela confiança depositada. Aos alunos do mestrado em Ciências Moleculares, pessoas com quem tive um convívio muito agradável, pessoas que tornaram estimulante minha jornada no mestrado e enriqueceram em vários momentos o meu crescimento acadêmico, em especial Anderson Catão, Eduardo Martins Toledo, Lauriane Santin, Jeane Silveira e Christina Miranda. A Ediléia Silva, Assistente Administrativa do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares, pela atenção, espírito de colaboração e profissionalismo nos serviços prestados.

Ao amigo Luciano Alves, por me mostrar que é possível ter grandes amigos no mundo em que vivemos.

A FAPEG pelo apoio financeiro concedido para ajudar na realização deste trabalho.

"No princípio Deus criou os céus e a terra"

Gênesis 1:1

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 - PESQUISAS: A EXISTÊNCIA, A ORIGEM E AS REAÇÕES DO INTERMEDIÁRIO CRIEGEE ÓXIDO DE FORMALDEÍDO.....	4
1.1. <i>Pesquisas sobre a existência e a origem do Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído -CH₂OO.</i>	4
1.2. <i>Pesquisas de reações do Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído - CH₂OO.</i>	10
CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA TEÓRICA: TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.	14
2.1. <i>Introdução: Química Quântica Computacional.</i>	14
2.2. <i>A Aproximação de Born-Oppenheimer</i>	18
2.3. <i>Teoremas de Hohenberg-Kohn.</i>	20
2.4. <i>As Equações de Kohn-Sham.</i>	25
2.5. <i>Aproximação dos Potenciais de Troca e Correlação.</i>	29
2.6. <i>Funcional GGA de Troca e Correlação.</i>	32
2.7. <i>O Funcional GGA de Troca e Correlação elaborado por Perdew, Burke e Ernzerhof.</i>	35
CAPÍTULO 3 - DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO.	37
3.1. <i>Considerações iniciais sobre Dinâmica Molecular.</i>	37
3.2. <i>Dinâmica Molecular Ab Initio de Car-Parrinello.</i>	40
3.3. <i>A Lagrangeana de Car-Parrinello e as Equações de Movimento.</i>	42
3.4. <i>Expansão dos Orbitais Eletrônicos em Ondas Planas.</i>	47
3.5. <i>Pseudopotenciais.</i>	51
3.6. <i>Controle da Adiabaticidade.</i>	56
3.7. <i>Controle da Temperatura: Termostatos de Nosé-Hoover.</i>	59

CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL: O MÉTODO DA DINÂMICA MOLECULAR	65
4.1. <i>Etapas de uma Simulação Computacional em Dinâmica Molecular.</i>	65
4.2. <i>Procedimento Computacional da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) no vácuo.</i>	67
4.3. <i>Procedimento Computacional da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) com o Dióxido de Enxofre (SO₂).</i>	71
4.4. <i>Procedimento Computacional da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) com a água.</i>	72
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1. <i>Resultados da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) no vácuo.</i>	74
5.2. <i>Resultados da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) com o dióxido de enxofre (SO₂).</i>	86
5.3. <i>Resultados da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) com a água.</i>	117
CONCLUSÃO	142
REFERÊNCIAS	144
APÊNDICE A - UNIDADES ATÔMICAS.	152

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** - Representação esquemática da adição do ozônio na ligação dupla do alceno e a subsequente formação do ozonídeo primário e do IC.5
- Figura 1.2** - Gráfico mostrando o espectro de massa em 10,5 eV, adquirido durante a fotólise de CH_2I_2 na presença de O_2 na resolução por tempo de voo. A formação de CH_2OO é observada para $m/z = 46$, e CH_2I ($m/z = 141$).....7
- Figura 1.3** - Espectro de fotoionização da massa = 46, produto do CH_2I mais reação com O_2 , integrado em cima dos primeiros 2ms após a fotólise. Os espectros de fotoionização calculados do CH_2OO , dioxirano e o espectro de fotoionização experimental do ácido fórmico, bem como as estruturas químicas esquemáticas.....8
- Figura 3.1** - Gráfico com representação esquemática mostrando a função de onda de todos os elétrons no potencial coulombiano em comparação com a pseudofunção e o pseudopotencial.....53
- Figura 4.1** - Representação molecular do Intermediário Criegee óxido de formaldeído (CH_2OO).....68
- Figura 4.2** - Gráfico mostrando a energia potencial para a molécula óxido de formaldeído (CH_2OO) em função da energia cinética de corte para o número de ondas planas a serem utilizadas com pseudopotenciais ultrasoft.69
- Figura 4.3** - Representação do sistema formado por uma caixa cúbica contendo 4 moléculas do IC óxido de formaldeído (CH_2OO) e 6 moléculas de dióxido de enxofre (SO_2).....72
- Figura 4.4** - Representação do sistema formado por uma caixa cúbica contendo uma moléculas do IC óxido de formaldeído (CH_2OO) e 14 moléculas de água.73
- Figura 5.1** - Gráfico mostrando a separação das energias cinéticas iônica e eletrônica durante 70,6 ps da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por uma molécula do IC óxido de formaldeído (CH_2OO) em uma caixa cúbica.75
- Figura 5.2** - Gráfico mostrando a curva de temperatura para uma molécula de CH_2OO no vácuo76
- Figura 5.3** - Gráfico mostrando a energia total conservada na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema com uma molécula de CH_2OO no vácuo.....77
- Figura 5.4** - Representação molecular com a numeração atômica do IC óxido de formaldeído (CH_2OO) gerada pelo software VMD.77

- Figura 5.5** - Gráfico mostrando as distâncias interatômicas do CH_2OO no vácuo em função do tempo de simulação durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.79
- Figura 5.6** - Gráficos: mostrando os valores dos ângulos interatômicos do CH_2OO para a ligação atômica $\text{C}_{(1)}\text{-O}_{(2)}\text{-O}_{(3)}$ no vácuo durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello; mostrando o número de ocorrências para os valores dos ângulos assumidos pelas ligações $\text{C}_{(1)}\text{-O}_{(2)}\text{-O}_{(3)}$ durante a simulação.81
- Figura 5.7** - Gráficos: mostrando os valores dos ângulos interatômicos do CH_2OO para a ligação $\text{H}_{(4)}\text{-C}_{(1)}\text{-H}_{(5)}$ no vácuo durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello; mostrando o número de ocorrências dos ângulos assumidos nas ligações $\text{H}_{(4)}\text{-C}_{(1)}\text{-H}_{(5)}$ durante a simulação.....81
- Figura 5.8** - Gráficos: mostrando os valores dos ângulos interatômicos do CH_2OO para a ligação $\text{H}_{(4)}\text{-C}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$ no vácuo durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello; o número de ocorrências dos ângulos para as ligações $\text{H}_{(4)}\text{-C}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$82
- Figura 5.9** - Gráficos: mostrando os valores dos ângulos interatômicos do CH_2OO para a ligação $\text{H}_{(5)}\text{-C}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$ no vácuo durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello; o número de ocorrências dos ângulos para as ligações $\text{H}_{(5)}\text{-C}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$ durante a simulação.....83
- Figura 5.10** - Otimização geométrica do CH_2OO feita com cálculos utilizando o funcional de densidade B3LYP e com a base de funções aug-ccpVTZ.84
- Figura 5.11** - Configurações para a molécula de CH_2OO conforme trabalho publicado por VEREECKEN, HARDER e NOVELLI em 2014.84
- Figura 5.12** - Gráfico mostrando a separação das energias cinéticas iônica e eletrônica durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por 4 moléculas de CH_2OO e 6 moléculas de SO_2 em uma caixa cúbica87
- Figura 5.13** - Gráfico com as temperaturas da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por 4 moléculas de CH_2OO e seis moléculas de SO_2 em uma caixa cúbica.....87
- Figura 5.14** - Gráfico com a energia total conservada em -408,8 Hartree na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por 4 moléculas de CH_2OO e 6 moléculas de SO_2 em uma caixa cúbica.88
- Figura 5.15** - Identificação dos átomos com suas respectivas numerações do sistema formado por uma caixa cúbica contendo 4 moléculas do IC óxido de formaldeído (CH_2OO) e seis moléculas de dióxido de enxofre (SO_2). 89

- Figura 5.16** - Distâncias interatômicas em função do tempo da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre os átomos $C_{(28)}$ e $O_{(10)}$ em comparação com as distâncias entre os átomos $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ durante a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 1) com a molécula de SO_2 (molécula 2).93
- Figura 5.17** - Curvas das distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello comparando a aproximação entre os átomos $C_{(28)}$ com o $O_{(10)}$ com a aproximação entre os átomos $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ durante a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 1) com a molécula de SO_2 (molécula 2).94
- Figura 5.18** - Imagens criadas pelo VMD que representam a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 1) com a molécula de SO_2 (molécula 2), destacando-se o instante da simulação e as distâncias interatômicas entre o $C_{(28)}$ com o $O_{(10)}$ como também entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$95
- Figura 5.19** - Gráfico mostrando as distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello: curva representando a distância entre o átomo $S_{(2)}$ de enxofre e o átomo $O_{(10)}$ de oxigênio, ambos da molécula de SO_2 (molécula 2); curva representando a distância entre o átomo $C_{(28)}$ de carbono da molécula do CH_2OO (molécula 1) e o átomo $O_{(10)}$96
- Figura 5.20** - Gráficos mostrando: o número de ocorrências dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$; distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo $S_{(2)}$ e o átomo de oxigênio $O_{(10)}$, ambos da molécula de SO_2 (molécula 2).....97
- Figura 5.21** - Gráficos com: o número de ocorrência percentual dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela ligação $O_{(10)}-C_{(28)}$; distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de oxigênio $O_{(2)}$ do SO_2 (molécula 2) e o átomo $C_{(28)}$ de carbono da molécula do CH_2OO (molécula 1).99
- Figura 5.22** - Gráfico representando: as distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de enxofre $S_{(2)}$ do SO_2 (molécula 2) e o átomo $O_{(22)}$ de carbono da molécula do CH_2OO (molécula 1); número de ocorrência percentual dos valores das distâncias interatômicas.100
- Figura 5.23** - Gráfico com as distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello: entre a ligação dos átomos $S_{(2)}$ e $O_{(10)}$ da molécula de SO_2 (molécula 2), entre o átomo de carbono $C_{(28)}$ da molécula do CH_2OO (molécula 1) e o átomo $O_{(10)}$. Quadros de imagens para a visualização da interação entre as moléculas 1 e 2.....103
- Figura 5.24** - Em 2,14 ps da simulação a imagem gerada pelo software VMD mostrando as interações interatômicas e intermoleculares: utilizando a distância do corte de ligação para gerar a visualização com o valor de 1,6 Å, tem-se na imagem com destaque o átomo de oxigênio $O_{(10)}$ desligado do SO_2 (molécula 2) e ligado no átomo de carbono $C_{(28)}$ do CH_2OO (molécula 1).....105

- Figura 5.25** - Em 2,14 ps da simulação a imagem gerada pelo software VMD mostrando as interações interatômicas e intermoleculares pelo modo de de gerar as imagens do VMD que utiliza a distância do corte de ligação em 1,7 Å. Tem-se na imagem com destaque o átomo de oxigênio $O_{(10)}$ do SO_2 (molécula 2) ligado no átomo de carbono $C_{(28)}$ do CH_2OO (molécula 1).....106
- Figura 5.26** - Em 2,14 ps da simulação a imagem gerada pelo software VMD mostrando as interações interatômicas e intermoleculares pelo modo de visualização que utiliza a distância do corte de ligação com o valor de 1,8 Å. Tem-se na imagem com destaque o átomo de oxigênio $O_{(10)}$ do SO_2 (molécula 2) ligado no átomo de carbono $C_{(28)}$ do CH_2OO (molécula 1). Também o átomo $S_{(2)}$ do SO_2 (molécula 2) ligado no átomo $O_{(22)}$ da molécula do CH_2OO (molécula 1), assim o átomo $S_{(2)}$ está ligado a 3 átomos de oxigênio no tempo de 2,14 ps com raio de corte para visualização de 1,8 Å.....107
- Figura 5.27** - Curvas das distâncias interatômicas em função do tempo na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre os átomos $C_{(27)}$ e $O_{(11)}$ em comparação com as distâncias entre os átomos $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$ durante a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 3) com a molécula de SO_2 (molécula 4).....108
- Figura 5.28** - Curvas das distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello comparando a aproximação entre os átomos $C_{(27)}$ e o $O_{(11)}$ com a aproximação entre os átomos $S_{(2)}$ e o $O_{(22)}$ durante a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 3) com a molécula de SO_2 (molécula 4).....109
- Figura 5.29** - Imagens criadas pelo VMD que representam a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 3) com a molécula de SO_2 (molécula 4), destacando-se o instante da simulação e as distância interatômicas entre o $C_{(27)}$ com o $O_{(11)}$ como também entre o $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$110
- Figura 5.30** - O gráfico mostra as distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello: entre o átomo $S_{(3)}$ de enxofre e o átomo $O_{(11)}$ de oxigênio, ambos da molécula de SO_2 (molécula 2), entre o átomo $C_{(27)}$ de carbono da molécula do CH_2OO (molécula 1) e o átomo $O_{(11)}$111
- Figura 5.31** - Gráficos mostrando: o número de ocorrência percentual dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela ligação $S_{(3)}-O_{(11)}$; distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de enxofre $S_{(3)}$ e o átomo de oxigênio $O_{(11)}$, ambos da molécula de SO_2 (molécula 4).....113
- Figura 5.32** - Gráficos mostrando: número de ocorrência percentual dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela ligação $O_{(11)}-C_{(27)}$; distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de oxigênio $O_{(11)}$ do SO_2 (molécula 2) e o átomo $C_{(27)}$ de carbono da molécula do CH_2OO (molécula 1).....114

- Figura 5.33** - Gráficos mostrando: as distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de enxofre $S_{(3)}$ do SO_2 (molécula 4) e o átomo $O_{(20)}$ de oxigênio da molécula do CH_2OO (molécula 3); número de ocorrência percentual dos valores das distâncias interatômicas.....116
- Figura 5.34** - Separação das energias cinéticas iônica e eletrônica durante 12,0 ps da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por uma molécula de CH_2OO e 14 moléculas de H_2O118
- Figura 5.35** - Temperatura na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por uma molécula de CH_2OO e 14 moléculas de H_2O119
- Figura 5.36** - Energia total conservada na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por 4 moléculas de CH_2OO e seis moléculas de SO_2120
- Figura 5.37** - Imagens geradas pelo software VMD para a visualização da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de um sistema com uma molécula do óxido de formaldeído (CH_2OO) e 14 moléculas de H_2O . No sistema a molécula de CH_2OO interagiu com a água resultando em uma estrutura molecular conhecida como hidroperóxido metil hidroxilado.....121
- Figura 5.38** - Esquema com as etapas de reação juntamente com a numeração atômica adotada para a identificação dos átomos durante a simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello do sistema com CH_2OO e H_2O122
- Figura 5.39** - Imagens construídas no software VMD para a visualização da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello mostrando a molécula de CH_2OO que reage com duas moléculas de H_2O124
- Figura 5.40** - Imagens geradas no software VMD para a visualização da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, conforme a numeração atômica adotada mostra a molécula de CH_2OO e sua interação por meio de aproximações e afastamentos interatômicos com duas moléculas de H_2O128
- Figura 5.41** - Visualização da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello gerada pelo software VMD mostrando o produto da reação da molécula de CH_2OO com duas moléculas de H_2O . Como produto obteve-se a estrutura molecular $HOCH_2OOH$ e a molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$129
- Figura 5.42** - Distância interatômica da ligação $C_{(1)}-O_{(2)}$ da molécula de óxido de formaldeído em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.....130
- Figura 5.43** - Distância interatômica, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, do átomo de oxigênio $O_{(13)}$ da molécula de água $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$ ao átomo de carbono $C_{(1)}$ do óxido de formaldeído.....131

- Figura 5.44** - Distância interatômica da ligação $C_{(1)}-O_{(2)}$ da molécula de óxido de formaldeído, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, em comparação com a distância interatômica entre o átomo de oxigênio $O_{(13)}$ da molécula de água $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$ e o átomo de carbono $C_{(1)}$ do óxido de formaldeído.....132
- Figura 5.45** - Distância interatômica durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de oxigênio $O_{(13)}$ da molécula de água $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$ e o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$133
- Figura 5.46** - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, da aproximação do átomo de oxigênio $O_{(13)}$ ao átomo de carbono $C_{(1)}$ do CH_2OO , juntamente com os valores das distâncias interatômicas do afastamento entre o átomo de oxigênio $O_{(13)}$ e o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ da molécula de água $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$134
- Figura 5.47** - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, da aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(7)}$ formando-se a molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$135
- Figura 5.48** - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(7)}$ com os valores das distâncias interatômicas entre o átomo $H_{(39)}$ e o $O_{(13)}$ na quebra da ligação $O_{(13)}-H_{(39)}$136
- Figura 5.49** - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na aproximação entre o átomo de oxigênio $O_{(3)}$ do óxido de formaldeído e o átomo de hidrogênio $H_{(27)}$ da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$137
- Figura 5.50** - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(27)}$ da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(3)}$ do CH_2OO . Também os valores das distâncias interatômicas no afastamento entre o átomo $H_{(27)}$ e o $O_{(7)}$ na quebra da ligação $O_{(7)}-H_{(27)}$ da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$138
- Figura 5.51** - Distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(7)}$ e também da ligação $H_{(26)}-O_{(7)}$139
- Figura 5.52** - Número de ocorrências percentuais para os valores dos ângulos nas ligações interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$140
- Figura 5.53** - Gráfico com os valores das distâncias entre os átomos de Hidrogênio $H_{(26)}$ e $H_{(39)}$ da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$ que se forma durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.....141

LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1** - *Valores médios das distâncias interatômicas do CH₂OO no vácuo pela Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.*78
- Tabela 5.2** - *Valores médios dos ângulos interatômicos do CH₂OO no vácuo pela Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.*80
- Tabela 5.3** - *Valores médios dos ângulos diedrais do CH₂OO no vácuo pela Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.*83
- Tabela 5.4** - *Valores médios das distâncias interatômicas durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de 4 moléculas de CH₂OO com 6 moléculas de SO₂.*90
- Tabela 5.5** - *Valores médios dos ângulos interatômicos durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de 4 moléculas de CH₂OO com 6 moléculas de SO₂.*91
- Tabela 5.6** - *Valores médios dos ângulos diedrais durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de 4 moléculas de CH₂OO com 6 moléculas de SO₂.*.....92
- Tabela 5.7** - *Valores médios das distâncias interatômicas durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de uma molécula de CH₂OO com 14 moléculas de H₂O.*.....125
- Tabela 5.8** - *Valores médios dos ângulos interatômicos durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de uma molécula de CH₂OO com 14 moléculas de H₂O.*.....127

LISTA DE ABREVIATURAS

ABO - *Aproximação de Born-Oppenheimer*

COVs - *Compostos Orgânicos Voláteis*

CP - *Car-Parrinello*

DFT - *Density Functional Theory*

DM - *Dinâmica Molecular*

DMCP - *Dinâmica Molecular de Car-Parrinello*

GGA - *Generalized Gradient Approximation*

IC - *Intermediário Criegee*

IsC - *Intermediários Criegee*

LDA - *Local Density Approximation*

PBE - *Perdew, Burke e Ernzerhof*

PW - *Plane Wave*

QE - *Quantum Espresso*

SMEAR II - *Estação de Medição das Relações do Ecossistema e Atmosfera*

STO - *Slater Type Orbital*

USPP - *Ultra-Soft Pseudopotential*

VMD - *Visual Molecular Dynamic*

RESUMO

O químico alemão Rudolf Criegee (1902-1975) postulou em 1950 a formação de moléculas intermediárias na reação de ozonólise e atualmente existe o interesse em pesquisas sobre o intermediário Criegee óxido de formaldeído CH_2OO , pois cada vez mais pesquisas teóricas e experimentais procuram evidenciar que a molécula de CH_2OO tem influência na qualidade do ar e do clima. Estudos experimentais de sistemas reacionais para a detecção direta dos reagentes do CH_2OO tem sido um desafio em várias pesquisas atuais. Esta pesquisa teórica utilizou cálculos avançados em simulação computacional para contribuir com os estudos sobre o CH_2OO e conseqüentemente colaborar com o desenvolvimento de modelos químicos para sistemas complexos como o da química atmosférica. Para a obtenção dos resultados desta pesquisa no estudo teórico da molécula de CH_2OO foi realizada uma simulação computacional pelo método da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Nesta pesquisa realizou-se a simulação computacional da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para os estudos da molécula de CH_2OO com os sistemas: no vácuo; com dióxido de enxofre; também com a água. A simulação computacional foi feita com a utilização do pacote de investigação em estrutura eletrônica do software *Quantum Espresso*, este pacote é fundamentado na *Teoria do Funcional da Densidade* e utiliza condições de contorno periódicas, pseudopotenciais e bases de ondas planas. Os resultados obtidos na simulação computacional da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello constataram a reação entre a molécula do óxido de formaldeído CH_2OO com a molécula de dióxido de enxofre SO_2 e também a reação com a água, permitindo então contribuir com os avanços nos estudos da química da atmosfera.

Palavras chave: Dinâmica Molecular de Car-Parrinello; Intermediário Criegee; Química da Atmosfera.

ABSTRACT

The German chemist Rudolf Criegee (1902-1975) postulated in 1950 the formation of molecules intermediate in the reaction of ozonolysis and there is currently interest in research on the Criegee intermediate formaldehyde oxide CH_2OO , for theoretical and experimental studies seeking evidence that the molecule CH_2OO has influence on air quality and climate. Experiments in reactive systems for the direct detection of reagents CH_2OO has been a challenge in various current research. In this study advanced theoretical calculations were performed using the computer simulation, in order to contribute to the study of CH_2OO molecule and thus contribute to the development of models of complex chemical systems such as atmospheric chemistry. To obtain the results of this research in the theoretical study of molecule the CH_2OO a computer simulation was performed by the Molecular Dynamics method of Car-Parrinello. In this research was performed one computer simulation of molecular dynamics Car-Parrinello for studies of the molecule CH_2OO with the systems: in vacuum; with sulfur dioxide; also with water. The computational simulation was performed using the research package in electronic structure of *Quantum Espresso* software, this package is based on the *Density Functional Theory* and uses periodic boundary conditions, pseudopotentials and plane wave basis. The results obtained in the computer simulation of Molecular Dynamics Car-Parrinello proved the reaction between the molecule of formaldehyde oxide CH_2OO with the molecule of sulfur dioxide SO_2 and also the reaction with water, thereby contributing to advances in studies of atmospheric chemistry.

Keywords: Molecular dynamics Car-Parrinello; Criegee intermediate; Atmospheric Chemistry.

INTRODUÇÃO

A formação das moléculas consideradas como intermediários Criegee foi postulada, em 1950, pela primeira vez pelo químico alemão Rudolf Criegee (1902-1975), sendo que atualmente existe o interesse em pesquisas sobre estas moléculas. Rudolf Criegee propôs um mecanismo de reação para a ozonólise em 1953 com as moléculas que posteriormente passariam a ser conhecidas como "Intermediários Criegee" (IC). Como Rudolf Criegee não conseguiu publicar a tempo suas pesquisas sobre reações cíclicas e mecanismos de rearranjo cíclico, os pesquisadores R.B.Woodward e R.Hoffmann (regras de Woodward-Hoffmann) foram vencedores do Prêmio Nobel chegando às mesmas conclusões de Rudolf Criegee¹.

Atualmente existe o interesse nas pesquisas que buscam resultados nos estudos das reações do intermediário Criegee (IC) óxido de formaldeído, ou seja, da molécula CH₂OO. Acredita-se que as pesquisas sobre o CH₂OO podem ser significativas na compreensão da capacidade oxidante da atmosfera e ter implicações nos estudos sobre a poluição e a mudança climática da Terra [01,02,03]. Dentre os estudos já realizados sobre o óxido de formaldeído, apenas recentemente no ano de 2012, WELZ juntamente com TAATJES e outros pesquisadores relataram uma pesquisa² que pela primeira vez afirma executar um método de detecção confiável em um sistema reacional que comprova a existência da molécula de CH₂OO em fase gasosa. Alguns estudos em pesquisas de sistemas reacionais têm apenas especulado conseguir resultados de coeficientes de taxa de reação do CH₂OO, pois nestas pesquisas sempre são relatadas as dificuldades em obter um método de detecção confiável para constatar os reagentes do CH₂OO.

No capítulo 1 deste trabalho são citadas algumas pesquisas realizadas sobre o IC óxido de formaldeído, estas pesquisas destacam a dificuldade em obter resultados precisos sobre os mecanismos químicos, os caminhos e os produtos das reações do CH₂OO. A exemplo das dificuldades encontradas nos estudos sobre o CH₂OO, cálculos teóricos avançados são cada vez mais importantes no desenvolvimento de modelos químicos para sistemas complexos como a química atmosférica. Para avançar nas pesquisas sobre a molécula CH₂OO o objetivo

¹ Estas informações constam na referência [60] deste trabalho.

² Os resultados da pesquisa de Welz et al. (2012), sobre a detecção da molécula do óxido de formaldeído em um meio reacional, constam na referência [15] deste trabalho.

deste trabalho foi obter resultados teóricos com o uso da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP). Em específico objetivou-se utilizar a química computacional executando a DMCP para obter resultados que constatarem e comprovem a reação do CH_2OO com o dióxido de enxofre e também com a água.

Para a simulação da DMCP em um sistema tem-se a separação adiabática da mecânica quântica, por escala de tempo, entre o rápido movimento eletrônico e a lenta movimentação nuclear. A energia eletrônica é calculada a partir de uma função de onda que depende das funções das posições nucleares do sistema. As propriedades de uma molécula no sistema podem ser calculadas pela mecânica quântica a partir das interações entre os seus elétrons e núcleos. Este trabalho considera o fato de o movimento dos elétrons serem mais rápidos e independentes do que o movimento nuclear, assim já que os elétrons movimentam em torno do núcleo é possível descrever a energia eletrônica separadamente da energia nuclear.

Neste trabalho a simulação computacional da DMCP para o estudo da molécula de óxido de formaldeído no vácuo, também em um sistema com o dióxido de enxofre e em um sistema com a água foi feita com a utilização do pacote de investigação em estrutura eletrônica que são do software *Quantum Espresso* (QE). Este pacote é baseado na *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT) e utiliza condições de contorno periódicas, pseudopotenciais e bases de ondas planas.

Com o uso da química computacional utilizando a DMCP e fazendo-se o monitoramento de distâncias interatômicas intermoleculares em um meio reacional com a molécula de CH_2OO , este trabalho obteve resultados teóricos que constataram a reação entre a molécula de CH_2OO com o dióxido de enxofre SO_2 , bem como a comprovação da reação do CH_2OO com a água. Com a utilização de técnicas de visualização gráfica foi possível obter uma representação tridimensional molecular resultante da reação entre o CH_2OO com o SO_2 e também com a água.

O capítulo 2 faz uma abordagem sobre a metodologia teórica que fundamenta este trabalho, neste caso foi utilizada a DFT (do Inglês *Density Functional Theory*) no esquema de Kohn-Sham. A DFT se fundamenta no princípio de que a energia total de um sistema eletrônico é determinada pela distribuição da densidade eletrônica. No estudo da estrutura eletrônica da matéria (átomos, moléculas e sólidos) os cálculos estão relacionados com o conceito de orbitais dos elétrons independentes, neste conceito pressupõe-se que os elétrons se movem independentemente uns dos outros no campo do(s) núcleo(s), considerado(s) fixo(s),

podendo também se moverem num campo médio devido as interações entre outros elétrons. Então a estrutura eletrônica fica descrita em termos de um conjunto de orbitais.

Na resolução da estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos, dentro do formalismo da DFT, a expansão dos orbitais ou auto-estados de Kohn-Sham é feita em um conjunto de funções de base. Neste trabalho com o método da DMCP, são usadas as funções de base do tipo ondas planas (PW - *Plane Waves*), sendo estas funções de formulação matemática simples, ortonormais e independentes das posições nucleares. As equações de Kohn-Sham, resolvidas com a abordagem de Car-Parrinello, transformam os problemas de obtenção da estrutura eletrônica e da geometria de equilíbrio em um único problema que pode ser tratado com as equações de movimento de Newton. A abordagem sobre o formalismo matemático da DMCP é feita no capítulo 3 deste trabalho.

No capítulo 4 são descritas quais são as etapas de uma simulação computacional em Dinâmica Molecular. Também apresenta o procedimento computacional feito para a DMCP do intermediário Criegee óxido de formaldeído no vácuo e nos sistemas com moléculas de dióxido de enxofre e com água.

Os resultados da DMCP para o intermediário Criegee óxido de formaldeído no vácuo e nos sistemas com moléculas de dióxido de enxofre e com água são apresentados no capítulo 5, indicando fortes argumentos que sustentam a afirmação de que o óxido de formaldeído reage com o dióxido de enxofre e também com a água, contribuindo deste modo com os avanços nos estudos da química da atmosfera.

CAPÍTULO 1

PESQUISAS: A EXISTÊNCIA, A ORIGEM E AS REAÇÕES DO INTERMEDIÁRIO CRIEGEE ÓXIDO DE FORMALDEÍDO CH_2OO .

1.1. Pesquisas sobre a existência e a origem do Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído - CH_2OO

A ozonólise é considerada como um grande mecanismo da remoção troposférica de hidrocarbonetos insaturados e pesquisas indicam que este mecanismo pode acontecer com a participação de IsC, que são óxidos carbonílicos e considerados fundamentais em modelos de oxidação troposférica.

Os IsC do óxido de carbonila com a fórmula geral CR_2OO são produzidos principalmente na atmosfera após a ozonólise de compostos orgânicos voláteis (COVs) insaturados e são espécies-chave na oxidação troposférica de compostos biogênicos e antropogênicos [01,02]. O mecanismo de formação dos IsC pode começar a partir da ozonólise de alcenos com uma adição de oxigênio vinculado à dupla ligação do alceno, formando um ozonídeo primário instável conforme mostra a Figura 1.1. A energia em excesso do ozonídeo primário favorece sua decomposição instantânea em um IC, no entanto a molécula ainda fica com bastante energia, sendo que para liberá-la poderá sofrer reações subsequentes, tais como a decomposição unimolecular e isomerização, ou ainda, perder o excesso de energia estabilizando através de colisões com as moléculas do meio reacional [03]. Então a partir da ozonólise de alcenos pode-se ter um óxido carbonílico, conhecido como um IC, mas pode-se ter também como produto um aldeído e uma cetona [04,05].

Alcenos são COVs importantes na troposfera da Terra. Os alcenos (alquenos ou olefinas) são um grupo funcional orgânico que possuem pelo menos uma ligação dupla entre carbonos (portanto insaturada) e a fórmula geral dos alcenos é C_nH_{2n} . Os alcenos também podem ser oxidados na atmosfera por meio de processos radiculares iniciados por OH e NO_3 [06,07].

Em 1949, Rudolf Criegee (1902-1975) postulou um mecanismo de reação entre o ozônio e olefinas gerando um intermediário chamado 1,2,3-trioxolano (ozonídeo primário) com posterior formação de um aldeído ou cetona e óxido de formaldeído como produto. Este mecanismo foi rapidamente aprovado pelos químicos e as moléculas com a estrutura COO formadas a partir de ozonídeos primários foram nomeadas como "óxidos carbonílicos Criegee" [04,05]. A Figura 1.1 mostra os passos iniciais da ozonólise que conduz a formação de IsC conforme foram postulados primeiro por Rudolf Criegee. Percebe-se uma adição eletrofílica (se perde uma ligação pi para permitir a formação de duas novas ligações sigma) da molécula do ozônio à dupla ligação, seguida da decomposição do intermediário 1,2,3-trioxolano em um composto birradicalar e uma cetona.

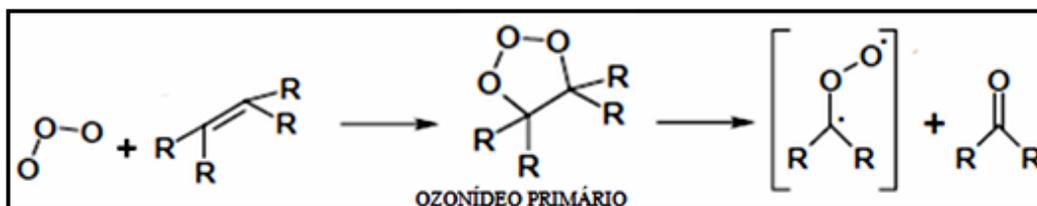


Figura 1.1 - A adição de ozônio na dupla ligação do alceno produzindo o 1,2,3-trioxolano (ozonídeo primário) [08,10,04]. O 1,2,3-trioxolano reorganiza-se em um óxido de carbonila e uma carbonila (aldeído ou cetona, dependendo dos substituintes) [10,04,12,13].

Na Figura 1.1 o intermediário 1,2,3-trioxolano é termicamente instável e rapidamente reorganiza-se em um óxido de carbonila vibracionalmente excitado, chamado Intermediário Criegee instável, e também em uma carbonila (aldeído ou cetona, dependendo dos substituintes) [10,04,12,13].

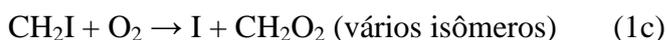
Mediante os postulados de Rudolf Criegee sobre o processo de ozonólise na formação de IsC, atualmente pesquisas tem previsto que tanto os IsC e os dioxiranos (peróxidos cíclicos oxidantes altamente reativos de três membros) estão envolvidos em uma série de reações de foto-oxidação e processos enzimáticos [09,11]. Em 2008 TAATJES e outros pesquisadores relataram ter conseguido a observação direta em fase gasosa do menor IC, o óxido de formaldeído CH_2OO , por espectrometria de massa de sua fotoionização com radiação síncrotron. Nesta observação o espectro de fotoionização do óxido de formaldeído foi medido com o átomo de cloro iniciada a oxidação do dimetil-sulfóxido [14].

Em 2012, WELZ e cientistas colaboradores [15] afirmaram em uma publicação científica que, até recentemente, os IsC não puderam ser observados diretamente na fase

gasosa, pois até então os resultados para os coeficientes de taxa de reação e tempo de vida do CH₂OO foram estimados com base em medições indiretas na investigação das mudanças nos produtos específicos da ozonólise de alcenos após a adição de diferentes reagentes ou eliminadores de IsC [16,17]. Apesar de existirem décadas de estudos teóricos e evidências experimentais indiretas reforçar a importância dos IsC na troposfera, alguns cientistas constataram que os efeitos quantitativos de sua química permaneceram incertos [18]. Os pesquisadores sobre os IsC se defrontam com a dificuldade da interpretação dos resultados experimentais, que requer a modelagem de toda a complexidade da ozonólise, em que a produção, estabilização, e remoção de IsC são todos imperfeitamente compreendidos.

Por um lado constata-se por pesquisadores que a obtenção dos resultados das pesquisas da química de IsC estão emergindo lentamente, juntamente com o problema das estimativas incertas dos coeficientes de taxa das reações dos IsC com espécies atmosféricas chave variar de forma muito discrepante entre as pesquisas [19,20]. Por outro lado, em estudos mais recentes como os de WELZ juntamente com TAATJES e outros pesquisadores relata-se que a primeira detecção direta por espectrometria de massa da fotoionização direta do óxido de formaldeído (CH₂OO) como um produto da reação de CH₂I com O₂, em uma mistura de gás, foi registrada em pesquisas publicadas no ano de 2012, afirmando que pela primeira vez uma reação permitiu determinações laboratoriais diretas de cinética do CH₂OO [15].

Então de acordo com a validade das pesquisas de WELZ e TAATJES, um caminho para se obter o CH₂OO estabilizado é demonstrado pela reação entre o CH₂I com O₂. O radical iodometilo, CH₂I, é um importante intermediário na quebra de iodetos orgânicos, e apresenta forte tendência de reagir com O₂ [21]. A reação do CH₂I com o O₂ tem vários canais de produtos possíveis:



Na pesquisa publicada por ESKOLA e colaboradores em 2006 [22], relata-se a utilização de um laser para iniciação fotolítica e detecção da fotoionização por espectrometria

de massa para estudar a reação do CH_2I com O_2 , deixando-se registrado que o átomo de iodo (resultado do canal 1c) é o principal produto da reação direta com baixas pressões. Dando continuidade a esta pesquisa, WELZ e colaboradores descobriram que o isomero co-produto é o CH_2OO e que pode ser formado em quantidades suficientes para validar estudos de cinética química [15].

Nos experimentos realizados por WELZ e colaboradores, o CH_2I foi produzido por meio da fotólise do diiodometano, CH_2I_2 , utilizando energia no comprimento de onda de 248 nm, temperatura de 298 K e pressão de 4 Torr, com oxigênio em excesso. A mistura resultante da reação foi investigada utilizando espectrometria de massa ajustável em um síncrotron de fotoionização e o espectro de massa por tempo de voo a partir da mistura de CH_2I_2 e O_2 , conforme resultados na Figura 1.2.

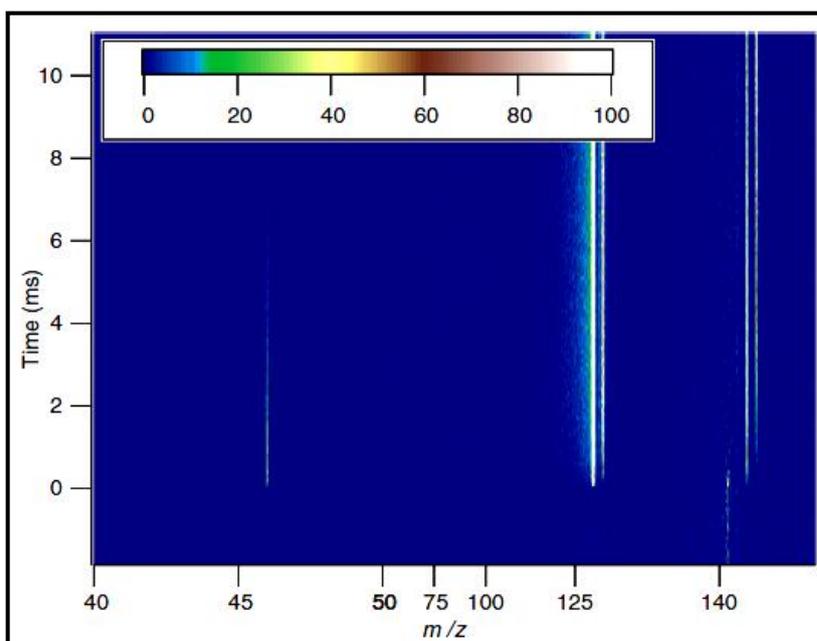


Figura 1.2 - Espectro de massa em 10,5 eV, adquirido durante a fotólise de CH_2I_2 na presença de O_2 na resolução por tempo (tempo de voo). Note que a escala do eixo massa/carga ou m/z vai mudando. Os níveis de sinal antes do disparo de laser na fotólise foram subtraídos, e apenas os sinais positivos são mostrados. A formação de CH_2OO é observada para $m/z = 46$, e CH_2I ($m/z = 141$) aparece acima de um fundo de ionização dissociativa de CH_2I_2 . Outros produtos primários e secundários (I, IO, HI, e HOI) também são evidentes. Fonte: [15].

Pode-se observar na Figura 1.2 que a taxa de formação de espécies $m/z = 46$ está correlacionada com a taxa de desaparecimento de CH_2I ($m/z = 141$), que estabelece que CH_2OO é um produto direto a partir da reação de CH_2I com O_2 .

O dioxirano e o ácido fórmico têm energias de ionização muito elevadas, 10,82 eV e 11,33 eV respectivamente [23,24], portanto a massa e o espectro de fotoionização confere uma atribuição inequívoca do produto na forma de óxido de formaldeído CH_2OO [15]. A Figura 1.3 mostra os espectros de fotoionização calculados para o CH_2OO , dioxirano e o espectro de fotoionização experimental do ácido fórmico:

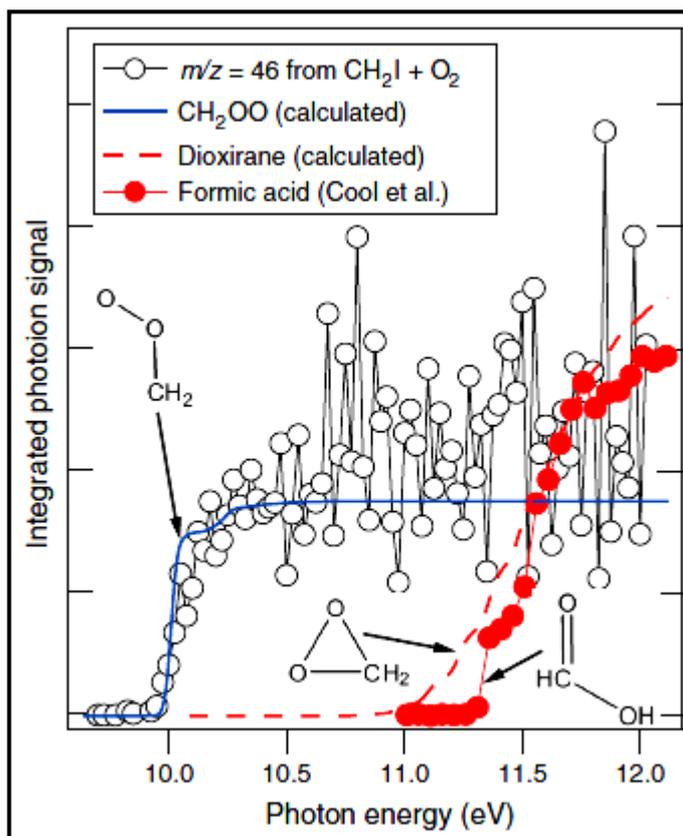


Figura 1.3 - Espectro de fotoionização da massa = 46, produto do CH_2I mais reação com O_2 , integrado em cima dos primeiros 2ms após a fotólise. Os espectros de fotoionização calculados do CH_2OO , dioxirano [14] e o espectro de fotoionização experimental de ácido fórmico [24], bem como estruturas químicas esquemáticas são apresentados para referência. Fonte: [15].

Na reação do CH_2I com o O_2 existem pesquisas [25,26] que indicam que (1b) é o canal menos provável de acontecer. Assim a formação do formaldeído (CH_2O) está relacionada com o canal (1c) formando CH_2O partindo do desaparecimento de CH_2OO , o que implica que a maior parte do formaldeído pode ser produzido através de reações (pelo canal 1c) com o IC, em vez de ser a partir da reação direta (pelo canal 1b) do CH_2I com O_2 . Relatos de medições de espectros de ultravioleta do produto de CH_2I e O_2 e a determinação do espectro óptico do

CH₂OO em fase gasosa já foram realizados, mostrando que essas reações são possíveis de acontecer [25,27].

Algumas pesquisas realizadas por KLEMPERER e VAIDA [28,29] em 2006, também por ALOISIO e FRANCISCO em 2000 relatam que a previsão dos coeficientes de taxa de reação de IsC em condições troposféricas são dependentes da pressão e da temperatura, sendo que as reações são geralmente afetadas pela presença de água e com a participação de complexos fracamente ligados.

Técnicas mais acessíveis e de baixo custo são necessárias para pesquisar o CH₂OO em fase gasosa. Recentemente existem pesquisas espectroscópicas no infravermelho, que foram feitas pelo pesquisador SU e colaboradores em 2013 [30], que tem facilitado os estudos referentes a capacidade de produção de CH₂OO a partir da fotólise de CH₂I₂ na presença de O₂. Estas pesquisas tem complementado trabalhos feitos anteriormente com o espectro eletrônico ultravioleta [31,32]. Estes estudos mais recentes usam novos métodos de detecção espectroscópica utilizando aparelhos de baixo custo e de acesso mais fácil aos pesquisadores [33,34].

Existem também pesquisas sobre o rendimento de CH₂OO gerado pela fotólise de CH₂I₂ na presença de O₂ feitas pelos estudos de HUANG e colaboradores e publicados em 2012 [35]. Também um estudo em função da pressão no trabalho publicado por STONE e colaboradores em 2013, indica que a reação inicial entre radicais CH₂I e O₂ produz uma espécie quimicamente ativada, CH₂IO₂, que se decompõe a baixas pressões podendo produzir CH₂OO + I [36]. No trabalho de STONE tem a indicação de um rendimento de aproximadamente 18% de CH₂OO após fotólise de CH₂I₂ no ar a 760 Torr, estando em acordo razoável com resultados mais recentes conseguidos em 2013 por HUANG e colaboradores [37]. Mais pesquisas confirmam que estes resultados indicam um potencial para a realização de estudos que levam em consideração a dependência da pressão na cinética do CH₂OO utilizando a fotólise do CH₂I₂ em O₂ [38].

As determinações da cinética de IsC geralmente dependem da introdução de uma molécula sequestrante (reagentes agentes de limpeza ou eliminadores de IsC) em um sistema de ozonólise, dependendo também de uma análise dos efeitos da sequestrante sobre o rendimento dos produtos associados com as reações dos IsC. Espécies de carbonila (grupo funcional constituído de um átomo de carbono e um de oxigênio que são ligados por ligação dupla e entra na composição de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, haletos ácidos e amidas), em particular hexafluoroacetona (CF₃COCF₃), têm sido frequentemente utilizadas

como agentes de limpeza de IsC segundo a pesquisa publicada por TAATJES e colaboradores em 2012 [39].

Mediante as recentes pesquisas realizadas sobre como detectar e constatar a existencia do IC óxido de formaldeído, que retoma a importância dos postulados elaborados por Rudolf Criegee a décadas atrás, pode-se observar que por parte de algumas pesquisas atuais existe uma grande motivação para entender a origem da molécula de CH_2OO e por meio de quais sistemas reacionais e procedimentos experimentais e teóricos consegue-se obter resultados significativos que comprovam a presença do óxido de formaldeído como produto em um meio reacional. O tópico a seguir mostra pesquisas sobre o IC óxido de formaldeído como reagente e quais suas implicações.

1.2. Pesquisas de reações do Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído - CH_2OO

Observações atmosféricas apoiadas por experimentos de laboratório e considerações teóricas apontam que provavelmente IsC estabilizados têm capacidades significativas para oxidar gases atmosféricos como o dióxido de enxofre, sendo que algumas pesquisas [40] afirmaram existirem valores recentemente calculados para os coeficientes de taxa de reação dos IsC estabilizados com SO_2 , sugerindo que o aumento de H_2SO_4 acontece principalmente com o coeficiente de taxas de reação do CH_2OO com SO_2 .

Um estudo sobre a oxidação de SO_2 por IsC estabilizados como fundamental fonte de concentrações de ácido sulfúrico na atmosférica foi publicado em 2012 por BOY e colaboradores [03], neste estudo o efeito do aumento das taxas de reação dos IsC estabilizados com SO_2 para produzir ácido sulfúrico foi investigado utilizando os dados de dois locais diferentes. Um dos locais foi na parte inferior da troposfera da estação SMEAR II (Estação de Medição das Relações do Ecossistema e Atmosfera) em Hyytiälä na Finlândia. O outro local foi no Observatório Meteorológico de Hohenpeissenberg na Alemanha. Mais informações sobre a estação podem ser encontradas em publicações feitas por VESALA e colaboradores em 1998 e também nas publicações de KULMALA e colaboradores de 2001 [41,42]. No estudo de BOY juntamente com outros pesquisadores [03], os resultados indicam que existe o

efeito dos IsC na parte mais baixa da troposfera (primeiros 100m) para o cálculo das concentrações de ácido sulfúrico.

Os resultados da investigação da capacidade de IsC oxidar SO_2 para a formação de ácido sulfúrico, conseguidos por BOY e colaboradores conforme trabalho publicado em 2012 [03], partiram da investigação da formação do CH_2OO pela ozonólise de terpenóides. Os terpenos ou terpenóides formam uma diversificada classe de substâncias naturais de origem vegetal, com fórmula química geral $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$. Do ponto de vista químico, alguns (a fórmula geral é só para hidrocarbonetos) terpenos podem ser classificados como hidrocarbonetos, compostos apenas por carbono e hidrogênio, como por exemplo o limoneno e o β -pineno, encontrados respectivamente nas essências de limão e do pinheiro [45]. As emissões biogênicas de COVs têm um papel fundamental na química da atmosfera, dentre os COVs emitidos por plantas os mais abundantes são os terpenóides, os quais constituem uma extensa classe de compostos encontrados em óleos essenciais [46]. Na pesquisa de BOY e colaboradores [03] afirma-se que das reações do α -pineno + O_3 , β -pineno + O_3 e limoneno + O_3 temos a formação do óxido de formaldeído, afirmando-se também que logo após a formação o óxido de formaldeído reage com o SO_2 para formação do SO_3 .

Publicações sobre pesquisas teóricas e experimentais indicam que o CH_2OO estabilizado pode reagir com SO_2 , CO , NO , NO_2 e H_2O . As pesquisas publicadas sobre as medidas diretas e determinações através de medições indiretas com cálculos computacionais para os coeficientes de taxa de reação específicos do CH_2OO com vários compostos possuem resultados que divergem em várias ordens de magnitudes: WELZ et al, 2012 [15]; MAULDIN III et al, 2012 [40]; JOHNSON e MARSTON, 2008 [01]; HATAKEYAMA et al, 1986 [39], 1994 [18]; KURTÉN et al, 2011 [44]. Especificamente na publicação de MAULDIN III et al., (2012) [40] afirma-se que os processos de decaimento energético subsequentes dos IsC podem produzir radicais OH e outros significativos produtos da atmosfera, incluindo HO_2 , CO , CO_2 , CH_3 , e H_2CO .

Em particular nas pesquisas de WELZ e colaboradores publicadas em 2012 [15], também por TAATJES e colaboradores publicadas em 2012, demonstraram que as reações bimoleculares de CH_2OO com SO_2 e NO_2 são muito mais rápidas do que os estudos previam. Pesquisas também apontam que a reatividade do CH_2OO é prevista com água [47,48]. A previsão da reatividade do CH_2OO com a água pode ser um fator determinante das reações deste IC na troposfera.

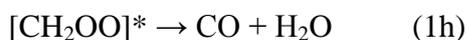
Cinéticas de reações do intermediário Criegee CH_2OO com SO_2 , NO_2 , NO , H_2O e CH_3CHO são relatadas como uma função da pressão em 295 K na pesquisa publicada por STONE e colaboradores em 2014 [49]. Nas pesquisas de STONE as reações entre CH_2OO com NO_2 , SO_2 e CH_3CHO foram consideradas rápidas, estando de acordo com as medições feitas por WELZ em 2012 e TAATJES também em 2012 [39]. O trabalho teórico de VEREECKEN juntamente com outros pesquisadores [50] sustenta os argumentos que afirmam acontecer a reação do CH_2OO com o SO_2 na atmosfera. Nas pesquisas de HORIE e colaboradores em 1999 relata-se o estudo das taxas relativas das reações entre o CH_2OO com CH_3CHO e CF_3COCF_3 a 730 Torr de ar sintético [51].

Existem relatos de pesquisa da reação do CH_2OO com H_2O ou sua água catalisada, resultando em vários hidroperóxidos hidroxí como no exemplo da formação de hidroperóxido metil hidroxí (HMHP) [52]:



O HMHP posteriormente se decompõe em HCOOH e outros produtos [52]. Rendimentos elevados da ozonólise de HCOOH na presença de vapor de água são reforçados pelo trabalho de WELZ [15], o que pode confirmar que a reação de IsC com H_2O é uma importante fonte secundária de ácidos carboxílicos na atmosfera [53,54,55].

Para que o CH_2OO participe em reações posteriores a sua formação é necessário que ele seja estabilizado ou então irá decompor-se. A estabilização do $[\text{CH}_2\text{OO}]^*$ (intermediário criegee instável) ocorre através de colisões com as moléculas vizinhas para liberar o excesso de energia, que de outra forma causaria a sua decomposição como representadas pelas reações a seguir [56]:





Pesquisas afirmam também que mesmo quando não estabilizados, IsC da ozonólise de alceno desempenham um papel extremamente importante na capacidade oxidativa da atmosfera, como no caso do hidroxilo (OH) e radicais hidroperoxi (HO_2), denominados coletivamente (HOx), conforme sugerem por exemplo os estudos de CARSLAW et al., 2000 [57]; PAULSON e ORLANDO, 1996 [58]; FALOONA et al., 2001 [59].

Os estudos a respeito do IC óxido de formaldeído podem contribuir para um melhor entendimento da química atmosférica. Os estudos a respeito da molécula de CH_2OO podem permitir a compreensão da capacidade oxidante da atmosfera e ter amplas implicações associadas aos estudos da poluição e mudança climática. A capacidade oxidante da atmosfera determina as vidas dos gases do efeito estufa e de poluentes, além de influenciar na formação de aerossóis. Portanto, pode-se esperar que o CH_2OO tenha uma participação crítica sobre a qualidade do ar e do clima.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA TEÓRICA: TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

2.1. Introdução: Química Quântica Computacional

A Química Quântica é um ramo da Química Teórica que utiliza a Mecânica Quântica para descrever o comportamento eletrônico de átomos e moléculas e sua reatividade. A Mecânica Quântica substitui a Mecânica Clássica e o Eletromagnetismo Clássico nos níveis atômicos e subatômicos, sendo a estrutura matemática subjacente de muitos campos da física e da química (física da matéria condensada, física atômica, física molecular, química computacional, química quântica, física de partículas e física nuclear). Significativas contribuições da Química Quântica têm sido feitas por cientistas da física e da química em pesquisas na área de Física Atômica e Física Molecular, bem como em Físico-Química. A Química Computacional utiliza os resultados da Química Teórica, incorporados em programas de computador, para calcular as estruturas e propriedades das moléculas e sólidos. Exemplos de tais propriedades são as estruturas moleculares (ou seja, as posições esperadas dos átomos constituintes), a energia e interação entre átomos e moléculas.

Na Química Computacional quando um método matemático (Química Teórica) é suficientemente bem desenvolvido, faz-se sua automatização para implementá-lo em um computador. Neste trabalho a DFT [61] é utilizada no esquema de Kohn-Sham com os cálculos feitos por meio do uso do código de Car-Parrinello (CP) CP v.4.3.1 contido no pacote computacional do QE [62]. A DFT se fundamenta no princípio de que a energia total de um sistema eletrônico é determinada pela distribuição da densidade eletrônica.

No estudo da estrutura eletrônica da matéria (átomos, moléculas e sólidos) os cálculos estão relacionados com o conceito de orbitais dos elétrons independentes. Neste conceito é pressuposto que os elétrons se movem independentemente uns dos outros no campo do(s) núcleo(s), considerado(s) fixo(s) (aproximação de Born-Oppenheimer-ABO), também se movem num campo médio devido as interações entre outros elétrons. Então a estrutura eletrônica fica descrita em termos de um conjunto de orbitais.

Na resolução da estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos, dentro do formalismo da DFT, faz-se a expansão dos orbitais ou autoestados de Kohn-Sham em um conjunto de funções de base. Neste trabalho com o método da DMCP são usadas as funções de base do tipo PW, sendo estas funções de formulação matemática simples, ortonormais e independentes das posições nucleares. As equações de Kohn-Sham quando resolvidas com a abordagem de Car-Parrinello, transformam os problemas de obtenção da estrutura eletrônica e da geometria de equilíbrio em um único problema que pode ser tratado com as equações de movimento de Newton [63].

No estudo de estrutura eletrônica os cálculos buscam a resolução para a Equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística:

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, para um sistema de n elétrons e M núcleos, atuando na função de onda eletrônica Ψ (normalizável e anti-simétrica em relação à permuta de quaisquer dois elétrons, porque os elétrons são férmions³), resultando então na energia total E do sistema. A função de onda na Equação 2.1 depende das coordenadas de todas as partículas que constituem o sistema, sendo as coordenadas eletrônicas (\mathbf{r}) e nucleares (\mathbf{R}). A solução desta equação permite o estudo teórico da estrutura e de diversas propriedades de um sistema molecular.

Em física, a equação de Schrödinger, proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em 1925, descreve o espaço de sistemas quânticos dependentes do tempo. Na formulação matemática de Mecânica Quântica, cada sistema é associado com um espaço de Hilbert complexo tal que cada estado instantâneo do sistema é descrito por um vetor de unidade naquele espaço [64]. Este vetor de estado codifica as probabilidades pelos resultados de todas as possíveis medidas aplicados ao sistema. Como o estado de um sistema geralmente muda com o passar do tempo, o vetor de estado é uma função de tempo. A equação de Schrödinger provê uma descrição quantitativa da taxa de variação do vetor de estado, neste caso o vetor de estado está associado a uma função de onda. Na representação de Schrödinger, a função de onda do sistema evolui de acordo com a equação:

³ Equivalente ao princípio de exclusão de Pauli, segundo o qual dois elétrons do mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t), \quad (2.2).$$

Usando a notação bra-ket de Dirac, denota-se o vetor de estado instantâneo no tempo por $|\Psi(t)\rangle$. A equação de Schrödinger é:

$$\hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle, \quad (2.3).$$

Na Equação 2.2 e 2.3 tem-se que i é o número imaginário da unidade, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , e o Hamiltoniano $\hat{H}(t)$ é um operador auto-adjunto atuando no espaço de estado que descreve a energia total do sistema, mas a sua forma exata não é fornecida pela equação de Schrödinger e deve ser determinada independentemente com base nas propriedades físicas do sistema.

Para cada Hamiltoniano \hat{H} independente do tempo, existe um conjunto de estados quânticos, $|\Psi(n)\rangle$, conhecidos como auto-estados de energia, e os correspondentes números reais E_n satisfazendo a equação de autovalor:

$$\hat{H}|\Psi_n(t)\rangle = E_n|\Psi_n(t)\rangle, \quad (2.4).$$

Cada estado possui uma energia total definida, cujo valor E_n é o valor próprio do vetor de estado para o hamiltoniano dado. A equação de autovalor é referida como a equação de Schrödinger independente do tempo. Os operadores auto-adjuntos, como o hamiltoniano, têm a propriedade de que os seus valores próprios são sempre números reais (a energia é uma grandeza física observável).

Como no estudo de estrutura eletrônica os cálculos buscam resolução para a equação de

Schrödinger independente do tempo e não relativística, Equação 2.1, o operador Hamiltoniano \hat{H} atua nas coordenadas espaciais eletrônicas e nucleares em um sistema eletrônico.

O operador Hamiltoniano para um sistema de n elétrons e M núcleos, em unidades atômicas⁴, é dado como:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \quad (2.5).$$

Na Equação 2.5, os termos do Hamiltoniano são:

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \text{ é o operador energia cinética eletrônica;}$$

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 \text{ é o operador energia cinética dos núcleos;}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \text{ é a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons;}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \text{ é a interação entre os núcleos;}$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \text{ é a interação de Coulomb atrativa entre os elétrons e os núcleos,}$$

onde índices i e j referem-se aos elétrons, A e B aos núcleos, ∇^2 é o operador Laplaciano, M_A é a razão entre a massa do núcleo e a massa do elétron, Z é o número atômico, $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância intereletrônica e $|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ é a separação internuclear.

O termo de interação coulombiana repulsiva entre os elétrons é um dos termos da Equação 2.5 que dificultam a resolução analítica do Hamiltoniano. Na resolução analítica do Hamiltoniano a DFT é um dos métodos mais pesquisados e aplicados em exemplos práticos, desenvolvido em 1964 por Hohenberg, Kohn e Sham [65,66].

⁴ No Apêndice A consta uma tabela de unidades atômicas. As unidades atômicas são de particular vantagem nos cálculos computacionais, pois evitam lidar com números muito pequenos ou muito grandes (em termos de potências de 10).

A resolução exata da equação de Schrödinger (Equação 2.1), para o Hamiltoniano da Equação 2.5, necessita de aproximações para viabilizar o seu emprego em sistemas reais. Com o uso da DFT utiliza-se a noção de que a energia total de um sistema, incluindo todas as interações (permuta e correlação), é um funcional único da densidade eletrônica, e que o mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental [67]. Na DFT a função de onda para um sistema com n elétrons (que é uma função de $4n$ coordenadas: $3n$ de espaço e n de spin) pode ser substituída pela densidade eletrônica, que é apenas função das três coordenadas de espaço, assim se torna vantajoso computacionalmente resolver um problema com n elétrons utilizando as equações monoelétrônicas autoconsistentes de Kohn-Sham [66].

Dentre os tópicos a seguir será apresentado o formalismo das equações de Kohn-Sham e duas aproximações que possibilitam suas soluções: aproximações dos potenciais de troca e correlação, e o pseudopotencial.

2.2. A Aproximação de Born-Oppenheimer

O operador Hamiltoniano para um sistema de n elétrons e M núcleos da Equação 2.5 pode ser escrito da forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \quad (2.6)$$

onde os termos \hat{T}_N , \hat{T}_e , \hat{V}_{Ne} , \hat{V}_{ee} , e \hat{V}_{NN} , representam respectivamente: a energia cinética dos M núcleos, a energia cinética dos n elétrons, a energia de atração elétron-núcleo, a energia de repulsão elétron-elétron e a energia de repulsão núcleo-núcleo.

Considerando que os núcleos dos átomos têm uma massa muito superior comparada com a massa dos elétrons e que a velocidade dos elétrons é muito maior do que a velocidade dos núcleos em um sistema, de forma que os elétrons reagem quase que instantaneamente ao movimento dos núcleos (os núcleos podem ser tratados adiabaticamente no sistema), então é aplicada a ABO para desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, podendo-se considerar que o movimento eletrônico ocorre num campo nuclear fixo (Born e Oppenheimer,

1927) [68]. Na ABO os elétrons podem ser considerados como responsáveis pela energia cinética do sistema e ficam submetidos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia potencial externa em relação aos núcleos. O potencial elétron-núcleo passa a depender parametricamente das coordenadas nucleares. Assim, para a solução do problema eletrônico, utiliza-se o Hamiltoniano eletrônico simplificado com o seguinte formato:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.7)$$

ou seja

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \quad (2.8)$$

na qual é descrito o movimento de n elétrons submetidos ao campo de M cargas pontuais, levando-se em conta que $\hat{T}_N = 0$ e $\hat{V}_{NN} = 0$.

A equação de Schrödinger a ser resolvida passa a ser:

$$\hat{H}\Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.9)$$

com a função de onda eletrônica

$$\Psi_e = \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A), \quad (2.10)$$

que descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Em diferentes arranjos das posições dos

núcleos, Ψ_e é uma função distinta de coordenadas eletrônicas com as coordenadas nucleares não aparecendo explicitamente.

A energia eletrônica

$$E_e = E_e(\mathbf{R}_A), \quad (2.11)$$

também fica parametricamente dependente das coordenadas nucleares.

A energia total, com os núcleos fixos, deve incluir também a constante de repulsão nuclear:

$$E_T = E_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \quad (2.12).$$

O problema eletrônico a ser resolvido envolve as equações de 2.8 a 2.12. Na ABO os núcleos movem-se numa superfície de energia potencial, que é a solução da equação de Schrödinger eletrônica. Ao aplicar a ABO o problema de muitos corpos é minimizado, representado pelo Hamiltoniano da Equação 2.6, mas o problema representado pelo Hamiltoniano eletrônico da Equação 2.7 ainda é de difícil solução. A DFT é um dos métodos mais utilizados atualmente para fazer com que o problema do Hamiltoniano eletrônico seja tratável computacionalmente.

2.3. Teoremas de Hohenberg e Kohn

Sobre os *Teoremas de Hohenberg e Kohn* abordados neste tópico, o livro consultado como referência para a elaboração deste texto foi o *Quantum Chemistry* do autor Ira N.

Levine, conforme consta na referência [70]. Também, para a abordagem sobre DFT, foi consultado o livro *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* dos autores Parr e Yang, conforme a referencia [71].

Na DFT a grandeza fundamental do sistema deixa de ser a função de onda e passa a ser a densidade eletrônica do sistema. A DFT é baseada na noção de que a energia total de um sistema, incluindo todas as interações (permuta e correlação), é um funcional único da densidade de probabilidade eletrônica total, e que o mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental [67]. Assim as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas usando-se funcionais, isto é, funções de outra função, a qual neste caso é a densidade de probabilidade eletrônica total ou densidade eletrônica total. Para um sistema de n elétrons $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica total em um ponto \mathbf{r} do espaço. A energia eletrônica E fica sendo um funcional da densidade eletrônica $E(\rho)$, então para uma dada função $\rho(\mathbf{r})$ existirá uma única energia correspondente. A vantagem está no fato de que a densidade eletrônica depende somente de três variáveis, que são as coordenadas espaciais de cada ponto. Assim, pode-se escrever a energia como sendo:

$$E[\rho] = \bar{T}[\rho] + \bar{V}_{Ne}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho], \quad (2.13)$$

onde $\bar{T}[\rho]$ representa a energia cinética média, $\bar{V}_{Ne}[\rho]$ é a energia potencial média de interação elétron-núcleo e $\bar{V}_{ee}[\rho]$ representa a energia média de interação elétron-elétron.

Pelo *Primeiro Teorema de Hohenberg e Kohn* pode-se afirmar que para moléculas no estado fundamental e não degenerado: a energia molecular no estado fundamental, a função de onda e todas outras propriedades elétricas são unicamente determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$.

Para uma molécula com n elétrons a função de onda eletrônica do estado fundamental, Ψ_0 , é uma autofunção do Hamiltoniano puramente eletrônico. E conforme a Equação 2.8, para o termo \hat{V}_{Ne} entende-se que:

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i), \quad (2.14)$$

onde

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \quad (2.15)$$

e $v(\mathbf{r}_i)$ é denominado como potencial externo agindo no elétron i , já que é produzido por cargas externas para um sistema de elétrons.

Conhecendo-se $v(\mathbf{r}_i)$ e o número de elétrons, são determinadas as funções de onda eletrônica e as energias permitidas da molécula como soluções da equação de Schrödinger eletrônica. Hohenberg e Kohn demonstraram que para um sistema com um estado fundamental não degenerado⁵, a densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental, ρ_0 , determina o potencial externo (exceto por uma constante aditiva arbitrária que afeta o nível zero de energia) e o número de elétrons. Então a função de onda no estado fundamental e a energia são determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental. Da Equação 2.13 pode-se escrever:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0], \quad (2.16).$$

Para \bar{V}_{Ne} tem-se:

$$\bar{V}_{Ne} = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.17).$$

⁵ Na física, quando dois ou mais diferentes estados físicos estão no mesmo nível de energia eles são ditos ser degenerados. Para mais informações verificar a referência [69].

Então, reescrevendo a equação 2.16 resulta em:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0], \quad (2.18).$$

Os termos $\bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ são independentes do potencial externo. Assim o *Primeiro Teorema de Hohenberg e Kohn* demonstra a relação unívoca entre a densidade do estado fundamental, ρ_0 , e o potencial externo v do sistema. Portanto, ρ_0 determina o Hamiltoniano eletrônico e , desta forma, determina a função de onda do estado fundamental, a energia e outras propriedades. A energia eletrônica do estado fundamental E_0 fica sendo um funcional da função $\rho_0(\mathbf{r})$, que escreve como $E_0 = E_v[\rho_0]$, onde o subíndice v enfatiza a dependência de E_0 com o potencial externo $v(\mathbf{r})$, que difere para distintas moléculas. Fazendo-se $F[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$, tem-se que o funcional $F[\rho_0]$ é desconhecido, sendo assim a Equação 2.18 não proporciona uma via prática de calcular E_0 a partir de ρ_0 . O funcional $F[\rho_0]$ também é conhecido como $F_{HK}[\rho_0]$, que é o funcional de Hohenberg-Kohn, sendo universal e válido para qualquer sistema de muitos elétrons.

Para transformar a relação formal da Equação 2.18 em uma ferramenta prática, precisa-se de um segundo teorema demonstrado por Hohenberg e Kohn, também conhecido como *Teorema Variacional⁶ de Hohenberg e Kohn*, além de uma aproximação desenvolvida por Kohn e Sham.

Hohenberg e Kohn provaram que para toda função densidade de prova $\rho_{Pr}(\mathbf{r})$ que satisfaz

$$\int \rho_{Pr}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n \text{ e } \rho_{Pr}(\mathbf{r}) \geq 0, \quad (2.19),$$

⁶ O cálculo variacional é como um cálculo diferencial de funcionais que permite determinar pontos de máximo ou de mínimo (pontos estacionários) de um dado funcional. Assim pelo cálculo de variações tem-se o princípio variacional, considerado como um princípio científico, no qual desenvolve-se métodos para encontrar funções que minimizem ou maximizem os valores de quantidades que dependam de tais funções.

para todo (\mathbf{r}), não pode produzir energia para o estado fundamental que seja menor que a produzida pela densidade eletrônica do estado fundamental ρ_0 , desde que $E_0 = E_v[\rho_0]$ onde ρ_0 é a densidade eletrônica verdadeira do estado fundamental que minimiza o funcional da energia $E_v[\rho_{Pr}]$.

Na demonstração do *Teorema Variacional de Hohenberg* seja ρ_{Pr} que satisfaça as duas condições: integrando resultará em n e que não seja negativa. Então tem-se ρ_{Pr} determinando o potencial externo v_{Pr} , e este por sua vez determinando a função de onda Ψ_{Pr} (função normalizada que se comporta bem e é diferente de Ψ_0 , que é a função de onda normalizada do estado fundamental) que corresponde a densidade ρ_{Pr} . Isto somente estará certo se existir um potencial externo v_{Pr} que dá lugar a uma função de onda anti-simétrica que corresponde a ρ_{Pr} . Se esta condição for mantida pode-se afirmar que ρ_{Pr} é v -representável, então nem todas as densidades ρ_{Pr} são v -representáveis. A questão desta condição não cria nenhuma dificuldade prática nas aplicações da DFT, conforme pode-se conferir na reformulação de Levy dos teoremas de Hohenberg e Kohn, que elimina a necessidade da v -representabilidade, nas seções 3.3; 3.4 e 7.3 do livro de Parr e Yang [71].

Utiliza-se a função de onda Ψ_{Pr} , que corresponde a ρ_{Pr} , como uma função de prova variacional para alguma molécula com Hamiltoniano \hat{H} , tem-se pelo teorema variacional que:

$$\langle \Psi_{Pr} | \hat{H} | \Psi_{Pr} \rangle = \langle \Psi_{Pr} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \Psi_{Pr} \rangle \geq E_0 = E_v[\rho_0], \quad (2.20).$$

Como as energias cinética e potencial médias são funcionais da densidade eletrônica, tem-se que ao substituir Ψ_0 por Ψ_{Pr} e utilizar a Equação 2.17, resulta para a Equação 2.20:

$$\bar{T}[\rho_{Pr}] + \bar{V}_{ee}[\rho_{Pr}] + \int \rho_{Pr} v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_v[\rho_0], \quad (2.21).$$

Os funcionais $\bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ são os mesmos nas Equações 2.18 e 2.21, diferindo somente as funções ρ_0 de ρ_{Pr} . O primeiro membro da Equação 2.21 difere da expressão correspondente na Equação 2.18 somente quando ρ_0 é substituída por ρ_{Pr} , o uso da Equação

2.18 com ρ_0 substituída por ρ_{Pr} na Equação 2.21 resulta em $E_v[\rho_{Pr}] \geq E_v[\rho_0]$, o que prova que não é qualquer densidade eletrônica de prova que pode dar uma energia do estado fundamental menor que a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental. Hohenberg e Kohn provaram seus teoremas somente para os estados fundamentais não degenerados. Posteriormente, Levy demonstrou estes teoremas para estados fundamentais degenerados [71].

Os Teoremas de Hohenberg e Kohn não diz como calcular E_0 a partir de ρ_0 , já que o funcional F é desconhecido. Também não diz como obter ρ_0 sem obter primeiramente a função de onda.

2.4. As Equações de Kohn-Sham

Em 1965 Kohn e Sham idealizaram um método prático para obter ρ_0 e para obter E_0 a partir de ρ_0 [66]. Kohn e Sham consideraram um sistema de referência fictício composto de n elétrons não interagentes que experimentam a mesma função de energia potencial $v_{ee}(\mathbf{r}_i)$ (potencial externo efetivo), onde $v_{ee}(\mathbf{r}_i)$ é que faz com que a densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental $\rho_{ee}(\mathbf{r})$, do sistema de referência, seja igual a densidade eletrônica exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ de uma molécula, ou seja $\rho_{ee}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

Hohenberg e Kohn provaram que a função densidade de probabilidade do estado fundamental determina o potencial externo. Então, uma vez que $\rho_{ee}(\mathbf{r}_i)$ está definido pelo sistema de referência, o potencial externo $v_{ee}(\mathbf{r}_i)$ no sistema de referência estará univocamente determinado, embora seja desconhecido obtê-lo realmente. As equações de Kohn-Sham (em unidades atômicas Hartree) pode ser vista como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não interagentes:

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + v_{ee}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

onde as funções $\Psi_i(\mathbf{r})$ são as autofunções⁷ da equação de Kohn-Sham, ε_i são os autovalores de Kohn-Sham, e o potencial externo efetivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ é dado por

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.23).$$

Na Equação 2.23 $v(\mathbf{r})$ é o potencial atrativo entre os elétrons e os núcleos, o termo $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ é chamado de potencial de Hartree⁸, $v_H(\mathbf{r})$, para a interação elétron-elétron. O termo $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ corresponde a distância entre os pontos de coordenadas x,y,z e x',y',z' . E o termo $v_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação⁹ (*exchange-correlation, ou xc*).

Agora a densidade eletrônica fica definida em termos dos orbitais-spin de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.24).$$

A energia total do estado fundamental¹⁰ da Equação 2.13 pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.25).$$

⁷ A função de onda do estado fundamental do sistema de referencia é um produto antissimétrico dos orbitais-spin de Kohn-Sham de menor energia. Os orbitais-spin de Kohn-Sham, em princípio não têm significado físico, são usados apenas como uma ferramenta para o cálculo da densidade eletrônica que é a variável fundamental da teoria. Seus vínculos com a realidade é que a somatória dos seus quadrados é igual à densidade eletrônica real. Nota-se que a vantagem em utilizá-los na teoria é que têm em conta os efeitos de correlação.

⁸ É o termo relativo à aproximação de Hartree, ou seja, o campo médio sentido pelo elétron, devido à interação de Coulomb com todos os outros elétrons.

⁹ É o termo mais problemático, existe na literatura diversos funcionais aproximados para escolha.

¹⁰ Para um estado fundamental de camada fechada, os elétrons estão emparelhados nos orbitais de Kohn-Sham com dois elétrons de spin opostos que têm o mesmo orbital espacial de Kohn-Sham. A partir da equação 2.25, por conveniência, será omitido o subíndice 0 de ρ .

Na aproximação de Kohn-Sham, $T[\rho]$ é separado em duas componentes. Uma das componentes corresponde à energia cinética de um gás de elétrons não interagentes $T_S[\rho]$, a outra inclui as interações eletrônicas e a correção da energia cinética no termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Então, a Equação 2.25 se torna:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (2.26).$$

Isolando $v(\mathbf{r})$ da Equação 2.23 e substituindo na Equação 2.26, resulta em:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (2.27).$$

A somatória dos autovalores ε_i da Equação 2.22 corresponde aos dois primeiros termos do lado direito da Equação 2.27:

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = T_S[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.28).$$

Considerando o estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham, para a energia total¹¹ tem-se a seguinte equação:

¹¹ Na teoria de Kohn-Sham, a energia total é dada por expressões idênticas às da teoria de Hartree-Fock, mas tendo em conta o operador de Kohn-Sham e o fato de que a variável fundamental é a densidade eletrônica. As equações de Kohn-Sham fornecem equações de um elétron que descrevem sistemas de muitos elétrons, vão além da aproximação de Hartree-Fock e oferecem uma grande vantagem: o potencial de troca-correlação é local. Isto significa que as integrais de quatro centros do método de Hartree-Fock usadas para calcular o termo de troca (que é um operador não local) não precisam ser realizadas, reduzindo-se desta forma o custo computacional.

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho], \quad (2.29).$$

O potencial de troca e correlação $v_{xc}(\mathbf{r})$ tem a definição formal da seguinte derivada funcional:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.30).$$

O funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ possui: a diferença na energia cinética eletrônica média do estado fundamental entre a molécula e o sistema de referência de elétrons não interagentes com a densidade de elétrons igual a da molécula; a energia de troca (que está associada ao condicionamento da anti-simetria); a energia de correlação coulombiana (que está associada as repulsões intereletrônicas) e a uma correção de autointeração¹².

A minimização do funcional de energia da Equação 2.26 em relação a densidade, com o vínculo do número de partículas constante, fornece as equações que descrevem o estado do sistema, as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.31),$$

onde

¹² A correção de autointeração é feita para que não seja permitida a contribuição da repulsão de um elétron com ele mesmo.

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.32).$$

Assim as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente, pois o potencial externo efetivo depende da densidade eletrônica que depende das autofunções de Kohn-Sham.

Para efeitos de cálculo computacional, pode-se usar um procedimento que se inicia por uma densidade inicial $\rho_0(\mathbf{r})$ criteriosamente escolhida e com a qual se calcula um primeiro $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Esse potencial é introduzido nas equações de Kohn-Sham, que, resolvidas, dão os orbitais e as energias. Com os orbitais calcula-se uma nova densidade $\rho(\mathbf{r})$, com a qual se calcula um novo $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, e assim continua-se o cálculo até a autoconsistência, isto é, até que a densidade ou o potencial (dependendo do método adotado) de entrada seja igual ao de saída dentro de uma dada tolerância. Assim obtêm-se os autovalores e as autofunções de Kohn-Sham.

A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida. Assim, para que seja possível utilizar as Equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, que é o termo de interpretação física mais difícil da DFT. Entre as aproximações mais utilizadas para este termo desconhecido estão a *Aproximação de Densidade Local* (LDA) e um aperfeiçoamento denominado de *Aproximação do Gradiente Generalizado* (GGA).

2.5. Aproximação dos Potenciais de Troca e Correlação

Na LDA para o $E_{xc}[\rho]$ [72,73], o sistema não homogêneo é dividido em pequenos volumes (chamados de células), e dentro destas células a energia é calculada considerando a densidade como sendo aquela de um gás homogêneo. Em cada ponto do espaço a energia de troca e correlação é aproximada localmente pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo¹³ com a mesma densidade eletrônica média da célula. O termo de troca e

¹³ Considera-se *Jellium* como um sistema hipotético eletricamente neutro de volume infinito, possui um número infinito de elétrons interagentes movendo em um espaço através do qual as cargas positivas estão distribuídas de

correlação na LDA não tem interação de longo alcance, a interação considerada é apenas local, supondo-se que a densidade eletrônica varia de forma extremamente lenta com a posição.

A energia de troca e correlação na LDA é escrita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \sum_i \varepsilon_{xc}[\rho] \left(\frac{N_i}{V_i} \right), \quad (2.33),$$

sendo

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \left(\frac{E_{xc}^{hom}}{N} \right), \quad (2.34)$$

a energia de troca e correlação por partículas de um gás homogêneo de elétrons interagentes.

E tem-se que $\rho_i = \frac{N_i}{V_i}$ é a densidade eletrônica de cada célula. Assim, para $N_i \rightarrow 0$ e $V_i \rightarrow 0$ tem-se $\rho_i \rightarrow \rho$ e deste modo:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.35).$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é tratado separadamente : $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$. A contribuição do termo de troca (exchange) para um gás de elétrons é

forma contínua e uniforme [70]. O número de elétrons por unidade de volume tem um valor constante não nulo ρ , então o *Jellium* é constituído de um gás de elétrons homogêneos (ou uniforme).

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}} = \frac{-0,4582}{r_s(\mathbf{r})}, \quad (2.36)$$

onde

$$r_s(\mathbf{r}) = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) \rho(\mathbf{r}) \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (2.37).$$

Considerado como raio de Wigner-Seitz, $r_s(\mathbf{r})$ é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução.

Embora teoricamente a LDA deva ser utilizada apenas para sistemas onde a densidade eletrônica não varia muito, ela tem sido empregada para descrever sistemas moleculares onde a densidade eletrônica varia rapidamente com a posição.

O termo de correlação eletrônica $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ tem a sua determinação mais complicada e não pode ser determinado exatamente, sendo necessárias aproximações. $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ foi estimado por Ceperley e Alder (1980) [73]:

$$\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] = \frac{-0,44}{r_s(\mathbf{r})}, \quad (2.38).$$

Se a densidade de carga do sistema não for uniforme, a energia de troca e correlação (calculada usando a densidade de um gás de elétrons uniforme) precisará de outra aproximação. Para melhorar a LDA foram incorporados os efeitos da não homogeneidade no funcional da energia de troca e correlação E_{xc} , sendo à base da GGA.

Além da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} , a GGA considera o gradiente da densidade eletrônica $\vec{\nabla} \rho(\mathbf{r})$ neste ponto, local em que a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Então o termo de troca e correlação fica escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\vec{\nabla} \rho(\mathbf{r})|] d\mathbf{r}, \quad (2.39).$$

Diferente da LDA, onde existe um único $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ correto, na GGA existem diferentes parametrizações para $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\vec{\nabla} \rho(\mathbf{r})|]$ que originam funcionais diferentes. Uma parametrização bastante utilizada é a elaborada por Perdew, Burke e Ernzerhof¹⁴ (1996) [74].

2.6. Funcional GGA de Troca e Correlação

Diferentes funcionais da densidade de energia de troca e correlação são estudados e melhorados para muitas aplicações importantes. Funcionais à base da GGA são úteis em aplicações de estudos de moléculas e sólidos. Na GGA o funcional de troca é expresso como [75]:

$$E_x^{GGA} = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{unif}(\rho) F_x(s), \quad (2.40)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade total; $\epsilon_x^{unif} = \frac{-3k_F}{4\pi}$ é a densidade de energia de troca de Slater na aproximação do gás uniforme de elétrons [76,77], $k_F = [3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{1/3}$ é o vetor de onda local de Fermi, e $F_x(s)$ é chamado de fator de intensificação (*enhancement factor*) que descreve os efeitos de não-homogeneidade sendo dependente das dimensões do gradiente de densidade s que é definido por $s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}$.

O funcional de correlação é expresso na GGA como [78]:

¹⁴ O funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) não possui parâmetros empíricos [74].

$$E_c^{GGA}[\rho^\uparrow \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (2.41)$$

onde r_s é o raio local de Wigner-Seitz, o termo $\zeta = \frac{(\rho^\uparrow - \rho^\downarrow)}{\rho}$ é a polarização relativa de spin, e $t = \frac{|\nabla\rho|}{(2gk_s\rho)}$ é outro gradiente de densidade escalonada. Tem-se

$$g = \frac{[(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}}]}{2}, \quad (2.42)$$

que é um fator de escala de spin e $k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ é o vetor de onda de triagem de Thomas-Fermi.

Similarmente a equação 2.40 pode-se expressar a equação 2.41 como:

$$E_c^{GGA} = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c^{unif}(\rho) F_c(r_s, \zeta, t), \quad (2.43)$$

e pode-se definir

$$F_c(r_s, \zeta, t) = 1 + \frac{H(r_s, \zeta, t)}{\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)}, \quad (2.44).$$

Convencionalmente com o fator de intensificação de troca local F_{xc} tem-se [74]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c^{unif}(\rho) F_{xc}(r_s, \zeta, t), \quad (2.45)$$

com

$$F_{xc}(r_s, \zeta, t) = F_x(s) + \frac{\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)}{\epsilon_x^{unif}(\rho)} F_c(r_s, \zeta, t), \quad (2.46).$$

No funcional de correlação estabelecido por Perdew-Wang-91 (PW91) [78], H é expandido como $H = H_0 + H_1$, onde

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{(t^2 + At^4)}{(1 + At^2 + A^2t^4)} \right], \quad (2.47)$$

$$H_1 = \left(\frac{16}{\pi} \right) (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \left[C_c(r_s) - C_c(0) - \frac{3C_X}{7} \right] g^3 t^2 \times \exp \left[-100g^4 t^2 \left(\frac{k_s^2}{k_F^2} \right) \right], \quad (2.48)$$

com os parâmetros

$$A = \frac{2\alpha}{\left(\beta \left(\exp \left[\frac{-2\alpha \epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)}{(g^3 \beta^2)} \right] - 1 \right) \right)}, \quad (2.49)$$

também $\alpha = 0,09$, $\beta = 0,066725$, as constantes de Rasolt e Geldart¹⁵ C_c e o coeficiente de Sham C_X [79,80].

Os aprimoramentos feitos por diferentes GGAs desde a década de 90 resultam no funcional elaborado por Perdew, Burke e Ernzerhof, este funcional simplifica a construção e a execução do PW91 [74].

2.7. O Funcional de Troca e Correlação elaborado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).

O funcional PBE tem uma boa base teórica que atende a vários requisitos físicos e matemáticos da DFT, apresenta uma fórmula mais simples do funcional PW91 com resultados práticos [74,75,81]. No funcional PBE o fator de intensificação de troca tem a forma:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{\left(1 + \frac{\mu}{k}s^2\right)}, \quad (2.50)$$

onde $k = 0,804$ está definido como o valor máximo permitido pelo limite de Lieb-Oxford¹⁶ local em E_{xc} , sendo que $\mu = 0,21951$ é definido para recuperar a resposta linear do gás uniforme tal que o coeficiente do gradiente efetivo para troca cancela o de correlação [83].

No funcional de correlação PBE, apenas o primeiro termo do funcional de correlação PW91 é mantido:

¹⁵ Ao contrário de perturbações que surgem a partir da presença de um campo elétrico estático em que os funcionais de troca-correlação da densidade eletrônica são teoricamente suficientes, a presença de um campo magnético requer a introdução paramagnética da densidade de corrente como uma variável de base na teoria. O importante trabalho neste campo é devido a Vignale, Rasolt e Geldart, com uma teoria chamada *Teoria do Funcional da Densidade de Corrente* (CDFT) [79].

¹⁶ Existem vínculos a serem satisfeitos na elaboração dos funcionais da densidade de energia de troca e correlação. Uma condição de vínculo utilizada para a elaboração dos funcionais da densidade de energia de troca e correlação é o limite inferior de Lieb-Oxford, que começou a ser utilizado na década de 90 no desenvolvimento de funcionais semi-locais sem parâmetros empíricos [82,83].

$$H^{PBE} = H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{(t^2 + At^4)}{(1 + At^2 + A^2t^4)} \right], \quad (2.51)$$

sendo obtido por meio de três limites,

$$H^{PBE} \rightarrow \beta g^3 t^2 \text{ (conforme } t \rightarrow 0), \quad (2.52)$$

$$H^{PBE} \rightarrow -\epsilon_c^{unif} \text{ (conforme } t \rightarrow \infty), \quad (2.53)$$

$$E_c^{PBE} [\rho_\uparrow^\gamma \rho_\downarrow^\gamma] \rightarrow \text{constante } (\gamma \rightarrow \infty), \quad (2.54)$$

onde $\rho_\gamma(r) = \gamma^3 \rho(\gamma r)$ é uma densidade uniforme dimensionada [84]. O funcional PBE usa $\alpha = 0,0716$ ao invés de $\alpha = 0,09$ utilizado no funcional PW91.

A partir da publicação de PBE, em 1996, vários funcionais GGAs aprimoraram sua elaboração com a modificação na forma do fator de intensificação de troca, bem como as mudanças em seus vínculos e definição de parâmetros [85].

CAPÍTULO 3

DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

Para a elaboração deste capítulo sobre a DMCP foi consultado o livro "*Ciências Moleculares*" [86], organizado pelo professor Dr. Solemar Silva Oliveira em conjunto e colaboração com os professores que compõem o corpo consultivo qualificado das Instituições: *Universidade Federal de Goiás* (UFG), *Universidade Nacional de Brasília* (UNB) *Universidade Federal de São Carlos* (UFSCar) e *Universidade Estadual de Goiás* (UEG). As demais referências consultadas estão indicadas ao longo do texto.

3.1. Considerações iniciais sobre Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM) é uma ferramenta computacional que tem sido utilizada para prever interações intermoleculares, podendo também estimar ligações atômicas. Partindo da Mecânica Molecular a DM pode descrever o comportamento dinâmico de um sistema molecular por meio da integração numérica das equações de movimento.

Para a realização da DM de um sistema faz-se necessária uma descrição completa da energia potencial deste sistema (potenciais empíricos), juntamente com as equações do movimento que regem a dinâmica das partículas (Leis de Newton). Então a DM poderá gerar as informações sobre as posições e as velocidades atômicas. Para um sistema atômico simples as equações de movimento podem ser:

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i = -\vec{\nabla}V(r_i), \quad (3.1)$$

Na Equação 3.1, em um instante de tempo t , temos a força \mathbf{F}_i que atua sobre cada partícula do sistema e \mathbf{a}_i é a aceleração do átomo i de massa m_i . O conjunto completo dos

potenciais de interação¹⁷ entre as partículas, chamado “campo de força”, é empírico e dado como uma função energia potencial que permite o cálculo da energia potencial total $V(\mathbf{r})$ do sistema a partir de sua estrutura tridimensional. $V(\mathbf{r})$ é descrito como a soma de vários termos de energia, incluindo os termos para átomos ligados. Então, com o campo de força definido é possível calcular as forças que atuam sobre cada átomo, bastando fazer a derivada primeira da energia potencial em relação às posições dos átomos.

Com a integração das equações de movimento pode-se obter as velocidades e as mudanças nas posições dos átomos, conseqüentemente tem-se também as energias potencial e cinética do sistema (conforme se obtém novas posições e velocidades). Este procedimento sendo repetido de modo sucessivo fornece o conjunto de posições e velocidades ao longo do tempo.

Os pacotes de softwares para estudo da DM possuem a aproximação clássica que é fundamentada nas Leis de Newton e na consideração de os elétrons se moverem muito mais rápidos do que os núcleos (ABO). Na DM os graus de liberdade de posição das coordenadas dos átomos têm uma importância significativa para os cálculos utilizados pelos softwares.

Utilizando-se algoritmos baseados nos métodos das diferenças finitas pode-se fazer a integração das equações de movimento (a integração é dividida em pequenos intervalos de tempo ou passos de integração Δt), permitindo simular os movimentos de maior frequência do sistema (a exemplo das vibrações das ligações) por um intervalo de tempo de dezenas de nanosegundos.

O algoritmo de *Verlet* [87] pode ser um método para integrar as equações de movimento na DM. Este algoritmo usa as posições e acelerações dos átomos no tempo t com as posições do passo anterior, $\mathbf{r}(t - \Delta t)$, para determinar as novas posições no tempo $(t + \Delta t)$ de acordo com a equação:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \dots, \quad (3.2).$$

¹⁷ As funções potenciais consideradas em estudo para o sistema na Dinâmica Molecular Clássica são de: Potenciais Harmônicos (descrevem ligações covalentes entre pares de átomos e ângulos entre ligações químicas vizinhas); Potenciais Torcionais (descrevem as rotações em torno de ligações) e Interações de Van der Waals (descrevem as interações entre átomos não ligados).

O algoritmo de *Verlet* é obtido com a expansão da série de *Taylor* para frente na Equação 3.3, a seguir, e depois para trás na Equação 3.4, fazendo-se depois a soma destas equações para resultar na Equação 3.2.

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \dots, \quad (3.3).$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \dots, \quad (3.4).$$

Nas equações 3.3 e 3.4 $\mathbf{v}(t)$ são as velocidades e $\mathbf{a}(t)$ são as acelerações no tempo t . No algoritmo de *Verlet* as velocidades não são geradas diretamente, então uma implementação melhor é feita com o esquema do algoritmo *Velocity Verlet* [88,89], que fornece juntamente com a Equação 3.3 as posições, velocidades e acelerações no tempo $t + \Delta t$:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t, \quad (3.5).$$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\vec{\nabla}V[r(t + \Delta t)], \quad (3.6).$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t, \quad (3.7).$$

O tempo de cálculo necessário é proporcional ao passo de integração Δt . Existem outros algoritmos de integração que também dão bons resultados.

Na simulação da DM a energia total E é sempre constante, o número de átomos N e o volume V (volume da caixa¹⁸) são fixos. A simulação se desenvolve no formalismo de um *ensemble microcanônico*¹⁹ (N,V,E) . Outras alternativas para o ensemble também são possíveis, podendo-se controlar por exemplo a temperatura, a pressão, o potencial químico ou a entalpia.

3.2. Dinâmica Molecular Ab Initio de Car-Parrinello

A *mecânica de Lagrange*²⁰ pode descrever o movimento de átomos e moléculas com a *Lagrangeana* \mathcal{L} , que é definida como a energia cinética menos a energia potencial:

$$\mathcal{L} = T - V, \quad (3.8).$$

Na Equação 3.8, T é o total de energia cinética e V é o total de energia potencial do sistema, conduzindo a um conjunto de equações newtonianas do movimento para os átomos e moléculas. A integração numérica das equações de movimento (com passos pequenos de tempo Δt) resulta numa trajetória pelo hiperespaço de todas as posições possíveis e momentos dos átomos e moléculas. Mas para o movimento dos elétrons as equações são da mecânica quântica, sendo derivadas a partir da Equação 2.1 e com as considerações da DFT. A combinação da dinâmica molecular clássica com o cálculo da estrutura eletrônica de um sistema pode ser chamada de *Dinâmica Molecular Ab Initio* [92].

A abordagem utilizada por Car e Parrinello propõe um procedimento para que se torne possível encontrar a solução para as equações de Kohn-Sham (significa encontrar os autoestados e autovalores do estado fundamental) sem que seja necessário fazer uso do

¹⁸ Os átomos de um sistema são introduzidos dentro de uma caixa cúbica rodeada de imagens idênticas equidistantes, devendo-se levar em conta o tratamento das fronteiras com a aplicação de condições periódicas de contorno.

¹⁹ O conjunto de configurações e propriedades que são mantidas constantes durante a integração das equações de Newton e que representam o estado do sistema, chama-se de *ensemble* [90].

²⁰ Na formulação da mecânica pelo método Lagrangeano as equações do movimento podem ser deduzidas a partir do *Princípio de Mínima Ação*, então resolver as equações de Lagrange é equivalente a encontrar o caminho que minimiza o *funcional ação* (quantidade que é a integral da função de Lagrange \mathcal{L} no tempo) [91].

método da diagonalização de matrizes²¹. Nesta abordagem a função de onda eletrônica e a dinâmica nuclear são tratadas da mesma forma, com as forças iônicas sendo determinadas diretamente da estrutura eletrônica do sistema²² (independentemente de algum parâmetro empírico) e assim evitando erros de convergência na determinação destas forças [63]. Na DMCP a atualização dos graus de liberdade eletrônicos para cada configuração iônica não envolve a minimização explícita do funcional de energia de Kohn-Sham²³.

A DMCP utiliza um artifício que consiste em tratar o problema quântico dentro de um formalismo da mecânica clássica, com a Lagrangeana estendida do sistema contendo as funções de onda eletrônicas e os núcleos como coordenadas generalizadas (tratamento clássico dos núcleos com o tratamento *Ab Initio* dos elétrons). Usualmente os átomos são tratados como partículas clássicas na dinâmica molecular [94], sendo que no tratamento da DMCP as funções de onda passam a ser tratadas como coordenadas generalizadas. A energia total do sistema íon-elétron é uma função da variável clássica \mathbf{R}_i para os íons e da variável quântica $\psi_i(\mathbf{r})$ para os elétrons. A expansão dos orbitais eletrônicos (funções de onda $\psi_i(\mathbf{r})$) é realizada com ondas planas²⁴ que são ortonormais e independentes da energia. O método de Car-Parrinello foi aplicado originalmente usando conjuntos de base de ondas planas com condições de contorno periódicas em conjunção com os pseudopotenciais²⁵.

Na ABO separa-se o movimento nuclear do eletrônico ($\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \phi(\mathbf{R})$), obtendo-se o produto de uma função puramente nuclear e outra eletrônica dependendo parametricamente da coordenada nuclear. Para cada movimento (lento) dos núcleos, espera-se que a função eletrônica possa rearranjar-se rapidamente²⁶, considerando que a diferença na escala temporal entre o movimento dos núcleos e os dos elétrons deve ser o suficientemente

²¹ Na Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer os graus de liberdade nuclear (íons) são propagados usando forças iônicas, que são calculadas a cada iteração resolvendo o problema eletrônico com métodos convencionais de diagonalização da matriz hamiltoniana. Já no método de Car-Parrinello faz-se uma introdução explícita dos graus de liberdade eletrônico sendo variáveis fictícias dinâmicas, escrevendo-se uma Lagrangeana para o sistema que fará o acoplamento das equações de movimento dos íons e elétrons [63].

²² Os cálculos da estrutura eletrônica são descritos na LDA do funcional de densidade [65,66].

²³ A minimização explícita do funcional energia de Kohn-Sham envolve as ideias do *Recozimento Simulado*, que se trata de um algoritmo estocástico referenciado em resultados termodinâmicos, sendo um método numérico simples que indica o estado de um conjunto de átomos em equilíbrio para uma determinada temperatura [93].

²⁴ A determinação dos estados eletrônicos e orbitais é feita pelas funções de estado que são expandidas em termos de ondas planas. Elas são as autofunções exatas do gás de elétrons homogêneo, assim, para uma expansão do conjunto de base a equação de Schrödinger se transforma em um problema de autovalor matricial para a expansão dos coeficientes.

²⁵ A aproximação do pseudopotencial permite a expansão das funções de onda eletrônica usando um número muito pequeno de estados de base de ondas planas. Estes pseudopotenciais substituem os potenciais de Coulomb da interação elétron-núcleo em um sistema [95,96,97].

²⁶ A estrutura eletrônica é calculada de modo autoconsistente permitindo as funções de onda eletrônica seguirem o movimento dos íons adiabaticamente, pois os elétrons levados à superfície de Born-Oppenheimer realizam pequenas oscilações próximas do estado fundamental.

grande para que a ABO (aproximação adiabática) tenha validade. Na DMCP os elétrons recebem um parâmetro de massa fictícia associada à dinâmica dos graus de liberdade eletrônico, isto considerando que a escolha da massa fictícia é feita de forma que a função de onda se arranje conforme as mudanças das posições nucleares e a transferência significativa de energia entre os graus de liberdade eletrônico e nuclear não ocorra [98].

A integração numérica das equações de movimento na DMCP deve manter a adiabaticidade do sistema controlada (a função de onda deve se adaptar às mudanças das posições nucleares e a transferência de energia entre os graus de liberdade eletrônico e nuclear deve ser evitada), necessitando do uso de termostatos²⁷ que são inseridos no subsistema eletrônico e também iônico.

3.3. A Lagrangeana de Car-Parrinello e as Equações de Movimento

A DMCP fornece uma energia cinética fictícia aos elétrons e formula a Lagrangeana (usando o formalismo do funcional de energia de Kohn-Sham e as restrições de ortonormalidade) da seguinte forma:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_k \int d\mathbf{r} |\psi_k(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - E_{KS}[\{\mathbf{R}\}, \{\psi\}] + \sum_{k,l} \Lambda_{kl} \left(\int \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{kl} \right), \quad (3.9).$$

Desta forma, a equação que caracteriza a Lagrangeana do método de Car-Parrinello para a dinâmica Newtoniana dos núcleos é estendida para campos clássicos que representam a função de onda ψ . Na Equação 3.9 temo-se:

$\frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2$ é o termo de energia cinética clássica que descreve a energia cinética dos núcleos,

²⁷ O termostato tem a função de impedir que a temperatura de determinado sistema varie além de certos limites preestabelecidos, sendo que na implementação computacional para a DMCP pode-se usar os termostatos de Nose-Hoover [99,100,101,102,103]. O objetivo não é manter a temperatura constante, isso significaria fixar a energia cinética total, mas é para assegurar que a temperatura média de um sistema seja a desejada.

sendo M_i a massa atômica real do núcleo e \mathbf{R}_i a coordenada iônica para a velocidade do núcleo;

$\frac{\mu}{2} \sum_k \int d\mathbf{r} |\dot{\psi}_k(\mathbf{r})|^2$ é o termo de energia cinética eletrônica fictícia, tem a integral do produto escalar da derivada temporal das funções de onda (consideradas como campos clássicos). O parâmetro μ é a massa fictícia ou parâmetro de adiabaticidade;

$E_{KS}[\{\mathbf{R}\}, \{\psi\}]$ é o funcional energia de Kohn-Sham, inserido na Lagrangeana para substituir a energia potencial;

$\sum_{k,l} \Lambda_{kl} \left(\int \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{kl} \right)$ é o termo da Lagrangeana tendo os multiplicadores Λ_{kl} de Lagrange, fornece condições de vínculo para as funções de onda e estabelecendo as restrições de ortonormalidade.

A massa do núcleo M_i tem que ser muito maior do que o parâmetro μ , para que a ABO seja realizada. E μ é um parâmetro de massa fictício para os graus de liberdade eletrônico (*hartree x at²*), controla a adiabaticidade do sistema durante uma simulação da DMCP evitando a troca de energia entre os subsistemas eletrônico e nuclear [98]. Considera-se o sistema formado pelos elétrons e núcleos como sendo imaginariamente dois sistemas termodinâmicos com temperaturas diferentes devido às suas energias internas: uma das energias é considerada como energia cinética "alta" tendo baixa frequência e com as posições dos núcleos momentaneamente não otimizadas, sendo a outra referente a energia eletrônica próxima do estado fundamental com temperatura eletrônica tendendo a zero e com frequência de vibração alta. Então se os espectros vibracionais dos elétrons e dos íons forem distantes, implicará em não transferência de energia dos íons para o sistema mais frio (nuvem eletrônica), constatando-se assim a aproximação adiabática.

Os graus de liberdade nucleares devem ter uma frequência máxima menor que frequência mínima dos graus de liberdade eletrônicos ($\omega_n^{m\acute{a}x} < \omega_e^{m\acute{i}n}$), fazendo com que exista o desacoplamento adiabático. Novamente destaca-se a importância do parâmetro de massa fictício μ , quanto menor for o seu valor implicará em um maior distanciamento entre as

frequências, mas essa redução também implicará na diminuição do passo de cada iteração e retardo na velocidade do cálculo [63].

O funcional energia de Kohn-Sham, $E_{KS}[\{\mathbf{R}\}, \{\psi\}]$ na Lagrangeana, deve ter o valor do estado fundamental do sistema de elétrons com os íons nas posições \mathbf{R}_i e as funções de onda que minimizem tal funcional [63], encontrando-se assim as soluções autoconsistentes para as equações de Kohn-Sham.

Os multiplicadores de Lagrange, Λ_{kl} , fornecem as condições de vínculo para as funções de onda, impondo as restrições de ortonormalidade²⁸ ($\int \psi_k^*(\mathbf{r})\psi_l(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{kl}$). Os vínculos são restrições impostas às possíveis configurações do sistema, no caso as funções de onda eletrônica devem permanecer ortonormais quando são propagadas ao longo de suas trajetórias, assim devem permitir a conservação da energia total nos graus de liberdade eletrônico para o sistema quando se mantém os íons em posições fixas enquanto que os multiplicadores de Lagrange devem ser variados continuamente ao longo do tempo.

As equações de movimento do sistema dinâmico completo, isto é, a dinâmica eletrônica fictícia mais a dinâmica iônica real, são derivadas aplicando-se o *Princípio de Mínima Ação* na Lagrangeana da Equação 3.9:

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\psi}_k^*} - \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_k^*} = 0, \quad (3.10),$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_i} = 0, \quad (3.11).$$

Então, das Equações 3.10 e 3.11 pode-se obter as equações de movimento para a DMCP:

²⁸ Se a restrição de ortonormalização estiver relaxada, o termo ($\int \psi_k^*(\mathbf{r})\psi_l(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{kl}$) deve ser modificado (pelo esquema dos pseudopotenciais que descreve explicitamente os elétrons de valência, as interações entre os elétrons de valência e os núcleos iônicos).

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i(t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} E_{KS}[\{\mathbf{R}_i\}, \{\psi_k\}], \quad (3.12),$$

$$\mu \ddot{\psi}_k(\mathbf{r}, t) = - \frac{\delta}{\delta \psi_k^*(\mathbf{r}, t)} E_{KS}[\{\mathbf{R}_i\}, \{\psi_k\}] + \sum_l \Lambda_{kl} \psi_l(\mathbf{r}, t), \quad (3.13).$$

As Equações 3.12 e 3.13 são as equações de Newton referente à aceleração em termos das forças, sendo que estão sujeitas a restrição de ortonormalidade no caso dos elétrons. Pode-se utilizar o algoritmo de *Verlet* para a resolução destas equações. Para resolver a Equação 3.13 deve-se ter Λ_{kl} em cada passo de tempo fazendo com que os orbitais ψ_k sejam exatamente ortonormais²⁹, então a ortonormalidade dos orbitais pode ser conseguida pelos vínculos holonômicos³⁰ [92].

Se considerarmos uma solução estacionária todas as derivadas temporais se anulam na Equação 3.13 e pode-se escrever:

$$\hat{H}_{KS} \psi_k(\mathbf{r}, t) = \sum_l \Lambda_{kl} \psi_l(\mathbf{r}, t), \quad (3.14),$$

considerando que:

$$\hat{H}_{KS} \psi_k(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta}{\delta \psi_k^*(\mathbf{r}, t)} E_{KS}[\{\mathbf{R}_i\}, \{\psi_k\}], \quad (3.15).$$

²⁹ Pode-se usar um método iterativo como o de *Per-Olov-Lowdin* [104,105].

³⁰ A relação entre partículas com a limitação do grau de liberdade é chamada de restrição. Cada restrição pode ser representada por uma função $f_j(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n, t) = 0$ com $j = 1, \dots, n$, que possui uma relação algébrica com as coordenadas $\{r_1, r_2, r_3, \dots, r_n\}$ das n partículas do sistema. Estas restrições são utilizadas em simulações de dinâmica molecular para restringir o movimento dos átomos ligados no sistema. Estas restrições definem uma hipersuperfície [106] e o movimento ficará limitado por esta hipersuperfície. Estas restrições são chamadas de holonômicas ou integráveis, agindo sobre o sistema de partículas com a aplicação de forças de restrição.

Na equação 3.14 obteve-se uma solução usual, sendo que a matriz dos multiplicadores de Lagrange³¹ é dada por Λ_{kl} . O procedimento de diagonalização de Λ permite a obtenção dos autovalores para as equações de Kohn-Sham, sendo que estas soluções serão autoconsistentes quando houver a minimização da energia total de Kohn-Sham.

Com as restrições holonômicas estabelecidas para Λ_{kl} , tem-se uma conservação da energia na DMCP conforme a equação:

$$E_{cons} = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \frac{\mu}{2} \sum_k \int d\mathbf{r} |\psi_k(\mathbf{r})|^2 + E_{KS}[\{\mathbf{R}_i\}, \{\psi_k\}], \quad (3.16).$$

A energia conservada menos a energia cinética eletrônica é a energia física do sistema dada pela equação:

$$E_{fis} = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + E_{KS}[\{\mathbf{R}_i\}, \{\psi_k\}], \quad (3.17).$$

Da Equação 3.12 tem-se:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} E_{KS}[\{\mathbf{R}_i\}, \{\psi_k\}], \quad (3.18),$$

em que para cada ψ_k sendo um auto estado do Hamiltoniano a derivada parcial da energia de Kohn-Sham em relação à posição de um íon fornecerá a força³² física real sobre o íon. O calculo das derivadas é feito com as funções de onda no estado fundamental, que correspondem às configurações iônicas instantâneas $\{\mathbf{R}_i\}$. No movimento de um íon em

³¹ Na Equação 3.14, Λ é a transposta de H , significa que para o Hamiltoniano \hat{H}_{KS} de Kohn-Sham tem-se $\Lambda_{kl} = \hat{H}_{lk}$.

³² Chamada de força Hellmann-Feynman [70,107].

relação à posição de outro íon as funções de onda devem mudar para os autoestados autoconsistentes de Kohn-Sham, que correspondem à nova posição do íon condicionada ao funcional energia de Kohn-Sham com valor fisicamente significativo. Então as mudanças nas funções de onda eletrônica contribuem para as forças nos íons, sendo que na DMCP as forças interatômicas não são pré-determinadas antes da dinâmica molecular, mas são calculadas na ABO com cálculos precisos da estrutura eletrônica durante a simulação.

3.4. Expansão dos orbitais eletrônicos em ondas planas

A DMCP com o uso do esquema de Kohn-Sham na obtenção da energia do estado fundamental é realizada com a expansão dos orbitais eletrônicos $\psi_i(\mathbf{r})$ em PW. As autofunções são expandidas em um conjunto de funções de base e trabalha-se com os seus coeficientes.

Considerando a estrutura de um sistema periódico, no qual se define uma célula unitária que se repete periodicamente no espaço, pelo *Teorema de Bloch* [108] as funções de onda que são autoestados do Hamiltoniano deste sistema têm a seguinte forma:

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (3.19).$$

com a função $u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ possuindo periodicidade translacional da rede e os vetores \mathbf{k} sendo um novo número quântico que pertencem ao espaço recíproco de um sistema com simetria translacional. Tem-se que $u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \equiv u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$.

Deste modo, para um dado estado eletrônico \mathbf{k} (definem pontos da *Zona de Brillouin*³³), a função de onda pode ser expressa como:

³³ O conceito de zona de Brillouin foi elaborado pelo físico francês Léon Brillouin (1889-1969). O volume definido pela primeira zona de Brillouin é determinado pelas superfícies à mesma distância entre o elemento de rede e os seus vizinhos. Para um sistema com simetria translacional tem-se o cálculo das autofunções e autovalores $\hat{H}_{KS}(\mathbf{r}) \equiv \hat{H}_{KS}(\mathbf{r} + \mathbf{R}')$ onde \mathbf{R}' é o vetor de translação que leva de um ponto da rede a outro e \mathbf{r} é o vetor posição, apenas os vetores de onda dentro dessa região (célula de Wigner-Seitz da rede recíproca) são relevantes, pois os demais correspondem a estados equivalentes [108].

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (3.20).$$

Sendo \mathbf{G} os vetores de translação³⁴ da rede recíproca, as ondas planas escritas em função dos vetores \mathbf{G} formam uma base completa. Elas também são os termos da série de Fourier para funções que têm a periodicidade da rede. Para um dado estado eletrônico \mathbf{k} a função da forma $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ pode ser escrita como:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.21).$$

A Equação 2.22 (das equações de Kohn-Sham) pode ser escrita na forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.22).$$

Multiplicando-se a esquerda da Equação 3.22 por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ e em seguida fazendo-se a integração no espaço de uma célula unitária ϑ_c , tem-se:

$$\left[-\frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon \right] C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} - \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} V_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = 0, \quad (3.23),$$

³⁴ Cada vetor \mathbf{R} da rede pode ser visto como uma translação no espaço que deixa a rede invariante, denominada translação de rede.

em que o termo $V_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ corresponde ao componente de Fourier³⁵ referente ao potencial³⁶ do sistema dado por

$$V_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \int_{\vartheta_c} \hat{V}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\vartheta, \quad (3.24).$$

Resolvendo-se a equação:

$$\det \left\{ \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon \right] \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - V_{\mathbf{G}+\mathbf{G}'} \right\} = 0, \quad (3.25),$$

são obtidos os autovalores da energia que estão na Equação 3.24, conseqüentemente os elementos da matriz do Hamiltoniano [109] pelo método de ondas planas são dados, em unidades atômicas, por

$$\hat{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}, \quad (3.26),$$

sendo

$$V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (3.27).$$

³⁵ Se as funções de posição correspondentes a quantidades físicas associadas a um sistema são periódicas na rede (o potencial a que os elétrons estão sujeitos), estuda-se as propriedades desse tipo de função quanto a representação de Fourier. Uma função periódica na rede só tem componentes de Fourier não nulas para vetores da rede recíproca se a representação de Fourier estiver na forma $F(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

³⁶ $\hat{V}(\mathbf{r}) \equiv \hat{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$.

Tem-se na Equação 3.27 que V_{ion} corresponde à interação elétron-íon e íon-íon, V_H é o potencial de Hartree, o termo de troca e correlação é V_{xc} .

O número de vetores \mathbf{G} da rede recíproca e a base de ondas planas são infinitos, portanto é necessário truncar a base para a obtenção de uma dimensão finita para a matriz³⁷ H e esta matriz deverá ser diagonalizada. Para fazer o truncamento escolhe-se uma energia máxima, denominada como energia de corte (E_{cutoff}), incluindo na base apenas as ondas planas que correspondam a energias menores que esse valor.

A energia vinculada a uma onda plana com vetor de onda \mathbf{G} é dada por

$$E = \frac{\hbar^2 |\mathbf{G}|^2}{2m}, \quad (3.28).$$

E o valor máximo definido pela energia de corte para o módulo do vetor de onda é

$$|\mathbf{G}_{m\acute{a}x}|^2 = \frac{2mE_{cutoff}}{\hbar^2}, \quad (3.29).$$

A determinação da energia de corte para o conjunto de bases discreto de ondas planas, acarretando em um conjunto de bases finitas, facilita a expansão dos autoestados de Kohn-Sham tornando-se mais eficiente computacionalmente. Possíveis erros no cálculo da energia total, devido ao truncamento de base, podem ser reduzidos se for aumentado o valor da energia de corte até a convergência da energia total calculada. O conjunto de bases de ondas planas precisa de um número grande de ondas para descrever os sistemas onde as funções de onda variam muito rapidamente, como nas regiões próximas ao núcleo. Nesta situação,

³⁷ A Equação 3.22 é uma equação de autovalores na forma $HC=EC$, com H sendo a matriz que deve ser diagonalizada para a obtenção dos autovalores ε_i do sistema e os coeficientes que determinam as funções de onda. A diagonalização é repetida várias vezes pelo método autoconsistente, até que a convergência seja atingida com a atualização do potencial em cada iteração.

supera-se este inconveniente utilizando a aproximação do pseudopotencial, que trata das interações elétron-núcleo.

3.5. Pseudopotenciais

A aproximação de pseudopotenciais considera os elétrons nos átomos divididos em elétrons de caroço e elétrons de valência. Os elétrons de caroço possuem uma ligação mais forte com o núcleo atômico e têm pouca participação nas ligações químicas. Já os elétrons de valência estão mais fracamente ligados aos núcleos e participam das ligações químicas, deste modo definem a maioria das propriedades das moléculas. Então o tratamento com todos os elétrons é substituído por outro em que somente os elétrons de valência são considerados. A consideração sobre os elétrons de valência está vinculada a um pseudopotencial que é resultante da interação entre o forte potencial iônico atrativo e o potencial repulsivo dos elétrons de caroço.

A partir da Equação 2.31 pode-se elaborar pseudopotenciais para um átomo livre da influência de campos externos. Para uma distribuição de carga esfericamente simétrica tem-se:

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(\rho, \mathbf{r}) \right] \psi_{n,l}^{ps}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n,l} \psi_{n,l}^{ps}(\mathbf{r}), \quad (3.30).$$

Na Equação 3.30 tem-se que $V_l^{ps}(\rho, \mathbf{r})$ é o pseudopotencial que substitui o potencial de Kohn-Sham, n é o número quântico principal e l o número quântico de momento angular. A pseudofunção de onda radial é determinada pela solução da Equação 3.30. Fazendo a substituição de

$$P_l(\mathbf{r}) = r \psi_{n,l}^{ps}(\mathbf{r}), \quad (3.31),$$

na Equação 3.30, obtém-se

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(\rho, \mathbf{r}) \right] P_l(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n,l} P_l(\mathbf{r}), \quad (3.32),$$

e da Equação 3.32 observa-se que

$$V_l^{ps}(\rho, \mathbf{r}) = \varepsilon_{n,l}^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r^3 P_l(\mathbf{r})} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} [r P_l(\mathbf{r})] \right), \quad (3.33).$$

O potencial efetivo sentido pelos elétrons de valência corresponderá ao potencial dado pela Equação 3.33 se a pseudofunção de onda obedecer a estes critérios:

1. Na Equação 3.30 os autovalores calculados para os estados de valência devem coincidir com os pseudoautovalores, ou seja, $\varepsilon_{n,l} = \varepsilon_{n,l}^{ps}$;

2. As pseudofunções de onda e as autofunções relativas a todos os elétrons (solução real) devem coincidir para pontos situados a partir do raio de corte $r > r_c$ (escolhido após a região de grandes oscilações), com r_c sendo o raio da região de caroço. As suas derivadas devem ser iguais em $r = r_c$ (a pseudofunção deve ser suave e sem nós para a região dentro do raio de corte r_c);

3. As integrais de 0 a r , para um raio maior que o *raio de corte* ($r > r_c$) das densidades de carga da função de onda de todos os elétrons devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial (esta propriedade é essencial para se tratar as ligações químicas de forma correta). Ou seja, a carga no interior da região do caroço deve permanecer a mesma, quer se considere a pseudofunção ou a função de onda para todos os elétrons;

4. A primeira derivada e a derivada logarítmica referente à energia da pseudofunção e da função de onda de todos os elétrons devem ser iguais para $r > r_c$.

Os denominados pseudopotenciais de norma conservada devem ser construídos a partir de pseudofunções que atendam aos quatro critérios mencionados. As funções de onda dos elétrons do caroço devem contribuir para que as funções de onda dos elétrons de valência sejam ortogonais aos estados do caroço. Pode-se construir uma variedade grande de pseudopotenciais que obedeça a esta condição de ortogonalidade [97].

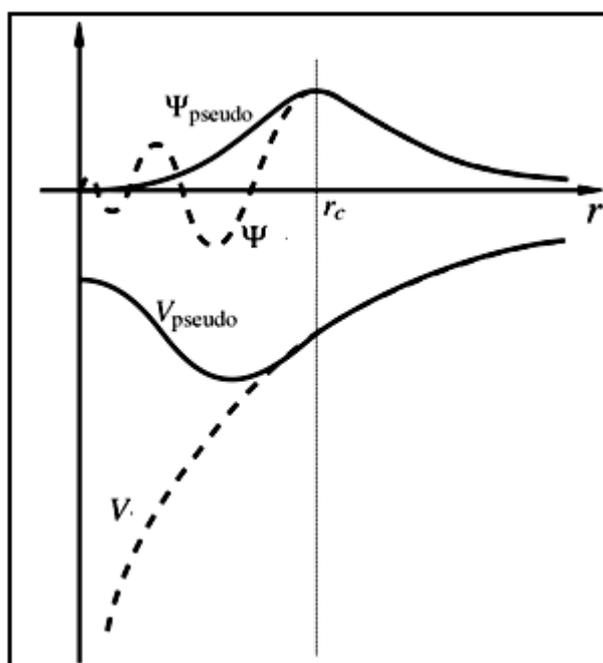


Figura 3.1 - Representação esquemática mostrando as duas linhas tracejadas com a função de onda de todos os elétrons Ψ no potencial coulombiano V , em comparação com as duas linhas contínuas que representam a pseudofunção Ψ_{pseudo} e o pseudopotencial V_{pseudo} . O raio de corte para o qual o potencial e a autofunção não são afetados é r_c .

A Figura 3.1 mostra o comportamento entre o potencial coulombiano V , a autofunção de valência real Ψ (função de onda de todos os elétrons) e os respectivos pseudopotencial V_{pseudo} e pseudofunção Ψ_{pseudo} . A região que mantém a união entre átomos, ou seja, a região em que os elétrons formam as ligações é a região na qual o potencial coulombiano com a autofunção real coincidem com o pseudopotencial e com a pseudofunção respectivamente. A reprodução correta dos verdadeiros estados de valência se deve ao fato da pseudofunção ter o

mesmo autovalor da função original, conservando significativamente a física do comportamento das moléculas.

Se a contribuição dos elétrons de valência da Equação 3.33 for eliminada, tem-se que o pseudopotencial e os constituintes da região do caroço não terão interferência do ambiente químico em que se encontram. Para isto acontecer, retira-se o potencial de Hartree³⁸ e o potencial de troca e correlação que são calculados de $P_l(\mathbf{r})$ no pseudopotencial total, obtendo-se então o denominado pseudopotencial iônico [97]

$$V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}, l) = V_l^{ps}(\mathbf{r}) - V_H^{ps}(\mathbf{r}) - v_{xc}^{ps}(\mathbf{r}), \quad (3.34).$$

Então quando esta aproximação da Equação 3.34 é utilizada na Equação 2.29 da DFT, tem-se:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^v(\mathbf{r})\rho^v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho^v(\mathbf{r})V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho^v(\mathbf{r}) + \rho^c(\mathbf{r})], \quad (3.35),$$

onde $\rho^v(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica de valência e $\rho^c(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica de caroço. A dependência da densidade eletrônica de caroço foi praticamente toda inserida em $V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r})$, entretanto esta separação será completa se as densidades eletrônicas de valência e de caroço estiverem bem separadas conforme

$$E_{xc}[\rho^v(\mathbf{r}) + \rho^c(\mathbf{r})] = E_{xc}[\rho^v(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho^c(\mathbf{r})], \quad (3.36),$$

então tem-se

³⁸ No método de Hartree a escolha do potencial $V_H(r_i)$, a que cada um dos elétrons está submetido, considera que cada elétron se move em um potencial esfericamente simétrico devido ao núcleo e aos outros $N - 1$ elétrons. Este potencial considera o efeito de outros elétrons de forma média ou efetiva e é chamado de campo médio.

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^v(\mathbf{r})\rho^v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho^v(\mathbf{r})V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho^v(\mathbf{r})], \quad (3.37).$$

Caso as densidades se sobreponham, a separação da Equação 3.36 não poderá ser realizada. Então é utilizada a correção do caroço [97] fazendo o pseudopotencial iônico do seguinte modo:

$$V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}) = V_l^{ps}[\rho(\mathbf{r})] - V_H^{ps}[\rho^v(\mathbf{r})] - v_{xc}^{ps}[\rho^v(\mathbf{r}) + \rho^c(\mathbf{r})], \quad (3.38).$$

A utilização da Equação 3.38 fornece o pseudopotencial iônico que faz com que cada componente do momento angular da função de onda fique submetida a um potencial diferente, isto é devido à dependência angular do pseudopotencial. Pode-se separar a dependência de l para que fique em uma parte semilocal $\hat{V}_{semi,l}^{ps}(\mathbf{r})$:

$$V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}) = V_{loc}^{ps}(\mathbf{r}) + \sum_{l,m} \hat{V}_{semi,l}^{ps}(\mathbf{r}), \quad (3.39).$$

Então o termo $V_{loc}^{ps}(\mathbf{r})$ da Equação 3.39 corresponde a parte local³⁹ do pseudopotencial que fica dependendo somente da distância ao núcleo. $\hat{V}_{semi,l}^{ps}(\mathbf{r})$ irá projetar a componente do momento angular l da função de onda na parte semilocal (não local em momento angular e local em coordenada radial) do pseudopotencial. Para raios grandes a parte dependente do momento angular deve tender a zero. Um procedimento para calcular a parte semilocal

³⁹ A parte local do pseudopotencial iônico $V_{loc}^{ps}(\mathbf{r})$ abrange todos os efeitos de longo alcance do potencial e deve igualar com $V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r})$ quando tem-se um raio maior que o raio de corte ($r > r_c$).

(integrais do pseudopotencial iônico), objetivando a redução do número de integrais, foi sugerido por Kleinman e Bylander [110] transformando-a em não local e totalmente separada.

Foi demonstrado por Vanderbilt [96,111] que ao remover a condição de conservação da norma, conseqüentemente o raio de corte escolhido pode ser maior. Assim, independentemente do máximo da função de onda, as pseudofunções construídas podem ser mais suaves de modo que possibilita a criação de pseudopotenciais igualmente transferíveis⁴⁰ e ao mesmo tempo mais suaves (conhecidos como *Pseudopotenciais Ultrassuaves - USPP* do inglês " *Ultra-Soft Pseudopotential*"). Nos cálculos que usam o método *USPP* a densidade de carga total do sistema é maior do que a densidade calculada apenas com as pseudofunções, devido a não conservação da norma nessa região (ficando a carga deficitária em cada caroço). Com a correção na densidade de carga, para que os termos do Hamiltoniano de Kohn-Sham sejam descritos corretamente ao final de cada ciclo de autoconsistência, os pseudopotenciais ultrassuaves poderão usar um conjunto bem menor de ondas planas e descreverão adequadamente a energia total eletrônica.

3.6. Controle da Adiabaticidade

No início da simulação numérica o subsistema eletrônico está num estado inicial, que é muito próximo do mínimo da superfície de energia⁴¹. Quando os íons começam a mover-se, os seus movimentos fazem com que haja uma mudança na posição instantânea do mínimo no espaço de parâmetros eletrônicos. Se os elétrons começarem a se mover a partir de uma zona de posição de equilíbrio estável, haverá uma gama de velocidades iniciais de tal forma que um regime de pequenas oscilações é originado. Deste modo quando a diferença no espectro de excitação eletrônica resultar em transições eletrônicas de frequências iguais ou menores do que as frequências típicas do movimento iônico, ocorrerá desvios da aproximação adiabática

⁴⁰ Em relação ao raio de corte pode ser observado as seguintes condições: a) dentro do raio de corte, a função de onda de todos os elétrons dos pseudopotenciais de norma conservada é substituída por uma pseudofunção suave, com a mesma norma e sem nós (contém a mesma carga nessa região); b) ambas as funções são idênticas acima do raio de corte. O raio de corte deverá tender ao máximo mais extremo da função de onda de todos os elétrons, para que as condições mencionadas e uma boa transferibilidade possam reproduzir a distribuição de carga e o momento.

⁴¹ Na dinâmica adiabática as interações interatômicas são expressas por potenciais escalares, chamados superfícies de energia potencial. Esta ideia é da aproximação de Born-Oppenheimer, introduzida por Born e Oppenheimer em 1927.

quântica ou ABO. Devido a grande diferença de massa entre os elétrons e os íons, a escala temporal de seus movimentos pode ser separada, considerando os elétrons como partículas rápidas possuindo bastante tempo para se reajustarem e seguir o movimento dos núcleos (que são partículas lentas) [89,98].

Uma análise harmônica simples da frequência do espectro dos campos orbitais clássicos (quando os íons são mantidos imóveis) pode reproduzir o espectro dos estados eletrônicos e mostrar que no caso de diferenças mínimas do estado fundamental o espectro de frequência poderá ser:

$$\omega_{if} = \left[\frac{2(\epsilon_i - \epsilon_f)}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.40),$$

onde $(\epsilon_i - \epsilon_f)$ é, respectivamente, a diferença entre os autovalores dos orbitais ocupados e desocupados [92].

A estimativa analítica para a menor frequência eletrônica possível que respeite a adiabaticidade do sistema é

$$\omega_e^{min} \propto \left(\frac{E_{gap}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.41),$$

mostrando que essa frequência aumenta com a raiz quadrada da diferença de energia eletrônica E_{gap} entre o menor orbital desocupado (LUMO) e o maior orbital ocupado (HOMO) num sistema molecular. Por outro lado, aumenta também se o parâmetro fictício de massa μ diminuir. Sendo ω_n^{max} a maior frequência nuclear, então $\omega_e^{min} - \omega_n^{max}$ deve ser grande o necessário para garantir a separação adiabática dos subsistemas iônico e eletrônico. A frequência máxima ω_e^{max} é dada a partir da maior energia cinética (E_{cutoff}) adotada no sistema em uma expansão da função de onda em termos de um conjunto de base de ondas planas:

$$\omega_e^{max} \propto \left(\frac{E_{cutoff}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.42).$$

A diminuição de μ não só desloca o espectro eletrônico para cima na escala de frequência, mas também se estende a todo o espectro de frequências de acordo com a Equação 3.40. Isto leva a um aumento da frequência máxima de acordo com a Equação 3.42. Um modo para que o controle da adiabaticidade seja feito, sem escolher uma diminuição totalmente arbitrária de μ , é levar em consideração que o ajuste do tamanho máximo do passo de tempo da dinâmica molecular vinculado a μ pode ser dado por

$$\Delta t^{max} \propto \left(\frac{\mu}{E_{cutoff}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.43).$$

No limite, quando E_{gap} eletrônico é muito pequeno ou mesmo desaparece, como é o caso dos sistemas metálicos, o princípio da conservação da adiabaticidade falha e conseqüentemente prejudica a simulação da DMCP. Se o sistema não preservar a adiabaticidade, então será fisicamente insignificante os resultados da simulação na DMCP. Para impedir que o sistema perca a sua adiabaticidade, também pode ser feito o controle da sua temperatura e assim impedir que os subsistemas eletrônico e nuclear entrem em equilíbrio térmico, ou seja, impedir que aconteça a troca de energias entre os dois subsistemas e evitar que as funções de onda deixem seu estado fundamental. O acoplamento de termostatos para os subsistemas nuclear e eletrônico nas equações de movimento de Car-Parrinello, a exemplo dos termostatos de Nosé-Hoover [88], proporciona um equilíbrio entre o fluxo de energia dos íons para os elétrons de forma que os elétrons permaneçam frios, mantendo a adiabaticidade do sistema.

3.7. Controle da temperatura: Termostatos de Nosé-Hoover

Quando a temperatura, o número de partículas e o volume são conservados em um sistema, tem-se um ensemble canônico que é abreviado por (N, V, T). Em 1984 foi proposto um método por Nosé [90] e posteriormente modificado por Hoover em 1985 [112], que do ponto de vista da evolução da dinâmica molecular de um sistema permitiu a obtenção de resultados satisfatórios no que diz respeito a médias estatísticas. Conhecido como método de Nosé-Hoover, se trata do acoplamento de termos que correspondem a termostatos virtuais na Hamiltoniana do sistema. O sistema realiza troca de calor com estes termostatos virtuais mantendo a sua temperatura controlada (adiciona-se ao sistema um grau de liberdade extra que significa o reservatório térmico).

Conforme a abordagem de Car-Parrinello para a formulação da Lagrangeana estendida, reescrevendo a Equação 3.9 tem-se:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_k \langle \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - E_{KS}[\{\mathbf{R}\}, \{\psi\}] + \sum_{k,l} \Lambda_{kl} \langle \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_l(\mathbf{r}) \rangle - \delta_{kl}, \quad (3.44).$$

Então inserindo os termostatos de Nosé-Hoover nas equações de movimento de Car-Parrinello, Equações 3.12 e 3.13, tem-se:

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{F}_i - M_i \dot{\xi} \dot{\mathbf{R}}_i, \quad (3.45),$$

$$\mu |\ddot{\psi}_k(t)\rangle = -\hat{H}_{KS} |\psi_k(t)\rangle + \sum_l \Lambda_{kl} |\psi_l(t)\rangle - \mu \dot{\eta} |\dot{\psi}_k(t)\rangle, \quad (3.46),$$

onde \mathbf{F}_i é a força física real sobre o íon da Equação 3.18, que provém da derivada parcial da energia de Kohn-Sham em relação à posição de um íon, sendo cada ψ_k um autoestado do

Hamiltoniano. Os termos ξ e η são variáveis do termostato que atuam como coeficientes de atrito dinâmicos sobre os núcleos e os elétrons respectivamente. A dinâmica dos termostatos é governada por duas equações:

$$Q_R \ddot{\xi} = \left[\sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - g k_B T \right], \quad (3.47),$$

$$Q_e \ddot{\eta} = \left[2\mu \sum_k \langle \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) \rangle - E_e^{ref} \right], \quad (3.48),$$

considerando que as "massas" (parâmetros que determinam a velocidade de controle da temperatura) dos termostatos são Q_R para o iônico e Q_e para o eletrônico, g corresponde ao número de graus de liberdade iônico, k_B é a constante de Boltzmann, T corresponde a temperatura⁴² física da simulação, sendo E_e^{ref} a energia cinética eletrônica fictícia de referência [113].

As funções de onda devem possuir uma energia cinética fictícia que permeie sobre um valor médio da E_e^{ref} , já a energia cinética média dos íons corresponde a $g k_B T$. Sabendo que as Equações 3.41 e 3.42 conservam a energia, podemos reescrever a Equação 3.16 como [113]:

$$E_{cons} = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \mu \sum_k \langle \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) \rangle + E_{KS}[\{\mathbf{R}_i\}, \{\psi_k\}] + \frac{1}{2} Q_e \dot{\eta}^2 + \frac{1}{2} Q_R \dot{\xi}^2 + 2E_e^{ref} \eta + g k_B T \xi, \quad (3.49).$$

⁴² Conforme a distribuição de Maxwell-Boltzmann, a energia cinética de um sistema é determinada pela temperatura T de acordo com a relação: $\frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2$, sendo N o número de partículas, m_i a massa da i -ésima partícula que possui velocidade v_i no sistema.

O objetivo é que os termostatos de Nosé-Hoover possam manter os elétrons frios com relação aos íons de maneira que esta separação adiabática persista sobre a superfície de Born-Oppenheimer, então na DMCP é apropriado que seja inserido um conjunto de termostatos para que evitem as oscilações térmicas e descontroladas nos graus de liberdade dos próprios termostatos [113]. A implementação do conjunto de variáveis de termostato $\{\eta_l, \dots, \eta_M\}$ para os elétrons e do conjunto $\{\xi_q, \dots, \xi_P\}$ para os íons é feito pelo método da cadeia de Nosé-Hoover. Pelo método da cadeia de Nosé-Hoover, tem-se as seguintes equações para o movimento dos elétrons:

$$\mu|\ddot{\psi}_k(t)\rangle = -\hat{H}_{KS}|\psi_k(t)\rangle + \sum_l \Lambda_{kl}|\psi_l(t)\rangle - \mu\dot{\eta}_1|\dot{\psi}_k(t)\rangle, \quad (3.50),$$

$$\mathcal{Q}_e^{(1)}\ddot{\eta}_1 = \left[2\mu \sum_k \langle \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) \rangle - E_e^{ref} \right] - \mathcal{Q}_e^{(1)}\dot{\eta}_1\dot{\eta}_2, \quad (3.51),$$

$$\mathcal{Q}_e^{(\lambda)}\ddot{\eta}_\lambda = \left[\mathcal{Q}_e^{(\lambda-1)}\dot{\eta}_{\lambda-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - \mathcal{Q}_e^{(\lambda)}\dot{\eta}_\lambda\dot{\eta}_{\lambda+1}, \quad (\lambda = 2, \dots, M-1) \quad (3.52),$$

$$\mathcal{Q}_e^{(M)}\ddot{\eta}_M = \left[\mathcal{Q}_e^{(M-1)}\dot{\eta}_{M-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right], \quad (3.53),$$

sendo que para o movimento iônico as equações serão

$$M_i\ddot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{F}_i - M_i\dot{\xi}_1\dot{\mathbf{R}}_i, \quad (3.54),$$

$$\mathcal{Q}_R^{(1)}\ddot{\xi}_1 = \left[\sum_i M_i\dot{\mathbf{R}}_i^2 - gk_B T \right] - \mathcal{Q}_R^{(1)}\dot{\xi}_1\dot{\xi}_2, \quad (3.55),$$

$$Q_R^{(v)} \ddot{\xi}_v = \left[Q_R^{(v-1)} \dot{\xi}_{v-1}^2 - k_B T \right] - Q_R^{(v)} \dot{\xi}_v \dot{\xi}_{v+1}, \quad (v = 2, \dots, P-1) \quad (3.56),$$

$$Q_R^{(P)} \ddot{\xi}_P = \left[Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1}^2 - k_B T \right], \quad (3.57),$$

com β_e fixando a temperatura da cadeia de termostatos para os elétrons [113]. A escolha de β_e estaria vinculada a relação $\frac{1}{\beta_e} = \frac{2E_e^{ref}}{N_e}$, sendo N_e o número de graus de liberdade dinâmicos necessários para parametrizar os orbitais eletrônicos menos o número de condições de restrição. Mas na prática N_e fica tendo um valor muito alto, fazendo com que $\frac{1}{\beta_e}$ e $Q_e^{(\lambda)}$ sejam impraticavelmente pequenos no uso de simulações reais. Como as quantidades fisicamente significativas são praticamente insensíveis na escolha de $\frac{1}{\beta_e}$, a ideia é que se escolha um valor menor do que $2E_e^{ref}$ e grande o suficiente para a prática de simulações (por exemplo: $\frac{2E_e^{ref}}{N'}$, onde N' corresponde ao número de graus de liberdade físicos do elétron). Tal escolha arbitrária não tem efeito de medida sobre a dinâmica interna da cadeia de termostatos para os elétrons [113].

Então, após inserirmos os termostatos nas equações de movimento da DMCP, Equações 3.45 e 3.46, teremos a seguinte equação com a energia conservada:

$$E_{cons} = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \mu \sum_k \langle \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_k(\mathbf{r}) \rangle + E_{KS}[\{\mathbf{R}_i\}, \{\psi_k\}] + \sum_{\lambda=1}^M \frac{1}{2} Q_e^{(\lambda)} \dot{\eta}_\lambda^2 + \sum_{v=1}^P \frac{1}{2} Q_R^{(v)} \dot{\xi}_v^2 + 2E_e^{ref} \eta_1 + g k_B T \xi_1 + \sum_{\lambda=2}^M \frac{\eta_\lambda}{\beta_e} + \sum_{v=2}^P k_B T \xi_v, \quad (3.58).$$

Conforme nas Equações 3.45 e 3.46, sempre existe um termostato que não é efetivo como termostato (o último elemento da cadeia). Então para cadeias o suficientemente longas,

a presença do termostato não efetivo tem um efeito insignificante sobre a cadeia. Vincula-se no final da cadeia o acoplamento de um M -ésimo e de um P -ésimo termostato aos respectivos $(M-1)$ -ésimo e $(P-1)$ -ésimo termostatos, de modo que se tenha o controle sobre as oscilações na temperatura de todos os termostatos [113]. Então ao modificar as equações nos dois últimos elementos da cadeia, tem-se:

$$Q_e^{(M)} \ddot{\eta}_M = \left[Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_{M-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M \dot{\eta}_{M-1}, \quad (3.59),$$

$$Q_e^{(M-1)} \ddot{\eta}_{M-1} = \left[Q_e^{(M-2)} \dot{\eta}_{M-2}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] + \left[Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_M \dot{\eta}_{M-1}, \quad (3.60),$$

para os elétrons, sendo para os íons

$$Q_R^{(P)} \ddot{\xi}_P = \left[Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1}^2 - k_B T \right] - Q_R^{(P)} \dot{\xi}_P \dot{\xi}_{P-1}, \quad (3.61),$$

$$Q_R^{(P-1)} \ddot{\xi}_{P-1} = \left[Q_R^{(P-2)} \dot{\xi}_{P-2}^2 - k_B T \right] + \left[Q_R^{(P)} \dot{\xi}_P^2 - k_B T \right] - Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_P \dot{\xi}_{P-1}, \quad (3.62).$$

A utilização das cadeias vinculadas adiciona um $k_B T \dot{\xi}_{P-1} + \left(\frac{1}{\beta_e} \right) \eta_{M-1}$ extra para a energia conservada.

Os parâmetros de massa dos termostatos poderão ser dados por:

$$Q_R^{(1)} = \frac{g k_B T}{\omega_R^2}, \quad Q_R^{(v)} = \frac{k_B T}{\omega_R^2} \quad (3.63),$$

$$Q_e^{(1)} = \frac{2E_e^{ref}}{\omega_e^2} \quad , \quad Q_e^{(\lambda)} = \frac{1}{\beta_e \omega_e^2} \quad (3.64),$$

sendo ω_R e ω_e as respectivas frequências características representadas para o movimento iônico e eletrônico.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL: O MÉTODO DA DINÂMICA MOLECULAR

4.1. Etapas de uma Simulação Computacional em Dinâmica Molecular

Para a realização da DM inicialmente é necessário elaborar uma estrutura do sistema que contenha todas as coordenadas definidas, sendo que as estruturas moleculares podem ser construídas com o auxílio de algum software. O sistema a ser construído deverá atribuir as posições iniciais a um conjunto de partículas colocadas numa caixa cúbica, sendo que o número de partículas e as dimensões da caixa cúbica irão determinar a densidade do sistema.

Então, com a estrutura do sistema construída, a próxima etapa é minimizar a energia do sistema (otimização geométrica) relaxando a sua conformação e removendo possíveis maus contatos por sobreposição de átomos. Com a relaxação do sistema pode-se obter um conjunto de coordenadas que representam uma dada conformação molecular, o que implica em a energia potencial do sistema corresponder a um mínimo local ou global. Deste modo é possível evitar problemas na integração numérica das equações de movimento.

Dentre os métodos utilizados para a relaxação do sistema, tem-se o algoritmo *Steepest Descent*, que faz as coordenadas dos átomos deslocarem no sentido contrário ao gradiente de energia potencial. Esse deslocamento aumenta à medida que a energia do sistema diminui e reciprocamente diminui quando a energia do sistema aumenta. Durante a convergência os átomos sofrem apenas deslocamentos suaves, apropriados para a remoção de sobreposição. Geralmente é implementado o uso do algoritmo *Gradiente Conjugado* no método de relaxação do *Steepest Descent* [114], tal implementação é adequada em sistemas moleculares com uma conformação inicial razoável, pois neste caso pode-se efetuar a relaxação em um passo e depois aproveitar o gradiente utilizado para a determinação do próximo passo, possibilitando assim a convergência com o uso de um menor número de passos devido a maiores deslocamentos nas coordenadas.

A relaxação (minimização da energia) do sistema pode evitar problemas na integração numérica das equações de movimento. Depois de o sistema estar relaxado, então integra-se as

equações de movimento com o algoritmo *Verlet* (implementado no pacote de programas do QE). Conforme nas Equações 3.12 e 3.13, tem-se as equações de Newton referente à aceleração em termos das forças, sendo que estão sujeitas a restrição de ortonormalidade no caso dos elétrons. Então o algoritmo *Verlet* é utilizado para a resolução destas equações e no caso da Equação 3.13 deve-se ter Λ_{kl} em cada passo de tempo, fazendo com que os orbitais ψ_k sejam exatamente ortonormais.

Para uma solução estacionária⁴³ (equivalente ao método de equações variacionais de Kohn-Sham), tem-se as derivadas temporais nulas para a Equação 3.13. Então na Equação 3.14 a minimização da energia total de Kohn-Sham (otimização da geometria molecular) é conseguida por meio de processos iterativos para soluções autoconsistentes e com os autovalores das equações de Kohn-Sham devido à diagonalização de Λ_{kl} .

Assim, mediante a elaboração do sistema contendo as estruturas moleculares e a minimização da energia deste sistema, a função de onda é propagada ao longo do tempo e permite gerar as coordenadas das posições dos átomos possibilitando os dados para o *input* (neste caso é o arquivo de entrada para os cálculos da DMCP no pacote de programas do QE com o uso do código de Car-Parrinello CP v.4.3.1). Depois do uso dos algoritmos para a minimização da energia de Kohn-Sham, o método de Car-Parrinello tem que deixar o sistema permanecendo no estado fundamental, para isto este método faz o acoplamento do movimento dos núcleos com o dos elétrons incluindo a dinâmica real do subsistema iônico e a energia cinética fictícia do subsistema eletrônico no estado fundamental do átomo e assim garantindo que a energia total do sistema não se distancie da superfície de Born-Oppenheimer.

Ainda que a estrutura resultante da relaxação do sistema represente o sistema à temperatura de 0 K, existe o aquecimento até que se chegue à temperatura desejada. Este aquecimento é obtido segundo uma distribuição gaussiana do ajuste aleatório das velocidades de cada átomo em intervalos de tempo pré-determinados. Então quando a estrutura molecular do sistema possuir a energia minimizada e a temperatura desejada para que seja feita a simulação das trajetórias, a etapa seguinte é chamada de *equilíbrio* e consiste num processo em que as velocidades dos átomos são periodicamente reguladas para que a temperatura se mantenha constante. Este procedimento é persistido até que as propriedades estatísticas a serem calculadas se tornem independentes do tempo. Após a etapa de *equilíbrio* o sistema precisará manter-se com a temperatura constante, arquiva-se então a trajetória dos átomos no

⁴³ A solução somente será estacionária se a energia de Kohn-Sham estiver em um ponto crítico (ou ponto de sela) [92].

decorrer de um dado intervalo de tempo, possibilitando analisar o valor médio das propriedades de interesse.

Antes da simulação na DMCP outros parâmetros são acrescentados no *input*, como o funcional de troca e correlação, os termostatos, o conjunto de base de ondas com o valor para a energia de corte, os pseudopotenciais, o valor da massa fictícia e o tamanho do passo de tempo. Os resultados obtidos da DMCP podem ser analisados e visualizados com o auxílio de um software, como por exemplo o *Visual Molecular Dynamics (VMD)* [115]. Para o tratamento dos arquivos gerados pelo pacote de programas do QE que contém as propriedades de interesse (por exemplo: coordenadas de trajetória, distribuição radial de pares, comprimento de ligação, ângulo de ligação, ângulo diedral, tempo médio de residência e outras propriedades), faz-se necessário o uso de alguma rotina computacional⁴⁴.

4.2. Procedimento Computacional da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) no vácuo.

Para que os cálculos da DMCP da molécula de Óxido de Formaldeído (CH₂OO) sejam realizados no QE o *input* é feito com uma estrutura molecular especificada em termos de suas coordenadas atômicas a partir de um conjunto de dados de entrada. A geometria inicial do óxido de formaldeído foi especificada para o *input* conforme mostra a Figura 4.1 a seguir.

⁴⁴ Na Universidade Estadual de Goiás o Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis utiliza a rotina computacional *gqtea*, elaborada pelo professor Dr. Ademir J. Camargo.

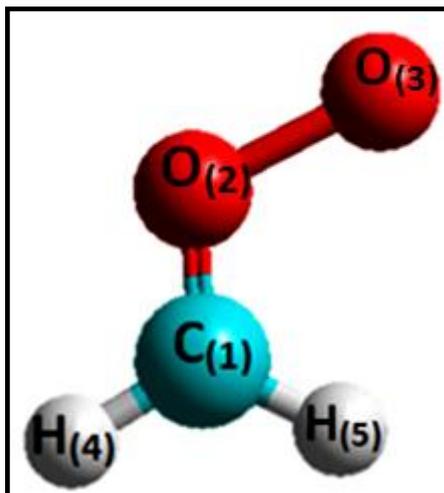


Figura 4.1 - Representação molecular do IC óxido de formaldeído (CH₂OO) com a identificação dos átomos e suas respectivas numerações: C₍₁₎ é o carbono, H₍₄₎ e H₍₅₎ são os hidrogênios, O₍₂₎ e O₍₃₎ são os átomos de oxigênio.

Com a utilização de cálculos *ab initio* é feita a otimização geométrica aplicando-se o algoritmo *Steepest Descent* para obter a estrutura da molécula com um mínimo de energia e forças atômicas. Então com uma pequena relaxação do sistema o conjunto de coordenadas que representam uma dada conformação molecular do CH₂OO implica em a energia potencial do sistema corresponder a um mínimo local ou global. Estas condições iniciais do sistema podem ser definidas com o auxílio de algum software (exemplo os pacotes computacionais Gaussian) que podem computar as posições iniciais dos átomos que constituem a estrutura molecular do CH₂OO dentro de uma caixa cúbica de simulação, obtendo-se assim o *input* do QE para realizar a simulação da DMCP.

Um parâmetro que precisa ser definido para fazer o *input* antes dos cálculos é a energia cinética de corte de ondas planas (*ecutwfc*), que define o número de ondas planas a serem utilizadas na expansão da função de onda. Juntamente é preciso definir a energia cinética de corte de ondas planas para a densidade de carga (*ecutrho*)⁴⁵, que determina o número de ondas planas a serem utilizadas na expansão da densidade de carga e do potencial.

A melhor energia de corte, para o sistema com a estrutura de uma molécula de CH₂OO, foi calculada pelo QE de forma que os valores são representados no gráfico a seguir:

⁴⁵ Conforme documentação do QE, a sugestão é que *ecutrho* deve ser maior que *ecutwfc*. A recomendação é que para pseudopotenciais de norma conservada seja de 4 vezes maior e 8 vezes ou mais para pseudopotenciais *ultrasoft*.

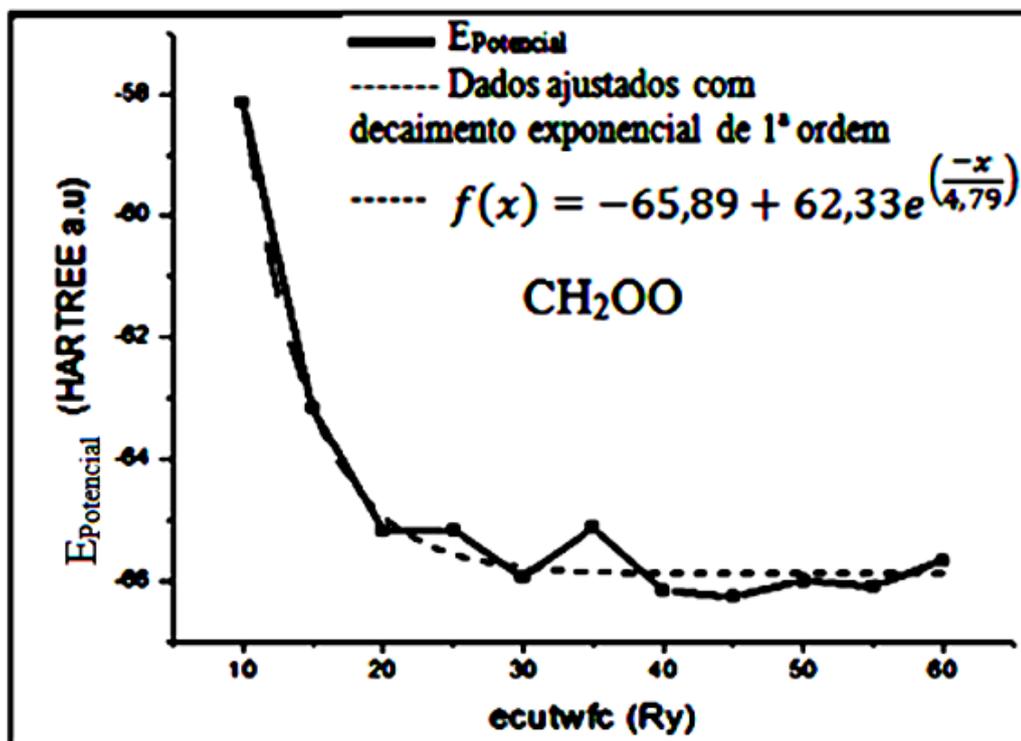


Figura 4.2 - Energia potencial (energia de Kohn-Sham em Hartree⁴⁶) para a molécula óxido de formaldeído (CH₂OO) em função da energia cinética de corte (*ecutwfc*) para o número de ondas planas a serem utilizadas com pseudopotenciais *ultrasoft*⁴⁷.

Conforme o gráfico da Figura 4.2, após a realização de vários testes de convergência, foi adotado o valor de 25 Ry a ser utilizado para *ecutwfc*, pois foi verificado que para este valor a energia potencial do sistema começa a convergir conforme mostra a curva dos dados ajustados com o decaimento exponencial de 1ª ordem. O valor para *ecutrho* que permitiu uma conversão da energia potencial com boa precisão foi de 200 Ry, conforme a recomendação padrão do QE o seu valor pode ser maior de 8 a 12 vezes o valor de *ecutwfc* no caso de pseudopotenciais *ultrasoft*. Na utilização dos pseudopotenciais *ultrasoft* foi definido o *input* das dimensões da grade da caixa cúbica, que delimita o total de pequenas caixas cúbicas de integração. No *input* do QE as dimensões da grade da caixa cúbica são definidas pelo *grid de integração* que correspondem aos valores de *nr1b*, *nr2b* e *nr3b*, sendo que para a caixa com

⁴⁶ Um Hartree (símbolo E_h) é a unidade atômica de energia, igual ao valor absoluto da energia potencial elétrica do átomo de hidrogênio em seu estado fundamental, também exatamente o dobro do valor absoluto da energia de ligação do elétron do átomo de hidrogênio no seu estado fundamental. E_h = 4,3598×10⁻¹⁸ J = 2625,5 kJ/mol = 27,2113 eV = 2 Ry = 627,5093 kcal/mol. Onde E_h = Hartree, Ry = Rydberg, eV = elétron-volt.

⁴⁷ Os pseudopotenciais usados neste trabalho estão no website do *Quantum Espresso*.

uma molécula do óxido de formaldeído no vácuo foram adotados os valores $nr1b = nr2b = nr3b = 20 \text{ \AA}^{48}$. Conforme o índice de estruturas bravais consideradas para o *input* do QE, utilizou-se $ibrav = 14$ (correspondente ao modelo triclínico conforme especificações no manual do QE).

A minimização da função de onda, antes de iniciar a DMCP, foi feita com o algoritmo Steepest Descent. No *input* do QE foi ajustado $dt = 5,0d0 (5 \times 10^0)$, que corresponde ao passo de tempo para a dinâmica molecular (em unidades atômicas Hartree $1 \text{ a.u.} = 2,4189 \times 10^{-17} \text{ s}$). O termo *etot_conv_thr* no *input* do QE significa um limiar de convergência para a energia total (a.u.) na minimização iônica, sendo que o critério de convergência é satisfeito quando o valor da energia total mudar menos que o valor de *etot_conv_thr* entre duas etapas consecutivas do scf (cálculo de campo autoconsistente). O valor que foi escolhido para *etot_conv_thr*, conforme o padrão adotado pelo QE, foi de $1,0d-4 (1 \times 10^{-4} \text{ em a.u.})$. Para o critério de convergência da energia cinética eletrônica durante a minimização para os elétrons, o termo *ekin_conv_thr* com o valor de $1,0d-6 (1 \times 10^{-6} \text{ em a.u.})$ (é valor padrão do QE) foi utilizado no *input* do QE, significando que a convergência é alcançada quando a energia cinética eletrônica for menor que o valor de *ekin_conv_thr*.

Ainda durante os passos do processo de minimização tivemos no *input* do QE: a carga total do sistema igual a zero (considerando que a carga da célula unitária não possui falta e nem excesso de elétrons); massa efetiva do elétron na Lagrangeana de CP dado pelo valor padrão em unidades atômicas⁴⁹ $emass = 400,0d0 (400,0 \times 10^0)$ e o termo $emass_cutoff = 2,5d0 (2,5 \times 10^0)$ (é o valor padrão do QE) para a massa de corte⁵⁰ dos elétrons em Ry; quanto aos pseudopotenciais das espécies atômicas envolvidas na simulação (carbono, oxigênio e hidrogênio) foi utilizada a Aproximação da Densidade Local com o funcional de correlação *Perdew and Wang* e a Aproximação do Gradiente Generalizado com o funcional PBE; quanto a definição das dimensões da célula⁵¹ em unidades atômicas o valor foi de 22,68.

Depois de concluída a etapa do processo de minimização é feita uma implementação no *input* do QE, substituindo o algoritmo de minimização pelo algoritmo que realiza a integração numérica das equações que regem a dinâmica dos elétrons e dos núcleos do

⁴⁸ Conforme o manual do *Quantum Espresso*, recomenda-se um valor compreendido entre 20 e 28 Å.

⁴⁹ 1 a.u da massa = $9,10939 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

⁵⁰ Massa de corte (em Rydberg) para a aceleração da massa efetiva de Fourier. A massa efetiva é redimensionada para componentes do vetor "G" com energia cinética acima do valor de "*emass_cutoff*".

⁵¹ Quanto a definição das dimensões da célula em unidades atômicas temos $1 \text{ bohr} = 0,529177249 \text{ angstroms}$, com a dimensão "a" da caixa de simulação dada em bohr.

sistema. A integração numérica é realizada pelo algoritmo de *Verlet*. Nesta implementação a DMCP foi computada realizar 1.200.000 passos, com o controle de temperatura para os núcleos do sistema sendo realizado pelo termostato de Nosé-Hoover. A frequência de oscilação do termostato (em terahertz) foi computada em 50,0 THz e a temperatura foi escolhida em 300 K⁵². Não foi utilizado termostatos para o controle de temperatura dos elétrons.

No início da simulação em DMCP as condições iniciais do sistema divergem muito do equilíbrio termodinâmico. Como nos primeiros passos da dinâmica as propriedades do sistema variam bastante e não se mantêm constantes, espera-se o sistema alcançar o equilíbrio termodinâmico para que as trajetórias e demais propriedades de interesse sejam calculadas.

Após todo o procedimento computacional necessário é possível obter os resultados teóricos através do método da DMCP.

4.3. Procedimento Computacional da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) com o Dióxido de Enxofre (SO₂).

Semelhante aos procedimentos adotados no tópico 4.2 para a DMCP com o CH₂OO no vácuo, foram realizados os procedimentos para fazer a DMCP do CH₂OO em um sistema contendo dióxido de enxofre.

⁵² Embora ainda não existam estudos específicos que estabeleçam critérios para definir como a temperatura pode influenciar nas reações do CH₂OO, a temperatura de 300 K foi escolhida para a simulação desta pesquisa considerando que o óxido de formaldeído tem participação significativa na oxidação troposférica de compostos biogênicos e antropogênicos [01,02]. A troposfera é a camada da atmosfera que vai do nível do mar até 12 km de altura e é nesta camada que ocorrem os fenômenos climáticos e a poluição do ar, possui a maior parte da massa atmosférica sendo a maior porção de vapor de água e aerossóis. Conforme pesquisas [03] que foram realizadas, constataram-se taxas de reação dos Intermediários Criegee estabilizados com o SO₂ produzindo ácido sulfúrico na parte inferior da troposfera da estação SMEAR II em Hyytiälä na Finlândia. Também em um estudo [49] de cinética de reações do intermediário Criegee CH₂OO com SO₂, NO₂, NO, H₂O e CH₃CHO são relatados resultados como uma função da pressão na temperatura de 295 K. Já foram realizados experimentos de fotoionização de espectrometria de massa para determinar a cinética de reação do CH₂OO com o SO₂ a baixa pressão (~ 1,5 Torr) e com temperatura de 295 K [49].

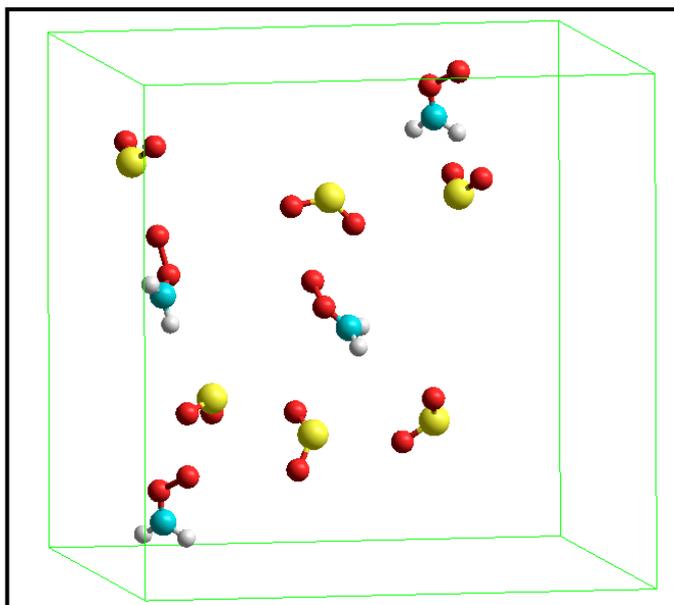


Figura 4.3 - Representação do sistema formado por uma caixa cúbica contendo 4 moléculas do óxido de formaldeído (CH_2OO) e seis moléculas de dióxido de enxofre (SO_2).

Conforme consta na Figura 4.3, o sistema com as coordenadas iniciais que posicionam os átomos para fazer o início da simulação do óxido de formaldeído com o dióxido de enxofre é formado por uma caixa cúbica contendo 4 moléculas do CH_2OO e 6 moléculas de dióxido de enxofre (SO_2). Então com os dados do sistema que é constituído pelos componentes da caixa cúbica foi realizado o *input* no QE de modo semelhante ao do tópico 4.2. As dimensões da grade da caixa cúbica foram alteradas para os valores $nr1b = nr2b = nr3b = 15 \text{ \AA}$. Outra alteração feita no *input* para a DMCP foi a inclusão dos termostatos de Nosé-Hoover para o controle da temperatura dos elétrons e computando a frequência de oscilação do termostato em 1,0 THz.

4.4. Procedimento Computacional da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH_2OO) com a Água.

De modo similar aos procedimentos adotados no tópico 4.2 para a DMCP com o CH_2OO no vácuo, foram realizados os procedimentos para fazer a simulação do CH_2OO em um sistema contendo moléculas de água. Este sistema foi construído em uma caixa cúbica contendo uma molécula de CH_2OO e 14 moléculas de água.

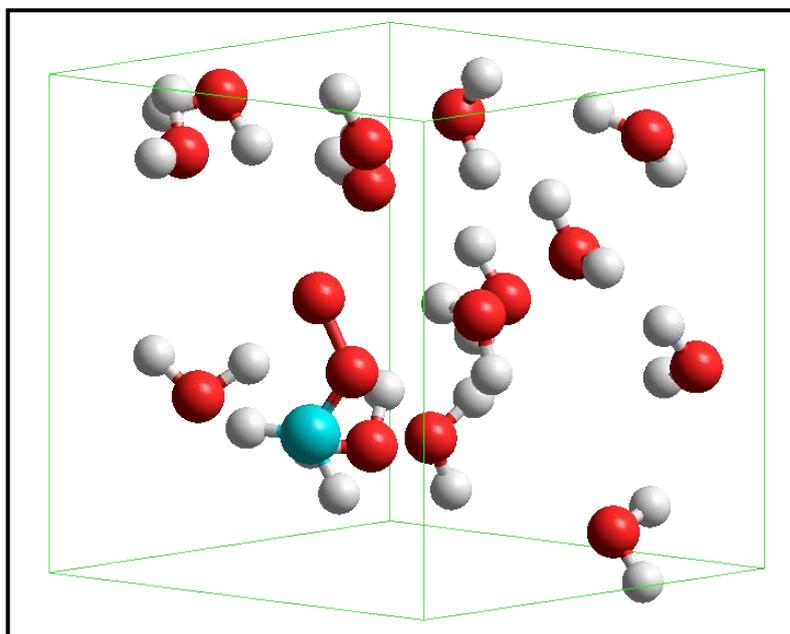


Figura 4.4 - Representação do sistema formado por uma caixa cúbica contendo uma molécula do CH_2OO e 14 moléculas de água.

Com as coordenadas das posições atômicas dentro da caixa cúbica da Figura 4.4 foi feito o *input* no QE semelhante ao do tópico 4.2 para a realização da DMCP. No caso deste sistema com moléculas de água o valor para a definição das dimensões da célula em unidades atômicas foi alterado para o valor de 15,12.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH_2OO) no vácuo.

A seguir são apresentados os resultados conseguidos na DMCP para o sistema composto por uma molécula de CH_2OO no vácuo, conforme a descrição dos parâmetros utilizados no tópico 4.2. Dentre os parâmetros utilizados pode-se observar que o valor ajustado para a massa fictícia associada aos elétrons permitiu a adequação da função de onda associada às mudanças das posições nucleares, pois com os resultados conseguidos pode-se notar que não aconteceu a transferência de energia entre os subsistemas eletrônico e nuclear durante a simulação. Conforme mostra o gráfico a seguir da Figura 5.1 dos 50.000 passos⁵³ iniciais de simulação até os 583.760 passos verifica-se que os sistemas eletrônico e iônico não compartilharam energia.

Os primeiros passos da simulação podem ser desconsiderados para a análise dos resultados, pois não possuem propriedades físicas significantes. Estes passos iniciais são desprezados porque a estrutura resultante da minimização da energia representa o sistema à temperatura de 0 K, existindo o posterior aquecimento até que se chegue à temperatura desejada. A simulação das trajetórias acontecerá quando a estrutura molecular do sistema estiver com a energia minimizada e com a temperatura esperada (300 K), sendo que em seguida ainda temos a etapa de *equilíbrio*. Somente após a etapa de *equilíbrio*, quando o sistema conseguir manter-se com a temperatura controlada, torna-se significativo considerar os dados e a trajetória dos átomos no decorrer de um dado intervalo de tempo.

⁵³ Passo de tempo para a dinâmica molecular (em unidades atômicas Hartree 1 a.u = $2,4189 \times 10^{-17}$ s). Como adotamos $dt = 5,0$; então 583760 passos = $(583760 \times 5 \times 2,4189 \times 10^{-17})$ segundos = 70,6 ps.

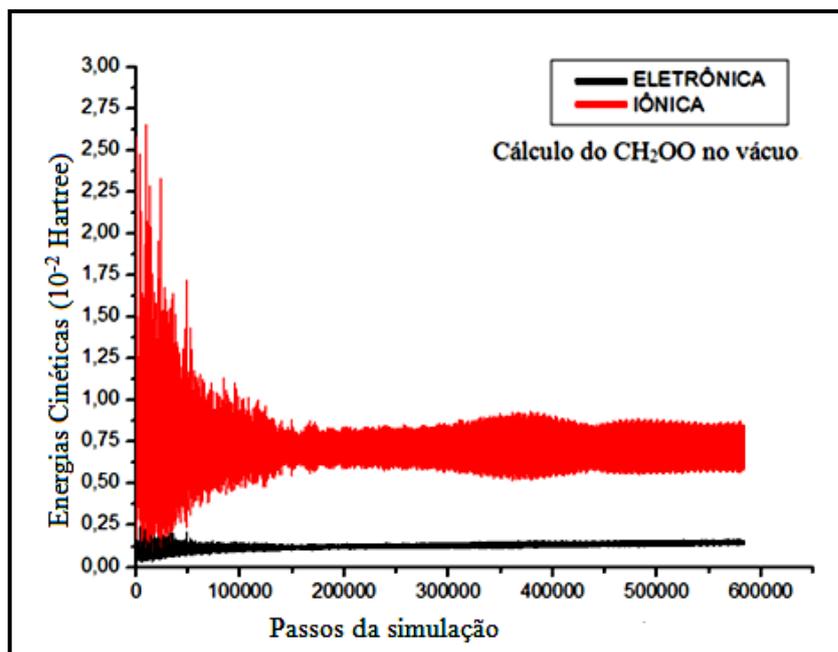


Figura 5.1 - Separação das energias cinéticas iônica e eletrônica durante 70,6 ps da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por uma molécula do óxido de formaldeído (CH_2OO) no vácuo em uma caixa cúbica.

Conforme mostra o gráfico da Figura 5.1 percebe-se que durante a simulação a adiabaticidade do sistema foi mantida, pois na separação energética dos subsistemas eletrônico e iônico ficou evidente que, após a etapa de *equilibração*, não aconteceu troca térmica entre estes subsistemas. Pode-se constatar que a função de onda permaneceu próxima a seu estado fundamental durante a evolução dos núcleos, os elétrons permaneceram realizando pequenas oscilações na superfície de Born-Oppenheimer e com valores para a energia cinética próximos a zero. Portanto os resultados conseguidos para as energias cinéticas iônica e eletrônica permitem analisar de modo seguro o valor médio das propriedades de interesse do sistema.

A temperatura do sistema durante a simulação tem uma relação direta com a energia cinética iônica. O subsistema iônico produz a temperatura física do sistema, enquanto que uma temperatura fictícia é gerada pelo subsistema eletrônico. A seguir tem-se o gráfico que mostra os valores para a temperatura durante a realização da DMCP para o óxido de formaldeído no vácuo.

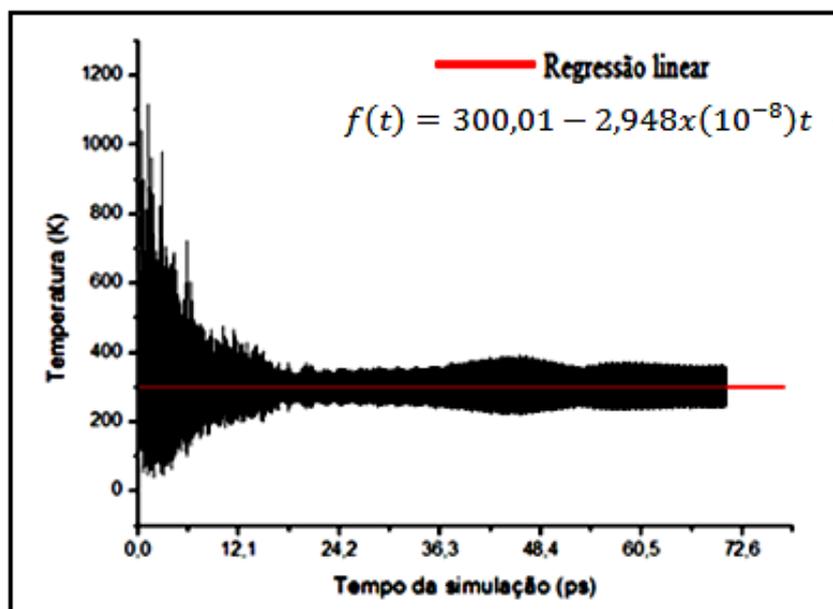


Figura 5.2 - Gráfico da temperatura para uma molécula de CH₂OO no vácuo.

Pode-se concluir que a presença dos termostatos de Nosé-Hoover no subsistema iônico foi eficiente em manter a temperatura do sistema controlada, o que implica em termos um valor constante para a energia cinética iônica após a etapa de *equilibração* do sistema. Isto significa que não foi perdida a adiabaticidade do sistema, ou seja, ele permaneceu no estado fundamental ou na superfície de Born-Oppenheimer. Novamente temos a garantia de que a DMCP produziu resultados físicos, podendo fornecer a energia total do sistema e mostrando que ela é conservada. Na Figura 5.3 a seguir pode ser visto o comportamento da energia total do sistema.

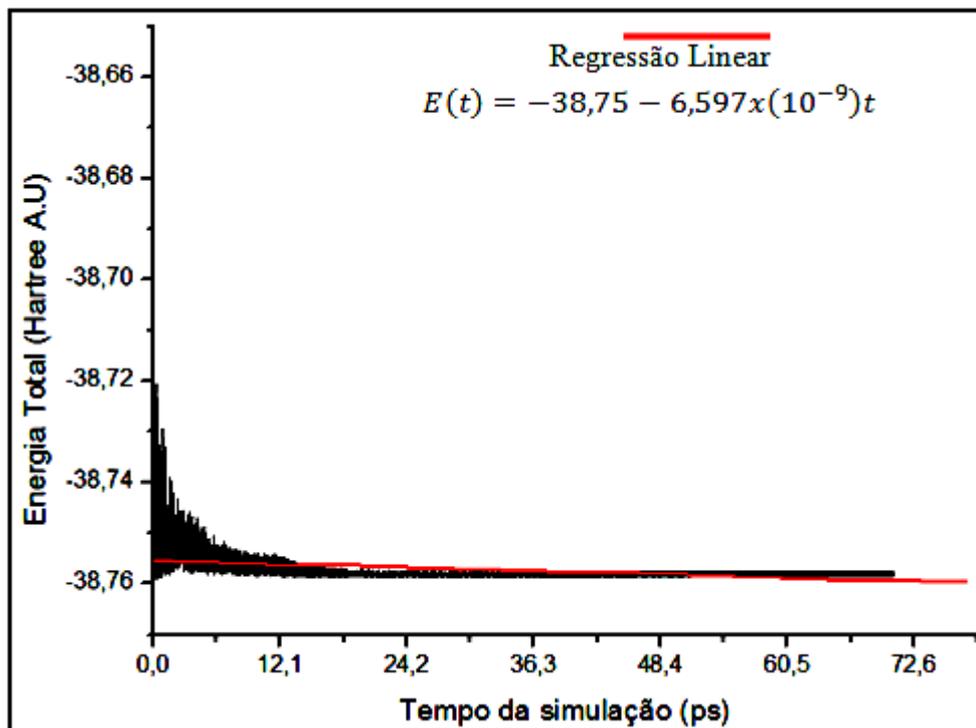


Figura 5.3 - Energia total conservada na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema com uma molécula de CH₂OO no vácuo.

No gráfico da Figura 5.3 tem-se a energia total do sistema (energia potencial de Kohn-Sham) com o valor praticamente constante durante a DMCP após a etapa de *equilíbrio*. De 12 ps em diante tem-se a energia convergida e estabilizada em torno de -38,76 Hartree (A.U).

A seguir tem-se a visualização gerada pelo software *VMD* que mostra a numeração atômica do óxido de formaldeído em sua estrutura molecular durante a simulação da DMCP.

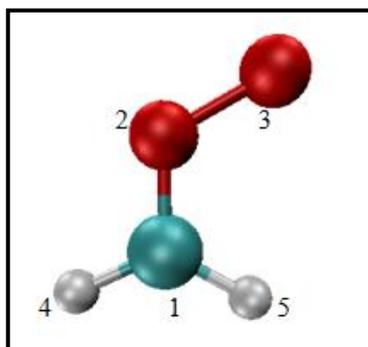


Figura 5.4 - Representação molecular com a numeração atômica do óxido de formaldeído (CH₂OO) construída pelo software *VMD* para a visualização da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Numerações: 1 é o carbono, 4 e 5 são os hidrogênios, 2 e 3 são os átomos de oxigênio.

Com os resultados dos cálculos da DMCP foram obtidos os comprimentos das ligações entre os átomos do óxido de formaldeído. A Tabela 5.1 mostra os valores médios das ligações durante a simulação, juntamente com os respectivos desvios padrão, para o óxido de formaldeído no vácuo. A seguir a Figura 5.5 mostra o gráfico com os valores das distâncias interatômicas em função do tempo ao longo da simulação.

Tabela 5.1 - Valores médios das distâncias interatômicas do CH₂OO no vácuo.

Ligação	Distância (Å)	Variância (10⁻⁴)	Desvio Padrão (10⁻²)
C ₍₁₎ -O ₍₂₎	1,28	1,62	1,27
C ₍₁₎ -H ₍₄₎	1,09	0,91	0,95
C ₍₁₎ -H ₍₅₎	1,09	0,93	0,96
O ₍₂₎ -O ₍₃₎	1,36	5,19	2,27

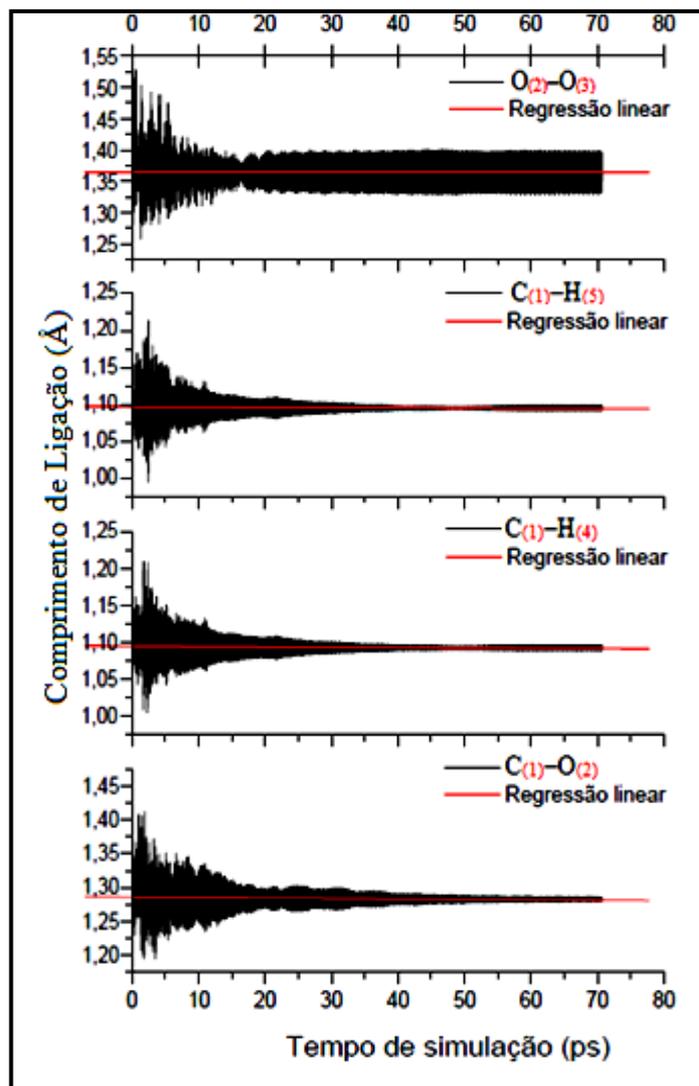


Figura 5.5 - Distâncias interatômicas em função do tempo de simulação do CH₂OO no vácuo durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.

Conforme os valores para as distâncias das ligações interatômicas mostrados na Figura 5.5 pode-se concluir que os valores médios para as distâncias da Tabela 5.1 se mantiveram praticamente constantes após o tempo de 20 ps de simulação. Quanto a distância interatômica da ligação entre os oxigênios O₍₂₎-O₍₃₎, nota-se que mesmo após os 20 ps da DMCP a distância fica oscilando aproximadamente entre 1,32Å e 1,4Å, justamente onde a Tabela 5.1 aponta um maior valor para o desvio padrão dos resultados das ligações interatômicas. Pode-se dizer que grande parte da energia do CH₂OO na DMCP está concentrada na ligação entre

os átomos de oxigênio, nesta ligação o mínimo da energia potencial deverá ficar oscilando devido à variação que ocorre na distância internuclear de equilíbrio⁵⁴ entre eles.

Conforme os valores médios para as distâncias interatômicas da Tabela 5.1, no caso da ligação C₍₁₎-O₍₂₎ tem-se o valor médio de 1,28 Å, enquanto que existe uma ligação mais longa para O₍₂₎-O₍₃₎ é de aproximadamente 1,35 Å. Estes valores para as distâncias interatômicas sugerem que como a ligação C₍₁₎-O₍₂₎ tem um valor médio menor para a distância internuclear de equilíbrio então ela deve ser mais forte do que a ligação entre O₍₂₎-O₍₃₎, o que pode indicar que a ligação C₍₁₎-O₍₂₎ possa ter uma ordem de ligação maior do que a ligação do O₍₂₎-O₍₃₎ e também uma maior energia de dissociação⁵⁵.

Os valores médios dos ângulos interatômicos do óxido de formaldeído no vácuo durante a DMCP são mostrados na Tabela 5.2, juntamente com os respectivos desvios padrão.

Tabela 5.2 - Valores médios dos ângulos interatômicos do CH₂OO no vácuo.

Ligação	Ângulos (°)	Variância	Desvio Padrão
C ₍₁₎ -O ₍₂₎ -O ₍₃₎	119,614	5,89	2,42
H ₍₄₎ -C ₍₁₎ -H ₍₅₎	126,065	5,28	2,29
H ₍₄₎ -C ₍₁₎ -O ₍₂₎	114,370	3,65	1,91
H ₍₅₎ -C ₍₁₎ -O ₍₂₎	119,412	3,45	1,85

⁵⁴ A diferença entre a energia de dois átomos na distância internuclear de equilíbrio pela energia dos mesmos a uma distância infinita (não ligados) é designada como energia de ligação.

⁵⁵ A maioria dos valores para a energia de dissociação é tabelada, são energias necessárias para desfazer as ligações na temperatura de 0 K (no poço de energia potencial, a 0 K, o sistema tem uma energia chamada de energia vibracional do ponto zero).

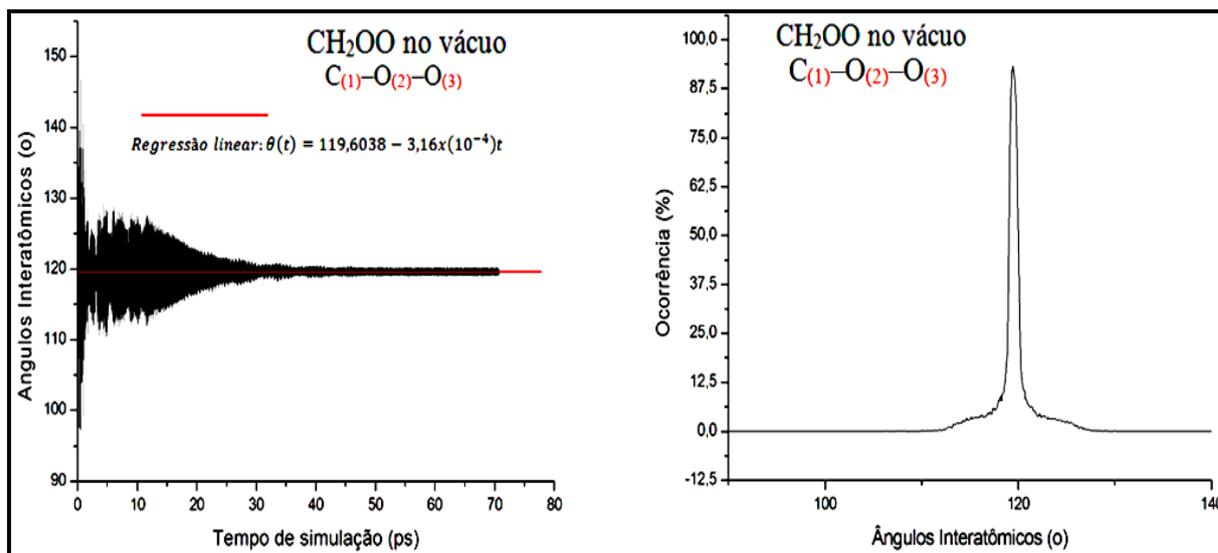


Figura 5.6 - No quadro a esquerda o gráfico com os valores dos ângulos interatômicos do CH₂OO para a ligação C₍₁₎-O₍₂₎-O₍₃₎ no vácuo durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, conforme a numeração atômica adotada na Figura 5.4. No quadro a direita o gráfico com o número de ocorrências percentuais para os valores dos ângulos assumidos pela ligação C₍₁₎-O₍₂₎-O₍₃₎ durante a simulação.

Na Figura 5.6 nota-se que no gráfico dos valores para os ângulos interatômicos do CH₂OO para a ligação C₍₁₎-O₍₂₎-O₍₃₎ durante a simulação no vácuo existe um valor de aproximadamente 120° que se mantém após os 35 ps. Conforme a Figura 5.6 mostra, nos instantes iniciais da simulação nota-se que existe uma oscilação entre os valores dos ângulos, variando entre aproximadamente 100° e 145° e depois entre aproximadamente 115° e 125°.

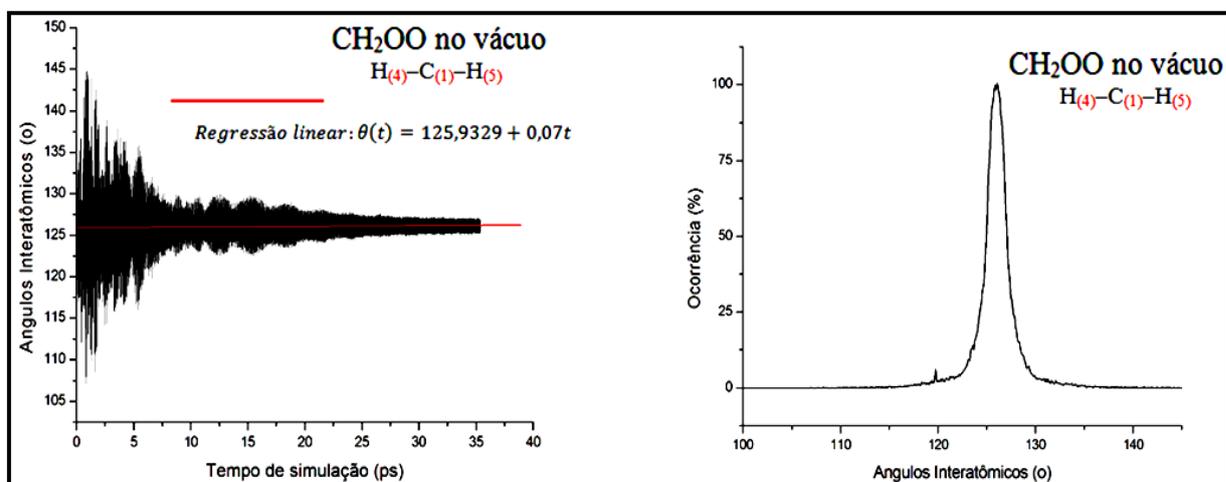


Figura 5.7 - À esquerda o gráfico com os valores dos ângulos interatômicos do CH₂OO para a ligação H₍₄₎-C₍₁₎-H₍₅₎ no vácuo durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, conforme a numeração atômica adotada na Figura 5.4. À direita o número de ocorrências percentuais dos ângulos assumidos na ligação H₍₄₎-C₍₁₎-H₍₅₎ durante a simulação.

Na figura 5.7 nota-se que no gráfico dos valores para os ângulos interatômicos do CH₂OO para a ligação H₍₄₎-C₍₁₎-H₍₅₎ durante a simulação no vácuo existe um valor de aproximadamente 126° que se mantém após os 35 ps, mas possuindo uma margem de oscilação com uma variação de aproximadamente 2°. No gráfico da Figura. 5.7 pode-se verificar que nos instantes iniciais da simulação nota-se que existe uma oscilação entre os valores dos ângulos, variando entre aproximadamente 110° e 145° e depois entre aproximadamente entre 122° e 130°.

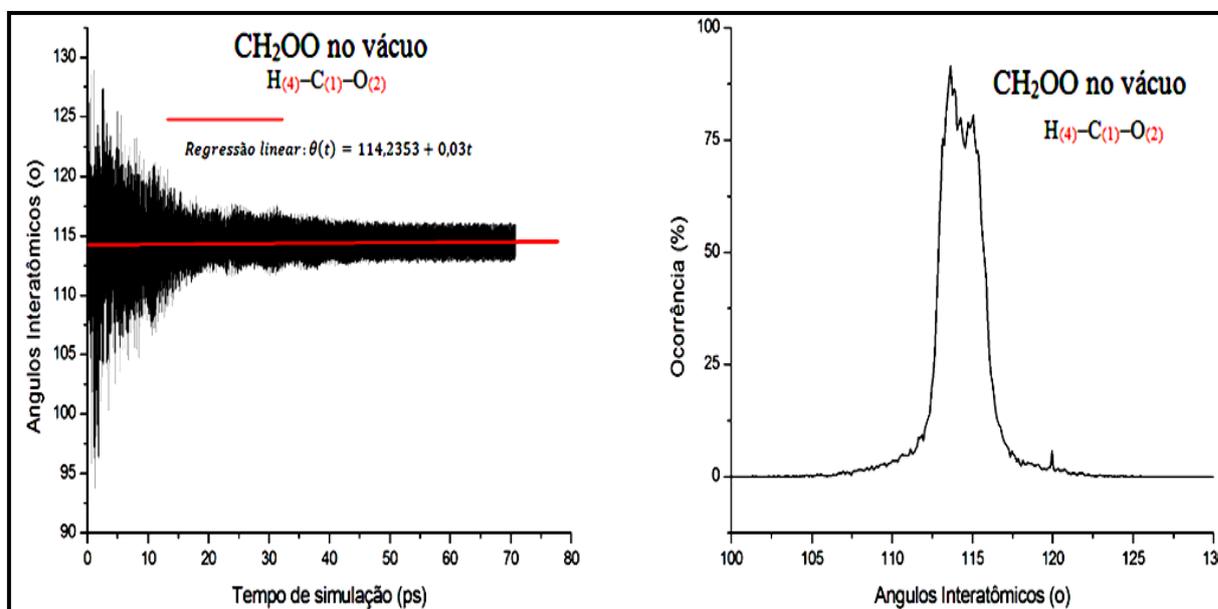


Figura 5.8 - A esquerda os valores dos ângulos interatômicos do CH₂OO para a ligação H₍₄₎-C₍₁₎-O₍₂₎ no vácuo durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, conforme a numeração atômica adotada na Figura 5.4. A direita o número de ocorrências percentuais dos ângulos para a ligação H₍₄₎-C₍₁₎-O₍₂₎.

Na Figura 5.8 nota-se o gráfico dos valores para os ângulos interatômicos do CH₂OO para a ligação H₍₄₎-C₍₁₎-O₍₂₎ durante a simulação no vácuo mostrando um valor de aproximadamente 114° que se mantém após os 40 ps, mas com uma margem de oscilação de aproximadamente 2°. No gráfico da Figura 5.8 verifica-se que nos instantes iniciais da simulação existe uma oscilação entre os valores dos ângulos, variando entre aproximadamente 95° e 127°, depois a variação fica compreendida entre os ângulos de aproximadamente 110° e 120°.

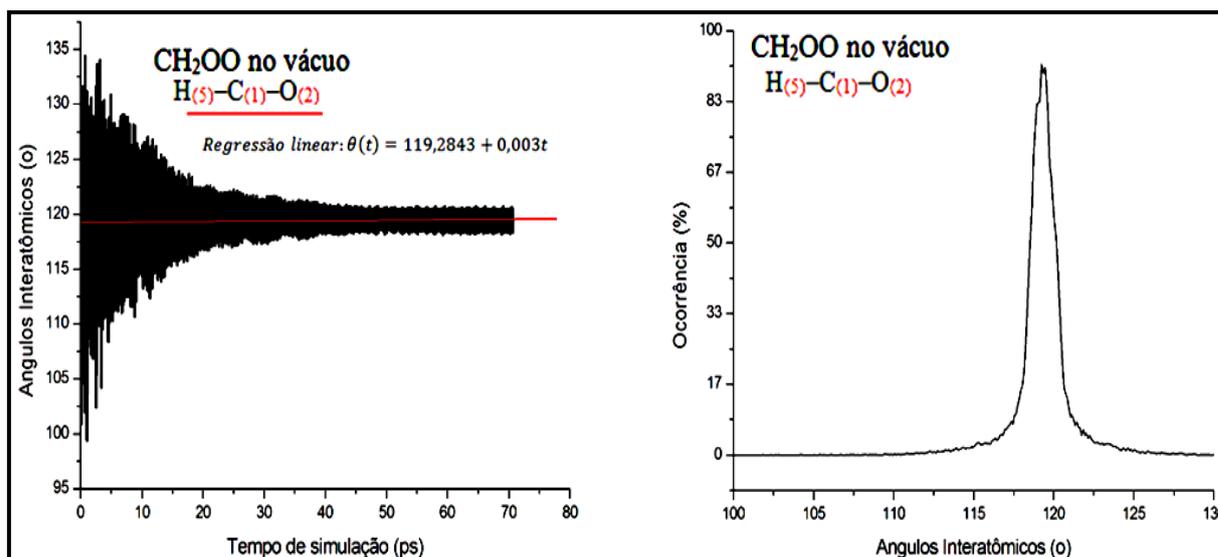


Figura 5.9 - A direita o gráfico com os valores dos ângulos interatômicos do CH₂OO para a ligação H₍₅₎-C₍₁₎-O₍₂₎ no vácuo durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, conforme a numeração atômica adotada na Figura 5.4. A esquerda o número de ocorrências percentuais dos ângulos para a ligação H₍₅₎-C₍₁₎-O₍₂₎ durante a simulação.

Na Figura 5.9 está o gráfico dos valores para os ângulos interatômicos do CH₂OO para a ligação H₍₅₎-C₍₁₎-O₍₂₎ durante a simulação no vácuo mostrando um valor de aproximadamente 119° que se mantém após os 40 ps, mas tendo uma margem de oscilação de aproximadamente 1°. Verifica-se no gráfico da Figura 5.9 que nos instantes iniciais da simulação existe uma oscilação girando em torno de 20°.

Os valores médios dos ângulos diedrais calculados para o óxido de formaldeído no vácuo durante a DMCP são mostrados na Tabela 5.3, juntamente com os respectivos desvios padrão.

Tabela 5.3 - Valores médios dos ângulos diedrais do CH₂OO no vácuo.

Ligação	Ângulos (°)	Variância	Desvio Padrão
H ₍₄₎ -C ₍₁₎ -O ₍₂₎ -O ₍₃₎	-0,258	31853,47	178,47
H ₍₅₎ -C ₍₁₎ -O ₍₂₎ -O ₍₃₎	0,139	24,04	4,90

Em um trabalho publicado por YU-TE SU no artigo da revista *Nature Chemistry* ano de 2014, intitulado "*Extremely rapid self-reaction of the simplest Criegee intermediate*

CH₂OO and its implications in atmospheric chemistry" [116], foi feita a otimização geométrica da molécula do óxido de formaldeído utilizando cálculos *B3LYP/aug-ccpVTZ*⁵⁶. A figura a seguir mostra os resultados conseguidos por YU:

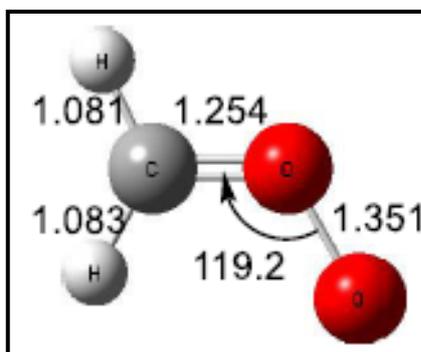


Figura 5.10 - Otimização geométrica do CH₂OO feita com cálculos com o funcional de densidade *B3LYP* e com a base de funções *aug-ccpVTZ*. Fonte: [105].

Conforme mostra na Figura 5.10, os resultados calculados por YU-TE SU pelo método *B3LYP/aug-ccpVTZ* tem bastante concordância com os resultados da tabela 5.1 gerados pela DMCP para as distâncias interatômicas do óxido de formaldeído no vácuo. No trabalho publicado por VEREECKEN, HARDER e NOVELLI [118] no ano de 2014, destacam-se as configurações para a molécula de CH₂OO conforme consta na Figura 5.11 a seguir:

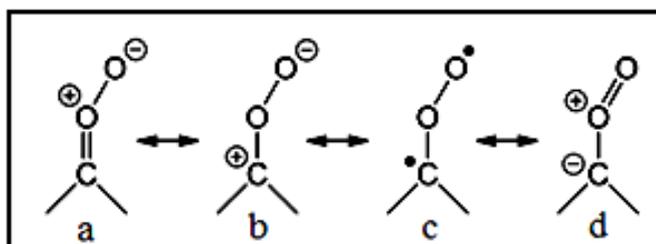


Figura 5.11 - Configurações para a molécula de CH₂OO conforme trabalho publicado por VEREECKEN, HARDER e NOVELLI em 2014. Fonte: [118].

⁵⁶ Cálculos com o funcional de densidade *B3LYP* e com a base de funções *aug-ccpVTZ*. Os conjuntos de bases *cc* variam de acordo com o número final de funções contraídas, tais conjuntos de bases são designados pelas siglas *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ*, *cc-pVQZ*, *cc-pV5Z* e *cc-pV6Z*, provenientes dos termos *correlation consistent polarized Valence Double, Triple, Quadruple, Quintuple, Sextuple Zeta*. No exemplo *Double Zeta* um incremento nos conjuntos de bases pode ser feito através do dobro de todas as funções de base, o termo *zeta* decorre das funções do tipo STO. A energia otimizada pelo conjunto de bases *cc* pode ser aprimorada pela adição de funções difusas, adicionando o prefixo *aug-* [117].

VERECKEN, HARDER e NOVELLI [118] consideram em sua pesquisa teórica⁵⁷ a configuração da Figura 5.11a como a mais importante nas pesquisas sobre o IC óxido de formaldeído. Esta configuração destaca o caráter zwitteriônico⁵⁸ como mais relevante para a molécula de CH₂OO e não o caráter birradical a exemplo da Figura 5.11c. Também no trabalho de NAKAJIMA e ENDO [119] publicado em 2013, relata-se que após a análise de dados experimentais⁵⁹ foi possível concluir que a molécula de CH₂OO tem um caráter mais zwitteriônico do que birradical.

A pesquisa de NAKAJIMA e ENDO [119] publicada em 2013 relata a estrutura geométrica para a molécula de CH₂OO com os valores para as distâncias interatômicas das ligações O–O e C–O como sendo de 1,345 Å e 1,272 Å respectivamente. Nesta pesquisa de NAKAJIMA e ENDO afirma-se que os valores conseguidos para as distâncias interatômicas das ligações entre O–O e C–O são relevantes para a discussão da estrutura eletrônica do CH₂OO, concluindo-se também que o comprimento da ligação C–O é próximo ao de uma típica ligação dupla e destacando também que é 0,07 Å menor do que a ligação O–O, o que indica que a molécula CH₂OO tem um caráter mais zwitteriônico do que birradical.

Comparando os resultados da DMCP para os valores médios das distâncias interatômicas do CH₂OO no vácuo, que são de 1,36 Å para a ligação O–O e 1,28 Å para a ligação C–O (conforme a tabela 5.1), com os resultados de NAKAJIMA e ENDO pode-se concluir que na DMCP os resultados obtidos na simulação também reforçam o caráter zwitteriônico do óxido de formaldeído com a dupla ligação entre o átomo de carbono e o átomo de oxigênio. Ainda de acordo com os resultados da DMCP na tabela 5.1, em outra pesquisa publicada por YU-TE SU no artigo "*Infrared absorption spectrum of the simplest Criegee intermediate CH₂OO*" da revista Science de 2013 [120] cálculos⁶⁰ previram que o CH₂OO é descrito melhor como um zwitterion com uma ligação mais curta de

⁵⁷ A otimização geométrica utilizada para o CH₂OO no trabalho de VERECKEN, HARDER e NOVELLI foi feita com o funcional de densidade *M06-2X* combinado com o *Dunning aug-cc-pVDZ* ou o conjunto de base *aug-cc-pVTZ* (denotado *M06-2X/aVxZ*, com $x = D$ ou T) [118].

⁵⁸ Zwitterion, do alemão "*zwitter*" (híbrido), é um composto químico eletricamente neutro, mas que possui cargas opostas em diferentes átomos. O termo é mais utilizado em compostos que apresentam essa cargas em átomos não-adjacentes.

⁵⁹ A molécula de CH₂OO foi detectada em uma experiência com uma emissão de jato supersônico em uma mistura gasosa de O₂ e CH₂Br₂ realizando-se então a espectroscopia de microondas com transformada de Fourier [119].

⁶⁰ Na pesquisa de YU-TE SU considera-se que para afirmar o caráter potencialmente zwitteriônico de molécula de CH₂OO requer um tratamento multireferencial apropriado. As frequências vibracionais harmônicas e não-harmônicas foram calculadas usando um campo de força quadrática obtida com *n*-elétrons pela teoria de perturbação do estado de valência (*NEVPT2*) com as funções de onda do tipo *CASSCF* [120].

aproximadamente 1,28 Å para a ligação C–O e uma ligação mais longa para O–O que é de aproximadamente 1,35 Å.

Os resultados registrados na DMCP para a molécula de óxido de formaldeído no vácuo deverão ser úteis para investigar os estudos do óxido de formaldeído em diversos sistemas e também para servir de referência nos estudos teóricos sobre a molécula.

5.2. Resultados da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) com o Dióxido de Enxofre (SO₂).

Na simulação da DMCP para o sistema de uma caixa cúbica contendo 4 moléculas do IC óxido de formaldeído (CH₂OO) e seis moléculas de dióxido de enxofre (SO₂) foi possível observar a formação de duas novas estruturas moleculares. As estruturas moleculares que se formaram como produtos resultantes da simulação foram devido as interações que permaneceram entre duas moléculas de CH₂OO com duas moléculas de SO₂. Para cada uma das duas moléculas de CH₂OO obteve-se uma aproximação intermolecular que mantiveram estabilizadas as distâncias de ligações interatômicas com o SO₂. A seguir são apresentados os parâmetros geométricos das moléculas interagentes e as conformações obtidas durante a simulação. Os resultados da DMCP, que mostraram boa estabilidade das novas estruturas moleculares que são produto da interação do CH₂OO com o SO₂, foram conseguidos pelo monitoramento em função do tempo dos valores das distâncias de interações interatômicas específicas. Também foi possível constatar a formação das estruturas moleculares resultantes da DMCP com as imagens geradas pelo software *VMD*.

Observa-se que os resultados desta simulação possuem dados físicos significativos da DMCP, visto que a separação das energias cinéticas iônica e eletrônica permaneceram durante a simulação. A seguir está representada no gráfico da Figura 5.12 a separação entre os valores das energias cinéticas iônica e eletrônica:

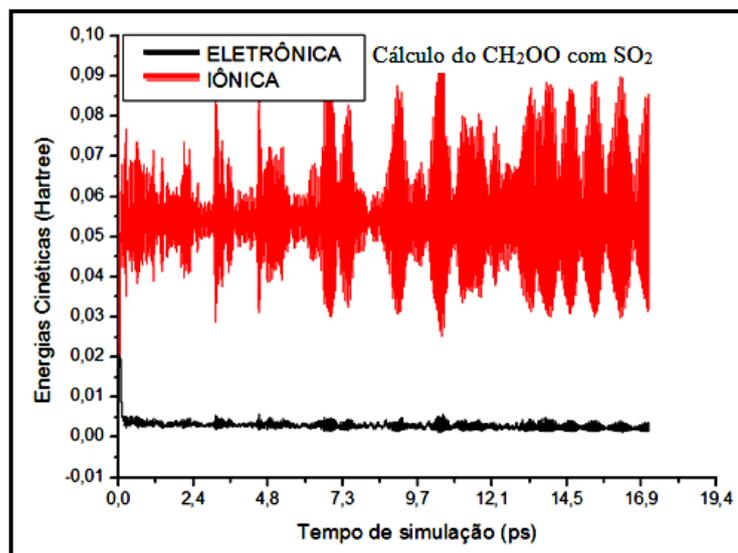


Figura 5.12 - Separação das energias cinéticas iônica e eletrônica durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por 4 moléculas de CH₂OO e seis moléculas de SO₂.

Quanto aos valores para a temperatura do sistema durante a realização da DMCP pode-se observar uma oscilação girando em torno de 300 K, conforme mostra o gráfico da Figura 5.13 a seguir:

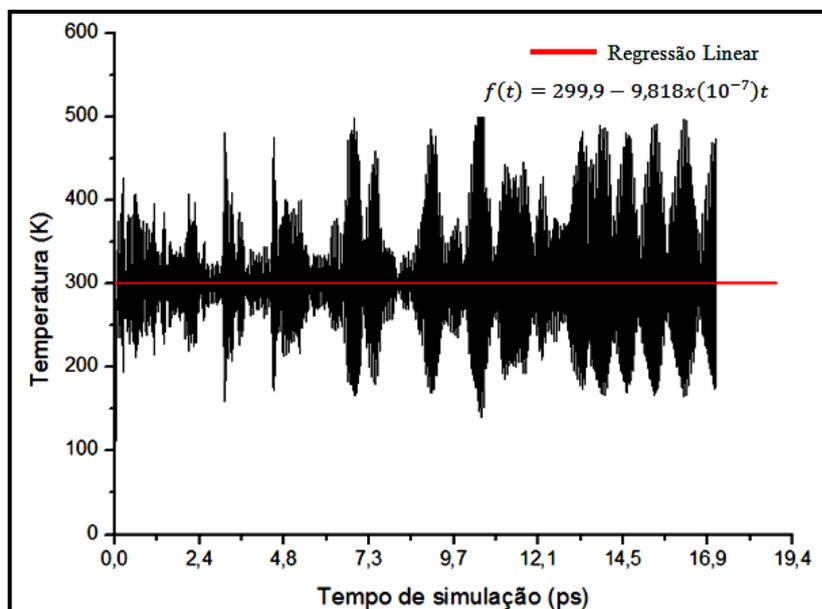


Figura 5.13 - Temperaturas da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por 4 moléculas de CH₂OO e seis moléculas de SO₂ em uma caixa cúbica.

Os termostatos de Nosé-Hoover utilizados para o controle da temperatura dos elétrons e dos núcleos mantiveram a temperatura do sistema controlada, conseqüentemente, como pode ser visto na Figura 5.14 a seguir, observa-se a energia total do sistema conservada.

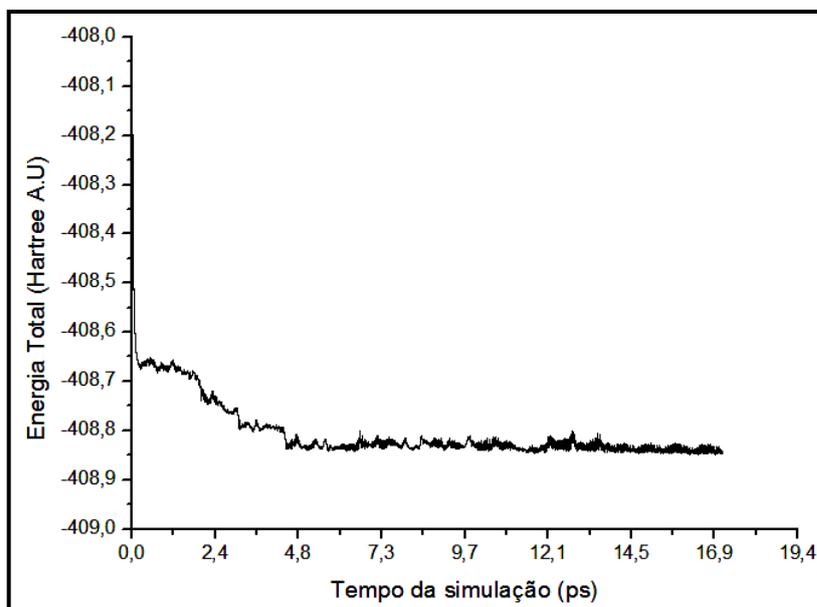


Figura 5.14 - Energia total conservada em -408,8 Hartree na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por 4 moléculas de CH_2OO e seis moléculas de SO_2 em uma caixa cúbica.

Percebe-se no gráfico da Figura 5.14 que a energia total do sistema possui uma pequena variação inicial indo de aproximadamente -408,5 Hartree (A.U) para -408,8 Hartree (A.U). Após 4,8 ps de simulação percebe-se que a energia permanece conservada em -408,8 Hartree (A.U).

A visualização das moléculas de CH_2OO e SO_2 que compõem o sistema na DMCP foi gerada pelo software *VMD* depois de inseridos os dados das trajetórias e posições moleculares do *output* fornecido pelos cálculos do QE. A seguir tem-se na Figura 5.15 a identificação dos átomos com suas respectivas numerações do sistema contendo 4 moléculas do IC óxido de formaldeído (CH_2OO) e seis moléculas de dióxido de enxofre (SO_2) que estão na simulação da DMCP.

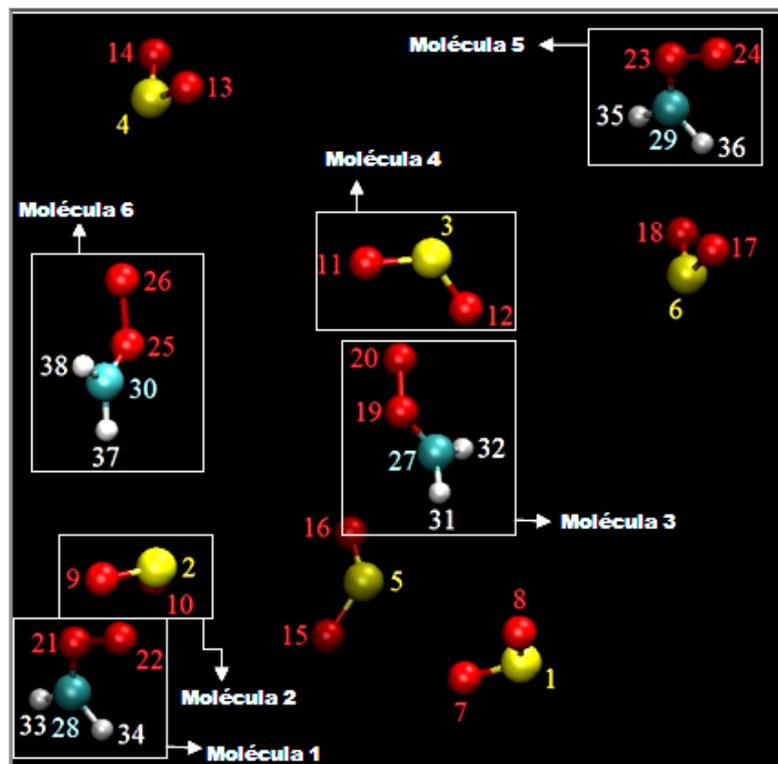


Figura 5.15 - Na figura temos a identificação dos átomos com suas respectivas numerações do sistema formado por uma caixa cúbica contendo 4 moléculas do IC óxido de formaldeído (CH_2OO) e 6 moléculas de dióxido de enxofre (SO_2). A imagem foi construída pelo programa *VMD* para a visualização da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Os átomos em tom azul são os carbonos com numerações 27,28,29,30; os átomos em tom vermelho representam os oxigênios com numerações de 7 até 26; os átomos de tom amarelo são os de enxofre com numerações de 1 até 6.

Na Figura 5.15 tem-se o destaque específico para as moléculas 1, 2, 3 e 4 do sistema. A molécula 1 é o óxido de formaldeído que interage com a molécula 2 de dióxido de enxofre e a molécula 3 é outra molécula de óxido de formaldeído que interage com a molécula 4 de dióxido de enxofre durante a DMCP.

Os valores médios das distâncias de ligações interatômicas e dos ângulos de ligações interatômicas e diedrais ocorridos durante a DMCP das 4 moléculas de CH_2OO com as 6 moléculas de SO_2 são mostrados nas tabelas 5.4 e 5.5 a seguir. As duas últimas linhas das tabelas dão destaque para os valores que são resultados das estruturas intermoleculares que são produtos da reação estável entre o CH_2OO e o SO_2 .

Tabela 5.4 - Valores médios das distâncias interatômicas durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de 4 moléculas de CH₂OO com 6 moléculas de SO₂, conforme a numeração atômica da Figura 5.15.

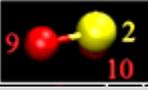
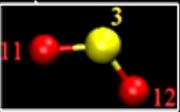
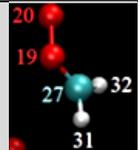
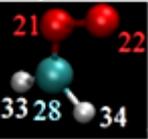
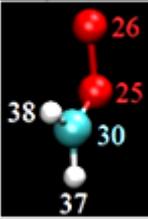
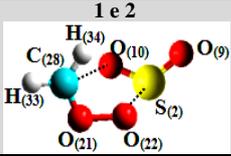
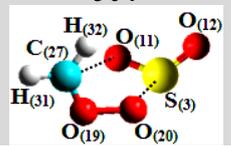
Molécula N ^o	Ligação	Distância (Å)	Variância (10 ⁻²)	Desvio Padrão (10 ⁻¹)	
2 	S ₍₁₎ -O ₍₇₎	1,65	1,330	1,15	
	S ₍₁₎ -O ₍₈₎	1,46	0,030	0,17	
	S ₍₂₎ -O ₍₉₎	1,45	0,003	0,05	
	S ₍₂₎ -O ₍₁₀₎	1,64	0,535	0,73	
4 	S ₍₃₎ -O ₍₁₁₎	1,60	0,781	0,88	
	S ₍₃₎ -O ₍₁₂₎	1,46	0,006	0,07	
	S ₍₄₎ -O ₍₁₃₎	1,49	0,011	0,10	
	S ₍₄₎ -O ₍₁₄₎	1,76	0,211	0,46	
	S ₍₅₎ -O ₍₁₅₎	1,46	0,008	0,09	
	S ₍₅₎ -O ₍₁₆₎	1,46	0,010	0,10	
	S ₍₆₎ -O ₍₁₇₎	1,46	0,051	0,22	
	S ₍₆₎ -O ₍₁₈₎	1,46	0,017	0,13	
3 	C ₍₂₇₎ -O ₍₁₉₎	1,37	0,374	0,61	
	C ₍₂₇₎ -H ₍₃₁₎	1,09	0,001	0,03	
	C ₍₂₇₎ -H ₍₃₂₎	1,10	0,001	0,04	
	O ₍₁₉₎ -O ₍₂₀₎	1,44	0,168	0,41	
1 	C ₍₂₈₎ -O ₍₂₁₎	1,39	0,208	0,45	
	C ₍₂₈₎ -H ₍₃₃₎	1,09	0,005	0,07	
	C ₍₂₈₎ -H ₍₃₄₎	1,10	0,001	0,03	
	O ₍₂₁₎ -O ₍₂₂₎	1,45	0,107	0,32	
6 	C ₍₃₀₎ -O ₍₂₅₎	1,38	0,296	0,54	
	C ₍₃₀₎ -H ₍₃₇₎	1,10	0,002	0,05	
	C ₍₃₀₎ -H ₍₃₈₎	1,10	0,002	0,05	
	O ₍₂₅₎ -O ₍₂₆₎	1,48	0,286	0,53	
 1 e 2	CH ₂ OO + SO ₂	C ₍₂₈₎ -O ₍₁₀₎	1,84	124,708	11,1
		S ₍₂₎ -O ₍₂₂₎	2,26	193,380	13,9
 3 e 4	CH ₂ OO + SO ₂	C ₍₂₇₎ -O ₍₁₁₎	2,35	241,714	15,5
		S ₍₃₎ -O ₍₂₀₎	2,13	61,365	7,83

Tabela 5.5 - Valores médios dos ângulos interatômicos durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de 4 moléculas de CH₂OO com 6 moléculas de SO₂, conforme numeração atômica da Figura 5.15.

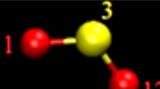
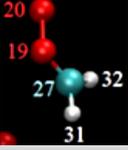
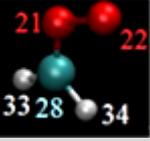
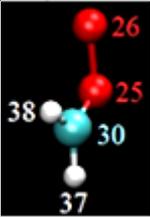
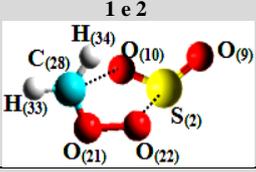
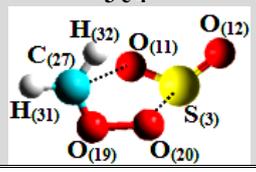
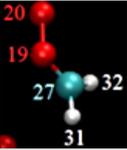
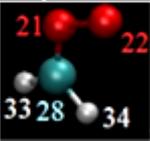
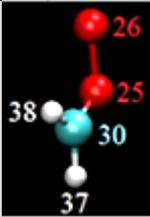
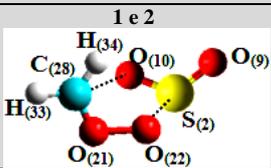
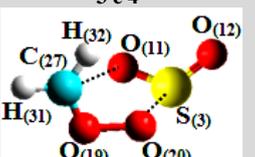
Molécula N°	Ligação	Ângulos (°)	Variância	Desvio Padrão	
	O ₍₈₎ -S ₍₁₎ -O ₍₇₎	108,1	31,74	5,63	
2 	O ₍₁₀₎ -S ₍₂₎ -O ₍₉₎	112,9	7,22	2,68	
4 	O ₍₁₂₎ -S ₍₃₎ -O ₍₁₁₎	113,6	7,74	2,78	
	O ₍₁₄₎ -S ₍₄₎ -O ₍₁₃₎	112,5	4,84	2,20	
	O ₍₁₆₎ -S ₍₅₎ -O ₍₁₅₎	116,4	5,12	2,26	
	O ₍₁₈₎ -S ₍₆₎ -O ₍₁₇₎	116,1	14,14	3,76	
3 	C ₍₂₇₎ -O ₍₁₉₎ -O ₍₂₀₎	106,2	53,44	7,31	
	H ₍₃₂₎ -C ₍₂₇₎ -H ₍₃₁₎	117,0	27,67	5,26	
	H ₍₃₂₎ -C ₍₂₇₎ -O ₍₁₉₎	114,2	12,41	3,52	
	H ₍₃₁₎ -C ₍₂₇₎ -O ₍₁₉₎	109,5	8,99	2,99	
1 	C ₍₂₈₎ -O ₍₂₁₎ -O ₍₂₂₎	103,8	31,64	5,62	
	H ₍₃₄₎ -C ₍₂₈₎ -H ₍₃₃₎	115,0	15,05	3,88	
	H ₍₃₄₎ -C ₍₂₈₎ -O ₍₂₁₎	112,9	6,80	2,60	
	H ₍₃₃₎ -C ₍₂₈₎ -O ₍₂₁₎	108,4	6,64	2,57	
6 	C ₍₃₀₎ -O ₍₂₅₎ -O ₍₂₆₎	103,5	55,38	7,44	
	H ₍₃₈₎ -C ₍₃₀₎ -H ₍₃₇₎	115,4	22,51	4,74	
	H ₍₃₈₎ -C ₍₃₀₎ -O ₍₂₅₎	113,4	10,48	3,23	
	H ₍₃₇₎ -C ₍₃₀₎ -O ₍₂₅₎	107,8	13,00	3,60	
1 e 2 	CH ₂ OO + SO ₂	O ₍₁₀₎ -C ₍₂₈₎ -O ₍₂₁₎	104,4	137,15	11,71
		S ₍₂₎ -O ₍₁₀₎ -C ₍₂₈₎	111,3	133,67	11,56
3 e 4 	CH ₂ OO + SO ₂	S ₍₃₎ -O ₍₁₁₎ -C ₍₂₇₎	99,0	364,32	19,08
		O ₍₁₁₎ -C ₍₂₇₎ -O ₍₁₉₎	86,9	958,78	30,96

Tabela 5.6 - Valores médios dos ângulos diedrais durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de 4 moléculas de CH₂OO com 6 moléculas de SO₂.

Molécula Nº	Ligação	Ângulos (°)	Variância	Desvio Padrão
 3	H ₍₃₁₎ -C ₍₂₇₎ -O ₍₁₉₎ -O ₍₂₀₎	112,1	16500,43	128,45
	H ₍₃₂₎ -C ₍₂₇₎ -O ₍₁₉₎ -O ₍₂₀₎	-48,4	868,70	29,47
 1	H ₍₃₃₎ -C ₍₂₈₎ -O ₍₂₁₎ -O ₍₂₂₎	-144,6	7598,57	87,16
	H ₍₃₄₎ -C ₍₂₈₎ -O ₍₂₁₎ -O ₍₂₂₎	58,1	471,16	21,70
 6	H ₍₃₇₎ -C ₍₃₀₎ -O ₍₂₅₎ -O ₍₂₆₎	136,9	9513,43	97,53
	H ₍₃₈₎ -C ₍₃₀₎ -O ₍₂₅₎ -O ₍₂₆₎	-57,0	738,5	27,17
 1 e 2 CH ₂ OO + SO ₂	O ₍₁₀₎ -C ₍₂₈₎ -O ₍₂₁₎ -O ₍₂₂₎	-46,3	910,33	30,17
	O ₍₂₁₎ -O ₍₂₂₎ -S ₍₂₎ -O ₍₁₀₎	-8,5	953,04	30,87
	O ₍₉₎ -S ₍₂₎ -O ₍₁₀₎ -C ₍₂₈₎	76,5	1424,08	37,73
 3 e 4 CH ₂ OO + SO ₂	S ₍₃₎ -O ₍₁₁₎ -C ₍₂₇₎ -H ₍₃₁₎	-137,8	4445,36	66,67
	S ₍₃₎ -O ₍₁₁₎ -C ₍₂₇₎ -H ₍₃₂₎	71,7	708,57	26,61
	S ₍₃₎ -O ₍₁₁₎ -C ₍₂₇₎ -O ₍₁₉₎	-43,7	841,11	29,00
	O ₍₁₁₎ -C ₍₂₇₎ -O ₍₁₉₎ -O ₍₂₀₎	56,5	1254,00	35,41

No gráfico da Figura 5.16 a seguir, que representa a comparação entre os valores para as aproximações das distâncias interatômicas entre o C₍₂₈₎ e o O₍₁₀₎ com a aproximação entre o S₍₂₎ com o O₍₂₂₎, pode-se perceber que até aproximadamente 1,8 ps da DMCP o átomo de carbono C₍₂₈₎ se mantém mais próximo do átomo O₍₁₀₎ do dióxido de enxofre do que a distância entre os átomos S₍₂₎ com o O₍₂₂₎.

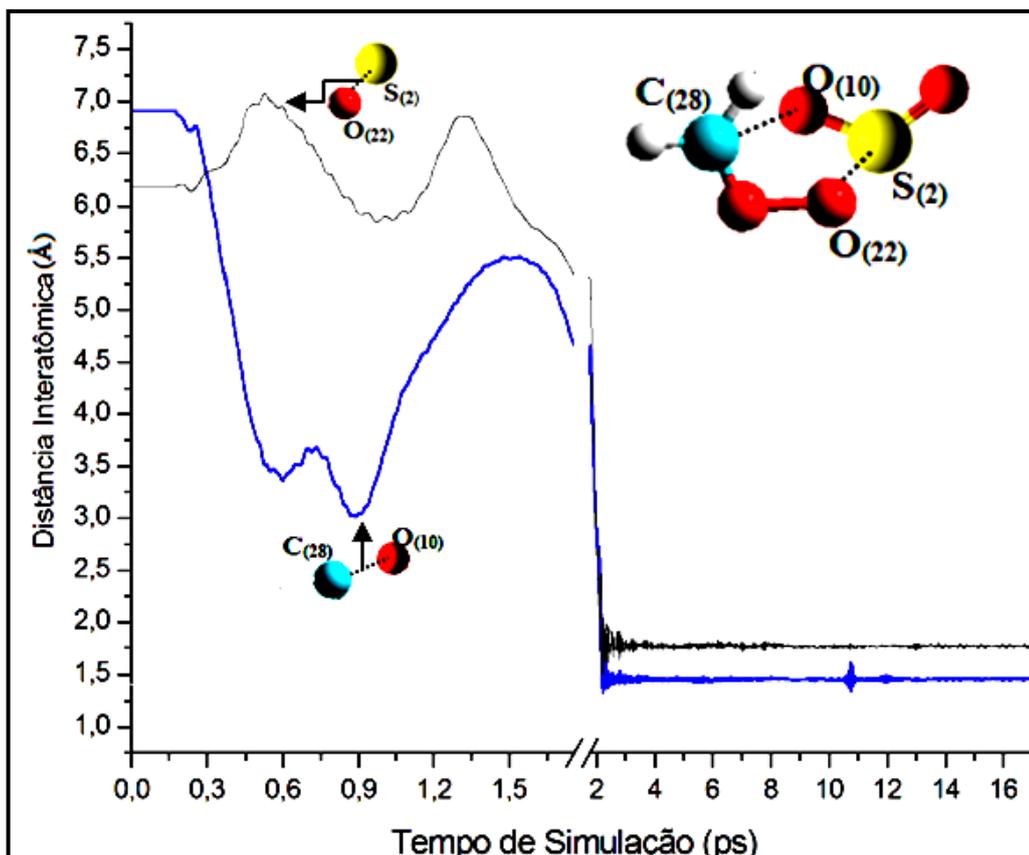


Figura 5.16 - Distâncias interatômicas em função do tempo na DMCP entre os átomos $C_{(28)}$ e $O_{(10)}$ em comparação com as distâncias entre os átomos $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ durante a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 1) com a molécula de SO_2 (molécula 2).

É possível notar que no gráfico da Figura 5.16, após aproximadamente 1,9 ps, as distâncias interatômicas tanto entre o $C_{(28)}$ com o $O_{(10)}$ como também entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ vão decrescendo praticamente com os mesmos valores até que se estabelece a ligação entre o $C_{(28)}$ com o $O_{(10)}$ com 1,4 Å e a ligação entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ com 1,7 Å. Para verificar com mais detalhes as aproximações interatômicas entre o $C_{(28)}$ com o $O_{(10)}$ e entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ o gráfico da Figura 5.17 a seguir permite uma melhor visualização com o foco entre os instantes de 1,4 ps até 14ps da DMCP.

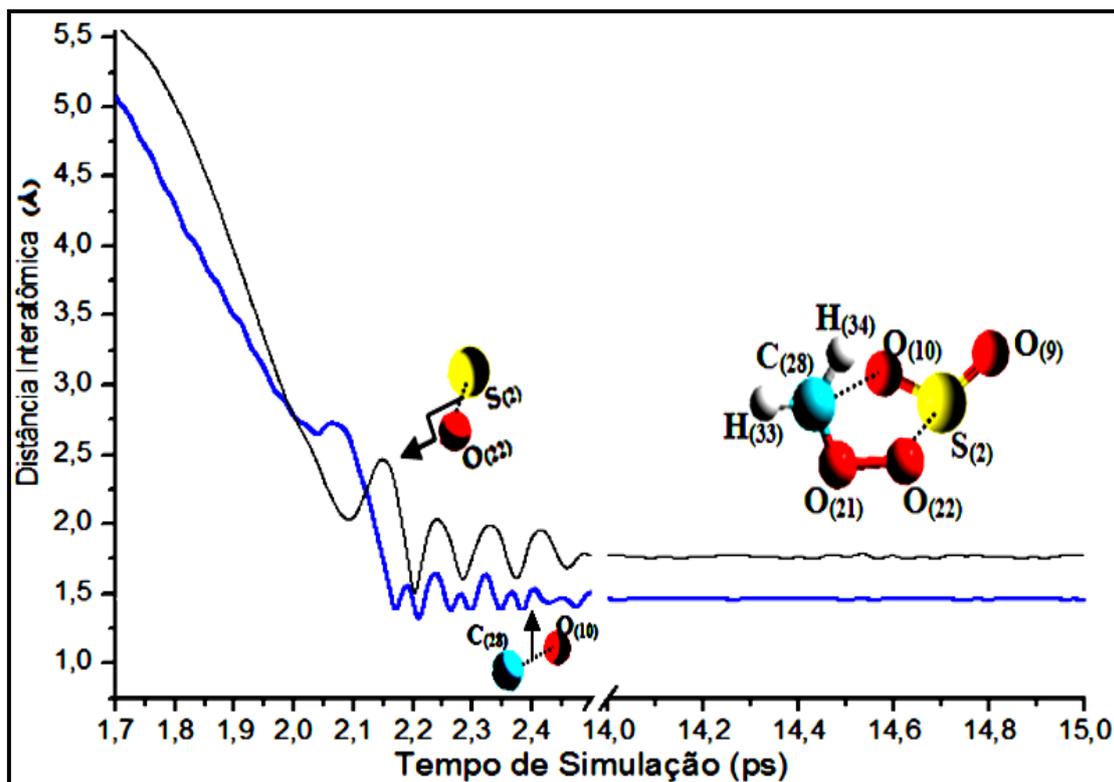


Figura 5.17 - Curvas das distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da DMCP comparando a aproximação entre os átomos $C_{(28)}$ e o $O_{(10)}$ com a aproximação entre os átomos $S_{(2)}$ e o $O_{(22)}$ durante a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 1) com a molécula de SO_2 (molécula 2).

Pode-se concluir pelo gráfico da Figura 5.17 que o átomo $C_{(28)}$ se liga primeiro com o $O_{(10)}$ e depois acontece a ligação entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$. Em 2,16 ps da DMCP a ligação $C_{(28)}-O_{(10)}$ acontece com 1,41 Å enquanto que a distância entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ é de 2,30 Å. Em 2,19 ps da DMCP a ligação entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ acontece com a distância de 1,76 Å e assim praticamente permanece com 1,7 Å durante o restante da DMCP. Na Figura 5.18 a seguir é possível ver alguns quadros de imagens criadas pelo *VMD* que representam a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 1) com a molécula de SO_2 (molécula 2), destacando-se o instante da simulação e as distâncias interatômicas entre o $C_{(28)}$ com o $O_{(10)}$ como também entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$.

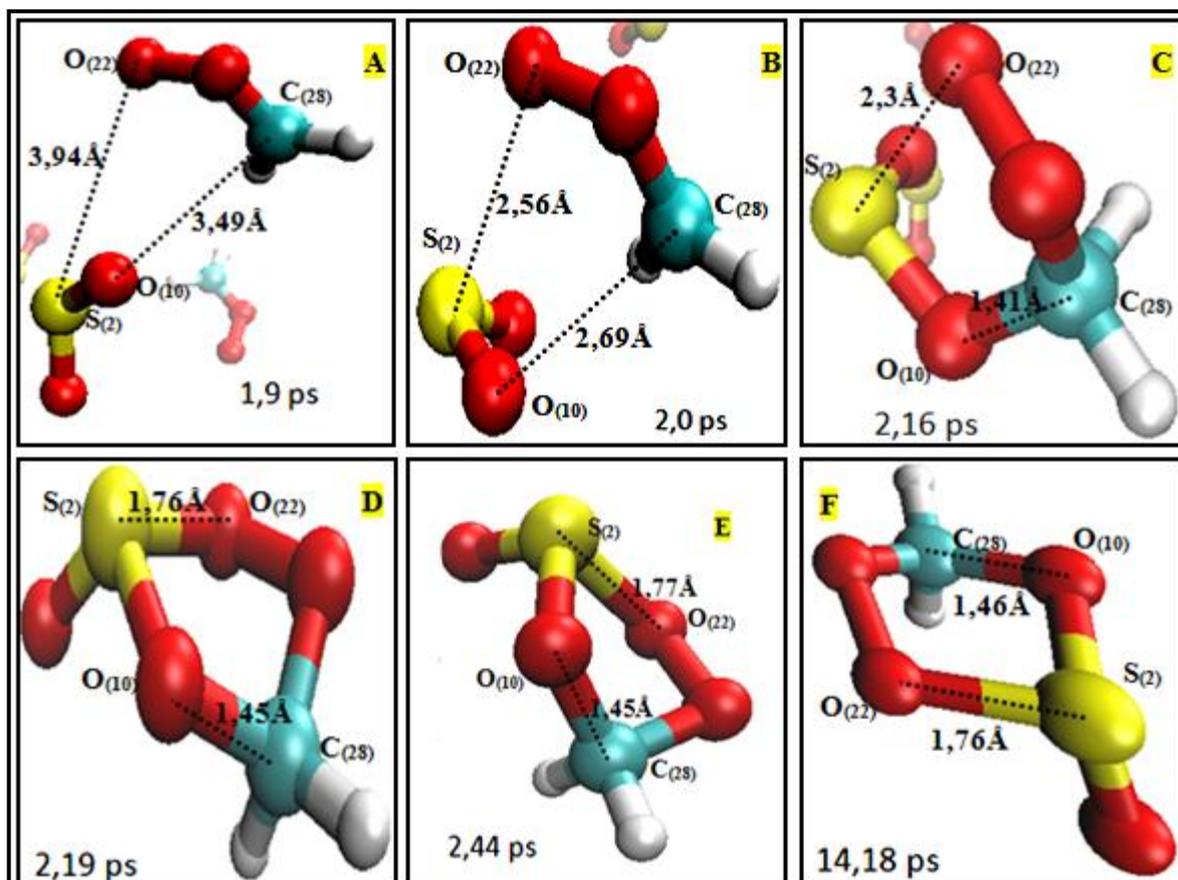


Figura 5.18 - Imagens criadas pelo *VMD* que representam a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 1) com a molécula de SO_2 (molécula 2), destacando-se o instante da simulação e as distância interatômicas entre o $\text{C}_{(28)}$ com o $\text{O}_{(10)}$ como também entre o $\text{S}_{(2)}$ com o $\text{O}_{(22)}$.

Nos quadros A e B da Figura 5.18 pelas imagens geradas pelo *VMD* observa-se que nos instantes de 1,9 ps e 2,0 ps da DMCP nenhuma ligação fica estabelecida entre molécula de CH_2OO (molécula 1) com a molécula de SO_2 (molécula 2). No quadro C da Figura 5.18 pode-se notar que para a imagem gerada pelo *VMD* em 2,16 ps verifica-se a ligação entre o $\text{C}_{(28)}$ com o $\text{O}_{(10)}$. A partir de 2,19 ps da DMCP pode-se notar nos quadros D, E e F da Figura 5.18 a ligação que é feita entre o $\text{S}_{(2)}$ com o $\text{O}_{(22)}$.

A seguir são mostrados os valores assumidos em função do tempo para algumas distâncias interatômicas específicas. Conforme o gráfico da Figura 5.19 a seguir, faz-se uma comparação em função do tempo de simulação da distância interatômica da ligação $\text{S}_{(2)}-\text{O}_{(10)}$ da molécula de SO_2 (molécula 2) com a distância interatômica da interação $\text{O}_{(10)}-\text{C}_{(28)}$ da aproximação entre a molécula 2 e a molécula 1 de CH_2OO .

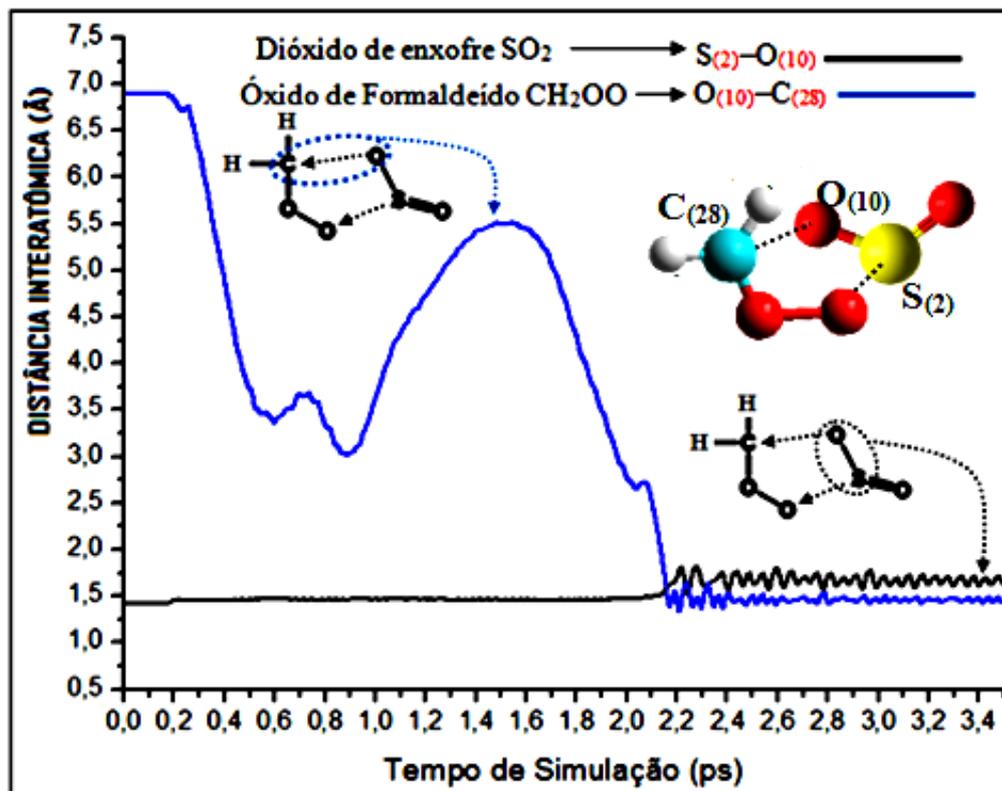


Figura 5.19 - As distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. A curva de preto representa a distância entre o átomo $S_{(2)}$ de enxofre e o átomo $O_{(10)}$ de oxigênio, ambos da molécula de SO_2 (molécula 2). A curva de azul representa a distância entre o átomo $C_{(28)}$ de carbono da molécula do CH_2OO (molécula 1) e o átomo $O_{(10)}$.

No gráfico da Figura 5.19 verifica-se que a aproximação do átomo de oxigênio $O_{(10)}$ do dióxido de enxofre ao átomo de carbono $C_{(28)}$ do óxido de formaldeído acontece até aproximadamente os 2,2 ps de simulação e depois a distância interatômica fica praticamente constante devido a ligação que é feita entre eles. A distância entre os átomos $O_{(10)}$ e $C_{(28)}$ era no início da simulação de 6,9 Å e após a aproximação eles mantiveram uma distância praticamente constante durante a simulação de aproximadamente 1,4 Å, chegando a registrar até o valor de 1,3 Å de distância interatômica. Comparando com a ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$ da molécula de SO_2 , verifica-se que a distância interatômica era de 1,4 Å para a ligação a ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$, mas com a aproximação intermolecular entre CH_2OO e SO_2 nota-se que após 2,2 ps de simulação a distância da ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$ aumentou para aproximadamente 1,6 Å e alcançando até 1,8 Å, assim permaneceu em 1,6 Å aproximadamente durante o restante da DMCP. Quando as curvas no gráfico da Figura 5.17 se interceptam em aproximadamente 2.2 ps, tem-se o átomo $O_{(10)}$ equidistante dos átomos $C_{(28)}$ e $S_{(2)}$. Conclui-se que, após o momento em que o átomo $O_{(10)}$ está equidistante dos átomos $C_{(28)}$ e $S_{(2)}$, a distância interatômica entre a

interação $O_{(10)}-C_{(28)}$ permanece menor do que a distância da ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$. A estrutura interatômica formada pelos átomos $S_{(2)}-O_{(10)}-C_{(28)}$ permanece estável durante a simulação e é um grande sinal de que a interação entre as moléculas de CH_2OO e SO_2 indica uma reação durante a DMCP.

A seguir na Figura 5.20 o gráfico representa os valores que foram registrados com maiores número de ocorrências percentuais para as distâncias interatômicas assumidas na ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$.

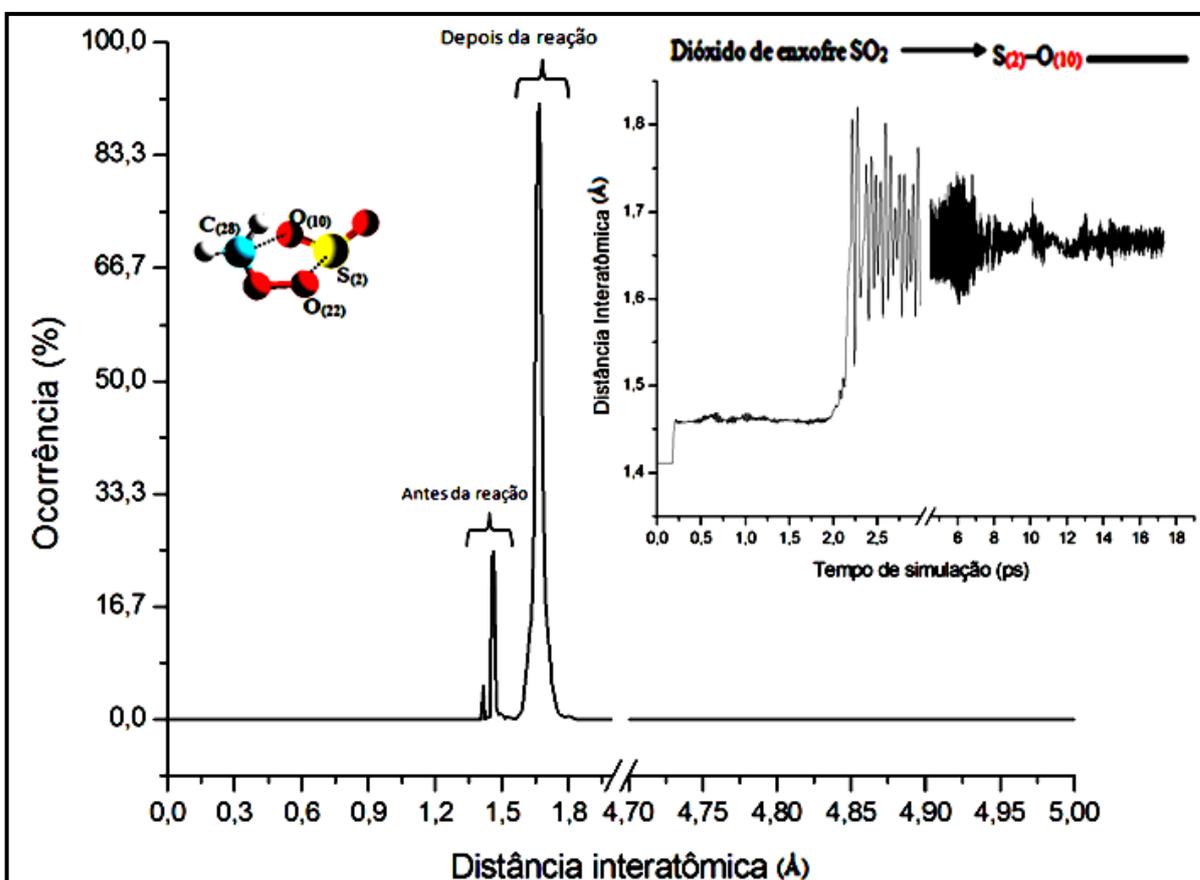


Figura 5.20 - Número de ocorrências percentuais dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$. O outro gráfico que está acima representa as distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de enxofre $S_{(2)}$ e o átomo de oxigênio $O_{(10)}$, ambos da molécula de SO_2 (molécula 2).

No gráfico da Figura 5.20 para o número de ocorrências dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$, nota-se que existe um pico no número de ocorrência percentual em 1,4 Å, que é justamente o valor inicial assumido para a distância da ligação do início da simulação até aproximadamente 2,2 ps. No gráfico que está acima na

Figura 5.20 pode-se verificar que realmente a curva que monitora as distâncias interatômicas assumidas pela ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$ se mantém na faixa de 1,4 Å até o instante aproximado de 2,2 ps da simulação. Pelo gráfico que está acima na Figura 5.20 também pode ser notado que após 2,2 ps o valor da distância interatômica assumida pela ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$ fica aproximadamente entre 1,6 e 1,8 Å, que é justamente a região onde se registra o pico com maior número de ocorrências percentuais para a distância interatômica. Esta oscilação entre 1,6 e 1,8 Å, que acontece entre aproximadamente 2,0 ps e 9,0 ps, torna evidente que existe uma concentração de energia na ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$ e nesta ligação o mínimo da energia potencial deverá ficar oscilando durante a variação que ocorre na distância internuclear de equilíbrio.

Da mesma forma que é possível observar os gráficos da Figura 5.20 para confirmar um distanciamento no comprimento da ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$ da molécula de SO_2 (molécula 2), também pode-se confirmar pelos gráficos da Figura 5.21 a seguir a aproximação do átomo $O_{(10)}$ ao átomo de carbono $C_{(28)}$ da molécula de CH_2OO (molécula 1). A seguir na Figura 5.21 o gráfico representa os valores com maiores número de ocorrências percentuais para as distâncias interatômicas assumidas pela interação $O_{(10)}-C_{(28)}$.

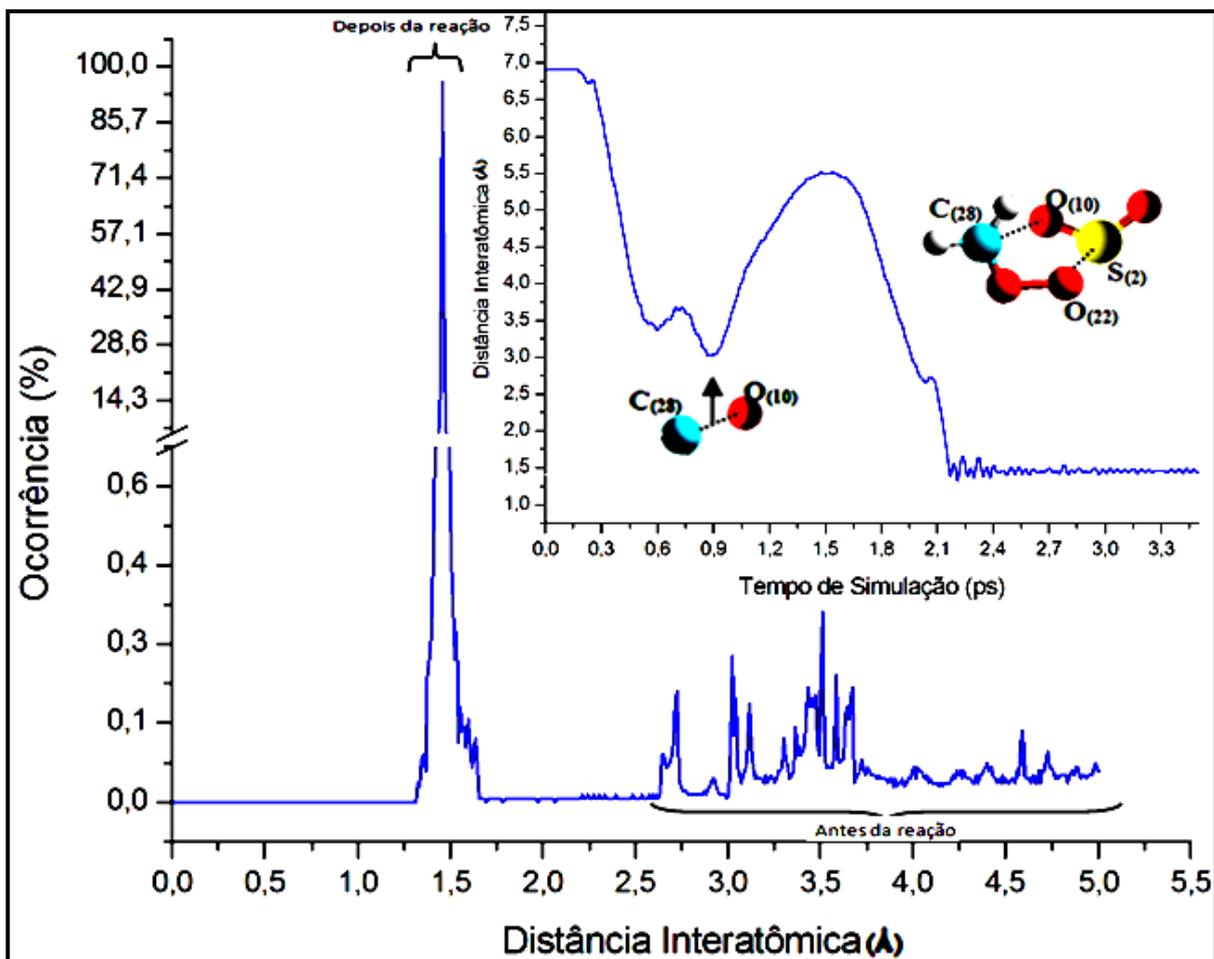


Figura 5.21 - Número de ocorrências percentuais dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela ligação $O_{(10)}-C_{(28)}$. O outro gráfico que está acima representa as distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de oxigênio $O_{(10)}$ do SO_2 (molécula 2) e o átomo $C_{(28)}$ de carbono da molécula do CH_2OO (molécula 1).

Observa-se no gráfico da Figura 5.21 que existem vários picos para o número de ocorrências percentuais dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela interação $O_{(10)}-C_{(28)}$ que estão na faixa compreendida entre 2,5 Å e 5,0 Å e que correspondem as distâncias interatômicas assumidas do início da simulação até aproximadamente 2,0 ps da DMCP. O gráfico que está acima na Figura 5.21 mostra a curva de valores assumidos para as distâncias interatômicas na interação $O_{(10)}-C_{(28)}$ em função do tempo de simulação. Observa-se no gráfico que está acima na Figura 5.21 que após 2,2 ps de simulação o valor da distância interatômica assumida pela interação $O_{(10)}-C_{(28)}$ ficou praticamente fixo em 1,4 Å, que é justamente onde se registra o pico com maior número de ocorrências percentuais para a distância interatômica. Constata-se também que na tabela 5.4, que fornece os valores médios das distâncias interatômicas durante a DMCP, temos um valor médio de 1,8 Å para a

interação $O_{(10)}-C_{(28)}$, mas neste caso deve-se levar em consideração que para os cálculos dos valores médios também foram computados os valores das distâncias interatômicas assumidas durante a aproximação que durou até aproximadamente 2,2 ps.

Com os dados dos gráficos das Figuras 5.19, 5.20 e 5.21, que foram construídos com o monitoramento das distâncias interatômicas em função do tempo e número de ocorrências percentuais, pode-se concluir que o átomo de carbono $C_{(28)}$ fica ligado ao átomo de oxigênio $O_{(10)}$ após 2,2 ps da simulação e assim permanecendo com o valor de comprimento de ligação praticamente fixo de 1,4 Å.

A seguir o gráfico da Figura 5.22 tem a curva da distância interatômica em função do tempo para a interação do átomo de enxofre $S_{(2)}$ da molécula de SO_2 (molécula 2) com o átomo de oxigênio $O_{(22)}$ da molécula de CH_2OO (molécula 1).

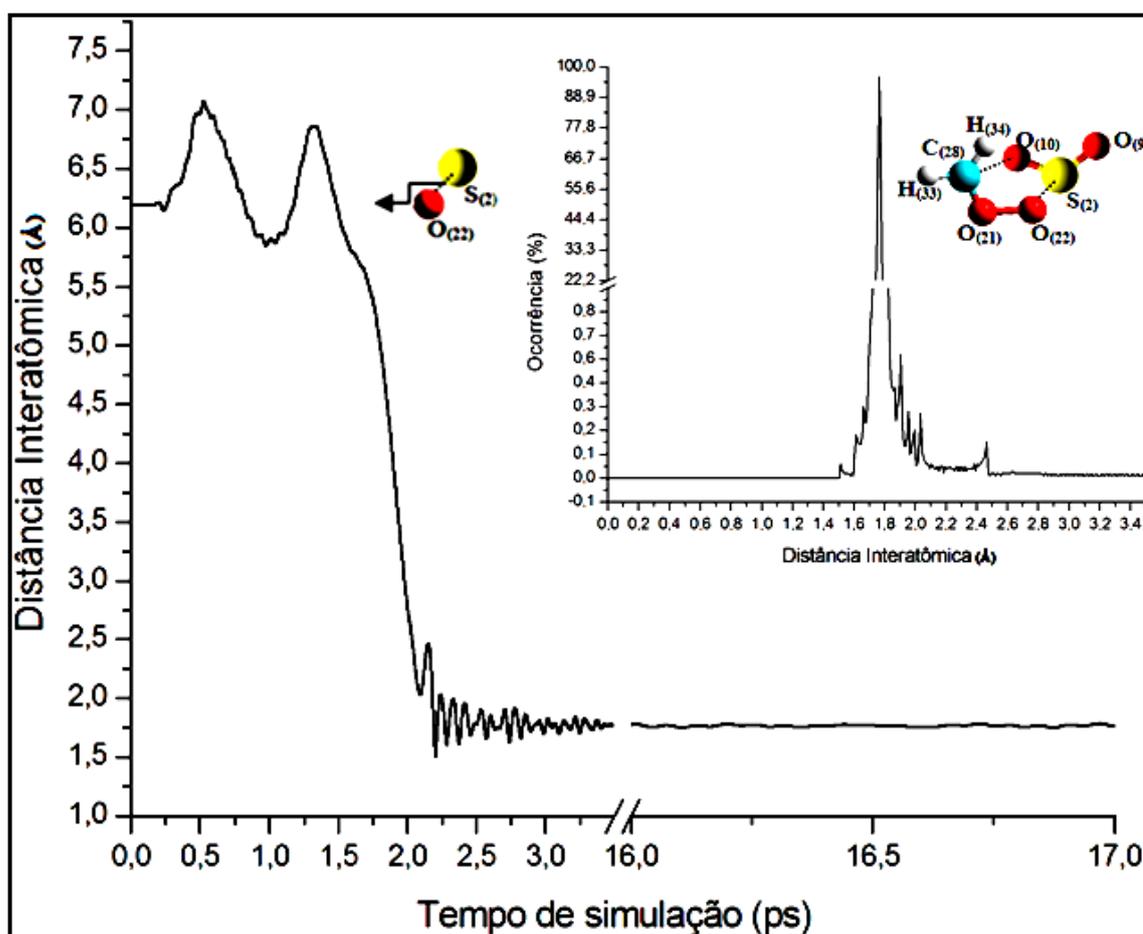


Figura 5.22 - Distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de enxofre $S_{(2)}$ do SO_2 (molécula 2) e o átomo $O_{(22)}$ de oxigênio da molécula do CH_2OO (molécula 1). Acima mostra o gráfico do número de ocorrências percentuais dos valores das distâncias interatômicas.

No gráfico da Figura 5.22 a aproximação do átomo de enxofre $S_{(2)}$ do dióxido de enxofre ao átomo de oxigênio $O_{(22)}$ do óxido de formaldeído acontece até aproximadamente os 2,2 ps de simulação. A distância entre os átomos $S_{(2)}$ e $O_{(22)}$ era no início da DMCP de praticamente 6,20 Å, com uma variação chegando até 7,07 Å, sendo que após a aproximação interatômica eles mantiveram uma distância praticamente fixa durante a simulação de aproximadamente 1,70 Å e chegando-se a registrar até 1,50 Å de distância interatômica. Após o tempo decorrido da aproximação, que fica próximo aos 2,2 ps, verifica-se que os valores registrados para as distâncias interatômicas entre o $S_{(2)}$ e o $O_{(22)}$ e o $S_{(2)}$ com o $O_{(10)}$, respectivamente de 1,7 Å e 1,6 Å, são maiores do que o valor médio de 1,45 Å registrado pela tabela 5.4 para a distância entre a ligação $S_{(2)}-O_{(9)}$ da mesma molécula de SO_2 (molécula 2).

A questão da distância da ligação $S_{(2)}-O_{(9)}$ ter um valor médio menor do que as distâncias interatômicas entre o $S_{(2)}$ com $O_{(22)}$ e o $S_{(2)}$ com $O_{(10)}$, pode ser devido ao fato de o átomo de oxigênio $O_{(9)}$ fazer a ligação somente com o átomo de enxofre $S_{(2)}$ da molécula de SO_2 (molécula 2), enquanto que após os 2,2 ps de simulação o átomo $O_{(10)}$ mantém a ligação com o átomo $S_{(2)}$ e ao mesmo tempo ocorre a sua interação com o átomo de carbono $C_{(28)}$, sendo que para o átomo $O_{(22)}$ tem-se a ligação com o átomo $O_{(21)}$ do CH_2OO e ao mesmo tempo a interação com o átomo $S_{(2)}$. Pode-se levar em conta também que os pares eletrônicos de valência, considerando os átomos $O_{(22)}$ e $O_{(10)}$ como átomos centrais (no caso de respectivamente $O_{(21)}-O_{(22)}-S_{(2)}$ e $C_{(28)}-O_{(10)}-S_{(2)}$), se comportam como nuvens eletrônicas que se repelem e, portanto, tendem a manter a maior distância possível entre si.

O gráfico que está acima na Figura 5.22 representa os valores com maiores número de ocorrências percentuais para as distâncias interatômicas assumidas da interação $S_{(2)}-O_{(22)}$. Onde se registra o pico com maior número de ocorrências percentuais para a distância interatômica da interação $S_{(2)}-O_{(22)}$ tem-se o valor aproximado de 1,7 Å. Este valor da distância interatômica permanece praticamente constante após 2,2 ps, notando-se que a estrutura intermolecular formada pela interação da molécula de SO_2 (molécula 2) com a molécula de CH_2OO (molécula 1) pode ser considerada como produto estável de uma reação.

Quanto ao modo de visualizar a DMCP com imagens da movimentação dos átomos e moléculas, bem como os detalhes das ligações interatômicas, em química o esquema de cores ou sistema de CPK⁶¹ (Corey-Pauling-Koltun) é uma convenção popular de cor para distinguir átomos de diferentes elementos químicos em modelos moleculares. Esta convenção leva em

⁶¹ O esquema foi desenvolvido pelos químicos Robert Corey, Linus Pauling e Walter Koltun.

conta o raio de Van der Waals⁶², que corresponde ao raio de uma esfera sólida imaginária empregada para representar um átomo.

Como na Química Quântica os átomos não são esferas rígidas, para gerar a imagem que permite a visualização da DMCP utilizando o software *VMD* pode-se optar pelo modo de visualização que gera imagens das interações interatômicas intramoleculares e intermoleculares⁶³ por meio de ligações. O critério para representar as imagens das interações interatômicas intramoleculares e intermoleculares por meio de ligações é estabelecido conforme as distâncias de separação entre os átomos, para isto o *VMD* utiliza um parâmetro que é um valor atribuído para a chamada distância de corte de ligação. Conforme é o valor adotado para o parâmetro da distância de corte pode-se gerar ou não a imagem que determina a visualização das ligações dos pares de átomos. Se a distância entre um par de átomos durante a DMCP for maior do que a distância de corte escolhida para gerar a imagem, então a imagem da ligação do par de átomos não é gerada, porque estão mais afastados do que a distância de corte. À medida que a dinâmica molecular evolui com o tempo os átomos podem se aproximar estabelecendo distâncias de ligações ou também se afastar e assim entrar na distância de desligamento (distância maior do que a de corte e neste caso não é gerada a imagem da DMCP para ser visualizada). Logicamente, se a distância entre um par de átomos interagentes for menor do que a distância de corte escolhida, a imagem da ligação do par de átomos é gerada.

A Figura 5.23 a seguir mostra 7 quadros de imagens que foram geradas pelo programa *VMD* para a visualização da interação das moléculas 1 e 2. Na Figura 5.23 também mostra o gráfico da Figura 5.19, onde as distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da DMCP são representadas pelas curvas: de preto a distância entre a ligação dos átomos $S_{(2)}$ e $O_{(10)}$ da molécula de SO_2 (molécula 2), de azul a distância entre o átomo de carbono $C_{(28)}$ da molécula do CH_2OO (molécula 1) e o átomo $O_{(10)}$.

⁶² Os raios de van der Waals são determinados a partir de distâncias de contato de átomos não-ligados, define o volume e superfície de um átomo ou molécula

⁶³ As forças intermoleculares, conhecidas como dipolo-dipolo, estão presentes em compostos de natureza polar.

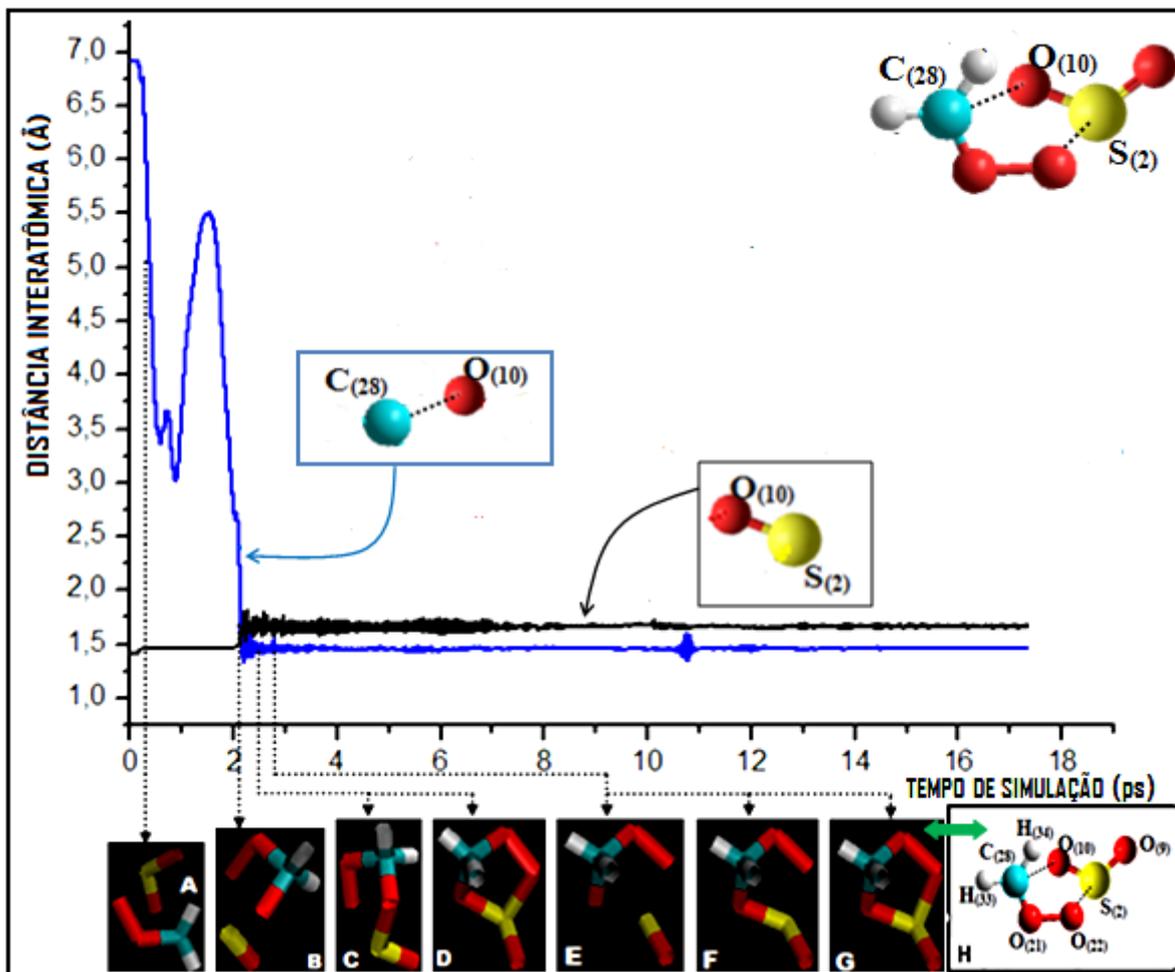


Figura 5.23 - Distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da DMCP: na curva de preto a distância entre a ligação dos átomos $S_{(2)}$ e $O_{(10)}$ da molécula de SO_2 (molécula 2), na curva de azul a distância entre o átomo de carbono $C_{(28)}$ da molécula do CH_2OO (molécula 1) e o átomo $O_{(10)}$. Os quadros de imagens A, B, C, D, E, F e G foram geradas pelo *VMD* para a visualização das ligações interatômicas no sistema em que acontece a interação entre as moléculas 1 e 2 do CH_2OO com o SO_2 , respectivamente. As ligações em tom azul são dos átomos de carbono, as ligações em tom vermelho são dos átomos de oxigênio e as ligações em tom amarelo são as do átomo de enxofre.

Os quadros da Figura 5.23 mostram as imagens geradas pelo *VMD* das interações interatômicas e intermoleculares pelo modo que gera a imagem dependendo da distância do corte de ligação. As ligações em tom azul são dos átomos de carbono; as ligações em tom vermelho são dos átomos de oxigênio; as ligações em tom amarelo são as do átomo de enxofre. No Quadro A a molécula de CH_2OO está próxima da molécula de SO_2 no tempo de 0,04ps de simulação, verifica-se que a imagem não mostra representação de ligação intermolecular quando o parâmetro de raio de corte para gerar a imagem no *VMD* é de 1,6 Å. No Quadro B, quando o tempo da DMCP é de 2,14 ps, mostra-se o átomo $O_{(10)}$ desligado do SO_2 e ligado no átomo $C_{(28)}$ do CH_2OO quando o raio de corte utilizado para a visualização é de 1,6 Å. No Quadro C mostra o átomo $O_{(10)}$ ligado no átomo $C_{(28)}$ e também no átomo $S_{(2)}$,

no tempo de 2,4 ps da DMCP, quando o raio de corte utilizado para gerar a imagem no *VMD* é de 1,7 Å. No Quadro D mostra o átomo $O_{(10)}$ ligado no átomo $C_{(28)}$, também o átomo $S_{(2)}$ ligado no átomo $O_{(22)}$ da molécula do CH_2OO , neste caso o átomo $S_{(2)}$ está ligado a 3 átomos de oxigênio no tempo de 2,4 ps da DMCP quando o raio de corte escolhido para gerar a imagem é de 1,8 Å. O Quadro E têm a imagem idêntica ao Quadro B, mostra o átomo $O_{(10)}$ desligado do SO_2 e ligado no átomo $C_{(28)}$ do CH_2OO , mas no tempo de 2,84 ps da DMCP. A imagem do Quadro F é idêntica à do Quadro C, mostra o átomo $O_{(10)}$ ligado no átomo $C_{(28)}$ e também no átomo $S_{(2)}$, mas no tempo de 2,84 ps. O Quadro G é idêntico ao Quadro D, mostra o átomo $O_{(10)}$ ligado no átomo $C_{(28)}$ e também o átomo $S_{(2)}$ ligado no átomo $O_{(22)}$ da molécula do CH_2OO , mas no tempo de 2,84 ps. O Quadro H mostra a molécula de CH_2OO com a molécula de SO_2 representando a estrutura molecular sugerida para as imagens dos quadros D e G.

A simulação computacional juntamente com as técnicas de visualização gráfica do *VMD*, resultante de equações matemáticas que calculam as posições atômicas e propriedades dos elétrons e núcleos, mostrou imagens derivadas dos resultados da DMCP para a reação entre o CH_2OO com o SO_2 .

As Figuras 5.24, 5.25 e 5.26, a seguir, também mostram as imagens que foram geradas pelo *VMD* em instantes específicos da simulação.

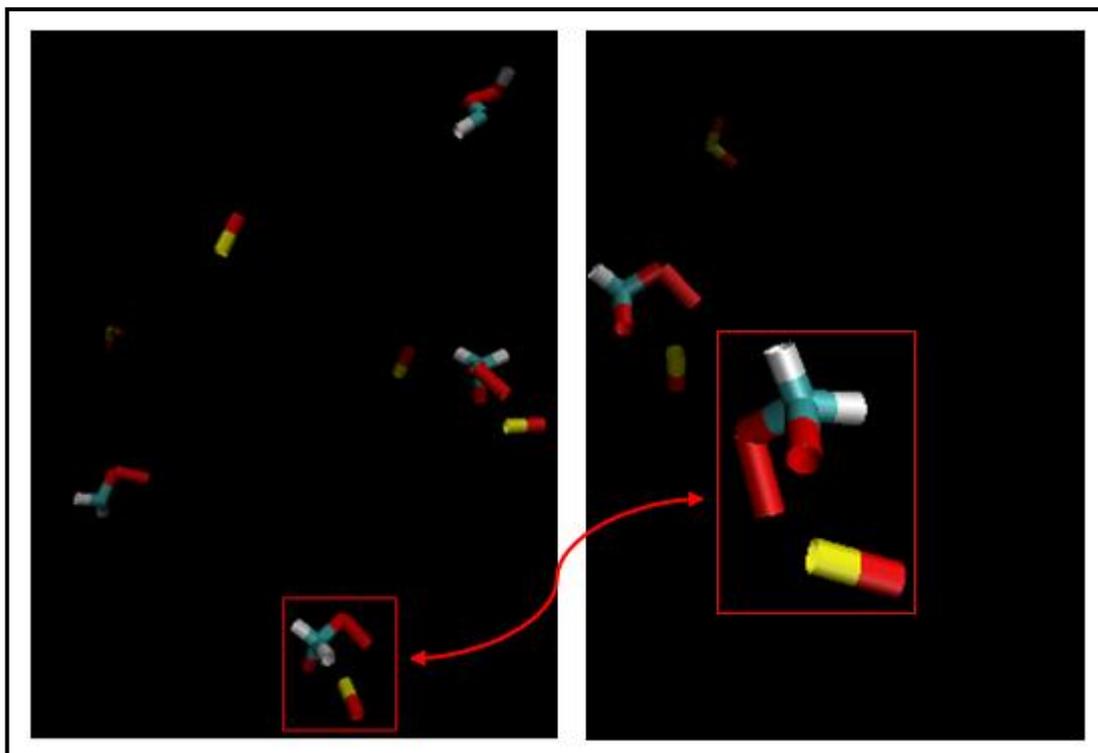


Figura 5.24 - Em 2,14 ps da DMCP a imagem em destaque gerada pelo software *VMD* mostra as ligações interatômicas e intermoleculares: utilizando a distância do corte de ligação para gerar a visualização com o valor de 1,6 Å, tem-se na imagem com destaque o átomo de oxigênio $O_{(10)}$ desligado do SO_2 (molécula 2) e ligado no átomo de carbono $C_{(28)}$ do CH_2OO (molécula 1).

Na Figura 5.24 mostra a imagem do átomo de oxigênio $O_{(10)}$ desligado da molécula 2 de SO_2 e ligado no átomo $C_{(28)}$ do CH_2OO no tempo de 2,14 ps de simulação com raio de corte escolhido para gerar a imagem valendo 1,6 Å. Esta imagem concorda com os resultados obtidos na DMCP, pois a distância entre os átomos $O_{(10)}$ e $C_{(28)}$ com a aproximação interatômica para ocorrer a ligação foi de aproximadamente 1,4 Å, enquanto que para a ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$ com a aproximação intermolecular entre o CH_2OO e o SO_2 a distância da ligação foi de aproximadamente 1,7 Å chegando a registros de até 1,8 Å. Portanto com um raio de corte valendo 1,6 Å a imagem da ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$ não aparece.

A seguir, na Figura 5.25 tem as imagens dos mesmos átomos e moléculas da Figura 5.24 e no mesmo instante da DMCP, mas agora com o raio de corte de 1,7 Å escolhido para gerar as imagens das ligações interatômicas, ligações que devem ter distâncias de comprimento menores que o raio de corte para gerar a imagem.

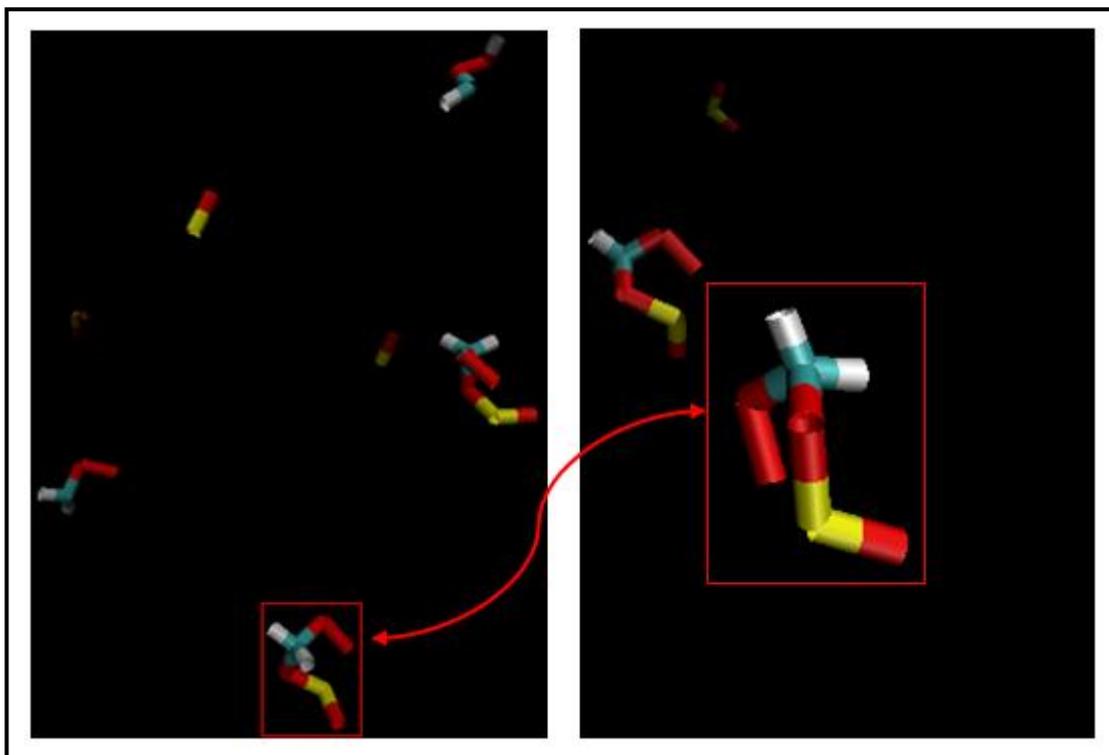


Figura 5.25 - Em 2,14 ps da DMCP a imagem em destaque gerada pelo software *VMD* mostra as ligações interatômicas e intermoleculares pelo modo de gerar as imagens do *VMD* que utiliza a distância do corte de ligação em 1,7 Å. Tem-se na imagem com destaque o átomo de oxigênio $O_{(10)}$ do SO_2 (molécula 2) ligado no átomo de carbono $C_{(28)}$ do CH_2OO (molécula 1).

Pode-se observar na Figura 5.25 que a ligação interatômica $S_{(2)}-O_{(10)}$ é visualizada quando o raio de corte escolhido para determinar a geração da imagem de ligação tem o valor de 1,7 Å. Na Figura 5.26, a seguir, mostra as imagens dos mesmos átomos e moléculas das Figuras 5.24 e 5.25 e no mesmo instante da DMCP, mas agora com o raio de corte de 1,8 Å para gerar a visualização das ligações interatômicas que possuem distâncias menores que o raio de corte.

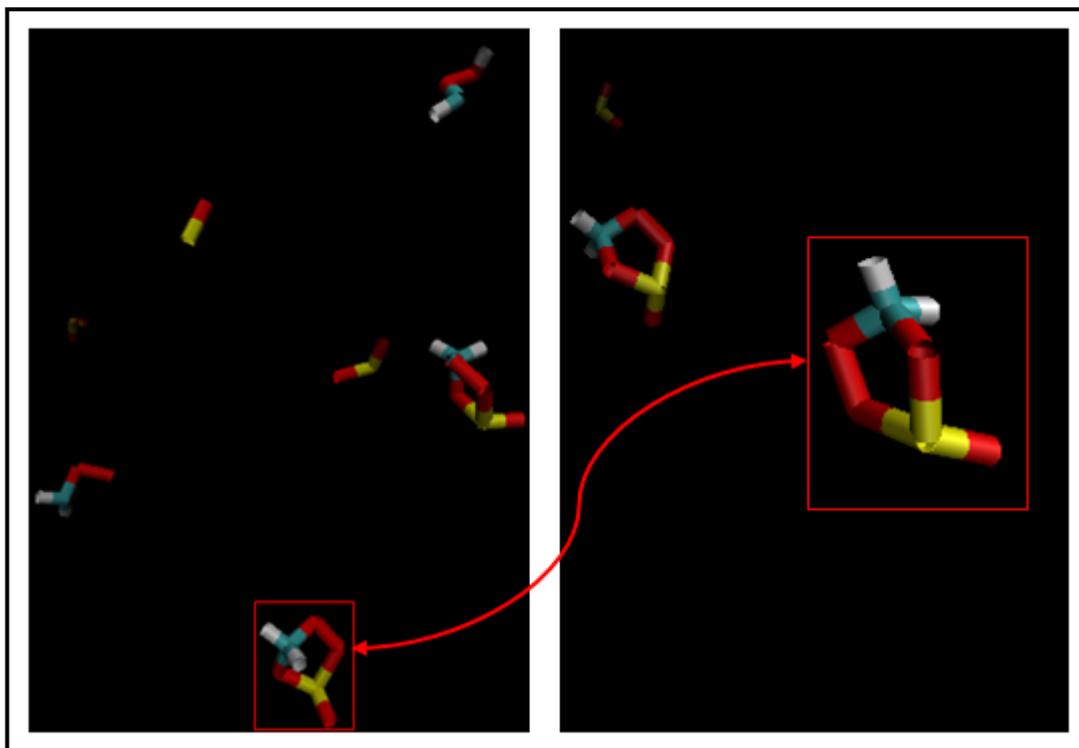


Figura 5.26 - Em 2,14 ps da simulação a imagem em destaque gerada pelo software *VMD* mostra as ligações interatômicas e intermoleculares pelo modo de visualização que utiliza a distância do corte de ligação com o valor de 1,8 Å. Tem-se na imagem com destaque o átomo de oxigênio $O_{(10)}$ do SO_2 (molécula 2) ligado no átomo de carbono $C_{(28)}$ do CH_2OO (molécula 1). Também o átomo $S_{(2)}$ do SO_2 (molécula 2) ligado no átomo $O_{(22)}$ da molécula do CH_2OO (molécula 1), assim o átomo $S_{(2)}$ está ligado a 3 átomos de oxigênio no tempo de 2,14 ps com raio de corte para visualização de 1,8 Å.

As Figuras 5.24 e 5.25 mostram as imagens do átomo de enxofre $S_{(2)}$ desligado do átomo de oxigênio $O_{(22)}$ da molécula 1 de CH_2OO no tempo de 2,14 ps da DMCP, isto quando o raio de corte adotado para gerar a imagem é respectivamente de 1,6 Å e 1,7 Å para as Figuras 5.24 e 5.25. A imagem da Figura 5.246 mostra a ligação entre os átomos $S_{(2)}$ e $O_{(22)}$ no modo que gera a imagem do *VMD* quando a distância do corte de ligação é de 1,8 Å. A imagem da Figura 5.26 concorda com os resultados obtidos na DMCP, pois a distância entre os átomos $S_{(2)}$ e $O_{(22)}$ depois da aproximação interatômica na DMCP foi de aproximadamente 1,7 Å, portanto com um raio de corte valendo 1,8 Å para gerar a imagem da ligação $S_{(2)}-O_{(22)}$ no *VMD* de fato percebe-se a ligação na imagem gerada.

Pela imagem em destaque na Figura 5.26 nota-se como são as características geométricas da estrutura molecular formada pela interação entre o CH_2OO e o SO_2 .

A seguir é descrita a interação entre a moléculas 3 de CH_2OO e a molécula 4 de SO_2 durante a DMCP no sistema composto por 4 moléculas de CH_2OO com 6 moléculas de SO_2 , conforme a numeração atômica da Figura 5.15. As moléculas 1 e 2 que interagiram durante a

DMCP também são do mesmo sistema que contém as moléculas 3 e 4 conforme mostra a Figura 5.15.

A seguir o gráfico da Figura 5.27 faz uma comparação entre a curva de distância interatômica da ligação $S_{(3)}-O_{(11)}$ da molécula de SO_2 (molécula 4) com a curva de distância interatômica da interação $O_{(11)}-C_{(27)}$ em função do tempo durante a aproximação entre a molécula 4 de SO_2 e a molécula 3 de CH_2OO na DMCP.

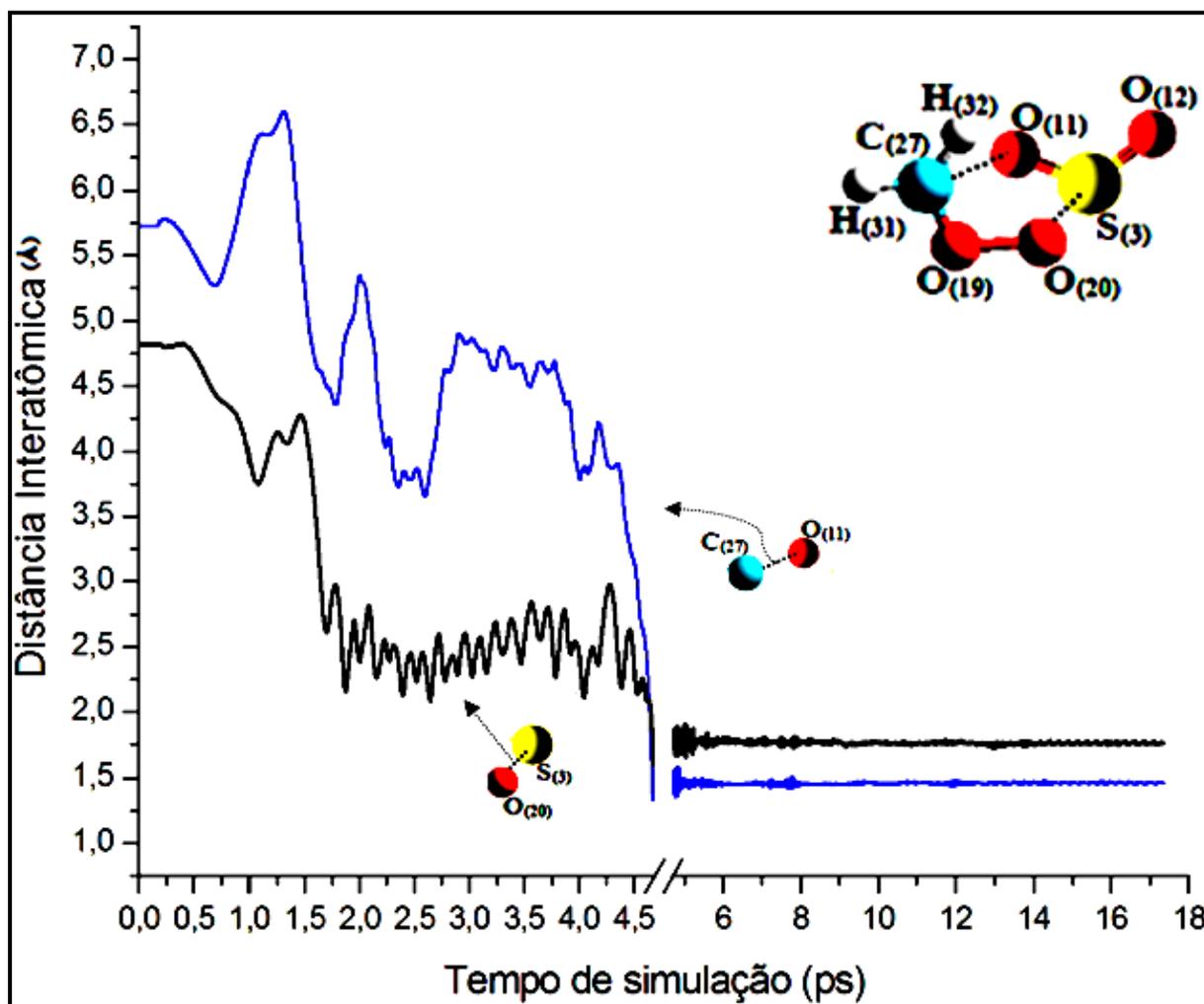


Figura 5.27 - Distâncias interatômicas em função do tempo na DMCP entre os átomos $C_{(27)}$ e $O_{(11)}$ em comparação com as distâncias entre os átomos $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$ durante a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 3) com a molécula de SO_2 (molécula 4).

Pode-se perceber que até aproximadamente os primeiros 4,6 ps da DMCP o átomo de carbono $C_{(27)}$ se mantém mais afastado do átomo $O_{(11)}$ do dióxido de enxofre do que a distância entre os átomos $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$. É possível notar que no gráfico da Figura 5.27,

imediatamente após aproximadamente 4,6 ps, as distâncias interatômicas tanto entre o $C_{(27)}$ com o $O_{(11)}$ como também entre o $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$ vão decrescendo praticamente com os mesmos valores até que se estabelece a ligação entre o $C_{(27)}$ com o $O_{(11)}$ com a distância aproximada de 1,44 Å e a ligação entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ com aproximadamente 1,68 Å.

O gráfico da Figura 5.28 a seguir permite uma melhor visualização com o foco entre os instantes de 4,45 ps até 5,0 ps da DMCP mostrando as aproximações interatômicas entre o $C_{(27)}$ com o $O_{(11)}$ e entre o $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$.

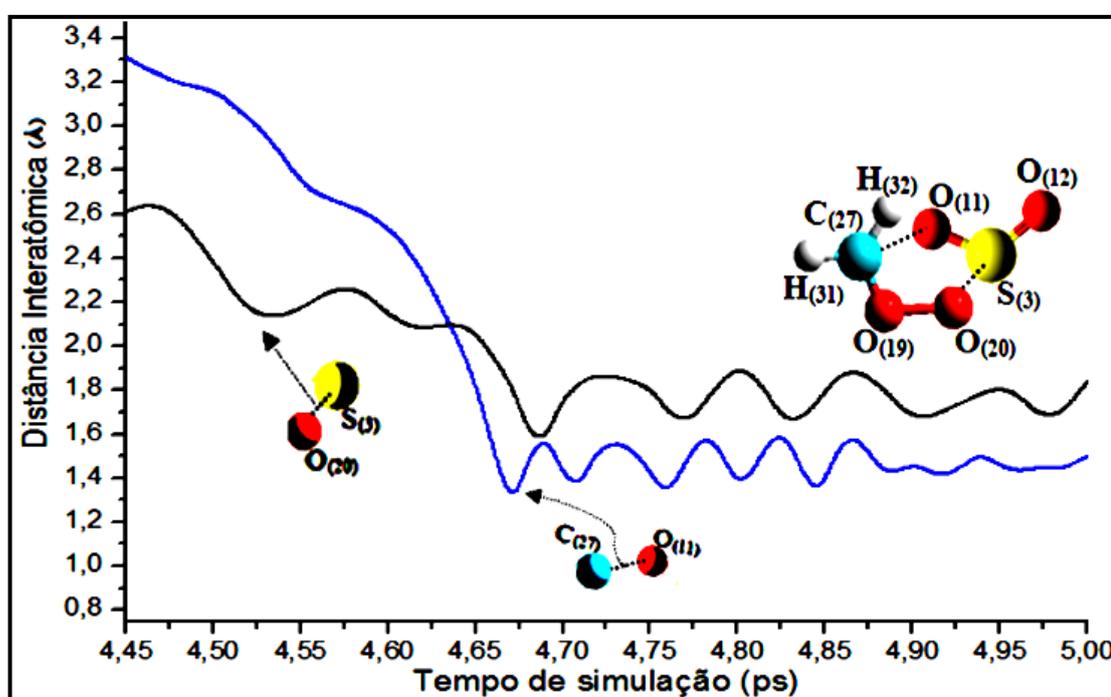


Figura 5.28 - Curvas das distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da DMCP comparando a aproximação entre os átomos $C_{(27)}$ e o $O_{(11)}$ com a aproximação entre os átomos $S_{(3)}$ e o $O_{(20)}$ durante a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 3) com a molécula de SO_2 (molécula 4).

Pode-se concluir pelo gráfico da Figura 5.28 que o átomo $C_{(27)}$ se liga primeiro com o $O_{(11)}$ e depois acontece a ligação entre o $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$. Em 4,66 ps da DMCP a ligação $C_{(27)}-O_{(11)}$ está definida com 1,45 Å enquanto que a distância entre o $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$ possui o valor de 1,91 Å. Em 4,67 ps da DMCP pode-se considerar a ligação entre o $S_{(2)}$ com o $O_{(22)}$ com a distância de 1,75 Å e posteriormente chega a atingir 1,68 Å durante o restante da DMCP. Na Figura 5.29 a seguir é possível ver alguns quadros de imagens criadas pelo *VMD* que representam a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 3) com a molécula de SO_2

(molécula 4), destacando-se o instante da simulação e as distância interatômicas entre o $C_{(27)}$ com o $O_{(11)}$ como também entre o $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$.

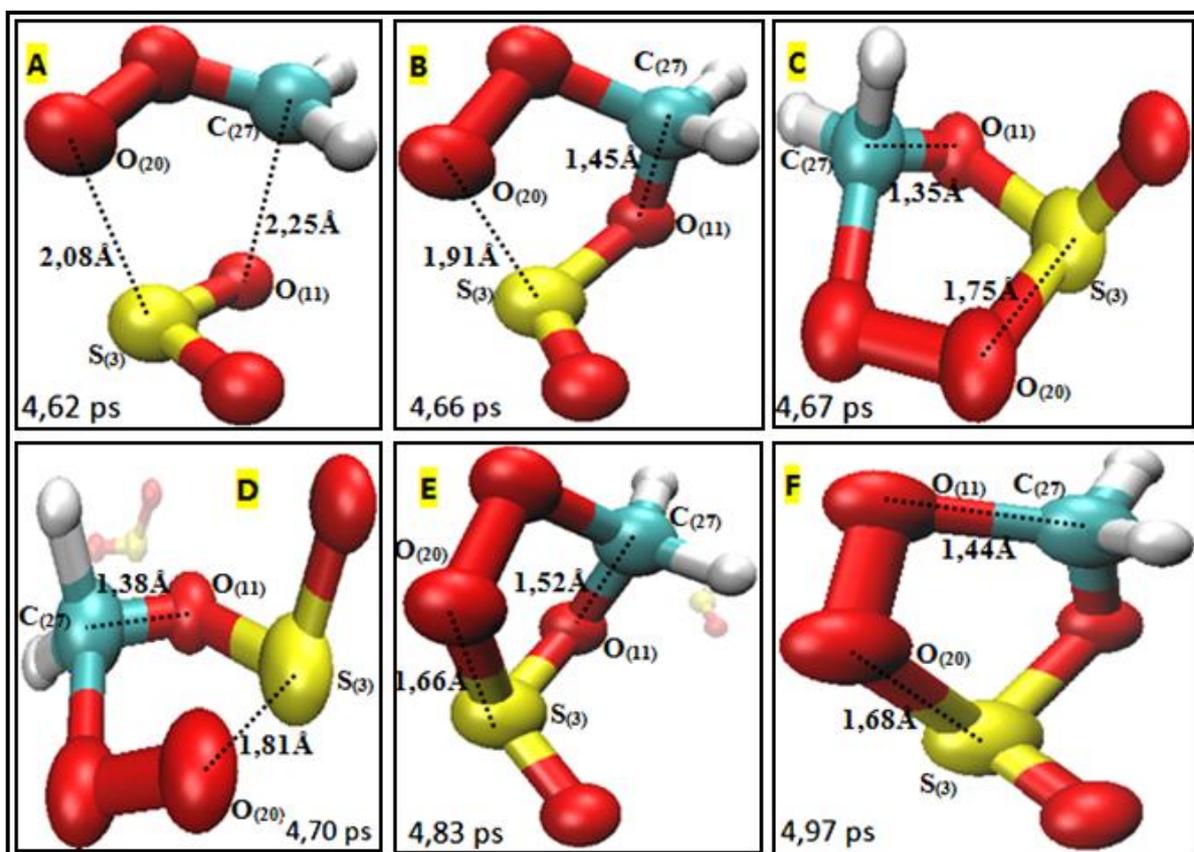


Figura 5.29 - Imagens criadas pelo *VMD* que representam a aproximação da molécula de CH_2OO (molécula 3) com a molécula de SO_2 (molécula 4), destacando-se o instante da simulação e as distância interatômicas entre o $C_{(27)}$ com o $O_{(11)}$ como também entre o $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$.

No quadro A da Figura 5.29 pela imagem gerada no software *VMD* observa-se que no instante de 4,62 ps da DMCP nenhuma ligação fica estabelecida entre molécula de CH_2OO (molécula 3) com a molécula de SO_2 (molécula 4). No quadro B da Figura 5.29 pode-se notar que para a imagem gerada pelo *VMD* em 4,66 ps verifica-se a ligação entre o entre o $C_{(27)}$ com o $O_{(11)}$ registrando 1,45 Å de distância interatômica. No quadro C pode-se perceber que em 4,67 ps tem-se na imagem gerada pelo *VMD* a ligação entre o $C_{(27)}$ com o $O_{(11)}$ com a distância de 1,35 Å como também a ligação entre o $S_{(3)}$ com o $O_{(20)}$ na distância interatômica de 1,75 Å. No quadro D da Figura 5.29 a imagem gerada pelo *VMD* mostra que em 4,70 ps de simulação ocorre um afastamento entre os átomos $S_{(3)}$ e o $O_{(20)}$ não mostrando a imagem da ligação que fica com uma distância interatômica de 1,81 Å, enquanto que a ligação $C_{(27)}-O_{(11)}$

possui 1,38 Å de distância interatômica. Nota-se respectivamente nos quadros E e F da Figura 5.29 que para os tempos de 4,83 ps e 4,97 ps a ligação $C_{(27)}-O_{(11)}$ assume os valores de 1,52 Å e 1,44 Å e a ligação $S_{(3)}-O_{(20)}$ assume os valores de 1,66 Å e 1,68 Å.

Verifica-se no gráfico da Figura 5.30 a seguir que a aproximação do átomo de oxigênio $O_{(11)}$ da molécula 4 de SO_2 ao átomo de carbono $C_{(27)}$ da molécula 3 de CH_2OO acontece até aproximadamente os primeiros 4,6 ps de simulação antes que seja feita a ligação entre eles.

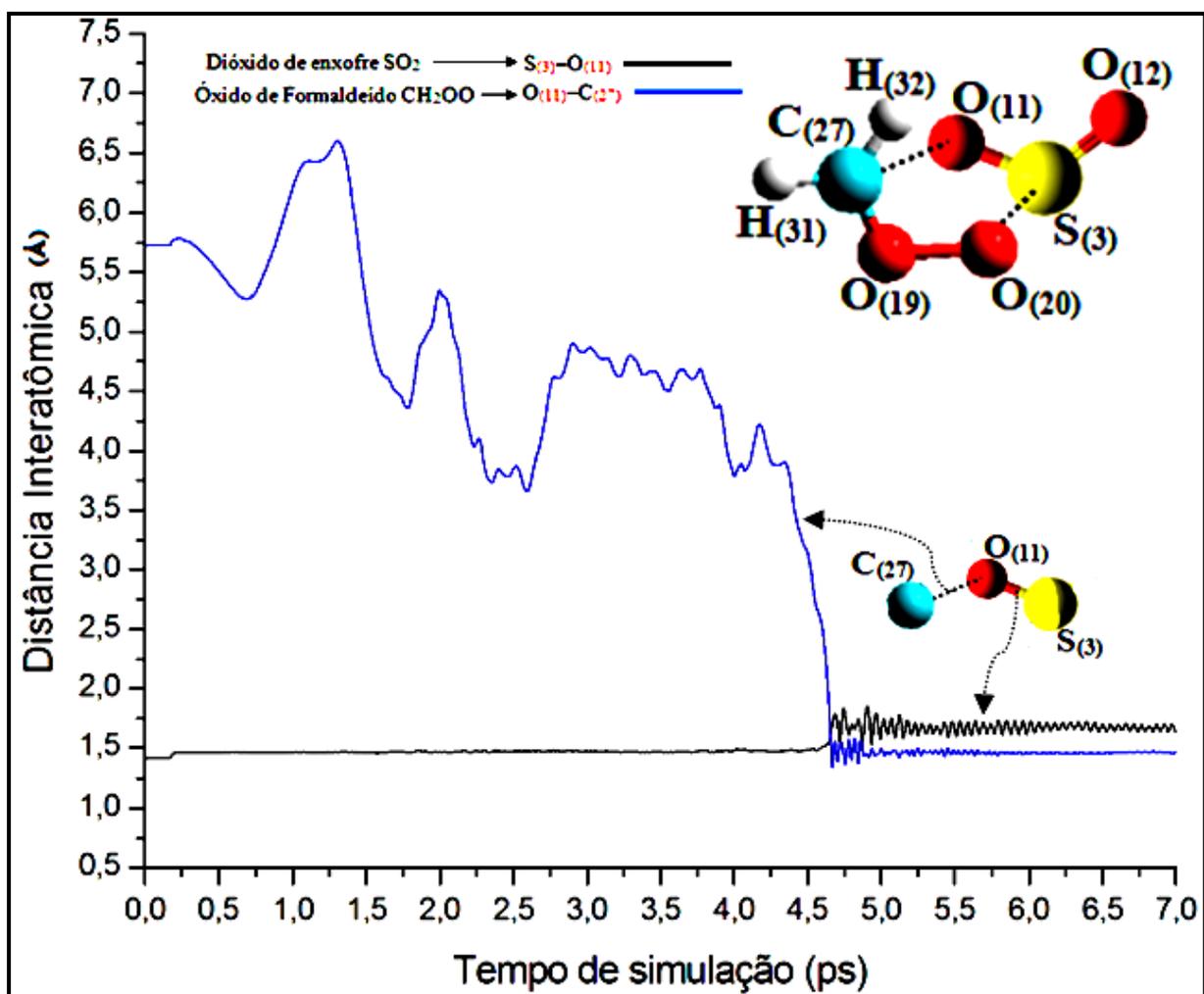


Figura 5.30 - Distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. A curva de preto representa a distância entre o átomo $S_{(3)}$ de enxofre e o átomo $O_{(11)}$ de oxigênio, ambos da molécula de SO_2 (molécula 4). A curva de azul representa a distância entre o átomo $C_{(27)}$ de carbono da molécula do CH_2OO (molécula 3) e o átomo $O_{(11)}$.

Na Figura 5.30 nota-se que no início da simulação a distância entre os átomos $O_{(11)}$ e $C_{(27)}$ chegou a marcar até 6,5 Å e depois da aproximação eles mantiveram uma distância constante durante a simulação de aproximadamente 1,4 Å, chegando a registrar até o valor mínimo de 1,3 Å. Comparando com a ligação $S_{(3)}-O_{(11)}$ da molécula 3 de SO_2 , verifica-se que a distância interatômica era de 1,4 Å, mas com a aproximação intermolecular entre o CH_2OO e o SO_2 nota-se que após 4,6 ps de simulação a distância da ligação $S_{(3)}-O_{(11)}$ aumentou para aproximadamente 1,6 Å e chegando a alcançar até 1,8 Å, depois permanecendo em 1,6 Å aproximadamente. As curvas no gráfico da Figura 5.30 se interceptam em aproximadamente 4,6 ps, instante em que o átomo $O_{(11)}$ está equidistante dos átomos $C_{(27)}$ e $S_{(3)}$. Logo após o momento em que o átomo $O_{(11)}$ está equidistante dos átomos $C_{(27)}$ e $S_{(3)}$, a distância interatômica entre a interação $O_{(11)}-C_{(27)}$ permanece com um menor valor do que a distância da ligação $S_{(2)}-O_{(10)}$. As ligações interatômicas estabelecidas pelos átomos $S_{(3)}-O_{(11)}-C_{(27)}$, permanecem durante a DMCP e evidenciam que constata-se uma reação intermolecular entre o CH_2OO e o SO_2 .

A seguir na Figura 5.31 o gráfico representa os valores com maiores número de ocorrências percentuais para as distância interatômicas assumidas na ligação $S_{(3)}-O_{(11)}$ durante a DMCP, podendo-se observar que existe um pico no número de ocorrência em 1,4 Å, que é justamente o valor inicial assumido na DMCP para a distância da ligação que permanece com este valor até aproximadamente 4,6 ps.

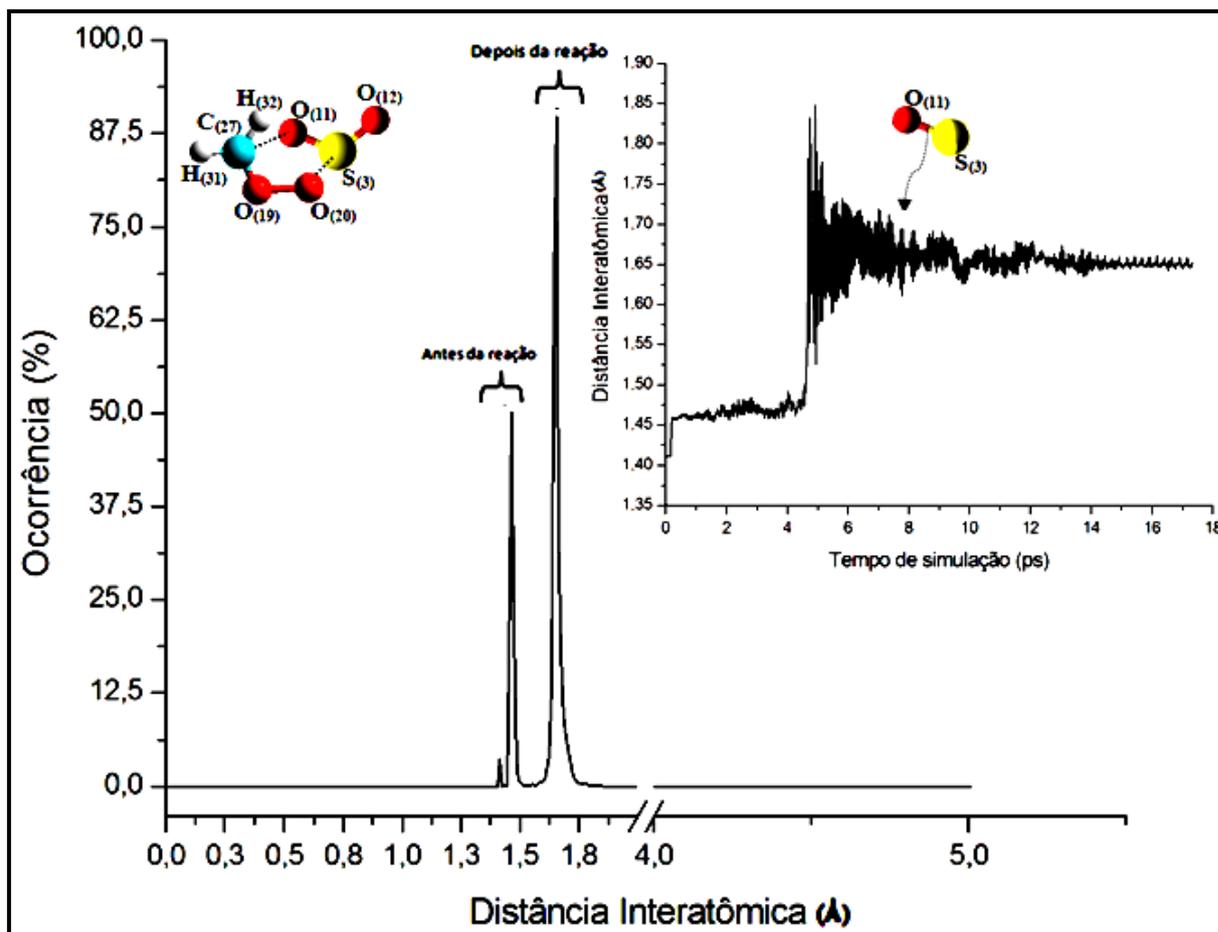


Figura 5.31 - Número de ocorrências percentuais dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela ligação $S_{(3)}-O_{(11)}$. O outro gráfico que está acima representa as distâncias interatômicas entre o átomo de enxofre $S_{(3)}$ e o átomo de oxigênio $O_{(11)}$, ambos da molécula de SO_2 (molécula 4), em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.

No gráfico que está acima na Figura 5.31 verifica-se que a curva que monitora as distâncias interatômicas assumidas pela ligação $S_{(3)}-O_{(11)}$ se mantém na faixa de 1,4 Å até o instante aproximado de 4,6 ps da simulação. Pelo gráfico que está acima na Figura 5.31 pode-se notar também que após 4,6 ps de simulação existem valores maiores para a distância interatômica assumida pela ligação $S_{(3)}-O_{(11)}$ que gira entre 1,6 Å e 1,7 Å aproximadamente, que é justamente onde se registra o pico com maior número de ocorrências percentuais para a distância interatômica que prevalece depois da reação entre o SO_2 (molécula 4) com o CH_2OO (molécula 3). Com estes dados pode-se confirmar um pequeno afastamento do átomo de oxigênio na ligação $S_{(3)}-O_{(11)}$ da molécula de SO_2 (molécula 4) assim que a molécula de CH_2OO (molécula 3) se aproxima. Também é confirmada, pelos gráficos da Figura 5.32 a seguir, a aproximação do átomo $O_{(11)}$ ao átomo de carbono $C_{(27)}$ da molécula de CH_2OO (molécula 3). Depois a seguir na Figura 5.33 o gráfico representa os valores com maiores

número de ocorrências percentuais para as distância interatômicas assumidas pela interação $S_{(3)}-O_{(20)}$.

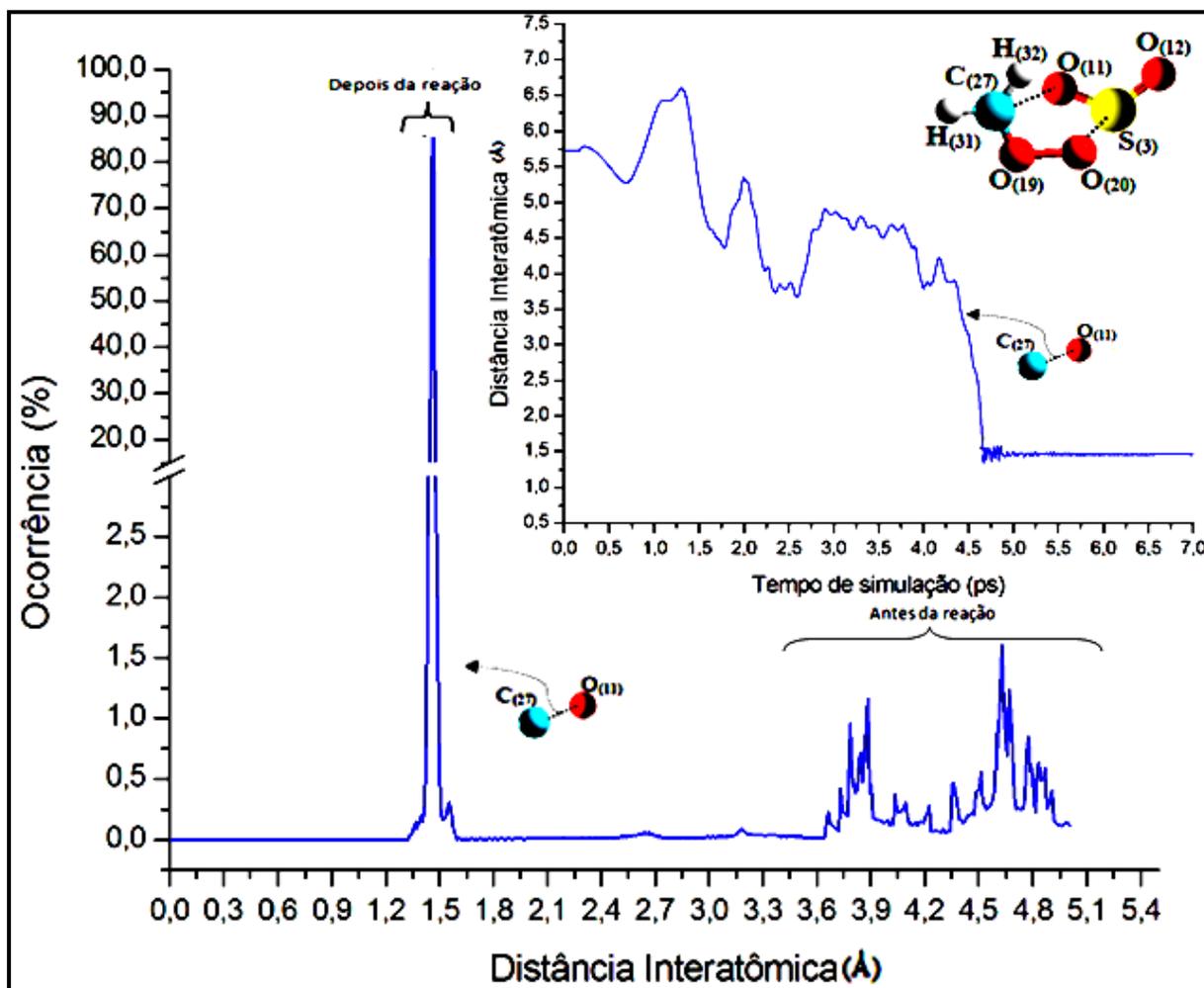


Figura 5.32 - Número de ocorrências percentuais dos valores das distâncias interatômicas assumidas pela ligação $O_{(11)}-C_{(27)}$. O outro gráfico que está acima representa as distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de oxigênio $O_{(11)}$ do SO_2 (molécula 4) e o átomo $C_{(27)}$ de carbono da molécula do CH_2OO (molécula 3).

Conforme a Figura 5.32 na faixa compreendida entre 3,6 Å e 5,0 Å observam-se picos de ocorrências das distâncias interatômicas assumidas pela interação $O_{(11)}-C_{(27)}$ que correspondem ao intervalo da DMCP que vai do início da simulação até aproximadamente os 4,7 ps. Conforme o gráfico que está acima na Figura 5.32 tem-se os valores assumidos para as distâncias interatômicas na interação $O_{(11)}-C_{(27)}$ em função do tempo de simulação da DMCP. Também no gráfico que está acima na Figura 5.32 mostra que após 4,6 ps de simulação o valor da distância interatômica assumida pela ligação $O_{(11)}-C_{(27)}$ fica fixa em

aproximadamente 1,4 Å (chegando a ocorrer até 1,3 Å de distância), que é justamente onde se registra o pico com maior número de ocorrências percentuais para a distância interatômica. Embora contenha na tabela 5.4, que fornece os valores médios das distâncias interatômicas durante a DMCP, um valor médio de 2,3 Å para a interação O₍₁₁₎-C₍₂₇₎, neste caso deve-se levar em consideração que para os cálculos dos valores médios também foram computados os valores das distâncias interatômicas assumidas durante o tempo de aproximação interatômica no início da DMCP que durou até aproximadamente 4,7 ps.

Mediante os resultados nos gráficos das Figuras 5.30, 5.31 e 5.32, que foram gerados com o monitoramento das distâncias interatômicas em função do tempo e número de ocorrências para os valores assumidos durante a DMCP, pode-se concluir que o átomo de carbono C₍₂₇₎ fica ligado ao átomo de oxigênio O₍₁₁₎ após 4,7 ps da DMCP e assim permanecendo com o valor praticamente fixo para a distância interatômica que caracteriza a ligação O₍₁₁₎-C₍₂₇₎.

A seguir o gráfico da Figura 5.33 tem a curva distância interatômica em função do tempo da interação do átomo de enxofre S₍₃₎ da molécula de SO₂ (molécula 4) com o átomo de oxigênio O₍₂₀₎ da molécula de CH₂OO (molécula 3).

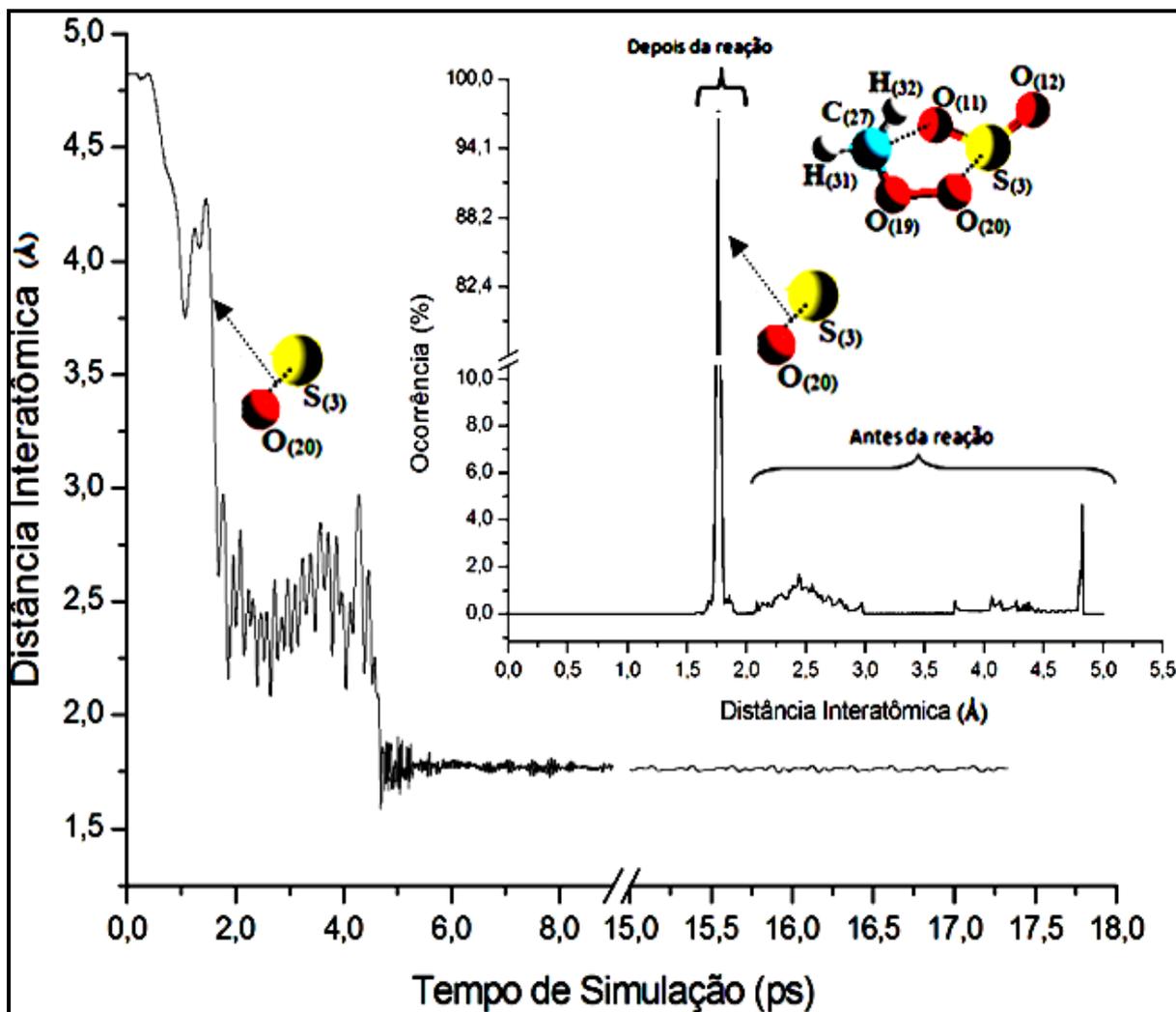


Figura 5.33 - Curva das distâncias interatômicas, em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, entre o átomo de enxofre S₍₃₎ do SO₂ (molécula 4) e o átomo O₍₂₀₎ de oxigênio da molécula do CH₂OO (molécula 3). Logo acima mostra o gráfico do número de ocorrências dos valores das distâncias interatômicas.

No gráfico da Figura 5.33 a aproximação do átomo de enxofre S₍₃₎ do dióxido de enxofre ao átomo de oxigênio O₍₂₀₎ do óxido de formaldeído acontece até aproximadamente os 4,7 ps de simulação e depois esta distância se fixa com o valor da ligação que se estabelece. A distância entre os átomos S₍₃₎ e O₍₂₀₎ era de 4,8 Å, sendo que depois da aproximação eles passaram a manter uma distância fixa durante a simulação que foi de aproximadamente 1,7 Å e chegando-se a registrar até 1,5 Å de distância. O gráfico que está acima na Figura 5.33 representa os valores com maiores número de ocorrências percentuais para as distância interatômicas assumidas na interação S₍₃₎-O₍₂₀₎. O pico com maior número de ocorrências percentuais para a distância interatômica da interação S₍₃₎-O₍₂₀₎ tem o valor aproximado de 1,7 Å.

O valor médio de 1,4 Å na tabela 5.4 que fornece a distância entre a ligação S₍₃₎-O₍₁₂₎ da molécula 4 de SO₂ é menor do que os valores mantidos após os 4,7 ps de simulação para as distâncias interatômicas entre o S₍₃₎ com o O₍₁₁₎ e o S₍₃₎ com o O₍₂₀₎, o que pode ser devido ao átomo de oxigênio O₍₁₂₎ fazer a ligação somente com o átomo de enxofre S₍₃₎ da molécula 4 de SO₂.

Com a distância interatômica permanecendo fixa após 4,7 ps da DMCP com o valor de aproximadamente 1,7 Å para a interação S₍₃₎-O₍₂₀₎, a estrutura intermolecular resultante da interação entre o CH₂OO (molécula 3) com o SO₂ (molécula 4) permanece estável e evidencia a reação entre as moléculas.

Com os resultados conseguidos na DMCP para as interações que aconteceram entre as moléculas de CH₂OO com as moléculas de SO₂ pode-se constatar que durante a simulação da dinâmica molecular ocorreu uma ligação intermolecular para cada molécula de CH₂OO que interagiu com uma molécula de SO₂. Essa ligação intermolecular se caracterizou pela interação de dois pares de átomos que se mantiveram com a distância interatômica constante depois da aproximação que aconteceu entre a molécula de CH₂OO com a molécula de SO₂.

Publicações científicas com observações atmosféricas apoiadas por experimentos de laboratório e considerações teóricas apontam que provavelmente os IsC estabilizados têm capacidades significativas para oxidar gases atmosféricos como o dióxido de enxofre. Os resultados conseguidos neste trabalho de simulação computacional da DMCP com o IC óxido de formaldeído pode possibilitar uma estreita ligação entre a teoria e a experiência, conduzindo a novos discernimentos teóricos e descobertas experimentais sobre a química da atmosfera.

5.3. Resultados da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o Intermediário Criegee Óxido de Formaldeído (CH₂OO) com a Água.

A DMCP para o sistema formado por uma caixa cúbica contendo uma molécula do óxido de formaldeído e 14 moléculas de H₂O resultou em uma reação intermolecular entre duas moléculas de água com a molécula do CH₂OO. O óxido formaldeído reagiu com a água formando uma nova estrutura molecular, que de acordo com a previsão da literatura trata-se do hidroperóxido metil hidroxilado [52]. O hidroperóxido metil hidroxilado como produto da reação

manteve-se estável durante a simulação da DMCP. Este resultado foi constatado pelo monitoramento em função do tempo dos valores das distâncias de interações interatômicas. A validade para os resultados desta simulação pode ser confirmada pelos dados físicos alcançados na DMCP, pois a separação das energias cinéticas iônica e eletrônica permaneceu bem definida durante a simulação. O gráfico a seguir, da Figura 5.34, mostra a separação entre as curvas dos valores das energias cinéticas iônica e eletrônica.

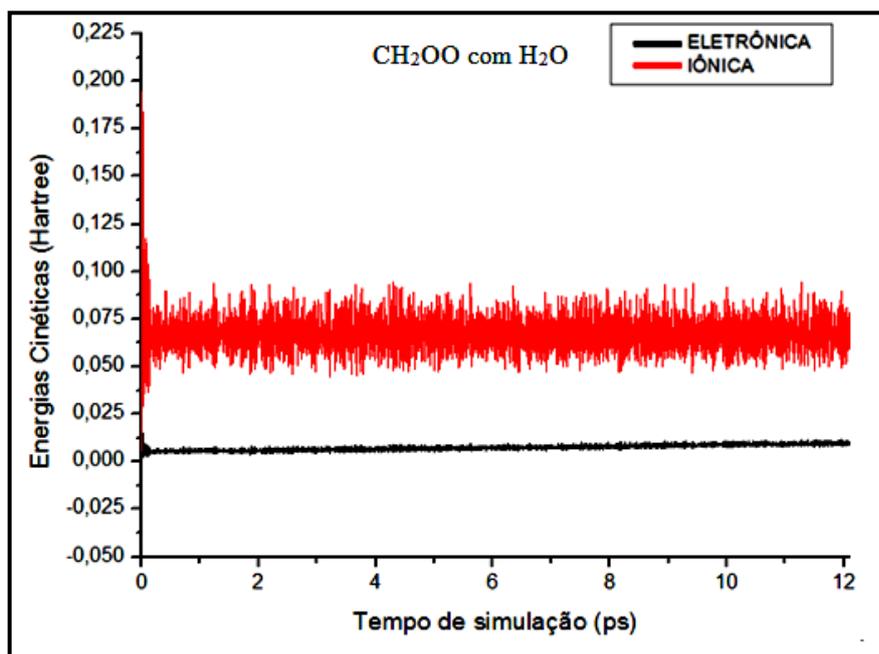


Figura 5.34 - Separação das energias cinéticas iônica e eletrônica durante 12,0 ps da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por uma molécula de CH₂OO e 14 moléculas de H₂O.

Conforme o gráfico da Figura 5.34 a energia que é considerada como energia cinética "alta", ou energia cinética iônica, manteve-se separada da energia cinética eletrônica que é referente à energia próxima do estado fundamental com temperatura eletrônica tendendo a zero.

Pode-se constatar bastante eficiência no uso dos termostatos de Nosé-Hoover para o controle da temperatura do sistema. Conforme o gráfico da Figura 5.35 a seguir, verifica-se o valor médio para a temperatura da DMCP em 300 K e com oscilações controladas entre aproximadamente 225 K e 375 K.

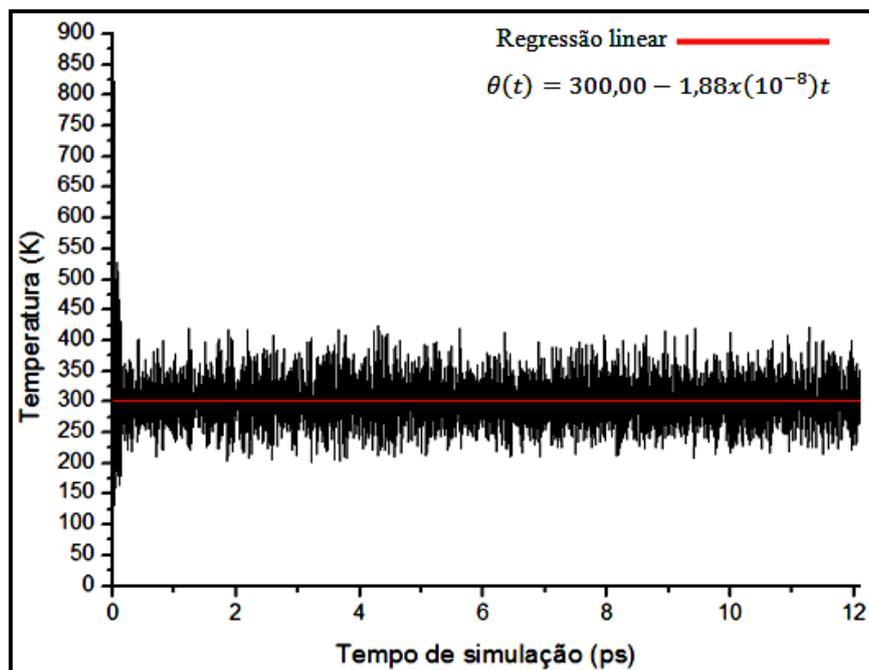


Figura 5.35 - Temperatura na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por uma molécula de CH₂OO e 14 moléculas de H₂O.

Quanto à energia total do sistema percebe-se que no gráfico a seguir da Figura 5.36, que ela permanece conservada após o momento inicial da simulação com um valor médio aproximado de -280,05 Hartree (A.U) e contendo uma pequena oscilação entre aproximadamente -280,1 Hartree (A.U) e -280,0 Hartree (A.U). Evidentemente que os resultados representados no gráfico da Figura 5.32 indicam que, devido ao valor praticamente fixo da energia total do sistema, a simulação da DMCP pode fornecer dados fisicamente significativos.

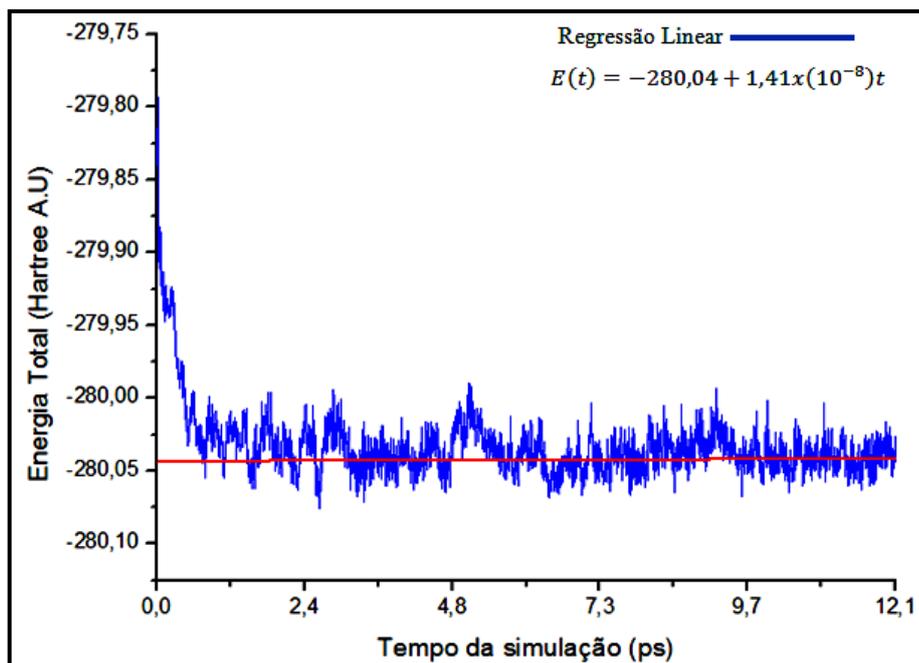


Figura 5.36 - Energia total conservada na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para o sistema formado por 4 moléculas de CH_2OO e seis moléculas de SO_2 .

Na Figura 5.37, a seguir, mostra-se quatro quadros de imagens construídas pelo software *VMD* para a visualização da simulação da DMCP do sistema formado por uma caixa cúbica contendo uma molécula do óxido de formaldeído (CH_2OO) e 14 moléculas de H_2O . As imagens dos quadros C e D foram geradas a partir do uso do parâmetro do raio de corte para a distância da ligação interatômica em 1,6 Å, o que permitiu destacar a estrutura intermolecular resultante da interação do óxido de formaldeído com a água. O Quadro A da Figura 5.37 apresenta o sistema formado por uma caixa cúbica contendo uma molécula do óxido de formaldeído (CH_2OO) e 14 moléculas de H_2O . O átomo em tom azul é o carbono, os átomos em tom vermelho são os oxigênios; os átomos de tom branco são os hidrogênios. O Quadro B da Figura 5.37 apresenta a molécula de CH_2OO com a numeração atômica adotada para a identificação. O Quadro C mostra a molécula de CH_2OO depois de reagir com duas moléculas de H_2O . O Quadro D apresenta a estrutura molecular resultante da interação do CH_2OO com duas moléculas de H_2O , também mostra as numerações atômicas adotadas para a identificação conforme consta na tabela 5.9 logo a seguir. No Quadro E mostra-se a estrutura química que é formada pelas ligações interatômicas resultantes da reação do óxido de formaldeído com a água.

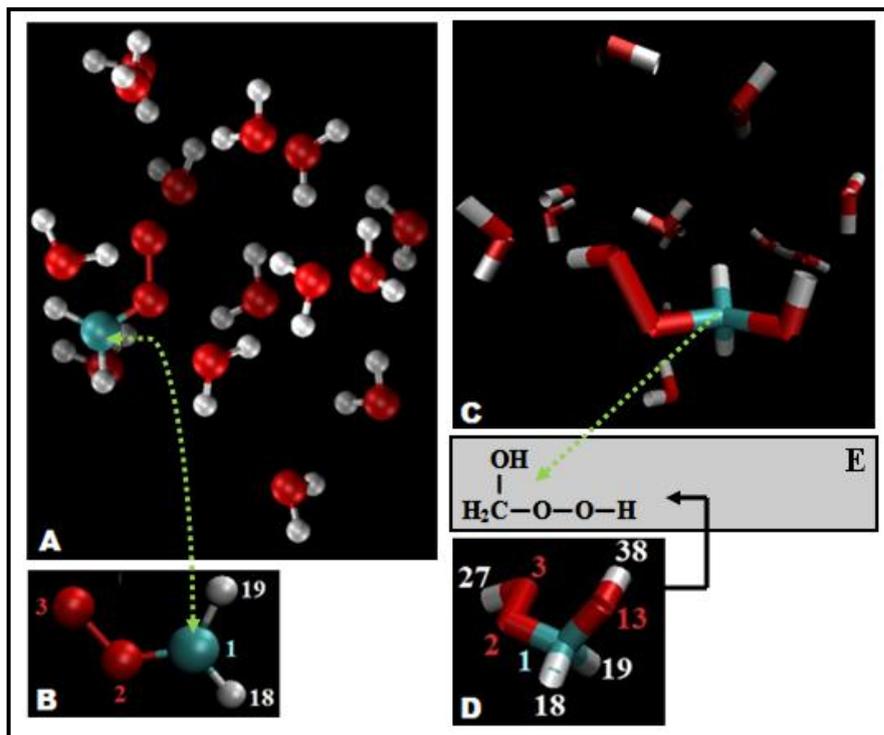


Figura 5.37 - Imagem no quadro A do sistema com uma molécula do óxido de formaldeído (CH_2OO) e 14 moléculas de H_2O . No quadro B a molécula de CH_2OO com sua numeração atômica adotada no sistema. No quadro C a molécula de CH_2OO interagiu com a água resultando em uma estrutura molecular conhecida como hidroperóxido metil hidroxi e no quadro D sua numeração atômica. No quadro E mostra a estrutura química do hidroperóxido metil hidroxi.

A Figura 5.38 a seguir representa um esquema com as etapas da reação ocorrida entre óxido de formaldeído e duas moléculas de água durante a simulação da DMCP.

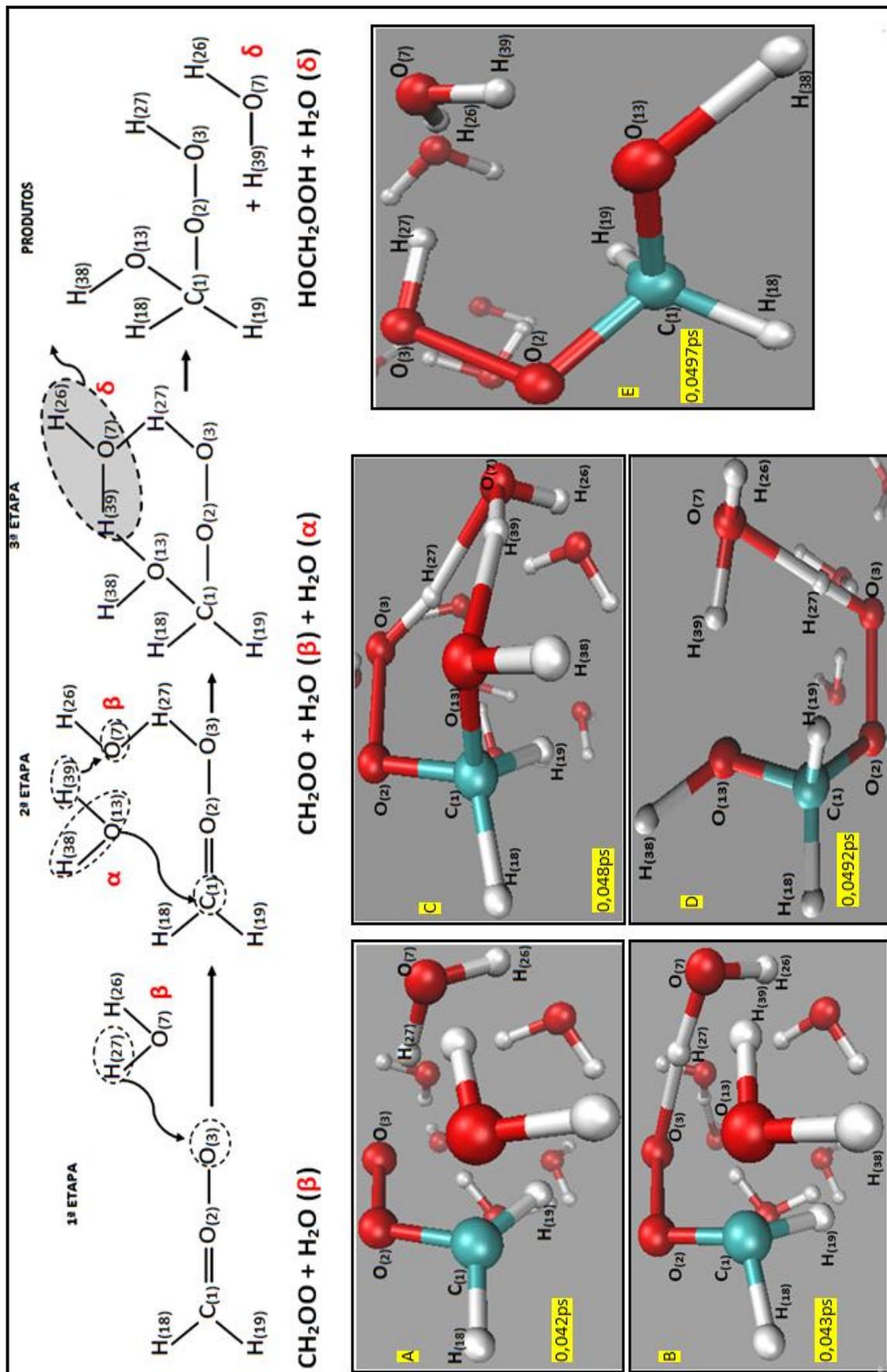


Figura 5.38 - Esquema de reação com as etapas de reação durante a simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello do sistema com CH₂OO e H₂O.

Nos quadros da Figura 5.38 a reação ocorrida devido a interação de uma molécula de óxido de formaldeído com duas moléculas de água tem uma sequencia das etapas que envolvem a formação do hidroperóxido metil hidroxi com as imagens que foram geradas pelo *VMD* durante a DMCP. No quadro A da Figura 5.38, correspondendo ao instante de 0,042 ps de simulação da DMCP, nota-se a aproximação das moléculas de água até a molécula de CH_2OO e conforme indica a 1ª etapa da reação no quadro B aos 0,043 ps da DMCP a molécula de água (β) é representada ligada ao CH_2OO na ligação $\text{O}_{(3)}-\text{H}_{(27)}$. Conforme a segunda etapa da reação no esquemada Figura 5.38 o quadro C mostra aos 0,048 ps da DMCP além da ligação $\text{O}_{(3)}-\text{H}_{(27)}$ agora também mais duas ligações: a ligação $\text{C}_{(1)}-\text{O}_{(13)}$ devido a ligação intermolecular entre o CH_2OO e a molécula de água (α) e a ligação $\text{H}_{(39)}-\text{O}_{(7)}$ que indica a ligação entre as moléculas de água α e β . Já em 0,0492 ps da DMCP, considerando como 3ª etapa da reação, o quadro D não mostra imagem da ligação $\text{O}_{(13)}-\text{H}_{(39)}$ que era da molécula de água (α), porque esta ligação foi rompida. E assim também considerando como 3ª etapa da reação a ligação $\text{O}_{(7)}-\text{H}_{(27)}$ que era da molécula de água (β) também é desfeita e a imagem desta ligação não é mostrada no quadro E para o instante de 0,0497 ps da DMCP.

As moléculas de água nomeadas como α e β reagiram com o óxido de formaldeído resultando em uma molécula de hidroperóxido metil hidroxi. Portanto nessa reação há a participação de duas moléculas de água distintas: a molécula de água (β) acaba liberando o átomo $\text{H}_{(27)}$ que se liga ao $\text{O}_{(3)}$ na molécula de óxido formaldeído deixando uma hidroxila $\text{O}_{(26)}-\text{H}_{(7)}$ para se ligar ao átomo $\text{H}_{(39)}$ formando a molécula de água (δ), neste processo reacional a molécula de água (α) reage com o óxido formaldeído perdendo uma hidroxila $\text{O}_{(13)}-\text{H}_{(38)}$ que se liga ao carbono $\text{C}_{(1)}$ do óxido formaldeído e libera o átomo $\text{H}_{(39)}$ para posterior formação da nova molécula de água nomeada como δ . O quadro E da Figura 5.38 mostra justamente a imagem dos produtos formados que são a molécula do hidroperóxido metil hidroxi e a molécula de água (δ).

A seguir a Figura 5.39, gerada pelo software *VMD*, também representa uma imagem das duas moléculas de água que interagiram com o óxido de formaldeído.

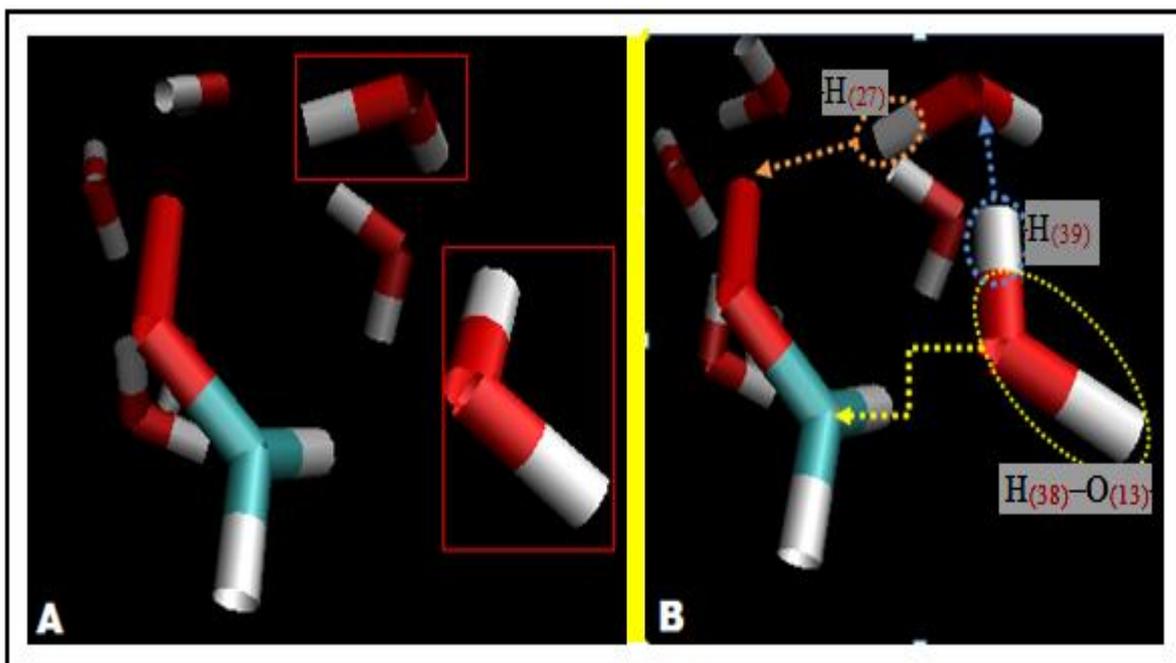


Figura 5.39 - Imagens construídas no software *VMD* para a visualização da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello mostrando a molécula de CH_2OO que interage com duas moléculas de H_2O .

Na Figura 5.39 temos a imagem do CH_2OO que recebe a ligação do átomo $\text{H}_{(38)}$ da molécula de água (α) e também a imagem da hidroxila $\text{O}_{(13)}-\text{H}_{(38)}$ que se liga ao carbono $\text{C}_{(1)}$ do óxido formaldeído. Na Figura 5.39 também indica a liberação do átomo $\text{H}_{(39)}$ da molécula de água (α) que ficou na formação da molécula de água (δ) ou $\text{H}_{(39)}-\text{O}_{(7)}-\text{H}_{(26)}$. O átomo $\text{H}_{(27)}$ da molécula de água (β) é destacado sendo liberado para ligar ao oxigênio do CH_2OO .

Conforme a numeração atômica adotada para a molécula de CH_2OO com 14 moléculas de H_2O na DMCP, a tabela 5.7 a seguir fornece os valores médios das distâncias interatômicas durante a simulação.

Tabela 5.7 - Valores médios das distâncias interatômicas durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de uma molécula de CH₂OO com 14 moléculas de H₂O, conforme as Figuras 5.37 e 5.38.

Molécula	Ligação	Distância (Å)	Variância (10 ⁻²)	Desvio Padrão (10 ⁻¹)
CH₂OO	C ₍₁₎ -O ₍₂₎	1,44	0,171	0,41
	C ₍₁₎ -H ₍₁₈₎	1,10	0,085	0,29
	C ₍₁₎ -H ₍₁₉₎	1,10	0,089	0,29
	O ₍₂₎ -O ₍₃₎	1,48	0,145	0,38
H₂O (α) H ₍₃₈₎ -O ₍₁₃₎ -H ₍₃₉₎	O ₍₁₃₎ -H ₍₃₈₎	1,01	0,109	0,33
	O ₍₁₃₎ -H ₍₃₉₎	5,74	56,127	7,49
H₂O (β) H ₍₂₆₎ -O ₍₇₎ -H ₍₂₇₎	O ₍₇₎ -H ₍₂₆₎	1,00	0,098	0,31
	O ₍₇₎ -H ₍₂₇₎	6,28	638,141	25,26
HOCH₂OOH hidroperóxido metil hidroxi	O ₍₃₎ -H ₍₂₇₎	1,01	0,757	0,87
	O ₍₁₃₎ -H ₍₃₈₎	1,01	0,109	0,33
	C ₍₁₎ -O ₍₁₃₎	1,41	0,429	0,65
H₂O* (δ) H ₍₂₆₎ -O ₍₇₎ -H ₍₃₉₎	O ₍₇₎ -H ₍₂₆₎	1,00	0,098	0,31
	O ₍₇₎ -H ₍₃₉₎	1,00	1,407	1,18
	H ₍₂₆₎ -H ₍₃₉₎	1,59	1,512	1,22

* Comprimentos de ligações da molécula de H₂O produto da reação do óxido de formaldeído com a água.

Na tabela 5.7 para a molécula de água (α), formada pelas ligações H₍₃₈₎-O₍₁₃₎-H₍₃₉₎, observa-se que o valor médio para a distância interatômica entre a ligação O₍₁₃₎-H₍₃₈₎ foi de 1,01 Å durante a DMCP, levando em conta que durante a DMCP a hidroxila O₍₁₃₎-H₍₃₈₎ se desliga do átomo H₍₃₉₎ e faz a ligação interatômica C₍₁₎-O₍₁₃₎-H₍₃₈₎ com o carbono C₍₁₎ do óxido de formaldeído. A ligação interatômica C₍₁₎-O₍₁₃₎ que acontece durante a DMCP é confirmada pelo valor médio da distância interatômica que permanece fixa em praticamente 1,41 Å, interessante observar-se que esta distância é ligeiramente menor do que o valor médio de 1,44 Å para a distância da ligação C₍₁₎-O₍₂₎ que é do óxido de formaldeído durante a DMCP (considerando que o óxido de formaldeído se torna o hidroperóxido metil hidroxilado durante a DMCP). Após a molécula (α) interagir com o óxido de formaldeído, o átomo H₍₃₉₎ se desliga da hidroxila O₍₁₃₎-H₍₃₈₎ e fica com um valor médio para a distância com o átomo O₍₁₃₎ de 5,74 Å, configurando assim o rompimento da ligação O₍₁₃₎-H₍₃₉₎. Como o átomo H₍₃₉₎ se desligou da molécula de água (α) para compor a formação da molécula de água (δ), formada pelas ligações H₍₂₆₎-O₍₇₎-H₍₃₉₎, verifica-se na tabela 5.7 que o valor médio da distância

interatômica entre os átomos $H_{(39)}$ e $O_{(7)}$ foi de 1,00 Å durante a DMCP (no início da simulação este valor girava em torno de 3,5 Å antes da aproximação interatômica, conforme mostra o gráfico da Figura 5.47), configurando assim que a ligação interatômica $O_{(7)}-H_{(39)}$ aconteceu durante a DMCP.

Conforme os valores que constam na tabela 5.7, pode-se constatar que a molécula de água (β), formada pelas ligações $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$, perde o átomo $H_{(27)}$ que se liga ao átomo $O_{(3)}$ na molécula de óxido formaldeído deixando uma hidroxila $O_{(26)}-H_{(7)}$ para se ligar ao átomo $H_{(39)}$ e formar a molécula de água (δ). Para o rompimento da ligação $O_{(7)}-H_{(27)}$ na molécula (β) pode-se notar na tabela 5.7 que o valor médio da distância interatômica durante a DMCP foi de 6,28 Å (no início da simulação este valor era fixo praticamente em 1,00 Å antes da aproximação interatômica, conforme mostra o gráfico da Figura 5.50). E constata-se o surgimento da ligação interatômica $O_{(3)}-H_{(27)}$ com o átomo $O_{(3)}$ do óxido de formaldeído (que se torna o hidroperóxido metil hidroxilado) devido ao valor médio da distância interatômica ficar estabelecido fixo em 1,01 Å.

Um destaque especial na tabela 5.7 é que os valores médios para as distâncias interatômicas entre as ligações $O_{(7)}-H_{(26)}$ e $O_{(7)}-H_{(39)}$, confirmam que a molécula de água (δ) é um produto da reação obtido durante a DMCP. Os valores médios que foram obtidos para as distâncias interatômicas das ligações feitas $O_{(3)}-H_{(27)}$ e $C_{(1)}-O_{(13)}$ confirmam que o hidroperóxido metil hidroxilado aparece como produto da reação estável entre o óxido de formaldeído e a água durante a DMCP.

A tabela 5.8 a seguir apresenta os valores médios obtidos para os ângulos interatômicos durante a DMCP.

Tabela 5.8 - Valores médios dos ângulos interatômicos durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello de uma molécula de CH₂OO com 14 moléculas de H₂O.

Molécula	Ligação	Ângulos (°)	Variância	Desvio Padrão
CH₂OO *	C ₍₁₎ -O ₍₂₎ -O ₍₃₎	108,8	15,16	3,89
	H ₍₁₈₎ -C ₍₁₎ -H ₍₁₉₎	111,0	28,65	5,35
	O ₍₂₎ -C ₍₁₎ -H ₍₁₈₎	102,0	22,69	4,76
	O ₍₂₎ -C ₍₁₎ -H ₍₁₉₎	108,9	22,07	4,69
HOCH₂OOH hidroperóxido metil hidroxil	O ₍₂₎ -C ₍₁₎ -O ₍₁₃₎	113,5	13,08	3,61
	O ₍₂₎ -O ₍₃₎ -H ₍₂₇₎	100,9	22,75	4,77
	H ₍₁₈₎ -C ₍₁₎ -O ₍₁₃₎	108,5	21,00	4,58
	H ₍₁₉₎ -C ₍₁₎ -O ₍₁₃₎	111,7	21,12	4,59
	C ₍₁₎ -O ₍₁₃₎ -H ₍₃₈₎	109,3	21,93	4,68
H₂O (δ)	H₍₂₆₎-O₍₇₎-H₍₃₉₎	105,5	28,18	5,30

* A molécula CH₂OO reagiu com a água resultando na molécula HOCH₂OOH.

Com os dados da tabela 5.7 para as médias dos valores das distâncias interatômicas das ligações O₍₇₎-H₍₂₆₎ e O₍₇₎-H₍₃₉₎ sendo de 1,0 Å, juntamente com valor médio para o ângulo interatômico entre as ligações H₍₂₆₎-O₍₇₎-H₍₃₉₎ ser de 105,5°, conforme mostra a tabela 5.8, fica evidente que as ligações interatômicas H₍₂₆₎-O₍₇₎-H₍₃₉₎ formam a molécula de água (δ) após a reação do óxido de formaldeído com as moléculas de água (α) e (β).

Na Figura 5.40 a seguir o quadro A mostra uma imagem do óxido de formaldeído com as moléculas de água (α) e (β) durante a DMCP, juntamente com a numeração atômica adotada para a imagem gerada pelo software *VMD*.

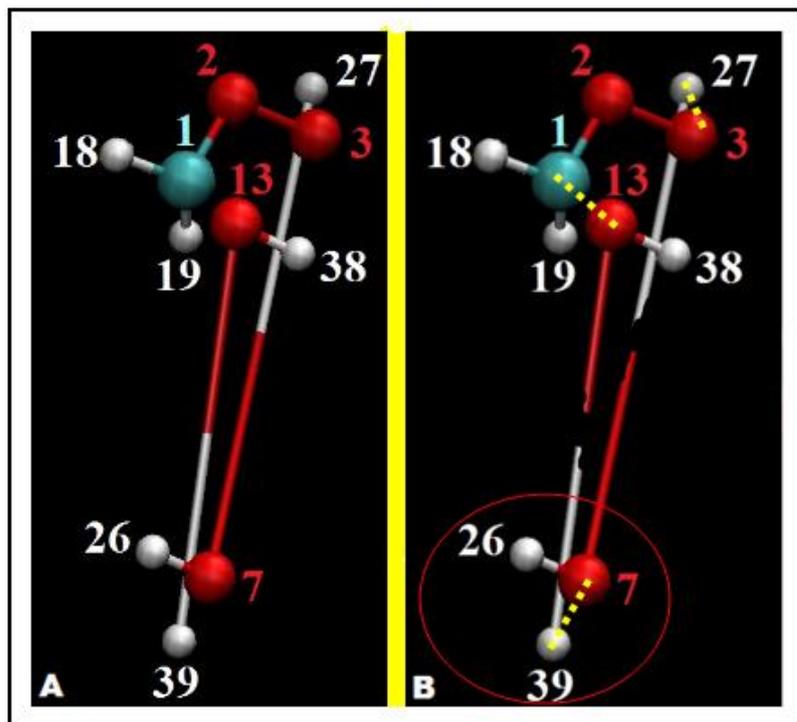


Figura 5.40 - Imagens geradas no software *VMD* para a visualização da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, conforme a numeração atômica adotada mostra a molécula de CH_2OO e sua interação por meio de aproximações e afastamentos interatômicos com duas moléculas de H_2O .

O quadro B da Figura 5.40 indica a quebra das ligações interatômicas entre o átomo $\text{O}_{(13)}$ e o $\text{H}_{(39)}$ e também entre o átomo $\text{H}_{(27)}$ e o $\text{O}_{(7)}$, com destaque para a hidroxila $\text{H}_{(26)}-\text{O}_{(7)}$ que se liga ao átomo de hidrogênio $\text{H}_{(39)}$ para fazer a formação da molécula de água $\text{H}_{(26)}-\text{O}_{(7)}-\text{H}_{(39)}$. O quadro B ainda mostra a aproximação interatômica que ficou estabelecida entre os pares de átomos $\text{O}_{(7)}$ e $\text{H}_{(39)}$, $\text{C}_{(1)}$ e $\text{O}_{(13)}$ e também $\text{O}_{(3)}$ e $\text{H}_{(27)}$.

A Figura 5.41 a seguir mostra uma imagem dos produtos da reação do óxido de formaldeído com as duas moléculas de água (α) e (β).

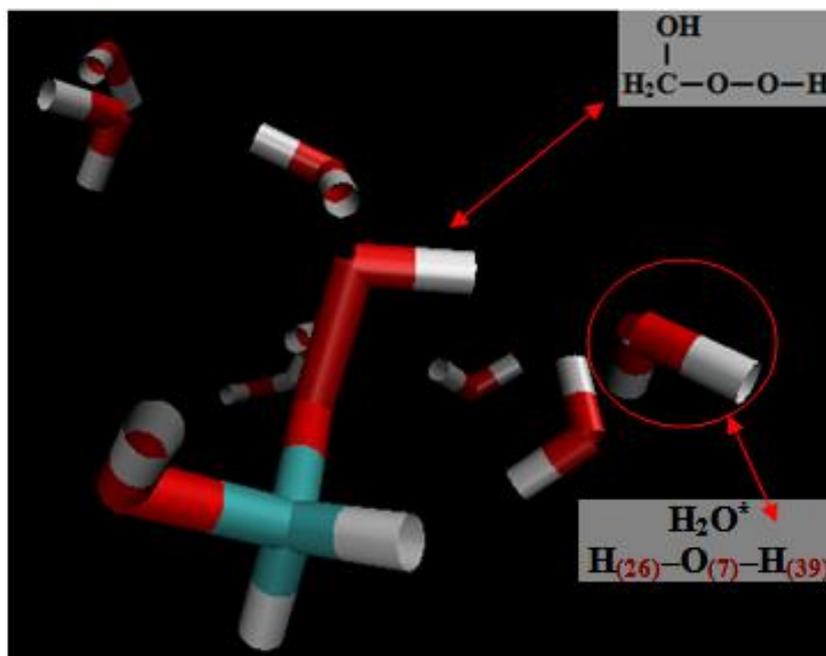


Figura 5.41 - Visualização da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello gerada pelo software *VMD* mostrando o produto da reação da molécula de CH_2OO com duas moléculas de H_2O . Como produto obteve-se a estrutura molecular HOCH_2OOH e a molécula de água $\text{H}_{(26)}\text{-O}_{(7)}\text{-H}_{(39)}$.

Conforme está apresentada na Figura 5.41 a imagem feita pelo software *VMD*, que foi gerada usando o parâmetro que gera a imagem da ligação a partir do raio de corte para a distância das ligações interatômicas em $1,6 \text{ \AA}$, mostra a estrutura molecular HOCH_2OOH que corresponde à molécula de hidroperóxido metil hidroxí produto da reação do óxido de formaldeído com a água. A Figura 5.41 também destaca a molécula de água $\text{H}_{(26)}\text{-O}_{(7)}\text{-H}_{(39)}$ que foi formada como produto da reação do óxido de formaldeído com as moléculas de água (α) e (β).

Com os valores das distâncias interatômicas registradas a cada passo durante a DMCP foi possível monitorar as aproximações e os afastamentos interatômicos que ocorreram no sistema formado por uma molécula de CH_2OO com 14 moléculas de H_2O . Os gráficos a seguir apresentam algumas distâncias interatômicas em função do tempo de simulação da DMCP que constata a reação do óxido de formaldeído com a água.

A seguir tendo como consequência a aproximação da molécula de CH_2OO até a molécula de água $\text{H}_{(38)}\text{-O}_{(13)}\text{-H}_{(39)}$, pelos gráficos em função do tempo de simulação da DMCP na Figura 5.42 e na Figura 5.43, pode-se comparar a distância da ligação interatômica $\text{C}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$ da molécula de CH_2OO com a distância que é estabelecida após a aproximação interatômica entre o átomo de carbono $\text{C}_{(1)}$ e o átomo de oxigênio $\text{O}_{(13)}$.

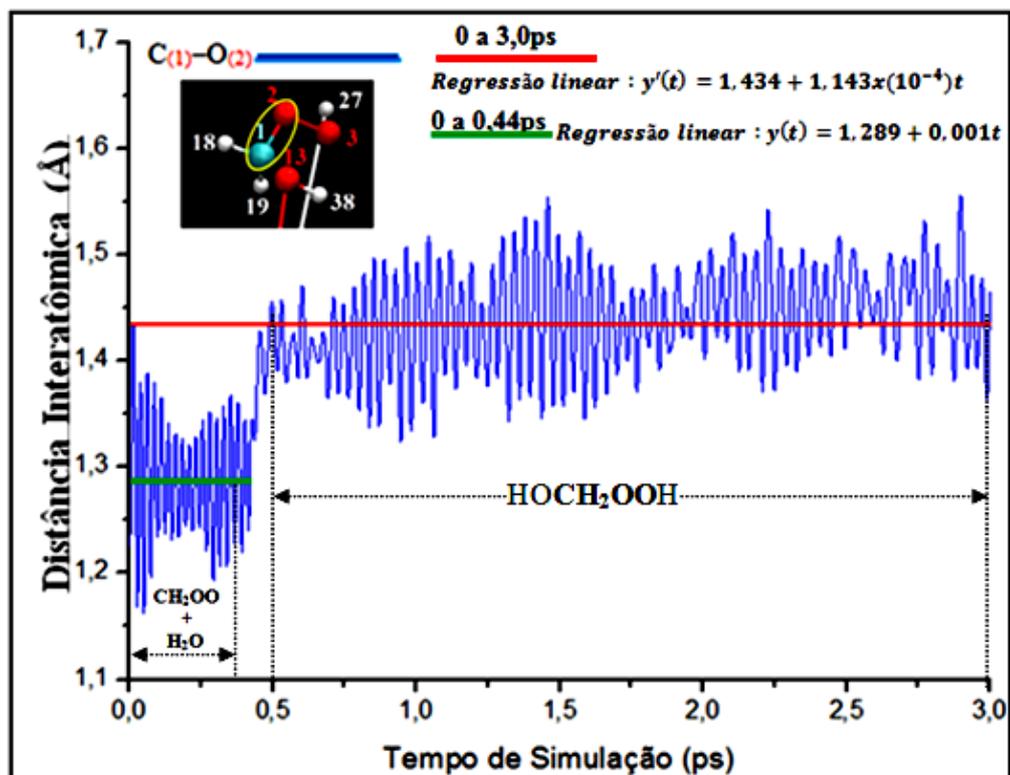


Figura 5.42 - Distância interatômica da ligação $C_{(1)}-O_{(2)}$ da molécula de óxido de formaldeído em função do tempo de simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.

Na Figura 5.42 observa-se que de 0 a aproximadamente 0,44 ps de simulação da DMCP a distância interatômica da ligação $C_{(1)}-O_{(2)}$ da molécula de CH_2OO possui um valor médio de 1,28 Å com uma oscilação aproximada entre 1,20 Å e 1,40 Å. No intervalo de 0 a 3,0 ps a média da distância interatômica da ligação $C_{(1)}-O_{(2)}$ assume o valor aproximado de 1,43 Å, principalmente porque após 0,5 ps de simulação a distância oscila aproximadamente entre os valores de 1,30 Å e 1,50 Å. Com os valores assumidos pela curva do gráfico da Figura 5.42, percebe-se que na simulação da DMCP a interação da molécula de óxido de formaldeído com a água tornou levemente maior o valor da distância interatômica da ligação $C_{(1)}-O_{(2)}$ da molécula de CH_2OO .

Devido a aproximação da molécula de CH_2OO até a molécula de água $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$, ao fazer a comparação entre a distância interatômica da ligação $C_{(1)}-O_{(2)}$ da molécula de CH_2OO com a distância interatômica da ligação estabelecida entre o átomo de carbono $C_{(1)}$ e o átomo de oxigênio $O_{(13)}$, conforme mostra o gráfico da Figura 5.43 a seguir, pode-se notar que o átomo de carbono $C_{(1)}$ fica ligeiramente mais próximo do átomo de

oxigênio O₍₁₃₎ em comparação com a distância interatômica que existe na ligação C₍₁₎—O₍₂₎ da molécula de óxido de formaldeído.

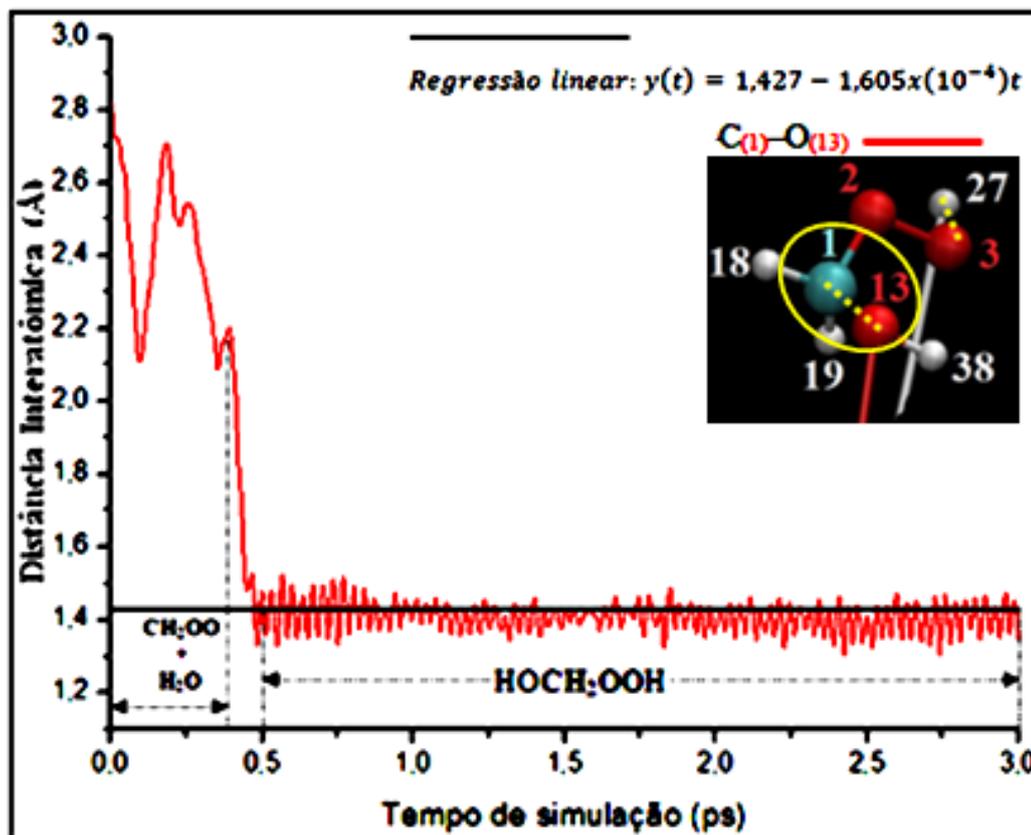


Figura 5.43 - Distância interatômica, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, do átomo de oxigênio O₍₁₃₎ da molécula de água H₍₃₈₎—O₍₁₃₎—H₍₃₉₎ ao átomo de carbono C₍₁₎ do óxido de formaldeído.

Pelo gráfico da Figura 5.43 fica evidente que a distância interatômica estabelecida entre o átomo de oxigênio O₍₁₃₎ e o átomo de carbono C₍₁₎ assume o valor médio próximo de 1,42 Å após aproximadamente 0,483 ps da DMCP, com baixíssimas oscilações girando em torno de 1,40 Å. Portanto o átomo de carbono C₍₁₎ fica com uma ligação ligeiramente mais próxima do átomo de oxigênio O₍₁₃₎ do que a distância com o valor médio aproximado de 1,43 Å da ligação ao átomo de oxigênio O₍₂₎ da molécula de óxido de formaldeído. No gráfico da Figura 5.44, a seguir, pode-se perceber que após 1,0 ps da DMCP a curva em vermelho que representa os valores para a distância interatômica entre o átomo de oxigênio O₍₁₃₎ e o átomo de carbono C₍₁₎ fica levemente abaixo da curva de azul que indica os valores para as distâncias entre o átomo de oxigênio O₍₂₎ e o átomo de carbono C₍₁₎.

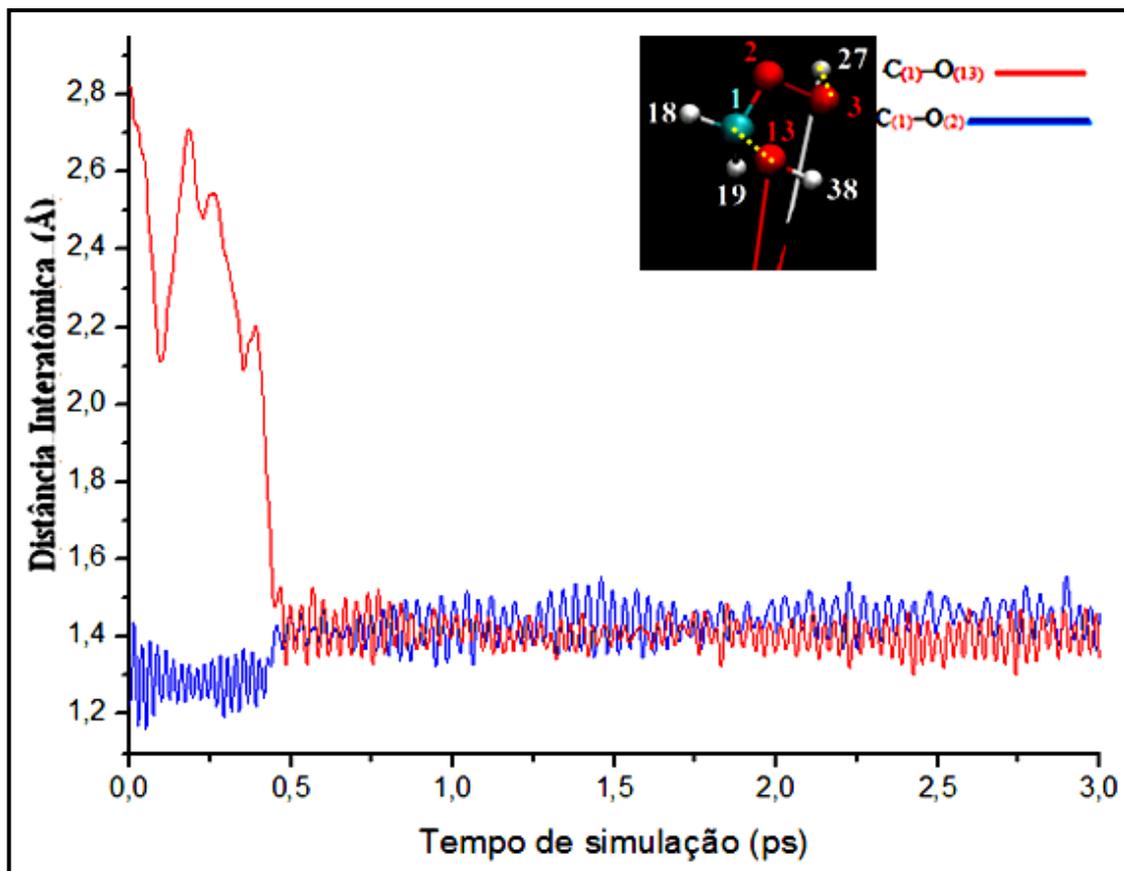


Figura 5.44 - Distância interatômica da ligação $C_{(1)}-O_{(2)}$ da molécula de óxido de formaldeído, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, em comparação com a distância interatômica entre o átomo de oxigênio $O_{(13)}$ da molécula de água $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$ e o átomo de carbono $C_{(1)}$ do óxido de formaldeído.

Também podem ser analisados os valores das distâncias interatômicas da aproximação do átomo de oxigênio $O_{(13)}$ ao átomo de carbono $C_{(1)}$ enquanto que o átomo de oxigênio $O_{(13)}$ se afasta do átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ da molécula de água $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$. Na Figura 5.45, a seguir, pode-se verificar durante o tempo de simulação da DMCP os valores das distâncias interatômicas do afastamento entre o átomo de oxigênio $O_{(13)}$ e o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$.

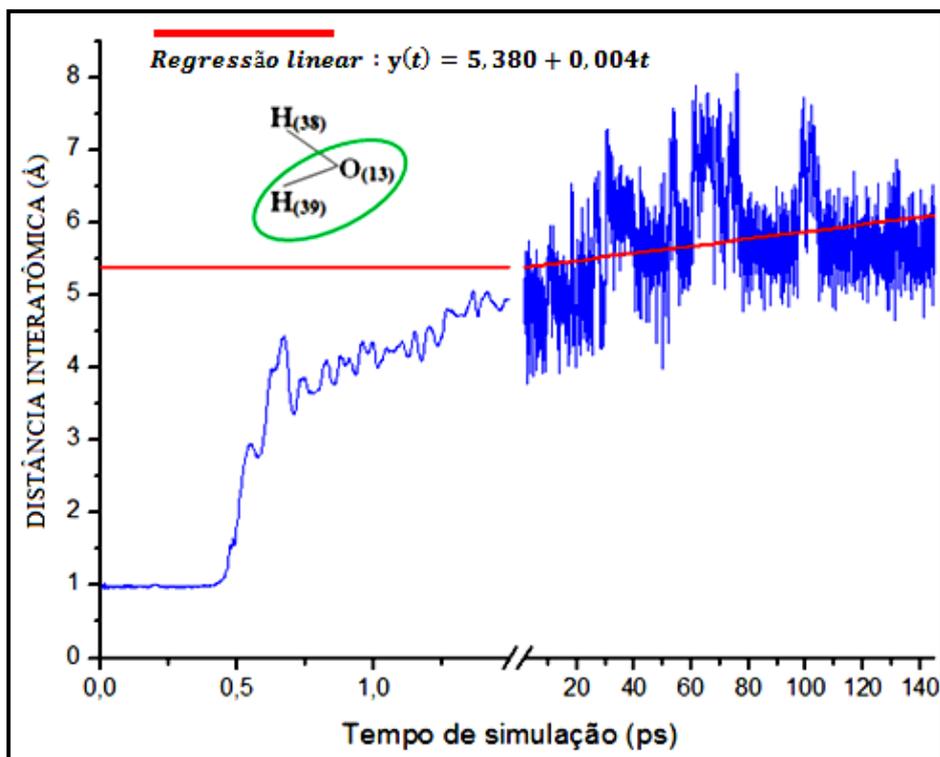


Figura 5.45 - Distância interatômica durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello entre o átomo de oxigênio O₍₁₃₎ da molécula de água H₍₃₈₎-O₍₁₃₎-H₍₃₉₎ e o átomo de hidrogênio H₍₃₉₎.

Nota-se no gráfico da Figura. 5.45 que inicialmente, até aproximadamente 0,4 ps, a distância interatômica entre o átomo de oxigênio O₍₁₃₎ e o átomo de hidrogênio H₍₃₉₎ permanece bem próxima a 1,0 Å. E logo quando já está se aproximando de 0,5 ps os valores para a distância interatômica entre os átomos O₍₁₃₎ e H₍₃₉₎ começam a aumentar e depois mantém um valor médio aproximado de 5,74 Å durante os passos seguintes da DMCP. Mediante estes dados alcançados na DMCP pode-se constatar que ocorre uma quebra na ligação interatômica H₍₃₉₎-O₍₁₃₎ da molécula de água H₍₃₈₎-O₍₁₃₎-H₍₃₉₎.

Quanto a comparação entre os valores das distâncias interatômicas da aproximação do átomo de oxigênio O₍₁₃₎ ao átomo de carbono C₍₁₎ com os valores das distâncias interatômicas do afastamento entre o átomo de oxigênio O₍₁₃₎ e o átomo de hidrogênio H₍₃₉₎ da molécula de água H₍₃₈₎-O₍₁₃₎-H₍₃₉₎, pode-se observar as curvas no gráfico da Figura 5.46 a seguir.

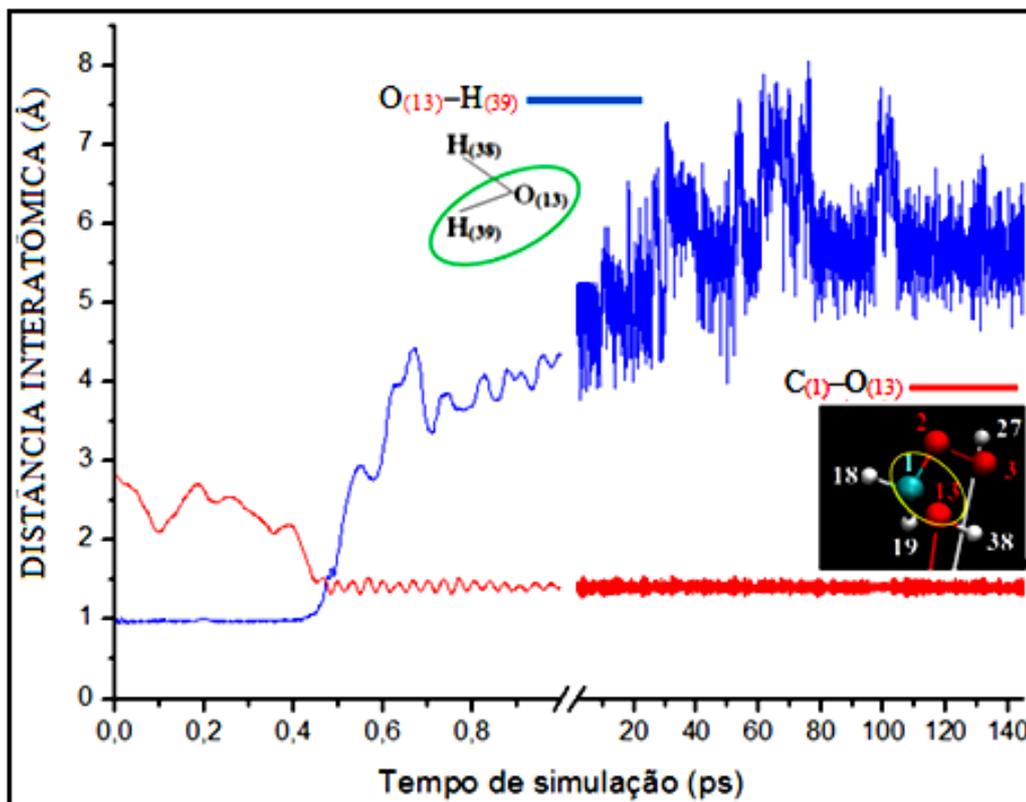


Figura 5.46 - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, da aproximação do átomo de oxigênio $O_{(13)}$ ao átomo de carbono $C_{(1)}$ do CH_2OO , juntamente com os valores das distâncias interatômicas do afastamento entre o átomo de oxigênio $O_{(13)}$ e o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ da molécula de água $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$.

No gráfico da Figura 5.46 para o instante de 0,46 ps de simulação tem-se o átomo de oxigênio $O_{(13)}$ equidistante dos átomos de carbono $C_{(1)}$ e hidrogênio $H_{(39)}$ das respectivas moléculas de CH_2OO e $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$. A distância interatômica estabelecida entre o átomo de oxigênio $O_{(13)}$ e o átomo de carbono $C_{(1)}$ que assume o valor médio aproximado de 1,42 Å, após aproximadamente 0,48 ps da DMCP, indica que foi feita a ligação interatômica $C_{(1)}-O_{(13)}$ que faz parte da molécula de hidropéroxido metil hidroxil que é produto da reação do óxido de formaldeído com a água. Conforme mostra a tabela 5.7, pode-se ainda verificar que o desvio padrão para o valor médio da distância interatômica da ligação $C_{(1)}-O_{(13)}$ foi de 0,065, o que também evidencia que a ligação permanece bem estabilizada com a distância interatômica de 1,4 Å.

É interessante observar que ao mesmo tempo em que o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ se afasta do átomo de oxigênio $O_{(13)}$, ele também se aproxima do átomo de oxigênio $O_{(7)}$ formando a molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$ que é produto da reação do óxido de formaldeído com as moléculas de água (α) e (β). Pode-se verificar a curva das distâncias

interatômicas durante a aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(7)}$ no gráfico da Figura 5.47 a seguir.

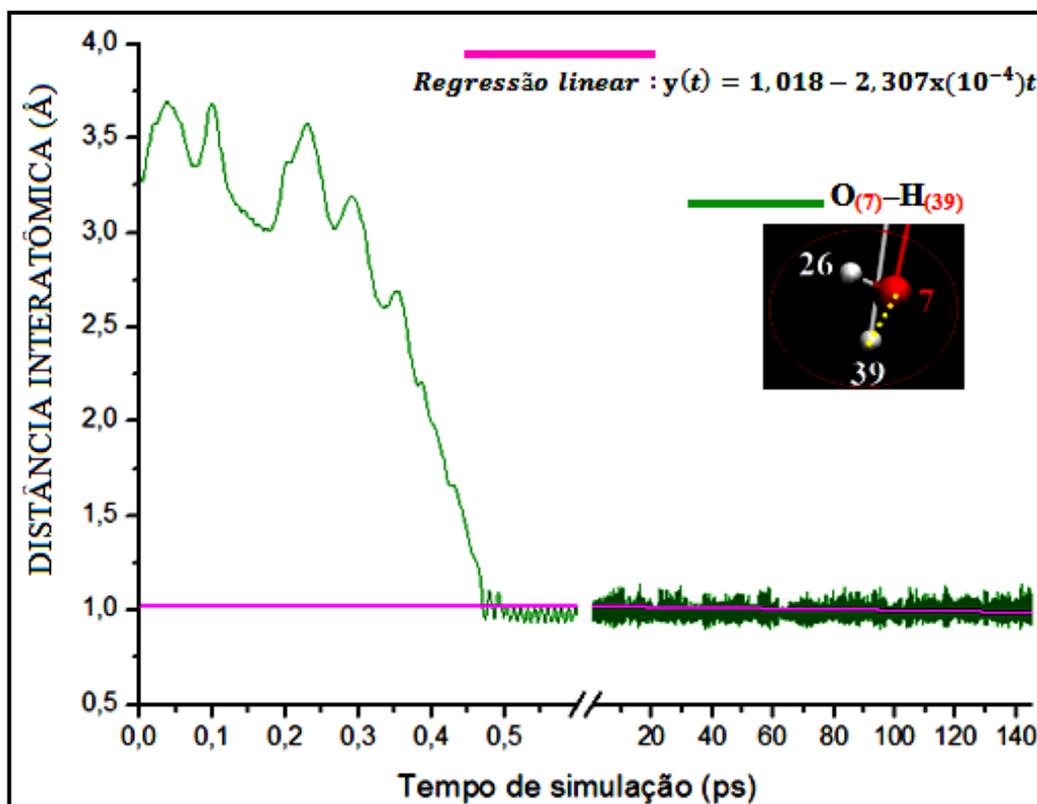


Figura 5.47 - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, da aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(7)}$ formando-se a molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$.

O gráfico da Figura 5.47 demonstra que a distância interatômica fixada entre o átomo de oxigênio $O_{(7)}$ e o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$, após aproximadamente 0,47 ps da DMCP, fica estabelecida com o valor médio de 1,00 Å. Este valor médio de 1,00 Å se mantém com um desvio padrão de 0,118, conforme mostra a tabela 5.7, comprovando que a ligação $O_{(7)}-H_{(39)}$ é estável e a molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$ é formada durante a DMCP.

A comparação entre os valores das distâncias interatômicas na aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(7)}$ com os valores das distâncias interatômicas entre o afastamento do átomo $H_{(39)}$ e o $O_{(13)}$ (na quebra da ligação $O_{(13)}-H_{(39)}$), pode ser verificada na Figura. 5.48 a seguir.

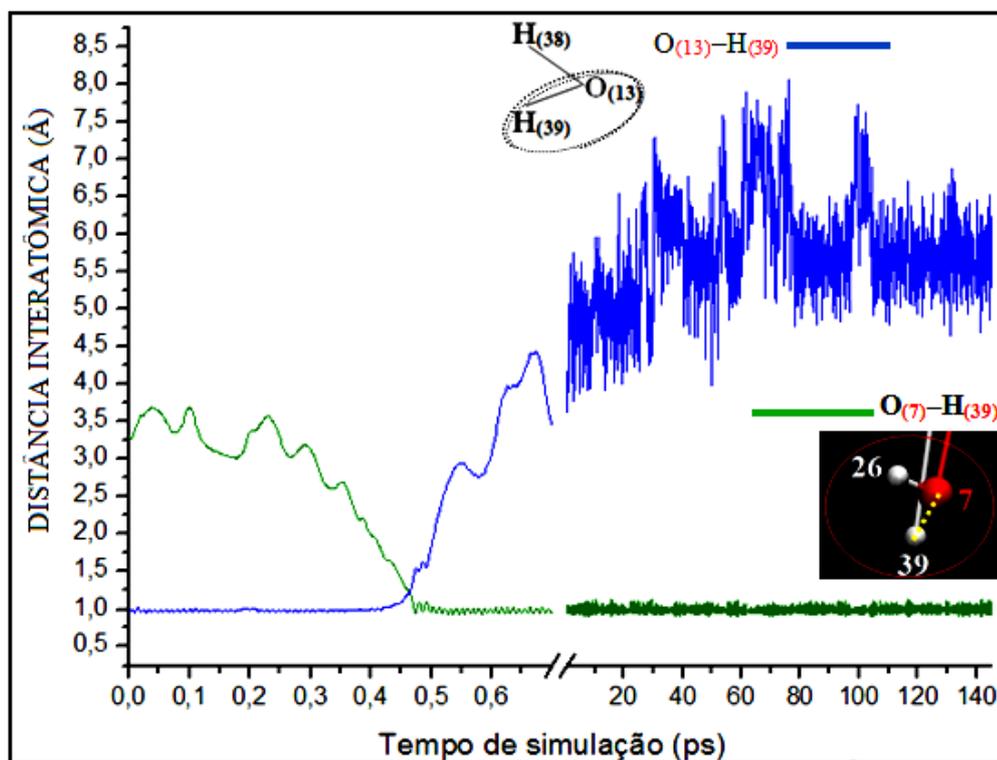


Figura 5.48 - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(7)}$ com os valores das distâncias interatômicas entre o átomo $H_{(39)}$ e o $O_{(13)}$ na quebra da ligação $O_{(13)}-H_{(39)}$.

Verifica-se no gráfico da Figura 5.48 que no início da DMCP o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ está com uma distância oscilando entre 3,0 Å e aproximadamente 3,6 Å do átomo de oxigênio $O_{(7)}$. Para o instante aproximado de 0,46 ps de simulação tem-se o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ equidistante dos átomos de oxigênio $O_{(13)}$ e $O_{(7)}$, que são das respectivas moléculas de água (α) das ligações $H_{(38)}-O_{(13)}-H_{(39)}$ e (β) das ligações $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$. Logicamente que com os gráficos das figuras 5.44 e 5.46 pode-se concluir que as moléculas de água (α) e (β) são desfeitas durante a reação com o CH_2OO e surge como produto a molécula de água (δ) com as ligações $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$.

Na reação do CH_2OO com a molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$, para a formação do hidroperóxido metil hidroxí, pode-se verificar no gráfico da Figura 5.49 a seguir as distâncias

interatômicas durante a aproximação entre o átomo de oxigênio O₍₃₎ do óxido de formaldeído e átomo de hidrogênio H₍₂₇₎.

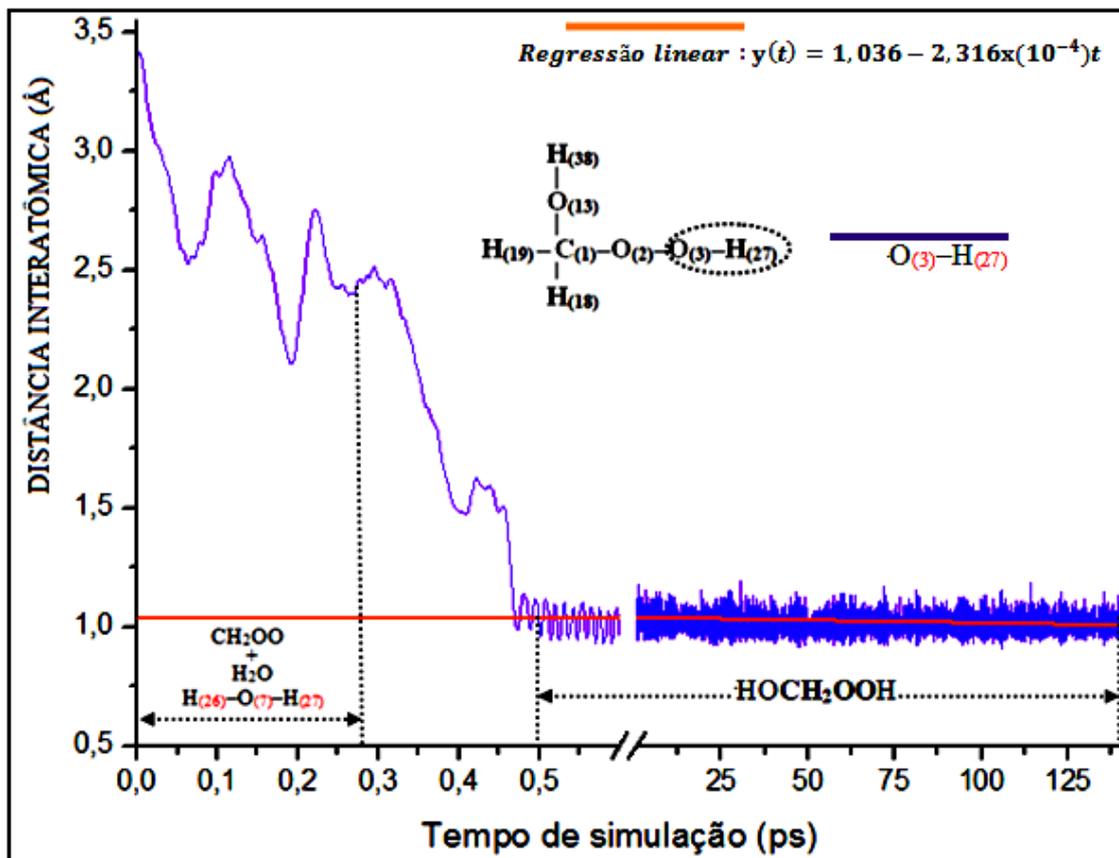


Figura 5.49 - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na aproximação entre o átomo de oxigênio O₍₃₎ do óxido de formaldeído e o átomo de hidrogênio H₍₂₇₎ da molécula de água H₍₂₆₎-O₍₇₎-H₍₂₇₎.

No gráfico da Figura 5.49, após aproximadamente 0,48 ps da DMCP, a distância interatômica estabelecida entre o átomo de oxigênio O₍₃₎ e o átomo de hidrogênio H₍₂₇₎ possui o valor médio aproximado de 1,01 Å, o que indica que é feita a ligação interatômica O₍₃₎-H₍₂₇₎. O valor médio de 1,01 Å para a distância interatômica entre o átomo O₍₃₎ e o H₍₂₇₎ possui o desvio padrão de 0,087, conforme mostra a tabela 5.7, evidenciando que realmente acontece a ligação O₍₃₎-H₍₂₇₎, que faz parte da formação da molécula de hidroperóxido metil hidroxil.

Na Figura 5.50 a seguir, percebe-se que na curva de vermelho do gráfico até aproximadamente 0,4 ps da DMCP, a distância interatômica da ligação $O_{(7)}-H_{(27)}$ da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$ permanece bem próxima de 1,0 Å. Depois em aproximadamente 0,47 ps o átomo de hidrogênio $H_{(27)}$ fica equidistante do átomo de oxigênio $O_{(7)}$ e do átomo de oxigênio $O_{(3)}$ da molécula de CH_2OO .

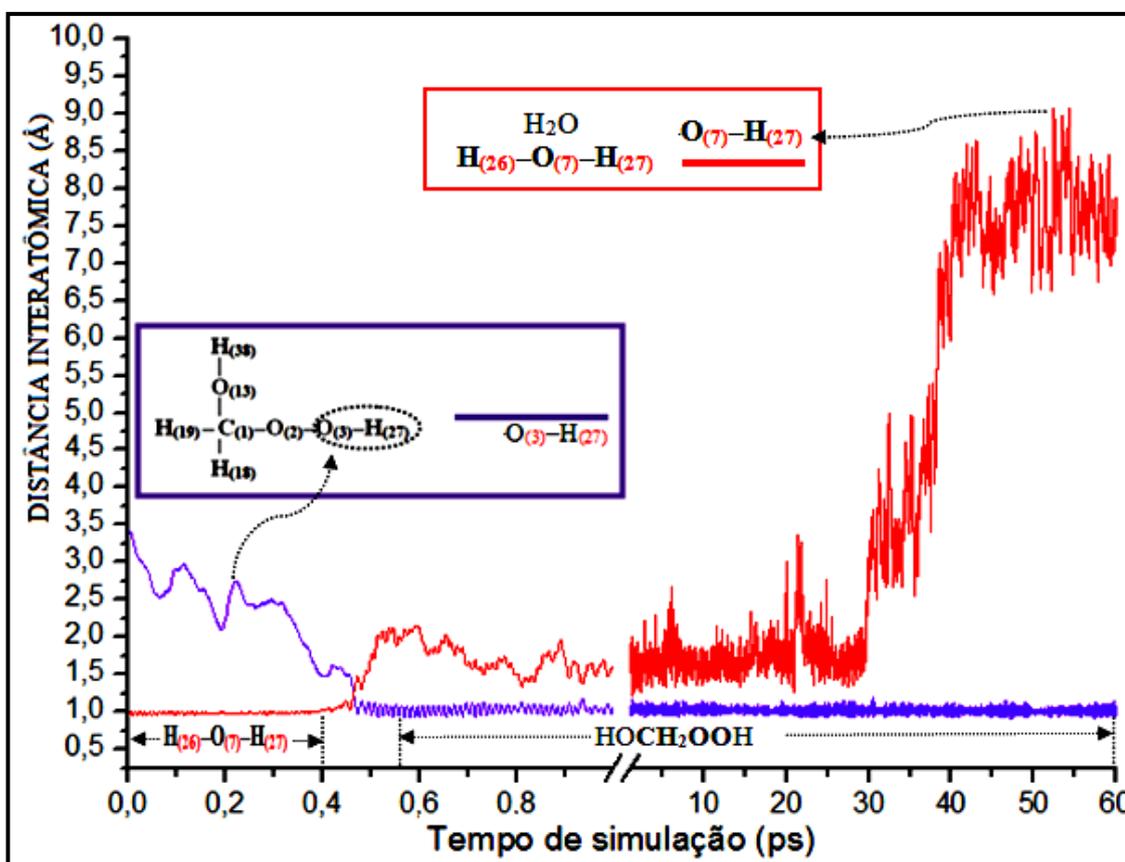


Figura 5.50 - Valores das distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(27)}$ da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(3)}$ do CH_2OO . Também os valores das distâncias interatômicas no afastamento entre o átomo $H_{(27)}$ e o $O_{(7)}$ na quebra da ligação $O_{(7)}-H_{(27)}$ da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$.

Observa-se na Figura 5.50 que após 0,47 ps da DMCP inicia-se o afastamento entre os átomos $O_{(7)}$ e $H_{(27)}$, sendo que após 40,0 ps chega-se a alcançar valores próximos a 9,0 Å de distância interatômica entre estes átomos. Portanto pode-se conferir que ocorre uma quebra na ligação interatômica $O_{(7)}-H_{(27)}$ da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$. Novamente pode-se

conferir na curva em azul da Figura 5.50 que o valor médio de 1,01 Å para a distância interatômica entre o átomo $O_{(3)}$ do CH_2OO e o $H_{(27)}$ determina a ligação $O_{(3)}-H_{(27)}$ na formação da molécula de hidroperóxido metil hidroxi. No gráfico da Figura 5.50 nota-se que entre o intervalo aproximado de 0,5 ps e 30,0 ps a distância interatômica entre os átomos $O_{(7)}$ e $H_{(27)}$ fica compreendida entre aproximadamente 1,25 Å e 2,25 Å, tendo também um pico de afastamento na distância de aproximadamente 3,3 Å no tempo próximo a 21,0 ps. Após os 40,0 ps de simulação as distâncias interatômicas estabelecidas entre os átomos $O_{(7)}$ e $H_{(27)}$ ficam acima de 6,5 Å.

A seguir, conforme já foi mostrado no gráfico da Figura 5.45, após aproximadamente 0,47 ps da DMCP pode-se ver no gráfico que está a esquerda da Figura 5.51 que a distância interatômica estabelecida entre o átomo de oxigênio $O_{(7)}$ e o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ tem o valor médio de 1,00 Å com um desvio padrão de 0,118, conforme mostra a tabela 5.7. O valor médio desta distância estabelecida entre o átomo $O_{(7)}$ e o $H_{(39)}$ equivale ao valor médio da distância interatômica da ligação $O_{(7)}-H_{(26)}$ que era da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(27)}$.

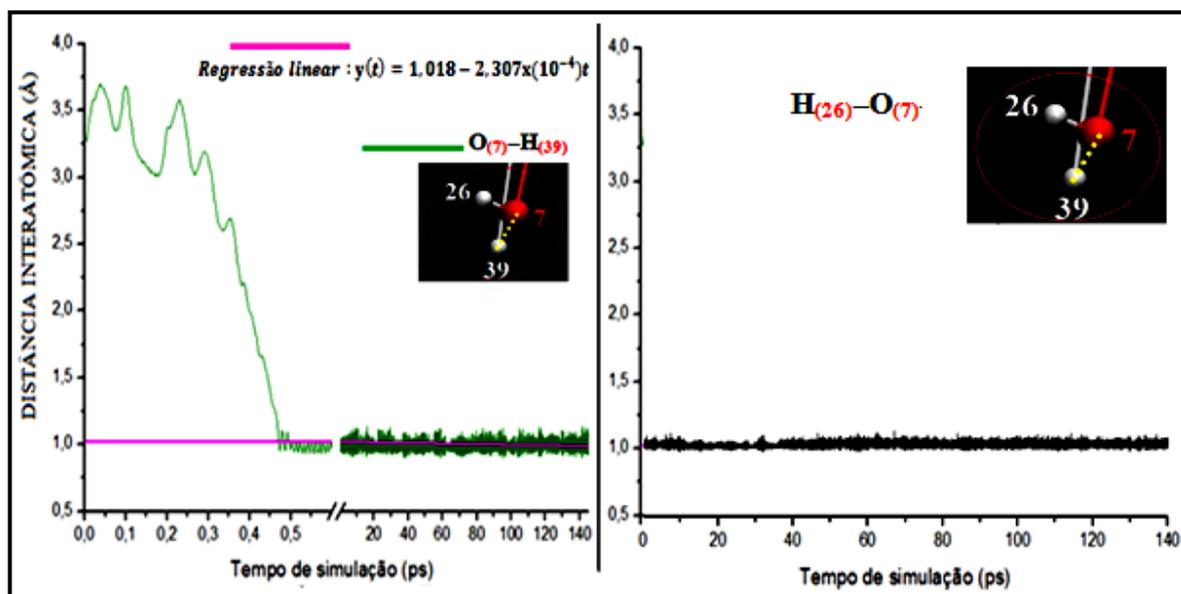


Figura 5.51 - Distâncias interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na aproximação do átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ ao átomo de oxigênio $O_{(7)}$ e também da ligação $H_{(26)}-O_{(7)}$.

Comparando-se os gráficos da Figura 5.51 pode-se perceber que após 0,47 ps da DMCP a ligação que fica estabelecida entre o átomo de oxigênio $O_{(7)}$ e o átomo de hidrogênio $H_{(39)}$ juntamente com a hidroxila $H_{(26)}-O_{(7)}$ formam a molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$.

O valor médio do ângulo entre as ligações interatômicas $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$ é de $105,5^\circ$ conforme consta na tabela 5.8. Este valor também é evidente no gráfico da Figura 5.53 a seguir, onde mostra o número de ocorrências percentuais para os valores dos ângulos das ligações interatômicas.

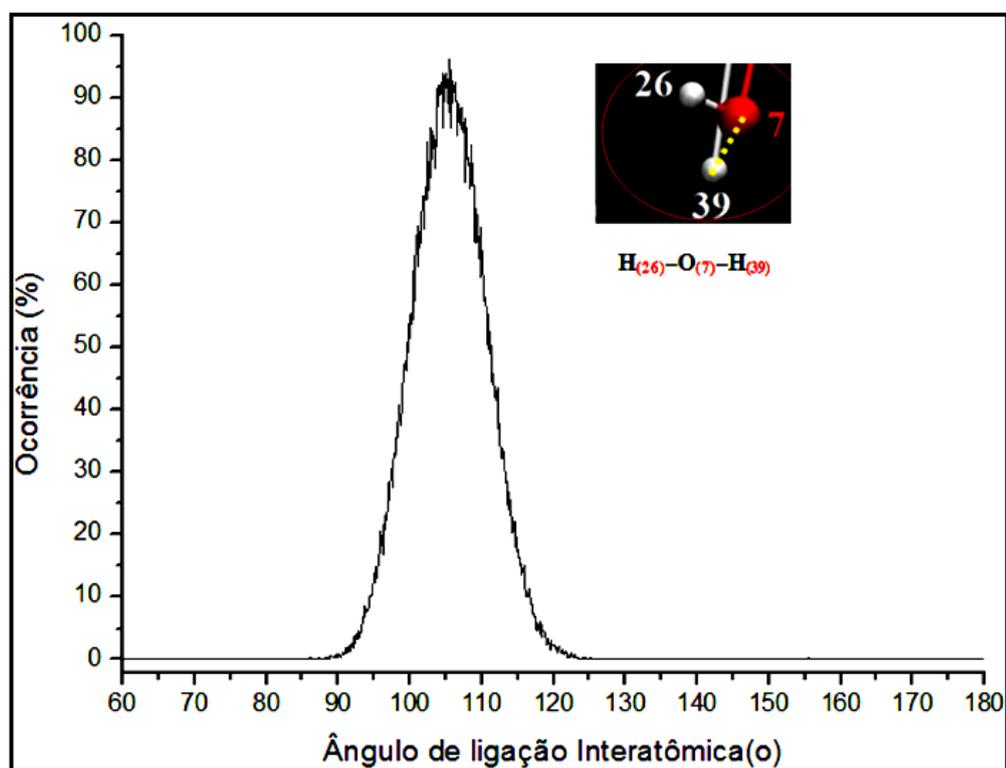


Figura 5.52 - Número de ocorrências percentuais para os valores dos ângulos nas ligações interatômicas, durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, na molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$.

Conforme consta no gráfico da Figura 5.52, durante a DMCP o número de ocorrências com o pico na região de $105,5^\circ$ para os valores registrados dos ângulos entre as ligações interatômicas $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$ é bem propício para a molécula de água. Ainda pode-se observar que conforme consta na tabela 5.7 o valor médio para a distância interatômica entre os átomos de Hidrogênio $H_{(26)}$ e $H_{(39)}$ é de $1,59 \text{ \AA}$ com um desvio padrão de $0,122$ durante a DMCP. O gráfico da Figura 5.53 a seguir mostra os valores para as distâncias entre os átomos de Hidrogênio $H_{(26)}$ e $H_{(39)}$ durante a DMCP.

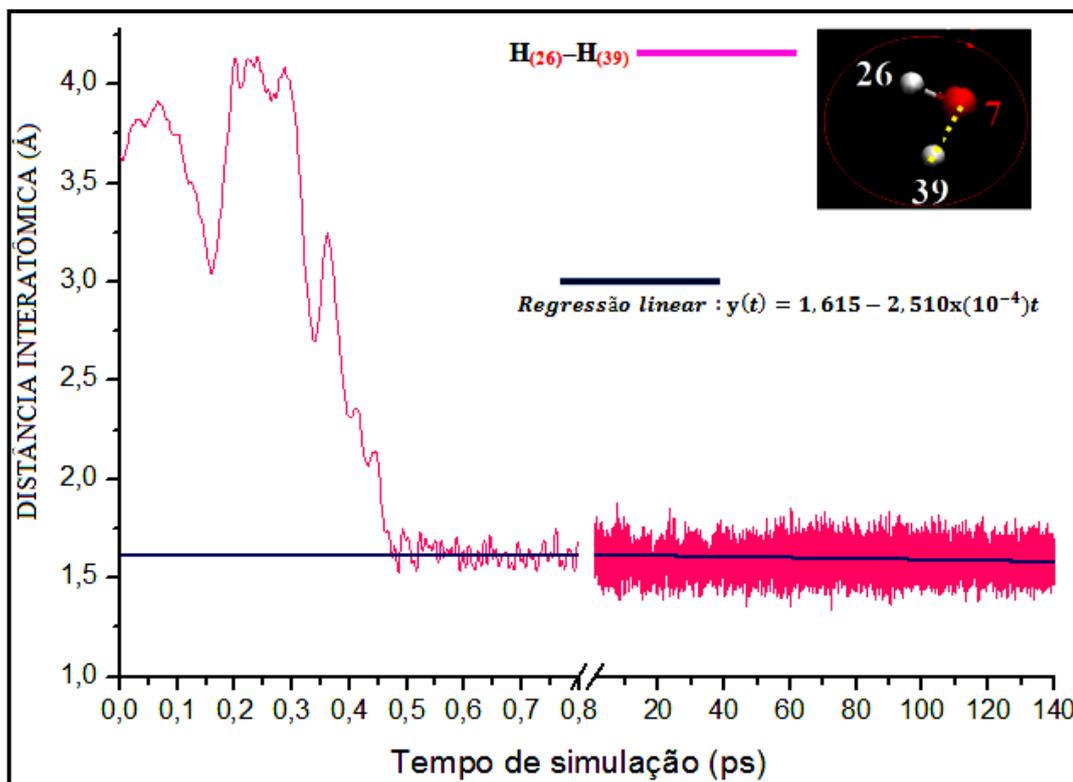


Figura 5.53 - Gráfico com os valores das distâncias entre os átomos de Hidrogênio $H_{(26)}$ e $H_{(39)}$ da molécula de água $H_{(26)}-O_{(7)}-H_{(39)}$ que se forma durante a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.

Conforme o gráfico da Figura 5.53, observa-se que após 0,5 ps da DMCP os valores para a distância interatômica entre os átomos de Hidrogênio $H_{(26)}$ e $H_{(39)}$ ficam oscilando entre aproximadamente 1,4 Å e 1,7 Å.

Mediante os resultados expostos neste tópico pode-se concluir que, embora ainda seja muito complicado e impreciso obter resultados experimentais que constatem a reação do óxido de formaldeído com a água na formação da molécula de hidroperóxido metil hidroxi, a pesquisa teórica na simulação computacional da DMCP com fundamentos na DFT evidenciou a formação da molécula de hidroperóxido metil hidroxi em um sistema que continha 14 moléculas de água e uma molécula de óxido de formaldeído. Com o monitoramento feito durante a DMCP das distâncias interatômicas e intemoleculares estabelecidas entre a molécula de CH_2OO com duas moléculas de água, constatou-se a reação que se esperava para a formação do hidroperóxido metil hidroxi.

CONCLUSÃO

Com os dados dos gráficos que foram construídos pelo monitoramento das distâncias interatômicas em função do tempo durante a simulação da DMCP no sistema reacional do óxido de formaldeído com o dióxido de enxofre, constatou-se que o átomo de carbono da molécula do óxido de formaldeído se liga ao átomo de oxigênio da molécula de SO_2 . Também ficou constatado que o átomo de enxofre da molécula de SO_2 se liga a um átomo de oxigênio do CH_2OO .

Os resultados para o monitoramento das distâncias interatômicas durante a DMCP para o sistema com 14 moléculas de água e uma molécula de óxido de formaldeído revelou que duas moléculas de água reagiram com o óxido de formaldeído, assim resultando em produtos da reação uma molécula de hidroperóxido metil hidroxilado e uma nova molécula de água no sistema reacional.

Os resultados da simulação computacional possuem dados físicos significativos da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, visto que os valores para as energias cinéticas iônica e eletrônica permaneceram bem separados durante as simulações. A adiabaticidade dos sistemas estudados não foi perdida, ou seja, eles permaneceram no estado fundamental ou na superfície de Born -Oppenheimer.

Com a utilização de técnicas de visualização gráfica foi possível obter uma representação tridimensional da geometria molecular resultante da reação entre o CH_2OO e o SO_2 , assim como também foi possível gerar a imagem da molécula de hidroperóxido metil hidroxilado resultante da reação do óxido de formaldeído com a água. A simulação computacional, resultante de equações matemáticas que calculam as posições atômicas e propriedades dos elétrons e núcleos, permitiu mostrar que pelo monitoramento em função do tempo dos valores de algumas distâncias de interações interatômicas específicas entre o CH_2OO e o SO_2 foi possível concluir que a estrutura molecular resultante da reação se manteve estável durante o tempo de simulação. Do mesmo modo foi possível verificar que a molécula de hidroperóxido metil hidroxilado formou-se como produto de uma reação estável durante a DMCP.

Os resultados presentes nesta pesquisa em simulação computacional da DMCP poderão ser de grande importância para a validação de métodos teóricos que são necessários

para prever com precisão a cinética de reações de IsC que ainda não puderam ser medidas diretamente. Tendo em vista que recentes publicações científicas de considerações teóricas e observações atmosféricas estimam que provavelmente o óxido de formaldeído tem capacidades para reagir com o dióxido de enxofre e também com a água, os resultados da simulação computacional em DMCP com o IC óxido de formaldeído conseguidos neste trabalho podem colaborar com um efetivo vínculo entre a teoria e a experiência, conduzindo a novos discernimentos sobre a química da atmosfera.

REFERÊNCIAS

- [01] JOHNSON.; D, MARSTON, G. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere. **Chem. Soc. Rev.** 37, 699–716, 2008.
- [02] TAATJES, C. A.; SHALLCROSS. D. E.; PERCIVAL C. **Phys. Chem**, 2013.
- [03] BOY, M. Oxidation of SO₂ by stabilized Criegee Intermediate (sCI) radicals as a crucial source for atmospheric sulphuric acid concentrations. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.** 12, 27693–27736, 2012.
- [04] CRIEGEE, R. Mechanism of ozonolysis. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 14, 745-752. 1975.
- [05] CALVERT, J. The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes. Oxford University Press, Oxford, UK, 2000.
- [06] FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere; **Academic Press**: San Diego, 2000.
- [07] WAYNE, R. P. Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and Their Satellites. **Oxford University Press: Oxford, U.K.** 3rd ed, 2000.
- [08] HORIE, O.; MOORTGAT, G. K. Gas-phase ozonolysis of alkenes. Recent advances in mechanistic investigations. **Acc. Chem. Res.** 31, 387-396, 1998.
- [09] MURRAY. R.W. **Chem. Rev.** 89, 1187, 1989.
- [10] CRIEGEE, R.; WENNER, G. Die ozonisierung des 9,10-oktalin. **Justus Liebigs Ann. Chem.** 9, 564-574, 1949.
- [11] JOHNSON, D.; LEWIN, A. G.; MARSTON, G. The effect of Criegee-Intermediate Scavengers on the OH Yield from the Reaction of Ozone with 2-methylbut-2-ene. **J. Phys. Chem. A.** 105, 2933-2935, 2001.
- [12] MARTINEZ, R. I; HERRON, J. T.; HUIE, R. E. The mechanism of ozone-alkene reactions in the gas-phase. A mass spectrometric study of the reactions of eight linear and branched-chain alkenes. **J. Am. Chem. Soc.** 103, 3807- 3820, 1981.
- [13] GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D. Gas phase reaction of alkenes with ozone: Formation yields of primary carbonyls and biradicals. **Environ. Sci. Technol.** 31, 2421-2427, 1997.
- [14] TAATJES, C. A. **J. Am. Chem. Soc.** 130, 11883, 2008.

- [15] WELZ *et al.* Direct kinetic measurements of Criegee Intermediate (CH₂OO) formed by reaction of CH₂I with O₂, **Science**, 335, 204–207, 2012.
- [16] ALAM *et al.*: Total radical yields from tropospheric ethene ozonolysis. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 13, 11002–11015, 2011.
- [17] PRESTO, A. A.; DONAHUE, N. M. **J. Phys. Chem. A.** 108, 9096, 2004.
- [18] HATAKEYAMA,; AKIMOTO, S. H., **Res. Chem. Intermed.** 20, 503, 1994.
- [19] DONAHUE, N. M.; G. T. DROZD, S. A.; EPSTEIN, A. A.; Presto, J. H. K. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 13, 10848, 2011.
- [20] FENSKE, J. D.; HASSON, A. S.; A. W.; HO, S. E. PAULSON, J. **Phys. Chem. A** 104, 9921, 2000.
- [21] CARPENTER, L. J. **Chem. Rev.** 103, 4953, 2003.
- [22] ESKOLA, A. J.; WOJCIK-PASTUSZKA, D. E.; RATAJCZAK, R. S. TIMONEN, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 8, 1416, 2006.
- [23] NGUYEN *et al.* Heats of formation of the Criegee formaldehyde oxide and dioxirane. **Chem. Phys. Lett.** 448, 183-188, 2007.
- [24] COOL *et al.* **Int. J. Mass Spectrom.** 247, 18, 2005.
- [25] GRAVESTOCK T. J.; BLITZ, M. A.; BLOSS, W. J.; HEARD, D. E. **Chem. Phys. Chem.** 11, 3928, 2010.
- [26] DILLON, T. J.; TUCCERI, M. E.; SANDER, R.; CROWLEY, J. N. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 10, 1540, 2008.
- [27] SEHESTED, J.; ELLERMANN, T.; NIELSEN, O. J. **Int. J. Chem. Kinet.** 26, 259, 1994.
- [28] KLEMPERER, W.; VAIDA, V. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.** 103, 10584, 2006.
- [29] ALOISIO, S.; FRANCISCO, J. S. **Acc. Chem. Res.** 33, 825, 2000.
- [30] SU, Y.-T.; Y.-H. HUANG, H.; WITEK, Y.-P. **Science.** 340, 174, 2013.
- [31] BEAMES, J. M.; FANG L. L. L.; LESTER, M. I. Ultraviolet Spectrum and Photochemistry of the Simplest Criegee Intermediate CH₂OO. **Journal of the American Chemical Society.** 134, 20045–20048, 2012.
- [32] LEE *et al.* Spectroscopy of the Simplest Criegee Intermediate CH₂OO: Simulation of the First Bands in Its Electronic and Photoelectron Spectra. **Chemistry. Eur. J** 18, 12411-12423, 2012.

- [33] BERNDT, T. **J. Phys. Chem. Lett.** 3, 2892, 2012.
- [34] NOVELLI, A. **Paper presented at the Atmospheric Chemical Mechanisms Conference.** <https://sites.google.com/site/atmoschemmech2012/.10>> Acesso em Dezembro de 2012.
- [35] HUANG, H.; ESKOLA, A. J.; TAATJES, C. A. **J. Phys. Chem. Lett.** 3, 3399–3403, 2012.
- [36] STONE, D.; BLITZ, M.; DAUBNEY, L.; INGHAM, T.; SEAKINS, P. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 15, 19119–19124, 2013.
- [37] HUANG, H.; ROTAVERA, B.; ESKOLA, A. J.; TAATJES, C. A. **J. Phys. Chem. Lett.**, 4, 3824, 2013.
- [38] CARPENTER, L. J.; ARCHER, S. D.; BEALE, R. **Chem. Soc. Rev.** 41, 6473–6506, 2012.
- [39] TAATJES *et al.* Direct measurement of Criegee intermediate (CH_2OO) reactions with acetone, acetaldehyde, and hexafluoroacetone. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 14, 10391–10400, 2012.
- [40] MAULDIN III, R. L. A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide. **Nature.** 488, 193–196, 2012.
- [41] VESALA. Long-term field measurements of atmosphere-surface interaction in boreal forest combining forest ecology, micrometeorology, aerosol physics and atmospheric chemistry. **Trends in Heat, Mass & Momentum Transfer** 4, 17-35, 1998.
- [42] KULMALA. Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR). **Tellus** 53 B, pp. 324-343, 2001.
- [43] HATAKEYAMA, S. Mechanism for the reaction of peroxyethylene with sulfur dioxide. **J. Phys. Chem.** 90, 4131–4135, 1986.
- [44] KURTÉN, T. A computational study of the oxidation of SO_2 to SO_3 by gas-phase organic oxidants. **J. Phys. Chem. A.** 115, 8669–8681, 2011.
- [45] MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**, 5th Edition, Lewis Publishers, New York, 1991.
- [46] BREITMAIER, E. **Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones.** Wiley VCH, 2006.
- [47] ANGLADA, J. M.; GONZÁLEZ, J.; TORRENT-SUCARRAT, M. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 13, 13034, 2011.

- [48] KUWATA, K. T.; HERMES, M. R.; CARLSON, M. J.; ZOGG, C. K. **J. Phys. Chem. A.** 114, 9192, 2010.
- [49] STONE *et al.* Kinetics of CH₂OO reactions with SO₂, NO₂, NO, H₂O and CH₃CHO as a function of pressure. **Phys.Chem.Chem.Phys.** 16, 1139, 2014.
- [50] VEREECKEN, L.; HARDER, H.; NOVELLI, A. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 14, 14682-14695, 2012.
- [51] HORIE, O.; SCHAFER, C.; MOORTGAT, G. K. **Int. J. Chem. Kinet.** 31, 261–269, 1999.
- [52] GAB, S.; HELLPOINTNER, W. V.; KORTE, F. Hydroxymethyl hydroperoxide and *bis* (hydroxymethyl) peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes. **Nature**, 316, 535-536, 1985.
- [53] NEEB, P. Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour. **Atmospheric Environment.** 31, 1417-1423, 1997.
- [54] LEATHER, K.E. Acid-yield measurements of the gas-phase ozonolysis of ethene as a function of humidity using chemical ionisation mass spectrometry (CIMS). **Atmospheric Chemistry and Physics.** 12, 469-479, 2012.
- [55] ATKINSON, R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds 1. Alkanes and alkenes. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 26, 215-290, 1997.
- [56] GHALAIENY, M. **Lab and field studies of the kinetics and composition of atmospheric reactive nitrogen and volatile organic compounds.** A thesis submitted to the University of Manchester for the degree of PhD in the Faculty of Engineering and Physical Sciences, 2013.
- [57] CARSLAW, N. Understanding radical chemistry in the marine boundary layer. **Physics and Chemistry of the Earth Part C – Solar-Terrestrial and Planetary Science**, 25, 235-243, 2000.
- [58] PAULSON, S.E.; ORLANDO, J.J. The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer. **Geophysical Research Letters.** 23, 3727-3730, 1996.
- [59] FALOONA, I. Nighttime observations of anomalously high levels of hydroxyl radicals above a deciduous forest canopy. **Journal of Geophysical Research- Atmospheres.** 106, 24315-24333, 2001.
- [60] HUISGEN, R.; CRIEGEE, R. **Chemie in unserer Zeit.** 12: 49–55. 12, 49–55, 1978.
- [61] KOHN, W. **Rev. Mod. Phys.**, 71:1253, 1999.

- [62] GIANNOZZI, P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**. 21, 395502, 2009.
- [63] CAR, R.; PARRINELLO, M. **Phys. Rev. Lett.** 55, 2493, 1985.
- [64] TANNOUDJI, C.C.; LALOË, B. D. F. **Mecanique Quantique I**, Hermann Editeurs, Paris, 2000.
- [65] HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**. 136, B864, 1964.
- [66] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation Effects. **Physical Review**. 140, A1133, 1965.
- [67] HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Phys. Rev.** 76, 6062, 1964.
- [68] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Moleküle, **Ann. Phys.** 84, 457, 1927.
- [69] EISBERG, R. M.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas**. 13^a ed; Rio de Janeiro; Editora Campus, 1979.
- [70] LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**; 5th Edition; Pearson/Prentice Hall; 2009.
- [71] PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [72] BARTH, U. V; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. **J. Phys. C: Solid State Phys.** 5, 162, 1972.
- [73] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, **Phys. Rev. Lett.** 45, 566, 1980.
- [74] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.** 77, 3865, 1996.
- [75] PERDEW, J. P.; YANG, W. **Phys. Rev. B** 33, 8800, 1986.
- [76] DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. **Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.** 26 (3): 376–385, 1930.
- [77] SLATER, J. C. **Quantum Theory of Molecules and Solids**. McGraw-Hill, New York, v 4, 1974.
- [78] PERDEW, J. P.; YANG, W. **Phys. Rev. B** 45, 13244, 1992.
- [79] RASOL, M.; GELDART, D. J. W. **Phys. Rev. B** 34, 1325, 1986.

- [80] SHAM, L. J.; MARCUS, P.; JANAK, J. F. **Computational Methods in Band Theory**. Plenum Press, New York, 1971.
- [81] HOE, W. -M.; COHEN, A.; HANDY.; N.C. **Chem. Phys. Lett.** 341, 319, 2001.
- [82] LIEB, E. H. A lower bound for Coulomb energies. **Physics Letters A**, v. 70, n. 5-6, p. 444-446, 1979.
- [83] LIEB, E. H.; OXFORD, S. Improved lower bound on the indirect Coulomb energy. **International Journal of Quantum Chemistry**. v.19, n. 3, p. 427-439, 1981.
- [84] LEVY, M. **International Journal of Quantum Chemistry**. S23, 617, 1989.
- [85] ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on the letter "Generalized gradient approximation made simple by John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof". **Physical Review Letters**, v. 80, n. 4, p. 890, 1998.
- [86] AGUIAR, A. S.; CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B.; OLIVEIRA, S. **Ciências Moleculares**. Goiânia: UEG, p. 45-81, 2012.
- [87] VERLET, L. Computer Experiments on Classical Fluids. **Phys Rev.** 159, 98, 1967.
- [88] FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding Molecular Simulations. **From Algorithms to Applications**. 1996.
- [89] SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. **The Journal Chemical Physics**. 76, 637-649, 1982.
- [90] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. Computer simulation of liquids. **Oxford University Press**, New York, 1987.
- [91] ZATZKIS, H. **In: DH Menzel. Fundamental formulas of physics**. 2^a ed. Courier Dove. 160. 1, 1960.
- [92] MARX, D.; HUTTER, J. **Ab Initio Molecular Dynamics – Basic Theory and Advanced Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [93] KIRKPATRICK, S.; GELETT, C. D.; VECCHI, M. P. **Optimization by simulated annealing**. *Science*, 220, 671, 1983.
- [94] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. **Rev. Mod. Phys.** 64, 1045, 1992.
- [95] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**. 50, 953, 1994.
- [96] VANDERBILT, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review B**. 32, 8412, 1985.

- [97] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**. 43, 1993, 1991.
- [98] TANGNEY, P. On the theory underlying the Car-Parrinello method and the role of the fictitious mass parameter. **The Journal Chemical Physics**. 124, 044111, 2006.
- [99] NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **Journal Chemical Physics**, 81, 511, 1984.
- [100] BRAŃKA, A. C.; KOWALIK, M.; WOJCIECHOWSKI, K. W. Generalization of the Nosé–Hoover approach. **Journal of Chemical Physics**. 119, 1929-1936, 2003.
- [101] EVANS, D. J.; HOLIAN, B. L. The Nose-Hoover thermostat. **J. Chem. Phys.** 83, 4069, 1985.
- [102] BRAGA, C; TRAVIS, K. P. A configurational temperature Nosé-Hoover thermostat. **J Chem Phys**. 123(13), 134101, 2005.
- [103] NOSE, S. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. **Oxford Journals: Progress of Theoretical Physics Supplement**. 103, 1991.
- [104] ANNAVARAPU, R.N; SRIVASTAVA, V.V.; Zeros and Asymptotic Limits of Lowdin Orthogonal Polynomials with a Unified View. **Applied and Computational Mathematics**.; 3(2), 57-62, 2014. <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/acm>> Acesso em maio de 2014.
- [105] LÖWDIN, P. O. Some comments on the present situation of quantum chemistry in view of the discussions at the Dubrovnik workshop on the electronic structure of molecules. **Pure&Appl. Chern**. 61, 2185-2194, 1989.
- [106] DUBROVIN, B.; FOMENKO, A.T.; NOVIKOV, S.P. **Modern Geometry - Methods and Applications**. Vol. 1 of Springer Series in Soviet Mathematics, 1st edn, Springer-Verlag, New York, 1984.
- [107] MARTIN, R. M. **Electronic Structure – Basic Theory and Practical Methods**. University Press: Cambridge, 2004.
- [108] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, 7^a ed., New York: Wiley & Sons Ltd., 1996.
- [109] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**, São Paulo: Editora da Livraria da Física, 2004.
- [110] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett**. 48, 1425, 1982.
- [111] KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasolf pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**. 59(3), 1758-1775, 1999.

- [112] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Phys. Rev. A.** 31, 3, 1695, 1985.
- [113] TUCKERMAN, M. E.; PARRINELLO, M. Integrating the Car-Parrinello equations I. Basic integration techniques. **Journal Chemical Physics.** 101, 1302-1315, 1994.
- [114] LUENBERGER, D. G.; YE, Y. **Linear and Nonlinear Programming.** 3^a ed., New York: Springer, 2008.
- [115] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: Visual molecular dynamics. **Journal of Molecular Graphics.** 14, 1, 33-38, 1996.
- [116] SU, Y. T. Extremely rapid self-reaction of the simplest Criegee intermediate CH₂OO and its implications in atmospheric chemistry. **Nature Chemistry.** 6, 477–483, 2014.
- [117] KENDAL, R.A.; DUNNING JR.; T.H.; HARRISON, R.J. **Chem. Phys.** 96, 6796. 1992.
- [118] VEREECKEN, L.; HARDER, H.; NOVELLI, A. The reactions of Criegee intermediates with alkenes, ozone, and carbonyl oxides. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 16, 4039-4049, 2014.
- [119] NAKAJIMA, M.; ENDO, Y. Communication: Determination of the molecular structure of the simplest Criegee intermediate CH₂OO. **The Journal of Chemical Physics,** 139, 101103, 2013.
- [120] SU *et al.* Infrared absorption spectrum of the simplest Criegee intermediate CH₂OO. **Science.** 340, 174, 2013.

APÊNDICE A

UNIDADES ATÔMICAS

A apresentação dos resultados em termos das unidades atômicas é de particular vantagem nos cálculos computacionais, pois evitam lidar com números muito pequenos ou muito grandes (em termos de potências de 10). A tabela a seguir exemplifica algumas unidades atômicas:

Tabela 1 - Grandezas físicas e suas unidades atômicas com os correspondentes valores.

Grandeza física		Unidade Atômica (a.u)	Valor no SI
Comprimento	a_0	Raio de Bohr (bohr) $\frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$	$5,2918 \times 10^{-11}$ m
Massa	m_e	Massa do elétron	$9,1095 \times 10^{-31}$ kg
Energia	E_h	Energia de Hartree (hartree) $\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4,3598 \times 10^{-18}$ J = 27,211504 eV
Momento Angular (constante de Planck reduzida)	\hbar	$\frac{h}{2\pi}$	$1,0546 \times 10^{-34}$ J s
Carga Elétrica	e	Módulo da carga do elétron	$1,6022 \times 10^{-19}$ C
Tempo	$\frac{\hbar}{E_h}$		$2,4189 \times 10^{-17}$ s
	k_0	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	

Para as unidades atômicas temos as seguintes definições:

- $m_e = 1$;
- $e = 1$;
- $\hbar = 1$;
- $k_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ (ϵ_0 = permissividade no vácuo).