

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
COORDENAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

**SIMULAÇÃO EM DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO  
DA INTERAÇÃO DO ÍON LÍTIO NO SOLVENTE DIMETILCARBONATO**

ANTÔNIO SÉRGIO NAKAO DE AGUIAR

Anápolis-GO  
2009

ANTÔNIO SÉRGIO NAKAO DE AGUIAR

SIMULAÇÃO EM DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO  
DA INTERAÇÃO DO ÍON LÍTIO NO SOLVENTE DIMETILCARBONATO

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

Orientador: Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira

Anápolis-GO  
2009

Catálogo na Fonte  
Biblioteca UnUCET – UEG  
Helenir Freire Batista Machado – CRB 1704

Aguiar, Antônio Sergio Nakao.

A283s Simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello da interação do íon lítio no solvente dimetilcarbonato./ Antônio S. N. Aguiar - Anápolis: Universidade Estadual de Goiás- Mestrado em Ciências Moleculares, 2009

110 p.: il.; 31 cm. – (Dissertação / Universidade Estadual de Goiás, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas)

- I. Aguiar, Antônio Sergio Nakao
- II. Título.
- III. Dissertação

1. Baterias Recarregáveis.
3. Dinâmica Molecular Ab Initio.

2. Dimetilcarbonato.

CDU: 542.8

Este trabalho é dedicado a todas as pessoas que apoiaram e deram o suporte necessário que este pudesse se concretizar, à minha esposa e meu filho, à minha família: pai, mãe e irmãos, ao meu orientador e amigo Prof. Solemar Silva Oliveira, ao Prof. Ademir João Camargo e a todos os colegas do Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA).

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por permitir a sabedoria para contornar todas as dificuldades que surgiram durante a realização deste, à minha esposa e meu filho que apostaram nesta vitória dando-me apoio e aconselhando-me nos momentos mais difíceis que surgiram durante a realização deste, à minha família: pai, mãe e irmãos que sempre incentivaram-me e impulsionaram-me nos estudos, ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira por confiar e acreditar em meus esforços enquanto aprendiz, ao Prof. Dr. Ademir João Camargo pelas idéias lançadas e ensinamentos importantes, a todos os colegas do Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) que estiveram presentes apoiando-me e à Universidade Estadual de Goiás pela disposição dos recursos necessários para a realização do mesmo.

*A vida não dá e nem empresta, não se comove e nem se apieda, tudo quanto ela faz é retribuir e transferir aquilo que nós lhe oferecemos.*

*Albert Einstein*

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT .....	xv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 – BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍON-LÍTIO.....	5
2.1. As Baterias Recarregáveis de Íon-Lítio .....	5
2.2. Os Materiais Eletródicos.....	6
2.2.1. Os materiais catódicos.....	7
2.2.2. Os materiais anódicos.....	11
2.3. As Soluções Eletrolíticas .....	13
CAPÍTULO 3 – A DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO.....	16
3.1. Introdução.....	16
3.2. A Lagrangiana Estendida e as Equações de Movimento .....	20
3.3. A Integração das Equações de Movimento .....	24
3.4. O Controle da Adiabaticidade.....	30
3.5. O Controle da Temperatura.....	32
3.6. As Forças na Dinâmica Molecular .....	37
3.7. O Conjunto de Base de Ondas Planas.....	38
3.8. Os Pseudopotenciais.....	41
CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS .....	50
4.1. A Molécula do Dimetilcarbonato .....	50
4.1.1. A estrutura conformacional do dimetilcarbonato .....	50
4.1.2. O parâmetro de massa fictícia e o tamanho do passo .....	50
4.1.3. Os termostatos de Nosé-Hoover.....	51
4.2. A Interação do Íon Lítio com o Dimetilcarbonato .....	52
4.2.1. A interação do íon lítio com uma molécula do dimetilcarbonato .....	52
4.2.2. A primeira camada de solvatação .....	53
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1. A Estrutura Conformacional do Dimetilcarbonato.....	55
5.1.1. Cálculos <i>ab initio</i> .....	55

5.1.2. Simulações com passo de tempo fixo.....	59
5.1.3. Simulações com parâmetro de massa fixo.....	68
5.2. Interação do Dimetilcarbonato com o Íon-Lítio .....	72
5.2.1. Interação do íon lítio com uma molécula do dimetilcarbonato .....	73
5.2.2. A primeira camada de solvatação do íon lítio.....	80
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES .....	91
6.1. Estrutura Conformacional do Dimetilcarbonato .....	91
6.1.1. A estrutura do dimetilcarbonato .....	91
6.1.2. A importância do parâmetro de massa fictícia e do tamanho do passo .....	91
6.1.3. A importância dos termostatos de Nosé-Hoover.....	92
6.2. A Interação da Molécula do Dimetilcarbonato com o Íon Lítio.....	92
6.2.1. A interação do íon lítio com uma molécula do dimetilcarbonato .....	93
6.2.2. A primeira camada de solvatação do íon lítio.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema de uma célula de íon-lítio. Na descarga do dispositivo os elétrons transitam do ânodo para o cátodo pelo circuito externo enquanto que íons lítio são removidos do ânodo percorrendo pela solução eletrolítica em direção ao cátodo. Este é um processo espontâneo e o dispositivo é uma célula galvânica. Na carga, todo o processo se dá ao contrário. Este não é um processo espontâneo e o dispositivo se comporta como uma célula eletrolítica .....	06
Figura 2.2 – Estrutura do material semiconductor polimérico desenvolvido em 1977. O isômero trans (A) é termodinamicamente mais estável à temperatura ambiente e apresenta uma condutividade maior em relação ao isômero cis (B) .....	09
Figura 2.3 – Fórmulas estruturais dos polímeros condutores aplicados em baterias de íon-lítio: (A) Polianilina, (B) polianilina sulfonada e (C) polianilina-co-N-ácido propassulfônico .....	10
Figura 2.4 – Estrutura tridimensional do $\text{Li}_x\text{C}_6$ .....	11
Figura 2.5 – Estruturas de alguns dos solventes empregados em dispositivos secundários de íon-lítio: (A) etilenocarbonato (EC), (B) propilenocarbonato (PC), (C) tetraidrofurano (THF), (D) dimetilcarbonato (DMC) e (E) etilmetilcarbonato (EMC) ....	14
Figura 3.1 – Ilustração esquemática de uma função de onda de todos os elétrons (linha sólida) e a correspondente pseudo-função de onda (linha pontilhada) e o respectivo potencial externo de Coulomb e pseudopotencial .....	43
Figura 5.1 – As estruturas conformacionais para a molécula do dimetilcarbonato onde o confômero <i>cis-cis</i> representa a estrutura mais estável, o confômero <i>cis-trans</i> , de estabilidade intermediária, e o confômero <i>trans-trans</i> , o de menor estabilidade .....	55

Figura 5.2 – Orbitais de fronteira para as estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato obtidos em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G* .....	58
Figura 5.3 – Temperaturas das simulações dos sistemas apresentados na Tabela 5.3, nos ensembles microcanônico ( <i>NVE</i> ) e canônico ( <i>NVT</i> ) e com $\Delta t = 0,12$ fs .....	62
Figura 5.4 – Energias cinéticas eletrônicas comparadas às energias cinéticas iônicas nos sistemas cujos valores de massa fictícia correspondem, respectivamente, a 300 <i>u.a.</i> (A), 500 <i>u.a.</i> (B), 800 <i>u.a.</i> (C) e 1500 <i>u.a.</i> (D), no ensemble microcanônico ( <i>NVE</i> ), com passo de 0,12 fs .....	64
Figura 5.5 – Energias cinéticas eletrônicas comparadas às energias cinéticas iônicas nos sistemas cujos valores de massa fictícia correspondem, respectivamente, a 300 <i>u.a.</i> (A), 500 <i>u.a.</i> (B), 800 <i>u.a.</i> (C) e 1500 <i>u.a.</i> (D), no ensemble microcanônico ( <i>NVE</i> ), com passo de 0,12 fs .....	65
Figura 5.6 – Energia total dos sistemas simulados mostram que os sistemas 1 e 2 conservam energia enquanto que os sistemas 3 e 4 não conservam energia .....	67
Figura 5.7 – Energias cinéticas eletrônicas comparadas às energias cinéticas iônicas nos sistemas com parâmetro de massa fictícia igual a 800 <i>u.a.</i> e com tamanhos de passo correspondentes a (A) 0,12 fs, (B) 0,10 fs, (C) 0,07 fs e (D) 0,06 fs, no ensemble microcanônico ( <i>NVE</i> ) .....	70
Figura 5.8 – Energia total dos sistemas simulados mostram que os mesmos não conservam energia quando o valor de $\mu$ é muito alto .....	71
Figura 5.9 – Os tipos de interações ocorridas com o íon lítio e a molécula do dimetilcarbonato, obtidas em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G* .....	74
Figura 5.10 – Estruturas dos orbitais moleculares produzidos na estrutura monodentada $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ , em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G* .....	76

Figura 5.11 – Estruturas dos orbitais moleculares produzidos no complexo bidentado [Li(DMC)] <sup>+</sup> , em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G*.	76
Figura 5.12 – Identificação dos átomos nas estruturas formadas pelas interações entre a molécula do dimetilcarbonato e o íon lítio ..	77
Figura 5.13 – Movimento do íon lítio ao redor do grupo carbonato de uma molécula do dimetilcarbonato durante a simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello .....	78
Figura 5.14 – Estrutura da primeira camada de solvatação do íon lítio no solvente dimetilcarbonato. Nesta estrutura pode-se ver as quatro moléculas do DMC rodeando o íon lítio (A) e os ângulos tetraédricos formados pelos átomos de oxigênio carbonílicos ao redor deste íon (B) .....	81
Figura 5.15 – Estrutura da primeira camada de solvatação do íon lítio e uma quinta molécula ao redor desta estrutura .....	81
Figura 5.16 – Gráficos das energias de ligação do íon lítio com o solvente dimetilcarbonato em nível <i>ab initio</i> com as correções <i>BSSE</i> e <i>ZPVE</i> .....	83
Figura 5.17 – Funções de distribuição radial de pares para a interação do íon lítio em dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação .....	85
Figura 5.18 – As estruturas <i>cis-cis</i> -dimetilcarbonato e <i>cis-trans</i> -dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação .....	87
Figura 5.19 – Estruturas dos orbitais moleculares produzidos na estrutura [Li(DMC) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .....	88
Figura 5.20 – Energias produzidas na interação do íon lítio com dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação obtidas por dinâmica molecular de Car-Parrinello com $\mu = 300 \text{ u.a.}$ e $\Delta t = 0,12 \text{ fs}$ .....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Propriedades estruturais para os confôrmeros da molécula do dimetilcarbonato obtidas em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G* .....	56
Tabela 5.2 – Propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato retiradas da referência 154 .....	56
Tabela 5.3 – Cargas atômicas calculadas pelo método ChelpG para as estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato .	57
Tabela 5.4 – Propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato obtidas por dinâmica molecular de Car-Parrinello nos ensembles microcanônico e canônico com o tamanho do passo fixo em 0,12 fs .....	60
Tabela 5.5 – Distâncias encontradas entre os átomos de oxigênio da carbonila e os carbonos dos grupamentos metila da molécula do dimetilcarbonato .....	60
Tabela 5.6 – Valores das temperaturas médias par as simulações realizadas nos dois tipos de ensembles: <i>NVE</i> e <i>NVT</i> .....	60
Tabela 5.7 – Propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato no ensemble <i>NVE</i> e massa fictícia igual a 800 <i>u.a.</i> , para as simulações e dinâmica molecular de Car-Parrinello .....	69
Tabela 5.8 – Propriedades estruturais para as possíveis interações ocorridas entre o íon lítio e uma molécula do dimetilcarbonato em nível de teoria DFT/B3PLYP/6-31G* .....	74
Tabela 5.9 – Propriedades atômicas para os átomos dos sistemas representados pela Figura 5.12 calculadas pelo método ChelpG .....	77
Tabela 5.10 – Propriedades estruturais da estrutura [Li(DMC)] <sup>+</sup> obtidas por dinâmica molecular de Car-Parrinello com $\mu = 300$ <i>u.a.</i> e $\Delta t = 0,12$ fs e comparadas às propriedades da molécula isolada do sistema com $\mu = 300$ <i>u.a.</i> e $\Delta t = 0,12$ fs .....	79

Tabela 5.11 – Energias de ligação para as estruturas formadas com $n = 1, 2, 3, 4$ e $5$ .....	81
Tabela 5.12 – Propriedades estruturais das moléculas do dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação do íon lítio nos níveis de teoria DFT/B3LYP/6-31G* e dinâmica molecular de Car-Parrinello .....	87

## RESUMO

O avanço tecnológico tem tido um incentivo muito grande no sentido de suprir as necessidades por artefatos eletrônicos cada vez menores, em termos de massa e volume, com melhores desempenhos e maior durabilidade, e maior segurança. Dentre os vários exemplos destes tipos de dispositivos, podem ser citadas as baterias secundárias de íon-lítio que se encontram num vasto campo de estudo desde a década de 70 com o intuito de se obter materiais que proporcionem alta densidade de energia e melhores desempenhos. Materiais catódicos, anódicos e eletrolíticos tem sido observados com grande detalhe de forma a se compreender com maior clareza o funcionamento deste conjunto e obter melhores resultados ao longo do ciclo de vida destes dispositivos. Simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello das estruturas conformacionais da molécula de um dos tipos de solventes utilizados nas soluções eletrolíticas destes dispositivos, o dimetilcarbonato, foram realizadas a fim de se conhecer com maior profundidade as características da mesma. Com isso pôde-se realizar um estudo comparativo dos valores da massa fictícia assim como do tamanho do passo de tempo com o intuito de se obter um controle adiabático dos sistemas. Foram avaliados, também, sistemas contendo termostatos de Nosé-Hoover a fim de se estabelecer se há uma relação direta destes com o controle da adiabaticidade. As propriedades estruturais e dinâmicas das estruturas  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  e  $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$  foram determinadas. A estrutura  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  serviu de base para se compreender as distorções realizadas pela presença do íon lítio sobre a molécula do dimetilcarbonato. A primeira camada de solvatação do íon lítio no dimetilcarbonato foi, então, avaliada e observou-se que a estrutura obtida pela mesma promove um transporte eficiente do íon lítio de um eletrodo ao outro durante o processo de carga e descarga em uma bateria secundária de íon-lítio.

**Palavras-Chave:** Baterias Recarregáveis, Dimetilcarbonato, Dinâmica Molecular *Ab Initio*.

## ABSTRACT

Technological progress has had a very high incentive to meet the needs for electronic devices smaller and smaller, in terms of mass and volume, with better performance and greater durability, and safety. Among the many examples of these types of devices may be cited as secondary batteries lithium-ion contained in a vast field of study since the 70's in order to obtain materials that provide high energy density and better performance. Cathode, anode and electrolyte materials has been observed in great detail in order to understand more clearly the functioning of that body and get better results over the life cycle of these devices. Car-Parrinello molecular dynamics simulations of conformational structures of the molecule of dimethyl carbonate were carried out in order to know in greater depth the characteristics of it. It enables us to carry out a comparative study of the values of fictitious mass and the size of time step in order to obtain a control adiabaticity of systems. Were also evaluated systems containing Nosé-Hoover thermostats in order to establish whether there is a direct relationship with the control of the adiabaticity. The structural properties and dynamic structures of  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  and  $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$  were determined. The  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  structure was the basis for understanding the distortions made by the presence of lithium ion on the molecule of dimethyl carbonate. The first solvation shell of the lithium ion in dimethyl carbonate was then evaluated and observed that the structure obtained by the same promotes efficient transport of a lithium ion electrode to the other during the process of loading and unloading in an secondary lithium ion battery.

**Keywords:** Rechargeable Batteries, Dimethyl Carbonate, *Ab Initio* Molecular Dynamics

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A grande demanda por equipamentos eletrônicos de pequeno porte tem impulsionado o avanço tecnológico na produção de materiais eletrônicos portáteis com menor massa e volume e que tragam melhores desempenhos na utilização dos mesmos como maior durabilidade e segurança, menor risco ambiental, dentre outras vantagens. Um importante avanço no campo da armazenagem e conversão de energia é o desenvolvimento de baterias de íon-lítio recarregável<sup>1-3</sup> uma vez que a reversibilidade das reações químicas no processo de carga-descarga deste tipo de dispositivo é de grande interesse prático. Estes dispositivos apresentam uma grande aplicação prática em produtos eletrônicos portáteis como telefones móveis, *laptops*, marca-passos, veículos elétricos, dentre outras.

Baterias são dispositivos capazes de converter diretamente a energia liberada em uma reação química em energia elétrica e apresentam duas funções básicas: agir como fontes portáteis de potência elétrica e armazenar a energia suprida por uma fonte externa, para certos sistemas eletroquímicos. A eletroquímica teve seu marco na história em 1800 com o surgimento da primeira pilha, desenvolvida pelo físico italiano Alessandro Volta. Daí em diante, vários estudos têm sido executados na produção de melhores materiais para construção de eletrodos e eletrólitos para tais dispositivos<sup>4-8</sup>.

As últimas décadas presenciaram uma grande evolução tecnológica no desenvolvimento de baterias, principalmente as de íon-lítio. Hoje, é grande a variedade de dispositivos englobados nesta categoria: células metal-ar, metal-hidreto metálico (NiMH), níquel cádmio (NiCd), células térmicas, íons-lítio, dentre outras<sup>9</sup>. Atualmente, as baterias são divididas em dois grandes grupos. O primeiro grupo é o das baterias primárias, que são os dispositivos elétricos que permitem apenas uma corrente contínua ou intermitente e podem ser chamadas também de pilhas. Como exemplos de baterias primárias, podem ser citadas as baterias ácidas,

alcalinas e de mercúrio. O segundo grupo é o das baterias secundárias, que são aquelas que permitem serem descarregadas e recarregadas quase que inteiramente ao seu estado original, sendo o processo de carga inversamente ao processo de descarga. As baterias de chumbo ácida<sup>10,11</sup>, de níquel-cádmio<sup>12</sup>, de níquel-metal hidreto<sup>13</sup>, de íon-lítio<sup>14</sup>, etc, são exemplos atuais desta classe de baterias. A grande maioria dos dispositivos secundários que operam à temperatura ambiente é baseado nos chamados eletrodos de inserção<sup>15</sup>.

Para que se tenha uma bateria de alta densidade de energia, são utilizados materiais eletródicos de alta capacidade de carga. Todavia, a maioria das baterias produzidas atualmente são constituídas por metais alcalinos como eletrodos negativos. Embora as baterias de hidreto de metal-níquel e íon-lítio sejam excelentes em termos de densidade de energia em volume, a bateria de íon-lítio é superior em termos de densidade de energia em peso chegando a fornecer 1,5 vezes mais energia que a bateria anteriormente citada. Além disto, a voltagem nominal de uma bateria de íon-lítio é cerca de 3,7 V, o que corresponde a cerca de três vezes a voltagem das baterias de hidreto de metal-níquel convencionais, cujo valor é igual a 1,2 V. O primeiro sucesso comercial das baterias de lítio recarregáveis foi introduzido no mercado em 1990<sup>16</sup>; esta bateria consiste de um eletrodo negativo (ânodo) formado de material carbonáceo e um eletrodo positivo (cátodo) formado por  $\text{LiCoO}_2$  e uma solução eletrolítica aprótica<sup>a</sup>.

O lítio apresenta algumas propriedades que faz com que as baterias de íon-lítio sejam interessantes: fácil manuseio, alta estabilidade mecânica, boa maleabilidade e condutividade elétrica, baixa densidade, alto potencial padrão de redução em relação aos demais metais alcalinos e elevada capacidade específica teórica. O lítio, por ser o metal mais leve existente e possuir um grande potencial eletroquímico proporciona a combinação de um potencial termodinâmico de eletrodo favorável com uma grande densidade de energia, além do baixo custo e disponibilidade.

A utilização do lítio metálico como material anódico foi demonstrado nos anos 70 com a montagem da primeira célula de lítio. No mesmo período, inúmeros compostos inorgânicos foram criados e foram cruciais no desenvolvimento de sistemas de lítio recarregável de alta energia. Por volta de 1970, compostos de inserção de lítio começaram a ser explorados como materiais ativos para estes

---

<sup>a</sup> Solução formada pela dissociação de um sal em um solvente aprótico.

dispositivos. Em 1972, o conceito de intercalação química e seu uso em potencial foi claramente definido, embora esta informação não tenha sido largamente disseminada. Ainda em 1972, foi utilizado o composto  $TiS_2$  como eletrodo positivo, lítio metálico como eletrodo negativo e perclorato de lítio em dioxolano como eletrólito<sup>17</sup>. O  $TiS_2$  foi o melhor composto de intercalação avaliado nesta época, tendo uma estrutura bastante favorável, porém o sistema não foi muito viável<sup>b</sup>.

Os compostos de intercalação são definidos como compostos sólidos capazes de incorporar reversivelmente átomos ou moléculas em suas estruturas sem que sejam variadas suas condições estruturais significativamente. Durante os anos 70 e 80, praticamente todos os trabalhos realizados sobre eletrodos para baterias secundárias de lítio utilizavam estes tipos de materiais na confecção de cátodos.

A primeira aproximação envolvendo a substituição do lítio metálico por um material de inserção como eletrodo negativo se deu a partir do final dos anos 80 e este conceito recebeu o nome de *Rocking Chair*<sup>c,15,18-20</sup> e foi proposto para contornar a pouca reversibilidade do lítio metálico.

A natureza dos materiais ativos é de grande importância para o resultado de energia de uma célula. Pesquisas foram realizadas na busca de novos compostos eletroativos, com propriedades melhoradas<sup>21-23</sup> e, ainda hoje, se buscam novos materiais que possibilitem tais propriedades. A principal característica dos materiais ativos que determinam a energia de uma célula são o número de elétrons que eles podem armazenar por unidade de volume ou de peso e o potencial eletroquímico que eles produzem. Graças à sua natureza eletropositiva, o lítio metálico reduz rapidamente a água e células contendo ânodos de lítio utilizam em sua maioria eletrólitos não aquosos. Além do mais, a grande disponibilidade de eletrodos de inserção tem proporcionado a obtenção de vários tipos diferentes de baterias recarregáveis de lítio.

Neste trabalho as atenções foram focadas nas propriedades estruturais e dinâmicas das interações ocorridas entre moléculas do solvente dimetilcarbonato (DMC) e o íon lítio,  $Li^+$ , através do estudo de dinâmica molecular de Car-Parrinello. Foi feita, também, uma avaliação das estruturas conformacionais que a molécula do dimetilcarbonato apresenta isoladamente assim como as estruturas conformacionais

---

<sup>b</sup> O  $TiS_2$  é um composto bastante suscetível à hidrólise em condições ácidas, o que leva à formação de um hidrato estável.

<sup>c</sup> As reações que ocorrem na célula transportam íons lítio de um eletrodo para outro de forma reversível.

com a interação com o íon lítio através de cálculos quânticos *ab initio*. Inicialmente, no capítulo 2, será feito um breve comentário sobre o funcionamento de baterias recarregáveis de íon-lítio e serão apresentados alguns dos tipos de materiais que são utilizados na confecção de cátodos, ânodos e soluções eletrolíticas, os quais constituem tais dispositivos e, em seguida, no capítulo 3, será feita uma revisão sobre o algoritmo de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, de modo que possam ser compreendidas as principais características do método para o entendimento das propriedades estruturais e dinâmicas dos sistemas estudados aqui.

## CAPÍTULO 2

### AS BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍON-LÍTIO

#### 2.1. As Baterias Recarregáveis de Íon-Lítio

Uma bateria recarregável de íon-lítio é composta basicamente por um cátodo, um ânodo, uma solução eletrolítica e separadores apropriados. O cátodo pode ser formado a partir de um composto de óxido de metal de transição intercalado com íons lítio, materiais orgânicos poliméricos e materiais compreendidos entre orgânicos e inorgânicos. Já os ânodos são constituídos por lítio metálico, grafite intercalado e até mesmo por ligas metálicas contendo lítio. Inúmeras soluções eletrolíticas são encontradas podendo variar desde o sal, quanto o solvente que formam tais soluções. Nas seções seguintes serão descritos alguns materiais que podem ser utilizados na confecção destes dispositivos.

Uma bateria secundária de íon-lítio atua como uma célula eletroquímica no processo de carga da mesma, de forma que o metal de transição no material catódico é oxidado sob a ação de um campo externo fazendo com que o íon lítio seja desinserido deste. Os íons lítio retirados do cátodo neste processo são migrados para o ânodo através da solução eletrolítica<sup>24</sup> de modo que são reduzidos na presença dos elétrons que chegam pelo circuito externo neste eletrodo. Por outro lado, quando a bateria passa pelo processo de descarga, os íons lítio são retirados do ânodo e reinsertos no cátodo de forma que esta se comporta como uma célula galvânica. A Figura 2.1 mostra o esquema de uma bateria recarregável de íon-lítio. Está bem estabelecido que a reação ânodo/eletrolito é iniciada primeiramente, mas a rápida cinética de reação da reação cátodo/eletrolito domina o resultado da geração de calor total sob as condições de uso<sup>25,26</sup>.

A reação ocorrida na bateria produz uma diferença de potencial que realiza trabalho quando o circuito é fechado exteriormente. As reações ocorridas nos processos de carga e descarga ocorrem apenas nos eletrodos (no cátodo e no

ânodo) de forma que a solução eletrolítica não participa diretamente destas reações. A força motriz gerada na difusão dos íons lítio a partir das interfaces ânodo-eletrólito e cátodo-eletrólito, respectivamente, quando são oxidados e reduzidos, e em direção ao interior dos eletrodos é o gradiente de potencial químico do lítio neutro dentro destes eletrodos<sup>23</sup>.

Durante os processos de carga e descarga de uma bateria de íon-lítio, este íon é reversivelmente intercalado no ânodo e no cátodo, enquanto que a solução eletrolítica é a responsável pelo transporte de carga graças ao movimento dos íons nesta. Assim, o entendimento de como se dá este movimento ao longo dos processos citados acima é de crucial importância para que se possa obter as propriedades destes dispositivos.

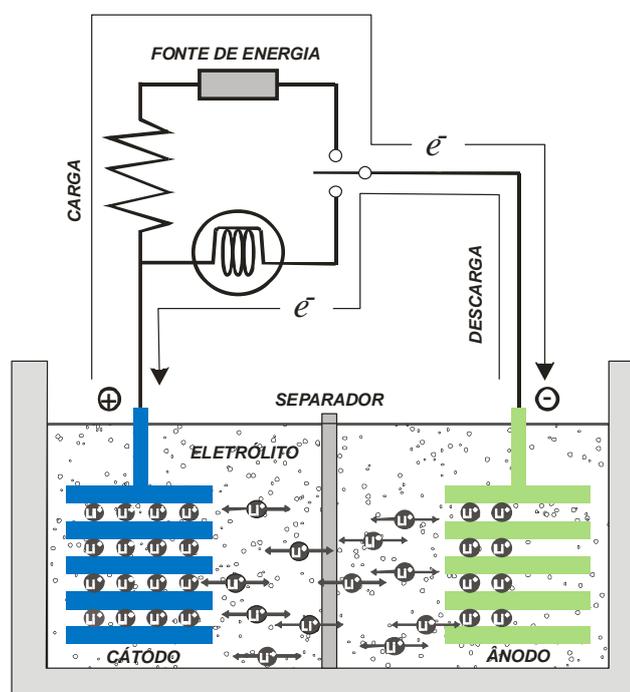


Figura 2.1 – Esquema de uma célula de íon-lítio. Na descarga do dispositivo os elétrons transitam do ânodo para o cátodo pelo circuito externo enquanto que íons lítio são removidos do ânodo percorrendo pela solução eletrolítica em direção ao cátodo. Este é um processo espontâneo e o dispositivo é uma célula galvânica. Na carga, todo o processo se dá ao contrário. Este não é um processo espontâneo e o dispositivo se comporta como uma célula eletrolítica.

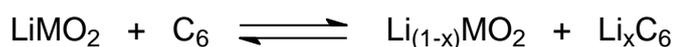
## 2.2. Os Materiais Eletródicos

Os materiais que compõem os eletrodos dos dispositivos secundários de íon-lítio têm sido estudados intensivamente, nas últimas décadas. A seguir, serão

vistos os materiais historicamente mais importantes que compõem os cátodos e os ânodos de tais dispositivos.

### 2.2.1. Os materiais catódicos

Atualmente, os materiais que mais tem se destacado dentre aqueles utilizados como cátodos em baterias secundárias são os materiais inorgânicos (óxidos de metais de transição,  $\text{LiMO}_2$ ), os materiais orgânicos (polímeros condutores eletrônicos, PCE, e eletrodos sólidos de polimerização redox, ESPR) e os compósitos entre materiais orgânicos e inorgânicos<sup>9</sup>. Dentre estes tipos de materiais, os óxidos de metais de transição<sup>19,27-30</sup> são um dos mais utilizados como materiais catódicos, por apresentarem alta energia específica, baixa taxa de auto-descarga e boa ciclabilidade. Os óxidos litiados se comportam como um eletrodo fornecedor de íon lítio e podem ser acoplados a um eletrodo de carbono para formar uma bateria do tipo C/ $\text{LiMO}_2$  em sua forma descarregada<sup>2</sup>. O carregamento desta bateria envolve a remoção de íons lítio do eletrodo de  $\text{LiMO}_2$  e sua inserção no eletrodo de carbono, pelo processo conhecido como “*Rocking Chair*”<sup>15,18-20</sup>, onde as reações da célula transportam o íon lítio de um eletrodo para outro de forma reversível (Figura 2.1). O processo reversível que se dá pelos eletrodos acima é resumido pela reação química a seguir:



Tais compostos são obtidos por reações a altas temperaturas em quantidades estequiométricas de hidróxido de lítio e de óxidos metálicos, nos quais se encontram em uma rede de empacotamento fechado de átomos de oxigênio com os íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{M}^{3+}$  ordenados em planos alternados em uma estrutura cúbica que fornecem um espaço intersticial bidimensional, o que permite a fácil expulsão de íons lítio.

Um dos materiais mais extensivamente utilizados é o óxido de cobalto lítio,  $\text{LiCoO}_2$ <sup>19,31,32</sup> que exibe uma alta capacidade específica, baixa auto-descarga e excelente ciclo de vida além de produzir um alto potencial durante a oxidação na carga. A remoção de um lítio na estrutura  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  corresponde a uma capacidade teórica de cerca de  $274 \text{ mAh.g}^{-1}$  quando completamente delitiado; porém sua capacidade prática é cerca da metade do valor teórico graças a sua transformação de fase de monoclinica para hexagonal na sobrecarga de 4,15 e 4,20 V.

Também inseridos nesta classe de materiais, são encontrados aqueles constituídos por óxido de níquel lítio,  $\text{LiNiO}_2$ <sup>19,33,34</sup>, um óxido similar que apresenta alta capacidade específica, porém apresenta duas modificações estruturais das quais apenas uma é eletroquimicamente ativa. A capacidade teórica deste material corresponde a, aproximadamente  $275 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Contudo, a síntese deste composto é muito difícil e seu custo é bem maior em relação ao  $\text{LiCoO}_2$ . Embora o  $\text{LiNiO}_2$  apresente uma alta capacidade específica, este material é instável durante o processo de carga da célula quando o material é delitiado, o que reduz o ciclo de vida do dispositivo. O comportamento eletroquímico deste material depende de sua estrutura de rede assim como do tamanho das partículas<sup>33</sup> e de sua área superficial<sup>34</sup>.

Um outro material utilizado na constituição de eletrodos catódicos de intercalação é o óxido de manganês lítio,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>16,19,21,35</sup>, conhecido também como espinélio e sua grande vantagem é o baixo custo e melhor estabilidade na sobrecarga. Este material foi extensivamente estudado, uma vez que são ambientalmente mais seguros e mais baratos. Contudo, comparado a outros materiais, apresenta uma menor densidade de energia ( $148 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) e uma baixa estabilidade química, graças a uma distorção de Jahn-Teller<sup>d</sup> a cerca de  $280 \text{ K}$ <sup>36</sup>, o que leva a uma vida curta, especialmente a altas temperaturas.

Atualmente, pesquisas tem sido dedicadas no estudo de um campo promissor dos então chamados materiais classe 5V – materiais de fases mistas de composição, que aumentam significativamente a voltagem de trabalho da célula. Podem ser citados dentre estes tipos de materiais o  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ ,  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$ <sup>37</sup>,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ <sup>38</sup>. Além disso, a síntese destes materiais são mais fáceis em relação, por exemplo, ao  $\text{LiNiO}_2$ ; contudo, estes não se mostram melhores em termos de capacidade específica e em ciclo de vida<sup>19</sup>.

Dentre os óxidos, os materiais que tem sido bastante pesquisados são aqueles constituídos por pentóxido de vanádio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>19,39-43</sup>, e tais materiais dispõem de alta capacidade específica e densidade de energia, além de apresentarem uma grande versatilidade em aplicações. O pentóxido de vanádio, em particular, possui algumas vantagens tais como alta estabilidade química, baixo custo, fácil preparo e baixa toxicidade. Estes materiais são cátodos promissores, sua capacidade teórica

---

<sup>d</sup> Este efeito é caracterizado pelo *splitting* de estados eletrônicos degenerados que estejam parcialmente ocupados, causado por pequenas distorções da rede para diminuir sua simetria e afastar a degeneração.

está acima de  $400 \text{ mAh.g}^{-1}$  e sua atividade eletroquimicamente entre 1,8 e  $3,8 \text{ V}^{39}$ . Os hidratos de  $\text{V}_2\text{O}_5^{40}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , foram, também, estudados para aplicações em baterias e apresentam alta capacidade de inserção de lítio tornando-o atrativo como eletrodo para baterias de íon-lítio. Os óxidos de vanádio e seus derivados apresentam uma estrutura de camadas que podem ser inseridos por várias espécies de intercalação. Numerosos estudos<sup>41-44</sup> mostram que a adição de um segundo metal na estrutura pode aumentar a estabilidade estrutural dos óxidos de vanádio.

Outro tipo de materiais bastante estudados na área de materiais catódicos são os polímeros condutores eletrônicos (PCE) como materiais eletroativos. O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977<sup>45,46</sup> (Figura 2.2),

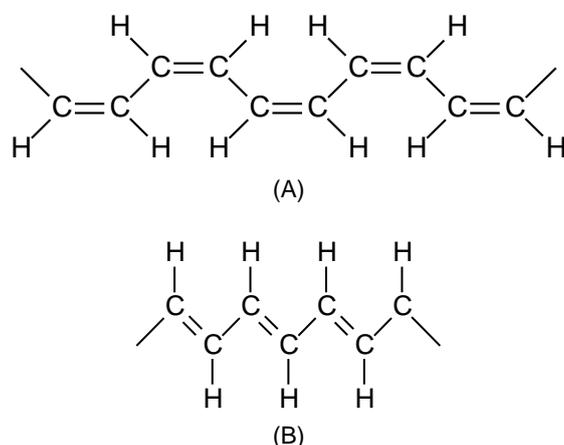


Figura 2.2 – Estrutura do material semiconductor polimérico desenvolvido em 1977. O isômero *cis* (A) é termodinamicamente mais estável à temperatura ambiente e apresenta uma condutividade maior em relação ao isômero *trans* (B).

e a escolha para estes tipos de polímeros é a facilidade com que eles sejam oxidados ou reduzidos, o que tem levado a um número crescente de polímeros condutores. A grande vantagem na produção de baterias a base de materiais poliméricos é que estes materiais apresentam uma baixa massa específica e baixo impacto ambiental em relação aos materiais utilizados convencionalmente. Estes materiais apresentam uma alta quantidade de dopante por unidade de massa e por unidade de volume, uma boa reversibilidade nos processos direto e indireto de dopagem, uma rápida difusão de dopagem na matriz polimérica, alta estabilidade química, eletroquímica e térmica e facilidade de manuseio, estabilidade em relação à solução do eletrólito e alta condutividade. Dentre estes tipos de materiais a polianilina<sup>47,48</sup>, PANI, vem se destacando graças a propriedades como estabilidade

química, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo, entre outras. As polianilinas fazem parte de uma classe de polímeros e suas estruturas gerais de forma não dopada são indicadas na Figura 2.3.

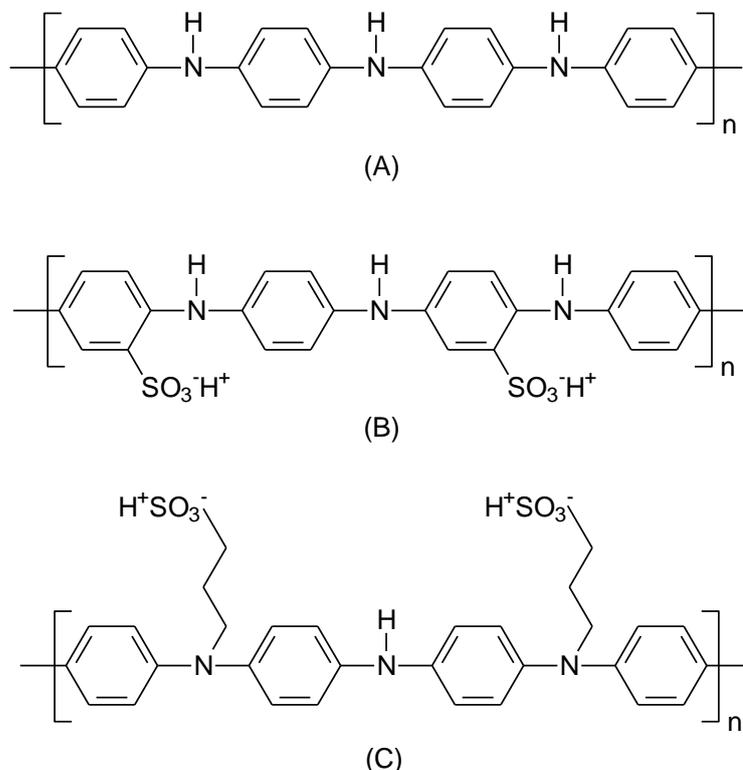


Figura 2.3 - Fórmulas estruturais dos polímeros condutores aplicados em baterias de íon-lítio: (A) Polianilina, (B) polianilina sulfonada e (C) polianilina-co-N-ácido propansulfônico.

São apresentados ainda os polímeros derivados dopados da polianilina<sup>42,43</sup>: SPAN (polianilina sulfonada) e PAPSAH (polianilina-co-N-ácido propanossulfônico). Outras polianilinas são, também, estudadas tais como aquelas que apresentam os grupamentos metóxi, etóxi, ácido benzoilsulfônico e ácido propilbenzenossulfônico. Uma grande vantagem no emprego de polímeros condutores em baterias de íon-lítio é que não ocorre a necessidade de uma grande quantidade de eletrólito o que gera uma menor quantidade em massa e volume para o dispositivo, e aumenta a capacidade específica do mesmo.

Finalmente, se encontram disponíveis os materiais que são considerados híbridos, ou seja, materiais que são constituídos por macromoléculas orgânicas e matrizes inorgânicas<sup>9,51,52</sup>. Estes materiais são compósitos que utilizam PCE's e materiais inorgânicos tais como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub> e CoO<sub>2</sub>. Estes materiais tem a vantagem de impedir a variação volumétrica do eletrodo durante o processo

redox quando os materiais orgânicos são inseridos na região interlamelar ocasionando um aumento na condutividade.

### 2.2.2. Os materiais anódicos

Por muito tempo, os dispositivos secundários de lítio utilizavam o lítio metálico como eletrodo negativo, o qual combinava o baixo peso com a alta voltagem e a alta densidade de energia. Contudo, quando o íon lítio era depositado eletroquimicamente na superfície deste eletrodo, no processo de recarga do dispositivo, a estrutura deste eletrodo se tornava mais porosa em relação à estrutura original do material, ocasionando problemas de corrosão e formação de dendritos, o que leva a uma diminuição da vida útil do dispositivo. Outro problema acarretado por este tipo de material é que ele promove a redução dos solventes orgânicos levando à formação de filmes protegendo o lítio fundamental do eletrodo<sup>53</sup>. Com o decorrer dos ciclos de carga/descarga, observava-se, também, uma perda de lítio na interface anodo/eletrólito, a qual se torna termodinamicamente instável, razão pela qual, a célula vai se tornando cada vez mais sensível à variações térmicas, mecânicas e elétricas, permanecendo cineticamente estável graças à presença do filme passivante formado na interface. Finalmente, as propriedades físicas e químicas do filme formado via reação da solução com o ânodo de lítio metálico<sup>54</sup> afetava o comportamento de carga e descarga deste ânodo<sup>51</sup>.

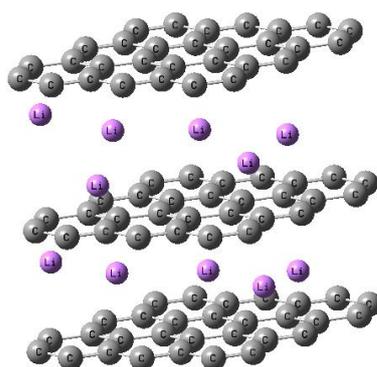


Figura 2.4 – Estrutura tridimensional do  $\text{Li}_x\text{C}_6$ .

Para resolver este problema foi estabelecido um conceito chamado “*locking-chair*” ao qual um fenômeno de intercalação era utilizado como uma reação anódica. O composto de intercalação primeiramente utilizado para esta finalidade

era formado por grafite com íons lítio inseridos em sua estrutura, a qual corresponde a  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . A Figura 2.4 mostra a estrutura do  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . O grafite é constituído por camadas que são mantidas por forças de Van der Waals, de modo que cada camada contém ligações do tipo  $sp^2$  conjugada. Este é um material de estrutura hospedeira para a intercalação de lítio e sua estrutura é elástica o bastante para propiciar a reversibilidade, permitindo a fácil inserção e desinserção do lítio. Na prática, à temperatura ambiente, o grafite aceita uma quantidade suficiente de lítio para produzir  $\text{LiC}_6$ , que sob delitiação pode gerar  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

A partir de então, materiais anódicos baseados no carbono<sup>56</sup> foram estudados e estes materiais apresentam três tipos de requerimentos: alta capacidade, excelente reversibilidade e alta densidade de corrente de litiação<sup>57-59</sup>. No entanto, entre todos os tipos de carbono estudados, somente poucos foram considerados como materiais anódicos promissores para baterias de íon-lítio. Eles apresentam um certo grau de grafitização; contudo, observa-se nestes materiais alguns problemas relacionados com a decomposição da solução eletrolítica que ocorre durante a primeira litiação do carbono. Como resultado de numerosas modificações físicas e químicas, os ânodos de carbono apresentam um desempenho eletroquímico que é continuamente melhorado chegando a alcançar uma capacidade de reversibilidade de cerca de  $450 \text{ mAh.g}^{-1}$ , comparado ao valor prático para o grafite de cerca de  $350 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

Espinélios anódicos também foram experimentados<sup>60</sup> de modo que se utilizaram espinélios de baixa voltagem acoplados à espinélios de alta voltagem para se obter células de voltagem intermediária. O acoplamento  $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_4\text{O}_9/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  e  $\text{Li}_{4+x}\text{Mn}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  operariam a 1,2 V e  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  operaria cerca de duas vezes a voltagem de uma cela de níquel-cádmio. O ânodo de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  pode armazenar, aproximadamente,  $160 \text{ mAh.g}^{-1}$  além de ser um material barato e de baixa toxicidade<sup>60,61</sup>.

A substituição do ânodo de lítio metálico ou de carbono por ligas metálicas<sup>62</sup> foi proposta, recentemente. Uma liga nanoestruturada de Sn–Co–C contribui em cerca de 30 % de aumento na capacidade da cela, o que representa uma nova geração de baterias recarregáveis de íon-lítio. Ligas de lítio e silício podem armazenar até  $4200 \text{ mAh.g}^{-1}$ , correspondente à formação de  $\text{Li}_{4,14}\text{Si}$  comparado ao grafite, correspondente à formação de  $\text{LiC}_6$ <sup>63</sup>.

### 2.3. As Soluções Eletrolíticas

Em baterias de íon-lítio, os eletrólitos são constituídos pela dissociação de sais de lítio, ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , etc) em um solvente orgânico aprótico<sup>e</sup> ou, mais precisamente em uma mistura destes solventes<sup>64-66</sup>, com a finalidade de se obter um conjunto desejável de propriedades que sejam adequadas para a alta performance das baterias. Estes solventes orgânicos apresentam um grande interesse industrial devido ao seu uso como eletrólitos e se encontram entre os mais eficientes em termos de ciclabilidade em baterias recarregáveis de íon-lítio<sup>67</sup>. Os solventes apróticos dipolares são caracterizados:

- por apresentarem altos valores das constantes dielétricas e alta estabilidade química;
- por permitem alta solubilidade de uma grande quantidade de íons e moléculas neutras; e
- por sua baixa acidez em comparação aos solventes próticos.

As estruturas de alguns solventes apróticos utilizados em baterias de íon-lítio são mostradas na Figura 2.5.

Uma vez que as baterias recarregáveis de íon-lítio operam usualmente entre as temperaturas de  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  e  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , solventes com baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor são de grande interesse prático. A condutividade iônica do  $\text{Li}^+$  é proporcional à sua mobilidade e ao número de íons móveis. Embora os ésteres cíclicos de ácido carboxílico (carbonatos), como o propilenocarbonato (PC) e o etilenocarbonato (EC), tenham altas constantes dielétricas, suas viscosidades são altas devido às interações entre as suas moléculas, que resultam em um desvio da carga elétrica das moléculas<sup>68</sup>. No entanto, solventes com baixa viscosidade são mais desejáveis, uma vez que facilita o movimento dos íons lítio no meio. Carbonatos acíclicos, como dimetilcarbonato (DMC) e dietilcarbonato (DEC), embora apresentem valores bastante baixos para suas viscosidades e constantes dielétricas, eles não impõem restrições no movimento dos íons lítio entre suas moléculas. Além do mais, se a constante dielétrica se tornar grande, a força coulombiana entre os sítios positivo e negativo

---

<sup>e</sup> Solventes apróticos são aqueles solventes que não apresentam um átomo de hidrogênio ionizável e nem formam pontes de hidrogênio com oxigênio no grupos hidroxila ou nitrogênio nos grupos amina.

em uma molécula se torna alta, concedendo um grau de dissociação iônica às moléculas vizinhas<sup>69,70</sup>.

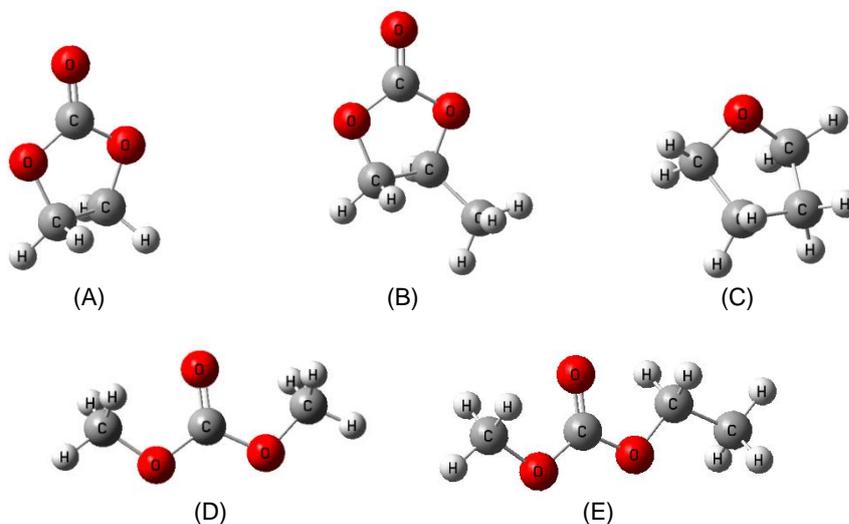


Figura 2.5 – Estruturas de alguns dos solventes empregados em dispositivos secundários de íon-lítio: (A) etilenocarbonato (EC), (B) propilenocarbonato (PC), (C) tetraidrofurano (THF), (D) dimetilcarbonato (DMC) e (E) etilmetilcarbonato (EMC).

A mistura de solventes é, no mínimo, composta por um solvente de baixa volatilidade e alta constante dielétrica e por um solvente de baixa viscosidade e alta volatilidade<sup>71-73</sup>. O etilenocarbonato tem sido proposto como um solvente melhor que o propilenocarbonato devido sua alta constante dielétrica e baixa viscosidade. Estas propriedades realçam a condutividade iônica porque favorecem a razão entre a dissociação salina e a alta difusão iônica. Contudo, o etilenocarbonato se encontra no estado sólido à temperatura ambiente, cujo ponto de fusão corresponde a 36,2 °C. Estes dois carbonatos cíclicos estão entre os dois mais importantes solventes ou co-solventes utilizados como eletrólitos no desenvolvimento de baterias recarregáveis de íon-lítio. Contudo, outros solventes podem ser utilizados na confecção dos eletrólitos que constituem tais dispositivos. Misturas de propilenocarbonato e carbonatos lineares<sup>74</sup>, como dimetilcarbonato e etilmetilcarbonato (EMC), são também requeridos para aplicações práticas.

Os solventes cíclicos apresentam um grande alcance de eletroatividade. Todavia, sua viscosidade é alta e a eficiência cíclica do lítio usando lítio metálico como ânodo é bastante ruim na ausência de aditivos. A adição de éteres de baixo ponto de ebulição<sup>72</sup> como o tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano (DME), dietoxietano (DEE) ou carbonatos lineares<sup>71</sup> como dimetilcarbonato (DMC) ou dietilcarbonato (DEC) apresentando alto poder de solvatação na direção do íon lítio

e baixa viscosidade, aumentam significativamente a condutividade do eletrólito. Como consequência, a sobrevoltagem devido à resistência eletrolítica é minimizada e o comportamento cíclico da combinação dos solventes é realçada<sup>71-73</sup>. Soluções mistas de propilenocarbonato com etilenocarbonato e/ou dimetilcarbonato foram utilizadas como solventes de baterias recarregáveis de íon-lítio. Tanto o propilenocarbonato quanto o etilenocarbonato são solventes que apresentam alta constante dielétrica que promove uma dissociação do sal de lítio presente na solução eletrolítica de forma significativa. O dimetilcarbonato é um solvente que apresenta uma baixa viscosidade e graças a esta sua propriedade promove um aumento significativamente grande na condutividade da solução eletrolítica<sup>64,75</sup>.

O eletrorevestimento de lítio em um eletrodo de lítio metálico ou o lítio intercalado em um eletrodo carbonáceo implica em um estágio de dessolvatação do íon lítio. A interação do íon lítio com o átomo de oxigênio-doador de carbonatos ou éteres é do tipo ácido-base de Lewis. Como o raio do íon é muito pequeno em comparação com outros íons metálicos, é esperada uma forte interação com o solvente, tendo um grande número de doadores. O estudo da solvatação do íon lítio nos carbonatos PC, EC e DMC e misturas de carbonatos cíclicos e lineares foram realizados e mostrou que o volume molar do íon lítio infinitamente diluído não depende da natureza destes solventes ou de suas misturas e tal comportamento é atribuído ao fato de que o  $\text{Li}^+$  é fortemente coordenado pelos solventes tipo base de Lewis<sup>70</sup>. Quando o lítio é intercalado ao carbono, a questão da dessolvatação é crucial quando a coinserção do solvente é possível. A redução subsequente do solvente na camada de grafite leva, geralmente, à destruição do material carbonáceo (utilizando, por exemplo, PC como solvente)<sup>76</sup>. Por outro lado, a não intercalação de solvente ocorre quando EC é usado como solvente e boa reversibilidade do ânodo de carbono é obtida<sup>77</sup>. Contudo, o mecanismo de intercalação do lítio no carbono ainda é um processo não muito bem definido com clareza.

## CAPÍTULO 3

# A DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

### 3.1. Introdução

A dinâmica molecular é a ciência que estuda o comportamento de um sistema de partículas dependente do tempo. A evolução temporal do conjunto destas partículas em um determinado sistema, as quais interagem entre si, é seguido pela integração de sua equação de movimento com condições de contorno apropriadas para a geometria ou simetria deste sistema. As primeiras simulações de dinâmica molecular foram realizadas, em 1957, por Alder e Wainwright<sup>78</sup> usando um modelo de esferas rígidas com choques elásticos para representar as interações atômicas, enquanto que a primeira aplicação a sistemas materiais foi dada, em 1960, por Vineyard *et al*<sup>79</sup>.

O objetivo da dinâmica molecular é prever a energia associada a uma dada conformação de uma molécula, de modo que as diferenças de energia entre duas ou mais conformações é que tem significado físico. Esta técnica gera informações sobre as posições e as velocidades atômicas e para se descrever o comportamento microscópico de um sistema a partir das leis da mecânica clássica, a dinâmica molecular exige uma descrição da energia potencial que rege o sistema em estudo, de modo que a qualidade dos resultados depende da precisão da descrição deste potencial. Contudo, os elementos essenciais para a execução de uma simulação de dinâmica molecular são:

1. a energia potencial<sup>80</sup> para as partículas, de onde as forças que regem o sistema podem ser calculadas; e
2. as equações de movimento que determinam a dinâmica das partículas; neste caso as leis de Newton são aplicadas seguindo as leis da mecânica clássica.

A dinâmica molecular consiste em calcular as propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema de muitos corpos através do conhecimento destas

equações de movimento. Os algoritmos utilizados nos cálculos de uma simulação em dinâmica molecular consistem da solução numérica de tais equações, de forma a se obter as coordenadas e momentos conjugados em função do tempo do sistema em estudo, ou seja, a trajetória deste sistema. Uma vez obtida a trajetória do sistema, as propriedades de equilíbrio e as grandezas dinâmicas podem ser calculadas em um código para a dinâmica molecular.

A dinâmica molecular utiliza as equações de movimento clássicas de Hamilton

$$\dot{\mathbf{p}}_I = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.1)$$

e

$$\dot{\mathbf{R}}_I = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_I} \quad (3.2)$$

que levam às equações de movimento de Newton. Aqui,  $p_I$  e  $R_I$  são as coordenadas do momento e da posição do  $i$ -ésimo átomo no sistema. O Hamiltoniano clássico,  $\mathcal{H}$ , é definido como a soma da energia cinética e da energia potencial, como dado pela equação abaixo:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_i). \quad (3.3)$$

A força sobre um átomo pode ser calculada pela segunda lei de Newton como a derivada da energia potencial em relação à mudança na posição do átomo,

$$\mathbf{F}_I = m_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = -\nabla_I V(\mathbf{R}_I) = -\frac{dV}{d\mathbf{R}_I} \quad (3.4)$$

De forma equivalente, o movimento das partículas do sistema também pode ser descrito pela mecânica Lagrangiana de forma que a Lagrangiana é definida como diferença entre a energia cinética e a energia potencial,

$$\mathcal{L} = T - V, \quad (3.5)$$

levando ao conjunto de equações de movimento Newtonianas para cada partícula  $I$  com massa  $m_I$  e coordenada cartesiana  $R_I$ .

A integração numérica das equações de movimento, a poucos passos de tempo, resulta em uma trajetória pelo hiperespaço em todas as possíveis posições e momentos das partículas, o que é conhecido como espaço de fase. O movimento de partículas como os elétrons não pode ser descrito como na mecânica Newtoniana clássica, mas pelo contrário, deve ser descrito com mais precisão pelas equações de movimento mecânico-quânticas obtidas da equação de Schrödinger independente do tempo<sup>81</sup>:

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i. \quad (3.6)$$

Aqui, o Hamiltoniano opera sobre a função de onda multieletrônica fornecendo a energia  $E_i$ . Porém, para sistemas contendo um número considerável de partículas, esta equação não pode ser resolvida analiticamente sem que sejam introduzidas aproximações no Hamiltoniano. Nesta equação são encontradas, respectivamente, a energia cinética eletrônica, a energia cinética nuclear, a energia potencial de repulsão elétron-elétron, a energia potencial de atração elétron-núcleo e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo. O Hamiltoniano padrão para um sistema de  $n$  elétrons e  $N$  núcleos é dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (3.7)$$

O termo repulsivo  $e^2/|r_i - r_j|$  é um dos termos da Equação 3.7 que dificultam a resolução analítica do Hamiltoniano. Existem vários métodos capazes de contornar o problema acima de forma que se possa obter a estrutura eletrônica de átomos e moléculas com um determinado grau de confiabilidade. Um dos métodos mais estudados e aplicados a exemplos práticos, atualmente, é a Teoria do Funcional Densidade, desenvolvido em 1964 por Hohenberg, Kohn e Sham<sup>82,83</sup>.

A combinação da dinâmica molecular clássica com o cálculo da estrutura eletrônica, ou seja, as forças internucleares calculadas a partir do cálculo da estrutura eletrônica resulta em um método de dinâmica molecular que, hoje, é conhecido como dinâmica molecular *ab initio*<sup>84</sup>. Em 1985, Roberto Car e Michelle Parrinello<sup>85</sup> apresentaram um novo método de dinâmica molecular que é capaz de alcançar os seguintes resultados:

1° - calcula as propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e desordenados em nível de cálculo de estrutura eletrônica do estado-da-arte; e

2° - realiza simulações em dinâmica molecular *ab initio* de forma a utilizar a mecânica clássica para descrever o movimento iônico e a aproximação de Born-Oppenheimer<sup>81,84</sup> para separar as coordenadas nuclear e eletrônica.

Em contraste com o método de dinâmica molecular clássica, em que se tem a necessidade de encontrar um conjunto refinado de parâmetros (denominados campos de força) que descreve as interações quânticas, no método de dinâmica molecular de Car-Parrinello as interações são obtidas por primeiros princípios. A dinâmica molecular de Car-Parrinello tem-se tornado, atualmente, uma das maiores aproximações computacionais no estudo de sistemas cujas propriedades são determinadas pelos efeitos não triviais da superfície eletrônica no estado fundamental, as quais não são descritas por um potencial empírico. Na dinâmica molecular de Car-Parrinello a atualização dos graus de liberdade eletrônicos para cada configuração iônica não envolve minimização explícita do funcional energia de Kohn-Sham, do qual é baseado nas idéias do Recozimento Simulado<sup>f</sup> (*Simulated Annealing*)<sup>86</sup>.

A conexão do tratamento clássico dos núcleos com o tratamento *ab initio* dos elétrons é dada a partir da formulação de uma Lagrangiana estendida de forma que a estrutura eletrônica é calculada auto-consistentemente permitindo às funções de onda eletrônica seguirem o movimento dos íons adiabaticamente, uma vez que os elétrons são levados à superfície de Born-Oppenheimer, e realizam somente pequenas oscilações ao redor do estado fundamental. Isto é alcançado dando aos elétrons um parâmetro de massa fictícia associada à dinâmica dos graus de liberdade eletrônico. A massa fictícia é escolhida de tal forma que a função de onda se adapte às mudanças das posições nucleares e a transferência de energia entre os graus de liberdade eletrônico e nuclear seja evitada<sup>87</sup>.

Os cálculos de estrutura eletrônica são descritos na aproximação da densidade local<sup>82</sup> do funcional densidade<sup>83</sup> (LDA) de forma que as forças iônicas são determinadas diretamente a partir da estrutura eletrônica do sistema independentemente de algum parâmetro empírico e são, contudo, altamente precisos sob uma grande quantidade de situações.

A implementação computacional envolve a integração numérica das equações de movimento da dinâmica Newtoniana de segunda ordem usando

---

<sup>f</sup> Algoritmo estocástico baseado em resultados termodinâmicos. É um método numérico simples que representa o estado de um conjunto de átomos em equilíbrio a uma dada temperatura.

métodos de diferença finita, como na dinâmica molecular clássica. Durante este processo a adiabaticidade do sistema<sup>88-90</sup> pode ser controlada pela inclusão de termostatos<sup>91-95</sup> inseridos tanto no subsistema eletrônico quanto no subsistema iônico.

O sucesso dos resultados obtidos por trabalhos realizados<sup>96-101</sup> baseados no método de Car-Parrinello deve-se ao uso do esquema Kohn-Sham na obtenção da energia do estado fundamental e a expansão dos orbitais eletrônicos  $\psi_i(r)$  em ondas planas<sup>102-106</sup>. Contudo, este conjunto de base não é completamente eficiente para descrever a forte interação dos elétrons do caroço fazendo-se necessária a introdução do esquema dos pseudopotenciais<sup>107-110</sup> que descreve explicitamente os elétrons de valência, as interações entre os elétrons de valência e os núcleos iônicos.

### 3.2. A Lagrangiana Estendida e as Equações de Movimento

A característica essencial aplicada ao método de dinâmica molecular de Car-Parrinello leva em conta o fato de que a energia total do sistema de íons e elétrons interagentes seja uma função da variável clássica  $\{R_I\}$  para os íons e da variável quântica  $\{\psi_i\}$  para os elétrons. Ao invés de considerar o movimento dos núcleos e a solução das equações para os elétrons à  $R_I$  fixo como problemas separados, a aproximação de Car-Parrinello considera estes como um problema unificado<sup>85</sup>. A principal idéia acerca da introdução deste método é contornar a minimização explícita do funcional energia, que desfaz a aproximação adiabática, por uma dinâmica Newtoniana clássica fictícia que oscila ao redor do mínimo de energia. A dinâmica Newtoniana fictícia é dada por uma Lagrangiana estendida<sup>84,85,105,106</sup>, na qual, a força sobre os núcleos é obtida pela derivação da mesma em relação às posições nucleares. Isto sugere que um funcional derivado em relação aos orbitais, que são interpretados como campos clássicos, produziria a força sobre os orbitais dada adequadamente a Lagrangiana. Além disso, possíveis restrições no interior do conjunto de orbitais tem de ser impostas como, por exemplo, a ortonormalidade. Tal Lagrangiana acopla graus de liberdade adicionais aumentando a dimensionalidade do espaço de fase. Estes graus de liberdade são

tratados como partículas clássicas caracterizados por um termo de acoplamento para as posições e os momentos destas partículas, e são designados como “graus de liberdade fictícios”. Desta forma, a equação que caracteriza a Lagrangiana do método de Car-Parrinello para a dinâmica Newtoniana dos núcleos é estendida para campos clássicos que representam a função de onda  $\{\psi_i\}$ :

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS} \{\psi_i\}, \{R_I\} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} . \quad (3.8)$$

Esta equação apresenta dois termos de energia cinética, um termo de energia total e uma restrição de ortonormalidade imposta pelos multiplicadores de Lagrange,  $\Lambda_{ij}$ . O primeiro termo é a energia cinética eletrônica onde  $\mu$  é um parâmetro de massa fictício para os graus de liberdade eletrônico, cuja unidade é dada pela energia vezes quadrado do tempo, por razões de dimensionalidade. Este parâmetro tem um papel importante de controlar a adiabaticidade do sistema, durante uma simulação de dinâmica molecular, evitando a troca de energia entre os subsistemas iônico e eletrônico<sup>87</sup>, sendo conhecido também como parâmetro de adiabaticidade, ou parâmetro de inércia. O termo  $\langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$  denota a integral do produto escalar e as funções de onda  $\dot{\psi}_i$  são consideradas como campos clássicos. O segundo termo é a energia cinética nuclear onde  $M_I$  é a massa atômica real e  $R_I$  é a coordenada iônica.

O terceiro termo da Equação 3.8 denota o funcional energia de Kohn-Sham que é inserido na Lagrangiana para substituir a energia potencial na formulação convencional da Lagrangiana. Para que o funcional energia de Kohn-Sham tenha um significado físico, somente seu valor mínimo é o que tem importância, ou seja, o valor no estado fundamental do sistema de elétrons com os íons nas posições  $\{R_I\}$ . Daí, se tem a necessidade de encontrar as funções de onda que minimizem tal funcional, o que leva a soluções auto-consistentes para as equações de Kohn-Sham:

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = E_{KS} \psi_i(r) \quad (3.9)$$

com

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r), \quad (3.10)$$

de forma que  $\psi_i$  é a função de onda eletrônica,  $E_{KS}$  é o auto-valor de Kohn-Sham,  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$  é o termo de energia cinética eletrônica,  $V_{ion}$  é o potencial repulsivo núcleo-núcleo,  $V_H$  é o potencial de Hartree dos elétrons, dado por

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (3.11)$$

e  $V_{xc}$  é o potencial de correlação e troca dado pela derivada do funcional de correlação e troca

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \rho(r). \quad (3.12)$$

O problema da otimização do funcional energia de Kohn-Sham pode ser resolvido aplicando-se o conceito desenvolvido, em 1983, por Kirkpatrick conhecido como *Recozimento Simulado (Simulated Annealing)*<sup>86</sup>.

Com o uso da *aproximação da densidade local (LDA)*<sup>82,83</sup> a energia de correlação e troca,  $E_{xc}$ , de um sistema eletrônico pode ser descrita de forma mais simples e, ainda, ser utilizada em cálculos de energia de pseudopotencial total. No método de Car-Parrinello, a Lagrangiana é baseada nesta aproximação, o que torna possível que os elétrons executem uma dinâmica fictícia adiabática à medida que os núcleos executam seus movimentos.

Finalmente, o quarto termo da Equação 3.8 apresenta uma propriedade que faz com que o movimento eletrônico seja forçado para a hipersuperfície graças à restrição de ortogonalidade orbital  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , de forma que estas restrições na função de onda leva a “restrições de força” nas equações de movimento<sup>84,90</sup>. A matriz  $\Lambda_{ij}$  é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que garantem que as restrições de ortonormalidade,

$$\langle \psi_i(r) | \psi_j(r) \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.13)$$

sejam satisfeitas. Esta matriz é Hermitiana se a Lagrangiana tem valores reais<sup>111</sup>.

A Lagrangiana do método de Car-Parrinello tem a propriedade de simetria que é invariante sobre as transformações unitárias dos orbitais no espaço dos estados ocupados. Isto é, sobre a transformação

$$\tilde{\psi}_i(t) = \sum_j U_{ij} \psi_j(t) \quad (3.14)$$

a Lagrangiana é invariante quando  $\Lambda$  se transforma de acordo com

$$\tilde{\Lambda} = U\Lambda U^\dagger. \quad (3.15)$$

As equações de movimento do sistema dinâmico completo, isto é, a dinâmica eletrônica fictícia mais a dinâmica iônica real, são derivadas da Lagrangiana a partir das equações associativas de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial R_I} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{R}_I} \quad (3.16)$$

e

$$\frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \psi_i^*} = \frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \dot{\psi}_i^*}, \quad (3.17)$$

como em mecânica clássica, mas agora para as posições nucleares e orbitais. Pode-se notar que  $\psi^* = \langle \psi_i |$  e as restrições são holonômicas<sup>9</sup> e estacionárias, e são completamente equivalentes às restrições rígidas da mecânica clássica. Estas restrições não atuam sobre o sistema e não ocorre dissipação devido sua presença. Aplicando-se a Equação 3.8 em 3.16 e 3.17, chega-se às equações de movimento de Car-Parrinello, estabelecidas sob as formas

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial R_I} = F_I \quad (3.18)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (3.19)$$

onde na equação 3.19 o termo  $\sum \Lambda_{ij} \psi_j$  é uma “restrição de força”. A quantidade  $\delta E / \delta \psi_i^*(t)$  pode ser escrita equivalentemente, conforme as idéias trazidas pela *Teoria do Funcional Densidade*<sup>112</sup>, como

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(t)} = \hat{h}^{KS} \psi_i(t) \quad (3.20)$$

onde  $\hat{h}^{KS}$  é o Hamiltoniano de Kohn-Sham dado pela Equação 3.10

As equações de movimento de Car-Parrinello conservam energia

<sup>9</sup> As restrições holonômicas são expressas por

$$f(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n, t) = 0,$$

em que  $\{q_1, q_2, q_3, \dots, q_n\}$  são as coordenadas das  $n$  partículas do sistema. São usadas em simulações de dinâmica molecular para restringir o movimento dos átomos ligados no sistema.

$$E_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS} \{ \psi_i \}, \{ R_I \} \quad (3.21)$$

e a energia física do sistema é dada por

$$E_{fis} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS} \{ \psi_i \}, \{ R_I \} \quad (3.22)$$

onde equivale à energia conservada menos a energia cinética eletrônica.

### 3.3. A Integração das Equações de Movimento

Na tradicional aproximação dinâmico-molecular um sistema de partículas clássicas com coordenadas  $\{R_I\}$  interage através de um potencial  $V\{R_I\}$ . Se a configuração de energia mínima é requerida, o sistema é iniciado a alta temperatura que é gradualmente reduzida até as partículas alcançarem uma configuração  $\{R_I\}_0$  que minimiza  $V\{R_I\}$ <sup>86,113</sup>.

Na aproximação de Car-Parrinello, o funcional energia de Kohn-Sham  $E[\{c_i\}]$  é uma função de um conjunto de coeficientes do conjunto de base de ondas planas  $\{c_i\}$ . Cada coeficiente  $c_i$  pode ser considerado como a coordenada de uma partícula clássica. Para minimizar o funcional energia de Kohn-Sham, estas partículas adquirem uma energia cinética e o sistema é gradualmente esfriado até que o conjunto de coordenadas alcancem o valor  $\{c_i\}_0$  que minimiza o funcional<sup>86</sup>. Desta forma, o problema da resolução dos auto-estados de Kohn-Sham é reduzido a um problema de resolução para um conjunto de equações de movimento clássicas. Seguindo tal linha de raciocínio, Roberto Car e Michelle Parrinello formularam seu método na linguagem da dinâmica molecular de forma a tratar as funções de onda eletrônica como variáveis dinâmicas.

Embora o método de Car-Parrinello fosse considerado primeiramente como um esquema para realizar simulações dinâmicas *ab initio*, o tratamento dinâmico-molecular dos graus de liberdade eletrônico introduzidos no método pode ser usado para calcular diretamente os auto-estados auto-consistentes de Kohn-Sham de um sistema. Neste caso, o método opera realizando uma série de iterações que melhoram um conjunto de funções de onda tentativa até que elas se convergem eventualmente aos auto-estados de Kohn-Sham<sup>104</sup>. Contudo, para a

realização do cálculo de pseudopotencial para a energia total é necessário encontrar o estado eletrônico que minimize o funcional energia de Kohn-Sham<sup>113</sup>. Para realizar este processo indiretamente, procurando pelo Hamiltoniano auto-consistente de Kohn-Sham o sistema pode ser levado a instabilidades, de forma que estas instabilidades não seriam encontradas se o funcional energia de Kohn-Sham fosse minimizado diretamente porque este apresenta normalmente um mínimo de energia bem definido. Uma procura por este mínimo de energia não levaria a instabilidades na evolução da configuração eletrônica.

A minimização da energia, ou a otimização da geometria molecular, de um sistema é um processo iterativo que visa encontrar um conjunto de coordenadas que minimizam a energia potencial do sistema em estudo consistindo em percorrer a superfície de potencial na direção em que a energia decresce de maneira que o sistema seja levado a um mínimo de energia local próximo. A minimização da energia faz uso de uma pequena parte do espaço de configurações e com os ajustes nas posições atômicas, as distorções nas ligações químicas e nos ângulos entre as ligações, e os contatos de Van der Waals são relaxados. Alguns algoritmos que podem ser utilizados para se conseguir a minimização do funcional energia de Kohn-Sham são o *Steepest Descent*, o *Damp* e o *Conjugate Gradient*<sup>84,113</sup>.

Para que se realize a dinâmica molecular de Car-Parrinello, pode-se seguir o seguinte caminho:

- É importante que, para uma dada configuração inicial, o sistema seja levado tão próximo quanto possível ao seu estado fundamental;
- A integração numérica das equações de movimento se inicia dadas as condições iniciais para  $R_I(0)$  e  $\psi_i(r, 0)$  e as condições iniciais adequadas sobre as velocidades. Desta forma, a energia cinética eletrônica fictícia deve ser pequena o suficiente;
- Se a massa fictícia  $\mu$  é pequena o bastante e contanto que a energia cinética eletrônica fictícia seja muito pequena, tem-se que as trajetórias iônicas resultantes se aproximam do movimento iônico adiabático e, assim pode-se avaliar as medidas estatísticas adequadas como na dinâmica molecular microcanônica usual.

A dinâmica molecular *ab initio* é uma dinâmica molecular para um sistema aumentado (graus de liberdade eletrônico e iônico) com requerimento adicional de

que os elétrons devem seguir a evolução de seus estados fundamentais instantâneos levados pela dinâmica iônica e que sua energia cinética deve permanecer muito pequena<sup>90</sup>. Isto é o mesmo que dizer que os sistema deve permanecer em um estado meta-estável o que corresponde a uma temperatura muito baixa para o subsistema eletrônico em comparação à temperatura iônica, como será discutido na seção 3.4.

A mesma estratégia utilizada pelos cálculos de dinâmica molecular clássica para a solução das equações de movimento pode ser aplicada na dinâmica molecular de Car-Parrinello para as soluções das equações de movimento. Os algoritmos empregados por Car e Parrinello para a integração das equações de movimento 3.18 e 3.19, formam o *Verlet*<sup>111,114-116</sup>, em 1985, e em seguida o *Velocity Verlet*<sup>111,115,116</sup>, em 1994.

Na equação de movimento eletrônica, dada pela Equação 3.19, a força (Equação 3.20) é o gradiente do funcional energia de Kohn-Sham para o ponto no espaço de Hilbert<sup>h</sup> que corresponde à função de onda  $\psi_i$ . Os multiplicadores de Lagrange adicionam forças  $\Lambda_{ij}\psi_i$  para a força  $-\hat{h}^{KS}\psi_i(t)$ . Estas forças asseguram que as funções de onda eletrônica permaneçam ortonormais quando são propagadas ao longo de suas trajetórias dinâmico-moleculares<sup>117</sup>. As equações de movimento dinâmico-moleculares forçadas para os estados eletrônicos (Equação 3.19) asseguram que as funções de onda eletrônica permaneçam ortonormais a todo instante. Com isso, ocorre 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. Desta forma, ocorre a exigência, por parte das equações dinâmico-moleculares, de que os multiplicadores de Lagrange devem ser avaliados a separações no tempo infinitamente pequenas, ou seja, as variações dos multiplicadores de Lagrange em um passo é negligenciada e são aproximados a um valor constante durante este passo. Neste caso, as funções de onda não seriam exatamente ortonormais no final do passo e uma separação da ortonormalização do passo é necessária nos cálculos. Com isso, chega-se à equação de movimento

---

<sup>h</sup> É uma generalização do espaço em que não é preciso estar restrito a um número finito de dimensões. Seus elementos são chamados vetores e são tipicamente seqüências de números complexos ou funções. Na Mecânica Quântica um sistema físico é descrito pelo espaço de Hilbert complexo que contém os vetores de estado os quais trazem todas as informações do sistema.

$$\mu\ddot{\psi}_i(t) = -\left[\hat{h}^{KS} - \Lambda_i\right]\psi_i. \quad (3.23)$$

Se os orbitais de Kohn-Sham são mantidos ortogonais quando a aceleração for nula,  $\ddot{\psi}_i(t) = 0$ , a função  $\psi_i$  será um auto-estado exato do Hamiltoniano de Kohn-Sham,  $\hat{h}^{KS}$ ,

$$\hat{h}^{KS}\psi_i = \Lambda_i\psi_i. \quad (3.24)$$

Uma vez que as acelerações dos coeficientes foram calculadas, as equações de movimento para os coeficientes dos estados de base de ondas planas devem ser integrados. O algoritmo *Verlet*<sup>85,111,114-116</sup> foi o algoritmo originalmente empregado por Car e Parrinello para a integração das equações de movimento. Este algoritmo é obtido de uma equação diferencial de segunda ordem para a derivada segunda. Dado o valor do  $i$ -ésimo estado eletrônico para o próximo passo,  $\psi_i(\Delta t)$ ,

$$\psi_i(t + \Delta t) = 2\psi_i(t) - \psi_i(t - \Delta t) + \Delta t^2\ddot{\psi}_i(t) \quad (3.25)$$

onde  $\Delta t$ , é o tamanho do passo,  $\psi_i(t)$  é o valor do estado no tempo atual,  $\psi_i(t - \Delta t)$  é o valor do estado no passo anterior. A substituição de  $\ddot{\psi}_i$  da Equação 3.23 na Equação 3.25 fornece

$$\psi_i(t + \Delta t) = 2\psi_i(t) - \psi_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{\mu}\left[\hat{h}^{KS} - \Lambda_i\right]\psi_i(t). \quad (3.26)$$

A integração da equação de movimento eletrônica se dá de modo que as restrições de ortonormalidade (Equação 3.13) sejam obedecidas a todo tempo. A solução dos multiplicadores de Lagrange nas equações de movimento forçadas foi modelada na aproximação de Ryckaert e colaboradores<sup>118</sup> de onde o algoritmo *Verlet* é utilizado para prever a evolução não-forçada dos orbitais de acordo com

$$|\tilde{\psi}_i(t + \Delta t)\rangle = 2|\psi_i(t)\rangle - |\psi_i(t - \Delta t)\rangle + \frac{\Delta t^2}{\mu}\hat{h}^{KS}|\psi_i(t)\rangle. \quad (3.27)$$

Os orbitais tentativa são, então, corrigidos adicionando as restrições de força

$$|\psi_i(t + \Delta t)\rangle = |\tilde{\psi}_i(t + \Delta t)\rangle + \sum X_{ij}|\psi_j(t)\rangle \quad (3.28)$$

de onde  $X_{ij} = (\Delta t^2/\mu)\Lambda_{ij}$ . Os multiplicadores de Lagrange são calculados impondo a condição de ortonormalidade sobre os orbitais  $|\psi_i(t + \Delta t)\rangle$ . Substituindo a Equação

3.28 na Equação 3.13, chega-se a uma equação matricial satisfeita pela matriz  $X$ , como segue

$$XX^\dagger + XB + B^\dagger X^\dagger = I - A, \quad (3.29)$$

onde

$$A_{ij} = \langle \tilde{\psi}_i(t + \Delta t) | \tilde{\psi}_j(t + \Delta t) \rangle,$$

$$B_{ij} = \langle \psi_i(t) | \tilde{\psi}_j(t + \Delta t) \rangle,$$

$$A = I + O(\Delta t^2),$$

$$B = I + O(\Delta t).$$

A Equação 3.29 pode ser resolvida iterativamente utilizando-se a equação

$$X_{(n+1)} = \frac{1}{2} [I - A + X_{(n)}(I - B) + (I - B^\dagger)X_{(n)} - X_{(n)}^2] \quad (3.30)$$

começando da tentativa inicial

$$X_{(0)} = \frac{1}{2} I - A \quad (3.31)$$

A matriz  $X$  é, então, usada na Equação 3.28 para produzir orbitais corretos a  $t + \Delta t$ . Porém, as velocidades não são tratadas explicitamente e devem ser obtidas de forma indireta pela equação:

$$|\dot{\psi}_i(t)\rangle = \frac{|\psi_i(t + \Delta t)\rangle - |\psi_i(t - \Delta t)\rangle}{2\Delta t}. \quad (3.32)$$

As equações de movimento iônicas (Equação 3.18) podem ser integradas utilizando-se o mesmo procedimento. A aplicação do algoritmo *Verlet* no instante  $\Delta t$  posterior

$$R_I(t + \Delta t) = 2R_I(t) - R_I(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{R}_I(t) \quad (3.33)$$

substituindo-se a aceleração da Equação 3.18 na Equação 3.33, chega-se a

$$R_I(t + \Delta t) = 2R_I(t) - R_I(t - \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{M_I} \frac{\partial E_{KS}}{\partial R_I}. \quad (3.34)$$

Na Teoria do Funcional Densidade o termo  $\partial E_{KS}/\partial R_I = \nabla_I E_{KS}$  é precisamente a força de Hellmann-Feynman.

Em 1994, um outro algoritmo foi utilizado para a integração das equações de movimento de Car-Parrinello, para o problema da restrição, é o algoritmo *Velocity Verlet/RATTLE*<sup>119,120</sup>. Este algoritmo requer uma maior quantidade de operações e maior armazenamento de dados em relação ao algoritmo *Verlet*. Contudo, ele permite acoplar mais facilmente os termostatos de Nosé-Hoover via escala de velocidade, além de satisfazer a restrição de ortonormalidade (Equação 3.13) e a primeira derivada temporal. No algoritmo *Velocity Verlet* tanto os orbitais  $|\psi_i(t)\rangle$  quanto as velocidades orbitais  $|\dot{\psi}_i(t)\rangle$  são preditos simultaneamente da força de acordo com

$$|\tilde{\psi}_i(t + \Delta t)\rangle = |\psi_i(t)\rangle + \Delta t |\dot{\psi}_i(t)\rangle + \frac{\Delta t^2}{\mu} \hat{h}^{KS} |\psi_i(t)\rangle, \quad (3.35)$$

de modo que os orbitais são corrigidos como em 3.28, 3.29 e 3.30, com a exceção de que a matriz  $X_{ij} = (\Delta t^2/2\mu)\Lambda_{ij}$ . Uma vez que  $\Lambda_{ij}$  é conhecido neste procedimento, as velocidades são atualizadas de acordo com

$$|\dot{\psi}'_i(t + \Delta t)\rangle = |\dot{\psi}_i(t + \Delta t)\rangle + \frac{\Delta t^2}{2\mu} \hat{h}^{KS} |\psi_i(t + \Delta t)\rangle + \frac{\Delta t}{2\mu} \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j(t)\rangle, \quad (3.36)$$

onde  $\hat{h}^{KS} |\psi_i(t + \Delta t)\rangle$  é a força calculada a partir dos orbitais corrigidos  $|\psi_i(t + \Delta t)\rangle$ . A correção final para as velocidades envolve a adição na restrição de força a  $(t + \Delta t)$  com um conjunto de multiplicadores de Lagrange diferentes  $Y_{ij}$  que asseguram que a derivada em função do tempo da Equação 3.13 seja satisfeita

$$\langle \dot{\psi}_i(t) | \psi_i(t) \rangle + \langle \psi_i(t) | \dot{\psi}_i(t) \rangle = 0. \quad (3.37)$$

As velocidades orbitais são escritas como

$$|\dot{\psi}_i(t + \Delta t)\rangle = |\dot{\psi}'_i(t + \Delta t)\rangle + \sum_j Y_{ij} |\psi_j(t + \Delta t)\rangle. \quad (3.38)$$

A restrição de ortonormalidade dada pela Equação 3.37 é aplicada a velocidades que dão uma expressão de forma fechada para a matriz  $Y$

$$Y = -\frac{1}{2} C + C^\dagger \quad (3.39)$$

onde  $C_{ij} = \langle \psi_i(t + \Delta t) | \psi'_j(t + \Delta t) \rangle$ . E por fim, substituindo-se a Equação 3.39 na Equação 3.38, chegam-se as velocidades finais  $|\dot{\psi}_i(t + \Delta t)\rangle$ . A obtenção da matriz  $C$  gera um maior tempo computacional no algoritmo *Velocity Verlet* em relação ao algoritmo *Verlet*.

### 3.4. O Controle da Adiabaticidade

A maioria dos métodos desenvolvidos atualmente para cálculos de estrutura atômica para primeiros princípios requerem a validade da aproximação adiabática quântica. No entanto, é importante o entendimento desta aproximação para o comportamento eletrônico e iônico no sistema de interesse. Como consequência da grande diferença de massa entre os elétrons e os íons a escala temporal de seus movimentos pode ser usualmente bem separada, de forma que os elétrons (que são partículas rápidas) têm bastante tempo para se reajustarem e seguir o movimento dos núcleos (que são partículas lentas). Na descrição quântica dependente do tempo, as saídas das funções de onda eletrônica do estado fundamental instantâneo durante a evolução iônica estão sempre presentes, mas em muitos casos, permanecem muito pequenas.

Os desvios da aproximação adiabática quântica são esperados sempre que a diferença no espectro de excitação eletrônica é tal que as frequências das transições eletrônicas se tornam iguais ou menores que as frequências típicas do movimento iônico<sup>87,88,120</sup>. Para entender como controlar a adiabaticidade, é necessário considerar a dinâmica gerada pela equação de movimento eletrônica de Car-Parrinello (Equação 3.19) quando os íons são mantidos imóveis. Embora esta idéia seja inteiramente clássica, esta dinâmica reproduz o espectro dos estados eletrônicos. Em particular, é possível mostrar que para pequenos desvios no estado fundamental o espectro de frequência é dado por<sup>88</sup>

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

onde  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$  são os autovalores dos orbitais ocupados e desocupados, respectivamente<sup>84,88</sup>. A frequência eletrônica mais baixa possível é

$$\omega_e^{min} = \left( \frac{2E_{dif}}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (3.41)$$

Pela Equação 3.41 pode-se concluir que  $\omega_e^{min}$  aumenta com a raiz quadrada da diferença da energia eletrônica,  $E_{dif}$ , entre o mais baixo orbital desocupado (LUMO) e o mais alto orbital ocupado (HOMO), ou pelo decréscimo do valor de  $\mu$ <sup>89</sup>. Para garantir a separação adiabática dos subsistemas iônico e eletrônico, a diferença na frequência  $\omega_e^{min} - \omega_n^{max}$ , onde  $\omega_n^{max}$  é a mais alta frequência nuclear, deve ser grande o bastante. Contudo, o parâmetro que se tem em mãos para conseguir controlar a adiabaticidade acima é a massa fictícia,  $\mu$ , ou “parâmetro de adiabaticidade”. Uma outra forma para controlar a adiabaticidade do sistema é ajustar o tamanho do passo ao valor do parâmetro de adiabaticidade. O tamanho do passo, assim como o parâmetro de massa fictícia deve ser escolhido corretamente uma vez que um passo de tempo muito grande na dinâmica pode levar a um resultado não-físico, enquanto que um passo de tempo muito pequeno pode aumentar consideravelmente o custo computacional. Contudo, um caminho não tão seguro de manter o tamanho do passo e ainda aumentar o tamanho de  $\mu$  é escolher massas nucleares pesadas<sup>122</sup>.

A aproximação adiabática quântica permite separar os graus de liberdade eletrônico e iônico de tal forma que uma medida parcial das variáveis eletrônica e o limite clássico sobre os graus de liberdade iônico é equivalente a introduzir um sistema iônico clássico efetivo, onde um Hamiltoniano é a soma de um termo  $H_I^o(\{R_I\}, \{\dot{R}_I\})$ , formado pela energia cinética iônica e pela interação íon-íon ( $\{R_I\}$  é a posição iônica e  $\{\dot{R}_I\}$  é a velocidade iônica), e de um termo  $F\{R_I\}$ , a energia livre de um gás eletrônico não-homogêneo na presença de íons fixados nas posições  $\{R_I\}$ . A energia livre pode ser avaliada pela Teoria do Funcional Densidade e o estado fundamental eletrônico em termos da densidade  $\rho(r)$  é obtido pela minimização de  $F\{R_I\}$  considerado como funcional de  $\rho(r)$ .

Sabe-se que, desde sua introdução, a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello é uma aproximação para uma convergência completa da simulação de Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer<sup>87,88,120,121</sup> de forma que o sistema eletrônico se encontra exatamente em seu estado fundamental para todo movimento iônico; contudo, a dinâmica molecular de Car-Parrinello tem sido preferida, em

relação à dinâmica molecular de Born-Oppenheimer, porque é considerada mais eficiente computacionalmente<sup>87,122</sup>. Na dinâmica molecular de Car-Parrinello, graças aos orbitais serem tratados como graus de liberdade clássicos, da mesma forma que o sistema iônico o é, existe uma energia (que inclui a energia cinética associada ao movimento clássico fictício dos orbitais) que é perfeitamente conservada (Equação 3.21) contanto que o tamanho do passo que é utilizado seja pequeno o bastante para integrar adequadamente as equações de movimento. Por outro lado, embora a quantidade conservada em Born-Oppenheimer seja a energia total fisicamente significativa do sistema de elétrons e íons, sua conservação na prática é sempre imperfeita. Existe sempre um erro na energia total calculada em uma simulação de Born-Oppenheimer porque os orbitais eletrônicos nunca são perfeitamente convergidos ao estado fundamental<sup>87</sup>. Embora a magnitude deste erro possa ser sistematicamente reduzido, por mais convergida que seja a minimização do sistema eletrônico para cada passo do tempo, quaisquer dessas melhorias na precisão devem sempre ser balanceadas pelo envolvimento do custo computacional.

### 3.5. O Controle da Temperatura

Visto que as funções de onda eletrônica na estrutura do funcional densidade<sup>82,83</sup> são significativas somente se as funções de onda estão em seus estados fundamentais para cada configuração atômica instantânea, elas devem residir na superfície de Born-Oppenheimer. Isto implica que os dois subsistemas, eletrônico e iônico, não devem estar em equilíbrio térmico entre si; a temperatura relacionada às funções de onda eletrônica devem estar muito baixas comparadas à temperatura fisicamente relevante do subsistema iônico. De acordo com as equações de movimento de Car-Parrinello, os núcleos evoluem no tempo a certa temperatura física instantânea  $\propto \sum_I M_I \dot{R}_I^2$ , enquanto que a “temperatura fictícia”  $\propto \sum_i \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$  é associada aos graus de liberdade eletrônicos<sup>i</sup>. Isto significa dizer que o subsistema eletrônico está próximo a sua energia mínima instantânea,

<sup>i</sup> Estas temperaturas estão relacionadas à distribuição de Maxwell-Boltzmann, em que a temperatura específica determina a energia cinética do sistema através da relação

$$\frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N m_I v_I^2$$

nde  $N$  é o número de partículas,  $m_I$  é a massa da  $I$ -ésima partícula e  $v_I$  é a velocidade desta partícula no sistema.

$\min_{\{\psi_i\}} \langle \psi_0 | \mathcal{H}_e | \psi_0 \rangle$ , quando sua temperatura é baixa, isto é, próxima à superfície de Born-Oppenheimer (costuma-se utilizar a terminologia “elétrons frios” para designar a baixa temperatura do subsistema eletrônico). Assim, uma função de onda no estado fundamental otimizada para a configuração inicial do núcleo permaneceria próxima ao seu estado fundamental durante a evolução no tempo se é mantida a uma temperatura suficientemente baixa. Por outro lado, todavia, os núcleos são mantidos a uma temperatura muito alta, de forma que o objetivo é separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons tal que o rápido subsistema eletrônico permaneça frio ao longo do tempo, mas ainda siga o lento movimento iônico adiabaticamente ou instantaneamente. Isto pode ser alcançado em dinâmica clássica não-linear via desacoplamento dos dois subsistemas. Contudo, quando o equilíbrio térmico é alcançado, as funções de onda eletrônica tendem a se aquecer e deixar a superfície de Born-Oppenheimer, acompanhada pelo resfriamento do subsistema iônico. A condição essencial para a prática do método de Car-Parrinello é que esta transferência de calor seja suficientemente baixa para permitir simulações a longos períodos de tempo antes da dinâmica produzir resultados não-físicos.

Uma aproximação que controla a temperatura individual dos dois subsistemas e minimiza a perturbação do movimento iônico é obtido de uma extensão do esquema de dinâmica molecular à temperatura constante introduzida por Nosé<sup>91,92</sup>, em 1984, e reformulada por Hoover<sup>93</sup>, em 1985. No esquema original, uma variável adicional termostática é introduzida de forma que seja capaz de gerar um ensemble canônico a uma temperatura prefixada. Posteriormente, Nosé<sup>94</sup> generalizou esta idéia introduzindo várias variáveis que podem manter diferentes porções dos sistemas a diferentes temperaturas. O acoplamento separado de termostatos de Nosé-Hoover nas equações de movimento de Car-Parrinello, aos subsistemas eletrônico e iônico, permite um contrabalanceio entre o fluxo de energia dos íons para os elétrons de modo que os elétrons permaneçam frios, mantendo a adiabaticidade.

Para satisfazer a adiabaticidade, foi proposto um acoplamento de termostatos separados, em 1991<sup>122</sup>. Blöchl e Parrinello<sup>89</sup>, em 1992, acoplaram a dinâmica molecular de Car-Parrinello a dois termostatos, um para os elétrons e outro para os íons. Fois e colaboradores<sup>90</sup> aplicaram termostatos independentes em um

esquema de densidade de spin local para o spin-orbital up e spin-orbital down para controlar a adiabaticidade em sistemas com quebra e formação de ligação química.

No esquema usual de Nosé-Hoover<sup>91-93</sup>, as equações de movimento de Car-Parrinello (Equações 3.18 e 3.19) são modificadas de forma a inserir os termostatos

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = \hat{h}^{KS} |\psi_i(t)\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j(t)\rangle - \mu \dot{\eta} |\dot{\psi}_i(t)\rangle \quad (3.42)$$

e

$$M_I \ddot{R}_I = F_I - M_I \dot{\xi} \dot{R}_I \quad (3.43)$$

onde  $F_I = -\partial E / \partial R_I$ . O último termo de cada equação é um termo de fricção que acopla as funções de onda e a dinâmica iônica aos termostatos de Nosé. As variáveis do termostato  $\eta$  e  $\xi$  evoluem de acordo com

$$Q_e \ddot{\eta} = 2 \left[ \mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_e \right] \quad (3.44)$$

e

$$Q_R \ddot{\xi} = \left[ \sum_i M_I \dot{R}_I^2 - gkT \right], \quad (3.45)$$

onde  $Q_e$  e  $Q_R$  são as massas dos termostatos para os termostatos eletrônico e iônico, respectivamente,  $E_e$  é a energia cinética eletrônica desejada,  $T$  é a temperatura física da simulação,  $g$  é o número de graus de liberdade iônico e  $k$  é a constante de Boltzmann. A energia cinética fictícia das funções de onda eletrônica flutua sobre um valor médio  $E_e$  e a energia cinética média dos íons é  $gkT$ . As equações de movimento 3.40 e 3.41 conservam energia, em que

$$E_{cons} = \mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS} \{ \psi_i \}, \{ R_I \} + \frac{1}{2} Q_e \dot{\eta}^2 + \frac{1}{2} Q_R \dot{\xi}^2 + 2E_e \eta + gT \xi. \quad (3.46)$$

O uso do termostato de Nosé-Hoover permite, em princípio, manter os elétrons frios em relação aos íons de modo que eles permaneçam adiabaticamente sobre a superfície de Born-Oppenheimer. Visto que as simulações de Car-Parrinello são realizadas distantes do equilíbrio, em relação às temperaturas eletrônicas e iônicas,

controlar a temperatura com um termostato simples pode ser difícil de forma que não há como controlar as flutuações térmicas das próprias variáveis do termostato e, portanto, mantê-los sob aquecimento. No entanto, quando se introduz um conjunto de termostatos<sup>123</sup>, se eliminam as flutuações descontroladas nos graus de liberdade dos termostatos que pode resultar na separação adiabática incompleta e produz globalmente um melhor controle na temperatura.

O método da cadeia de Nosé-Hoover é implementado introduzindo um conjunto de variáveis de termostato  $\{\eta_1, \dots, \eta_M\}$  para os elétrons e um conjunto  $\{\xi_q, \dots, \xi_p\}$  para os íons. As equações de movimento de cadeia de Nosé-Hoover para os elétrons são dadas por:

$$\mu \langle \ddot{\psi}_i(t) \rangle = -\hat{h}^{KS} \langle \psi_i(t) \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \langle \psi_j(t) \rangle - \mu \dot{\eta}_1 \langle \dot{\psi}_i(t) \rangle \quad (3.47)$$

$$Q_e^{(1)} \ddot{\eta}_1 = 2 \left[ \mu \sum_I \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_e \right] - Q_e^{(1)} \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 \quad (3.48)$$

$$Q_e^{(\lambda)} \ddot{\eta}_\lambda = \left[ Q_e^{(\lambda-1)} \dot{\eta}_{\lambda-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(\lambda)} \dot{\eta}_\lambda \dot{\eta}_{\lambda+1} \quad (3.49)$$

com  $\lambda = 2, 3, \dots, M-1$ , e

$$Q_e^{(M)} \ddot{\eta}_M = \left[ Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_{M-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] \quad (3.50)$$

onde  $\beta_e$  fixa a temperatura da cadeia de termostatos para os elétrons. Em princípio,  $\beta_e$  seria escolhido tal que  $1/\beta_e = 2E_e/N_e$  onde  $N_e$  é o número de graus de liberdade dinâmicos necessários para parametrizar os orbitais eletrônicos menos o número de condições de restrição. No entanto,  $N_e$  é usualmente tão grande quanto fazer  $1/\beta_e$  e  $Q_e^{(\lambda)}$  impraticavelmente pequeno para o uso de simulações reais. Uma vez que as quantidades fisicamente relevantes são muito insensitivas para a escolha de  $1/\beta_e$ , se escolheria um valor menor do que  $2E_e$  mas um valor que é praticamente grande, por exemplo,  $2E_e/N'_e$ , onde  $N'_e$  é o número de graus de liberdade físicos do elétron. Esta escolha arbitrária não tem efeito de medida sobre a dinâmica interna da cadeia de termostatos para os elétrons. Similarmente para os íons, é dado que:

$$M_I \ddot{R}_I = F_I - M_I \dot{\xi} \dot{R}_I \quad (3.51)$$

$$Q_R^{(1)} \ddot{\xi}_1 = \left[ \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - gkT \right] - Q_R^{(1)} \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \quad (3.52)$$

$$Q_R^{(\nu)} \ddot{\xi}_\nu = \left[ Q_R^{(\nu-1)} \dot{\xi}_{\nu-1}^2 - kT \right] - Q_R^{(\nu)} \dot{\xi}_\nu \dot{\xi}_{\nu+1} \quad (3.53)$$

onde  $\nu = 2, 3, \dots, P-1$ , e

$$Q_R^{(P)} \ddot{\xi}_P = \left[ Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1}^2 - kT \right]. \quad (3.54)$$

Pode-se observar que as Equações 3.47 e 3.51 apresentam energia conservada

$$E_{cons} = \mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS} \{ \psi_i \}, \{ R_I \} + \sum_{\lambda=1}^M \frac{1}{2} Q_e^{(\lambda)} \dot{\eta}_\lambda^2 + \\ + \sum_{\nu=1}^P \frac{1}{2} Q_R^{(\nu)} \dot{\xi}_\nu^2 + 2E_e \eta_1 + gkT \xi_1 + \sum_{\lambda=2}^M \frac{\eta_\lambda}{\beta_e} + \sum_{\nu=2}^P kT \xi_\nu. \quad (3.55)$$

Observa-se, ainda, que nas Equações 3.47 e 3.51 existem sempre um termostato que não é termostatado. Se as cadeias são longas o bastante, então a presença de seu elemento não termostatado teria um efeito negligenciável sobre a cadeia. Contudo, foi proposto que para o final da cadeia ser vinculado o acoplamento de um  $M$ -ésimo e um  $P$ -ésimo termostato para o  $(M-1)$ -ésimo e  $(P-1)$ -ésimo termostato, de modo que as flutuações na temperatura de todos os termostatos possam ser controladas. Esta modificação é alcançada fazendo-se uma modificação nas equações para os dois últimos elementos da cadeia de forma a se obter

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

e

$$Q_e^{(M-1)} \ddot{\eta}_{M-1} = \left[ Q_e^{(M-2)} \dot{\eta}_{M-2}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] + \left[ Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M^2 \dot{\eta}_{M-1}^2 \quad (3.56)$$

para os elétrons, e

$$Q_R^{(P)} \ddot{\xi}_P = \left[ Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1}^2 - kT \right] - Q_R^{(P)} \dot{\xi}_P \dot{\xi}_{P-1}$$

e

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

para os íons. O uso da cadeias vinculadas adiciona um  $kT\xi_{p-1} + (1/\beta_e)\eta_{M-1}$  para a energia conservada.

### 3.6. As Forças na Dinâmica Molecular

O cálculo das forças que agem sobre os núcleos são de grande importância para a dinâmica molecular de forma que elas são determinadas diretamente da estrutura eletrônica do sistema independentemente de algum parâmetro empírico e são, contudo, altamente precisas sob uma grande quantidade de situações. A avaliação numérica direta da derivada de

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_I \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.58)$$

se encontra em termos de aproximação de diferença-finita da energia eletrônica total e a força do íon  $I$ ,  $F_I$ , é o negativo da derivada da energia do sistema em relação à posição do íon  $R_I$ . As derivadas são calculadas usando as funções de onda no estado fundamental que correspondem às configurações iônicas instantâneas  $\{R_I\}$ .

No esquema desenvolvido por Car e Parrinello as forças interatômicas não são pré-determinadas antes da dinâmica molecular, mas são calculadas na aproximação de Born-Oppenheimer a partir de cálculos precisos da estrutura eletrônica durante a simulação. Quando um íon se move em relação à posição de um outro íon, as funções de onda devem mudar para os auto-estados auto-consistentes de Kohn-Sham correspondentes à nova posição do íon se o valor do funcional energia de Kohn-Sham é mantido fisicamente significativo. As mudanças nas funções de onda eletrônica contribuem para as forças nos íons, como pode ser visto claramente na expansão da derivada total dada pela Equação 3.56.

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \psi_i} \frac{d\psi_i}{d\mathbf{R}_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \psi_i^*} \frac{d\psi_i^*}{d\mathbf{R}_I} \quad (3.59)$$

A Equação 3.59 pode ser comparada com a equação de movimento iônica, (Equação 3.19). Pode ser visto que a força na Equação 3.19 é somente a derivada parcial do funcional energia de Kohn-Sham em relação à posição do íon. Na equação de movimento iônica, a força sobre o íon não é uma força física, e sim a

força que o íon experimentaria para uma configuração eletrônica particular. Contudo, é facilmente mostrado que quando cada função de onda eletrônica é um auto-estado do Hamiltoniano, os dois últimos somatórios apresentados na equação 3.59 se tornam iguais a zero. Uma vez que  $\partial E / \partial \psi_i^*$  é apenas  $H\psi_i$ , estes dois termos podem ser reescritos como

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial R_l} \middle| H \psi_i \right\rangle + \sum_i \left\langle \psi_i H \middle| \frac{\partial \psi_i}{\partial R_l} \right\rangle. \quad (3.60)$$

Contudo, se cada  $\psi_i$  é um auto-estado do Hamiltoniano,  $H\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$ , então a equação 3.60 é igual a

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial R_l} \middle| H \psi_i \right\rangle + \sum_i \left\langle \psi_i H \middle| \frac{\partial \psi_i}{\partial R_l} \right\rangle = \sum_i \varepsilon_i \frac{\partial}{\partial R_l} \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 0, \quad (3.61)$$

uma vez que  $\langle \psi_i | \psi_i \rangle$  é uma constante por normalização.

Isto mostra que quando cada  $\psi_i$  é um auto estado do Hamiltoniano a derivada parcial da energia de Kohn-Sham em relação à posição de um íon fornece a força física real sobre o íon. Este resultado é usualmente referido como *Teorema de Hellmann-Feynman*<sup>81,84,124</sup>.

### 3.7. O Conjunto de Base de Ondas Planas

A aproximação mais comum para se resolver o problema das equações de Kohn-Sham resultantes de sistemas estendidos, como sólidos cristalinos ou líquidos é a expansão dos auto-estados de Kohn-Sham em um conjunto de funções de base. A equação de Schrödinger então se transforma em uma equação algébrica para a expansão de coeficientes que podem ser resolvidos por vários métodos numéricos bem estabelecidos. As ondas planas são um conjunto de funções de base particularmente bem adequadas para sistemas como os citados acima. Estas são as autofunções exatas do gás de elétrons homogêneo e, contudo, são a escolha natural para uma expansão de base das funções de onda eletrônicas para metais simples onde os caroços iônicos são pouco perturbados. Uma característica das ondas planas é que elas são ortonormais. 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.

Existem inúmeras vantagens de tais conjuntos de base. Eles apresentam uma formulação matemática particularmente simples e são independentes das posições iônicas, o que previne termos indesejáveis de Pulay<sup>84,125</sup> que aparecem nos cálculos das forças iônicas graças à descrição uniforme da simulação da cela, enquanto que o teorema de Hellmann-Feynman pode ser aplicado diretamente no cálculo das forças atômicas. As ondas planas permitem facilmente o uso das transformadas de Fourier para transferir quantidades do espaço real para o espaço de Fourier e vice-versa e possibilitam o teste da precisão dos resultados pela definição da mais alta energia cinética das ondas planas no conjunto de base graças a uma energia de corte. Assim, o único caminho para melhorar a qualidade das bases é aumentar a energia de corte,  $E_{cut}$ . As ondas planas são deslocalizadas no espaço: isto faz com que elas não sejam influenciadas por nenhum outro átomo em particular e não “protegem” os mesmos, ou seja, a região do espaço é tratada igualmente de modo que não ocorre a necessidade de se fazer uma correção nos cálculos devido a um erro na sobreposição do conjunto de base (BSSE – *Basis Set Superposition Error*).

O método de Car-Parrinello foi aplicado originalmente usando conjuntos de base de ondas planas empregando-se condições de contorno periódicas em conjunção com os pseudopotenciais<sup>85</sup>. A periodicidade do sistema produz um potencial periódico impondo a periodicidade sobre a densidade. Assim, as ondas planas atuam na expansão da parte periódica dos orbitais. Desta forma, os orbitais,  $\{\psi_i(r)\}$ , se tornam funções de Bloch,  $\{\psi_{ik}(r)\}$ <sup>84,105,113</sup>. O teorema de Bloch afirma, ainda, que as funções de onda eletrônica para cada ponto  $k$  pode ser expandido em termos de um conjunto de base de ondas planas discretas de forma que, em princípio, um conjunto de base de ondas planas infinito é requerido para expandir as funções de onda eletrônica. Contudo, cada função de onda eletrônica pode ser expandida como a soma de ondas planas,

$$\psi_{ik}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+g)\cdot\mathbf{r}} \sum_g c_g^{i(k+g)} e^{ig\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.62)$$

onde  $c_g^{ik}$  é um conjunto de coeficientes de expansão,  $\Omega$  é o volume da cela periódica,  $g = 2\pi h^{-1}\hat{g}$  é um vetor da rede recíproca,  $h$  é a matriz da cela cujas colunas são os vetores da cela e  $\hat{g}$  é um vetor de integração.

Os estados eletrônicos são permitidos somente a um conjunto de pontos  $k$  determinados pelas condições de contorno que se aplicam ao sistema. A densidade de pontos  $k$  permitidos é proporcional ao volume da cela periódica. O número infinito de elétrons neste sistema são contabilizados por um número infinito de pontos  $k$ , e somente um número finito de estados eletrônicos são ocupados a cada ponto  $k$ . Com o teorema de Bloch, ao invés de se calcular um número infinito de funções de onda eletrônica, calcula-se um número finito de funções de onda eletrônica para um número infinito de pontos  $k$ .

Uma das dificuldades associadas ao uso do conjunto de ondas planas é que o número de estados de base muda descontinuamente com a energia de corte. Em geral, estas descontinuidades ocorrerão a diferentes cortes para diferentes pontos  $k$  no conjunto de pontos  $k$ . Pode-se observar, também, que quando se mantém a energia de corte fixa, qualquer variação no tamanho ou no formato da cela unitária causará uma descontinuidade no conjunto de base de ondas planas. Este problema pode ser reduzido usando conjuntos densos de pontos  $k$ , de modo que o peso ligado a algum estado de base de onda plana particular seja reduzido. Porém, o problema não é completamente resolvido.

Quando as ondas planas são usadas como um conjunto de base para as funções de onda eletrônica, as equações de Kohn-Sham assumem uma forma particularmente simples<sup>126,127</sup>. A substituição da Equação 3.62 na equação de Kohn-Sham (Equação 3.9) e, em seguida, integrando sobre  $r$ , chega-se à equação secular

$$\sum_{G'} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G') \right] c_{i,k+G} = E_i c_{i,k+G}. \quad (3.63)$$

Nesta forma, a energia cinética é diagonal e as variações dos potenciais são descritas em termos de suas Transformadas de Fourier. Nos cálculos práticos, a expansão de Fourier das funções de onda é truncada mantendo somente os vetores de onda plana ( $k + G$ ) com energia cinética menor que um valor de corte  $E_{PW}$ , com

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq E_{PW}. \quad (3.64)$$

Se um contínuo do estado de base de onda plana foi requerido para expandir cada função de onda eletrônica, o conjunto de base seria infinitamente grande não importando o quão pequena seria a energia de corte. A introdução de uma energia de corte para o conjunto de base discreto de ondas planas produz um conjunto de base finito. O truncamento do conjunto de base de ondas planas para uma energia de corte finita levará a um erro no cálculo da energia total. Contudo, é possível reduzir a magnitude do erro aumentando o valor da energia de corte. Em princípio, a energia de corte será aumentada até a energia total calculada ter sido convergida.

A solução da Equação 3.63 prossegue pela diagonalização de um Hamiltoniano cujos elementos da matrix  $H_{k+G,k+G'}$  são dados pelos termos apresentados no colchete desta equação. O tamanho da matrix é determinado pela escolha da energia de corte  $((\hbar^2/2m)|k+g|^2)$  e será intratavelmente grande para sistemas que contenham tanto elétrons de valência quanto elétrons de caroço. Este é um problema sério, mas que pode ser superado pelo uso da aproximação dos pseudopotenciais.

O tratamento da estrutura eletrônica provoca um aumento considerável no custo computacional de forma que o número de ondas planas depende do tamanho do sistema e da energia de corte requerida para uma descrição suficientemente precisa da estrutura eletrônica. Esta energia de corte é uma propriedade dos pseudopotenciais e podem, algumas, vezes afetar a viabilidade de uma simulação em dinâmica molecular.

### **3.8. Os Pseudopotenciais**

Embora as funções de onda eletrônica possam ser expandidas usando um conjunto discreto de ondas planas, um conjunto de base de ondas planas é usualmente muito pouco adequado para descrever a expansão das funções de onda eletrônicas devido ao grande número de ondas planas necessárias para expandir os orbitais do caroço e seguir a rápida oscilação das funções de onda dos elétrons de valência na região do caroço. Para tal, seria necessário um conjunto de base de ondas planas extremamente grande para realizar um cálculo de todos os elétrons

contidos em um átomo e um vasto tempo computacional para calcular as funções de onda eletrônicas nestas condições. A aproximação do pseudopotencial<sup>128,129</sup> 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 e com a introdução destes, podem ser alcançados dois objetivos:

- 1 – os elétrons do caroço são removidos dos cálculos;
- 2 – as funções de onda de valência reais são substituídas por pseudo-funções de onda.

Com a remoção dos elétrons do caroço, o forte potencial iônico é substituído por um pseudopotencial fraco que atua sobre as pseudo-funções de onda. As funções de onda de valência oscilam rapidamente na região ocupada pelos elétrons do caroço devido ao forte potencial nesta região. Estas oscilações mantêm a ortogonalidade entre as funções de onda do caroço e as funções de onda de valência, que é requerida pelo princípio da exclusão. O pseudopotencial é construído de modo que suas propriedades de espalhamento ou mudanças de fase para as pseudo-funções de onda sejam idênticas às propriedades de espalhamento dos íons e dos elétrons do caroço para as funções de onda de valência, mas de tal modo que as pseudo-funções de onda não apresentam nós radiais na região do caroço.

A contribuição dos elétrons do caroço para a ligação química é negligenciável, mas sua contribuição, contudo, é com a energia total do sistema. Assim, a remoção dos elétrons do caroço dos cálculos significa que a diferença da energia total entre as configurações iônicas podem ser tomadas entre números muito menores de modo que a demanda no cálculo da energia total seja muito menor em relação ao cálculo de todos os elétrons. Por outro lado, a pseudo-função de onda não contém nós na região interna do caroço e compete diretamente com a função de onda de todos os elétrons fora do caroço. Esta pseudo-função de onda pode ser expandida usando um número muito pequeno de estados de base de ondas planas.

No esquema do pseudopotencial, a pseudo-função de onda compete com a função de onda de todos os elétrons além de um raio de corte que define a região do caroço. Nesta região, a pseudo-função de onda não tem nós e está relacionada à função de onda de todos os elétrons pela condição de norma-conservada que assegura que ambas as funções de onda carregam a mesma carga. A Figura 3.1

mostra as curvas produzidas pelos potenciais externos de Coulomb e dos pseudopotenciais e das funções de onda de todos os elétrons e pseudo-funções de onda. Várias melhorias foram propostas<sup>130-136</sup> com a finalidade de reduzir a energia de corte; contudo, a energia de corte necessária para descrever os orbitais de valência localizados dos elementos da primeira linha ou os metais de transição é ainda muito grande para permitir simulações de dinâmica molecular de sistemas estendidos.

A aproximação do pseudopotencial surgiu em 1959 com Phillips e Kleinman<sup>107</sup>, a qual foi inspirada no método das ondas planas ortogonalizadas (OPW)<sup>102</sup>. Os pseudopotenciais de Phillips-Kleinman são construídos de forma que uma função de onda de valência suave  $\tilde{\varphi}_v$ , que não é ortogonalizada para os estados do caroço combina a função de onda do caroço,  $\varphi_c$ , com a função de onda de valência real,  $\varphi_v$ , da seguinte forma:

$$|\tilde{\varphi}_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\varphi_c\rangle, \quad (3.65)$$

onde  $\alpha_{cv} = \langle \varphi_c | \tilde{\varphi}_v \rangle \neq 0$ . Esta pseudo-função de onda satisfaz a equação de Schrödinger modificada:

$$\left[ \hat{H} + \sum_c \epsilon_v - \epsilon_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right] |\tilde{\varphi}_v\rangle = \epsilon_v |\tilde{\varphi}_v\rangle, \quad (3.66)$$

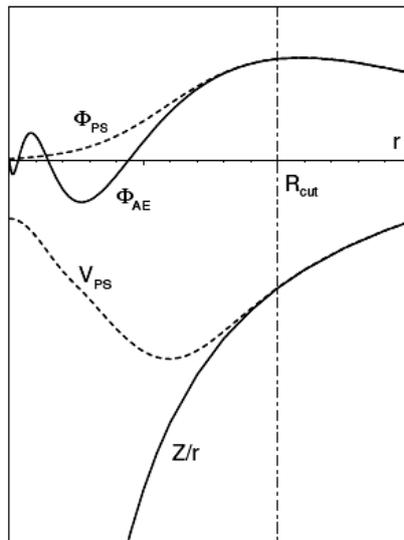


Figura 3.1 – Ilustração esquemática de uma função de onda de todos os elétrons (linha sólida) e a correspondente pseudo-função de onda (linha pontilhada) e o respectivo potencial externo de Coulomb e pseudopotencial.

onde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ ,  $\hat{V} = (Z_c/r)\hat{I}$  é o potencial nuclear e  $\hat{I}$  é o operador identidade. Por este caminho pode-se construir um pseudo-Hamiltoniano

$$\hat{H}_{PS} = \hat{H} + \sum_c \varepsilon_v - \varepsilon_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|, \quad (3.67)$$

com os mesmos autovalores do Hamiltoniano original mas com uma função de onda suave e sem nós. Surge, daí, o pseudopotencial associado a este Hamiltoniano que apresenta a seguinte equação

$$\hat{V}_{PS} = \frac{Z_c}{r}\hat{I} + \sum_c \varepsilon_v - \varepsilon_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|. \quad (3.68)$$

O pseudopotencial atua diferentemente sobre a função de onda de diferentes momentos angulares. A forma mais geral de um pseudopotencial deste tipo é

$$\hat{V}_{PS}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_{PS}^l(r) |lm\rangle\langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} v_{PS}^l(r) \hat{P}_l. \quad (3.69)$$

onde  $\langle r|lm\rangle = Y_{lm}(\theta, \phi)$  são harmônicos esféricos,  $v_{PS}^l(r)$  é o pseudopotencial correspondente à componente angular  $l$  e  $\hat{P}_l$  é um operador de projeção para o  $l$ -ésimo subespaço do momento angular. Quando  $\hat{V}_{PS}$  atua sobre a função de onda eletrônica, o operador de projeção  $\hat{P}_l$  seleciona as diferentes componentes angulares da função de onda, que são então multiplicadas pelo pseudopotencial correspondente  $v_{PS}^l(r)$ . As contribuições de todas as componentes angulares são adicionadas para formar o pseudopotencial total que contribui para os elementos da matriz do Hamiltoniano que entram na equação de Schrödinger. Esses tipos de pseudopotenciais são chamados de *não-locais*<sup>130,131</sup> porque atuam diferentemente sobre as várias componentes angulares da função de onda como consequência da troca com o caroço. Desta forma,  $v_{PS}^l(r)$  é um operador local na coordenada radial, contanto que todas as componentes angulares do pseudopotencial sejam as mesmas.

Pseudopotenciais empíricos foram bastante populares no passado<sup>137,138</sup> onde eram construídos em um ambiente específico e não poderiam ser utilizados em um ambiente quimicamente diferente. Os pseudopotenciais de Phillips e Kleinman<sup>107</sup> foram a primeira aproximação não-empírica, mas no entanto, apresentava um problema grave; na região fora do caroço as pseudo-funções de onda eram as

mesmas das funções de onda de todos os elétrons, porém eram proporcionais somente através de um fator de normalização, o que conduzia a desvios nas propriedades das ligações. Este problema é uma consequência do tipo de construção do pseudopotencial onde as pseudo-funções de onda são ortogonalizadas nos estados do caroço.

Em 1979, foi proposto o procedimento de pseudopotenciais de norma-conservada<sup>108</sup> não locais apropriados para cálculos atômicos de todos os elétrons de primeiros princípios. Uma propriedade de grande importância para estes pseudopotenciais é a transferabilidade<sup>84,139</sup>, ou seja, pseudopotenciais construídos para algum ambiente específico pode ser usado para as mesmas espécies atômicas, mas em um ambiente quimicamente diferente. O pseudopotencial é obtido invertendo-se a equação radial de Schrödinger para as pseudo-funções de onda. A equação radial de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v(r) \right] rR(\varepsilon, r) = \varepsilon rR(\varepsilon, r) \quad (3.70)$$

é uma equação diferencial linear de segunda ordem.

Muitas propriedades físicas e químicas dos cristais dependem de uma aproximação muito boa somente na distribuição dos elétrons de valência, uma vez que os elétrons do caroço não participam da ligação química. Os elétrons do caroço são fortemente localizados ao redor dos núcleos e suas funções de onda sobrepõem muito pouco as funções de onda dos elétrons do caroço dos seus átomos vizinhos. Contudo, a distribuição dos elétrons do caroço não se altera quando os átomos se encontram localizados em um ambiente químico diferente. Desta forma, assumiram-se os elétrons do caroço serem “congelados” e manterem a distribuição destes elétrons do átomo isolado no ambiente cristalino.

A primeira vantagem da aproximação do caroço-congelado é que menos elétrons são tratados e menos auto-estados das equações de Kohn-Sham são calculados. A segunda vantagem é que a escala da energia total é reduzida quando os elétrons do caroço são removidos do cálculo que é realizado para o cálculo da diferença de energia entre as configurações numericamente estáveis. Uma outra vantagem dos pseudopotenciais é que os efeitos relativísticos podem ser incorporados facilmente no potencial embora tratando os elétrons de valência não-relativisticamente.

Na versão original do método de Car-Parrinello, os pseudopotenciais de norma-conservada<sup>108,135</sup> foram usados em sua forma completamente separável<sup>140</sup> e, em 1993, Laasonen *et. al.*<sup>141</sup> implementaram os pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt<sup>109</sup> na estrutura deste método. Desta forma, a energia total, descrita pelas funções de onda é dada por

$$E_{KS} = \sum_i \langle \psi_i | -\nabla^2 + V_{NL} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc} \rho + \int V_{loc}^{ion}(r)\rho(r)dr + U\{R_I\} \quad (3.71)$$

onde  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica que é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \left[ |\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{nm,l} Q_{nm}^l(\mathbf{r}) \langle \psi_i | \beta_n^l \rangle \langle \beta_n^l | \psi_i \rangle \right] \quad (3.72)$$

$E_{xc}$ , é a energia de correlação e troca,  $U\{R_I\}$  é a energia de interação íon-íon e as funções  $Q_{nm}^l(\mathbf{r}) = Q_{nm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$  são rigorosamente localizadas nas regiões do caroço. Na equação 3.71,  $V_{loc}^{ion}$  é a parte local do pseudopotencial representada por

$$V_{loc}^{ion} = \sum_I V_{loc}^{ion} |r - R_I| \quad (3.73)$$

e  $V_{NL}$  é a parte completamente não local, representada por

$$V_{NL} = \sum_{nm} D_{nm}^{(0)} |\beta_n^l \rangle \langle \beta_n^l| \quad (3.74)$$

em que as funções  $\beta_n^l$  e  $D_{nm}^{(0)}$  caracterizam o pseudopotencial e o diferem para diferentes espécies atômicas. Para recuperar a carga eletrônica, a densidade eletrônica é aumentada nas regiões do caroço permitindo que esta seja separada em uma parte suave, estendida através da cela unitária, e uma parte dura, localizada nas regiões do caroço. Para isto, a Equação 3.72 é separada em uma contribuição *suave* deslocalizada dada pelo módulo quadrado das funções de onda e uma contribuição *dura* localizada nos caroços. As quantidades  $V_{loc}^{ion}$ ,  $\beta_n^l$ ,  $D_{nm}^{(0)}$  e  $Q_{nm}$  determinam completamente o pseudopotencial *ultrasoft* de Vanderbilt.

Vanderbilt propôs o relaxamento da condição de norma-conservada dos pseudopotenciais<sup>109</sup> de forma que as pseudo-funções de onda se tornem suaves na região do caroço de forma a reduzir drasticamente a energia de corte requerida para descrevê-los. Esta característica é alcançada, tecnicamente, com a introdução de

uma condição de ortonormalidade generalizada que modifica a aproximação convencional significativamente.

$$\langle \psi_i | S\{R_I\} | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.75)$$

onde  $S$  é um operador Hermitiano de sobreposição que depende parametricamente das posições iônicas através de  $|\beta_n^I\rangle$ :

$$S = 1 + \sum_{nm,I} q_{nm} |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I|, \quad (3.76)$$

com

$$q_{nm} = \int Q_{nm}(r) dr. \quad (3.77)$$

A condição de ortonormalidade (Equação 3.75) é consistente com a conservação da carga  $\int \rho(r) dr = N$ , onde  $N$  corresponde ao número de elétrons. O operador  $S$  depende das posições iônicas através das funções  $|\beta_n^I\rangle$  e tais funções são, também, dependentes das posições iônicas através de

$$\beta_n^I(r) = \beta_n(r - R_I). \quad (3.78)$$

Nesta equação,  $\beta_n$  é uma autofunção do momento angular nas variáveis angulares vezes uma função radial que desaparece na região fora do caroço.

Quando os orbitais,  $\psi_i$ , se encontram no estado fundamental minimizam a energia total (Equação 3.71) sob a condição da Equação 3.75,

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \Lambda_i S \psi_i(r), \quad (3.79)$$

onde  $\Lambda_i$  são os multiplicadores de Lagrange. A parte aumentada da densidade de carga depende das funções de onda,

$$\frac{\delta \rho(r')}{\delta \psi_i^*(r)} = \psi_i(r') \delta(r' - r) + \sum_{nm,I} Q_{nm}^I(r') \beta_n^I(r) \langle \beta_n^I | \psi_i \rangle, \quad (3.80)$$

de forma que os termos adicionais aparecem nas equações de Kohn-Sham a partir dos termos dependentes da densidade na energia total (Equação 3.71).

Uma vez que a aproximação do pseudopotencial reduz o número de ondas planas requeridos para um determinado sistema em estudo, os pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt permitem estender as simulações em

dinâmica molecular a sistemas contendo elementos da primeira linha e metais de transição, o que não é conseguido utilizando-se os pseudopotenciais de norma-conservada. As equações de movimento de Car-Parrinello, na aproximação dos pseudopotenciais de Vanderbilt, são dadas pelas equações:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial R_I} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left\langle \psi_i \left| \frac{\partial S}{\partial R_I} \right| \psi_j \right\rangle = F_I \quad (3.81)$$

e

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} S \psi_j. \quad (3.82)$$

Foram obtidas agora expressões explícitas para os dois termos da Equação 3.81, aos quais correspondem às contribuições da mudança no Hamiltoniano e da mudança nas restrições de ortonormalidade. A última contribuição aparece devido à dependência do operador  $S$  pelo parâmetro  $R_I$  e esta não aparece no caso dos pseudopotenciais de norma-conservada, em que as restrições de ortonormalidade não dependem das posições iônicas. O primeiro termo da equação 3.81 deve ser obtido uma vez que a densidade eletrônica depende das posições iônicas através de  $Q_{nm}^I$  e  $\beta_n^I$ .

As integrações das equações de movimento eletrônica pelo algoritmo *Verlet*

$$\psi_i(t + \Delta t) = 2\psi_i(\Delta t) - \psi_i(-\Delta t) - \frac{\Delta t^2}{\mu} \left[ \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*} - \sum_j \Lambda_{ij}(t + \Delta t) S(t) \psi_j(t) \right], \quad (3.83)$$

onde  $S(t)$  significa que o operador  $S$  é avaliado para as posições iônicas. Similarmente, para as equações de movimento iônicas

$$R_I(t + \Delta t) = 2R_I(\Delta t) - R_I(-\Delta t) - \frac{\Delta t^2}{M_I} \left[ \frac{\partial E_{KS}}{\partial R_I} - \sum_j \Lambda_{ij}(t + \Delta t) \left\langle \psi_i \left| \frac{\partial S}{\partial R_I} \right| \psi_j \right\rangle \right]. \quad (3.84)$$

A condição de ortonormalidade deve ser imposta a cada passo

$$\left\langle \psi_i(t + \Delta t) \left| S(t + \Delta t) \right| \psi_j(t + \Delta t) \right\rangle = \delta_{ij}, \quad (3.85)$$

o que leva a uma equação matricial para os multiplicadores de Lagrange,  $\lambda = \Delta t^2 \Lambda^*(t + \Delta t) / \mu$ :

$$\mathbf{A} + \lambda \mathbf{B} + \mathbf{B}^\dagger \lambda^\dagger + \lambda \mathbf{C} \lambda^\dagger = \mathbf{1}, \quad (3.86)$$

onde

$$\begin{aligned}
A_{ij} &= \langle \tilde{\psi}_i | S(t + \Delta t) | \tilde{\psi}_j \rangle, \\
B_{ij} &= \langle S(t) \psi_i(t) | S(t + \Delta t) | \tilde{\psi}_j \rangle, \\
C_{ij} &= \langle S(t) \psi_i(t) | S(t + \Delta t) | S(t) \psi_j(t) \rangle,
\end{aligned}$$

com

$$\tilde{\psi}_i = 2\psi_i(t) - \psi_i(t - \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{\mu} \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*}. \quad (3.87)$$

A solução da Equação 3.86 é um tanto problemática graças à Equação 3.84 não ser uma expressão fechada para  $R_I(t + \Delta t)$ . O problema é que  $\Lambda_{ij}(t + \Delta t)$  aparece nesta equação e depende de  $S(t + \Delta t)$  através das Equações 3.86 e 3.87 e, assim, de  $R_I(t + \Delta t)$ . Conseqüentemente, em princípio, é necessário resolver iterativamente  $R_I(t + \Delta t)$ , o que pode ser feito estimando-se o novo  $\Lambda_{ij}(t + \Delta t)$  utilizando-se dois valores anteriores,

$$\Lambda_{ij}^{(0)}(t + \Delta t) = 2\Lambda_{ij}(t) - \Lambda_{ij}(t - \Delta t) \quad (3.88)$$

para encontrar o novo  $R_I^{(0)}(t + \Delta t)$ , que é corrigido para  $O(\Delta t^4)$ . Então, a Equação 3.86 é resolvida para fornecer um novo conjunto de  $\Lambda_{ij}^{(1)}(t + \Delta t)$ , repetindo todo o processo até que o sistema alcance a convergência.

O último passo envolve a determinação das velocidades através das relações

$$|\dot{\psi}_i(t)\rangle = \frac{1}{2\Delta t} [|\psi_i(t + \Delta t)\rangle - |\psi_i(t - \Delta t)\rangle] \quad (3.89)$$

e

$$|\dot{R}_I(t)\rangle = \frac{1}{2\Delta t} [|\mathbf{R}_I(t + \Delta t)\rangle - |\mathbf{R}_I(t - \Delta t)\rangle] \quad (3.90)$$

## CAPÍTULO 4

### PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

#### 4.1. A Molécula do Dimetilcarbonato

##### 4.1.1. A estrutura conformacional do dimetilcarbonato

Sabendo-se que a molécula do dimetilcarbonato pode assumir três conformações energeticamente distintas, os confômeros *trans-trans* ( $C_{2v}$ ), *cis-trans* ( $C_s$ ) e *cis-cis*, na primeira parte deste trabalho foi realizado um estudo para a verificação destas estruturas.

Inicialmente, as estruturas citadas acima foram construídas com o auxílio dos programas *HyperChem Release 7.5*<sup>142</sup> e *GaussView*<sup>143</sup>. Em seguida, foi utilizado o pacote de programas *Gaussian 2003*<sup>143</sup> em que foram utilizados o conjunto de base 6-31G\* e o funcional de correlação e troca B3LYP<sup>144,145</sup>. Os resultados foram avaliados com o auxílio do programa *GaussView*.

Os momentos de dipolo elétrico foram calculados. As cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático foram avaliadas utilizando-se o método *ChelpG*. As superfícies dos orbitais de fronteira, também, foram avaliadas para se conhecer os tipos de ligações que acontecem em cada uma das estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato.

##### 4.1.2. O parâmetro de massa fictícia e o tamanho do passo

A massa fictícia,  $\mu$ , é um parâmetro que deve ser escolhido corretamente para o sucesso de uma simulação em dinâmica molecular, no sentido se conseguir o controle adiabático. No entanto, algumas tentativas devem ser feitas para tal escolha. O tamanho do passo de tempo,  $\Delta t$ , também deve ser corretamente escolhido a fim de obter um menor custo computacional, além de controlar a adiabaticidade.

Assim, foram realizadas simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello da molécula do dimetilcarbonato em quatro sistemas, de modo que foram escolhidos quatro valores de  $\mu$ , mantendo-se  $\Delta t$  fixo em 0,12 fs. Os valores escolhidos para este parâmetro foram iguais a 300, 500, 800 e 1500 u.a., todos com uma massa de corte de 2,5 Ry para a aceleração da massa efetiva de Fourier. A molécula do dimetilcarbonato foi colocada em uma caixa cúbica de 10 Å de dimensões. As funções de onda foram expandidas através de um conjunto de base de ondas planas em que a energia cinética de corte foi igual a 40 Ry. Foi utilizado o funcional de Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)<sup>144,145</sup> para a descrição dos efeitos de correlação e troca eletrônico. Os pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt<sup>109</sup>, do tipo *blyp-van ak*, foram utilizados para todas as espécies atômicas, a fim de se descrever as interações núcleo-elétron de valência.

Sistemas idênticos foram montados, agora, variando-se o tamanho do passo de tempo,  $\Delta t$ , em 0,12, 0,10, 0,07 e 0,06 fs, mantendo-se um dos valores de  $\mu$  fixado em 800 u.a. para a avaliação da separação adiabática.

A minimização dos sistemas foi realizada com o auxílio dos algoritmos *Steepest Descent* e *Damp* nos subsistemas eletrônico e iônico e, em seguida, as equações de movimento eletrônica e iônica foram integradas com o algoritmo *Verlet*, todos implementados no pacote de programas Quantum-ESPRESSO<sup>146</sup>.

#### 4.1.3. Os termostatos de Nosé-Hoover

Com a finalidade de se verificar a influência que os termostatos de Nosé-Hoover tem sobre as simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello, foram utilizados os quatro primeiros sistemas avaliados anteriormente em que foram mantidas as mesmas condições – variação do valor de  $\mu$  em 300, 500, 800 e 1500 u.a. com  $\Delta t$  fixo e igual a 0,12 fs – porém, com a inserção de termostatos no subsistema iônico. A temperatura de trabalho nestes sistemas foi igual a 27 °C. Os mesmos parâmetros e algoritmos foram utilizados nas simulações destes novos sistemas.

Todos os resultados para as propriedades estruturais dos sistemas avaliados nesta seção foram obtidos com o auxílio dos programas *Visual Molecular Dynamics 1.8.6*<sup>147</sup> (VMD) e *SciLab 5.0.2*<sup>148</sup>, e tabelados, enquanto que os gráficos foram confeccionados com o auxílio do programa *Origin 6.0 Professional*<sup>149</sup>.

## 4.2. A Interação do Íon Lítio com o Dimetilcarbonato

### 4.2.1. A interação do íon lítio com uma molécula do dimetilcarbonato

O intuito de se avaliar o modo pelo qual se dá a interação do íon lítio com apenas uma molécula do dimetilcarbonato é verificar como ocorre esta interação e como ocorrem as distorções na molécula deste solvente na presença do íon. Para esta avaliação foram construídos quatro sistemas  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  com o auxílio do programa *HyperChem Release 7.5* em que o íon lítio se encontrou em posições variadas ao redor da molécula do dimetilcarbonato; a saber:

1. *trans-trans*-DMC com  $\text{Li}^+$  sobre o átomo de oxigênio carbonílico;
2. *cis-trans*-DMC com  $\text{Li}^+$  sobre o átomo de oxigênio carbonílico;
3. *trans-trans*-DMC com  $\text{Li}^+$  lateralmente ao dimetilcarbonato; e
4. *trans-trans*-DMC com  $\text{Li}^+$  entre os átomos de oxigênio  $\text{OC} - \text{O} - \text{CH}_3$ .

Estes quatro sistemas foram avaliados com o auxílio do pacote de programas *Gaussian 2003*, utilizando-se o conjunto de base 6-31G\* e o funcional de correlação e troca B3LYP. Das estruturas resultantes foram calculados os orbitais de fronteira a fim de se avaliar os tipos de ligações químicas ocorridas entre os átomos do dimetilcarbonato, além de verificar os deslocamentos das nuvens eletrônicas graças à presença do íon lítio. Os orbitais de fronteira para a molécula isolada do dimetilcarbonato também foram avaliados para se fazer a comparação com os sistemas  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ . Além disto, foram realizados cálculos de frequência para as estruturas resultantes para se conhecer a viabilidade de cada uma destas estruturas em sistemas reais utilizando-se os níveis de teoria B3LYP/6-31G\* E MP2/6-31G\*.

As cargas atômicas também foram obtidas através do método *ChelpG*, tanto para a molécula isolada quanto para as estruturas obtidas para o complexo  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ . Estes valores foram tabelados para uma melhor visualização dos mesmos. Os orbitais de fronteira e as cargas atômicas são úteis para se compreender o motivo dos deslocamentos ocorridos na molécula do dimetilcarbonato com a aproximação do íon lítio.

Uma simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello foi realizada de forma que se dispôs uma molécula do dimetilcarbonato e um íon lítio em uma caixa cúbica de 10 Å de dimensões. O valor da massa fictícia utilizado para este sistema foi igual a 300 *u.a.* com uma massa de corte para a aceleração da massa efetiva de Fourier igual a 2,5 *Ry*. O conjunto de base de ondas planas foi utilizado para a

expansão das funções de onda em que o valor de energia de corte para as ondas planas foi igual a 40 Ry. Os pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt, do tipo *blyp-van ak*, foram aplicados para a descrição das interações núcleo-elétron e o funcional de correlação e troca BLYP foi empregado. Os termostatos de Nosé-Hoover foram inseridos no subsistema iônico para manter a temperatura da cela de simulação à 27 °C.

A minimização das energias do sistema foi realizada com o auxílio dos algoritmos *Steepest Descent*, *Damp* e *Conjugate Gradient* e as equações de movimento foram integradas com o algoritmo *Verlet*.

Os resultados obtidos foram avaliados com o auxílio do programa *Visual Molecular Dynamics (VMD)* e tabelados e os gráficos foram construídos com o auxílio do programa *Origin 6.0 Professional*.

#### 4.2.2. A primeira camada de solvatação

Para o estudo da estrutura da primeira camada de solvatação do íon lítio em dimetilcarbonato foi construído um sistema contendo quatro moléculas do solvente e um íon lítio com o auxílio do programa *HyperChem Release 7.5*. O sistema foi otimizado com o auxílio do pacote de programas *Gaussian 2003*, utilizando-se o conjunto de base 6-31G\* e o funcional de correlação e troca B3LYP. As energias de ligação foram determinadas para os complexos  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ ,  $[\text{Li}(\text{DMC})_2]^+$ ,  $[\text{Li}(\text{DMC})_3]^+$ ,  $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$  e  $[\text{Li}(\text{DMC})_5]^+$ , utilizando-se o mesmo nível de teoria e foram utilizados os métodos BSSE e EPVE para as correções destas energias.

Paralelamente, foi construído um novo sistema, como o citado a pouco, em que quatro moléculas do dimetilcarbonato e o íon lítio foram acomodados em uma caixa cúbica de 30 Å de dimensões com auxílio do pacote de programas Quantum-ESPRESSO. O valor utilizado para a massa fictícia neste sistema foi igual a 300 *u.a.* com uma massa de corte de 2,5 Ry. Foi utilizado um conjunto de base de ondas planas com uma energia cinética de corte para as ondas planas igual a 40 Ry. O funcional de correlação e troca de Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) foi novamente utilizado. Os mesmos pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt foram utilizados para a descrição das interações núcleo-elétron.

A minimização da energia do sistema foi realizada com os algoritmos *Steepest Descent*, *Damp* e *Conjugate Gradient* enquanto que a integração das

equações de movimento foi realizada com o algoritmo *Verlet*. As propriedades estruturais foram avaliadas com o auxílio dos programas *Visual Molecular Dynamics (VMD)* e *SciLab 5.0.2* e os gráficos foram construídos com o auxílio do programa *Origin 6.0 Professional*.

## CAPÍTULO 5

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. A Estrutura Conformacional do Dimetilcarbonato

A molécula do dimetilcarbonato exibe estruturas conformacionais que diferem umas das outras apenas pela rotação interna do grupo metila ao redor da ligação C – O<sup>150</sup>, de forma que a barreira para esta rotação é muito menor em relação a outras moléculas, como por exemplo, as moléculas dos ésteres, devido à grande deslocalização eletrônica<sup>151</sup>. As possíveis estruturas conformacionais para a molécula do dimetilcarbonato<sup>152</sup> podem ser denominadas como confômeros *cis-cis*, com simetria  $C_{2v}$ , *cis-trans*, com simetria  $C_s$  e *trans-trans*, também com simetria  $C_{2v}$ , e se encontram representados na Figura 5.1.

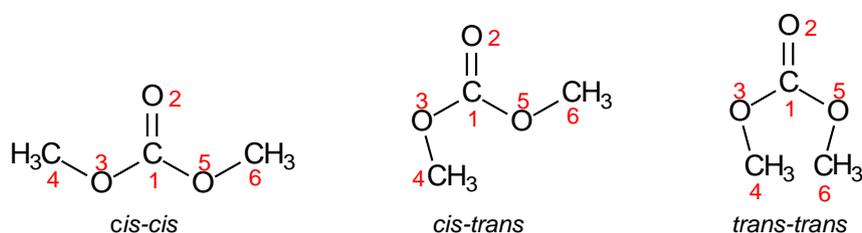


Figura 5.1 – As estruturas conformacionais para a molécula do dimetilcarbonato onde o confômero *cis-cis* representa a estrutura mais estável, o confômero *cis-trans*, de estabilidade intermediária, e o confômero *trans-trans*, o de menor estabilidade.

#### 5.1.1. Cálculos *Ab Initio*

Os cálculos em nível de teoria *ab initio* realizados neste trabalho, para o estudo da conformação da molécula do dimetilcarbonato, mostraram que o confômero *cis-cis* é cerca de  $2,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$  mais estável em relação ao confômero *cis-trans* e que, por sua vez, o confômero *cis-trans* é cerca de  $17,04 \text{ kcal.mol}^{-1}$  mais estável em relação ao confômero *trans-trans*. No entanto, já foi demonstrado que o *cis-cis*-dimetilcarbonato apresenta uma estrutura conformacional mais estável que a do *cis-trans*-dimetilcarbonato<sup>153</sup>. O confômero *trans-trans* será comentado apenas

nesta primeira parte do trabalho uma vez que o impedimento estérico proporcionado pelos grupamentos metila é bastante elevado tornando-se energeticamente improvável a sua existência.

A Tabela 5.1 apresenta as propriedades estruturais para estes confôrmeros. A alta simetria, tanto do *cis-cis* quanto do *trans-trans*-dimetilcarbonato, mostram que tanto as ligações OC – O e O – CH<sub>3</sub> como os ângulos formados por O = C – O e OC – O – CH<sub>3</sub> são iguais. No entanto, para o confôrmero *cis-trans*-dimetilcarbonato os comprimentos de ligação entre C<sub>1</sub> – O<sub>3</sub> e C<sub>1</sub> – O<sub>5</sub> apresentam uma diferença de quase 1,0 % e os ângulos O<sub>2</sub> = C<sub>1</sub> – O<sub>3</sub> e O<sub>2</sub> = C<sub>1</sub> – O<sub>5</sub>, diferem cerca de 2,5 %, enquanto que os ângulos C<sub>1</sub> – O<sub>3</sub> – C<sub>4</sub> e C<sub>1</sub> – O<sub>3</sub> – C<sub>5</sub> diferem cerca de 4,6 %.

Tabela 5.1 – Propriedades estruturais para os confôrmeros da molécula do dimetilcarbonato obtidas em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G\*.

Propriedades Estruturais		Conformação		
		<i>cis-cis</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-trans</i>
Comprimento de Ligação (Å)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub>	1,2242	1,2182	1,2138
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	1,3611	1,3601	1,3762
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	1,3610	1,3729	1,3762
	O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	1,4527	1,4554	1,4483
	O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	1,4528	1,4553	1,4483
Ângulo de Ligação (°)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	126,4477	122,4354	118,2666
	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	126,4506	125,6369	118,2666
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	113,9622	119,4075	128,9701
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	113,9856	113,8875	128,9701

Tabela 5.2 – Propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato retiradas da referência 154.

Propriedades Estruturais		Teoria		
		Amber	Ab initio	Experimental
Comprimento de Ligação (Å)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub>	1,234	1,190	1,203
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	1374	1,313	1,443
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>			
	O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	1,426	1,417	1,423
	O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>			
Ângulo de Ligação (°)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	122,8	125,4	-
	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>			
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	113,8	116,4	114,5
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>			

Comparando os resultados das propriedades estruturais do *cis-cis*-dimetilcarbonato com os resultados da Tabela 5.2<sup>154</sup>, pode ser visto que há apenas uma pequena diferença entre os mesmos. Em relação aos valores experimentais, fornecidos pela Tabela 5.2, as diferenças encontradas para os comprimentos das ligações O = C, OC – O e O – CH<sub>3</sub> são 1,8, 5,7 e 2,1 %, respectivamente; a diferença no ângulo de ligação C – O – CH<sub>3</sub> é de 0,5 %.

Outro resultado importante obtido pelos cálculos *ab initio* neste trabalho são os valores dos momentos de dipolo elétrico; para o *cis-cis*-dimetilcarbonato, o valor encontrado corresponde a 0,30 *Db* e para o *cis-trans*-dimetilcarbonato, 3,38 *Db*. Os valores para esta propriedade, encontrados por Soetens *et. al.*<sup>153</sup>, correspondem a 0,28 e 4,11 *Db*, respectivamente. O *cis-trans*-dimetilcarbonato é, contudo, mais polar que *cis-cis*-dimetilcarbonato. Esta propriedade será muito importante mais tarde para que se possam compreender alguns acontecimentos ocorridos na primeira camada de solvatação do íon lítio neste solvente.

As cargas atômicas para cada uma das estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato estão representadas na Tabela 5.3. Pode ser visto que os átomos de oxigênio O<sub>3</sub> e O<sub>5</sub> sofrem uma alteração em suas respectivas cargas atômicas no confôrmero *cis-trans*-dimetilcarbonato graças à assimetria desta estrutura, o que não ocorre nas estruturas simétricas. O mesmo ocorre para os átomos de carbono C<sub>4</sub> e C<sub>6</sub>. O átomo de carbono do grupo carbonila C<sub>1</sub> é o mais deficiente eletronicamente no confôrmero *cis-cis*-dimetilcarbonato e o átomo de oxigênio deste grupo é o mais carregado eletronicamente no confôrmero *cis-trans*-dimetilcarbonato.

Tabela 5.3 – Cargas atômicas calculadas pelo método ChelpG para as estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato.

Átomo	Estrutura Conformacional		
	<i>cis-cis</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-trans</i>
O <sub>2</sub>	-0,536	-0,543	-0,513
C <sub>1</sub>	+0,886	+0,826	+0,813
O <sub>3</sub>	-0,424	-0,395	-0,355
C <sub>4</sub>	+0,184	+0,208	+0,053
H <sub>7</sub>	+0,043	+0,047	-0,066
H <sub>8</sub>	+0,012	-0,015	+0,109
H <sub>9</sub>	+0,012	-0,015	+0,109
O <sub>5</sub>	-0,425	-0,316	-0,355
C <sub>6</sub>	+0,185	-0,017	+0,053
H <sub>10</sub>	+0,042	+0,069	-0,066
H <sub>11</sub>	+0,011	+0,075	+0,109
H <sub>12</sub>	+0,011	+0,075	+0,109

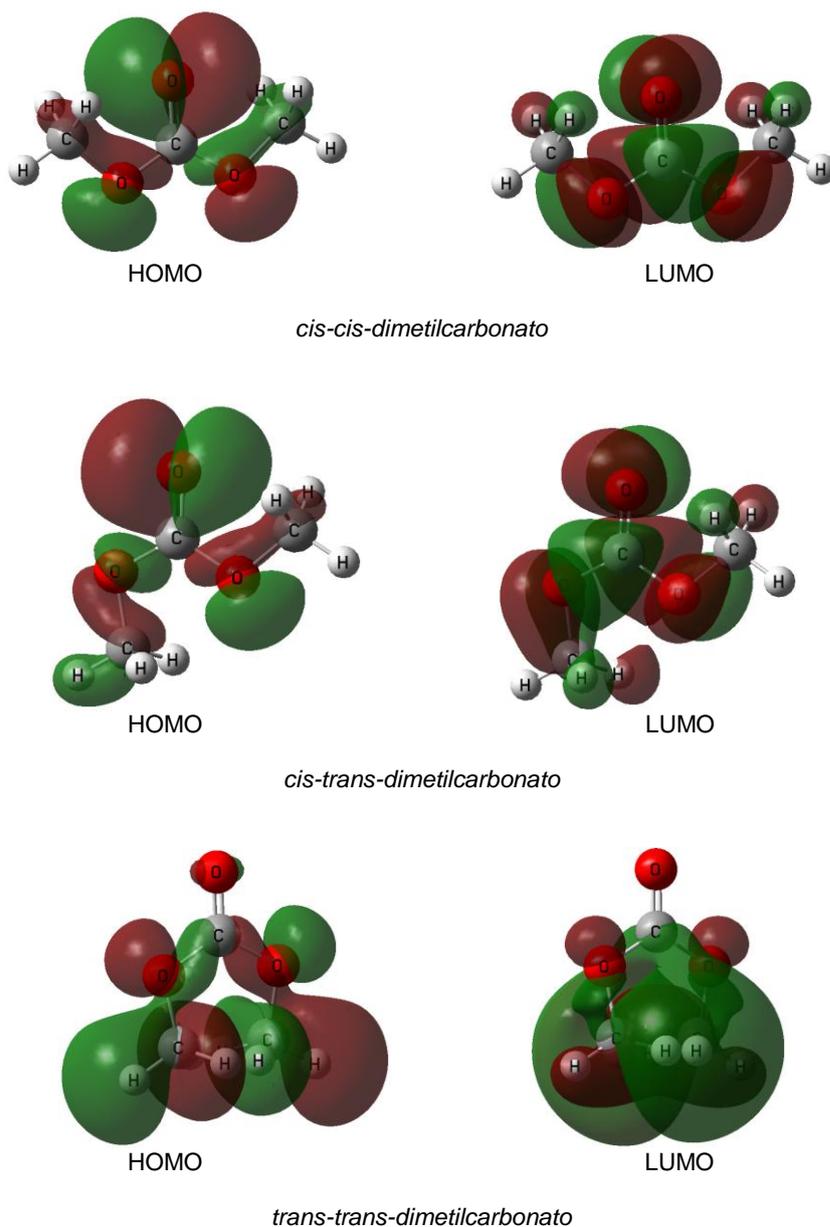


Figura 5.2 – Orbitais de fronteira para as estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato obtidos em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G\*.

Os orbitais de fronteira Homo e Lumo são representados pela Figura 5.2. Estes orbitais mostram os tipos de ligação ocorridas entre os átomos nas estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato, além de explicar as alterações observadas nas cargas atômicas da Tabela 5.3. Nos confôrmeros *cis-cis* e *cis-trans*-dimetilcarbonato são encontrados dois lóbulos grandes sobre o átomo de oxigênio carbonílico, os quais são responsáveis pela formação de uma ligação  $\pi$  na carbonila. Existem, também, dois lóbulos deslocados, um em cada átomo de oxigênio O<sub>3</sub> e O<sub>5</sub>, que são responsáveis por gerar uma ressonância com o grupo carbonila no

carbonato. No átomo O<sub>2</sub>, no *trans-trans*-dimetilcarbonato, os lóbulos dos orbitais  $\pi$  são bastante pequenos, comparados às outras estruturas conformacionais. Daí a carga atômica sobre este átomo ser a menor em relação aos outros átomos O<sub>2</sub> dos outros confôrmeros. A inversão nas ligações O – CH<sub>3</sub> no *trans-trans*-dimetilcarbonato provoca um deslocamento das nuvens eletrônicas na direção dos grupos metila. A assimetria do *cis-trans*-dimetilcarbonato promove uma deformação dos lóbulos dos orbitais  $\pi$  no átomo de oxigênio O<sub>3</sub>. Pode ser observado, também, que as nuvens eletrônicas do grupamento metila *cis* se encontra bastante próxima ao lóbulo  $\pi$  do O<sub>5</sub>, o que gera uma pequena repulsão eletrônica aumentando a energia da estrutura (daí o confôrmero *cis-trans* ser energeticamente menos estável o *cis-cis*). Finalmente, podem ser visualizadas as nuvens eletrônicas dos grupamentos metila bastante próximas no confôrmero *trans-trans*, gerando um alto impedimento estérico nesta estrutura conformacional, o leva a um aumento considerável na energia da molécula.

### 5.1.2. Simulações com passo de tempo fixo

As propriedades estruturais encontradas, a partir das Simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello para a molécula do dimetilcarbonato se encontram representadas na Tabela 5.4, em que foram avaliadas mantendo-se o tamanho do passo de tempo fixo em 0,12 fs, em dois tipos de ensembles<sup>j</sup> diferentes: o ensemble microcanônico, *NVE*, e o ensemble canônico, *NVT*, respectivamente.

Em ambos os ensembles, os valores para os comprimentos de ligação, encontrados nas simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello, são correspondentes aos valores encontrados tanto nos cálculos *ab initio*, realizados neste trabalho, quanto aos valores encontrados na Tabela 5.2<sup>154</sup>. Os comprimentos e ângulos de ligação encontrados na Tabela 5.4 não se diferem em muito em relação aos valores da Tabela 5.2. No entanto, a diferença observada pela comparação entre as distâncias experimentais da Tabela 5.2 e as distâncias médias de Car-Parrinello da Tabela 5.4 para as ligações C = O, OC – O e O – CH<sub>3</sub> são, respectivamente, 1,68, 4,71 e 5,06 %, no ensemble microcanônico, e 1,87, 5,21 e 4,23 %, no ensemble canônico.

<sup>j</sup> Durante uma simulação em dinâmica molecular alguns parâmetros podem ser mantidos constantes em conjuntos como *NpT*, *NVT*, *NVE* e  $\mu VT$ , em que *N*, *p*, *V*, *T*, *E* e  $\mu$  são, respectivamente, o número de partículas, a pressão, o volume, a temperatura, a energia e o potencial químico do sistema. Estes ensembles podem ser divididos em canônico (*NpT* e *NVT*), microcanônico (*NVE*) e grandcanônico ( $\mu VT$ ).

Tabela 5.4 – Propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato obtidas por dinâmica molecular de Car-Parrinello nos ensembles microcanônico e canônico com o tamanho do passo fixo em 0,12 fs.

Propriedades Estruturais		Sistema							
		Microcanônico (NVE)				Canônico (NVT)			
		300u.a	500u.a	800u.a	1500u.a	300u.a	500u.a	800u.a	1500u.a
		1	2	3	4	5	6	7	8
Comprimento de Ligação (Å)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub>	1,224	1,223	1,223	1,223	1,227	1,224	1,227	1,224
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	1,371	1,369	1,372	1,371	1,366	1,366	1,371	1,368
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	1,381	1,382	1,384	1,370	1,367	1,367	1,371	1,367
	O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	1,503	1,500	1,504	1,489	1,482	1,481	1,485	1,485
	O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	1,496	1,490	1,489	1,489	1,482	1,481	1,484	1,485
Ângulo de Ligação (°)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	121,637	121,799	121,458	125,643	125,975	125,726	125,809	125,514
	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	125,328	124,978	124,729	125,496	125,766	125,685	125,660	125,568
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	115,458	114,709	115,409	115,414	115,206	114,885	114,564	114,661
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	120,400	120,392	120,973	115,867	114,971	115,135	114,606	114,636

Tabela 5.5 – Distâncias encontradas entre os átomos de oxigênio da carbonila e os carbonos dos grupamentos metila da molécula do dimetilcarbonato.

Massa Fictícia	Ligação	Ensemble	
		Microcanônico (NVE)	Canônico (NVT)
Distâncias Atômicas (Å)			
300	O <sub>2</sub> --- C <sub>4</sub>	3,6001	2,7332
	O <sub>2</sub> --- C <sub>6</sub>	2,7651	2,7408
500	O <sub>2</sub> --- C <sub>4</sub>	3,6047	2,7357
	O <sub>2</sub> --- C <sub>6</sub>	2,7408	2,7332
800	O <sub>2</sub> --- C <sub>4</sub>	3,6014	2,7389
	O <sub>2</sub> --- C <sub>6</sub>	2,7644	2,7457
1500	O <sub>2</sub> --- C <sub>4</sub>	2,7775	2,7442
	O <sub>2</sub> --- C <sub>6</sub>	2,7806	2,7475

Tabela 5.6 – Valores das temperaturas médias para as simulações realizadas nos dois tipos de ensembles: NVE e NVT.

Massa Fictícia	Ensemble	
	Microcanônico (NVE)	Canônico (NVT)
300	52,41 °C	27,45 °C
500	50,66 °C	27,43 °C
800	48,91 °C	27,40 °C
1500	36,16 °C	27,45 °C

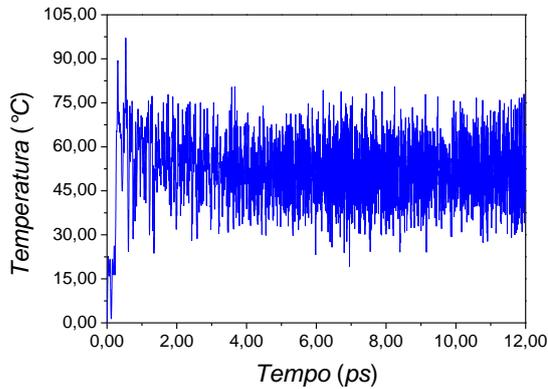
Com base nas observações feitas para as conformações da molécula do dimetilcarbonato, nos cálculos *ab initio*, pode ser observado através dos ângulos O = C – O que a molécula adquire uma conformação *cis-trans* nos sistemas 1, 2 e 3 enquanto que uma conformação *cis-cis* para os demais sistemas nestas simulações,

levando-se em consideração a simetria destes ângulos. A Tabela 5.5 mostra as distâncias encontradas entre os átomos de oxigênio carbonílicos e os átomos de carbono dos grupamentos metila desta molécula. Estas distâncias apresentam uma diferença média de cerca de 30 %, comprovando a obtenção do confômero *cis-trans*-dimetilcarbonato para as simulações dos sistemas 1, 2 e 3. Por outro lado, para os demais sistemas, esta diferença não é significativa. Na maioria das simulações realizadas no ensemble microcanônico, a conformação preferencial para a molécula do dimetilcarbonato é a conformação *cis-trans*, enquanto que para o ensemble canônico a conformação preferencial é a *cis-cis*.

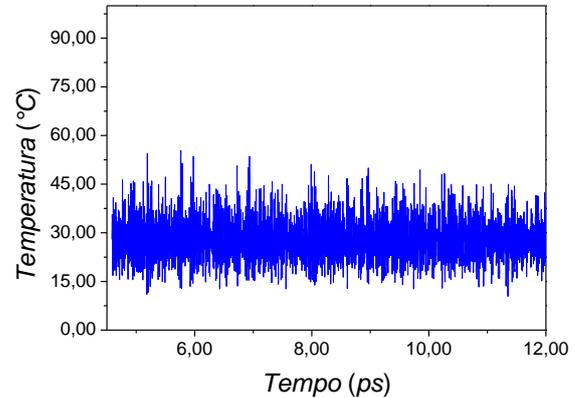
A Tabela 5.6 indica as temperaturas médias de simulação para os sistemas, nos dois ensembles e a Figura 5.3 indica o comportamento destas temperaturas ao longo das simulações. No ensemble microcanônico, as temperaturas são bastante elevadas comparadas às temperaturas no ensemble canônico e diminuem com o aumento do valor do parâmetro de massa fictícia,  $\mu$ , enquanto que no ensemble canônico, permanece constante com o aumento do valor deste parâmetro. As temperaturas médias das simulações nos sistemas 1, 2 e 3 são bastante altas (superior a 45 °C). Estes valores podem explicar o motivo pelo qual as simulações nestas condições levaram a molécula do dimetilcarbonato a assumir a conformação *cis-trans*. A alta temperatura de simulação provoca uma maior agitação térmica da molécula, ocasionando um “salto energético”, o que leva a uma conformação menos estável, a *cis-trans*. Como os demais sistemas foram simulados a uma temperatura mais amena (em torno de 27 °C), a molécula buscou seu estado de menor energia, a *cis-cis*.

Uma análise das energias totais médias de cada sistema simulado é capaz de mostrar a diferença de energia entre os sistemas para se prever a quantidade de energia que foi absorvida pela molécula do dimetilcarbonato. As temperaturas aumentam dos sistemas canônicos para os sistemas microcanônicos. Contudo, comparando-se os sistemas com  $\mu$  igual a 300 u.a., o sistema 1 é 12,20  $kcal.mol^{-1}$  mais energético que o sistema 5; já os sistemas com  $\mu$  igual a 500 u.a., pode ser observado um aumento de 10,63  $kcal.mol^{-1}$  do sistema 6 para o sistema 2. Esta absorção de energia é bastante superior (cerca de 4,5 vezes maior) ao valor da diferença de energia entre os confômeros *cis-cis*-dimetilcarbonato e *cis-trans*-dimetilcarbonato. Isto mostra o motivo que levou as simulações no ensemble microcanônico a converterem a molécula a uma estrutura de conformação mais

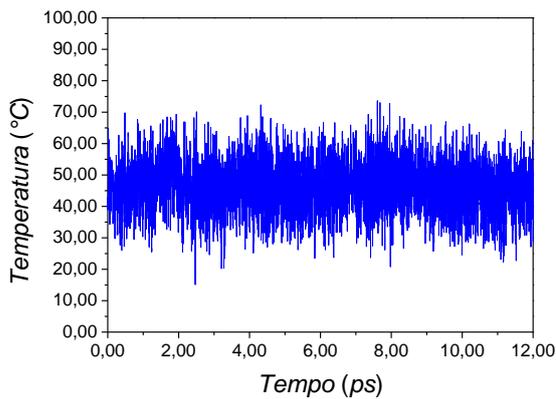
energética, ou menos estável. Por outro lado, analisando-se desta mesma forma os sistemas 3-7 e 4-8 pôde-se observar que os sistemas 3 e 4 liberaram energia para os sistemas 7 e 8, respectivamente. Estes resultados não fazem sentido e mais adiante, será compreendido o porquê deste acontecimento.



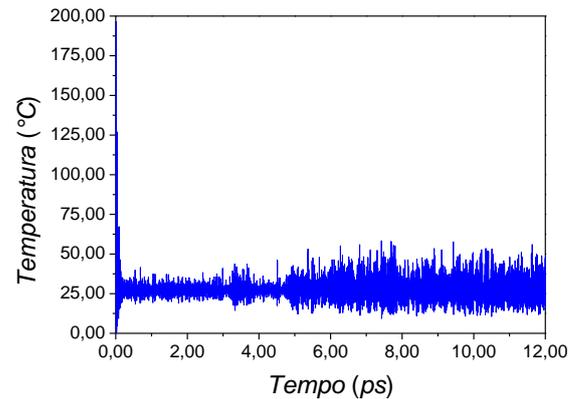
$\mu = 300$  u.a. (NVE)



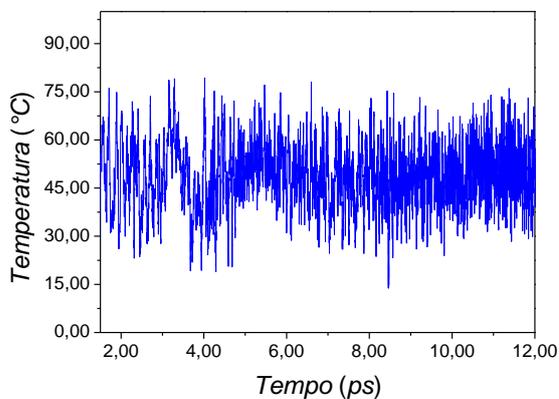
$\mu = 300$  u.a. (NVT)



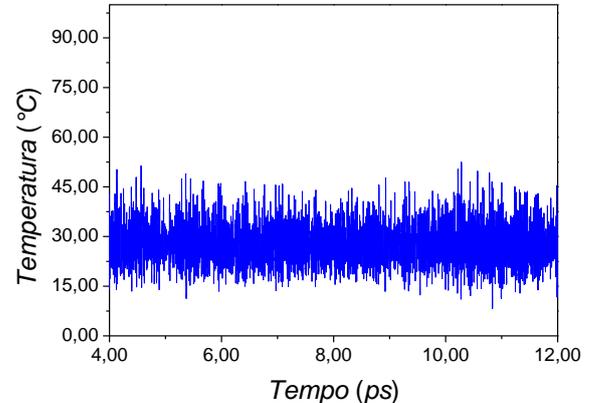
$\mu = 500$  u.a. (NVE)



$\mu = 500$  u.a. (NVT)



$\mu = 800$  u.a. (NVE)



$\mu = 800$  u.a. (NVT)

Continuação

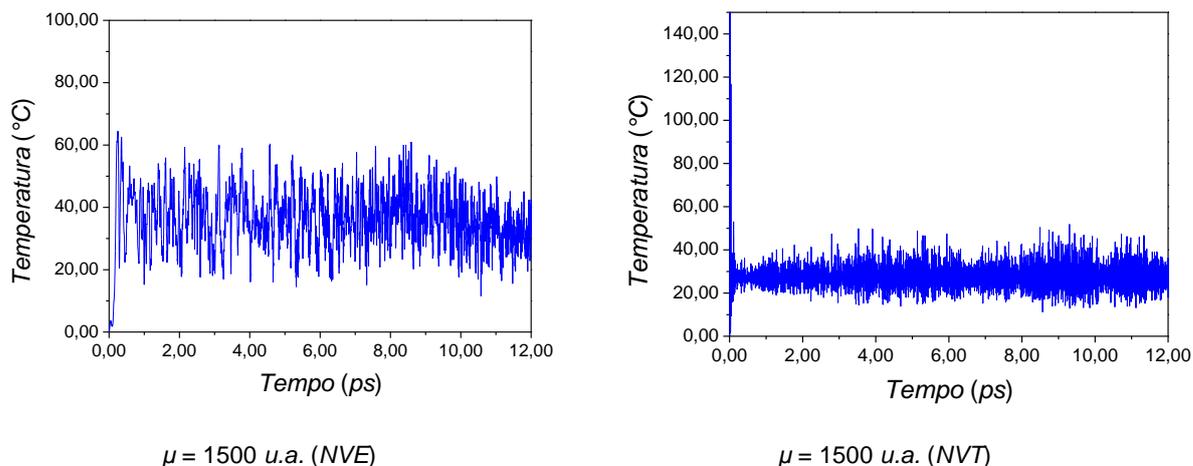


Figura 5.3 – Temperaturas das simulações dos sistemas apresentados na Tabela 5.3, nos ensembles microcanônico (NVE) e canônico (NVT) e com  $\Delta t = 0,12 \text{ fs}$ .

Como visto na seção 5 do capítulo 3 deste trabalho, a temperatura de simulação tem uma dependência direta com a energia cinética iônica. A temperatura física do sistema é produzida pelo subsistema iônico enquanto que existe uma temperatura fictícia gerada pelo subsistema eletrônico. Desta forma, pode ser visto, com o auxílio da Figura 5.4, os comportamentos das duas energias cinéticas geradas pela método de Car-Parrinello durante a simulação da molécula do dimetilcarbonato. À medida que se aumenta o valor do parâmetro de massa fictícia, no ensemble microcanônico, o valor médio da energia cinética eletrônica também aumenta. Por outro lado, o valor médio da energia cinética iônica diminui, neste ensemble. A Tabela 5.6 mostra que a temperatura média de simulação diminui no ensemble microcanônico à medida que se aumenta o valor de  $\mu$ . Da mesma forma, a energia cinética eletrônica aumenta com o aumento de  $\mu$ , no ensemble canônico; porém, a energia cinética iônica permanecesse constante ao longo das simulações neste ensemble. A Figura 5.5 mostra os respectivos gráficos para as energias cinéticas produzidas pelas simulações no ensemble canônico.

Isto ocorre uma vez que, no ensemble microcanônico, ocorre uma transferência de energia na forma de calor do subsistema iônico para o subsistema eletrônico, já que foi observada uma diminuição do valor médio da energia cinética iônica (e da temperatura iônica) e um aumento no valor médio da energia cinética eletrônica. Graças à presença dos termostatos de Nosé-Hoover no subsistema iônico nos sistemas 5, 6, 7 e 8, no ensemble canônico, a energia cinética iônica se manteve constante (e portanto, a temperatura); porém, a transferência de energia do

subsistema iônico para o eletrônico ocorreu, uma vez que pôde-se observar o aumento da energia cinética eletrônica. Com o aumento do valor do parâmetro de massa fictícia, mantendo-se o tamanho do passo igual a 0,12 fs, a troca de energia entre o subsistema eletrônico e iônico se torna consideravelmente significativa nos dois tipos de ensembles. Isto implica na perda da adiabaticidade do sistema significando uma saída do estado fundamental, ou da superfície de Born-Oppenheimer, em direção ao estado excitado. Este acontecimento mostra que os sistemas 3-4 e 7-8 produziram resultados não físicos, o que explica apresentarem uma energia total contraditória, como mostra acima em que os sistemas 3 e 4 transferiram energia aos sistemas 7 e 8.

Marx e Hutter mostram que para alguns sistemas os valores ideais para este parâmetro estão compreendidos na faixa de 500 a 1500 *u.a.*<sup>84</sup>, para um passo

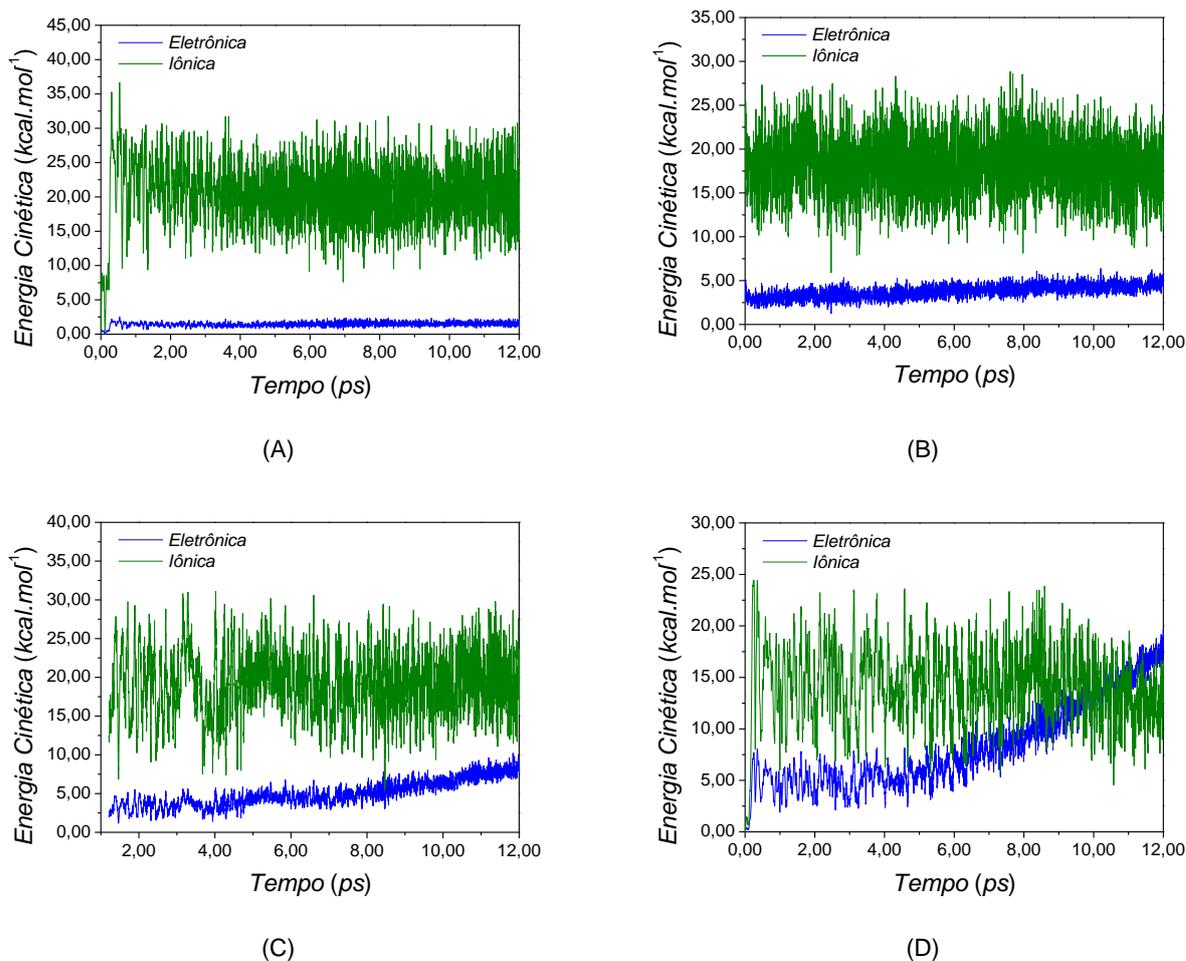


Figura 5.4 – Energias cinéticas eletrônicas comparadas às energias cinéticas iônicas nos sistemas cujos valores de massa fictícia correspondem, respectivamente, a 300 *u.a.* (A), 500 *u.a.* (B), 800 *u.a.* (C) e 1500 *u.a.* (D), no ensemble microcanônico (*NVE*), com passo de 0,12 fs.

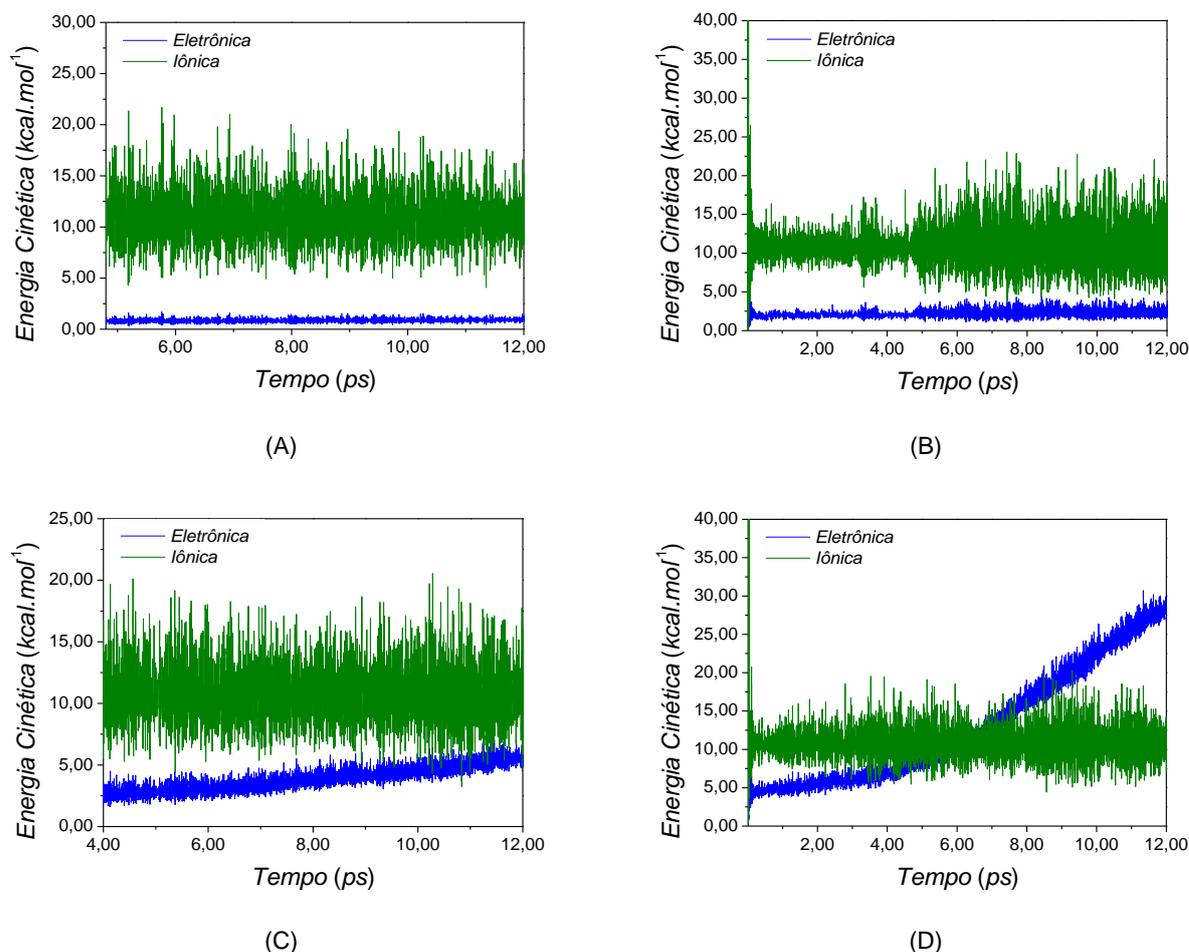


Figura 5.5 – Energias cinéticas eletrônicas comparadas às energias cinéticas iônicas nos sistemas cujos valores de massa fictícia correspondem, respectivamente, a 300 u.a. (A), 500 u.a. (B), 800 u.a. (C) e 1500 u.a. (D), no ensemble canônico (NVT), com passo de 0,12 fs.

compreendido na faixa de 0,12 a 0,24 fs. Contudo, para o caso específico da molécula do dimetilcarbonato, valores inferiores à faixa especificada para o parâmetro de massa fictícia, mantendo-se o tamanho do passo de tempo fixo em 0,12 fs, puderam ser utilizados sem que houvessem trocas de energia entre ambos os subsistemas em questão para ambos ensembles; por outro lado, adotando-se o valor limite superior para esta faixa ficou demonstrado que as trocas de energia, do subsistema iônico para o eletrônico, são significativas, levando a resultados insatisfatórios (como os resultados mostrados acima) uma vez que se passa a trabalhar com os sistemas no seu estado excitado.

Nos sistemas 1 e 2 (Figuras 5.4(A) e 5.4(B)) toda a simulação se dá com estas energias cinéticas bem distintas e constantes de modo que a energia cinética eletrônica é menor em relação à energia cinética iônica, isto é, os elétrons não se “aqueceram” sistematicamente na presença dos núcleos quentes. A diferença entre

as energias cinéticas iônica e eletrônica para estes dois sistemas são, respectivamente, iguais a 19,03 e 14,27. Estas diferenças mostram a distância entre as energias dos dois subsistemas. Isto quer dizer que os elétrons se mantiveram “frios” nestes sistemas, ao longo das simulações, o que significa dizer que estes se mantiveram situados na superfície de Born-Oppenheimer, ou no estado fundamental.

Já no sistema 3 (Figura 5.4(C)), a distância entre as energias cinéticas iônica e eletrônica se tornam menores, o que indica que o subsistema iônico começa a transferir energia ao subsistema eletrônico. O pequeno desvio no comportamento da energia cinética eletrônica observado indica que os elétrons começam a deixar a superfície de Born-Oppenheimer. Contudo, sua temperatura ainda é menor que a temperatura iônica, ou seja, o equilíbrio térmico não foi alcançado. A energia cinética eletrônica produzida pelo sistema 3 aumentou em torno de 61 % em relação ao valor desta mesma energia para o sistema 3 e a diferença entre a energia cinética iônica e eletrônica corresponde a 14,13. Esta diferença diminuiu consideravelmente em relação ao sistema 1 e se encontra próxima à diferença do sistema 2. Isto significa dizer que as energias estão se aproximando de forma que os elétrons se tornam mais “quentes” e os núcleos mais “frios”.

Finalmente, o sistema 4 não se mostra ideal para uma simulação da molécula do dimetilcarbonato nas condições apresentadas nesta seção. A Figura 5.4(D) mostra que em até, aproximadamente, 5,0 ps de simulação os elétrons apresentaram uma energia cinética inferior à energia cinética iônica. Isto mostra que, até este momento, os elétrons se encontravam “frios”, ou seja, compreendidos próximos à superfície de Born-Oppenheimer. A partir de então, a transferência de energia do subsistema iônico para o subsistema eletrônico fez com que os elétrons se “aquecessem” sistematicamente de forma que a energia cinética eletrônica aumentasse cerca de duas vezes em relação ao valor da energia cinética eletrônica do sistema 2, levando os elétrons a deixarem a superfície de Born-Oppenheimer para alcançarem o estado de excitação eletrônica e o equilíbrio térmico entre os subsistemas. Neste último caso, a diferença entre as energias cinéticas iônica e eletrônica é de apenas 5,87, ou seja, a distância entre estas duas energias é tão pequena que se permite a transferência de energia entre os dois subsistemas.

As observações feitas para as energias cinéticas nos sistemas do ensemble microcanônico podem ser feitas igualmente para os sistemas no ensemble

canônico. Pode-se ver, claramente, que a inserção dos termostatos no subsistema iônico não influencia no controle da adiabaticidade destes sistemas, mas sim, mantém a temperatura de simulação oscilando em uma faixa específica de temperatura (ver Tabela 5.6).

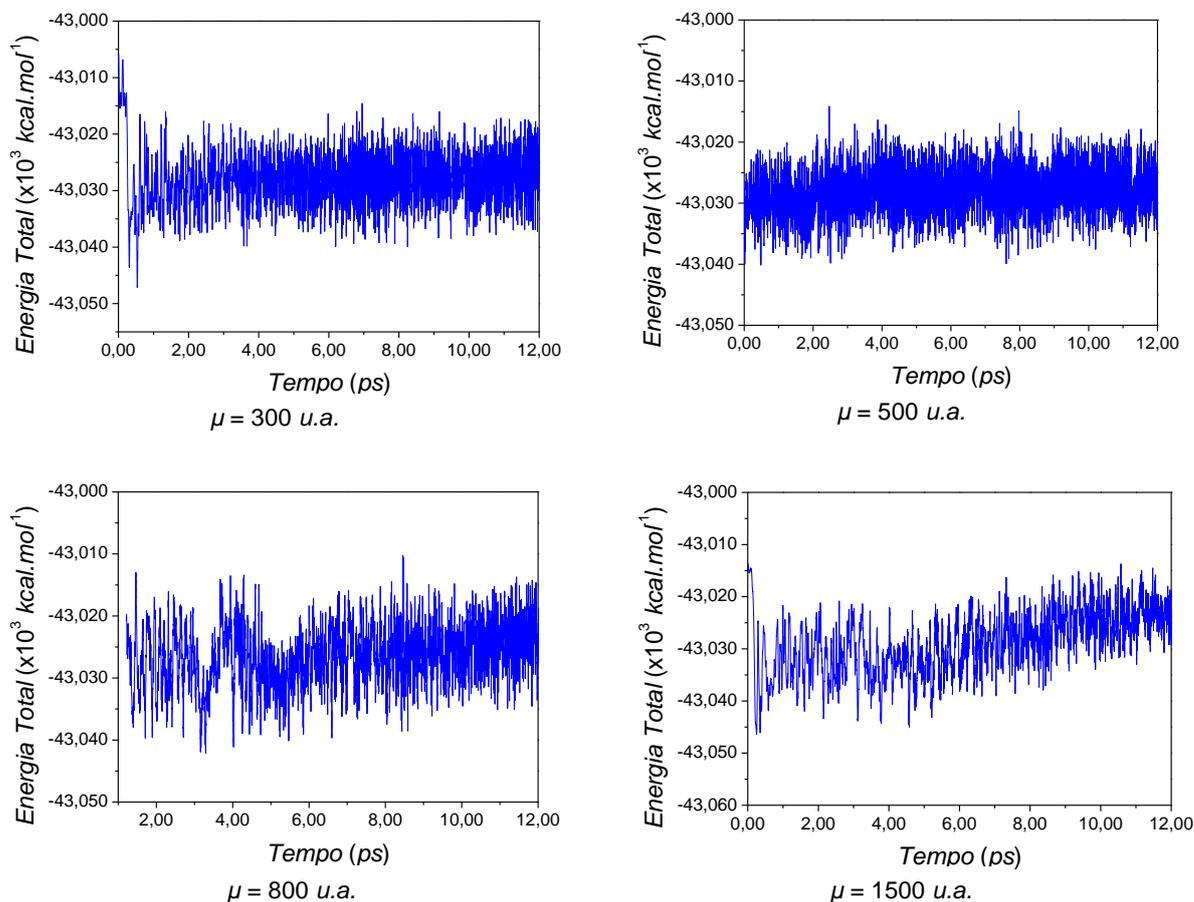


Figura 5.6 – Energia total dos sistemas simulados mostram que os sistemas 1 e 2 conservam energia enquanto que os sistemas 3 e 4 não conservam energia.

As energias produzidas pelas simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello são cerca de 20 % menores em relação às energias produzidas pelos cálculos em nível *ab initio*. Esta diferença de energia ocorre uma vez que os elétrons dos caroços iônicos foram retirados dos cálculos com a inserção dos pseudopotenciais nas simulações. No ensemble microcanônico (*NVE*) os desvios ocorridos nas energias totais, devido à alteração do parâmetro de massa fictícia, é bem menor em relação aos desvios ocorridos no ensemble canônico (*NVT*), o que era de se esperar uma vez que o primeiro ensemble trabalha à energia constante no sistema enquanto que o segundo trabalha mantendo a temperatura do mesmo. Isto explica o fato de as temperaturas dos sistemas simulados no ensemble canônico se

manterem constantes. Para o ensemble microcanônico, a diferença entre a menor e a maior temperatura ao longo da simulação foi em torno de 78 °C enquanto que esta mesma diferença para o ensemble canônico foi em torno de apenas de 46 °C. Tem-se, no entanto uma desvio percentual de 40 % na temperatura de um ensemble para outro. No caso da energia total, no ensemble microcanônico a diferença entre a menor e a maior energia total se dá em torno de 25,1  $kcal.mol^{-1}$  enquanto que para o ensemble canônico, cerca de 37,7  $kcal.mol^{-1}$ . O desvio na energia total comparando-se ambos os ensembles se encontra em torno de 33 %.

Uma outra observação que é de grande importância reside no fato de que os sistemas 1 e 2 conservam energia. Por outro lado, os sistemas 3 e 4 não mantiveram sua energia conservada. Isto implica em dizer que quando se alcança a adiabaticidade de um determinado sistema é bastante razoável dizer que sua energia se conservará. A Figura 5.6 mostra as energias totais destes sistemas.

### 5.1.2. Simulações com parâmetro de massa fixo

Até o presente momento, as simulações realizadas neste trabalho se deram de maneira que foram variados apenas os valores do parâmetro de massa fictícia,  $\mu$ , mantendo-se o tamanho do passo de tempo de simulação,  $\Delta t$ , constante e igual a 0,12 fs. Sabe-se que o passo  $\Delta t$  é inversamente proporcional a mais alta frequência no sistema<sup>84</sup>

$$\omega_e^{\max} \propto \left( \frac{E_{PW}}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

e, desta forma, a relação

$$\Delta t^{\max} \propto \left( \frac{\mu}{E_{PW}} \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

limita o maior passo possível que pode ser utilizado. Aqui  $E_{PW}$  corresponde à energia de corte para o conjunto de base de ondas planas. Por este outro ângulo de visão, foi adotado o sistema em que o valor do parâmetro de massa fictícia é igual a 800 u.a. (sistema 3) e foi variado o tamanho do passo de tempo, no ensemble microcanônico. Este sistema foi escolhido uma vez que não se teve a perda completa da adiabaticidade, mas sim, apenas uma tendência do subsistema

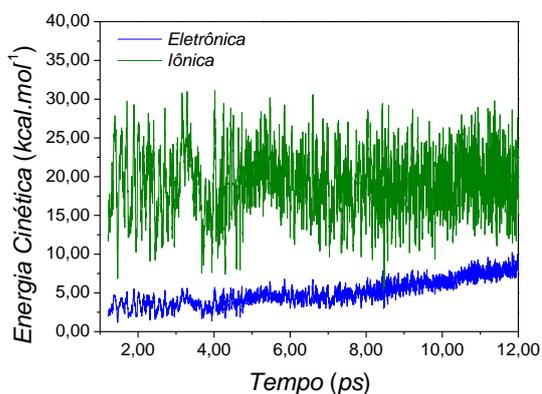
eletrônico de entrar em equilíbrio térmico com o subsistema iônico, indicando uma saída maior dos elétrons da superfície de Born-Oppenheimer.

A Tabela 5.7 indica os valores obtidos por dinâmica molecular de Car-Parrinello para as propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato, assim como para os valores das temperaturas médias de simulação para estes sistemas. Os valores das propriedades estruturais não se alteraram de um modo significativamente importante nesta condição de análise, em relação aos estudos anteriores. Os desvios padrão relativos para os comprimentos de ligação correspondem a 0,13, 0,43 e 0,63 % para C = O, OC – O e O – CH<sub>3</sub>, respectivamente. No entanto, os valores dos ângulos de ligação O<sub>2</sub> = C<sub>1</sub> – O<sub>3</sub> e O<sub>2</sub> = C<sub>1</sub> – O<sub>5</sub> mostram que a molécula do dimetilcarbonato assume uma conformação *cis-trans* nos sistemas 10, 12 e 13. Porém, a temperatura de simulação nos quatro casos é tal que a absorção de energia do sistema pela molécula não seja evitado.

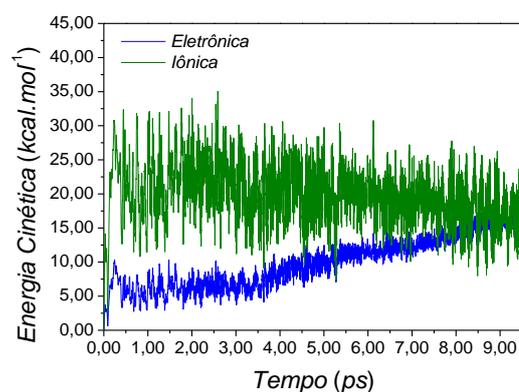
Tabela 5.7 – Propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato no ensemble NVE e massa fictícia igual a 800 u.a., para as simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello.

Propriedades Estruturais	Sistema				
	Tamanho do Passo, $\Delta t$ (fs)				
	0,12	0,10	0,07	0,06	
Comprimento de Ligação (Å)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub>	1,223	1,227	1,224	1,225
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	1,372	1,371	1,370	1,374
	C <sub>1</sub> – O <sub>4</sub>	1,384	1,370	1,382	1,382
	O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	1,504	1,486	1,511	1,498
	O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	1,489	1,486	1,492	1,504
Ângulo de Ligação (°)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	121,458	125,521	121,659	121,444
	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>4</sub>	124,729	125,681	124,927	124,730
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	115,409	114,940	120,435	120,629
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	120,973	115,076	115,240	115,446
Temperatura (°C)	48,91	50,66	54,45	58,34	

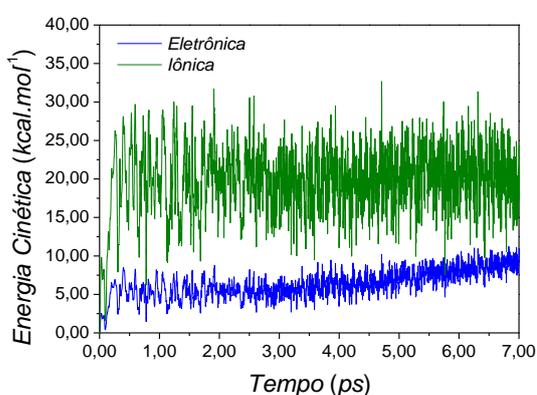
Se forem comparados estes resultados com os resultados obtidos na seção anterior, chega-se a uma divergência de resultados, em que a molécula absorve energia do meio convertendo-se no confômero de menor estabilidade, graças à alta temperatura da cela de simulação. Para compreender esta divergência deve-se verificar o comportamento das energias cinéticas nas simulações dos sistemas nesta seção.



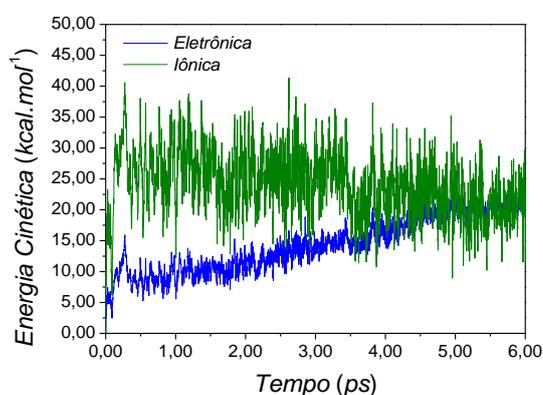
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 5.7 – Energias cinéticas eletrônica comparadas às energias cinéticas iônicas nos sistemas com parâmetro de massa fictícia igual a 800 u.a. e com tamanhos de passo correspondentes a (A) 0,12 fs, (B) 0,10 fs, (C) 0,07 fs e (D) 0,06 fs, no ensemble microcanônico (NVE).

A Figura 5.7 indica os gráficos das energias cinética iônica e eletrônica para os respectivos subsistemas iônico e eletrônico dos sistemas. O gráfico da Figura 5.7(A) já foi analisado na seção 5.1.1. Como já foi dito, os elétrons deste sistema começam a se aquecer nas condições impostas para o mesmo. Assim, este sistema ainda não se encontra com os elétrons próximos ao estado fundamental. Por outro lado, o gráfico da Figura 5.7(B), para o sistema 11, mostra que o mesmo perde o controle da adiabaticidade em cerca de 3,5 ps de simulação, mesmo com a diminuição do tamanho do passo, de modo que o subsistema eletrônico começa a entrar em equilíbrio térmico com o subsistema iônico em cerca de 7,0 ps de simulação. No sistema 12, representado pelo gráfico da Figura 5.7(C), vê-se que os elétrons se comportam de modo semelhante aos elétrons do sistema representado

pelo gráfico da Figura 5.7(A); porém a separação entre estas duas energias é maior no sistema 10 do que no sistema 12, o que pode ser verificado pela diferença destas duas energias. E, novamente, o sistema representado pelo gráfico da Figura 5.7(D) se comporta como no caso do sistema representado pelo gráfico da Figura 5.7(B), e o equilíbrio térmico entre os subsistemas se dá, também, em torno de 3,5 ps de simulação; a diferença entre as energias cinéticas iônica e eletrônica é a menor de todas indicando a proximidade das mesmas. Outra observação à cerca dos gráficos representados pela Figura 5.7, é que aqueles sistemas em que ocorre o equilíbrio térmico entre os dois subsistemas (Figuras 5.7(B) e 5.7(D)), suas energias cinética iônica sofre uma ligeira queda ao longo das simulações. Deste modo pode-se concluir que a divergência se dá graças aos resultados não físicos encontrados para este caso, o que se deve ao estado de excitação eletrônica.

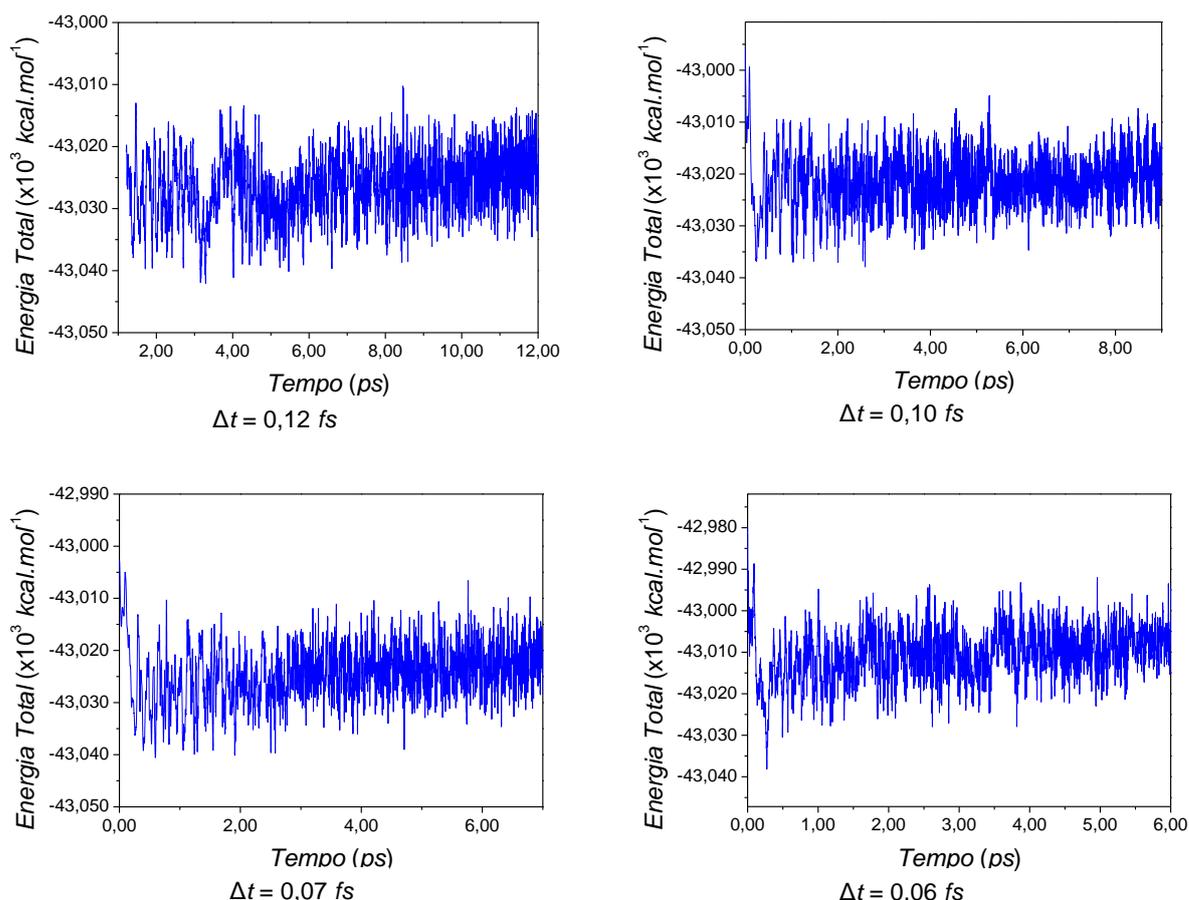


Figura 5.8 – Energia total dos sistemas simulados mostram que os sistemas não conservam energia quando o valor de  $\mu$  é muito alto.

O decréscimo do tamanho do passo de tempo para a simulação do dimetilcarbonato nestas condições (com  $\mu = 800$  u.a.) mostra que para este sistema

o valor do parâmetro de massa fictícia é muito alto, o que torna difícil para o mesmo manter os elétrons próximo à superfície de Born-Oppenheimer (onde os elétrons se encontram “frios”) e evitar que o equilíbrio térmico seja alcançado, graças à instabilidade produzida pelo valor de  $\mu$ .

Os valores encontrados para a energia total dos sistemas estudados não sofreram uma variação consideravelmente alta, o que era de se esperar uma vez que as simulações destes sistemas se deram num ensemble que mantém constante a energia do sistema. A maior diferença ocorrida em relação ao sistema 10 é dada pelo sistema 13 em que a energia diminuiu em 0,02 %. Este é um valor desprezível para uma variação de energia. A Figura 5.8 representa os gráficos para as energias totais nas simulações dos sistemas estudados nesta seção. Pode ser observado que o comportamento destas energias apresenta uma certa dificuldade de se manter estável ao longo destas simulações. Como estes sistemas já se encontram com um determinado comprometimento na adiabaticidade, vê-se que os mesmos não conservam energia, nem mesmo para aqueles sistemas em que os elétrons se encontram mais frios (sistemas 10 e 12) que os íons.

## 5.2. Interação do Dimetilcarbonato com o Íon Lítio

Estudos experimentais por espectroscopia no infravermelho mostram que o íon lítio é fortemente coordenado pelos átomos de oxigênio carbonílicos na interação com moléculas do dimetilcarbonato<sup>74,155</sup>. As simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello, realizadas neste trabalho, mostraram que estas interações ocorrem, preferencialmente, como descrito por estes estudos, para a primeira camada de solvatação do íon lítio. Simulações em dinâmica molecular clássica mostram que o íon lítio e os solventes cíclicos etilenocarbonato e propilenocarbonato<sup>153,156</sup> interagem, também, através dos átomos de oxigênio carbonílicos das moléculas de ambos solventes. Todas estas interações ocorrem de modo que o número de moléculas que coordenam o íon lítio nestes sistemas é igual a quatro moléculas para cada íon na primeira camada de solvatação.

Nesta seção foi realizado um estudo em relação a todas as possíveis estruturas formadas a partir da interação ocorrida entre o íon lítio e uma molécula do

dimetilcarbonato, assim como a estrutura da primeira camada de solvatação deste íon neste solvente, como será demonstrado a seguir.

### 5.2.1. Interação do íon lítio com uma molécula do dimetilcarbonato

A interação do íon lítio com uma molécula do dimetilcarbonato foi realizada com o intuito de se avaliar o modo pelo qual se dá o compartilhamento eletrônico através dos átomos de oxigênio deste solvente. Vários tipos de ligações foram observadas quando se aproxima o íon lítio da molécula do dimetilcarbonato por diferentes posições. Os modos pelos quais foram feitas as aproximações das espécies e as interações resultantes a partir das mesmas podem ser visualizadas na Figura 5.11.

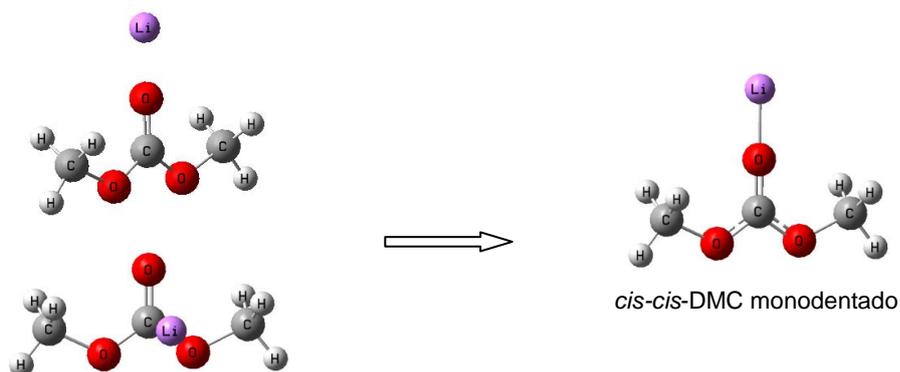
A Tabela 5.8 mostra os comprimentos e ângulos de ligação obtidos para cada uma das estruturas formadas a partir destas interações. A presença do íon lítio altera os comprimentos de ligação do grupo carbonato na molécula do dimetilcarbonato, qualquer que seja o tipo de interação ocorrida. Quando comparadas as estruturas 1 e 3 com o *cis-cis*-dimetilcarbonato da Tabela 5.1, pode-se observar que a ligação C = O aumenta 4,9 % na estrutura 1 e diminui 1,2 % na estrutura 3, a ligação OC – O diminui 1,2 % em 1 e aumenta 2,0 % em 3. Já a estrutura 2 comparada com o *cis-trans*-dimetilcarbonato da Tabela 5.1, a ligação C = O aumenta 3,0 %; a ligação C<sub>1</sub> – O<sub>3</sub> aumenta 0,9 % enquanto que a ligação C<sub>1</sub> – O<sub>5</sub> diminui 4,3 %. As ligações no *cis-cis*-dimetilcarbonato se distorcem de uma forma homogênea na presença do íon lítio, graças à simetria de sua estrutura. Por outro lado, a assimetria do *cis-trans*-dimetilcarbonato promove uma distorção heterogênea nas ligações da molécula na presença deste íon.

O comportamento angular da molécula do dimetilcarbonato também se dá de forma semelhante ao comprimento de ligação. Os ângulos O = C – O nas estruturas 1 e 3 apresentam uma diferença de 1,2 e 1,6 %, respectivamente, quando comparados aos valores destes ângulos no *cis-cis*-dimetilcarbonato da Tabela 5.1, enquanto que, para a estrutura 2, a diferença se dá com um decréscimo de 6,0 % em O<sub>2</sub> = C<sub>1</sub> – O<sub>3</sub> e um acréscimo de 2,6 % em O<sub>2</sub> = C<sub>1</sub> – O<sub>5</sub>, comparado ao confômero *cis-trans*-dimetilcarbonato desta tabela. A seguir estas alterações nas propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato serão explicadas com mais detalhes através da avaliação das cargas atômicas e dos orbitais de fronteira.

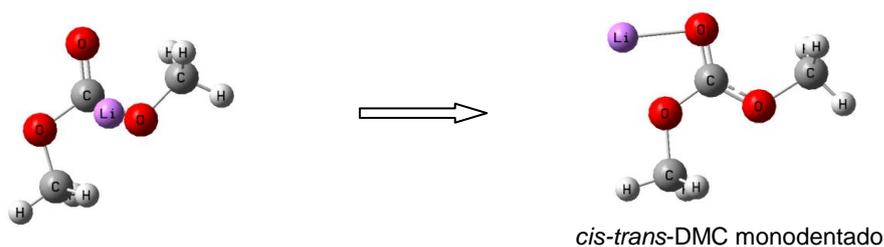
Tabela 5.8 – Propriedades estruturais para as possíveis interações ocorridas entre o íon lítio e uma molécula do dimetilcarbonato em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G\*.

Propriedades Estruturais	Estrutura 1	Estrutura 3	Estrutura 4	
Comprimento de Ligação (Å)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub>	1,2842	1,2553	1,2097
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	1,3452	1,3723	1,3886
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	1,3452	1,3141	1,3871
	O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	1,5062	1,4987	1,4977
	O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	1,5062	1,5036	1,4983
	Li ⋯ O <sub>2</sub>	1,7321	1,9246	-
	Li ⋯ O <sub>3</sub>	-	-	1,9274
	Li ⋯ O <sub>5</sub>	-	-	1,9273
Ângulo de Ligação (°)	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	124,8891	115,0389	128,4988
	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	124,8589	128,8835	128,5106
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	119,5431	121,5789	117,7225
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	119,5435	119,2059	117,7342

Estrutura 1 – Interação frontal ou lateral ao oxigênio carbonílico do *cis-cis*-DMC.



Estrutura 2 – Interação lateral a molécula do *cis-trans*-DMC.



Estrutura 3 – Interação oposta ao oxigênio carbonílico do *cis-cis*-DMC.

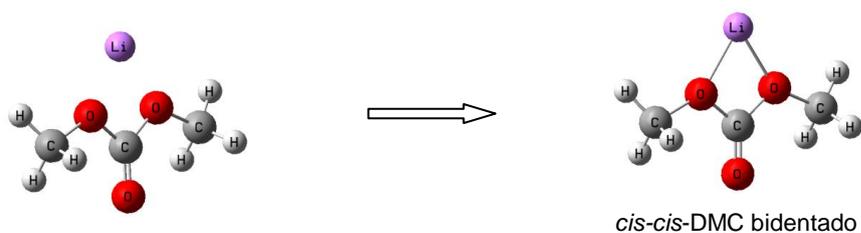


Figura 5.9 – Os vários tipos possíveis de interações ocorridas com o íon lítio e a molécula do dimetilcarbonato, obtidas em nível de teoria DFT/ B3LYP /6-31G\*.

Cálculos de frequência foram realizados a fim de se verificar a validade das estruturas obtidas na Figura 5.11 e foi determinado que todas elas podem ser encontradas, dependendo do modo com o qual o íon lítio se choca com a molécula do dimetilcarbonato. Os resultados obtidos pelos cálculos *ab initio* realizados nesta seção mostram que a estrutura 2 é  $1,95 \text{ kcal.mol}^{-1}$  mais estável que a estrutura 1, um fato que é o oposto avaliado para a molécula isolada. O cálculo de frequência para estrutura 3 foi obtido pelo método MP2/6-31G\* enquanto que os demais cálculos foram obtidos pelo método B3LYP/6-31G\*.

Em todas as interações os átomos de oxigênio atuam como uma base de Lewis doando elétrons ao íon lítio, um ácido de Lewis. Estas interações promovem um deslocamento das nuvens eletrônicas dos orbitais moleculares para compensar a deficiência eletrônica do íon lítio. Os orbitais moleculares para as estruturas  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  foram modelados com a finalidade de se observar o modo pelo qual ocorrem os deslocamentos destas nuvens eletrônicas. A Figura 5.10 mostra os orbitais Homo e Lumo para o *cis-cis*-dimetilcarbonato monodentado e a Figura 5.11, os orbitais Homo e Lumo para o *cis-cis*-dimetilcarbonato bidentado.

Quando o íon lítio interage com a molécula do dimetilcarbonato, produzindo a estrutura monodentado (Figura 5.11), ocorre o deslocamento dos lóbulos dos orbitais moleculares  $\pi$  do grupo carbonila em direção ao íon lítio. Com isto, o átomo de carbono adquire uma deficiência eletrônica em sua região gerando um aumento no comprimento da ligação C = O. Este deslocamento gera um pequeno deslocamento nas nuvens eletrônicas que recobrem os átomos da ligação OC – O provocando uma diminuição da mesma. Os orbitais Homo, em ambos os casos são orbitais antiligantes na região do átomo de carbono do grupo carbonila. Um fato interessante acontece com os orbitais Lumo. Na molécula isolada, pode-se ver os orbitais moleculares  $\pi$  recobrindo os átomos de oxigênio e o átomo de carbono. A presença do íon lítio produz uma grande lóbulo que recobre este íon de modo que os orbitais nas regiões dos átomos citados para a molécula isolada desaparecem.

A interação do íon lítio com a molécula do dimetilcarbonato para a formação da estrutura bidentada (Figura 5.11) promove um deslocamento dos lóbulos dos orbitais  $\pi$  que recobrem os átomos de oxigênio O<sub>3</sub> e O<sub>5</sub> em direção ao íon lítio. Este deslocamento provoca uma deficiência eletrônica sobre o átomo de

carbono do grupo carbonila. Com isso, os lóbulos dos orbitais  $\pi$  sobre o átomo de oxigênio  $O_2$  se aproxima do átomo de carbono deficiente gerando como consequência a contração da ligação  $C = O$ .

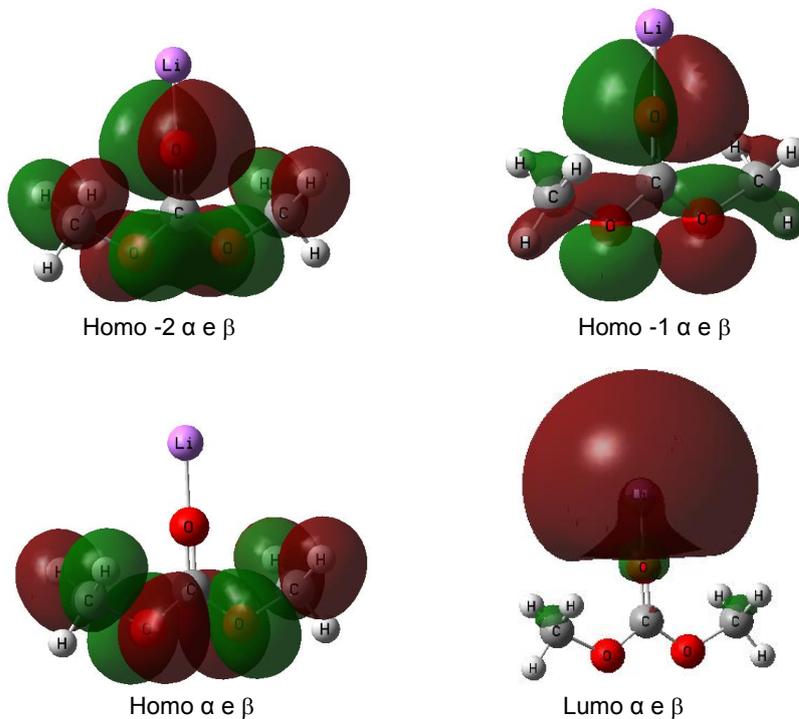


Figura 5.10 – Estruturas dos orbitais moleculares produzidos na estrutura monodentado  $[Li(DMC)]^+$ , em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G\*.

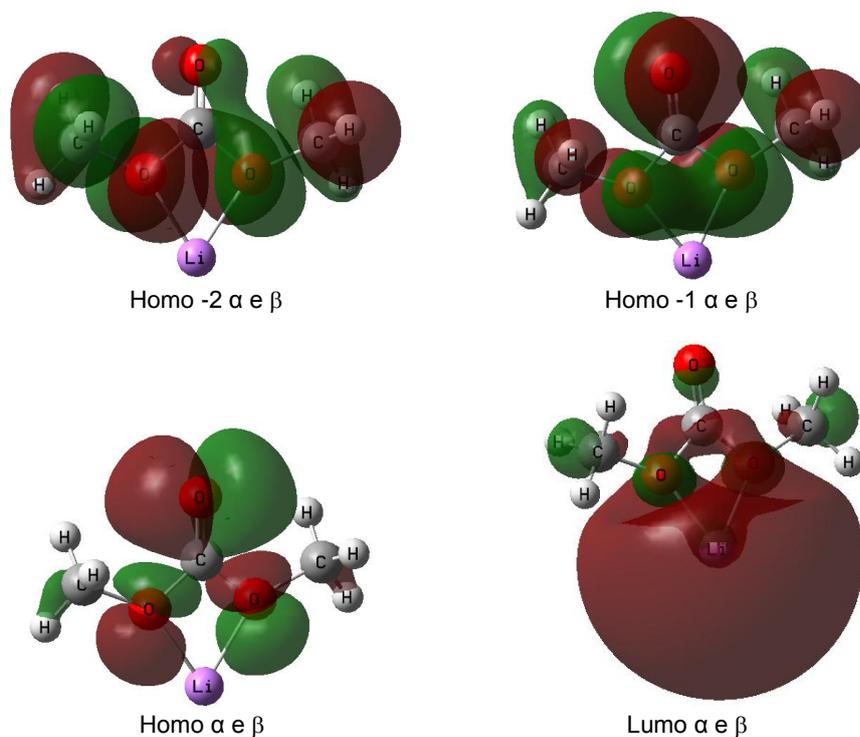


Figura 5.11 – Estruturas dos orbitais moleculares produzidos no complexo bidentado  $[Li(DMC)]^+$ , em nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G\*.

Tabela 5.9 – Cargas atômicas para os átomos dos sistemas representados pela Figura 5.12 calculadas pelo método ChelpG.

Átomo	Carga Atômica		
	Estrutura Monodentada <i>cis-cis</i>	Estrutura Monodentada <i>cis-trans</i>	Estrutura Bidentada <i>cis-cis</i>
Li <sub>13</sub>	+0,939	+0,903	+0,897
O <sub>2</sub>	-0,955	-0,742	-0,495
C <sub>1</sub>	+1,291	+1,101	+1,110
O <sub>3</sub>	-0,513	-0,642	-0,654
C <sub>4</sub>	+0,157	+0,096	+0,031
H <sub>7</sub>	+0,127	+0,126	+0,117
H <sub>8</sub>	+0,046	+0,089	+0,118
H <sub>9</sub>	+0,046	+0,089	+0,132
O <sub>5</sub>	-0,513	-0,385	-0,656
C <sub>6</sub>	+0,158	-0,050	+0,036
H <sub>10</sub>	+0,127	+0,144	+0,116
H <sub>11</sub>	+0,045	+0,136	+0,116
H <sub>12</sub>	+0,045	+0,136	+0,131

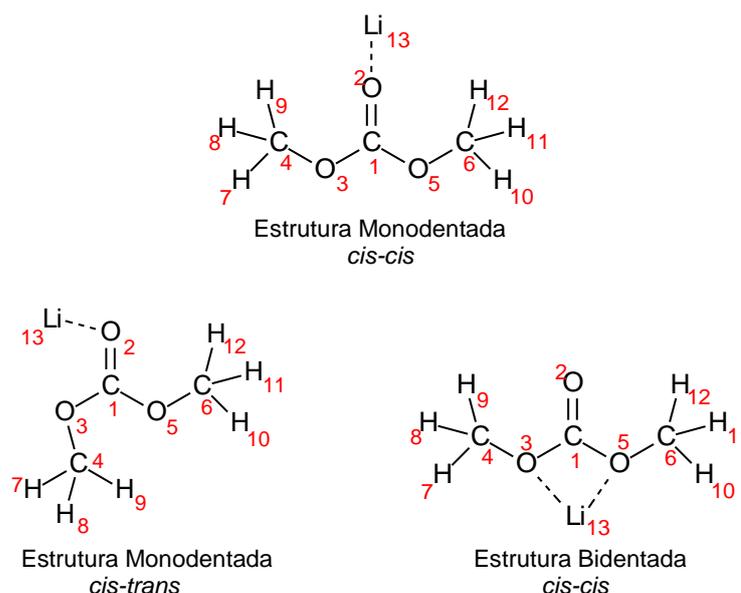


Figura 5.12 – Identificação dos átomos nas estruturas formadas pelas interações entre a molécula do dimetilcarbonato e o íon lítio.

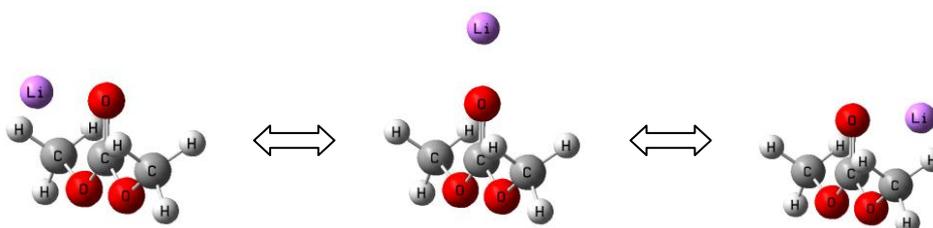
As Figuras 5.10 e 5.11 mostram também os orbitais Homo -2 e -1. Em nenhuma destas figuras se observa a presença de orbitais entre o íon lítio e os átomos de oxigênio O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e O<sub>5</sub>. Será visto posteriormente, que a interação do íon lítio com a molécula do dimetilcarbonato apresenta um caráter covalente de baixa intensidade. Estas figuras também indicam os orbitais Lumo, em que se pode ver a formação de um grande lóbulo recobrendo o íon lítio.

Esta interação promove, também, uma modificação nas cargas atômicas da molécula do dimetilcarbonato. A Tabela 5.9 mostra estas cargas atômicas, derivadas do potencial eletrostático, segundo o esquema *ChelpG*, para os átomos representados nas estruturas formadas pelas interações indicadas nas Figuras 5.9 e 5.12.

A presença do íon lítio no *cis-cis*-dimetilcarbonato monodentado promove uma diminuição na carga sobre o átomo de oxigênio O<sub>2</sub> em 78,2 %, comparada ao *cis-cis*-dimetilcarbonato, enquanto que o átomo de carbono C<sub>1</sub> torna-se 45,7 % mais deficiente eletronicamente. Este aumento mostra que o deslocamento dos elétrons se deu na direção do átomo de oxigênio para atender a acidez do Li<sup>+</sup>. Nesta estrutura os átomos O<sub>3</sub> e O<sub>5</sub> tornam-se, respectivamente, 21,0 e 20,7 % mais carregados eletronicamente. A simetria desta estrutura alteram homogeneamente as cargas ao longo da estrutura nestes átomos.

Na estrutura monodentada *cis-trans*-dimetilcarbonato, a carga atômica sobre o átomo de oxigênio carbonílico aumenta a densidade eletrônica sobre o mesmo em 36,6 % e o átomo de carbono se torna eletronicamente deficiente em 33,3 %, comparadas ao *cis-trans*-dimetilcarbonato. Porém, como o íon lítio interage com o átomo de oxigênio carbonílico paralelamente à ligação C<sub>1</sub> – O<sub>3</sub>, a densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio O<sub>3</sub> aumenta em 62,5 % e a densidade eletrônica no O<sub>5</sub> aumenta em apenas 21,8 %.

No caso da estrutura bidentada, a carga sobre o átomo de oxigênio carbonílico diminui 7,6 %; para os dois outros átomos de oxigênio a carga sobre os mesmos aumentou, em média, 54,2 % e para o átomo de carbono carbonílico sua carga aumentou em 25,3 %, o que mostra a deficiência eletrônica deixada pela presença do íon na estrutura do [Li(DMC)]<sup>+</sup>.



5.13 – Movimento do íon lítio ao redor do grupo carbonato de uma molécula do dimetilcarbonato durante a simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello.

A simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello aponta que o íon lítio interage com a molécula do dimetilcarbonato através do átomo de oxigênio carbonílico de modo que a estrutura *cis-cis*-dimetilcarbonato bidentada estudada acima não foi observada. Contudo, ocorre o movimento do íon ao redor do grupo carbonato do dimetilcarbonato em que o ângulo médio para  $\text{Li} \cdots \text{O} = \text{C}$  corresponde a  $132,2^\circ$ . A Figura 5.13 mostra esta movimentação do íon lítio ao redor da molécula do dimetilcarbonato.

Tabela 5.10 – Propriedades estruturais da estrutura  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  obtidas por dinâmica molecular de Car-Parrinello com  $\mu = 300 \text{ u.a.}$  e  $\Delta t = 012 \text{ fs}$  e comparadas às propriedades da molécula isolada do sistema com  $\mu = 300$  e  $\Delta t = 0,12 \text{ fs}$ .

Propriedades Estruturais	Estrutura		
	$[\text{Li}(\text{DMC})]^+$	Molécula Isolada	
Comprimento de Ligação (Å)	$\text{O}_2 = \text{C}_1$	1,2288	1,2268
	$\text{C}_1 - \text{O}_3$	1,3532	1,3662
	$\text{C}_1 - \text{O}_5$	1,3664	1,3672
	$\text{O}_3 - \text{C}_4$	1,4859	1,4821
	$\text{O}_5 - \text{C}_6$	1,4921	1,4818
	$\text{Li} \cdots \text{O}_2$	1,8551	-
Ângulo de Ligação ( $^\circ$ )	$\text{Li} \cdots \text{O} = \text{C}$	132,2064	-
	$\text{O}_2 = \text{C}_1 - \text{O}_3$	125,9197	125,9751
	$\text{O}_2 = \text{C}_1 - \text{O}_5$	125,7792	125,7662
	$\text{C}_1 - \text{O}_3 - \text{C}_4$	113,9452	115,2062
	$\text{C}_1 - \text{O}_5 - \text{C}_6$	117,8019	114,9713

As propriedades estruturais obtidas pela simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello do complexo  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  são resumidas na Tabela 5.10 e comparadas aos resultados obtidos para a molécula isolada no ensemble canônico e com massa fictícia igual a 300 u.a. (Sistema 1 da Tabela 5.4). Esta comparação é feita uma vez que o sistema  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  foi simulado nas mesmas condições.

Os resultados inseridos na Tabela 5.10 indicam que os comprimentos das ligação  $\text{C} = \text{O}$  do grupamento carbonila aumenta 0,16 %. As ligações  $\text{C}_1 - \text{O}_3$  e  $\text{C}_1 - \text{O}_5$  diminuíram 0,95 e 0,06 % e as ligações  $\text{O}_3 - \text{C}_4$  e  $\text{O}_5 - \text{C}_6$  aumentaram 0,26 e 0,70 %. A presença do íon lítio modificou de um modo heterogêneo as ligações na molécula do dimetilcarbonato. A distância média entre o íon lítio e os átomos  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_5$  correspondem a 3,4 e 4,2 Å, respectivamente; do mesmo modo as distâncias encontradas entre o íon lítio e os átomos de carbono  $\text{C}_4$  e  $\text{C}_6$  correspondem, respectivamente, a 3,0 e 4,5 Å. A razão para esta desigualdade nas distâncias do

íon lítio para os átomos citados a pouco reside no fato de que ocorre uma tendência do *cis-cis*-dimetilcarbonato se converter em *cis-trans*-dimetilcarbonato uma vez que este íon tende a interagir com uma espécie mais polar<sup>156</sup>. Será visto na última parte deste trabalho que na primeira camada de solvatação ocorre uma probabilidade de cerca de até 50 % de se encontrar o confômero *cis-trans*-dimetilcarbonato nesta estrutura.

### 5.2.2. A primeira camada de solvatação do íon lítio

O modo pelo qual a mobilidade do íon lítio se dá na solução eletrolítica, durante o processo de carga e descarga de uma bateria recarregável de íon-lítio, depende da identidade do solvente e da primeira camada de solvatação. Desta forma, a estrutura de solvatação dos íons em uma solução iônica é um fator importante na descrição do caráter eletroquímico das soluções eletrolíticas. As observações experimentais por espectroscopia no infravermelho<sup>154,155,156</sup> apontam que o número de coordenação do íon lítio em dimetilcarbonato corresponde a quatro resultando em uma estrutura tetragonal do  $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$ , como indicado na Figura 5.14. A Figura 5.15 mostra que a adição de uma quinta molécula do dimetilcarbonato não altera a estrutura desta camada de solvatação e mostra que a mesma não poderia ser formada por cinco ou mais moléculas.

A condutividade, no entanto, tende a aumentar à medida que se diminui o tamanho da primeira camada de solvatação, que pode ser determinada pelo número de coordenação das moléculas do solvente com o íon lítio. Contudo, a interação das outras moléculas ao redor da primeira camada de solvatação do íon lítio também afeta essa condutividade.

A solvatação do íon lítio depende, também, da energia de ligação e do tipo de interação entre as moléculas do solvente e do íon. Estas interações incluem os termos repulsivos de Van der Waals e o compartilhamento eletrônico do oxigênio carbonílico com o íon lítio. O compartilhamento de elétrons com o íon depende do tipo de ligação do oxigênio no solvente, do caráter doador do grupo substituinte ligado ao oxigênio do solvente e do número de ligantes que coordena o íon. A energia de ligação é definida como a energia do complexo menos a energia dos reagentes isolados. A energia de ligação,  $\Delta E_{lig}$ , da interação entre o íon lítio e as moléculas do dimetilcarbonato pode ser calculada pela Equação 5.2, dada por:

$$\Delta E_{lig} = \frac{E_{Li(DMC)_n^+} - E_{Li^+} - nE_{DMC}}{n} \quad (5.2)$$

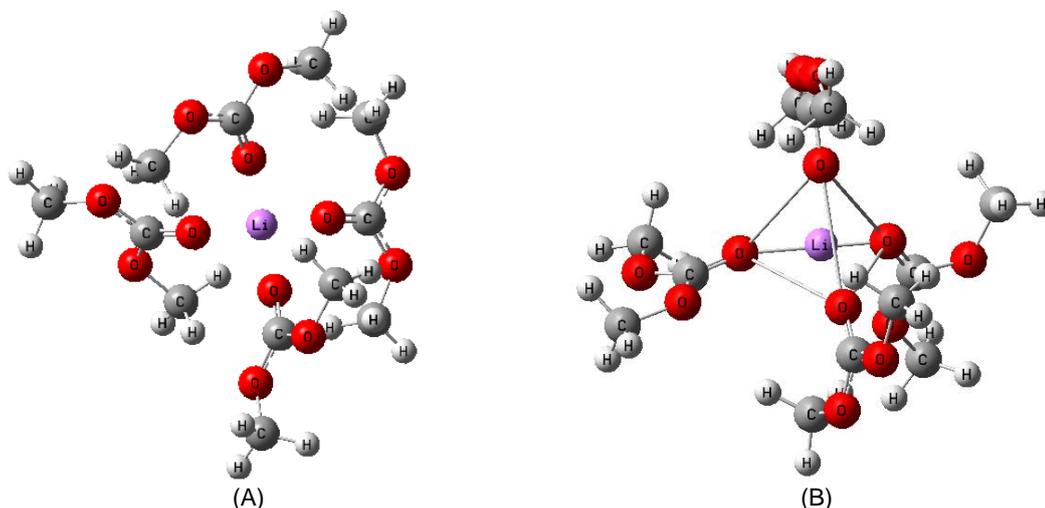


Figura 5.14 – Estrutura da primeira camada de solvatação do íon lítio no solvente dimetilcarbonato. Nesta estrutura pode-se ver as quatro moléculas do DMC rodeando o íon lítio (A) e os ângulos tetraédricos formados pelos átomos de oxigênio carbonílicos ao redor deste íon (B).

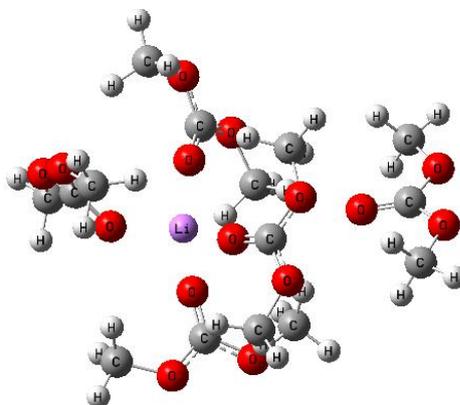


Figura 5.15 – Estrutura da primeira camada de solvatação do íon lítio e uma quinta molécula ao redor desta estrutura.

Tabela 5.11 – Energias de ligação para as estruturas formadas com  $n = 1, 2, 3, 4$  e  $5$ .

Reação	Energias de Ligação ( $kcal.mol^{-1}$ )			
	<i>Ab Initio</i>	<i>Ab initio C/ ZPVE</i>	<i>BSSE</i>	<i>BSSE C/ ZPVE</i>
$Li^+ + 1 DMC \longrightarrow [Li(DMC)]^+$	-6,9926	-6,0325	-49,8650	-48,9049
$Li^+ + 2 DMC \longrightarrow [Li(DMC)_2]^+$	-37,5871	-38,3632	-92,4638	-93,2398
$Li^+ + 3 DMC \longrightarrow [Li(DMC)_3]^+$	-1,8780	-2,2167	-38,6352	-38,9739
$Li^+ + 4 DMC \longrightarrow [Li(DMC)_4]^+$	-0,2205	-0,4507	-8,6514	-8,8817
$Li^+ + 5 DMC \longrightarrow [Li(DMC)_5]^+$	+1,0217	+1,0639	+1,0304	+1,0726

O número de moléculas do dimetilcarbonato capazes de solvatar o íon lítio tem uma dependência direta com as energias de ligação e a Tabela 5.11 traz os resultados dos cálculos para estas energias de ligação. Estes valores indicam um número de quatro moléculas do dimetilcarbonato adsorvidas pelo íon lítio (Figura 5.14), enquanto que a adição da quinta molécula (Figura 5.15) se mostra com uma energia desfavorável na formação desta primeira camada de solvatação, como já comentado acima.

A avaliação direta destas energias de ligação traz um erro no qual se encontra relacionado à sobreposição das funções de base para sistemas grandes como o representado pela estrutura da primeira camada de solvatação. Este erro é conhecido como *BSSE – basis set superposition error* e as energias de ligação para cada um dos complexos apresentados na Tabela 5.11 foram corrigidas através do método *BSSE*. Estas energias também foram corrigidas utilizando-se o método *ZPVE* e suas correções se encontram dispostas nesta tabela.

A Figura 5.16 indica os gráficos da energia de ligação em função do número de moléculas do dimetilcarbonato ao redor do íon lítio. Com estes, pode ser visto que à medida que se aumenta o número de ligantes ao redor deste íon ocorre o aumento na energia de ligação e a camada de solvatação se torna saturada, com quatro moléculas do dimetilcarbonato adsorvidas pelo íon; a aproximação da quinta molécula do dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação eleva o valor da energia de modo que a mesma não se liga diretamente ao íon. A interação de duas moléculas com o íon lítio apresenta o menor valor de energia de ligação. Isto se deve à máxima distância entre os ligantes no íon de modo que o impedimento estérico na estrutura é mínimo e com a inserção de outros ligantes o impedimento estérico aumenta e, conseqüentemente, aumenta também o valor da energia de ligação. Os quatro ligantes constituintes da primeira camada de solvatação, neste caso, promovem uma repulsão entre os ligantes, aumentando o impedimento estérico, e o valor da energia de ligação, que se encontra em seu limiar.

Já foi demonstrado que a energia de ligação  $\text{Li}^+ - \text{DMC}$  é inferior, por exemplo, à energia de ligação  $\text{Li}^+ - \text{EC}^{158}$ . Este baixo valor para esta energia indica que a primeira camada de solvatação,  $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$ , é eficiente no transporte do íon lítio de modo que esta estrutura não se torna rígida a ponto de dificultar a liberação do íon lítio nos eletrodos durante os processos de carga/descarga.

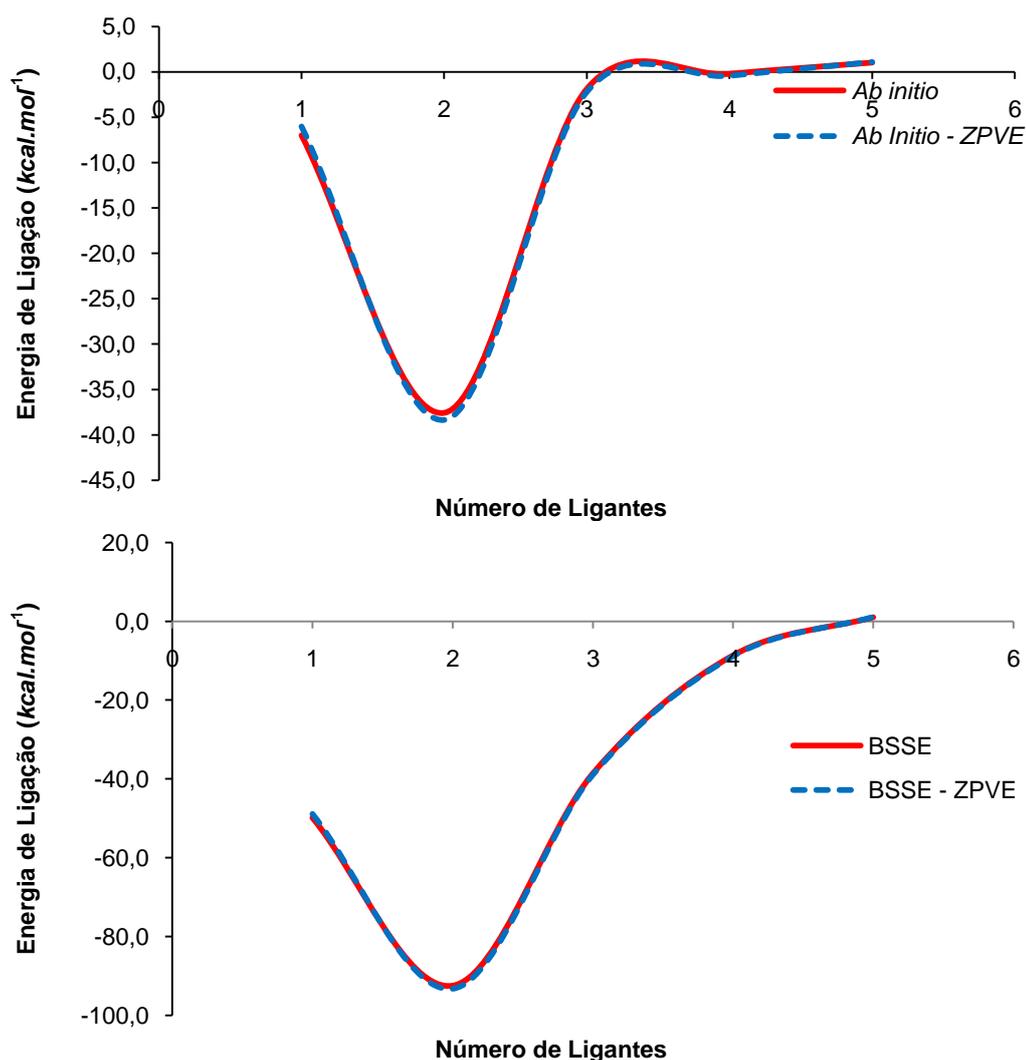


Figura 5.16 – Gráficos das energias de ligação do íon lítio com o solvente dimetilcarbonato em nível *ab initio* com as correções BSSE e ZPVE.

Tanto os resultados obtidos pelos cálculos realizados por dinâmica molecular quanto os cálculos obtidos pelo método *ab initio* mostraram que a primeira camada de solvatação do íon lítio em dimetilcarbonato resulta em uma estrutura como a mostrada pela Figura 5.14. A simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello concorda com os resultados experimentalmente observados em que nesta primeira camada de solvatação ocorre a presença de dois tipos de conformação para as moléculas do dimetilcarbonato. Sabe-se que soluções de dimetilcarbonato apresentam confôrmeros em equilíbrio<sup>154</sup> de modo que o *cis-cis*-dimetilcarbonato se encontra em maior quantidade em relação ao confôrmero *cis-trans*-dimetilcarbonato, no sistema completo, ou seja, a estrutura  $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$  e o solvente. No entanto, a forte interação ocorrida entre as moléculas deste solvente e o íon lítio favorece a

interação com o confômero mais polar<sup>k</sup>, que neste caso é o *cis-trans*-dimetilcarbonato<sup>156</sup>. As simulações em dinâmica molecular mostram que este fato ocorre para esta primeira camada de solvatação.

As simulações realizadas em dinâmica molecular de Car-Parrinello mostraram que o íon lítio interage preferencialmente com o átomo de oxigênio carbonílico. As funções de distribuição radial de pares,  $g_{ij}(r)$ ,

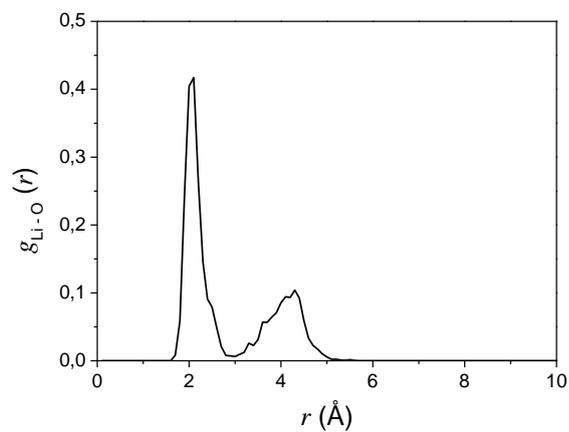
$$g_{ij}(r) = \frac{\left\langle \sum_{i,j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle}{4\pi r^2 \rho_j dr}, \quad (5.3)$$

são utilizadas para se observar a distância que uma determinada espécie se encontra em relação à outra espécie. Aqui,  $r_{ij}$  indica a distância dada por  $\text{Li}^+$  e os outros átomos da molécula do dimetilcarbonato e  $\rho_j$  é a densidade do  $j$ -ésimo átomo do dimetilcarbonato no sistema. A Figura 5.17 mostra os gráficos das funções de distribuição radial de pares para as interações entre o íon lítio e os átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio de uma molécula do dimetilcarbonato.

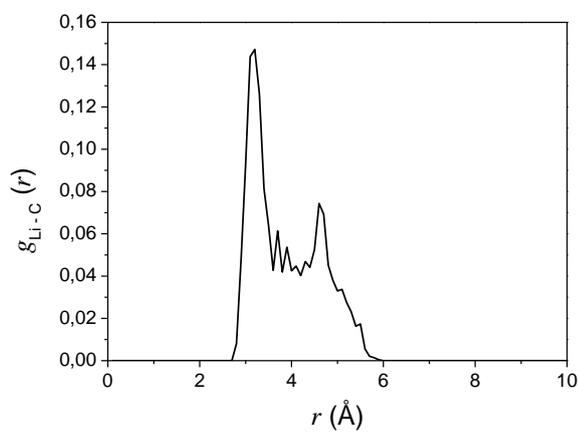
A função de distribuição radial de pares  $g_{\text{Li-O}}$ , dada pela Figura 5.17(A) mostra um pico bem definido a, aproximadamente, 2,1 Å o que indica que o íon lítio se encontra fortemente coordenado pelo átomo de oxigênio carbonílico da molécula do dimetilcarbonato. Um estudo feito a partir da interação do íon lítio com moléculas de etilenocarbonato indica uma posição correspondente para as interações ocorridas entre  $\text{Li}^+ \cdots \text{O} = \text{C}^{157}$ . Contudo, a existência de outros picos de baixa intensidade indicados nesta função de distribuição radial de pares, são produzidos graças à aproximação dinâmica deste íon em relação aos dois outros átomos de oxigênio adjacentes ao grupamento carbonila ( $\text{O}_3$  e  $\text{O}_5$ ) das moléculas de dimetilcarbonato.

Por outro lado, a função de distribuição radial de pares dada pela interação entre o íon lítio e os átomos de carbono,  $g_{\text{Li-C}}$ , (Figura 5.17(B)) da molécula indica a presença de um pico, não tão bem definido como no caso anteriormente descrito, cuja intensidade é muito baixa, mostrando que este íon sobrepõe levemente e de forma dinâmica a nuvem eletrônica formada pelo átomo de carbono do grupamento carbonila.

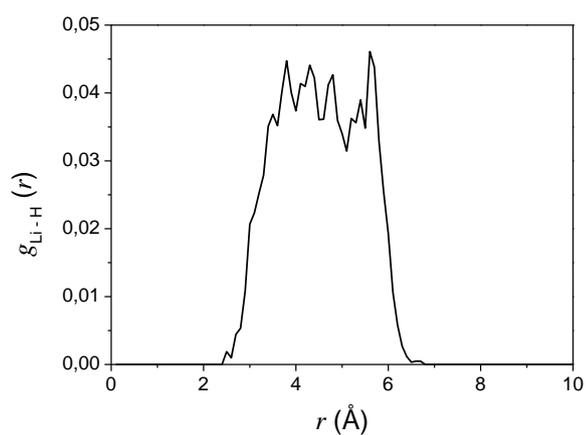
<sup>k</sup> Isto ocorre já que o momento de dipolo elétrico do *cis-trans*-dimetilcarbonato é bastante elevado, em relação ao *trans-trans*-dimetilcarbonato, tornando-o mais polar e tendendo a uma atração eletrostática mais eficiente com o íon lítio.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.17 – Funções de distribuição radial de pares para a interação do íon lítio em dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação.

A função de distribuição radial de pares dada por  $g_{Li-H}$ , no entanto, mostra que nenhum tipo de interação ocorre entre o íon lítio e os átomos de hidrogênio

pertencentes à molécula do dimetilcarbonato, uma vez que estes átomos são eletronicamente deficientes e atuam como ácidos, assim como o íon lítio.

As propriedades estruturais das moléculas do dimetilcarbonato para esta primeira camada de solvatação se encontram na Tabela 5.12 e a Figura 5.18 indica cada átomo nesta, nos dois níveis de teoria avaliados neste trabalho. Esta estrutura indica que os comprimentos médios para as ligações  $\text{Li} \cdots \text{O}$ ,  $\text{C} = \text{O}$ ,  $\text{O} - \text{CO}$  e  $\text{O} - \text{CH}_3$  são, respectivamente, iguais a 2,09, 1,24, 1,35 e 1,48 Å, enquanto que os valores para os ângulos médios para  $\text{O} \cdots \text{Li} \cdots \text{O}$  e  $\text{Li} \cdots \text{O} = \text{C}$  são, respectivamente, iguais a 108,31 e 149,83°. O valor médio para a distância entre o íon lítio e o átomo de oxigênio carbonílico aumentou em cerca de 11,0 % em relação à estrutura  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ , o que indica um impedimento estérico entre as moléculas do dimetilcarbonato na estrutura de solvatação. O valor médio para o ângulo  $\text{O} \cdots \text{Li} \cdots \text{O}$  se encontra próximo ao valor de um ângulo tetraédrico e o íon lítio não se encontra em uma geometria linear em  $\text{Li} \cdots \text{O} = \text{C}$  (Figura 5.14).

Comparando-se os resultados das Tabelas 5.10 e 5.12, o comprimento médio de ligação dos átomos carbonílicos, na primeira camada de solvatação, aumentou 0,72 e 0,56 %, em relação aos valores obtidos para a molécula isolada e para estrutura  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ , respectivamente, nas simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello. Por outro lado, os comprimentos médios das ligações  $\text{OC} - \text{O}$  diminuíram 0,99 e 0,48 %, respectivamente, enquanto que os comprimentos para as ligações  $\text{O} - \text{CH}_3$ , no *cis-cis*-dimetilcarbonato se tornaram 0,13 % maiores em relação à molécula isolada, e 0,60 % menores em relação à estrutura  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ ; já no *cis-trans*-dimetilcarbonato se tornaram maiores 0,49 e 0,02 % em relação ao DMC e ao  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ , respectivamente. Isto indica que o íon lítio, que atua como um ácido de Lewis, recebe os elétrons dos átomos de oxigênio carbonílicos deslocando a nuvem eletrônica e deixando o átomo de carbono com uma deficiência eletrônica, e que por outro lado tenta suprir esta deficiência deslocando as nuvens eletrônicas dos átomos de oxigênio laterais ocasionando na diminuição destas ligações.

Os ângulos  $\text{O} = \text{C} - \text{O}$  mostram a assimetria do *cis-trans*-dimetilcarbonato. Em relação à molécula isolada da Tabela 5.10, um confômero *cis-cis*, o ângulo médio *trans* aumentou em 0,63 % e em relação à estrutura  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ , diminuiu 0,62 %. Nas moléculas *cis-cis*-dimetilcarbonato desta estrutura estas diferenças são insignificantes em relação ao DMC e a  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ .

Tabela 5.12 – Propriedades estruturais das moléculas do dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação do íon lítio nos níveis de teoria DFT/B3LYP/6-31G\* e dinâmica molecular de Car-Parrinello.

Conformações da Estrutura [Li(DMC) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>						
<i>cis-cis</i> -dimetilcarbonato			<i>cis-trans</i> -Dimetilcarbonato			
Propriedades Estruturais	Teoria		Propriedades Estruturais	Teoria		
	Car-Parrinello	DFT/B3LYP/6-31G*		Car-Parrinello	DFT/B3LYP/6-31G*	
Comprimentos de Ligação (Å)	Li ... O <sub>2</sub>	2,1693	1,9418	Li ... O <sub>2'</sub>	2,0071	1,9987
	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub>	1,2369	1,2338	O <sub>2'</sub> = C <sub>1'</sub>	1,2354	1,2376
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	1,3547	1,3427	C <sub>1'</sub> – O <sub>3'</sub>	1,3515	1,3451
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	1,3524	1,3434	C <sub>1'</sub> – O <sub>5'</sub>	1,3556	1,3459
	O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	1,4836	1,4587	O <sub>3'</sub> – C <sub>4'</sub>	1,4890	1,4709
	O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	1,4820	1,4591	O <sub>5'</sub> – C <sub>6'</sub>	1,4858	1,4650
	Li ... O <sub>8</sub>	2,0855	1,9689	Li ... O <sub>8'</sub>	2,0801	1,9876
	O <sub>8</sub> = C <sub>7</sub>	1,2367	1,2390	O <sub>8'</sub> = C <sub>7'</sub>	1,2339	1,2361
	C <sub>7</sub> – O <sub>9</sub>	1,3512	1,3428	C <sub>7'</sub> – O <sub>9'</sub>	1,3536	1,3465
	C <sub>7</sub> – O <sub>11</sub>	1,3502	1,3443	C <sub>7'</sub> – O <sub>11'</sub>	1,3573	1,3457
	O <sub>9</sub> – C <sub>10</sub>	1,4776	1,4585	O <sub>9'</sub> – C <sub>10'</sub>	1,4924	1,4706
	O <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>	1,4771	1,4581	O <sub>11'</sub> – C <sub>12'</sub>	1,4900	1,4656
Ângulos de Ligação (°)	Li ... O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub>	153,5663	166,9581	Li ... O <sub>2'</sub> = C <sub>1'</sub>	141,9526	135,9718
	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	125,9001	125,5256	O <sub>2'</sub> = C <sub>1'</sub> – O <sub>3'</sub>	121,0006	121,2915
	O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	125,9398	126,1721	O <sub>2'</sub> = C <sub>1'</sub> – O <sub>5'</sub>	125,2105	125,1572
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	117,3822	115,9713	C <sub>1'</sub> – O <sub>3'</sub> – C <sub>4'</sub>	120,9410	119,4619
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	117,6500	116,0663	C <sub>1'</sub> – O <sub>5'</sub> – C <sub>6'</sub>	117,9860	116,4504
	Li ... O <sub>8</sub> = C <sub>7</sub>	155,6965	155,0743	Li ... O <sub>8'</sub> = C <sub>7'</sub>	148,1233	141,5544
	O <sub>8</sub> = C <sub>7</sub> – O <sub>9</sub>	125,8436	125,3756	O <sub>8'</sub> = C <sub>7'</sub> – O <sub>9'</sub>	120,6013	121,3544
	O <sub>8</sub> = C <sub>7</sub> – O <sub>11</sub>	125,5569	126,4220	O <sub>8'</sub> = C <sub>7'</sub> – O <sub>11'</sub>	124,9422	125,1753
	C <sub>7</sub> – O <sub>9</sub> – C <sub>10</sub>	117,6151	115,9507	C <sub>7'</sub> – O <sub>9'</sub> – C <sub>10'</sub>	121,1775	119,2891
	C <sub>7</sub> – O <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>	117,3790	116,1302	C <sub>7'</sub> – O <sub>11'</sub> – C <sub>12'</sub>	118,0337	116,3402
	O <sub>2</sub> ... Li ... O <sub>8</sub>	111,6738	111,0459	O <sub>2'</sub> ... Li ... O <sub>8'</sub>	108,7477	112,5039
	O <sub>2</sub> ... Li ... O <sub>2'</sub>	103,5938	105,7854	O <sub>8</sub> ... Li ... O <sub>8'</sub>	101,5398	106,2130
O <sub>2</sub> ... Li ... O <sub>8'</sub>	117,5001	105,0248	O <sub>2'</sub> ... Li ... O <sub>8</sub>	106,7915	115,8132	

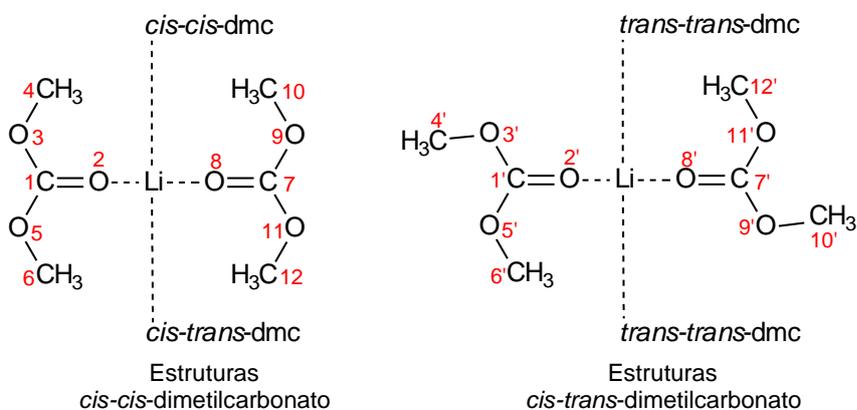


Figura 5.18 – As estruturas *cis-cis*-dimetilcarbonato e *cis-trans*-dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação.

Estas alterações ocorridas na molécula do dimetilcarbonato podem ser melhor compreendidas com o auxílio dos orbitais de fronteira. A Figura 5.19 indica os orbitais moleculares produzidos na estrutura do  $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$ . Os orbitais Homo -2, Homo -1 e Homo indicam a presença dos orbitais  $\pi$  ao redor dos átomos de oxigênio no *cis-cis*-dimetilcarbonato. Os orbitais Homo -2 mostram os lóbulos dos orbitais  $\pi$  sobre os átomos de oxigênio carbonílicos dos confôrmeros *cis-cis*. Já nos confôrmeros *cis-trans* podem ser visualizados apenas pequenos lóbulos de orbitais sobre os átomos de oxigênio. A partir dos orbitais Homo -1 podem ser vistas as ligações  $\pi$  OC – O de forma que aparece um nó na região do átomo de carbono. No-

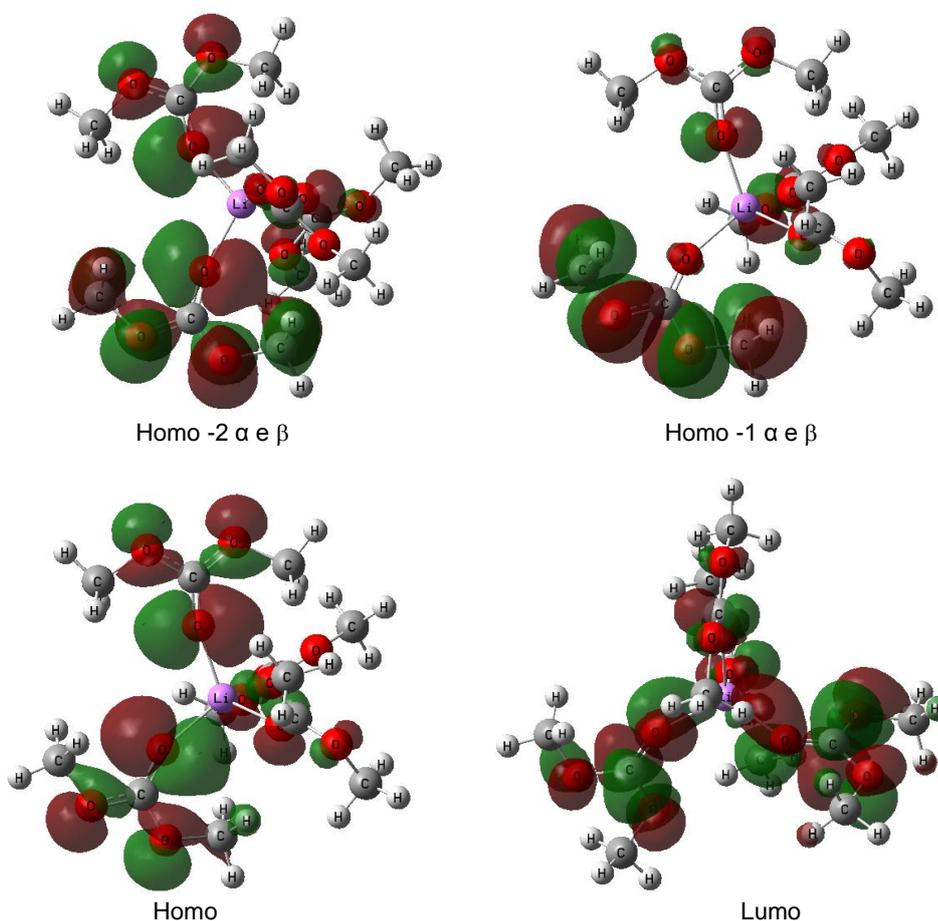


Figura 5.19 – Estruturas dos orbitais moleculares produzidos no complexo  $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$ .

vamente, aparecem pequenos lóbulos de orbitais  $\pi$  sobre os átomos de oxigênio no confôrmero *cis-trans* do dimetilcarbonato. O orbital Homo produz dois lóbulos bastante grandes centrados no átomo de oxigênio carbonílico e muito próximos ao íon lítio. Podem ser vistos, também, os orbitais que contribuem com a formação das

ligações  $\sigma$  ocorridas em OC – O e O – CH<sub>3</sub>. Nenhum orbital molecular participa da interação Li<sup>+</sup> ... DMC. Os orbitais LUMO produzidos na região do íon lítio na estrutura [Li(DMC)]<sup>+</sup> não mais contribuem para a estrutura da camada de solvatação, [Li(DMC)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

Além do mais, cálculos de ordem de ligação realizados para as ligações na estrutura desta camada de solvatação mostraram que as ordens para as seguintes ligações O = C, OC – O, O – CH<sub>3</sub> e Li ... OC correspondem, respectivamente, a 1,57, 1,07, 0,86 e 0,06. Estes valores indicam a existência de uma ligação ressonante no grupo carbonila e apontam que o íon lítio apenas interage eletrostaticamente com os átomos de oxigênio carbonílicos da molécula do dimetilcarbonato, pois o valor encontrado para a sua ordem de ligação é muito baixo, não indicando uma ligação covalente.

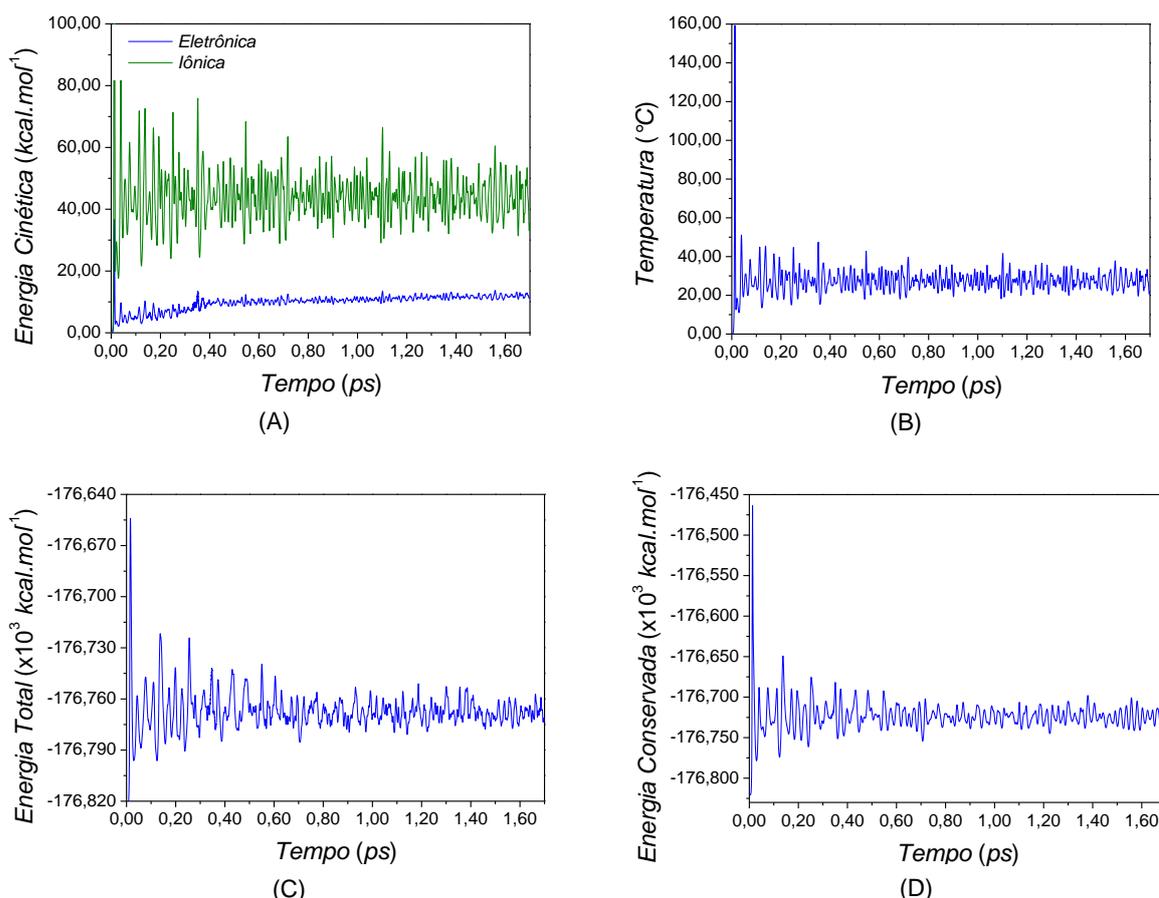


Figura 5.20 – Energias produzidas na interação do íon lítio com dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação, obtidas por dinâmica molecular de Car-Parrinello com  $\mu = 300$  u.a. e  $\Delta t = 0,12$  fs.

A Figura 5.20 representa os gráficos referentes às energias obtidas na simulação do íon lítio na primeira camada de solvatação. A Figura 5.20(A) mostra

que a separação adiabática se deu de modo que a diferença entre as energias cinéticas iônica e eletrônica médias corresponde a  $0,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Esta diferença mostra que estas duas energias se mantiveram separadas de modo que as funções de onda permaneceram em seu estado fundamental durante toda a simulação. No entanto, os primeiros passos desta simulação mostraram um desequilíbrio em ambas energias cinéticas.

A inserção dos termostatos de Nosé-Hoover permitiu que a temperatura da cela de simulação se mantivesse oscilando em torno dos  $27,33 \text{ }^\circ\text{C}$ . Porém, nos primeiros instantes da simulação a temperatura variou em uma faixa maior. A energia total média do sistema ficou compreendida em torno de  $-176,77.10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1}$ , de modo que seu limite de variação foi se tornando menor com o tempo. Este comportamento observado nas energias ocorre uma vez que, nos primeiros passos da simulação, a estrutura de solvatação do íon lítio não se encontra definida. No entanto, quando as moléculas do dimetilcarbonato se ajustaram para formar esta estrutura, ocorreu uma estabilização da mesma fazendo com que a temperatura e a energia total oscilassem em uma faixa menor. Daí em diante, o equilíbrio dinâmico foi estabelecido de forma que cada espécie participante da estrutura de solvatação se manteve vibrando em posições específicas de modo que a mesma não sofresse deformação a ponto de desfazer no meio. A Figura 5.20(D) mostra que a estabilização desta camada de solvatação se deu de modo que a energia do sistema foi conservada de acordo com a equação 3.21.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

#### 6.1. Estrutura Conformacional do Dimetilcarbonato

A primeira parte deste trabalho se destinou à otimização e simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello da molécula do dimetilcarbonato a fim de se observar alguns fatores:

##### 6.1.1. A estrutura do dimetilcarbonato

Os cálculos realizados em nível *Ab initio* mostraram que a estrutura *cis-cis*-dimetilcarbonato é a estrutura que apresenta a maior estabilidade. Além do mais, as propriedades estruturais para o confômero *cis-trans*-dimetilcarbonato não apresentam simetria como no caso das estruturas simétricas do *cis-cis* e *cis-trans*-dimetilcarbonato. Em todas as estruturas conformacionais puderam ser observados que orbitais moleculares  $\pi$  promovem uma ressonância por todo o grupo carbonato na molécula do dimetilcarbonato.

As simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello mostraram que a estrutura conformacional mais observada foi o *cis-cis*-dimetilcarbonato. No entanto, quando a temperatura da cela de simulação é mantida a uma temperatura mais amena a molécula do dimetilcarbonato busca o seu estado de menor energia, enquanto que a estrutura *cis-trans* foi observada a temperaturas acima de 50 °C.

##### 6.1.2. A importância do parâmetro de massa fictícia e do tamanho do passo de tempo

Os cálculos realizados em dinâmica molecular de Car-Parrinello mostraram que, para a simulação da molécula do dimetilcarbonato, a escolha correta do valor do parâmetro de massa fictícia,  $\mu$ , e do tamanho do passo de tempo de simulação,  $\Delta t$ , implica em uma importância fundamental, no que diz respeito à

separação adiabática das energias cinéticas iônica e eletrônica. Esta separação é importante, por outro lado, para garantir que os elétrons permaneçam oscilando na região do estado fundamental e produzir resultados físicos satisfatórios ao sistema.

Para as simulações realizadas nesta primeira parte do trabalho, ficou comprovado que os melhores valores para  $\mu$  se encontram na faixa entre 300 e 800 u.a. Contudo, este último valor não consegue desempenhar um controle satisfatoriamente favorável na adiabaticidade do sistema, pois nem mesmo diminuindo o tamanho do passo,  $\Delta t$ , conseguiu-se aumentar a distância entre as energias cinéticas iônica e eletrônica e forneceu resultados não físicos. No entanto, os sistemas com os valores de  $\mu$  iguais a 300 e 500 u.a. poderiam ter sido simulados com um tamanho de passo de tempo,  $\Delta t$ , superior a 0,12 fs, o que levaria a um ganho no custo computacional.

### 6.1.3. A importância dos termostatos de Nosé-Hoover

As simulações realizadas no ensemble *NVT* mostraram que a inserção dos termostatos de Nosé-Hoover no subsistema iônico não desempenha um papel fundamentalmente importante no controle da adiabaticidade dos sistemas. Eles apenas mantêm a temperatura iônica e, conseqüentemente, a temperatura física do sistema oscilando em uma faixa específica, o que auxilia nas simulações em que ocorrem a necessidade de valores específicos de temperatura, como por exemplo, a verificação do comportamento de um determinado sistema na fusão e na ebulição e até mesmo em reações químicas controladas energeticamente.

A inserção dos termostatos no subsistema eletrônico, porém poderia manter a temperatura fictícia (e assim a energia cinética eletrônica) oscilando na região do estado fundamental ou na superfície de Born-Oppenheimer. Contudo, termostatos neste subsistema são extremamente sensíveis, o que poderia levar a resultados não-físicos do sistema.

## 6.2. A Interação da Molécula do Dimetilcarbonato com o íon Lítio

A última parte deste trabalho destinou-se em verificar as mudanças ocorridas na molécula do solvente dimetilcarbonato na presença do íon lítio para que

fosse possível avaliar a estrutura da primeira camada de solvatação do íon lítio neste solvente.

### 6.2.1. A interação do íon lítio com uma molécula do dimetilcarbonato

Os cálculos realizados em nível de teoria *ab initio* mostraram que, dependendo de como ocorre o choque do íon lítio com a molécula do dimetilcarbonato, ocorre a formação de dois tipos de estrutura  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ : a estrutura monodentada, que é a interação mais observada, e a estrutura bidentada, que é pouco observada. Por outro lado, as simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello não indicaram a estrutura bidentada, uma vez que a carga parcial negativa sobre o átomo de oxigênio carbonílico, sendo maior em relação aos outros átomos de oxigênio, propicia a forte interação do íon lítio com este átomo de oxigênio.

Os gráficos das funções de distribuição radial de pares ajudaram a mostrar a tendência da interação do íon lítio com o átomo de oxigênio carbonílico, assim como da interação com a molécula mais polar, o *cis-trans*-dimetilcarbonato.

Os resultados obtidos pelos cálculos *ab initio* para a obtenção das cargas atômicas e dos orbitais moleculares de fronteira mostraram o porquê das distorções observadas nos comprimentos e ângulos de ligação no complexo  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$  em relação a molécula do dimetilcarbonato isoladamente.

### 6.2.2. A primeira camada de solvatação do íon lítio

Uma vez compreendida a estrutura do complexo  $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ , se tornou fácil a compreensão dos acontecimentos sobre a estrutura da primeira camada de solvatação do íon lítio em dimetilcarbonato. Ficou demonstrado que o número de coordenação do íon lítio na estrutura do complexo  $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$  é igual a quatro e que a mesma apresenta uma geometria tetraédrica.

As interações ocorridas entre o íon lítio e os átomos de oxigênio carbonílicos nesta estrutura não produzem orbitais moleculares e foi demonstrado que a ordem de ligação dada em  $\text{Li} \cdots \text{O}$  corresponde a um valor muito baixo. Isto indica que estas interações são puramente eletrostáticas com baixo caráter covalente. No entanto, o transporte do íon lítio efetuado por esta estrutura, de um eletrodo ao outro em uma bateria de íon-lítio, é facilitado uma vez que o tamanho desta esfera de solvatação é favorável a este transporte nas reações de oxido-redução ocorridas nos processos de carga-descarga do dispositivo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAHAM, K. M. Directions in secondary lithium battery research and development. **Electrochimica Acta**, vol. 38, pág. 1233, 1993.
2. MEGAHED, S. e SCROSATI, B. Lithium-ion rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 51, pág. 79, 1994.
3. MEGAHED, S. e EBNER, W. Lithium-ion battery for electronic applications. **Journal Power Sources**, vol. 54, pág. 155, 1995.
4. YEAGER, H. L.; FEDYK, J. D. e PARKER, R. J. Spectroscopic studies of ionic solvation in propylene carbonate. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 77, pág. 2407, 1973.
5. HYODO, S. e OKABAYASHI, K. Raman intensity study of local structure in non-aqueous electrolyte solutions. I. Cation-solvent interaction in LiClO<sub>4</sub>/ethylene carbonate. **Electrochimica Acta**, vol. 34, pág. 1551, 1989.
6. HYODO, S. e OKABAYASHI, K. Raman intensity study of local structure in non-aqueous electrolyte solutions. II. Cation-solvent interaction in mixed solvent systems and selective solvation. **Electrochimica Acta**, vol. 34, pág. 1557, 1989.
7. BATTISTI, D.; *et. al.* Vibrational Studies of lithium perchlorate in propylene carbonate solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 97, pág. 5826, 1993.
8. CAZZANELLI, E. *et. al.* Li<sup>+</sup> solvation in ethylene carbonate-propylene carbonate concentrated solutions: A comprehensive model. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 107, pág. 5740, 1997.
9. VARELA, H. *et. al.* Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. **Química Nova**, vol. 25, pág. 287, 2002.
10. MAHAN, B. M. e MYERS, R. J. **Química – Um Curso Universitário**. 4ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1995.
11. LEE, J. *et. al.* Electrodeposition of PbO onto Au and Ti substrates. **Electrochemistry Communications**, vol. 2, pág. 646, 2000.
12. FURUKAWA, N.; Development and commercialization of nickel-metal hydride secondary batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 51, pág. 45, 1994.
13. COUPER, A. M.; PLETCHER, D. e WALSH, F. C.; Electrode materials for electrosynthesis. **Chemical Review**, vol. 90, pág. 847, 1990.
14. WINTER, M. *et. al.* Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. **Advanced Materials**, vol. 10, pág. 725, 1998.
15. BROUSSELY, M.; BIENSAN, P. e SIMON, B. Lithium insertion into host materials: The key to success for Li ion batteries. **Electrochimica Acta**, vol. 45, pág. 3, 1999.
16. ARMSTROG, A. R. e BRUCE, P. G. Synthesis of layered LiMnO<sub>2</sub> as an electrode for rechargeable lithium batteries. **Nature**, vol. 381, pág. 499, 1996.

17. WHITTINGHAM, M. S. Electrochemical energy storage and intercalation chemistry. **Science**, vol. 192, pág. 1226, 1976.
18. LAZZARI, M. e SCROSATI, B. A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 127, pág. 773, 1980.
19. KOKSBANG, R. *et al.* Cathode materials for lithium rocking chair batteries. **Solid State Ionics**, vol. 84, pág. 1, 1996.
20. SCHOONMAN, J.; TULLER, H. L. e KELDER, E. M. Defect chemical aspects of lithium-ion battery cathodes. **Journal of Power Sources**, vol. 81, pág. 44, 1999.
21. JULIEN, C. Local cationic environment in lithium nickel-cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries. **Solid State Ionics**, vol. 136, pág. 887, 2000.
22. AMARAL, F. A. **Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio**. 2007. 100f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2007.
23. PESQUERO, N. C. *et al.* Materiais cerâmicos de inserção aplicados à bateria de íon lítio. **Cerâmica**, vol. 54, pág. 233, 2008.
24. KOBAYASHI, S. *et al.* Kinetic studies on the Li ion transfer at the electrolyte interface. **The Electrochemical Society**, vol. 29, pág. 204, 2003.
25. WANG, Q.S. *et al.* Thermal stability of LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries. **Thermochimica Acta**, vol. 437, pág. 12, 2005.
26. WANG, Q.S. *et al.* Micro calorimeter study on the thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, vol. 19, pág. 561, 2006.
27. KONG, W. *et al.* Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 142, pág. 285, 2005.
28. DOMINKO, R. Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> (M = Fe and/or Mn) cathode materials. **Journal of Power Sources**, vol. 184, pág. 462, 2008.
29. STROBEL, P. *et al.* Search for new manganese-cobalt oxides as positive electrode materials for lithium batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 174, pág. 910, 2007.
30. WU, S.Q. *et al.* Structural stabilities, electronic structures and lithium deintercalation LiXMSiO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni): GGA and GGA + U study. **Computational Materials Science**, vol. 44, pág. 1243, 2009.
31. MIZUSHIMA, K. *et al.* Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density. **Materials Research Bulletin**, vol. 15, pág. 783, 1980.
32. ANTOLINI, E. LiCoO<sub>2</sub>: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. **Solid State Ionics**, vol. 170, pág. 159, 2004.

33. SHEU, S.P. *et. al.* Studies of LiNiO<sub>2</sub> in lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 68, pág. 558, 1997.
34. LI, W.; CURRIE, J. C. e WOLSTENHOLME, J. Influence of morphology on the stability of LiNiO<sub>2</sub>. **Journal of Power Sources**, vol. 68, pág. 565, 1997.
35. HUANG, H. e BRUCE, P. G. 3V And 4V Lithium manganese oxide cathodes for rechargeable lithium batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 54, pág. 52, 1995.
36. YAMADA, A. *et. al.* Jahn-Teller instability in spinel Li-Mn-O. **The Journal of Power Sources**, vol. 81, pág. 73, 1999.
37. WANG, M. e NAVROTSKY, A. Enthalpy of formation of LiNiO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub> and their solid solution, LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. **Solid State Ionics**, vol. 166, pág. 167, 2004.
38. NIETO-RAMOS, S. e TOMAR, M. S. Synthesis of lithium intercalation materials for rechargeable batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 26, pág. 159, 2001.
39. POTIRON, E. *et. al.* Electrochemically synthesized vanadium oxides as lithium insertion hosts. **Electrochimica Acta**, vol. 45, pág. 197, 1999.
40. GIORGETTI, M. *et. al.* In situ X-ray absorption spectroscopy characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel cathodes upon lithium intercalation. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 146, pág. 2387, 1999.
41. LIU, Q. *et. al.* A soft chemistry synthesis and electrochemical properties of LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> as cathode material for lithium secondary batteries. **Solid State Ionics**, vol. 176, pág. 1549, 2005.
42. SORENSEN, E. M. *et. al.* Ag<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub>: an electrochemically active and high silver density phase. **Journal American Chemical Society**, vol. 127, pág. 6347, 2005.
43. CAO, X. *et. al.* Synthesis of CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batteries from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gel. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 98, pág. 71, 2006.
44. MORCLETTE M, *et. al.* A reversible copper extrusion-insertion electrode for rechargeable Li batteries. **Nature Materials**, vol. 2, pág. 755, 2003.
45. CHIANG, C. K. *et. al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letter**, vol. 39, pág. 1098, 1977.
46. SHIRAKAWA, H. *et. al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivates of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, pág. 578, 1977.
47. MATSUNAGA, T. *et. al.* Development of polyaniline-lithium secondary battery. **Polymers Advanced Technologies**, vol. 1, pág. 33, 1990.
48. CROCE, F. *et. al.* Electrochemical characterization of a polymer/polymer, rechargeable solid-state lithium cell. **Solid State Ionics**, vol. 28-30, pág. 895, 1989.
49. VARELA, H. *et. al.* Comparisons of charge compensation process in aqueous media of polyaniline and self-doped polyanilines. **Sinthetic Metals**, vol. 122, pág. 321, 2001.

50. MELLO, R. M. Q. *et. al.* Ellipsometric, electrogravimetric, and spectroelectrochemical studies of the redox process of sulfonated polyaniline. **Langmuir**, vol. 16, pág. 7835, 2000.
51. BISWAS, M.; RAY, S. S. e LIU, Y. Water dispersible conducting nanocomposites of poly(N-vinylcarbazole), polypyrrole and polyaniline with nanodimensional manganese (IV) oxide. **Synthetic Metals**, vol. 105, pág. 99, 1999.
52. KERR, T. A.; WU, H. e NAZAR, L. F. Concurrent polymerization and insertion of aniline in molybdenum trioxide: formation and properties of a  $[\text{poly}(\text{aniline})]_{0,24}\text{MoO}_3$  nanocomposite. **Chemistry of Materials**, vol. 8, pág. 2005, 1996.
53. MATSUDA, Y.; MORITA, M. e ISHIKAWA, M. Electrolyte solutions for anodes in rechargeable lithium batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 68, pág. 30, 1997.
54. SASAKI, T. *et. al.* Formation mechanism of alkyl dicarbonates in Li-Ion cells. **Journal of Power Sources**, vol. 150, pág. 208, 2005.
55. AURBACH, D. *et. al.* The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries. **Journal Electrochemical Society**, vol. 142, pág. 2882, 1995.
56. AZUMA, H. *et. al.* Advanced carbon anode materials for lithium ion cells. **Journal of Power Sources**, vol. 81-82, pág. 1, 1999.
57. DAHN, J.R.; FONG, R. e SPOON, M.J. Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host. **Physical Review B**, vol. 42, pág. 6424, 1990.
58. DRESSELHAUS, M.S. e DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. **Advances in Physics**, vol. 30, pág. 139, 1981.
59. AVDEEV, V.V.; NALIMOVA, V.A. e SEMENENKO, K.N. The alkali metals in graphite matrixes-new aspects of metallic state chemistry. **High Pressure Research**, vol. 6, pág. 11, 1990.
60. FERG, E. *et. al.* Spinel anodes for lithium-ion batteries. **Journal of Electrochemistry Society**, Vol. 141, pág. L147, 1994.
61. JANSEN, A.N. *et. al.* Development of a high-power lithium-ion battery. **Journal Power Sources**, vol. 81, pág. 902, 1999.
62. HUGGINS, R. A. Lithium alloy negative electrodes. **Journal of Power Sources**, vol. 81-82, pág. 13, 1999.
63. LUO, Z. *et. al.* High performance silicon carbon composite anode materials for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 189, pág. 16, 2009.
64. BLOMGREN, G. E. Electrolytes for advanced batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 81-82, pág. 112, 1999.
65. KAWAMURA, T.; OKADA, S. e YAMAKI, J. Decomposition reaction of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolytes for lithium ion cells. **Journal of Power Sources**, vol. 156, pág. 547, 2006.
66. WANG, Q. *et. al.* Effects of the solvents and salt on the thermal stability of charged  $\text{LiCoO}_2$ . **Materials Research Bulletin**, vol. 44, pág. 543, 2009.

67. AURBACH, D. *et. al.* The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: the major factors that influence Li cycling efficiency. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 339, pág. 451, 1992.
68. TOBISHIMA, S. *et. al.* Ethylene carbonate-based electrolytes for rechargeable lithium batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 26, pág. 449, 1989.
69. SALOMON, M. Electrolyte solvation in aprotic solvents. **Journal of Power Sources**, vol. 26, pág. 9, 1989.
70. NAEJUS, R. *et. al.* Ion solvation in carbonate-based lithium battery electrolyte solutions. **Electrochimica Acta**, vol. 43, pág. 275, 1998.
71. TOBISHIMA, S. e YAMAKI, J. Electrolytic characteristics of mixed solvent electrolytes for lithium secondary batteries. **Electrochimica Acta**, vol. 28, pág. 1067, 1983.
72. TOBISHIMA, S. *et. al.* Ethylene carbonate/ether solvents for electrolytes in lithium secondary batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 20, pág. 293, 1987.
73. TOBISHIMA, S.; ARAKAWA, M. e YAMAKI, J. Ethylene carbonate/linear-structured solvent mixed electrolyte systems for high-rate secondary lithium batteries. **Electrochimica Acta**, vol. 35, pág. 383, 1990.
74. CHAUSSÉ, A.; BERHIL, M. e MESSINA, R. A Study of the Li/Li<sup>+</sup> couple in DMC and PC solvents – Part 2: Electrochemical studies of the Li/Li<sup>+</sup> couple in LiAsF<sub>6</sub>/DMC and LiAsF<sub>6</sub>/PC solutions. **Electrochimica Acta**, vol. 44, pág. 2365, 1999.
75. EIN-ELI, Y. Dimethyl carbonate (DMC) electrolytes – The effect of solvent purity on Li-ion intercalation into graphite anodes. **Electrochemistry Communications**, vol. 4, pág. 644, 2002.
76. BESENHARD, J. O. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal and NR<sub>4</sub> graphite intercalation compounds in organic electrolytes. **Carbon**, vol. 14, pág. 111, 1976.
77. BILLAUD, D.; HENRY, F. X. e WILLMANN, P. Dependence of the morphology of graphitic electrodes on the electrochemical intercalation of lithium ions. **Journal of Power Sources**, vol. 54, pág. 383, 1995.
78. ALDER, B. J. e WAINWRIGTH, T. E. Phase transition for a hard sphere system. **Journal Chemical Physics**, vol. 27, pág. 1208, 1957.
79. GIBSON, J. B. *et. al.* Dynamics of radiation damage. **Physics Review**, vol. 120, pág. 1229, 1960.
80. RINO, J. P. e STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. **Química Nova**, Vol. 24, pág. 838, 2001.
81. LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
82. HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, vol. 136, pág. B864, 1964.
83. KOHN, W. e SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation Effects. **Physical Review**, Vol. 140, pág. A1133, 1965.

84. MARX, D. e HUTTER, J. **Ab Initio Molecular Dynamics – Basic Theory and Advanced Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
85. CAR, R. e PARRINELLO, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. **Physical Review Letters**, vol. 55, pág. 2471, 1985.
86. KIRKPATRICK, S.; GELETT, C. D. e VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. **Science**, vol. 220, pág. 671, 1983.
87. TANGNEY, P. On the theory underlying the Car-Parrinello method and the role of the fictitious mass parameter. **The Journal Chemical Physics**, vol. 124, pág. 044111, 2006.
88. PASTORE, G.; SMARGIASSI, E.; BUDA, F. Theory of ab initio molecular-dynamics calculations. **Physical Review A**, vol. 44, pág. 6334, 1991.
89. BLÖCHL, P. E.; PARRINELLO, M. Adiabaticity in first-principle molecular dynamics. **Physical Review B**, vol. 45, pág. 9413, 1992.
90. FOIS, E. S.; PENMAN, J. I.; MADDEN, P. A. Control of the adiabatic electronic state in ab initio molecular dynamics. **Journal Chemical Physics**, vol. 98, pág. 6361, 1993.
91. NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. **Molecular Physics**, vol. 52, pág. 255, 1984.
92. NOSÉ, S. Unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **Journal Chemical Physics**, Vol. 81, pág. 511, 1984.
93. HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physics Review A**, vol. 31, pág. 1695, 1985.
94. NOSÉ, S. An extension of the canonical ensemble molecular dynamics method. **Molecular Physics**, vol. 57, pág. 187, 1986.
95. BLÖCHL, P. E. Second-generation wave-function thermostat for ab initio molecular dynamics. **Physical Review B**, vol. 65, pág. 104303, 2002.
96. LEE, C. *et al.* Ab initio studies on high pressure phases of ice. **Physical Review Letters**, vol. 69, pág. 462, 1992.
97. TUCKERMAN, M.; LAASONEN, K. e SPRIK, M. Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water. **Journal Chemical Physics**, vol. 103, pág. 150, 1995.
98. SPRIK, M.; HUTTER, J. e PARRINELLO, M. Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functional. **Journal Chemical Physics**, vol. 105, pág. 1142, 1996.
99. SILVESTRELLI, P. L.; BERNASCONI, M. e PARRINELLO, M. Ab initio infrared spectrum of liquid water. **Chemical Physics Letters**, vol. 277, pág. 478, 1997.
100. BERNASCONI, M.; SILVESTRELLI, P. L. e PARRINELLO, M. Ab initio infrared absorption study of the hydrogen-bond symmetrization in ice. **Physical Review Letters**, vol. 81, pág. 1235, 1998.

101. DIRAISON, M.; MARTYNA, G. J. e TUCKERMAN, M. E. Simulation studies of liquid ammonia by classical ab initio, classical, and path-integral molecular dynamics. **Journal of Chemical Physics**, vol. 111, pág. 1096, 1999.
102. HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. **Physical Review**, vol. 57, pág. 1169, 1940.
103. BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, vol. 50, pág. 953, 1994.
104. KRESSE, G. e HURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, vol. 54, pág. 11 169, 1996.
105. MARTIN, R. M. **Electronic Structure: basic theory and practical methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
106. KOHANOFF, J. **Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
107. PHILLIPS, J. C e KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. **Physical Review**, vol. 116, pág. 287, 1959.
108. HAMANN, D. R., SCHLÜTER, M. e CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letter**, vol. 43, pág. 1494, 1979.
109. VANDERBILT, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review B**, vol. 32, pág. 8412, 1985.
110. TROULLIER, N. e MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, vol. 43, pág. 1993, 1991.
111. TUCKERMAN, M. E. e PARRINELLO, M. Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques. **Journal Chemical Physics**, vol. 101, pág. 1302, 1994.
112. PARR, R. G. e YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. New York: Oxford University Press, 1989.
113. PAYNE, M. C. *et. al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. **Review of Modern Physics**, vol. 64, pág. 1045, 1992.
114. VERLET, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. **Physical Review**, vol. 159, pág. 98, 1967.
115. TUCKERMAN, M. E. e PARRINELLO, M. Integrating the Car-Parrinello equations. II. Multiple time scale techniques. **Journal Chemical Physics**, vol. 101, pág. 1316, 1994.
116. HUTTER, J.; TUCKERMAN, M. E. e PARRINELLO, M. Integrating the Car-Parrinello equations. III. Techniques for ultrasoft pseudopotentials. **Journal Chemical Physics**, vol. 102, pág. 859, 1995.
117. BROUGHTON, J. e KHAN, F. Accuracy of time-dependent properties in electronic-structure calculations using a fictitious Lagrangian. **Physical Review B**, vol. 40, pág. 12 098, 1989.

118. RYCKAERT, J., CICCOTTI, G. e BERENDSEN, J. C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes. **Journal Computational Physics**, vol. 23, pág. 327, 1977.
119. ANDERSON, H.C. RATTLE – A velocity version of the SHAKE algorithm for molecular-dynamics calculation. **Journal of Computational Physics**, vol. 52, pág. 24 (1983).
120. SWOPE, W.C. *et. al.* A computer-simulation method for the calculation of equilibrium-constants for the formation of physical clusters of molecules – Application to small water clusters. **Journal of Chemical Physics**, vol. 76, pág. 637, 1982.
121. PAYNE, M. C. *et. al.* Molecular dynamics and ab initio total energy calculations. **Physical Review Letter**, vol. 56, pág. 2656, 1986.
122. SPRIK, M. Computer simulation of the dynamics of induced polarization fluctuations in water. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 95, pág. 2283, 1991.
123. MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L. e TUCKERMAN, M. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 97, pág. 2635, 1992.
124. FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. **Physical Review**, vol. 56, pág. 340, 1939.
125. PULAY, P. Ab initio calculation of force constant and equilibrium geometries in polyatomic molecules. **Molecular Physics**, vol. 17, pág.197, 1969.
126. IHM, J.; ZUNGER, A. e COHEN, M. L. Momentum-space formalism for the total energy of solids. **Journal of Physics C**, vol. 12, pág. 4409, 1979.
127. PICKETT, W. E. Pseudopotentials methods in condensed matter applications. **Computer Physics Reports**, vol. 9, pág. 115, 1989.
128. PHILLIPS, J. C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. **Physical Review**, vol. 112, pág. 685, 1958.
129. YIN, M. T. e COHEN, M. L. Theory of ab initio pseudopotential calculations. **Physical Review B**, vol. 25, pág. 7403, 1982.
130. JOANNOPOULOS, J. D.; STARKLFF, T. e KASTER, M. A. Theory of pressure dependence of the density of states and reflectivity of selenium. **Physical Review Letter**, vol. 38, pág. 660, 1977.
131. STARKLOFF, T. e JOANNOPOULOS, J. D. Local pseudopotential theory for transition metal. **Physical Review B**, vol. 16, pág. 5212, 1977.
132. REDONDO, A; GODDARD, W. A. e MCGILL, T. C. Ab initio effective potentials for silicon. **Physical Review B**, vol. 15, 5038, 1977.
133. HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. e CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letter**, vol. 43, pág. 1494, 1979.
134. ZUNGER, A. e COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism – II. Application to electronic and structural properties of solids. **Physical Review B**, vol. 20, pág. 4082, 1979.

135. BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R. e SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: from H to Pu. **Physical Review B**, vol. 26, pág. 4199, 1982.
136. SHIRLEY, E. L. *et. al.* Extended norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review B**, vol. 40, pág. 3652, 1989.
137. APPELBAUM, J. A. e HAMANN, D. R. Self-consistent pseudopotentials for Si. **Physical Review B**, 8, 1777, 1973.
138. TOPP, W. C. e HOPFIELD, J. J. Chemically motivated pseudopotentials for sodium. **Physical Review B**, vol. 7, pág. 1295, 1973.
139. GOEDECKER, S. e MASCHKE, K. Transferability of pseudopotentials. **Physical Review A**, vol. 45, pág. 88, 1992.
140. KLEINMAN, L. e BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. **Physical Review Letter**, vol. 48, pág. 1425, 1982.
141. LAASONEN, K. *et. al.* Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. **Physical Review B**, vol. 47, pág. 142, 1993.
142. HYPERCHEM. **Molecular Visualization and Simulation**. Ontario, Hypercub, 1995.
143. FRISCH, M. J. *et. al.* **Gaussian 03 e GaussView 3.07**, Revision B.04, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
144. BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, vol. 38, pág. 3098, 1988.
145. LEE, C.; YANG, W. e PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, vol. 37, pág. 785, 1988.
146. PASQUARELLO, A. *et. al.* **Quantum ESPRESSO 4.1**.
147. HUMPHREY, W.; DALKE, A. e SCHULTEN, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, vol. 14, pág. 33, 1996.
148. **SciLab**. SciLab Consortium/INRIA/ENPC/Contributor, Version SciLab 5.0.2, 2008. [http://www. SciLab.org/](http://www.SciLab.org/)
149. **Origin 6.0 Professional**. OriginLab Corporation [www.OriginLab.com](http://www.OriginLab.com)
150. KATON, J. E. e COHEN, M. D. The Vibrational Spectra and Structure of Dimethyl carbonate and Its Conformational Behavior. *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 53, pág. 1378, 1975.
151. JONES, G. I. L. e OWEN, N. L. Molecular Structure and Conformation of Carboxylic Esters. **Journal of Molecular Structure**, vol. 18, pág. 1, 1973.
152. COLLINGWOOD, B.; LEE, H. e WILMSHURST, J. K. The structure and vibrational spectra of methyl chloroformate and dimethyl carbonate. **Australian Journal of Chemistry**, vol. 19, pág. 1637, 1966.

153. BORODIN, O. e SMITH, G. D. Quantum chemistry and molecular dynamics simulation study of dimethyl carbonate:ethylene carbonate Doped with LiPF<sub>6</sub>. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 113, pág. 1763, 2009.
154. SOETENS, J. C. *et. al.* Molecular dynamics simulation and X-ray diffraction studies of ethylene carbonate, propylene carbonate and dimethyl carbonate in liquid phase. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 92, pág. 201, 2001.
155. DOUCEY, L. *et. al.* A study of the Li/Li<sup>+</sup> couple in DMC and PC solvents Part 1: Characterization of LiAsF<sub>6</sub>/DMC and LiAsF<sub>6</sub>/PC solutions. **Electrochimica Acta**, vol. 44, pág. 2371, 1999.
156. SOETENS, J. C.; MILLOT, C. e MAIGRET, B. Molecular Dynamics Simulation of Li<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Dimethyl Carbonate Solvents. **The Journal of Physical Chemistry A**, vol. 102, pág. 1055, 1998.
157. BORODIN, O. e SMITH, G. D. LITFSI structure and transport in ethylene carbonate from molecular dynamics simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, vol 110, pág. 4971, 2006.
158. BORODIN, O E SMITH, G. D. Development of many-body polarizable force fields for Li-battery applications: 2. LiTFSI-doped oligoether, polyether, and carbonate-based electrolytes. **Journal Physical Chemistry B**, vol. 110, pág. 6293, 2006.