



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
MESTRADO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

**Simulação dos parâmetros geométricos do Sal Triflato de
Lítio hidratado utilizando Dinâmica Molecular de Car-
Parrinello**

Victor Edson Neto de Araújo Pericoli

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ademir João Camargo

Anápolis – GO

2012

VICTOR EDSON NETO DE ARAÚJO PERÍCOLI

**Simulação dos parâmetros geométricos do Sal Triflato de
Lítio hidratado utilizando Dinâmica Molecular de Car-
Parrinello**

Dissertação 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. Ademir João Camargo

Anápolis – GO

2012

Dedico este trabalho às pessoas que me apoiaram e torceram pelo meu êxito, em especial, minha esposa, Nayana Pericoli de Oliveira Araújo, minha filha, Ana Luisa Pericoli de Araújo, meus pais Maisa Neto da Silva Coelho e Edson de Araújo Tereza, meus irmãos, meus avós, minha sogra e meu sogro, meus cunhados, amigos e em especial ao meu orientador Prof. Dr. Ademir João Camargo que tanto me incentivou, a todos os colegas do Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) e a CAPES pelo incentivo financeiro.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus, por me conceder muita força, e a Nossa Senhora por sua proteção e carinho.
- À minha esposa, Nayana Pericoli, minha filha, Ana Luisa Pericoli, que sempre ficaram ao meu lado, com muita compreensão e amor, aos meus pais Maisa Neto e Edson de Araújo, por me apoiarem.
- Aos meus irmãos Danielle, Paulo Henrique e Victor Gabriel e aos meus amigos.
- À minha sogra Maríusa e ao meu sogro Naim, também aos meus cunhados João Paulo Pericoli e Matheus Augusto Pericoli.
- Aos meus avós, tios e primos.
- Aos colegas de mestrado que me ajudaram muito, ao prof. Dr. Solemar e em especial ao prof. Dr. Ademir João Camargo, sempre disposto a me ajudar, principalmente nos momentos mais difíceis do curso.
- À CAPES pelo incentivo financeiro durante o curso.

*A nossa ciência é parcial, a nossa profecia é imperfeita.
Quando chegar o que é perfeito, o imperfeito desaparecerá.*

I Cor 13, 9-10

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO 1	01
INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2	05
DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO	05
2.1 Introdução	05
2.2 Fundamentos da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello	10
2.3 Ondas Planas	17
2.4 Pseudopotenciais.....	20
2.5 Procedimentos Computacionais	22
CAPÍTULO 3	24
RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1 Conformação do par iônico triflato de lítio	24
3.2 Análise da estabilidade dos sistemas	26
3.3 Análise estrutural (média das ligações e ângulos) e análise do ângulo diedral.....	29
3.4 Função de distribuição radial de pares.....	52
3.5 Coeficiente de difusão.....	56
CAPÍTULO 4	60
CONCLUSÕES.....	60
CAPÍTULO 5	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Molécula de trifluorometanossulfonato (triflato) de lítio	01
Figura 1.2 - Molécula de triflato de lítio, através da Projeção de Newman com conformação alternada	02
Figura 2.1 - Ilustração da função de onda de todos os elétrons e a pseudo-função de onda e os potenciais de Coulomb e o pseudopotencial	21
Figura 3.1 - Representação gráfica das configurações monodentada a) e bidentada b) do triflato de lítio obtidas com o programa VMD.....	25
Figura 3.2 - Gráfico mostrando as variações das distancias entre o íon lítio e os átomos de oxigênios do grupo SO_3 do ânion triflato. Observam-se, nos gráficos, as oscilações entre as configurações monodentadas e bidentadas. Esquema da conformação de uma das estruturas de transição (bidentada) do triflato de lítio isolado	25
Figura 3.3 – Esquema com a separação das Energias Cinética Eletrônica e Iônica do sal triflato de lítio isolado.....	26
Figura 3.4 - Esquema com a separação das Energias Cinética Eletrônica e Nuclear do sal triflato de lítio hidratado com 107 moléculas de água.....	27
Figura 3.5 - Esquema com a separação das Energias Cinética Eletrônica e Iônica do ânion triflato hidratado com 80 moléculas de água	28
Figura 3.6 - Esquema com a separação das Energias Cinética Eletrônica e Iônica do sistema contendo o cátion lítio hidratado com 58 moléculas de água	28
Figura 3.7 – Gráfico da distância ($\text{O}_1 - \text{S}_8$), no sistema com o triflato de lítio isolado	31
Figura 3.8 – Distribuição dos valores correspondentes à distância ($\text{O}_1 - \text{S}_8$), no sistema com o triflato de lítio isolado	32
Figura 3.9 – Gráfico com os valores correspondentes ao ângulo entre os átomos ($\text{O}_1 - \text{S}_8 - \text{O}_2$), no sistema com o triflato de lítio isolado	34
Figura 3.10 – Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo entre os átomos ($\text{O}_1 - \text{S}_8 - \text{O}_2$), no sistema com o triflato de lítio isolado	35

Figura 3.11 – Gráfico com os valores correspondentes à distância ($O_1 - S_8$), no sistema com o ânion triflato isolado	37
Figura 3.12 – Distribuição dos valores correspondentes à distância ($O_1 - S_8$), no sistema com o ânion triflato isolado	38
Figura 3.13 – Gráfico com os valores correspondentes ao ângulo entre os átomos ($O_1 - S_8 - O_2$), no sistema com o ânion triflato isolado	39
Figura 3.14 – Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo entre os átomos ($O_1 - S_8 - O_2$), no sistema com o ânion triflato isolado	40
Figura 3.15 - Molécula de triflato de lítio obtida do sistema com o par iônico isolado, através da Projeção de Newman com conformação alternada (estrela)	41
Figura 3.16 - Distribuição dos valores do diedro entre os átomos ($O_1 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_1 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_1 - S_8 - C_4 - F_7$), no sistema com o sal isolado	43
Figura 3.17 - Distribuição dos valores do diedro entre os átomos ($O_2 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_2 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_2 - S_8 - C_4 - F_7$) no sistema com o sal isolado	45
Figura 3.18 - Distribuição dos valores do diedro entre os átomos ($O_3 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_3 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_3 - S_8 - C_4 - F_7$) no sistema com o sal isolado	46
Figura 3.19 - Distribuição dos valores do diedro entre os átomos ($O_1 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_1 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_1 - S_8 - C_4 - F_7$), no sistema com o sal hidratado	48
Figura 3.20 - Distribuição dos valores do ângulo diedro entre os átomos ($O_2 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_2 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_2 - S_8 - C_4 - F_7$) no sistema com o sal hidratado	50
Figura 3.21 - Distribuição dos valores do diedral entre os átomos ($O_3 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_3 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_3 - S_8 - C_4 - F_7$) no sistema com o sal hidratado	51

Figura 3.22 – Gráfico da distribuição radial de pares do átomo de lítio e os átomos de oxigênios das moléculas de água e do ânion triflato no sistema com o triflato de lítio hidratado	53
Figura 3.23 – Gráfico da integral sobre a distribuição radial de pares do átomo de lítio e os átomos de oxigênios das moléculas de água no sistema com o triflato de lítio hidratado	54
Figura 3.24 – Gráfico da distribuição radial de pares do átomo de lítio e os átomos de oxigênios das moléculas de água e do ânion triflato no sistema com o cátion lítio hidratado	55
Figura 3.25 – Gráfico da integral sobre a distribuição radial de pares do átomo de lítio e os átomos de oxigênios das moléculas de água no sistema com o cátion lítio hidratado	56
Figura 3.26 – Gráfico com a regressão linear condizentes com o ânion triflato em água no sistema com o triflato de lítio hidratado.....	58
Figura 3.27 – Gráfico com a regressão linear condizentes com o cátion lítio em água no sistema com o triflato de lítio hidratado.....	58
Figura 3.28 – Gráfico com a regressão linear condizentes com o cátion lítio em água no sistema com apenas o cátion lítio hidratado.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valores médios e desvio padrão das ligações do sistema com o triflato de lítio isolado e triflato de lítio hidratado com 107 moléculas de água.....	30
Tabela 3.2 – Valores médios e desvio padrão dos ângulos do sistema com o triflato de lítio isolado e triflato de lítio hidratado com 107 moléculas de água	33
Tabela 3.3 – Valores médios e desvio padrão da ligação média do sistema com o ânion triflato isolado e o ânion triflato hidratado com 80 moléculas de água	36
Tabela 3.4 – Valores médios e desvio padrão dos ângulos do sistema com o ânion triflato isolado e o ânion triflato hidratado com 80 moléculas de água	39

LISTA DE ABREVIATURAS

DFT – Teoria do Funcional Densidade

DM – Dinâmica Molecular

DMC – Dinâmica Molecular Clássica

DMCP – Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

DMBO – Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer

DME – Dinâmica Molecular de Ehrenfest

DP - Damp

ESIT – Equação de Schrödinger Independente do Tempo

FDRP – Função da Distribuição Radial de Pares

KS – Kohn-Sham

LiTf – Triflato de lítio

LiOTf – Triflato de lítio

POE - Polióxido de etileno

POP - Polióxido de propileno

SD - Steepest Descent

SEP – Superfície de Energia Poencial

VMD – Visual Molecular Dynamic

RESUMO

O trifluorometanosulfonato de lítio (triflato de lítio) é um sal que apresenta diversas aplicabilidades tecnológicas (baterias de lítio, blendas poliméricas e eletrodo suporte na produção de filmes poliméricos), além de um elevado potencial científico para as pesquisas em dinâmica molecular. A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello foi empregada neste trabalho com o intuito de analisar a estrutura do sal (triflato de lítio), bem como a influência do solvente (água) na conformação e nas propriedades estruturais deste sal. A água pode ser utilizada na produção de filmes poliméricos, que também são produzidos com solventes apolares. Para a abordagem dos sistemas contendo o sal ou os íons hidratados foi necessário esboçar uma caixa (célula unitária) que permite a representação periódica do sistema num todo, o programa utilizado para esta finalidade foi o *HyperChem*, e este programa foi empregado, inclusive, para otimizar a geometria das moléculas. No programa *Quantum Espresso* foram realizadas as simulações das dinâmicas moleculares dos sistemas estudados. Os resultados indicaram que o triflato de lítio apresenta estrutura monodentada. Além de resultar numa conformação segundo a Projeção de Newman, sendo que o sal triflato de lítio apresenta uma constante movimentação (rotação) nas estruturas (-CF₃) e (-SO₃) quando isolado e nos sistemas solvatados, a água faz com que a estrutura do sal fique rígida. Quanto à influência do solvente nas propriedades estruturais do triflato de lítio, os resultados mostraram que a água interfere no comprimento das ligações, nos ângulos e nos ângulos diedrais.

Palavras-chave: Triflato de lítio, Hidratação e Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.

ABSTRACT

The lithium trifluoromethanesulfonate (lithium triflate) is a salt that has many technological applicability (lithium battery, polymer blends and electrode support in the production of polymer films), and a high potential for scientific research in molecular dynamics. The Car-Parrinello Molecular Dynamics was used in this study in order to analyze the structure of the salt (lithium triflate) as well as the influence of the solvent (water) on the conformation and structural properties of this salt. Water can be used to produce polymeric films which are also produced with apolar solvents. For the boarding of systems containing hydrated salt or ions was necessary to sketch a box (unitary cell) that allows the representation of the periodic system as a whole, the program used for this purpose was the HyperChem, and this program was used, including, to optimize the geometry of the molecules. In the Quantum Espresso program were carried out molecular dynamics simulations of the systems studied. The results indicated that the lithium triflate presents monodentate structure. Besides resulting in a conformation according to Newman Projection, being that lithium triflate salt has a constant movement (rotate) in the structures (-CF₃) and (-SO₃) when isolated and in solvated systems, water makes with that the structure of the salt stay rigid. As to the influence of the solvent in the structural properties of lithium triflate, the results showed that the water interferes in the length of the bonds, in the angles and in the diedrals angels.

Keywords: Lithium Triflate, Hydration, Car-Parrinello Molecular Dynamics.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas diversas áreas científicas, há uma tendência peculiar no que diz respeito às pesquisas referentes aos sais de lítio, variando as aplicabilidades e funções de interesse de acordo com cada sal [1]. Um ramo da ciência em particular vem trazendo um toque especial no estudo desses sais, este ramo científico se concentra em análises teóricas das propriedades estruturais com Dinâmica Molecular, direcionadas a uma gama de estudos, extremamente, diversificados, desde pesquisas referentes à interferência de solventes em determinados sais de lítio, passando por estudos de estabilidade, até as análises da estrutura e propriedades dos sais de lítio.

O sal de lítio estudado neste trabalho é o trifluorometanossulfonato de lítio (LiCF_3SO_3), mais comumente conhecido como triflato de lítio, com a sigla (LiTf ou LiOTf). O triflato de lítio apresenta Massa Molar (MM) igual a 156,01 g/mol, caracterizado como um sólido branco, solúvel em água e temperatura de fusão de 300 °C. Em contato com a pele, causa irritação, além de provocar irritação ocular grave e no sistema respiratório. A estrutura do triflato de lítio pode ser observada na Figura 1.1, que foi extraída do programa *VMD (Visual Molecular Dynamics)* [2].

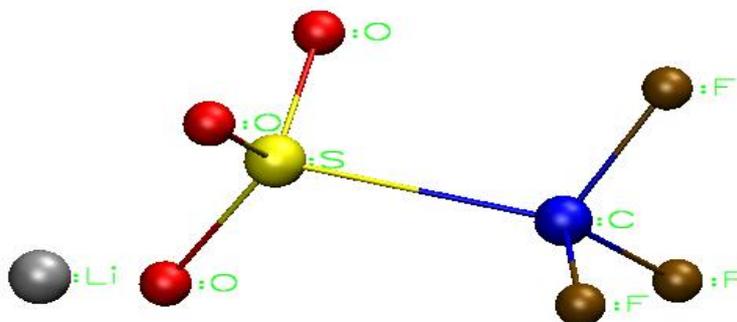


Figura 1.1 – Molécula de trifluorometanossulfonato (triflato) de lítio.

Pela Projeção de Newman, os ângulos médios entre os átomos do primeiro e do segundo planos expostos na Figura 1.2 correspondem a aproximadamente 60° . Esses ângulos e esta conformação foram analisados através da simulação, em especial, no estudo do ângulo diedral, que tem como um exemplo a Figura 1.2, que apresenta valor negativo devido ao sentido com que foi analisado o ângulo.

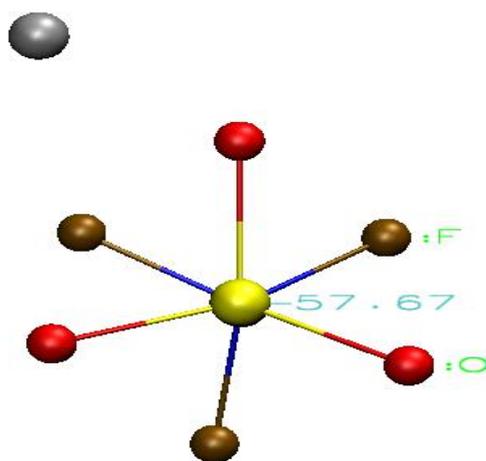


FIGURA 1.2 – Molécula de triflato de lítio obtida do sistema com o par iônico isolado, através da Projeção de Newman com conformação alternada (estrela).

Além das propriedades apresentadas anteriormente, o sal triflato de lítio proporciona uma aplicabilidade em eletrólitos de baterias de lítio como fornecedor de cátions, na dopagem de blendas poliméricas, visando melhoria da condutividade elétrica e o caráter mecânico. Os sistemas poliméricos mais estudados têm sido o POE (polióxido de etileno), POP (polióxido de propileno), podendo ser estudados outros polímeros baseados neles, complexados com trifluorometanosulfonato (ou triflato) de lítio (LiCF_3SO_3 ou LiTf) [1,3,5].

Análises de sais triflato em variados tipos de solventes determinam a presença de cargas livres e espécies associadas neutras ou carregadas, que

reduzem a mobilidade iônica total no sistema. Vários trabalhos têm sido dedicados à obtenção de informações a respeito das espécies carregadas responsáveis pela condução iônica [1,4,5].

Uma utilização do triflato de lítio em solução contendo água se observa na produção de filmes poliméricos, usados na construção de diversos dispositivos eletroquímicos, como: baterias de alta densidade de energia, dispositivos electrocrômicos, transistor de efeito de campo, diodos emissores de luz, sensores, células fotovoltaicas, músculos artificiais, etc [6].

Os filmes poliméricos (polímeros condutores) podem sofrer reações de redução e oxidação, apresentam ligações insaturadas com elétrons que podem ser facilmente removidos ou adicionados. Estes filmes possuem propriedades magnéticas, ópticas e elétricas semelhantes aos metais [6].

Portanto, neste trabalho foram simulados cinco diferentes sistemas: triflato de lítio isolado, triflato de lítio em água, ânion triflato isolado, ânion triflato em água e o cátion lítio em água. O estudo teórico do sal foi realizado com Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, com o objetivo de analisar a influência do solvente na estrutura do sal, sendo que o solvente utilizado foi a água.

A finalidade desse trabalho é observar a interferência das moléculas de água nas ligações, nos ângulos (formados por três átomos) e nos ângulos diedrais (formados por quatro átomos), bem como as camadas de solvatação, coeficiente de difusão, além de analisar a conformação do ânion triflato em relação ao cátion lítio, determinando se a estrutura é monodentada, bidentada, etc. e a coordenação entre o átomo de lítio e os átomos de oxigênios presentes nos sistemas (os oxigênios presentes nas moléculas de água).

O pré-tratamento do triflato de lítio, como o desenho da estrutura, otimização da geometria e obtenção das posições dos átomos, foi realizado no programa HyperChem, a criação do input (parâmetros iniciais para a simulação), minimização da função de onda, simulação do comportamento das estruturas e levantamento dos resultados foram feitos no programa Quantum Espresso, a visualização da simulação da dinâmica dos sistemas realizada no programa VMD (*Visual Molecular Dynamics*) e a análise dos resultados através dos gráficos foi realizada com os programas *gqtea* e *MatLab*.

CAPÍTULO 2

DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

2.1 Introdução

A Dinâmica Molecular (DM) fundamenta-se na análise da evolução de um determinado sistema de partículas dependente do tempo [14], sendo que estas partículas interagem entre si e, posteriormente, integra-se a equação de movimento, obedecendo às condições de contorno apropriadas para a geometria ou simetria aplicável ao sistema [15]. Esse sistema é capaz de manter tanto o equilíbrio mecânico quanto térmico, e no caso de perturbações externas o sistema pode atingir uma nova configuração de equilíbrio [14].

A DM tem por objetivo antecipar o valor da energia relacionada a uma dada conformação de uma molécula, no entanto, somente diferenças de energia entre duas ou mais conformações apresentam significado físico [7]. Essa técnica trata adequadamente problemas que os cálculos de energia total estáticos são insuficientes como estudo de cinética de reações, visualização de vias específicas e mecanismos envolvidos em fenômenos de transporte bem como o cálculo de uma variedade de propriedades termodinâmicas úteis através da média estatística apropriada [16].

As simulações envolvendo dinâmica molecular tiveram início, em 1957 com Alder e Wainwright com o propósito de estudar o conhecido paradoxo da reversibilidade: um sistema clássico de muitas partículas, sendo governado pelas equações temporais reversíveis enquanto a descrição macroscópica (termodinâmica) do mesmo sistema está baseada em leis irreversíveis. Eles mostraram que a distribuição de velocidades do

sistema de 100 esferas impenetráveis convergia rapidamente ao equilíbrio [15]. Em 1960, Vineyard aplica a técnica a sistemas materiais através da investigação do processo de dano no material por radiação usando um potencial repulsivo de curto alcance e um potencial responsável pela coesão do cristal [17].

A simulação através da dinâmica molecular visa calcular as propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema clássico de muitos corpos. Sendo que um sistema composto por vários corpos não possui uma solução analítica, então, a única saída é a solução numérica [7]. Tais simulações fazem uso das leis da física clássica para explicar e interpretar o comportamento de átomos e moléculas. Como estamos tratando de sistemas de muitos corpos, as simulações são, essencialmente, mecânica estatística computacional, onde a termodinâmica descreve a tendência dos processos químicos, expressando as relações energéticas entre os vários estados possíveis como também o comportamento cinético para o qual o processo ocorre [18].

Na dinâmica molecular clássica, os átomos são tratados como partículas esféricas e os elétrons são desconsiderados nos cálculos. Os raios das partículas são obtidos a partir de informações experimentais ou calculados teoricamente. As partículas interagem entre si como se estivessem unidas por “molas”. Essas interações são representadas por potenciais clássicos, os quais devem ser pré-definidos para conjuntos específicos de átomos. As interações determinam a distribuição espacial das partículas e energia do sistema [7].

Em geral, a essência desses princípios se fundamenta, inicialmente, na energia potencial das partículas, da qual as forças que regem o sistema são calculadas; e as equações de movimento são resolvidas usando as leis da mecânica clássica [19].

O procedimento da DM na resolução das equações de Newton consiste em discretizar as equações diferenciais acopladas usando o método das diferenças finitas [14]. As equações de movimento podem ser obtidas a partir da formulação clássicas de Hamilton, ou seja,

$$\dot{p}_I = -\frac{\partial H}{\partial R_I} \quad (2.0)$$

e

$$\dot{R}_I = \frac{\partial H}{\partial p_I} \quad (2.1)$$

sendo que p_I e R_I são as coordenadas do momento e da posição do I-ésimo átomo no sistema. O Hamiltoniano clássico, que é a soma das energias potencial e cinética, é dado por

$$H(p_i, r_i) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r_i) \quad (2.2)$$

aqui, $\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i}$ é a energia cinética e $V(r_i)$ é a energia potencial. Neste caso, sabendo o potencial em que as partículas estão imersas, pode-se determinar, no caso da Dinâmica Molecular Clássica, a força sobre os átomos derivando a energia potencial em relação à mudança na posição do átomo [14]:

$$\vec{F}_I = m_I \frac{d^2 \vec{R}_I}{dt^2} = -\vec{\nabla}_I V(\vec{R}_I) = -\frac{dV}{dR_I} \quad (2.3)$$

De forma equivalente, o movimento das partículas do sistema também pode ser descrito pela mecânica Lagrangiana. A Lagrangiana é

definida como sendo a diferença entre a energia cinética e a energia potencial, isto é,

$$L = T - V \quad (2.4)$$

Este procedimento leva ao conjunto de equações de movimento Newtonianas para cada partícula I com massa m_I e coordenada cartesiana R_I [19]. A integração numérica das equações de movimento resulta em uma trajetória no espaço de fase, isto é, um conjunto formado por todas as possíveis posições e momentos das partículas.

O movimento eletrônico não pode ser descrito usando a mecânica clássica. Devem ser descritos usando as equações de movimento da mecânica quântica, obtidas a partir da Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (2.5)$$

Aqui, o Hamiltoniano opera sobre a função de onda multieletrônica fornecendo a energia E_i . Para sistemas de muitos corpos, a Equação de Schrödinger não pode ser resolvida analiticamente sem que sejam introduzidas aproximações no Hamiltoniano e na função de onda. O Hamiltoniano para um sistema de n elétrons e N núcleos é dado por

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<I} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_I|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.6)$$

Os termos do hamiltoniano (2.6) são, 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 termo repulsivo $\left(\frac{e^2}{|r_i - r_l|}\right)$ é um dos termos da equação (2.6) 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 em situações práticas atualmente é a Teoria do Funcional Densidade (DFT, *em inglês*) [20,21]. A combinação da DMC (Dinâmica Molecular Clássica) com o cálculo da estrutura eletrônica, ou seja, as forças internucleares são calculadas a partir do cálculo da estrutura eletrônica, resulta em um método de dinâmica molecular que, hoje, é conhecido como dinâmica molecular *ab initio* [11].

Frequentemente, as propriedades de materiais têm sido investigadas através de métodos que podem ser divididos em duas classes: classe dos métodos *ab initio* (ou *primeiros princípios*) que procura obter as propriedades a partir da solução aproximada da equação de Schrödinger para muitos corpos e a classe dos métodos empíricos ou semiempíricos em que valores experimentais de quantidades físicas são incluídos nos cálculos. Os métodos *ab initio* são úteis para a determinação de propriedades de novos materiais com estruturas bastante complexas, mas demandam um alto tempo computacional para simulações realísticas.

Dentre os vários métodos *ab initio*, destaca-se a DFT [20], como explicado, basicamente consiste na solução numérica aproximada da Equação de Schrödinger para um sistema de n elétrons, tendo em vista que o estado fundamental do sistema é uma função apenas da densidade eletrônica [22]. Esta teoria apresenta bons resultados para constantes de rede, posições atômicas e propriedades elásticas, mas falha na previsão de

largura de gaps de semicondutores e exige considerável esforço computacional.

Dentro da *Dinâmica Molecular Ab Initio*, encontra-se um método muito efetiva desenvolvida por Car e Parrinello, *Dinâmica Molecular de Car-Parrinello* (DMCP) [8]. Este método faz uso da DFT, fazendo uma junção a dinâmica clássica dos núcleos e o tratamento quântico dos elétrons, apresentando uma solução de equações dinâmicas derivadas não diretamente das equações de Newton, mas a partir de equações de movimento geradas por uma Lagrangeana estendida do sistema [9].

2.2 Fundamentos da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Para um melhor entendimento do funcionamento do método da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello é interessante compreender a evolução dos métodos de Dinâmica Molecular até a implementação da DMCP. Neste trabalho, passar-se-á pela *Dinâmica Molecular Clássica (DMC)*, pela *Dinâmica Molecular de Ehrenfest*, em inglês, *Ehrenfest Molecular Dynamics (DME)*, pela *Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer*, em inglês, *Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (DMBO)*, até chegar à *Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP)*.

A *DMC* é uma ferramenta bem estabelecida e poderosa para investigar sistemas de muitos corpos na matéria condensada, utilizando as leis da física clássica no estudo dos sistemas físico-químicos [23]. Ela se baseia em resultados empíricos ou calculados de estrutura eletrônica, servindo-se de potenciais pré-definidos [24]. A pré-definição dos potenciais clássicos e o não tratamento de fenômenos exclusivamente quânticos são algumas das desvantagens da *DMC* [11].

A Dinâmica Molecular de Ehrenfest usa a Equação de Schrödinger eletrônica dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \vec{V}_{ne}(\vec{r}_i, \vec{R}_I(t)) \right] \psi = H_{ele} \psi \quad (2.7)$$

Acoplando o movimento eletrônico ao movimento clássico dos núcleos no tempo t através do potencial $\vec{V}_{ne}(\vec{r}_i, \vec{R}_I(t))$. Evitando a construção de qualquer tipo de *Superfície de Energia Potencial (SEP)* pela resolução da Equação de Schrödinger “*on-the-fly*” [11], possibilitando o cálculo das forças interatômicas passo a passo:

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle H_{ele} \rangle \quad (2.8)$$

Os núcleos são tratados classicamente e os elétrons quanticamente com evolução temporal. A função de onda utilizada será a que minimiza o H_{ele} , contudo, permanecerá minimizada através das simulações mesmo com núcleos se movendo [11]. A dinâmica intrínseca dos elétrons dita a escala de tempo, tendo em vista a resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo. O movimento eletrônico é mais rápido que o movimento nuclear e para integrar as equações de movimento corretamente, o maior tempo de passo possível é, aproximadamente, 0.1fs. Essa necessidade de pequenos valores do passo de integração faz com que esse método ser impraticável em sistemas com muitos graus de liberdade [16].

Resumidamente, a função de onda evolui com o tempo, além de ser minimizada no início e posteriormente se mantém no estado fundamental.

O H_{ele} depende do tempo já que tem $R(t)$. Na DMBO, a equação de movimento é dada por:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\bar{\nabla}_I \{ \text{Min} \langle \psi_0 | H_{ele} | \psi_0 \rangle \}. \quad (2.9)$$

A função de onda eletrônica deve ser minimizada de maneira autoconsistente a cada passo da simulação para um dado conjunto fixo de posições nucleares em um instante t . Isto leva repetidas diagonalizações de matrizes, aumentando o custo computacional. Vale lembrar que não existe dinâmica eletrônica envolvida na resolução das equações de movimento de Born-Oppenheimer.

Esta dinâmica resolve a equação de Schrödinger estacionária, sendo os núcleos propagados classicamente. O movimento eletrônico depende do tempo através do tempo do movimento nuclear e as equações de movimento podem ser integradas sobre a escala de tempo dado pelo movimento nuclear. Sendo que o movimento nuclear é muito mais lento que a parte eletrônica, podendo usar um passo maior na propagação dos núcleos.

Em 1985, Car e Parrinello [8] apresentaram um novo método de dinâmica molecular *ab initio*, visando diminuir o custo computacional, acoplando a dinâmica clássica dos núcleos e o tratamento quântico dos elétrons, fazendo uso da *DFT*. Tal método realiza simulações em dinâmica molecular *ab initio* de forma a utilizar a mecânica clássica para descrever o movimento iônico dentro da aproximação de Born Oppenheimer [18,11] para separar as coordenadas nuclear e eletrônica [19]. Nesse sentido, a DMCP reúne vantagens das DME e DMBO. Na DMCP a atualização dos graus de liberdade eletrônicos de cada configuração iônica não envolve minimização explícita do funcional energia de *KS*.

A *DMCP* apresenta a energia total do sistema de íons e elétrons interagentes como função da variável clássica $\{R_I\}$ para os íons e da variável quântica $\{\psi_I\}$ para os elétrons, além de utilizar uma dinâmica Newtoniana clássica fictícia dada por uma Lagrangeana estendida [11,8,25,26] que oscila ao redor do mínimo de energia. Tal artifício visa contornar a minimização explícita do funcional energia que descaracteriza a *Aproximação Adiabática*.

Sendo que na Lagrangeana estendida, a força sobre os núcleos é dada pela derivada dela em relação às posições nucleares. Para chegarmos às equações gerais de movimento de Car-Parrinello devemos partir do princípio da ação mínima. Sendo este um postulado da Mecânica Clássica, o qual afirma que a real trajetória seguida por um sistema físico é aquela que minimiza a ação $S[x(t)]$, ou seja, que a ação seja estacionária:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt \quad (2.10)$$

Lembrando que a Lagrangeana é dada por $L = T - V$. O ponto estacionário da ação é obtido derivando o funcional S e igualando a zero, chegando à *Equação de Euler-Lagrange*:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{R}} \right) = \frac{\partial L}{\partial R}. \quad (2.11)$$

Sendo a *Equação de Euler-Lagrange* a condição de ponto estacionário do funcional. A equação que caracteriza a Lagrangeana do método de Car-Parrinello para a dinâmica Newtoniana dos núcleos é estendida:

$$L_{CP} = \sum_{i=1}^n \mu \langle \dot{\psi}_i(\vec{r}) | \dot{\psi}_i(\vec{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_I\}, \{\vec{R}_I\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_j(\vec{r}) \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.12)$$

Na Lagrangeana (2.12) do método de Car-Parrinello, os orbitais ψ são interpretados como campos clássicos. A inclusão desses orbitais faz com que L_{CP} seja um funcional dos orbitais.

O primeiro termo de (2.12) é a energia cinética eletrônica fictícia, em que μ é chamado de massa fictícia, adiabaticidade ou parâmetro de inércia, tendo dimensão de *energia vezes tempo ao quadrado*, ou seja, $[\text{hartree} \times s^2]$. Ela controla a adiabaticidade do sistema, ou seja, evita a troca de energia entre os subsistemas iônico e eletrônico [10]. O termo $\langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_j(\vec{r}) \rangle$ é o produto escalar da derivada da função de onda eletrônica.

No segundo termo temos a energia cinética nuclear em que M_I é a massa atômica real e R_I é a coordenada iônica. O terceiro termo corresponde ao funcional de energia de *KS* que substitui a energia potencial da Lagrangeana clássica. Para que este funcional tenha significado físico, devemos trabalhar somente com seu valor mínimo, ou seja, o valor do estado fundamental do sistema eletrônico com os íons nas posições R_I . Por esse motivo, há a necessidade de encontrar as funções de onda eletrônica que minimizem o funcional da energia de *KS*.

O quarto termo impõe a restrição de ortogonalidade orbital $\langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_j(\vec{r}) \rangle = \delta_{ij}$. Estas restrições na função de onda acarretam restrições de força nas equações de movimento [11,12]. O parâmetro Λ_{ij} representa o multiplicador Lagrange, sendo que Λ_{ij} é uma matriz Hermitiana se a Lagrangeana tiver valores reais [13]. As equações de movimento decorrentes do princípio da ação mínima e das equações associativas de Euler-Lagrange [27] são:

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial R_I} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{R}_I} \right) \quad (2.13)$$

e

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \psi_i^*} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\psi}_i^*} \right) \quad (2.14)$$

Resolvendo estas equações temos, respectivamente, para as forças iônicas e eletrônicas,

$$M_I \ddot{R}_I = - \frac{\partial E_{KS} [\{\psi_i\}, \{R_I\}]}{\partial R_I} \quad (2.15)$$

e

$$\mu_i \ddot{\psi}_i = - \frac{\partial E_{KS} [\{\psi_i\}, \{R_I\}]}{\partial \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (2.16)$$

Na equação (2.16) temos o termo $\left[\sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \right]$ que representa a restrição da força. As equações de movimento de Car-Parrinello conservam a energia, neste caso, representada pela equação da energia conservada E_{cons} :

$$E_{cons} = \sum_{i=1}^n \mu \langle \dot{\psi}_i(\vec{r}) | \dot{\psi}_i(\vec{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS} [\{\psi_I\}, \{\vec{R}_I\}] \quad (2.17)$$

e a energia física do sistema E_{fis} , dada pela diferença entre a energia conservada e a energia cinética eletrônica:

$$E_{fis} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS} [\{\psi_I\}, \{\vec{R}_I\}] \quad (2.18)$$

Sendo que a energia cinética eletrônica $\left[\sum_{i=1}^n \mu \langle \dot{\psi}_i(\vec{r}) | \dot{\psi}_i(\vec{r}) \rangle \right]$ é uma medida do desvio em relação à exata superfície de Born-Oppenheimer e deve ter uma pequena oscilação em torno do equilíbrio.

A função de onda é trazida ao estado fundamental em um conjunto de posições iônicas fixas e as equações de movimento permitem o movimento dos íons. É necessário separar os graus de liberdade iônicos da dinâmica fictícia eletrônica, sendo que este processo garante que a função de onda eletrônica fique no estado fundamental durante a simulação, de modo que a dinâmica eletrônica não aqueça pela troca de energia com o sistema iônico.

O processo de separação depende da natureza do sistema em estudo. Sendo mais fácil de ser atingido em sistemas com espectro de frequência das funções de onda eletrônica em que há um *gap* bem definido dado pela diferença entre a energia do orbital HOMO e do orbital LUMO de KS. A frequência do espectro é dada, dentro de uma aproximação harmônica entorno do estado fundamental, por

$$\omega_{ij} = \left(\frac{2(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (2.19)$$

Em (2.19), ε_i e ε_j são, respectivamente, os autoestados do orbital ocupado e do orbital desocupado. A frequência eletrônica mais baixa é:

$$\omega_e^{\min} = \left(\frac{2E_{dif}}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (2.20)$$

A frequência ω_e^{\min} aumenta com o aumento da diferença de energia eletrônica, E_{dif} , entre o mais baixo orbital desocupado (LUMO) e o mais alto orbital ocupado (HOMO), ou ao diminuir μ . Visando a adiabaticidade, a diferença na frequência $\omega_e^{\min} - \omega_n^{\max}$, em que ω_n^{\max} é a mais alta frequência nuclear ou frequência de fônon. Diminuindo a massa

fictícia μ , aumenta-se a frequência mínima, portanto, aumenta a adiabaticidade. No entanto, diminuindo a massa fictícia diminui também o Δt :

$$\Delta t = \left(\frac{\mu}{E_{cut}} \right)^{1/2}. \quad (2.21)$$

Em que E_{cut} é a energia de corte que determina o número de ondas planas que será empregada na expansão dos orbitais. Outra forma de garantir a adiabaticidade é usar um termostato no movimento dos graus de liberdade do movimento eletrônico, além de usar um deutério no lugar de hidrogênio, diminuindo a frequência máxima de fônon, ω_n^{\max} .

2.3 Ondas Planas

A expansão das funções de onda em termos de funções de base é um procedimento bastante usado na solução da Equação de Schrödinger independente do tempo (*ESIT*). Um tipo de conjunto de funções de base bastante usado é o conjunto de ondas planas [13] que transforma a *ESIT* em uma equação algébrica. As ondas planas são um conjunto de funções de base particularmente bem adequadas para sistemas periódicos, como sólidos cristalinos ou líquidos, além de possuírem uma característica importante que é a ortonormalidade.

Um sistema infinito requer o tratamento do infinito número de elétrons com esse conjunto nessa base, mas isto é inviável. E essa dificuldade pode ser contornada através da periodicidade, representando o sistema como sendo uma caixa de átomos repetida periodicamente nas três direções espaciais. A caixa dada por um sistema de três vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 ,

que definem um retículo no espaço real com volume dado pelo produto misto

$$\Omega_c = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3). \quad (2.22)$$

Sendo os vetores \mathbf{T} (translação) desse retículo proporcionalmente dependentes dessa base inicial, ou seja,

$$\mathbf{T} = M_1 \mathbf{a}_1 + M_2 \mathbf{a}_2 + M_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.23)$$

sendo M um número inteiro. No caso de sistemas periódicos, o potencial é periódico, ou seja,

$$V_{eff}(\vec{r} + \mathbf{T}) = V_{eff}(\vec{r}). \quad (2.24)$$

Expandindo V_{eff} em série de Fourier, temos:

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_G V_{eff}(G) e^{iG \cdot r} \quad (2.25)$$

e

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_c} \int V_{eff}(\vec{r}) e^{-iG \cdot r} d^3 \vec{r}, \quad (2.26)$$

onde \mathbf{G} é um vetor do espaço recíproco. A expansão de Fourier é infinita. Logo, devemos truncar a expansão mantendo apenas os vetores de onda plana com energia cinética menor do que $E_{cut} = E_{pw}$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{pw}. \quad (2.27)$$

Para cada função de onda, existe um vetor \mathbf{K} acoplado a cada vetor \mathbf{T} . Então, os orbitais $\psi_i(\vec{r})$ se tornam funções de Bloch [25,11,28]. Cada função de onda eletrônica pode ser expandida como a soma de ondas planas:

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{g})\cdot\vec{r}} \sum_{\mathbf{g}} c_g^{i(\mathbf{K}+\mathbf{g})} e^{i\mathbf{g}\cdot\vec{r}}. \quad (2.28)$$

Em que c_g^{ik} representa os coeficientes de expansão; Ω é o volume da cela periódica, $\mathbf{g} = \frac{2\pi}{h} \hat{\mathbf{g}}$ é um vetor de rede recíproca, h é a matriz da cela em que colunas são os vetores da cela e $\hat{\mathbf{g}}$ é um vetor de integração, ocasionando a expansão até o truncamento do conjunto de base de ondas planas em E_{cut} , que limita o único caminho que visa melhorar a qualidade das bases.

As maiores vantagens de se usar esse tipo de função de base estão na simplicidade da função de base e a ausência de erros de sobreposição de conjunto de base e a eficiência no cálculo de força sobre os átomos [11,29]. Alterando a estrutura eletrônica tem-se um aumento substancial no custo computacional. O número de ondas planas depende do tamanho do sistema e da energia de corte requerida para uma descrição suficientemente precisa da estrutura eletrônica.

Na dinâmica molecular, o grande número de ondas planas necessárias para expandir os orbitais do caroço, inviabiliza, na prática, a realização dos cálculos. No entanto, pode-se contornar esta situação com o uso de pseudopotenciais [30,31] no tratamento dos elétrons do caroço nuclear.

2.4 Pseudopotenciais

Como dito anteriormente, a utilização de pseudopotenciais dá viabilidade prática ao uso de ondas planas por substituir o potencial nuclear por um pseudopotencial gerado pelo núcleo e os elétrons internos à camada de valência. Inicialmente, esse método foi usado por Hellman [32] e Gombás [33] por volta de 1935, tornando-se mais popular com Preuss [34], que o usou para moléculas e com Phillips e Kleinman que o usou para sólidos [35].

O chamado caroço iônico é formado pelo núcleo atômico e os elétrons internos à camada de valência. Nesta região, os elétrons estão ligados de maneira muito forte ao núcleo. Esta forte ligação com o núcleo faz com que estes elétrons não participem efetivamente das ligações químicas [36].

Os pseudopotenciais substituem os potenciais de Coulomb da interação elétron-núcleo, neste caso, permitem a expansão das funções de onda eletrônica usando um número pequeno de funções de base de ondas planas, removendo dos cálculos realizados, os elétrons do caroço. As funções de onda dos elétrons de valência são substituídas por pseudofunções de onda.

Ao remover os elétrons do caroço iônico, o potencial iônico que é forte, dentro de uma esfera com um raio de corte, R_{cut} , dá lugar a um pseudopotencial fraco, atuando nas pseudofunções de onda. O forte potencial leva as funções de onda de valência a oscilarem rapidamente na região ocupada pelos elétrons do caroço, mantendo a ortogonalidade entre as funções de onda do caroço e de valência. Então, os pseudopotenciais são construídos de modo que as propriedades de espalhamento dos íons e dos elétrons do caroço para as funções de onda de valência sejam idênticas às

propriedades de espalhamento ou mudanças de fase para as pseudofunções de onda, estas não devem apresentar nós radiais na região do caroço.

Ao realizar a substituição mencionada acima, deve ser levado em consideração que o potencial apresenta funções de onda sem nó. Estas pseudofunções de onda têm a mesma energia correspondente à energia original do cálculo de todos os elétrons fora do raio de corte R_{cut} . A Figura 2.1 mostra o comportamento das pseudofunções e das funções de onda de todos elétrons e dos pseudopotenciais.

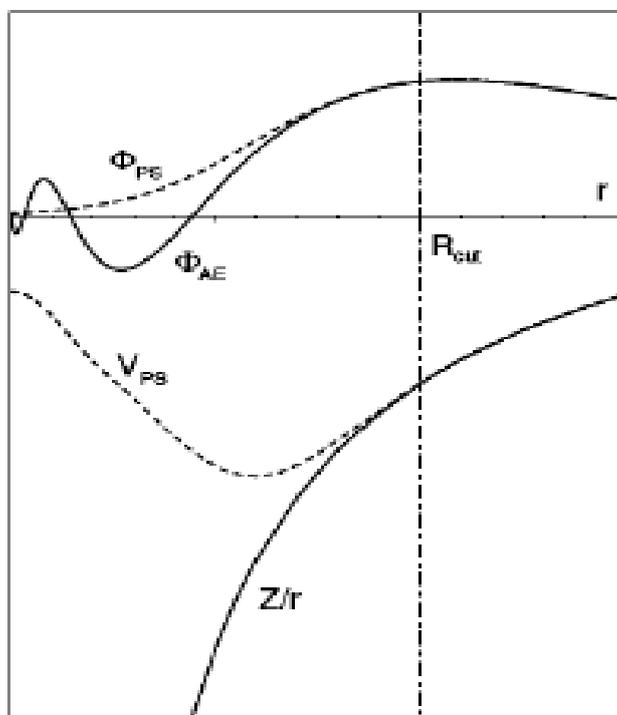


Figura 2.1 Ilustração da função de onda de todos os elétrons (linha sólida de cima) e a pseudo-função de onda (tracejada) e os potenciais de Coulomb (linha sólida de baixo) e o pseudopotencial [40].

Observe que além do raio de corte R_{cut} , o pseudopotencial V_{ps} e a pseudofunção de onda Φ_{ps} apresentam valores exatos para os potenciais “verdadeiros”. Além disso, observa-se há não existência de nodos na pseudofunção de onda eletrônica, o que diminui enormemente o número de ondas planas necessárias à expansão da função de estado.

2.5 Procedimentos computacionais

O método de dinâmica molecular usado no presente trabalho foi a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP). A princípio, poderíamos usar a Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer ab initio (BOMD) com ondas planas e pseudopotenciais. Entretanto, o custo computacional da DMCP é inferior ao custo computacional da DMBO, pois a DMBO envolve a minimização dos orbitais autoconsistentemente a cada passo da dinâmica. Isto aumenta o custo da geração das trajetórias, mesmo com a possibilidade de se usar um passo até cinco vezes maior do que o usado na DMCP [11].

As coordenadas dos sistemas necessárias ao input do programa de dinâmica molecular de Car-Parrinello do pacote de programas Quantum Espresso foram construídas usando o software *HyperChem* [37]. Impondo condições periódicas de contorno, os sistemas foram, inicialmente, relaxados usando o programa HyperChem com o método de mecânica molecular MM⁺.

O objetivo dessa etapa inicial é eliminar contatos atômicos muito próximos e diminuir a energia potencial dos sistemas em estudo e, conseqüentemente, a força sobre os átomos. Se as forças sobre os átomos forem muito grandes no início da simulação, o sistema pode explodir. Se não fizer esta pré-otimização, o tempo de minimização da função de onda no programa de dinâmica molecular de Car-Parrinello do *Quantum Espresso* aumentará consideravelmente.

A primeira etapa é relaxar a função de onda. Essa etapa foi realizada no *Quantum Espresso* usando os algoritmos *Steepest Descent* (SD) e *Damp* (DP). O input foi formatado adequadamente ao pacote *Quantum Espresso* [38], sendo que cada sistema foi simulado com parâmetros inerentes ao bom andamento da simulação. Esses parâmetros são: massa fictícia (μ), o

conjunto de ondas planas determinado pela energia de corte (E_{cut}), o funcional de troca e correlação (E_{xc}), o tamanho do passo (dt) e a “flutuação” da temperatura quando for aplicável. Vários cálculos iniciais são necessários para ajustar estes parâmetros.

Após relaxar a geometria, as equações de movimento são integradas pelo algoritmo verlet [39,40], propagando as posições nucleares de acordo com o tamanho do passo escolhido, de modo que a função de onda permaneça minimizada o maior intervalo de tempo possível. Os controles da qualidade dos cálculos são feitos através do monitoramento da separação das energias eletrônicas fictícias e iônicas, temperatura, forças sobre os átomos, energia total, energia física e constante de movimento.

Para análise das distâncias interatômicas, ângulos interatômicos, ângulos diedrais, camada de solvatação, número de coordenação e o coeficiente de difusão foi usado o programa *gqtea*, desenvolvido pelo grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis. A análise dos resultados foi realizada usando o software *MatLab* e a visualização da dinâmica do sistema foi feita no *Software Visual Molecular Dynamics* (VMD) [41].

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Simulação do par iônico triflato de lítio

A simulação do triflato de lítio isolado usando a dinâmica molecular de Car-Parrinello com ondas planas com energia de corte de 25Ry e pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt mostra que o átomo de lítio liga-se essencialmente com os átomos de oxigênio do íon triflato em configurações que oscilam entre a monodentada e a bidentada, como mostradas nas Figuras 3.1 e 3.2. Observa-se na Figura 3.2 que as distâncias do Li aos oxigênios nas configurações bidentadas e monodentadas são em torno de 2Å com desvio padrão de 0,22Å. O átomo de lítio (cátion) é atraído pelos átomos de oxigênio do ânion. Essa interação não propicia ligações entre o lítio e os três átomos de oxigênio, ao mesmo tempo. Um exemplo de ligação entre os átomos (Li-O) está esquematizado na Figura 3.1, representando uma conformação monodentada, neste caso, selecionada aleatoriamente. Como a estrutura foi escolhida de forma aleatória, as distâncias mostradas na Figura 3.1 têm por objetivo mostrar a proximidade do íon lítio com o oxigênio interagente. A distribuição das configurações monodentadas e tridentadas é entorno de 50% - 50%. Não se observou, durante a simulação, a ligação do Li com algum átomo de Flúor.

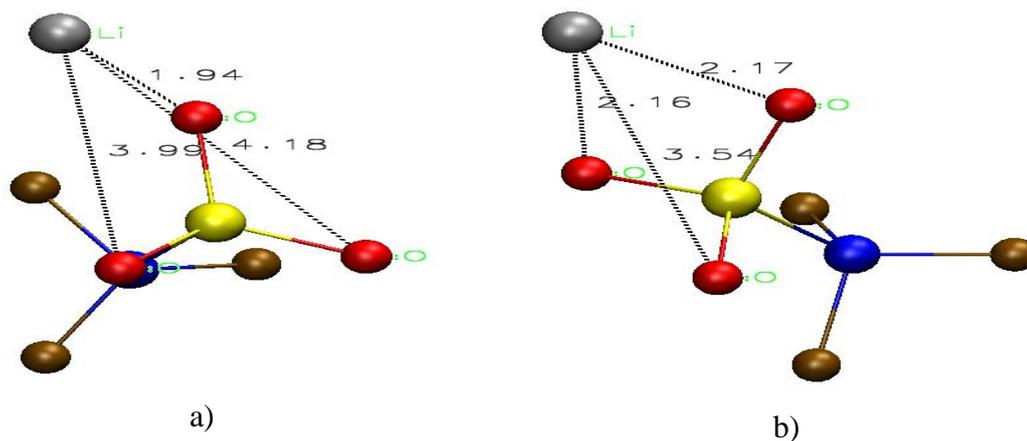


Figura 3.1. Representação gráfica das configurações monodentada a) e bidentada b) do triflato de lítio obtidas com o programa VMD.

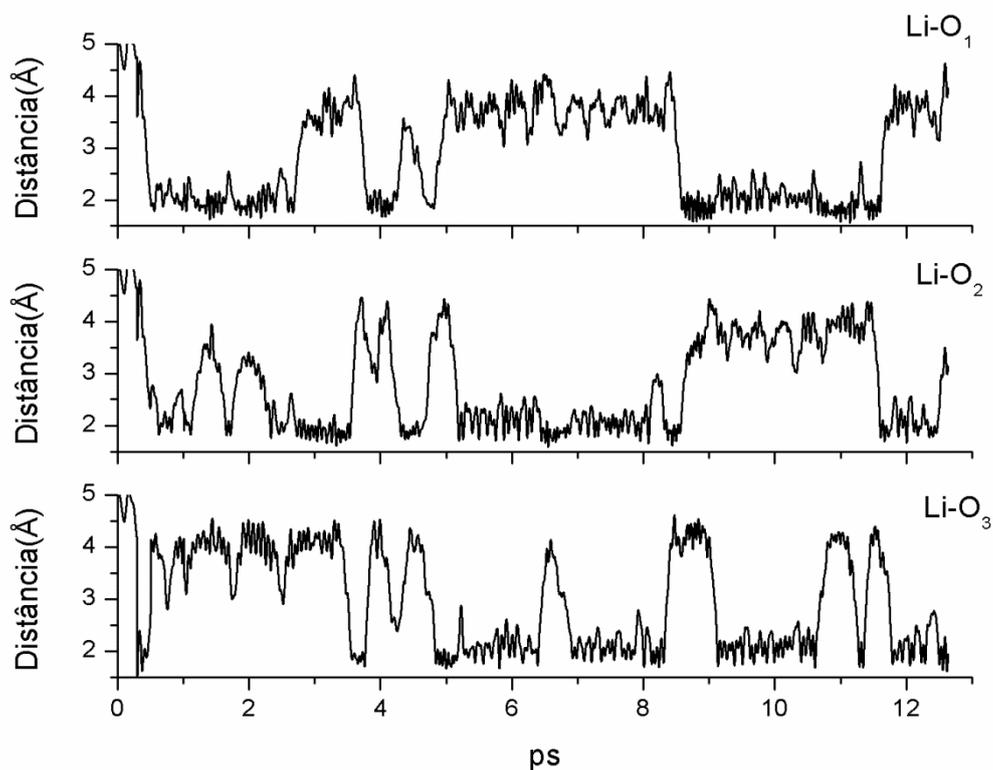


Figura 3.2. Gráfico mostrando as variações das distancias entre o íon lítio e os átomos de oxigênios do grupo SO_3 do ânion triflato. Observam-se, nos gráficos, as oscilações entre as configurações monodentadas e bidentadas. Esquema da conformação de uma das estruturas de transição (bidentada) do triflato de lítio isolado.

3.2. Análise da estabilidade dos sistemas

A avaliação da estabilidade dos sistemas, durante o decorrer das simulações, se concretiza a partir do estudo dos valores médios das energias (cinética eletrônica fictícia e cinética iônica) gerados durante as simulações. Foram analisados os seguintes parâmetros: o gráfico da energia cinética eletrônica fictícia, a energia cinética iônica, a energia total e a temperatura. A separação das energias cinética eletrônica e iônica nos dá informação sobre o controle da adiabaticidade do sistema, ou seja, nos informa se o sistema está no estado fundamental ou não. A perda da adiabaticidade significa que o sistema mudou seu estado para algum estado quântico excitado desconhecido. Se isto acontece, a simulação deve ser interrompida, pois não temos mais controle sobre o estado quântico em que se encontra o sistema. A Figura 3.3 mostra a energia cinética iônica e eletrônica fictícia.

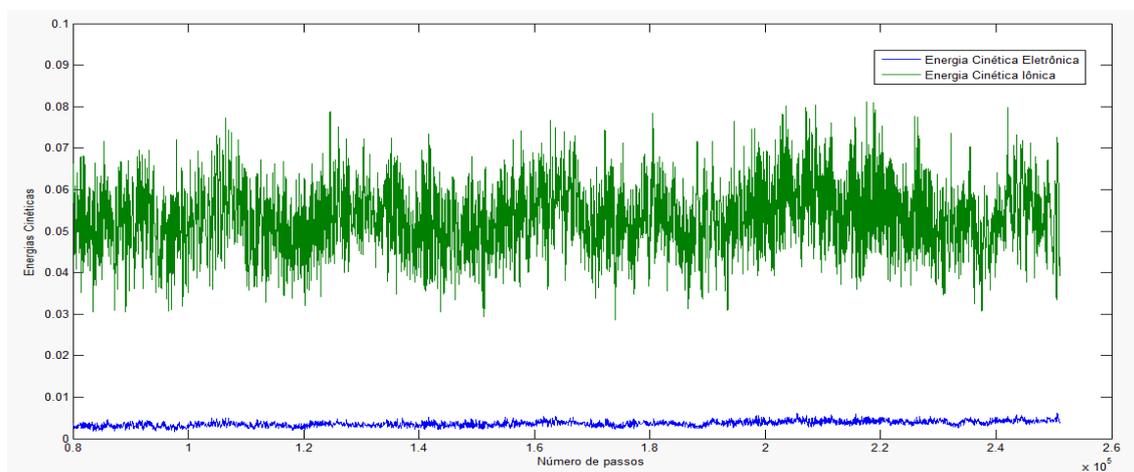


Figura 3.3. Gráfico mostrando a energia cinética iônica (gráfico superior) e a energia cinética eletrônica fictícia (gráfico inferior). Observe a boa separação entre as duas energias. Isto nos garante que o sistema se manteve na superfície de Born-Oppenheimer durante o período de tempo simulado. Todas as energias são dadas em Hartree.

A separação bem definida entre os valores das energias cinética iônica e eletrônica fictícia permite concluir que o sistema se manteve na

superfície de Born-Oppenheimer durante toda a simulação. Os valores numéricos médios dessas energias são proporcionais à quantidade de partículas do sistema, como podem ser observados comparando as escalas das Figuras 3.3 e 3.4. Na Figura 3.4, os valores grafados são de um sistema com uma quantidade maior de átomos do que na Figura 3.3 e observa-se que os valores médios das energias da Figura 3.4 são, em média, dez vezes maiores do que os valores observados no sistema mostrado na Figura 3.3.

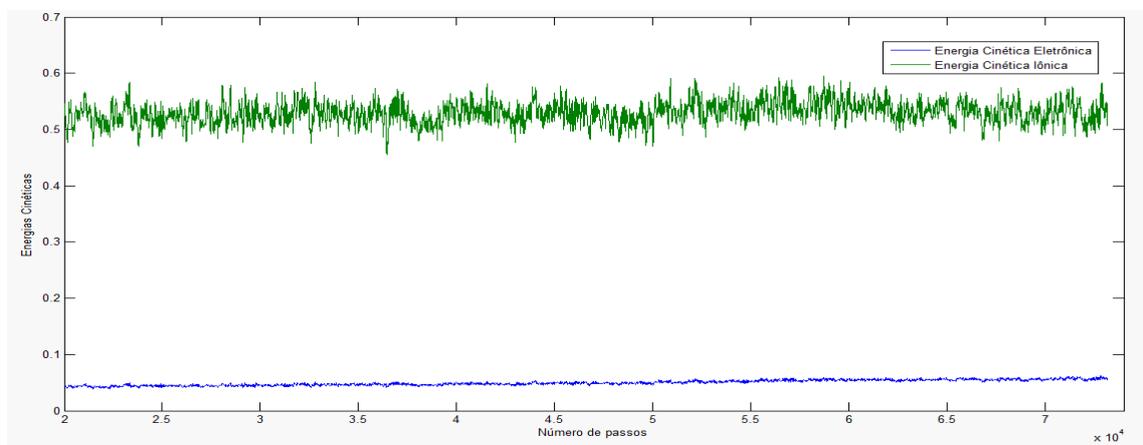


Figura 3.4. Gráfico mostrando a energia cinética iônica e a energia cinética eletrônica fictícia para o sistema formado pelo par iônico triflato de lítio em uma caixa contendo 107 moléculas de água. O grande gap entre as duas energias mostra que o sistema conservou a adiabaticidade durante toda a simulação.

A Figura 3.4 mostra claramente que a adiabaticidade do sistema formado pelo par iônico triflato de lítio em uma caixa contendo 107 moléculas de água foi mantida com sucesso, como pode ser percebido pelo grande gap entre as duas energias, isto é, energia cinética iônica e eletrônica fictícia.

A Figura 3.5 mostra a diferença entre as energias cinéticas para o ânion triflato solvatado por 80 moléculas de água. Observa-se que um gap bem definido entre a energia cinética eletrônica e energia cinética iônica, o que garante a adiabaticidade do sistema.

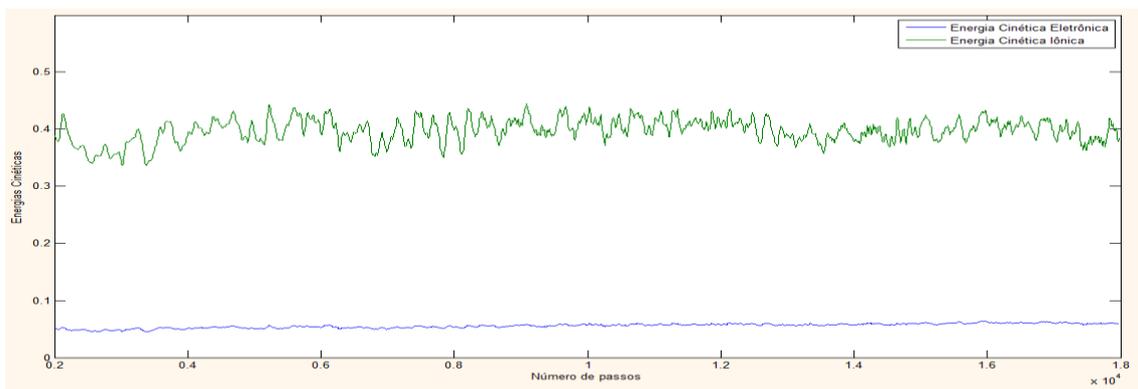


Figura 3.5. Esquema com a separação das Energias Cinética Eletrônica e Iônica do ânion triflato hidratado com 80 moléculas de água. O gap bem definido mostra que a adiabaticidade do sistema foi mantida.

A Figura 3.6 mostra os gráficos das energias cinéticas eletrônica e iônica do sistema contendo o cátion lítio com 58 moléculas de água. A boa separação entre estas duas energias mostra que o sistema manteve-se na Superfície de Born-Oppenheimer, ou seja, a adiabaticidade do sistema foi conservada durante a simulação. A análise destes gráficos mostra claramente a nítida relação de proporcionalidade entre número de átomos do sistema e a Energia Cinética Eletrônica. Na Figura 3.5, a média da energia cinética eletrônica é entorno de 0,4 *Ha*, enquanto que na Figura 3.6 a média está em torno de 0,3 *Ha*. A energia cinética iônica também está relacionada à quantidade de átomos do sistema, como pode ser vista nas Figuras 3.5 e 3.6. Na Figura 3.5, os valores médios aproximam-se de 0,05 *Ha*; e na Figura 3.6 esta média está entorno de 0,02 *Ha*.

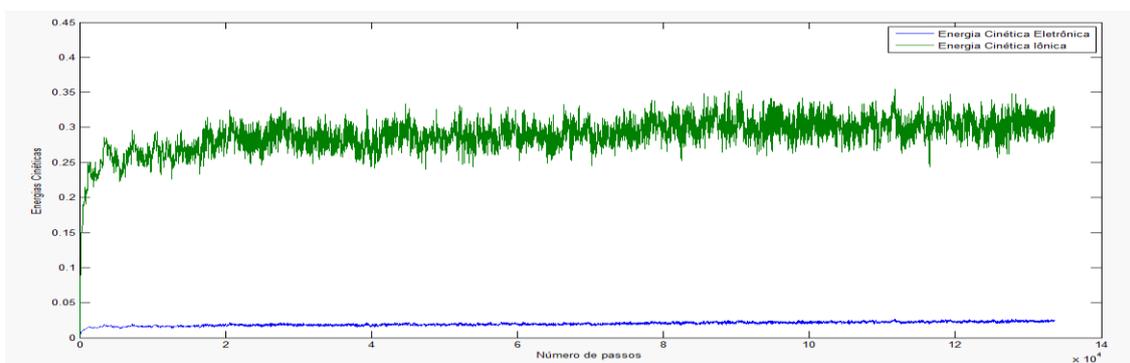


Figura 3.6. Gráfico mostrando as energias cinéticas eletrônica e iônica do sistema formado pelo cátion lítio hidratado com 58 moléculas de água.

3.3. Parâmetros geométricos

As propriedades geométricas do triflato de lítio foram analisadas usando as trajetórias obtidas com o método de dinâmica molecular de Car-Parrinello do pacote de programa Quantum Espresso 4.3. Os parâmetros geométricos analisados foram distâncias interatômicas, ângulos interatômicos e ângulos diedrais. A influência do efeito do solvente aquoso sobre os parâmetros geométricos do sal triflato de lítio foi quantificada pela comparação da geometria do triflato de lítio solvatado e do triflato de lítio isolado. No presente trabalho, foram estudados cinco sistemas: triflato de lítio isolado, triflato de lítio em solução aquosa, ânion triflato isolado, ânion triflato em água e a estrutura de solvatação do cátion lítio pelas moléculas de água.

As visualizações das trajetórias foram feitas usando o programa VMD, o qual foi usado também para obter os índices dos átomos. O programa *gqtea* foi usado para calcular os valores médios das distâncias interatômicas, ângulos interatômicos e os valores dos ângulos diedrais. Os gráficos foram obtidos usando programa MatLab. As Tabelas 3.1 mostra os valores médios, com os respectivos desvios padrão, para os sistemas triflato de lítio isolado e triflato de lítio hidratado com 107 moléculas de água.

A influência da solvatação aquosa nas distâncias entre o átomo de lítio e os átomos de oxigênio do ânion triflato já era esperada, tendo em vista que se trata de um sal bastante solúvel em água. Observa-se, na simulação, que o cátion Li distancia rapidamente do ânion triflato na solução aquosa. Por isso, a ausência dos valores correspondentes às distâncias entre o cátion lítio e os oxigênios nas respectivas colunas do sistema com o triflato de lítio hidratado.

Tabela 3.1. Valores médios e desvio padrão das ligações do sistema com o triflato de lítio isolado e triflato de lítio hidratado com 107 moléculas de água.

LiCF₃SO₃					
Parâmetros	Par iônico isolado		Triflato de lítio com 107 moléculas de água		
	Ligação	Distância média	Desvio padrão	Ligação média	Desvio padrão
<i>Li – O₁</i>	2,7644	0,8858	-	-	-
<i>Li – O₂</i>	2,8762	0,8928	-	-	-
<i>Li – O₃</i>	2,9674	0,9146	-	-	-
<i>O₁ – S₈</i>	1,4924	0,0493	1,4883	0,0618	0,27%
<i>O₂ – S₈</i>	1,4897	0,0518	1,4864	0,0698	0,22%
<i>O₃ – S₈</i>	1,4874	0,0508	1,4831	0,0592	0,29%
<i>C₄ – S₈</i>	1,9539	0,0902	1,8927	0,0650	3,13%
<i>C₄ – F₅</i>	1,3821	0,0574	1,3773	0,0642	0,35%
<i>C₄ – F₆</i>	1,3907	0,0689	1,3807	0,0651	0,72%
<i>C₄ – F₇</i>	1,3886	0,0651	1,3792	0,0582	0,68%

O efeito das moléculas de água sobre as outras ligações do ânion triflato é bastante pronunciado. No entanto, observa-se que a água implica sobre o ânion uma diminuição em todos os valores (comprimento) das ligações. Isso ocorre devido à repulsão que as moléculas do solvente exercem nos átomos do ânion triflato, todavia no sistema isolado não ocorre esta interação com outro componente, a não ser com os átomos do próprio ânion.

O efeito da água sobre as ligações entre os átomos do ânion triflato pode ser notado através dos exemplos: (*O₂ – S₈*) com 1,4897 angstroms no sistema com o sal isolado e 1,4864 angstroms no sistema com o sal

hidratado ou ($O_1 - S_8$) com 1,4924 angstroms no sistema com o sal isolado e 1,4883 angstroms no sistema com o sal hidratado. Porém, o valor que apresenta maior variação ocorre entre os átomos de carbono e enxofre ($C_4 - S_8$), com resultados variando de 1,9539 angstroms para 1,8927 angstroms, com oscilação de 3,13% na média da ligação.

A coluna referente à porcentagem da razão entre os sistemas da Tabela 3.1 demonstra a variação das distâncias e ângulos com a hidratação. O cálculo da porcentagem foi feito com a diferença entre os valores do triflato de lítio isolado e hidratado, conseqüentemente dividindo este resultado pelo valor correspondente ao triflato de lítio isolado, por fim multiplicando por cem ($\times 100$) para obter o resultado em porcentagem. Como o solvente proporcionou uma diminuição dos valores médios em todos os casos, a coluna referente à porcentagem resulta em valores positivos.

Para entender melhor a utilização dos valores médios das ligações como parâmetro de análise, foi proposto a seguir dois gráficos que exemplificam a estabilidade do sistema quanto à manutenção do valor do comprimento da ligação em torno da média, apresentando pequena variação em relação à mesma (Figura 3.7) e a distribuição dos valores da distância em torno da média (Figura 3.8).

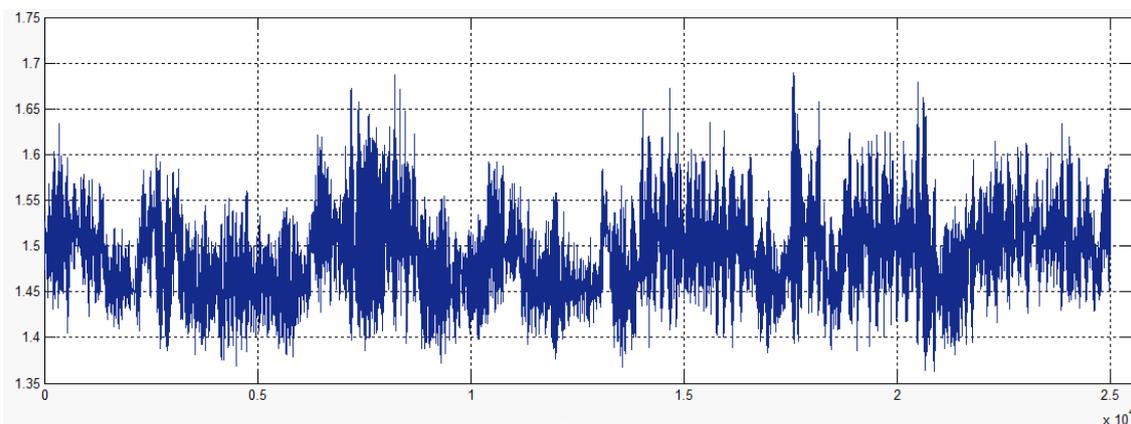


Figura 3.7. Gráfico com os valores correspondentes à distância ($O_1 - S_8$), no sistema com o triflato de lítio isolado.

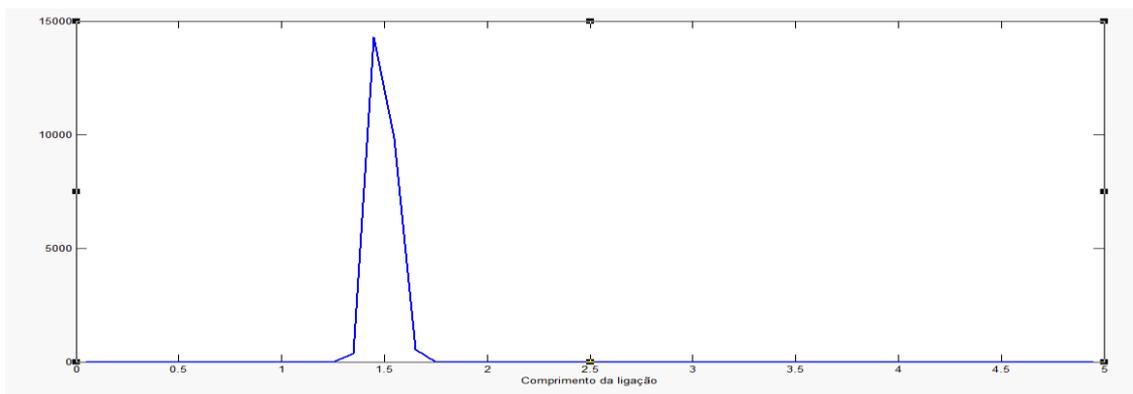


Figura 3.8. Distribuição dos valores correspondentes à distância ($O_1 - S_8$), no sistema com o triflato de lítio isolado.

Os valores correspondentes à distância $O_1 - S_8$, no sistema com o triflato de lítio isolado visualizados na Figura 3.7, demonstram a estabilidade do sistema, pois há uma ligeira variação nos valores obtidos em cada instante (*frame*) da análise. A estabilidade do sistema pode ser confirmada na Figura 3.8 com o gráfico da distribuição dos valores da ligação analisadas nos *frames* em relação à média.

Em relação aos valores dos ângulos, a Tabela 3.2 contém a média e o desvio padrão dos ângulos dos sistemas triflato de lítio isolado e triflato de lítio hidratado. Esta tabela segue o mesmo padrão de esboço da tabela anterior. Seguindo o mesmo raciocínio, em relação à interferência do solvente na estrutura do sal, nos ângulos contendo o átomo de lítio com os demais, comparar o par iônico isolado e hidratado não tem significado matemático. Os valores do desvio padrão dos ângulos ($Li - O - S_8$) são elevados em relação aos demais, por que a estrutura apresenta ressonância, ou seja, o lítio se liga a um átomo de oxigênio de cada vez.

Nota-se que as moléculas de água atuam no ânion triflato modificando os ângulos presentes na molécula, com variação dos valores médios, na primeira ou na segunda casa decimal. No entanto, na coluna contendo a porcentagem de variação das médias das ligações, os valores

negativos representam a diminuição das médias dos ângulos correspondentes, devido à interferência das moléculas de água.

Tabela 3.2. Valores médios e desvio padrão dos ângulos do sistema com o triflato de lítio isolado e triflato de lítio hidratado com 107 moléculas de água.

Parâmetros	LiCF ₃ SO ₃				
	Par iônico isolado		Hidratado com 107 moléculas de água		
	Ângulo médio	Desvio padrão	Ângulo médio	Desvio padrão	Porcentagem da razão entre os sistemas
$O_1 - S_8 - O_2$	114,0783	6,6278	114,5319	4,1289	-0,40%
$O_1 - S_8 - O_3$	114,0159	6,9041	114,3980	3,9329	-0,34%
$O_1 - S_8 - C_4$	103,5646	6,7650	103,1296	4,3333	0,42%
$O_2 - S_8 - O_3$	114,5215	6,7972	115,0099	3,9471	-0,43%
$O_2 - S_8 - C_4$	103,6710	6,5762	103,6411	4,5663	0,03%
$O_3 - S_8 - C_4$	104,1662	6,8016	103,5406	4,6207	0,60%
$F_5 - C_4 - F_6$	107,4262	5,9818	107,8912	4,6288	-0,43%
$F_5 - C_4 - F_7$	107,4835	6,0322	107,7321	4,6234	-0,23%
$F_5 - C_4 - S_8$	111,2900	6,9869	110,8990	4,6128	0,35%
$F_6 - C_4 - F_7$	107,3063	5,9779	107,6547	4,3858	-0,32%
$F_6 - C_4 - S_8$	110,9759	7,2311	110,9053	5,0817	0,06%
$F_7 - C_4 - S_8$	111,1773	7,2215	110,9046	5,1161	0,25%
$Li - O_1 - S_8$	76,1564	36,3876	-	-	-
$Li - O_2 - S_8$	71,6033	36,6926	-	-	-
$Li - O_3 - S_8$	67,2589	33,7323	-	-	-

No caso das ligações, o solvente fez com que diminuíssem os valores médios em todos os casos, por isso a Tabela 3.1 apresenta valores

positivos. Enquanto na Tabela 3.2, os valores variam quanto ao sinal positivo/negativo, por que ora o solvente contribui no aumento do ângulo, ora, na diminuição.

Para um melhor entendimento da estabilidade dos sistemas, a seguir apresenta-se o esboço do gráfico do ângulo ($O_1 - S_8 - O_2$), selecionado aleatoriamente, já que poderia ser escolhido qualquer outro ângulo. O gráfico da Figura 3.9 expõe os valores obtidos do ângulo formado por três átomos consecutivos $O_1 - S_8 - O_2$ no sistema isolado, apresentando uma pequena variação em relação à média (114,0783), observado na Tabela 3.2, o que conclui a estabilidade do ângulo durante toda a análise.

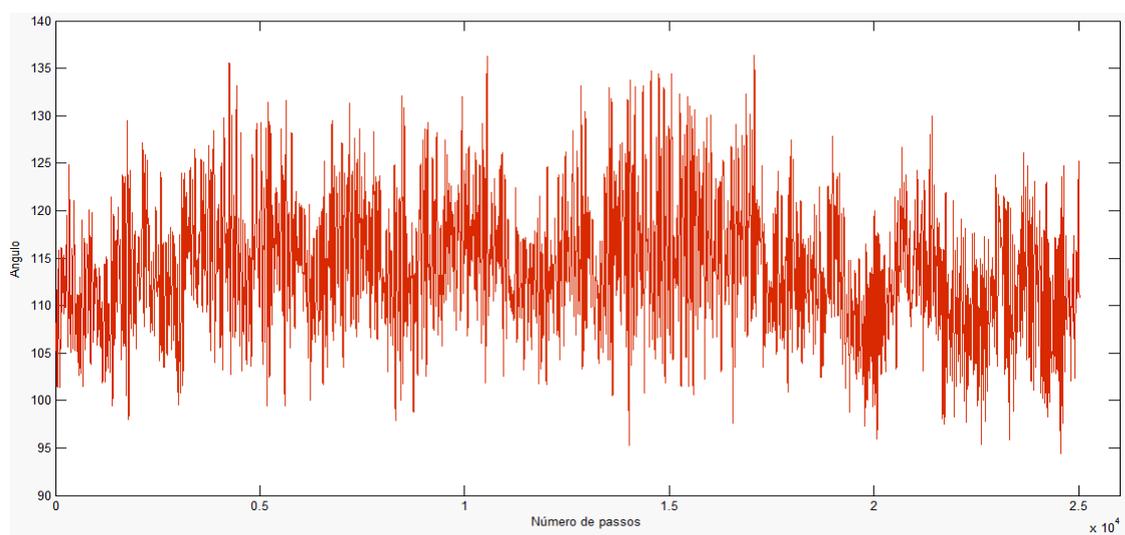


Figura 3.9. Gráfico com os valores correspondentes ao ângulo entre os átomos ($O_1 - S_8 - O_2$), no sistema com o triflato de lítio isolado.

E o gráfico analisado na Figura 3.10 exibe a distribuição dos valores dos ângulos correspondentes à Figura 4.10 ($O_1 - S_8 - O_2$), com resultados muito próximos ao valor médio, sendo observado um pico de base estreita, que representa esta pequena variação sobre a média.

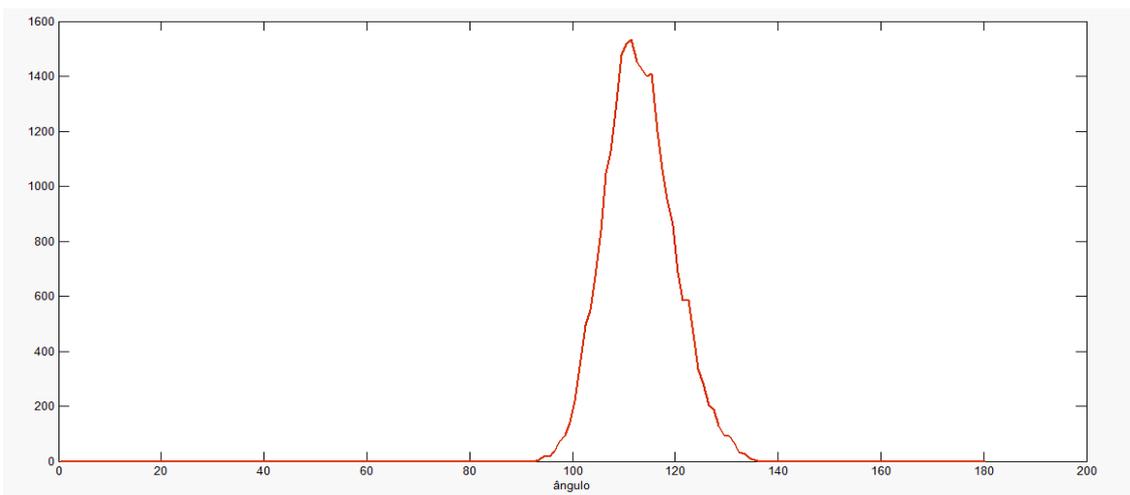


Figura 3.10. Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo entre os átomos ($O_1 - S_8 - O_2$), no sistema com o triflato de lítio isolado.

Contudo, os resultados obtidos das simulações realizadas com os sistemas contendo o ânion triflato ($CF_3SO_3^-$) isolado e hidratado foram esboçados na Tabela 3.3, com os valores referentes às médias das ligações entre os átomos, desvio padrão e porcentagem da razão entre os sistemas, como observados a seguir. Na Tabela 3.3, nitidamente, se percebe a influência da água nos valores médios do comprimento das ligações, variando tanto positivamente quanto negativamente, em alguns casos, há aumento no valor da média da ligação e em outros casos, há diminuição neste valor. A variação é perceptível na primeira, segunda, terceira e quarta casas decimais.

A menor variação se apresenta entre os átomos $C_4 - S_8$ com a média do comprimento da ligação no sistema isolado igual 1,9404 e no sistema hidratado correspondendo a 1,9407, com porcentagem da razão entre os valores igual a -0,02% na média. E a maior variação ocorre entre $O_3 - S_8$ com a porcentagem da razão entre as médias do sistema isolado e hidratado correspondendo a -2,50%. Os valores da coluna com a porcentagem da razão entre os sistemas apresentam a influência do solvente nas ligações e nos ângulos, sendo calculados como na Tabela 3.1.

Tabela 3.3. Valores médios e desvio padrão da ligação média do sistema com o ânion triflato isolado e o ânion triflato hidratado com 80 moléculas de água.

Parâmetros	CF_3SO_3^-				
	Ânion isolado		Hidratado com 80 moléculas de água		Porcentagem da razão entre os sistemas
Átomos/ligação	Ligação média	Desvio padrão	Ligação média	Desvio padrão	
$O_1 - S_8$	1,4811	0,0562	1,5059	0,0681	-1,67%
$O_2 - S_8$	1,4811	0,0564	1,5025	0,0659	-1,44%
$O_3 - S_8$	1,4811	0,0565	1,5182	0,0923	-2,50%
$C_4 - S_8$	1,9404	0,1323	1,9407	0,1421	-0,02%
$C_4 - F_5$	1,3876	0,0427	1,3848	0,0476	0,20%
$C_4 - F_6$	1,3881	0,0445	1,3858	0,0486	0,17%
$C_4 - F_7$	1,3888	0,0462	1,3905	0,0601	-0,12%

Ao comparar os resultados presentes nas Tabelas 3.1 e 3.3 pode ser observado que os valores correspondentes às mesmas ligações diferem entre si, por exemplo, a média da ligação entre $O_3 - S_8$ em sistemas isolados na Tabela 1.1 apresenta valor igual a 1,4874 e na Tabela 3.3, o resultado observado corresponde a 1,4811. Esta variação resulta da interferência repulsão/atração do cátion lítio, que se encontra presente no sistema analisado na Tabela 3.1 e ausente no sistema observado na Tabela 3.2.

Outro exemplo da ocorrência citada no parágrafo anterior apresenta-se, também, na média do comprimento da ligação $O_1 - S_8$ no sistema isolado. Na Tabela 3.1, o valor da média desta ligação é igual a 1,4924 e no sistema analisado na Tabela 3.3, o valor desta mesma ligação corresponde a 1,4811.

Os gráficos a seguir (Figuras 3.11 e 3.12), também, demonstram a estabilidade do sistema, sendo analisada através do valor da ligação entorno da média. Pode perceber-se, na Figura 3.11, uma pequena variação em relação à média, o gráfico esboçado nesta figura corresponde ao comprimento da ligação $O_1 - S_8$ no sistema contendo o ânion triflato isolado. O valor da média do comprimento da ligação ($O_1 - S_8$) está presente na Tabela 3.3 e corresponde a 1,4811.

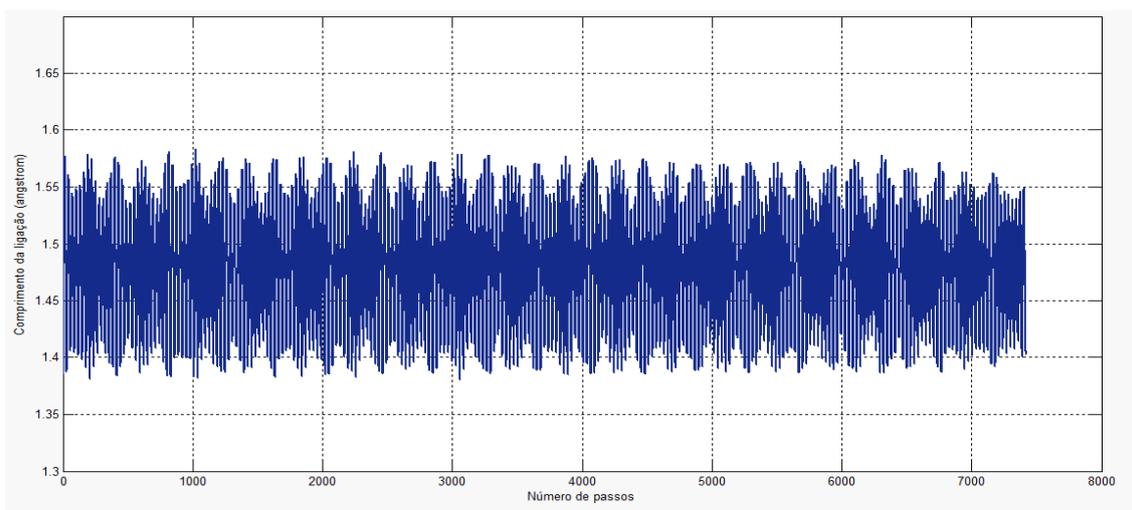


Figura 3.11. Gráfico com os valores correspondentes à distância ($O_1 - S_8$), no sistema com o ânion triflato isolado.

Na Figura 3.12, se encontra o gráfico da distribuição dos valores correspondentes ao comprimento da ligação $O_1 - S_8$ no sistema com o ânion triflato isolado, com valores muito próximos ao valor médio 1,4811, com um pico de base estreita, que demonstra os valores do comprimento da ligação próximos da média.

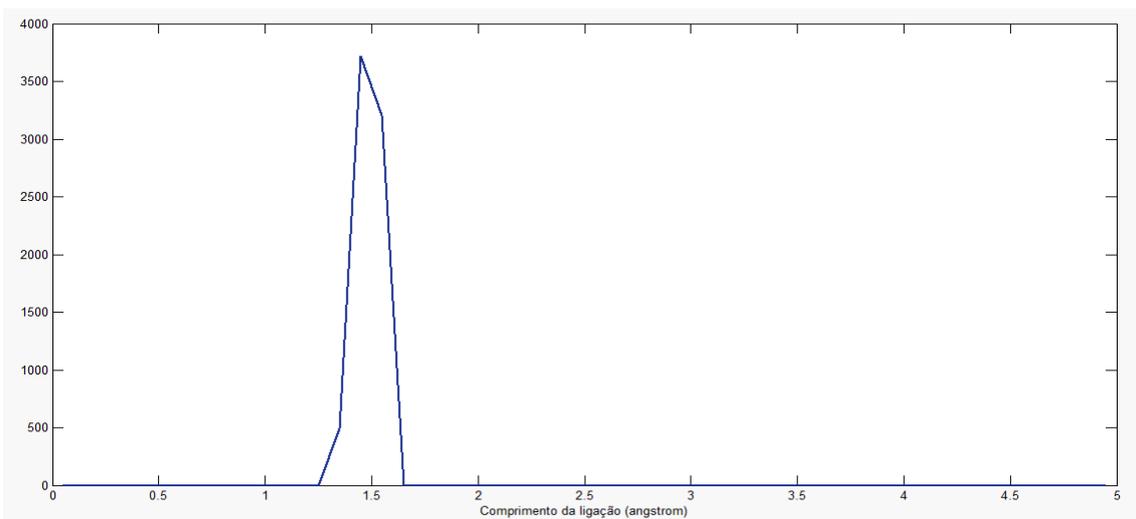


Figura 3.12. Distribuição dos valores correspondentes à distância ($O_1 - S_8$), no sistema com o ânion triflato isolado.

Na Tabela 3.4 foram esboçados os resultados obtidos das simulações realizadas com os sistemas contendo o ânion triflato ($CF_3SO_3^-$) isolado e hidratado, com os valores referentes às médias dos ângulos entre três átomos consecutivos, desvio padrão e porcentagem da razão entre as médias de cada sistema, como observados a seguir.

Analisando a estabilidade da estrutura através dos valores dos ângulos, os gráficos a seguir (Figuras 3.13 e 3.14) mostram um dos exemplos dos valores correspondentes aos ângulos e a distribuição destes valores observados em cada *frame* da simulação. Na Figura 3.13 foi representado o gráfico dos valores analisados, durante todo o processo, do ângulo ($O_1 - S_8 - O_2$) no sistema contendo o ânion triflato isolado. Durante os passos da simulação, os valores apresentam uma variação pequena entorno da média 115,7555, caracterizando a estabilidade do sistema.

Na Figura 3.14, o gráfico representa a distribuição dos valores correspondentes ao ângulo ($O_1 - S_8 - O_2$) no sistema com o ânion triflato isolado, com valores muito próximos ao valor médio 115,7555, apresentando um pico com base estreita, que caracteriza uma pequena variação em relação ao valor médio.

Tabela 3.4. Valores médios e desvio padrão dos ângulos do sistema com o ânion triflato isolado e o ânion triflato hidratado com 80 moléculas de água.

Parâmetros	CF_3SO_3^-				
	Par iônico isolado		Hidratado com 80 moléculas de água		Porcentagem da razão entre os sistemas
Átomos/ângulo	Ângulo médio	Desvio padrão	Ângulo médio	Desvio padrão	
$O_1 - S_8 - O_2$	115,7555	1,0627	115,8602	9,6332	-0,09%
$O_1 - S_8 - O_3$	115,7789	1,1094	110,5746	13,5593	4,50%
$O_1 - S_8 - C_4$	101,9574	1,6770	103,3064	8,0070	-1,32%
$O_2 - S_8 - O_3$	115,7759	1,0716	110,5629	13,0974	4,50%
$O_2 - S_8 - C_4$	101,9508	1,7538	104,0018	8,1840	-2,01%
$O_3 - S_8 - C_4$	101,9206	1,7033	102,2084	12,3859	-0,28%
$F_5 - C_4 - F_6$	106,2352	3,4275	107,6354	6,7530	-1,32%
$F_5 - C_4 - F_7$	106,2174	3,4372	107,4041	6,2462	-1,12%
$F_5 - C_4 - S_8$	112,4119	3,1249	111,3008	6,4522	0,99%
$F_6 - C_4 - F_7$	106,2001	3,3694	107,2182	5,9512	-0,96%

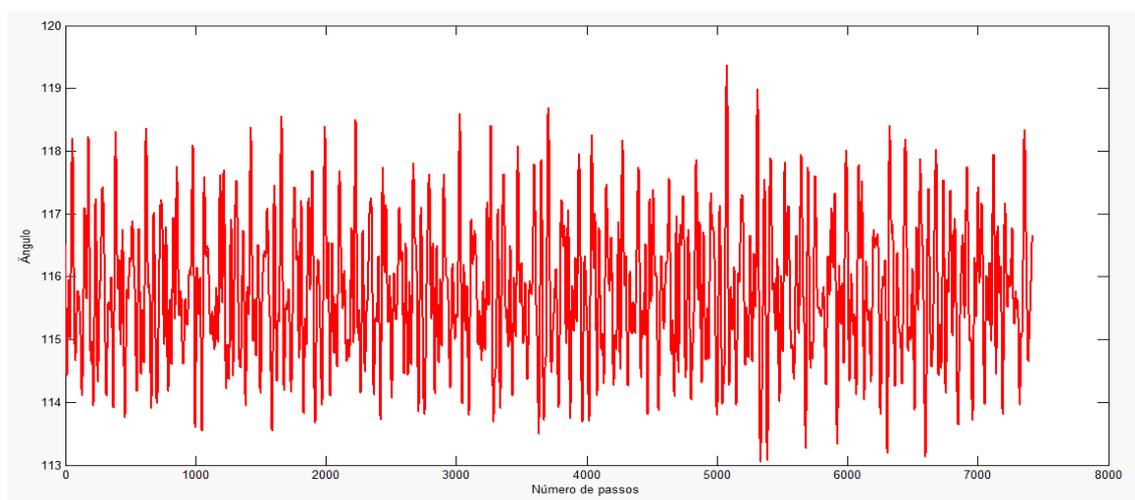


Figura 3.13. Gráfico com os valores correspondentes ao ângulo entre os átomos ($O_1 - S_8 - O_2$), no sistema com o ânion triflato isolado.

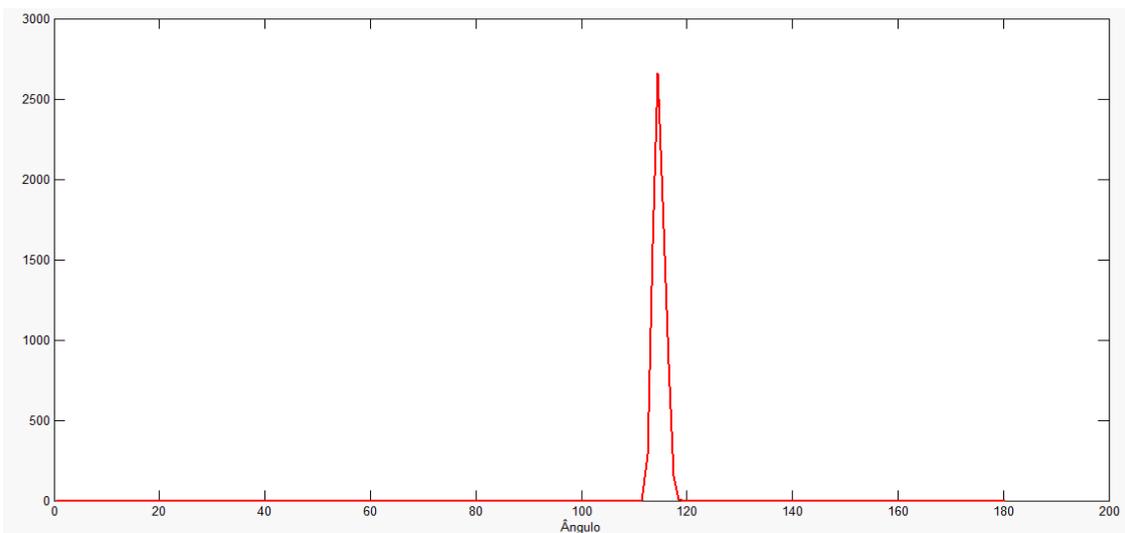


Figura 3.14. Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo entre os átomos ($O_1 - S_8 - O_2$), no sistema com o ânion triflato isolado.

Outro parâmetro estudado trata-se do ângulo diedral, que se caracteriza pelo ângulo formado entre quatro átomos consecutivos. A Figura 3.15 representa o exemplo de um ângulo diedral formado pelos átomos $F - C - S - O$, nesta sequência, o valor do ângulo é negativo por causa desta sequência escolhida. Se o ângulo começasse com o oxigênio e por último o flúor, o resultado seria positivo, o que não interfere nas análises realizadas neste trabalho.

A análise através da Projeção de Newman demonstra que a conformação alternada (em estrela ou em oposição) é mais estável do que a conformação eclipsada (em coincidência). A figura a seguir é um exemplo da conformação alternada e foi escolhida aleatoriamente:

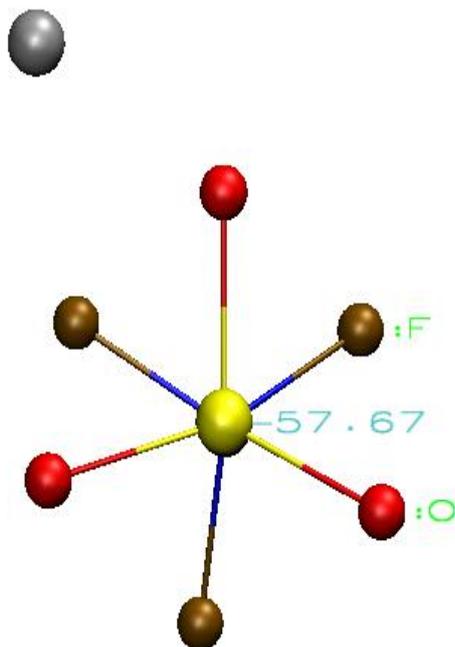


FIGURA 3.15. Molécula de triflato de lítio obtida do sistema com o par iônico isolado, através da Projeção de Newman com conformação alternada (estrela).

O valor do ângulo diedral é negativo devido ao referencial de análise do programa VMD, como explicado anteriormente, mas deve ser levado em consideração o módulo deste valor, que condiz com os valores correspondentes à estrutura mais estável, sendo próximo de 60° ou 180° , já que a conformação mais estável é a conformação alternada.

A estrutura mais estável nesse tipo de molécula apresenta conformação alternada, a estabilidade desta conformação esta diretamente correlacionada à repulsão eletrônica dos grupamentos pertencentes às extremidades dos compostos. No ânion triflato (CF_3SO_3^-), a repulsão ocorre entre os grupos ($-\text{CF}_3$) e ($-\text{SO}_3$), e a conformação alternada é a geometria que possibilita intercalar os átomos dos grupamentos, como observado na Figura 3.15.

É possível realizar esta observação através do tempo de permanência dos ângulos diedrais próximos de 60° e 180° , em todas as análises (em

todos os sistemas). Esta estabilidade pode ser vista através dos gráficos a seguir (Figuras 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20 e 3.21) que mostram os valores dos ângulos diedrais do sistema com o par iônico triflato de lítio isolado.

Os gráficos foram esboçados a partir da distribuição dos valores dos ângulos diedrais, variando entre -180° e $+180^\circ$. Em relação aos valores negativos, deve ser levado em consideração o seu módulo, já que o valor negativo não é significativo.

Como algumas estruturas apresentam ressonância e rotação nas extremidades, em alguns casos surgirão valores intermediários (transitórios), que não são levados em consideração. Considerar-se-á os valores que apresentam os picos mais acentuados, ou seja, mais estáveis durante a análise.

A conformação alternada fica evidente pela distribuição dos valores correspondentes aos ângulos diedrais. Na Figura 3.16, a estrutura apresenta os valores dos ângulos em -60° , $-180^\circ/180^\circ$ e 60° .

É nítida a rotação apresentada nas estruturas, caracterizada pelos valores observados em todos os ângulos possíveis, mas com picos acentuados nos ângulos já especificados.

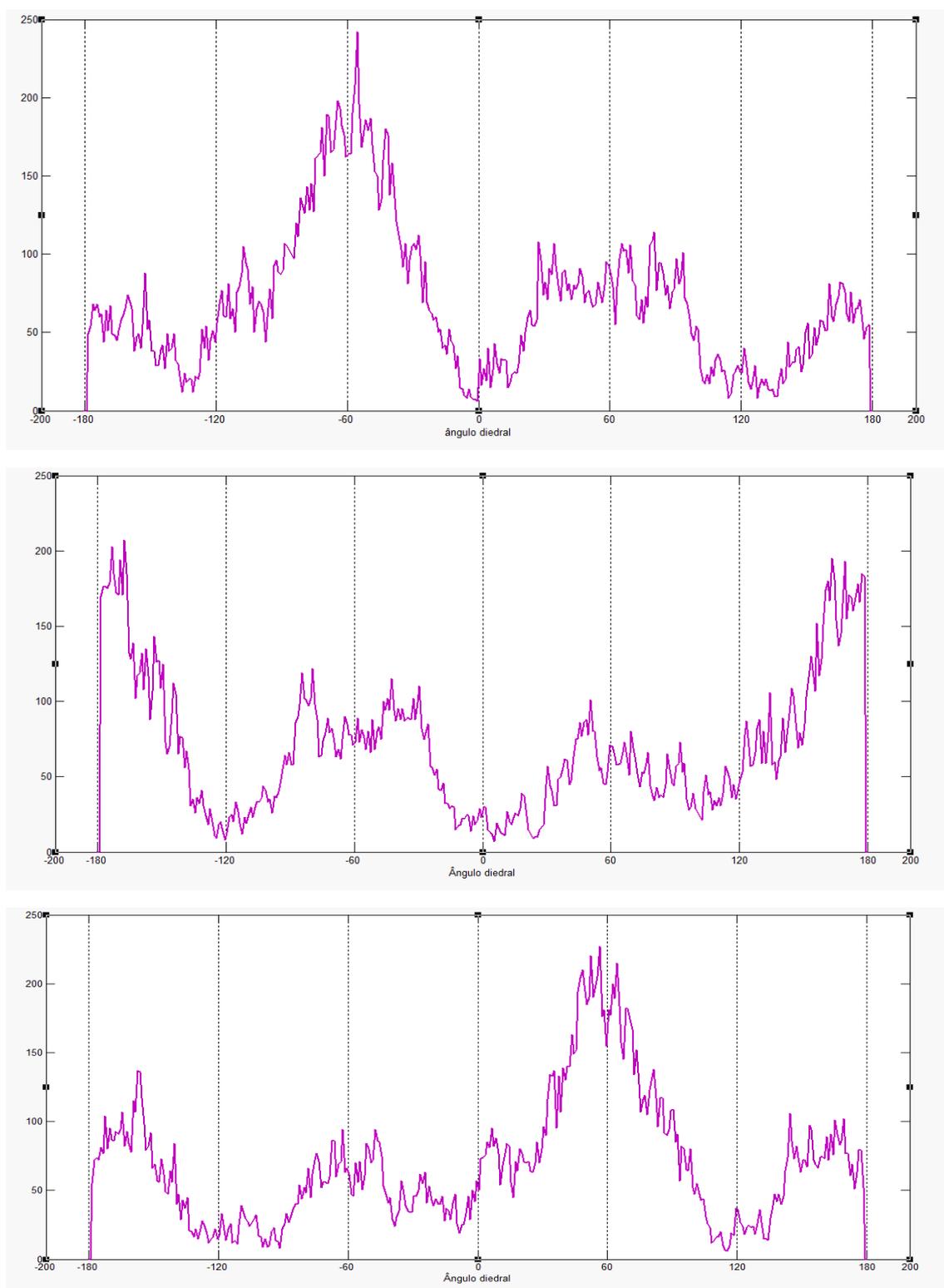


Figura 3.16. Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo diedral entre os átomos $(O_1 - S_8 - C_4 - F_5)$, $(O_1 - S_8 - C_4 - F_6)$ e $(O_1 - S_8 - C_4 - F_7)$, no sistema com o triflato de lítio isolado.

A Figura 3.16 correspondente aos ângulos diedrais com o oxigênio O_1 , enxofre S_8 , carbono C_4 e os átomos de flúor: $(O_1 - S_8 - C_4 - F_5)$, $(O_1 - S_8 - C_4 - F_6)$ e $(O_1 - S_8 - C_4 - F_7)$ percebe-se que a distribuição dos valores apresenta um pico mais acentuado em -60° no ângulo diedral $(O_1 - S_8 - C_4 - F_5)$, $-180^\circ/180^\circ$ no ângulo diedral $(O_1 - S_8 - C_4 - F_6)$ e 60° no ângulo diedral $(O_1 - S_8 - C_4 - F_7)$. Os ângulos com menor incidência são 0° e 120° que correspondem à conformação eclipsada.

As Figuras 3.17 e 3.18 correspondem aos diedros dos outros oxigênios: O_2 e O_3 ; os valores dos ângulos diedrais coincidem com os resultados apresentados na Figura 3.16, com um detalhe importante: os valores serão os mesmos $-180^\circ/180^\circ$, 60° e -60° , mas ao analisar os átomos de flúor, nota-se que, por exemplo, na Figura 3.16 enquanto o ângulo diedral observado com o F_5 é -60° , na Figura 3.17, este valor é $-180^\circ/180^\circ$ e na Figura 3.18, o diedro é 60° .

Uma análise mais aprofundada desta observação demonstra que enquanto, na Figura 3.16, os valores médios dos ângulos diedrais são: $(O_1 - F_5 = -60^\circ)$, $(O_1 - F_6 = -180^\circ/180^\circ)$ e $(O_1 - F_7 = 60^\circ)$, na Figura 3.17, os valores médios dos ângulos diedrais são: $(O_2 - F_5 = -180^\circ/180^\circ)$, $(O_2 - F_6 = 60^\circ)$ e $(O_2 - F_7 = -60^\circ)$ e na Figura 3.18, os valores médios dos diedros são: $(O_3 - F_5 = 60^\circ)$, $(O_3 - F_6 = -60^\circ)$ e $(O_3 - F_7 = -180^\circ/180^\circ)$, todos estes resultados correspondem à conformação alternada, que é a mais estável.

Seguindo o mesmo raciocínio, no gráfico a seguir (Figura 3.18), também, apresenta valores de diedro em todos os ângulos, mas com uma distribuição de seus resultados, obtidos pela simulação, predominantemente em $-180^\circ/180^\circ$, 60° e -60° , com valores iguais a 0° e 120° representados apenas nas transições dos grupos das extremidades.

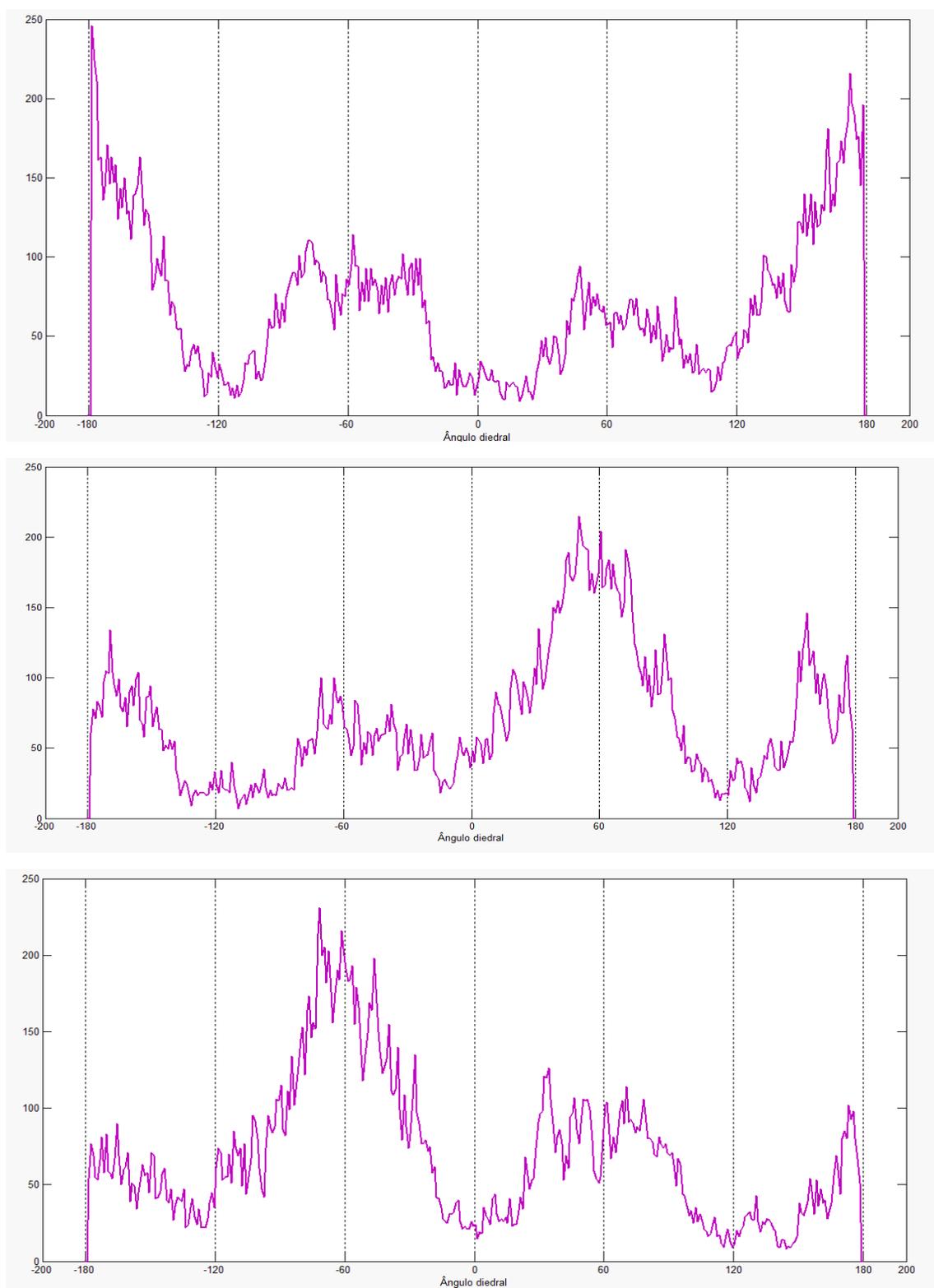


Figura 3.17. Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo diedral entre os átomos ($O_2 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_2 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_2 - S_8 - C_4 - F_7$) no sistema com o triflato de lítio isolado.

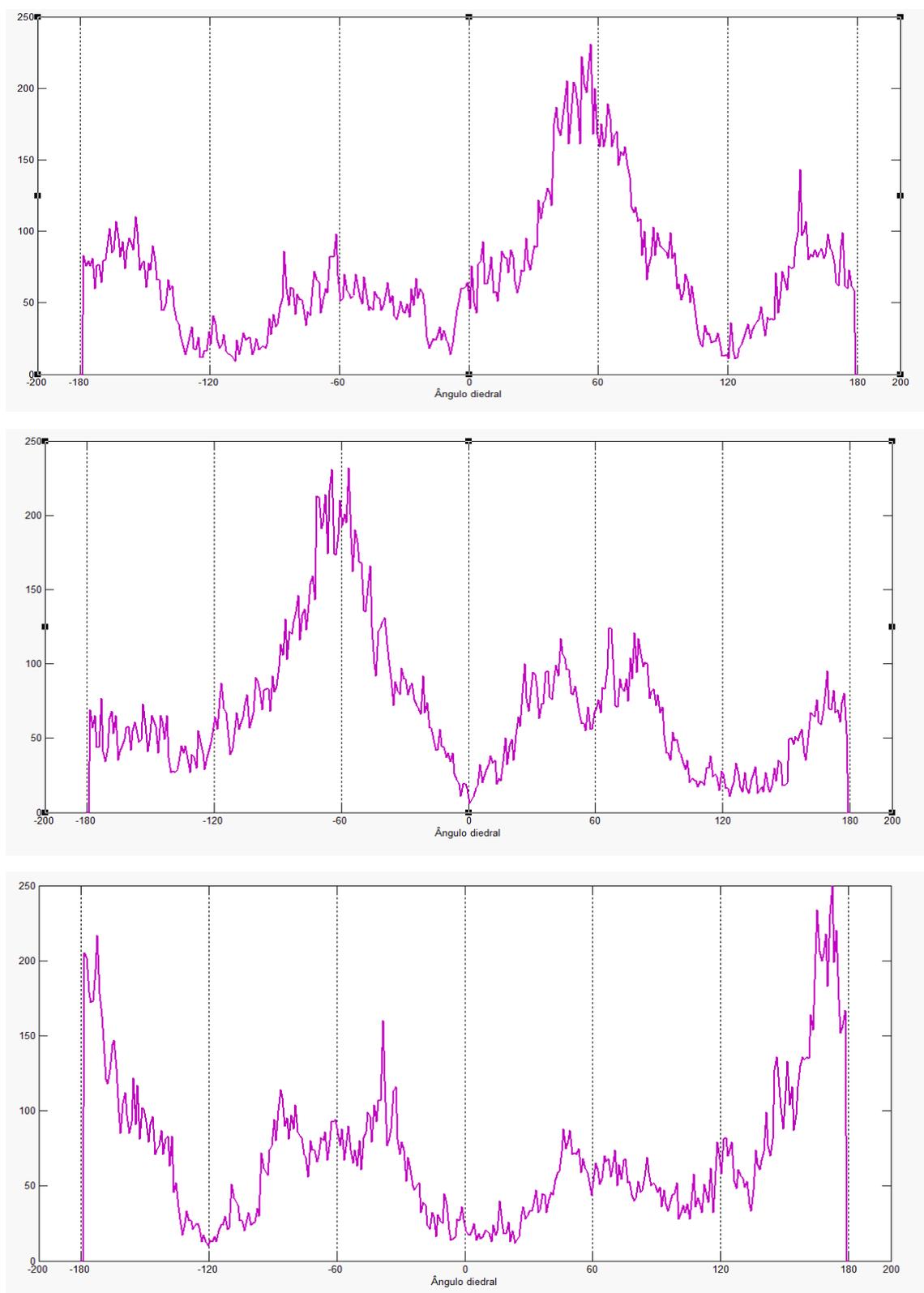


Figura 3.18. Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo diedral entre os átomos ($O_3 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_3 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_3 - S_8 - C_4 - F_7$) no sistema com o triflato de lítio isolado.

Através das Figuras 3.16, 3.17 e 3.18 pode concluir-se que a estrutura, mesmo apresentando rotações dos grupamentos ($-\text{CF}_3$) e ($-\text{SO}_3$), permanece com uma conformação eclipsada mínima, já que é possível notar nos gráficos, a escassez de valores próximos a 0° e 120° .

A interferência do solvente nas propriedades estruturais foi comprovada com a análise da média do comprimento das ligações e a média dos ângulos. Agora, realizar-se-á um comparativo entre os ângulos diedrais presentes no par iônico nos sistemas isolado e hidratado, com o intuito de verificar qual a influência do solvente (água) nos diedros.

Os gráficos a seguir (Figuras 3.19, 3.20 e 3.21) seguem o mesmo padrão de análise dos gráficos anteriores (Figuras 3.16, 3.17 e 3.18). Como a conformação mais estável é alternada (-60° , 60° e $-180^\circ/180^\circ$), os gráficos pertencentes ao ânion triflato devem continuar com os mesmos resultados quanto aos ângulos diedrais.

A Figura 3.19 corresponde aos ângulos diedrais pertencentes ao oxigênio O_1 . Sendo eles: ($\text{O}_1 - \text{S}_8 - \text{C}_4 - \text{F}_5$), ($\text{O}_1 - \text{S}_8 - \text{C}_4 - \text{F}_6$) e ($\text{O}_1 - \text{S}_8 - \text{C}_4 - \text{F}_7$). A diferença entre o sistema isolado e hidratado é perceptível por que no sistema isolado a rotação das extremidades é contínua, enquanto que no sistema solvatado, não ocorre rotação.

Esta afirmação se perpetua na observação da distribuição dos valores do ângulo diedral na Figura 3.19. Não ocorre incidência de valores fora das faixas específicas de cada diedro, por exemplo, no ângulo diedral ($\text{O}_1 - \text{S}_8 - \text{C}_4 - \text{F}_5$), os valores se encontram próximos a -60° . Esta ocorrência se deve a influência da água na estrutura do ânion triflato, não permitindo que as extremidades sofram rotação. Em outras palavras, as moléculas de água promovem sobre os grupos ($-\text{CF}_3$) e ($-\text{SO}_3$), uma rigidez, tornando-os “estacionários” quanto à rotatividade.

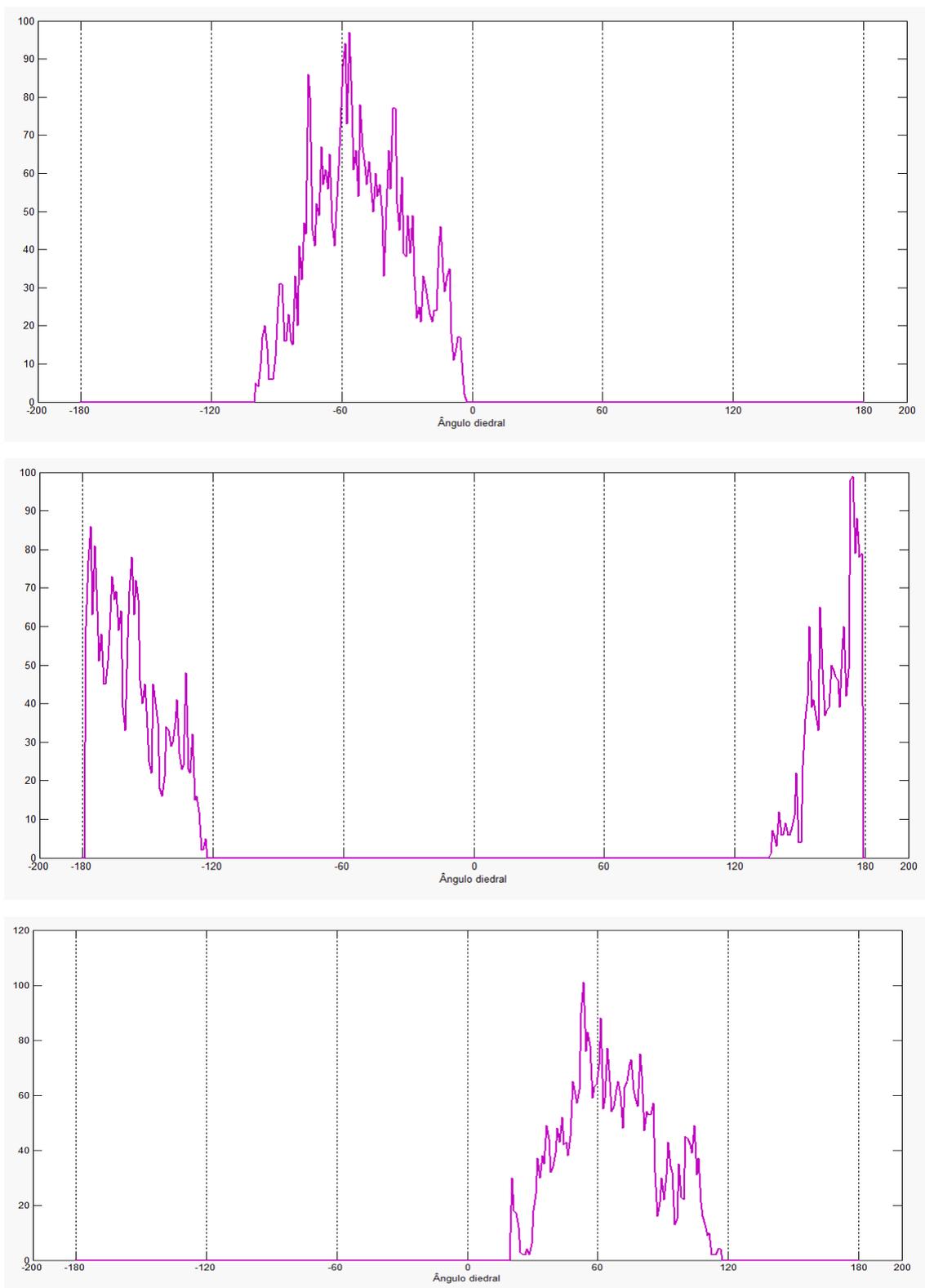


Figura 3.19. Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo diedral entre os átomos ($O_1 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_1 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_1 - S_8 - C_4 - F_7$), no sistema com o triflato de lítio hidratado.

A Figura 3.19 correspond aos ângulos diedrais com o oxigênio O_1 , enxofre S_8 , carbono C_4 e os átomos de flúor: ($O_1 - S_8 - C_4 - F_5$), ($O_1 - S_8 - C_4 - F_6$) e ($O_1 - S_8 - C_4 - F_7$) percebe-se que a distribuição dos valores apresenta um único pico para cada diedro: -60° no ângulo diedral ($O_1 - S_8 - C_4 - F_5$), $-180^\circ/180^\circ$ no ângulo diedral ($O_1 - S_8 - C_4 - F_6$) e 60° no ângulo diedral ($O_1 - S_8 - C_4 - F_7$).

As Figuras 3.20 e 3.21 correspondem aos diedros dos outros oxigênios: O_2 e O_3 . Os valores dos ângulos diedrais coincidem com os resultados apresentados na Figura 3.19, como analisado nas Figuras 3.16, 3.17 e 3.18.

Na Figura 3.19, os valores médios dos ângulos diedrais são: ($O_1 - F_5 = -60^\circ$), ($O_1 - F_6 = -180^\circ/180^\circ$) e ($O_1 - F_7 = 60^\circ$). Na Figura 3.20, os valores médios dos ângulos diedrais são: ($O_2 - F_5 = -180^\circ/180^\circ$), ($O_2 - F_6 = 60^\circ$) e ($O_2 - F_7 = -60^\circ$) e na Figura 3.21, os valores médios dos diedros são: ($O_3 - F_5 = 60^\circ$), ($O_3 - F_6 = -60^\circ$) e ($O_3 - F_7 = -180^\circ/180^\circ$). Todos estes resultados correspondem à conformação alternada.

Assim como na Figura 3.19 é perceptível a influência do solvente nos ângulos diedrais, nas Figuras 3.20 e 3.21 esquematizadas a seguir, também, é notória sua interferência na estrutura do ânion triflato. Ao solvatar o ânion, a água permite que os grupamentos ($-CF_3$) e ($-SO_3$) tenham uma pequena mobilidade, mas não permite que sofram rotação. Esta mobilidade é inevitável, porém os grupos citados anteriormente, se comportam como “estacionários” quanto à rotação.

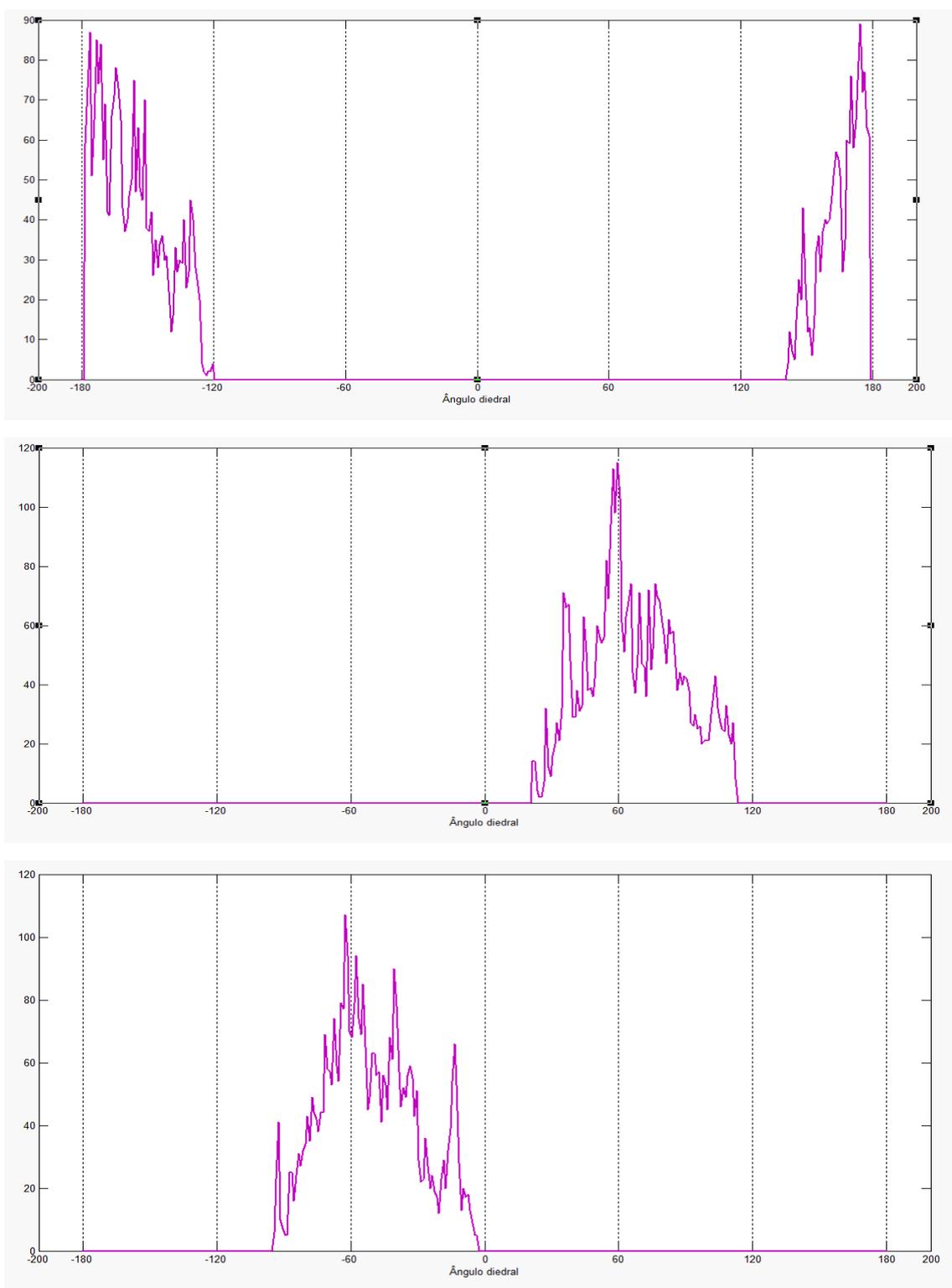


Figura 3.20. Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo diedral entre os átomos $(O_2 - S_8 - C_4 - F_5)$, $(O_2 - S_8 - C_4 - F_6)$ e $(O_2 - S_8 - C_4 - F_7)$ no sistema com o triflato de lítio hidratado.

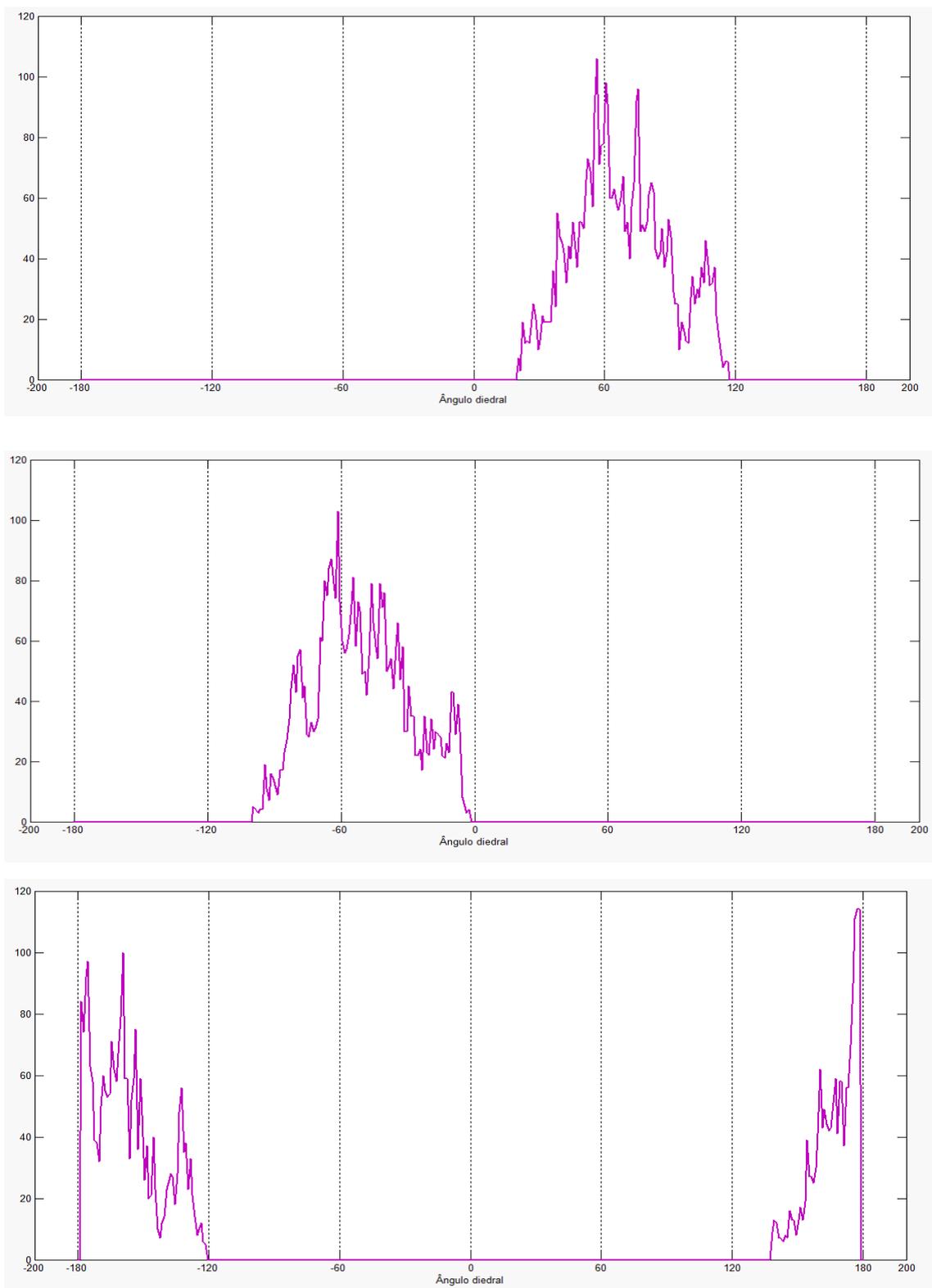


Figura 3.21. Distribuição dos valores correspondentes ao ângulo diedral entre os átomos $(O_3 - S_8 - C_4 - F_5)$, $(O_3 - S_8 - C_4 - F_6)$ e $(O_3 - S_8 - C_4 - F_7)$ no sistema com o triflato de lítio hidratado.

Os valores dos ângulos diedrais das Figuras 3.19, 3.20 e 3.21 correspondem aos valores apresentados nas Figuras 3.16, 3.17 e 3.18, respectivamente. A diferença entre os gráficos é claramente observável. Através dos ângulos diedrais conclui-se que as moléculas de água exercem uma influência sobre o ânion triflato, de tal forma que os grupamentos (-CF₃) e (-SO₃) não apresentam rotação, ou seja, o solvente torna a estrutura mais “estática” quanto à rotação de suas extremidades, deixando os valores dos ângulos diedrais próximos apenas de um único valor correspondente.

3.4. Função de distribuição radial de pares

Nos sistemas contendo triflato de lítio hidratado e cátion lítio hidratado pode realizar-se o estudo da função de distribuição radial de pares, ou seja, analisar as camadas de solvatação formadas em torno de um determinado átomo. Nestes casos, foram analisados a solvatação do cátion lítio pelos átomos de oxigênio das moléculas de água.

A função de distribuição radial de pares (*FDRP*) é dada pela equação:

$$g_{ij}(r) = \frac{N_j(r)V}{\Delta V N_j} \quad (4.0)$$

Sendo que *i* corresponde ao átomo de lítio e *j* os átomos de oxigênio das moléculas de água. *N_j(r)* é o número médio de átomos *j* encontrados em um volume ΔV a uma distância *r* do átomo *i*, com *V* sendo o volume total que encerra *N_j* átomos do tipo *j*.

A análise será dividida em duas etapas, sendo que a primeira etapa foi realizada no sistema contendo o triflato de lítio hidratado e a segunda etapa em relação ao sistema com apenas o cátion lítio hidratado.

O estudo da camada de solvatação no sistema com o par iônico solvatado apresenta resultados, apenas, para a hidratação do cátion lítio em relação aos átomos de oxigênio das moléculas de água e do ânion triflato.

São analisados dois gráficos que são dependentes entre si. O primeiro gráfico (Figura 3.22) corresponde às camadas de solvatação. Cada pico equivale a uma camada e o tamanho de cada um destes picos é proporcional à quantidade de átomos de oxigênio na camada que envolve o átomo de lítio, ou seja, o *eixo y* mostra quantas vezes a densidade do solvente é maior do que a densidade do seu gás ideal.. E a projeção do pico para o *eixo x* representa a distância da camada para o átomo de lítio.

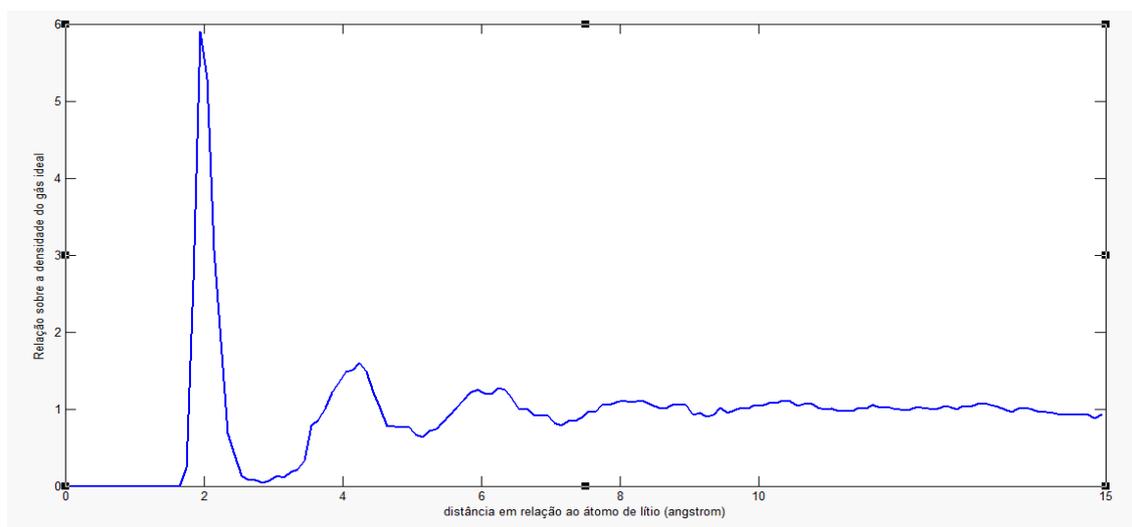


Figura 3.22. Gráfico da distribuição radial de pares do átomo de lítio e os átomos de oxigênios das moléculas de água e do ânion triflato no sistema com o triflato de lítio hidratado.

A Figura 3.22 apresenta a distribuição radial de pares, caracterizada como, camadas de solvatação (hidratação) sobre o cátion lítio, no sistema contendo o par iônico triflato de lítio hidratado. Pode ser observada no gráfico a presença de três picos, sendo o primeiro a dois angstroms, o segundo próximo de quatro angstroms e o terceiro em seis angstroms.

O segundo gráfico (Figura 3.23) demonstrar a coordenação do lítio com os átomos de oxigênio das moléculas de água, no entanto, os átomos

de oxigênio do ânion triflato não são levados em consideração, já que o sal é solúvel em água, o que não permite a interação entre o cátion e o ânion.

Na região onde se observa a formação do primeiro pico em torno de 2 angstrom na Figura 3.22, determina-se a quantidade de estruturas que compõe a primeira camada de solvatação. Para realizar a análise da quantidade de moléculas de água a essa distância, se aplica a integral da distribuição radial de pares no intuito de obter o número de hidratação N_A , dado pela Equação 3.1:

$$N_A = \frac{N_j}{V} 4\pi \int_0^{r_{\min}} g_{ij}(r) r^2 dr \quad (3.1)$$

O cálculo através da Equação 3.1 resulta no gráfico a seguir:

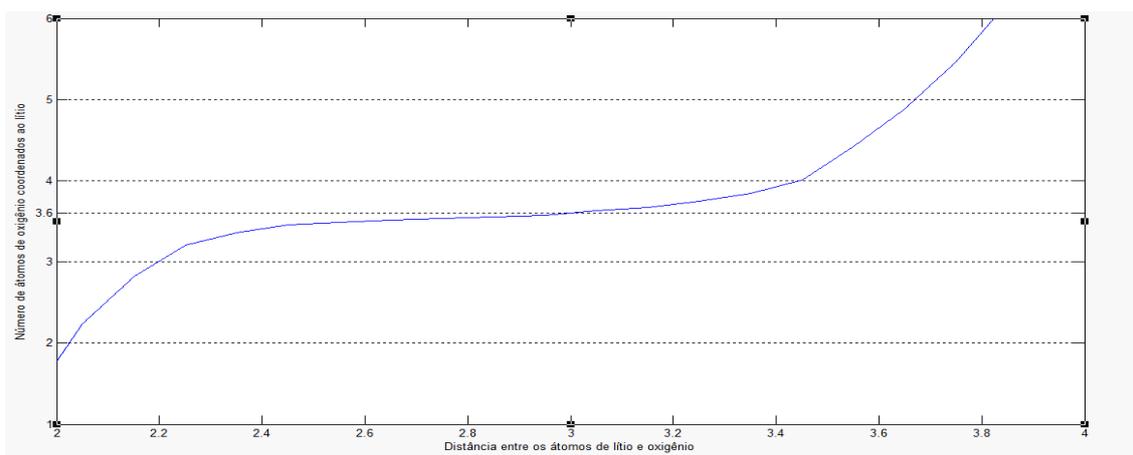


Figura 3.23. Gráfico da integral sobre a distribuição radial de pares do átomo de lítio e os átomos de oxigênios das moléculas de água no sistema com o triflato de lítio hidratado.

A Figura 3.23 representa a coordenação do cátion lítio com os átomos de oxigênio das moléculas de água, que equivale a aproximadamente 3,6. Este valor significa que, após a dissociação do sal, o cátion lítio é solvatado por 3,6 átomos de oxigênio das moléculas de água, observando o valor médio. Como não existem 3,6 átomos de oxigênio,

conclui-se que a solvatação ocorre, ora com três átomos, ora com quatro átomos, de forma que a média de hidratação seja equivalente a 3,6 átomos.

Todavia, a análise das camadas de solvatação sobre o átomo de lítio do sistema contendo apenas o cátion hidratado permite realizar um comparativo com o sistema contendo o triflato de lítio hidratado.

Para realizar essa comparação, é necessário analisar as camadas de solvatação dos dois sistemas e verificar a coordenação do cátion lítio. No gráfico a seguir (Figura 3.24), pode ser observada a distribuição radial de pares no sistema contendo apenas o átomo de lítio hidratado.

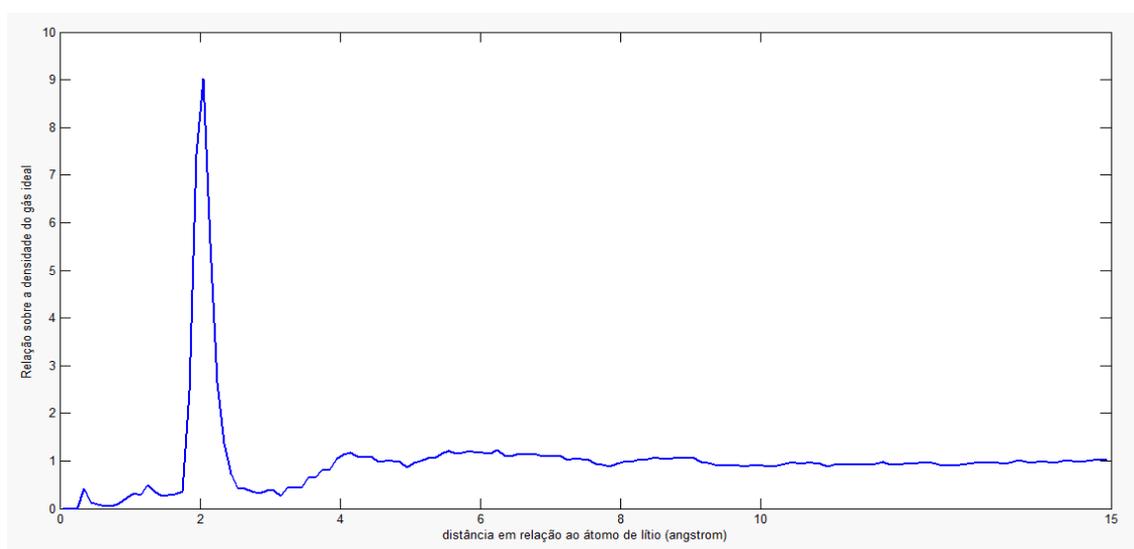


Figura 3.24. Gráfico da distribuição radial de pares do átomo de lítio e os átomos de oxigênios das moléculas de água e do ânion triflato no sistema com o cátion lítio hidratado.

A Figura 3.24 apresenta a camada de hidratação do cátion lítio, no sistema contendo o cátion lítio hidratado. Podendo ser observada no gráfico a presença de um único pico, sendo este a dois angstroms. Ao integrar os valores da figura anterior (Figura 3.24), observa-se a coordenação do átomo lítio pelos oxigênios das moléculas de água, caracterizada no gráfico da Figura 3.25.

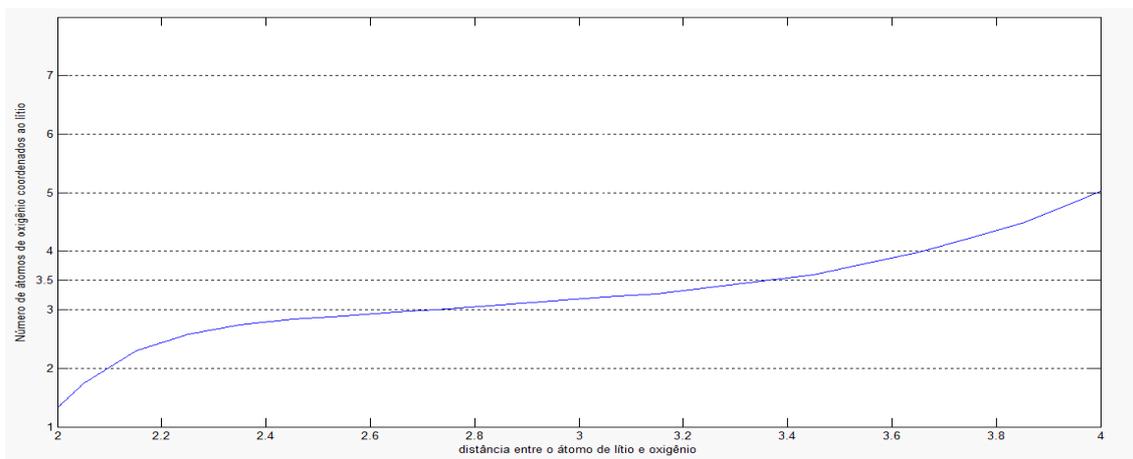


Figura 3.25. Gráfico da integral sobre a distribuição radial de pares do átomo de lítio e os átomos de oxigênios das moléculas de água no sistema com o cátion lítio hidratado.

A Figura 3.25 representa a coordenação do cátion lítio com os átomos de oxigênio das moléculas de água. O valor observado na integral da distribuição radial de pares foi de aproximadamente 3. São três átomos de oxigênio interagindo com o cátion lítio.

Ao compararmos os resultados da coordenação do lítio, no sistema contendo o par iônico hidratado, o valor corresponde a 3,6 e no sistema contendo apenas o lítio hidratado, o valor é 3. Obtendo uma variação correspondendo a 0,6 ($3,6 - 3$), demonstrando que o cátion lítio na presença do ânion triflato apresenta maior coordenação do que isolado. O ânion triflato influencia o cátion lítio na coordenação com os átomos de oxigênio das moléculas de água, acarretando na interação com uma quantidade maior de oxigênios, variando de 3 para 3,6 átomos.

3.5. Coeficiente de difusão

Todo sólido ou líquido misturado em um solvente apresenta uma propriedade designada de fluidez, que permite a ocorrência de um processo

denominado de difusão. O movimento das moléculas por um fluido não segue um caminho simples, já que as moléculas são empurradas devido a colisões com outras moléculas, impedindo assim de seguir um caminho em linha reta, mantendo uma trajetória aleatória (uma série de passos, um após o outro, em que cada passo é dado em uma direção aleatória).

Esse foi um estudo realizado por Albert Einstein sobre o movimento browniano. Einstein definiu que a média do quadrado da distância percorrida pela partícula é proporcional ao tempo decorrido:

$$\langle r^2 \rangle = 6 \cdot D \cdot t + C \quad (3.2)$$

Sendo que $\langle r^2 \rangle$ corresponde à média do quadrado da distância, t é o tempo, D e C são constantes, sendo que D é definida como a taxa de difusão, ou seja, coeficiente de difusão.

Através do coeficiente de difusão, pode observar-se a viscosidade do sistema. No caso, estruturas que apresentam coeficientes elevados representam sistemas menos viscosos, ou seja, com maior tendência a estar na fase líquida. Quanto menor o coeficiente de difusão mais o sistema tende ao estado sólido.

No sistema contendo o triflato de lítio hidratado apresenta coeficiente de difusão equivalente a $8,4263 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o ânion triflato hidratado (Figura 3.26), que corresponde ao valor do coeficiente angular da regressão linear dividido por 6 (além da transformação da unidade de $\text{Å}^2/\text{fs}$ para cm^2/s). E o valor do coeficiente de difusão para o cátion lítio neste mesmo sistema é igual a $3,2517 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, observado na Figura 3.27.

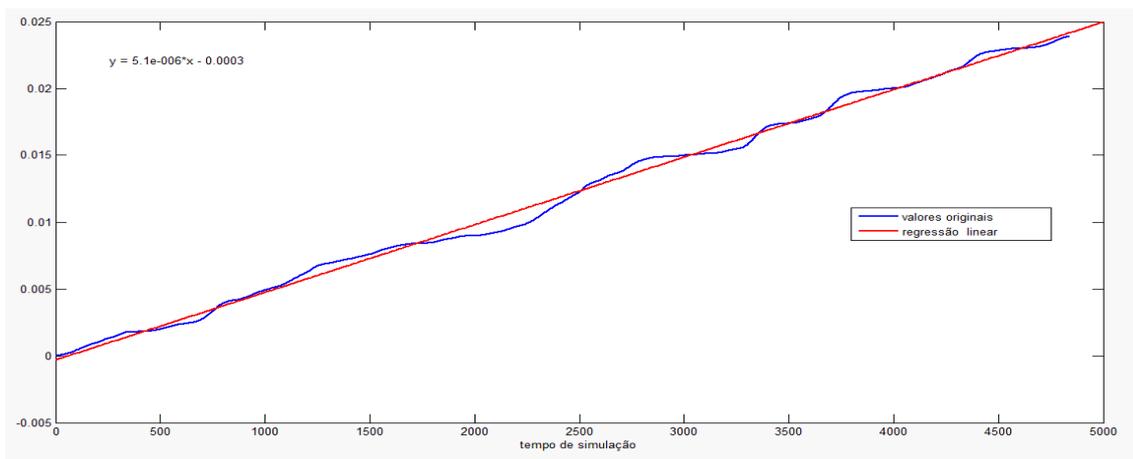


Figura 3.26. Gráfico com a regressão linear condizentes com o ânion triflato em água no sistema com o triflato de lítio hidratado.

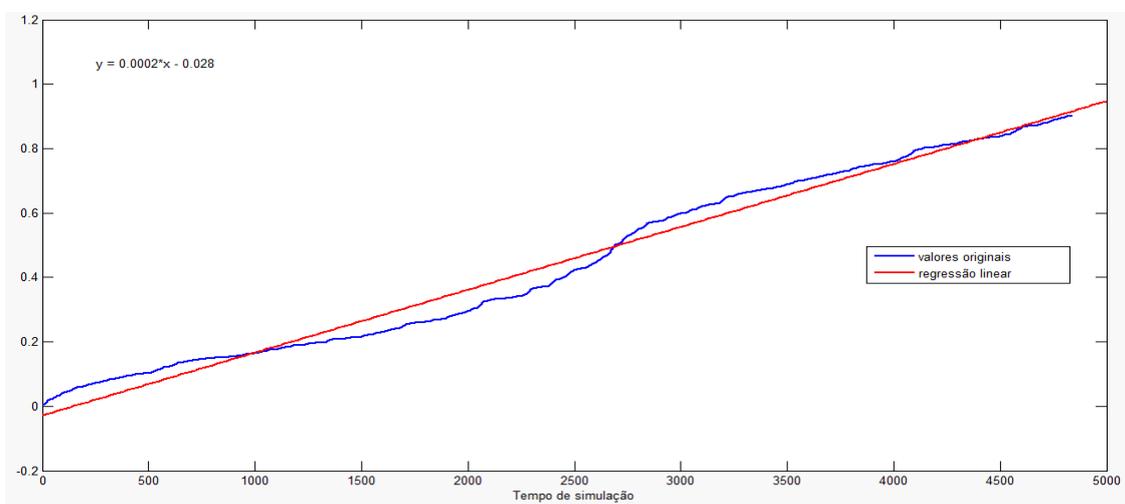


Figura 3.27. Gráfico com a regressão linear condizentes com o cátion lítio em água no sistema com o triflato de lítio hidratado.

Para esboçar os gráficos das Figuras 3.26, 3.27 e 3.28 foram extraídos da simulação, os dados após a estabilidade do sistema. As retas de regressão linear resultam em uma inclinação, que permite distinguir a viscosidade do sistema (quanto mais “deitada” for a reta, mais o sistema tende a ser sólido). Ao analisar um sistema com coeficiente da regressão linear pequeno, conclui-se que há dificuldades na locomoção do soluto no solvente.

No sistema com apenas o cátion lítio hidratado, o coeficiente de difusão do lítio equivale a $2,2596 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, (Figura 3.28). Ao comparar o

coeficiente de difusão do lítio no sistema contendo o par iônico hidratado e no sistema contendo apenas o cátion lítio hidratado, observa-se uma variação do valor deste coeficiente igual a 43,91%, ou seja, o valor do coeficiente de difusão do lítio no sistema contendo o lítio hidratado equivale a 69,49% do valor do coeficiente de difusão do lítio no sistema contendo o par iônico hidratado.

Como a reta da Figura 3.28 está com coeficiente angular menor do que no sistema contendo o par iônico hidratado (Figura 3.27), logo, o cátion lítio apresenta mais dificuldade de se locomover no sistema contendo apenas o cátion lítio hidratado do que no sistema contendo o par iônico hidratado, ou seja, o fluido do sistema com apenas o cátion lítio hidratado é mais viscoso do que o sistema com o triflato de lítio hidratado.

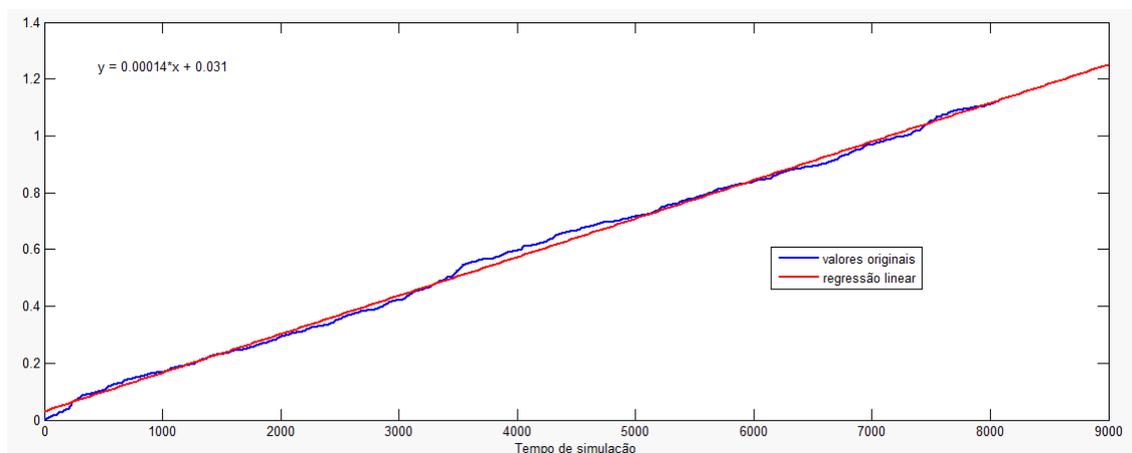


Figura 3.28. Gráfico com a regressão linear condizentes com o cátion lítio em água no sistema com apenas o cátion lítio hidratado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

A análise do sal triflato de lítio através da *Dinâmica Molecular de Car-Parrinello* demonstra que o solvente (água) interfere nas propriedades estruturais do sal, por exemplo: variação no comprimento das distâncias entre os átomos, nos ângulos formados por três átomos consecutivos, nos ângulos formados por quatro átomos (diedro). Além do estudo da influência da água nestas propriedades estruturais, foram analisadas: camada de solvatação, coordenação do cátion lítio com os átomos de oxigênio das moléculas de água e coeficiente de difusão.

Foram analisados cinco sistemas: triflato de lítio isolado, triflato de lítio hidratado, ânion triflato isolado, ânion triflato hidratado e cátion lítio hidratado. As simulações ocorreram no programa *Quantum Espresso* e as análises foram realizadas com os programas *Hyperchem*, *VMD*, *MatLab* e *gqtea*.

Foi analisada a influência da água no comprimento das ligações, através dos sistemas: triflato de lítio isolado, triflato de lítio hidratado, ânion triflato isolado e ânion triflato hidratado. E concluiu-se que o solvente atua no comprimento de todas as ligações, variando desde 0,22% até 3,13% dos valores observados nos sistemas isolados.

Resultados negativos para a porcentagem da razão entre os valores médios dos sistemas comparados caracterizam o aumento dos valores médios. Por exemplo, ao analisar os sistemas triflato de lítio isolado e triflato de lítio hidratado, o comprimento da ligação ($C_4 - S_8$) no sistema

isolado é (1,9539) com desvio padrão (0,0902) e (1,8927) com desvio padrão (0,0650) no sistema hidratado, resultando em uma variação de 3,13%. E ao analisar os sistemas ânion triflato isolado e ânion triflato hidratado, o comprimento da ligação (C_4-S_8) no sistema isolado é (1,9404) com desvio padrão (0,1323) e (1,9407) com desvio padrão (0,1421) no sistema hidratado, resultando em uma variação de 0,02%.

Em relação aos ângulos, realizou-se um comparativo entre os sistemas: triflato de lítio isolado, triflato de lítio hidratado, ânion triflato isolado e ânion triflato hidratado. Assim como houve influência da água no comprimento das ligações, observou-se, também, a interferência do solvente nos ângulos presentes no par iônico.

Para analisar a influência do solvente no diedro, é importante ressaltar que as simulações com os sistemas isolados (triflato de lítio isolado e ânion triflato isolado) apresentam rotação dos dois grupos das extremidades ($-CF_3$) e ($-SO_3$).

Além de compreender que as estruturas mais estáveis seguem as observações da teoria (Projeção de Newman) que afirma ser a conformação alternada, a estrutura mais estável, com os ângulos em torno de 60° e 180° . A rotação dos grupos das extremidades não descaracteriza a estabilidade das moléculas, já que a conformação eclipsada aparece em períodos curtos de tempo, apenas como estruturas transitórias.

O solvente agiu sobre a estrutura do ânion triflato de tal forma que os grupamentos ($-CF_3$) e ($-SO_3$) que nos sistemas isolados apresentavam rotação, nos sistemas hidratados, estes grupos permanecem sem exercer rotação, ou seja, caracterizam como “estáticos”, mas mantendo a conformação alternada.

Além da análise dos resultados sobre a influência do solvente nas ligações, ângulos e diedros do triflato de lítio, foram estudadas as camadas

de solvatação, coordenação do átomo de lítio com os átomos de oxigênio e coeficiente de difusão.

Quanto às funções de distribuição radial de pares, o sistema contendo o par iônico hidratado apresenta três camadas de hidratação em torno do átomo de lítio nas distâncias 2, 4 e 6 angstroms, com uma densidade acentuada na distância de 2 angstroms. E o sistema contendo o cátion lítio hidratado possui apenas uma camada de solvatação na distância 2 angstroms.

Entretanto, foi observado que no sistema contendo o par iônico hidratado, o lítio possui coordenação com os átomos de oxigênio igual a 3,6. Ou seja, o átomo de lítio ao ser solvatado pelas moléculas de água, apresenta-se com uma média de 3,6 átomos de oxigênio em torno de si. No entanto, no sistema contendo apenas o cátion lítio hidratado, o lítio possui coordenação com os átomos de oxigênio igual a 3.

A análise do coeficiente de difusão permite observar se o solvente facilita ou dificulta a movimentação de uma determinada molécula ou íon. Neste trabalho, a análise ocorre com o cátion lítio e o ânion triflato se movimentando no solvente (água).

O cátion lítio se locomove com dificuldade pelo solvente por que ao redor dele estão presentes moléculas de água interagindo com o cátion, fazendo parte da camada de hidratação, ou seja, quando o cátion lítio se movimenta pelo solvente, ele carrega três ou quatro moléculas de água junto dele. Enquanto o ânion triflato apresenta dificuldade em se locomover devido o volume que ocupa ser consideravelmente maior do que o volume do lítio.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARMOND, R. Estudo de Eletrólitos Poliméricos a base de Poliéter por Espectroscopia Raman, Análise Térmica e Condutividade Iônica. ICEX – Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.
- [2] Sigma Aldrich; rev. de 27.07.2010
- [3] F. GRAY "Solid Polymer Electrolytes", VCH, Cambridge, 1991.
- [4] L.M. Torell e S. Schantz "Polymer Electrolyte Reviews-2", ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1989.
- [5] M. Gauthier, A. Belanger, B. Kapfer, G. Vassort e M. Armand "Polymer Electrolyte Reviews-2", ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1989.
- [6] FORNER, A. Magnetismo a temperatura ambiente em polímeros derivados de politiofeno sintetizados eletroquimicamente. Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química – São Carlos – SP, 2003.
- [7] <http://www.fisica.ufc.br/.htm> data 03/06/11 14:56.
- [8] CAR, R. ; PARRINELLO,. Phys. Rev. Lett. Vol. 55, p. 2471. 1985.
- [9] REMLER, D. K. ; MADDEN, P. A.; Molec. Phys. 70, p. 921. 1990.
- [10] TANGNEY, P. The Journal Chemical Physics, Vol. 124, p. 044111, 2006.
- [11] MARX, D. e HUTTER, J. Ab Initio Molecular Dynamics – Basic Theory and Advanced Methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

- [12] FOIS, ETTORE, PENMAN, I. J; MADDEN, P. A..J. Chem. Phys., Vol. 98. n.08. 1993.
- [13] TUCKERMAN, M. E. e PARRINELLO, M. Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques. Journal Chemical Physics, Vol. 101, p. 1302, 1994.
- [14] RINO, José Pedro; STUDART, Nelson. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. Quím. Nova, São Paulo, Vol. 24, n. 6, dez. 2001 .
- [15] ALDER, B. J. e AINWRIGTH, T. E. Phase transition for a hard sphere system. Journal Chemical Physics, Vol. 27, p. 1208, 1957
- [16] BORGES, Alex W. F. Estudo da estrutura eletrônica do RuCl_2 e RuCl_3 em solução aquosa utilizando dinâmica molecular de Car-Parrinello. Química Teórica e Estrutural de Anápolis. Anápolis, Universidade Estadual de Goiás. 2011.
- [17] GIBSON, J. B. *et. al.* Dynamics of radiation damage. Physics Review, Vol. 120, p. 1229, 1960.
- [18] LIMA, Filipe C. D. A. Modelagem Ab Initio da Interação Proteína-Carbohidrato. São Paulo. Tese (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo. 2010.
- [19] DE AGUIAR, Antônio S. N.; Simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello da interação do íon lítio no solvente dimetilcarbonato. Anápolis. Tese (Mestrado) – Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Universidade Estadual de Goiás. 2009.
- [20] HOHENBERG, P; KOHN, W. Phys. Rev. B., Vol.136, p. 864, 1964.
- [21] KOHN, W; SHAM, L. J. Phys. Rev. A., Vol.140, p. 1133, 1965.
- [22] DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. U., in Density Functional Theory; Springer-Verlag, Berlim, 1990.

- [23] MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Química Nova – REVISÃO. Vol.18, p. 44, 1995.
- [24] LEVINE, I.N. Quantum chemistry. 5.th. New York, Prentice Hall, p. 9, 1991.
- [25] MARTIN, R. M. Electronic Structure: basic theory and practical methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [26] KOHANOFF, J. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [27] VIANNA, J. D. M; FAZZIO, A; CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos. Editora Livraria da Física, 2004.
- [28] PAYNE, M. C. *et al.* Review of Modern Physics, Vol. 64, p. 1045, 1992.
- [29] PULAY, P. Molecular Physics, Vol. 17, p. 197, 1969.
- [30] PHILLIPS, J. C. Physical Review, Vol. 112, p. 685, 1958.
- [31] YIN, M. T. e COHEN, M. L. Physical Review B, Vol. 25, pág. 7403, 1982.
- [32] HELLMANN, H. J. Chem. Phys. 3, p. 61, 1935.
- [33] GOMBÁS, P. Z. Phys. 94, p. 476, 1935.
- [34] PREUSS, H. Z. Naturf. 10a, p. 365, 1955.
- [35] Philips, J.C. and Kleinman, L. Phys. Rev. 116, p. 287, 1959.
- [36] GROTEENDORST, J.; BLÜGEL, S.; MARX, D. John Von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series., Vol. 31, p. 71-83, 2006.
- [37] HYPERCHEM. Molecular Visualization and Simulation. Ontario, Hypercub, 1995.

- [38] PAOLO G.; STEFANO B.; NICOLA B.; MATTEO C.; ROBERTO C.; CARLO C.; DAVIDE C.; GUIDO L.C.; MATTEO C.; ISMAILA D.; ANDREA D.C.; STEFANO G.; STEFANO F.; GUIDO F.; RALPH G.; UWE G.; CHRISTOS G.; ANTON K.; MICHELE L.; LAYLA Martin-Samos; NICOLA M.; FRANCESCO M.; RICCARDO M.; STEFANO P.; ALFREDO P.; LORENZO P.; CARLO S.; SANDRO S.; GABRIELE S.; ARI P.S.; ALEXANDER S.; PAOLO U.; RENATA M.; QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 395502, 19pp, 2009.
- [39] VERLET, L. *Physical Review*, Vol. 159, p. 98, 1967.
- [40] HUTTER, J.; TUCKERMAN, M. E. e PARRINELLO, M. *Journal Chemical Physics*, Vol. 102, p. 859, 1995.
- [41] HUMPHREY, W.; DALKE, A. e SCHULTEN, K. *Journal of Molecular Graphics*, Vol. 14, p. 33, 1996.