



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA E MATEMÁTICA
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

JOSÉ DIÊGO MARQUES DE LIMA

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO
GLIFOSATO-C₆₀ EM MEIO AQUOSO**

CUITÉ-PB
2018

JOSÉ DIÊGO MARQUES DE LIMA

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO
GLIFOSATO-C₆₀ EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Física da Unidade Acadêmica de Física e Matemática da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial para a obtenção do grau de licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão.

CUITÉ-PB
2018

L732s Lima, José Diêgo Marques de.
Simulação computacional da interação glifosato-C₆₀ em meio
aquoso / José Diêgo Marques de Lima. – Cuité, 2018.
120 f.

Monografia (Graduação em Física) – Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2018.
"Orientação: Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão".
Referências.

1. Glifosato. 2. Fulereño C₆₀. 3. Teoria do Funcional da
Densidade. 4. Dinâmica Molecular. I. Frazão, Nilton Ferreira. II.
Título.

CDU 632.954(043)

JOSÉ DIÊGO MARQUES DE LIMA

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO GLIFOSATO-C₆₀ EM MEIO AQUOSO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Física da Unidade Acadêmica de Física e Matemática da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial para a obtenção do grau de licenciado em Física.

Aprovado em 11 de dezembro de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão
Orientador - UAFM/CES/UFCG

Prof. Dr. Danyel Judson Bezerra Soares
Examinador Interno - UAFM/CES/UFCG

Prof. Dr. Gustavo Fabián Velardez
Examinador Externo - UABQ/CES/UFCG

Prof. Dr. Joseclécio Dutra Dantas
Suplente - UAFM/CES/UFCG

*Aos meus pais, Nivaldo e Edineide, por
todo o apoio e amor.*

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus por proporcionar a mim tal possibilidade de concluir mais uma etapa neste imenso processo de aprendizagem que constitui a vida. Agradeço também aos meus pais, Nivaldo José de Lima e Edineide Marques Florentino, aos quais dedico este trabalho, por me apoiarem nas escolhas que fiz e no caminho que decidi seguir. Às minhas irmãs, Bruna Gerlane Marques Florentino e Amanda Marques de Lima, por sempre estarem presentes proporcionando momentos descontraídos.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão, por realizar orientações de *responsabilidade* tanto para a academia científica quanto para a vida. Ao Prof. Dr. Danyel Judson Bezerra Soares por todas as discussões enriquecedoras sobre Física durante minha graduação. Aos professores Dr. Joseclécio Dutra Dantas e Dr. Gustavo Fabián Velardez pelas oportunidades de docência no Programa Pré-Vestibular Solidário. Aos professores Dr. Fábio Ferreira de Medeiros, Dr. Heron Neves de Freitas, Dr. Jair Stefanini Pereira de Ataíde e Dr. Pedro Chaves de Souza Segundo pela amizade e conselhos no decorrer do curso.

Aos meus amigos da Residência Universitária: Raphael S. Labussière, Olavo M. Souza Neto e José Lindemberg B. Costa, que acompanharam de perto todo o processo de elaboração deste trabalho. A todos os amigos e familiares que me auxiliaram, direta ou indiretamente, em especial a Milena L. Blank, Sarah P. Kons, Leonardo B. Silva, Willian O. Santos, Allann M. O. Marques, Pedro E. B. Belmino, Djarciel S. Gomes, Marcus A. L. Dantas, Rafael L. Medeiros e aos demais colegas do Laboratório de Modelagem Molecular da UFCG-CES. Finalmente, gostaria de agradecer à Universidade Federal de Campina Grande por possibilitar o acesso, a construção e o desenvolvimento do conhecimento científico às pessoas do interior paraibano.

*“Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.”*

RICARDO REIS
(FERNANDO PESSOA)

Resumo

O glifosato (N-(fosfonometil)glicina) é um herbicida amplamente utilizado cujo mecanismo de ação consiste na inibição da enzima EPSPs presente nos vegetais. Todavia, sua aplicação indiscriminada tem acarretado vários problemas ambientais, em especial a contaminação de diversos reservatórios de água em todo o planeta. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo principal verificar de forma teórica se é, de fato, viável moléculas de glifosato serem adsorvidas no vácuo e em meios aquosos através das suas interações intermoleculares com o fulereno C_{60} , o que possibilitaria, na prática, a remoção destes poluentes com técnicas da nanotecnologia. Assim, utilizou-se simulações computacionais baseadas na Dinâmica Molecular (com o Campo de Força Universal) e na Teoria do Funcional da Densidade (com os funcionais de troca-correlação LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP) para calcular as características físicas de interesse dos sistemas. Inicialmente realizou-se a caracterização estrutural e optoeletrônica da molécula de glifosato isolada, apresentando os comprimentos de ligação, os ângulos de ligação, os ângulos de torção, o estudo dos orbitais moleculares de fronteira, da densidade de estados acrescidos de suas propriedades vibracionais e termodinâmicas. Por conseguinte, as propriedades da adsorção da referida molécula com o fulereno C_{60} no vácuo e na água foram feitas por meio de realização de processos de *annealing* simulados e com o cálculo das energias potenciais de interação em função da distância entre os respectivos centróides, tanto quântica quanto classicamente.

Palavras-Chave: Glifosato; Fulereno C_{60} ; Teoria do Funcional da Densidade; Dinâmica Molecular.

Abstract

Glyphosate (N-(phosphonomethyl)glycine) is a widely used herbicide whose mechanism of action is the inhibition of the EPSPs enzyme present in plants. However, its indiscriminate application has led to several environmental problems, in particular the contamination of various water reservoirs throughout the planet. In this sense, this work has the main objective to verify theoretically if it is possible for glyphosate molecules to be adsorbed in vacuum and in aqueous media through its intermolecular interactions with C₆₀ fullerene, which would make possible, in practice, the removal of these pollutants with nanotechnology techniques. Thus, we used computational simulations based on Molecular Dynamics (with the Universal Force Field) and Density Functional Theory (with LDA-PWC, GGA-PBE and B3LYP exchange-correlation functionals) to calculate the physical characteristics of the systems. Initially, the structural and optoelectronic characterization of the isolated glyphosate molecule was performed, showing the bond lengths, bond angles, torsion angles, frontier molecular orbitals, density of states plus their vibrational and thermodynamic properties. Accordingly, properties of the adsorption of glyphosate with C₆₀ fullerene in vacuum and water were made by performing simulated annealing processes and calculating the potential energies of interaction in function of the distance between the respective centroids, quantum and classically.

Keywords: Glyphosate; C₆₀ Fullerene; Density Functional Theory; Molecular Dynamics.

Lista de Figuras

	Página
1.1 Efeito do herbicida glifosato no cultivo de cana-de-açúcar, para diferentes dosagens, 27 dias depois da aplicação. Da esquerda para a direita: sem aplicação, 1440, 2160, 2880, 3600 e 4320 g a.e. ha ⁻¹	17
1.2 Representação de (a) moléculas envolvidas por uma nanocápsula e (b) por uma nanoesfera.	22
1.3 Simulação da interação entre o fulereno C ₆₀ , 110 moléculas de água e uma de oxazepam.	23
2.1 Ilustração das contrações e estiramentos da ligação que forma a molécula HCl.	27
2.2 Forma representativa da variação do ângulo entre as ligações de uma molécula de água.	28
2.3 Torções representadas na estrutura de uma molécula de N ₂ H ₄	29
2.4 Tensão fora-de-plano representada em uma molécula de NH ₃	30
2.5 Ilustração da torção ângulo-ângulo existente em uma molécula de H ₂ S ₂	30
2.6 Contração e estiramento quadráticos ilustrados em uma molécula de água.	31
2.7 Forma representativa da interação ligação-ângulo quadrática existente em uma molécula de água.	31
2.8 Representação da interação ângulo-ângulo quadrática na molécula H ₂ S ₂	32
2.9 Representação da tensão fora-de-plano quadrática na molécula N ₂ H ₄	32
2.10 Representação da densidade eletrônica (apenas para fins de ilustração) em um microestado de protonação do glifosato, que apresenta uma interação de van der Waals entre um átomo de oxigênio (região de cor vermelha) e um de hidrogênio (região de cor azul), visto que a distância entre eles é consideravelmente maior que seus raios atômicos, não havendo sobreposição das nuvens eletrônicas.	33
2.11 Densidade eletrônica ilustrada de uma interação eletrostática em um outro microestado de protonação do glifosato. Nesse caso, tal interação ocorre entre os átomos de oxigênio e hidrogênio, sendo caracterizada pela sobreposição das nuvens eletrônicas.	34
2.12 Diagrama do algoritmo de Dinâmica Molecular.	36

2.13	Representação do algoritmo autoconsistente utilizado na solução das equações de Kohn-Sham.	60
2.14	Interface do <i>software</i> VEDA.	66
2.15	Interface gráfica do <i>Materials Studio</i> apresentando a simulação das interações entre o fulereno C ₆₀ e o glifosato.	67
3.1	Estrutura de Lewis da molécula de glifosato.	68
3.2	Numerações e cores escolhidas para os átomos da molécula de glifosato. . .	69
3.3	Otimização de geometria do glifosato utilizando o UFF e os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE.	70
3.4	Densidade de carga na molécula de glifosato plotada em uma superfície equipotencial. A escala de cores está em Å ⁻³ , onde as cores avermelhadas mostram uma predominância de cargas negativas e as azuladas, de cargas positivas.	74
3.5	Orbitais moleculares de fronteira do glifosato, os quais foram determinados com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE.	75
3.6	Densidade de Estados, para valores próximos à energia de Fermi, estimada para o glifosato com o funcional LDA-PWC.	77
3.7	Estimativa da densidade de estados para o glifosato com o funcional LDA-PWC para valores próximos à energia de Fermi.	78
3.8	Densidade parcial de estados do glifosato calculada através dos funcionais LDA-PWC e GGA-PBE, para valores próximos à energia de Fermi.	79
3.9	Espectro de absorção infravermelha (em u.a.) do glifosato calculado com as aproximações LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP, bem como a curva experimental encontrada por Undabeytia et. al. para os respectivos números de onda (em 1/cm).	82
3.10	Atividade Raman (em u.a.) da molécula de glifosato determinada com as aproximações LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP para os números de onda (em 1/cm) correspondentes. A curva experimental foi encontrada por Costa et. al. para uma radiação incidente com $\lambda = 632,8$ nm.	83
3.11	Espectro de absorção ultravioleta (dado em u.a.) do glifosato calculado com as aproximações para o funcional de troca-correlação LDA-PWC e GGA-PBE para os respectivos comprimentos de onda (em nm).	86
3.12	Quantidade $S(T)/R$ para 1 mol de gás de moléculas de glifosato calculado com o B3LYP, para as temperaturas de 0,1 até 10.000 K.	89
3.13	Quantidade $C_p(T)/R$ em função da temperatura (em K) calculada com os funcionais LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP.	90

3.14	Contribuição vibracional para $C_V(T)/R$ em função da temperatura (em K), considerando 1 mol de moléculas de glifosato e estimada pelo funcional B3LYP.	91
4.1	Representação em perspectiva do fulereno C_{60}	92
4.2	Pontos de mínimo de energia (em eV) em função das distâncias entre os centróides (em Å) encontrados pelo <i>annealing</i> molecular para diferentes conformações do $GLY@C_{60}$	93
4.3	Potenciais de interação (em eV) associados aos três níveis de adsorção do $GLY@C_{60}$ para as respectivas distâncias entre os centróides (em Å) encontrados através da Dinâmica Molecular.	94
4.4	Potenciais de interação (em eV) em função das distâncias entre os centróides (em Å) obtidos com o funcional LDA-PWC para os três níveis de adsorção do glifosato ao fulereno C_{60}	94
4.5	Ilustração dos níveis de adsorção $GLY@C_{60}$ encontrados com o funcional LDA-PWC. As distâncias entre os centróides (pontos em verde) que minimizam os respectivos potenciais de interação são: 6,395 Å para o nível A, 7,410 Å para o nível B e 8,220 Å para o nível C.	95
4.6	Densidade de carga (escala em Å^{-3}) projetada em uma superfície equipotencial com o funcional LDA-PWC para cada um dos três níveis de adsorção do glifosato ao C_{60} cujas distâncias entre os centróides são as que minimizam os respectivos potenciais de interação.	96
4.7	Intensidades de absorção infravermelha calculadas com o LDA-PWC (em u.a.) do glifosato isolado e dos níveis A, B e C de adsorção ao fulereno C_{60} em função dos números de onda (em cm^{-1}), para uma altura à meia largura de 25/cm. As linhas tracejadas indicam os modos de vibração do C_{60}	97
4.8	Média da função radial de distribuição de pares de centróides (normalizada) de 50 moléculas de glifosato em relação ao centróide do C_{60} para as respectivas distâncias (em Å). As linhas tracejadas estão associadas às distâncias dos respectivos pontos de mínimo das linhas sólidas na figura 4.3.	98
4.9	Representação de uma das dez conformações encontradas da interação entre o fulereno C_{60} e 50 moléculas de glifosato utilizadas na simulação feita para estimar $g(r)$	99
4.10	Ilustração dos raios de adsorção $GLY@C_{60}$ associado a cada um dos picos da figura 4.8, com as respectivas representações das conformações.	99
4.11	Potenciais de interação (em eV) em função das distâncias entre os centróides (em Å) para os três níveis de adsorção $GLY@C_{60}$ calculados na água através do COSMO com o funcional LDA-PWC.	101

4.12	Intensidades de absorção infravermelha calculadas com o LDA-PWC (em u.a.) do glifosato isolado e dos níveis <i>A</i> , <i>B</i> e <i>C</i> de adsorção ao fulereno C_{60} para a água como meio dielétrico. Os números de onda estão em cm^{-1} e as linhas tracejadas indicam os modos de vibração do C_{60}	101
4.13	Recorte da simulação computacional da adição de 400 moléculas de água à estrutura associada ao nível de adsorção <i>A</i> para um raio de adsorção de 18,5 Å após uma otimização de geometria com a Dinâmica Molecular. . . .	102

Lista de Tabelas

	Página
3.1 Comprimentos de ligação (em Å) entre os pares de átomos que compõem a molécula de glifosato, os quais foram calculados utilizando a aproximação clássica, UFF, e as quânticas, LDA-PWC e GGA-PBE.	71
3.2 Ângulos (em graus, °) entre os pares de ligações da molécula de glifosato calculados com a aproximação clássica, UFF, e as quânticas, LDA-PWC e GGA-PBE.	72
3.3 Ângulos de torção (em graus, °) que duas ligações fazem em torno de uma ligação central na molécula de glifosato, os quais foram calculados com a aproximação clássica, UFF, e as quânticas, LDA-PWC e GGA-PBE. . . .	73
3.4 Modos normais de vibração do glifosato estimados com o funcional B3LYP.	84

Sumário

	Página
1 Introdução	15
1.1 A Agricultura e os Herbicidas	15
1.1.1 As Plantas Daninhas	16
1.1.2 Os Herbicidas	17
1.2 Os Impactos Ambientais Causados por Herbicidas	20
1.3 Nanociência, Nanotecnologia e Herbicidas	21
1.4 Escopo do Trabalho	23
2 Fundamentos e Métodos Computacionais de Modelagem Molecular	25
2.1 Dinâmica Molecular	25
2.1.1 Campos de Força	26
2.1.2 Algoritmo de Dinâmica Molecular	35
2.1.3 Análise e Configuração do Movimento das Partículas	38
2.2 Mecânica Quântica	39
2.2.1 Postulados da Mecânica Quântica	40
2.2.2 O Problema de Multicorpos	41
2.2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer	44
2.2.4 Aproximação de Hartree-Fock	45
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	48
2.3.1 Densidade Eletrônica	48
2.3.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn	53
2.3.3 O Grande <i>Ansatz</i> e o Formalismo de Kohn-Sham	56
2.3.4 Equações de Kohn-Sham	58
2.3.5 Funcional de Troca-Correlação	59
2.3.6 Conjunto de Bases	64
2.4 Detalhes Computacionais	65
2.4.1 <i>ChemSpider</i>	65
2.4.2 VEDA	66
2.4.3 <i>Materials Studio</i>	66
3 Caracterização da Molécula de Glifosato	68

3.1	Glifosato	68
3.2	Otimização de Geometria	69
3.2.1	Comprimentos de Ligação	70
3.2.2	Ângulos de Ligação	71
3.2.3	Ângulos de Torção	73
3.3	Propriedades Eletrônicas	73
3.3.1	Densidade de Carga	74
3.3.2	Orbitais Moleculares de Fronteira	75
3.3.3	Densidade de Estados	76
3.3.4	Densidade Parcial de Estados	78
3.4	Propriedades Vibracionais e Ópticas	79
3.4.1	Absorção Infravermelha e Atividade Raman	81
3.4.2	Absorção Ultravioleta e Visível	86
3.5	Propriedades Termodinâmicas	87
3.5.1	Entropia	88
3.5.2	Capacidade Térmica Molar	89
4	Adsorção do Glifosato ao Fulereno C₆₀	92
4.1	Níveis de Adsorção no Vácuo	93
4.1.1	Potenciais de Interação	93
4.1.2	Absorção Infravermelha	97
4.1.3	Distribuição de Pares	98
4.2	Níveis de Adsorção na Água	100
4.2.1	Utilização do Controle COSMO	100
4.2.2	Utilização da Dinâmica Molecular Clássica	102
5	Considerações Finais	104
	Referências Bibliográficas	106

1 | Introdução

1.1 | A Agricultura e os Herbicidas

Antes do surgimento da agricultura, entre 10 mil e 15 mil anos atrás, o ser humano dependia unicamente da caça, da pesca e da coleta dos vegetais que encontrava na natureza para conseguir sobreviver e perpetuar a espécie [1]. Assim, quando todos os alimentos de um lugar ocupado acabavam, era preciso a migração para outras regiões que dispunham de recursos. Foi, então, a partir da criação e do aprimoramento das técnicas de cultivo que o homem deixou o nomadismo e pôde levar um estilo de vida sedentário [2]. Dessa forma, com o passar do tempo, os métodos de armazenamento de grãos foram desenvolvidos, possibilitando aumentos nas safras seguintes e mais abundância de alimentos [3].

Na Idade dos Metais, iniciou-se a criação de instrumentos agrícolas, como o arado e a foice, e também a implementação de práticas de adubagem, irrigação, afolhamento e de armazenamento de água pelos povos pré-clássicos, bem como uma maior utilização da tração animal no cultivo [4,5]. Em algumas civilizações dessa época, a produção tornou-se superior à demanda alimentícia da população [6]. Esse excedente de alimentos possibilitou seu uso como moeda de troca, de modo que a agricultura deixou de servir puramente para a subsistência e começou a fazer parte do comércio [7].

Já na Idade Média, as práticas de cultivos tornaram-se mais difundidas e intensas graças à implementação da rotação de culturas [8]. Essa técnica consiste em revezar de forma organizada a semeadura de diferentes tipos de vegetais ao longo dos anos na lavoura, possuindo grande êxito por aumentar a quantidade de material orgânico no solo e também a sua capacidade de infiltração e de retenção da água [9,10]. Apesar disso, ainda ocorriam períodos com pouco ou nenhum alimento para a maior parcela da população, culminando na morte de milhares de pessoas [11].

Um significativo aumento na disponibilidade de alimentos para a demanda mundial só passou a acontecer a partir da Revolução Industrial, quando a agricultura entrou em um rápido processo de mecanização e modernização [12]. Nos séculos XVIII e XIX, as melhorias no sistema de rotação de culturas e na fabricação do arado, da semeadeira e da colheitadeira proporcionaram uma diminuição no trabalho e no custo necessário durante o processo agrícola [13,14].

Após o fim da Segunda Guerra Mundial, em 1945, as então indústrias químicas e bélicas passaram a encorajar o uso dos agroquímicos e, posteriormente, a participar de projetos de biotecnologia para a melhoria de sementes como o milho, o trigo e o arroz. Assim, durante a Guerra Fria, os países desenvolvidos iniciaram uma política de modernização da agricultura, a nível mundial, com a utilização dessas novas tecnologias, gerando uma expansão na produtividade nunca antes vista, na chamada “Revolução Verde”¹ [15, 16].

Nesse período, surgiram várias críticas sobre os problemas atrelados às características ambientais, sociais e técnicas do sistema industrial da Revolução Verde, dentre as quais destacam-se o aumento no índice de poluição da natureza, a ampliação da desigualdade social e o uso de fontes de energia não-renováveis [17]. Sob tal perspectiva, atualmente buscam-se práticas que prezem o desenvolvimento sustentável, a fim de um equilíbrio entre o crescimento produtivo e a preservação do meio ambiente [1]. Os ideais que promovem a sustentabilidade são, portanto, fundamentados na concepção de que há um limite quanto ao suporte dos ecossistemas da Terra para o crescimento agrícola e tecnológico [18].

1.1.1 | As Plantas Daninhas

Um dos grandes problemas que a agricultura sempre encontrou é o surgimento de plantas daninhas, as quais recebem esse nome devido à sua indesejabilidade nessas áreas de cultivo². Os principais aspectos desses vegetais consistem em desenvolver-se em situações desfavoráveis e crescer na maioria dos solos de interesse humano [19]. Estima-se que sua presença não controlada pode chegar a gerar uma redução entre 45% e 95% da produção agrícola. Algumas espécies possuem alta formação de sementes com considerável longevidade, o que proporciona um grande índice de proliferação. Além disso, a sua germinação não-uniformizada ao longo do ano gera uma relevante dificuldade em seu controle [20].

A competitividade é um dos principais modos biológicos que as plantas daninhas utilizam para o seu desenvolvimento nos plantios, pois geralmente dispõem de maior habilidade em obtenção de água, luz, nutrientes e gás carbônico que as plantas de interesse humano. Ademais, esses vegetais podem servir como hospedeiros de pragas que não as afetam, mas que têm capacidade de causar danos à cultura. Já os problemas de ordem química ocorrem devido à alelopatia³, pois essas plantas liberam substâncias que podem alterar negativamente o crescimento das culturas [21–23]. É comum, também, que

¹O termo “Revolução Verde” surgiu somente entre o período correspondente ao fim da década de 1960 e o início da década de 1970.

²Vale ressaltar, no entanto, que as plantas daninhas podem ter características positivas como, por exemplo, evitar a erosão e aumentar a matéria orgânica do solo.

³A alelopatia refere-se à interferência, tanto de caráter positivo quanto negativo, que uma planta realiza sobre outra por meio de biomoléculas. Esse fenômeno pode, inclusive, ser utilizado no controle de plantas daninhas.

a qualidade dos grãos produzidos pela agricultura caia quando colhidos juntos com os das plantas daninhas, pois estes causam aumento de umidade e são considerados como impurezas, reduzindo o valor comercial do produto [24].

1.1.2 | Os Herbicidas

O controle químico das plantas daninhas é fundamentado no uso de moléculas organo-sintéticas chamadas de herbicidas⁴, os quais apresentam bastante eficácia na eliminação ou inibição de crescimento vegetal, sobretudo em grandes áreas agrícolas, onde outros métodos são menos úteis [25]. É comum também seu uso para fins estéticos em paisagens, na remoção de plantas com substâncias tóxicas ou ilegais e na limpeza de terrenos (ver figura 1.1)⁵. Existem diversas formas de classificação de herbicidas, principalmente quanto à sua seletividade, à época de aplicação e ao seu mecanismo de ação [26].

Figura 1.1: Efeito do herbicida glifosato no cultivo de cana-de-açúcar, para diferentes dosagens, 27 dias depois da aplicação. Da esquerda para a direita: sem aplicação, 1440, 2160, 2880, 3600 e 4320 g a.e. ha⁻¹.



Fonte: Azania et. al., 2013 [27].

Classificação por Seletividade

Esse tipo de classificação é constituída pelos herbicidas que são considerados:

- **Seletivos**, pois matam ou reprimem o crescimento de determinadas plantas sem afetar as demais. Os herbicidas de seletividade toponômica não podem entrar em contato com algumas partes da planta, enquanto os de seletividade fisiológica não possuem essa restrição. Exemplos: 2,4-D e dicamba [28, 29].
- **Não-seletivos**, os quais recebem esse nome porque sua ação mata ou inibe o crescimento de praticamente todo vegetal que entram em contato. Exemplos: glifosato e diquate [24, 29].

⁴A palavra “herbicida” tem origem nas palavras latinas “*herba*” (erva) e “*caedere*” (matar).

⁵As unidades de dosagem de herbicidas são muitas vezes relacionadas ao equivalente ácido da substância, que é designado pela sigla a.e. (do inglês *acid equivalent*).

Classificação por Época de Aplicação

As classificações referentes à época de aplicação são divididas basicamente em pré-plantio e pós-plantio, de onde derivam as outras subdivisões, sendo estas os herbicidas de:

- **Pré-plantio com incorporação**, os quais são recomendados para solos secos e sem restos de cultura. A incorporação mecânica ao solo é necessária e deve ocorrer imediatamente após a pulverização, devido à sua alta volatilidade e fotodecomposição. Exemplos: trifluralina e vernolate [30].
- **Pré-plantio sem incorporação**, de forma que estes têm seus efeitos anulados ao serem postos em contato com o solo. Seu uso é recomendado antes da sementeira ou do transplante de mudas. Exemplos: oxadiazona e linurom [28].
- **Pós-plantio de pré-emergência**, cujo uso é preventivamente feito entre o intervalo de tempo após o término da sementeira e antes do início da emergência da cultura e das plantas daninhas. Sua ação depende da umidade do solo e, portanto, são recomendados para o período chuvoso. Exemplos: pendimetalina e metribuzina [28, 30].
- **Pós-plantio de pós-emergência precoce**, pois sua seletividade permite a aplicação com a cultura e as plantas daninhas começando a emergir. Sua ação também depende da umidade do solo e seu uso é indicado em plantas daninhas com até quatro folhas, pois após isso a cultura pode ser intoxicada [24, 30]. Exemplo: 2,4-D.
- **Pós-plantio de pós-emergência tardia**, que são aplicados indiscriminadamente na cultura e nas plantas daninhas. Esse tipo de herbicida pode ser utilizado na dessecação de lavouras antes da colheita e no controle dos vegetais em locais de plantio direto. Exemplo: glifosato [24, 28].

Classificação por Mecanismo de Ação

O termo “mecanismo de ação” designa como ocorrerá o primeiro efeito do herbicida no metabolismo do vegetal. Compostos de mesmo mecanismo de ação muito provavelmente apresentarão características semelhantes [31]. Os principais grupos dessa classificação são os herbicidas:

- **Inibidores de ACCase**, pois atuam na enzima acetil-CoA carboxilase (ACCase)⁶, culminando no impedimento da síntese de ácidos graxos. Isso encerra a produção de fosfolipídeos indispensáveis para o crescimento das células vegetais. O uso desses herbicidas é comum nas espécies dicotiledôneas e gramíneas [24, 32]. Exemplos: cletodim, diclofope e clodinafope.

⁶A enzima ACCase catalisa a primeira etapa da síntese de ácidos graxos.

- **Inibidores de ALS**, que inibem a enzima acetolactato sintase (ALS)⁷. Assim, a síntese de aminoácidos é impedida, gerando uma suspensão no processo de divisão celular da planta e, conseqüentemente, inibindo o seu crescimento [33]. Exemplos: metsulfurom, nicosulfurom e imazapique.
- **Mimetizadores de auxina** (ou reguladores hormonais de crescimento), os quais afetam o desenvolvimento da planta de forma semelhante às auxinas⁸, podendo gerar malformação nas células dos caules e também de folhas jovens [24,33,34]. Exemplos: picloram, dicamba e 2,4-D.
- **Inibidores da síntese de carotenóides**, já que estes bloqueiam a síntese de pigmentos carotenóides⁹. Conseqüentemente, ocorre a foto-oxidação da clorofila, gerando despigmentação das folhas (crescimento albino). Esse processo acontece por um pequeno período e, após isso, a planta começa a necrosar [24,35,36]. Exemplos: isoxaflutole, clomazone e mesotriona.
- **Inibidores da divisão celular**, os quais são absorvidos na germinação das sementes. Sua principal característica é interromper a divisão das células vegetais devido à inibição da síntese de proteínas. Por conseguinte, o tamanho das células aumenta, provocando o bloqueio do crescimento da raiz e/ou das partes aéreas [33,37]. Exemplos: metolacoloro, molinato e orizalina.
- **Inibidores de EPSPs**, que inibem a enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase (EPSPs)¹⁰, levando à diminuição de três aminoácidos aromáticos: fenilalanina, tirosina e triptofano. Isso, então, acaba provocando a acumulação do chiquimato¹¹. Assim, ocorre o bloqueio do crescimento das plantas, o amarelamento dos meristemas e folhas e, conseqüentemente, sua morte [37–39]. Exemplos: glifosato e sulfosato.
- **Inibidores de fotossíntese**, uma vez que capturam e inibem os intermediários do transporte de elétrons oriundos da fotossíntese. Esse grupo é, por sua vez, dividido em inibidores do fotossistema I (são velozmente absorvidos pelas folhas, altamente solúveis em água e seu efeito é rapidamente perceptível) e inibidores do fotossistema II (impedem a translocação do oxigênio pela água no acompanhamento dos cloroplastos). Exemplos: atrazina, DCMU e bentazona [24,33].

⁷A enzima ALS catalisa o processo metabólico da isoleucina, da valina e da leucina, que são aminoácidos alifáticos de cadeia lateral.

⁸As auxinas são uma classe de fitormônios responsáveis por induzir o crescimento das células vegetais, devido ao aumento da absorção de água.

⁹Os carotenóides possuem a importante função de impedir a foto-oxidação da clorofila.

¹⁰A enzima EPSPs catalisa a reação dos compostos chiquimato-3-fosfato e fosfoenolpiruvato, produzindo o 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato.

¹¹O acúmulo do chiquimato causa uma expressiva redução de carbono no ciclo de Calvin.

- **Inibidores de glutamina sintetase**¹², cuja inibição provoca nas células um acúmulo de amônia. Esse processo barra a fotossíntese, resultando na necrose das folhas e a decorrente morte da planta [24, 37]. Exemplo: amônio-glufosinato.
- **Inibidores de Protox**. Esse grupo atua na inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (Protox)¹³. Esse mecanismo de ação leva ao acúmulo de protoporfirina-IX no citoplasma, ocasionando a morte da planta por causa da peroxidação dos lipídeos e proteínas das membranas. O efeito é rapidamente observado nas partes expostas a esse tipo de herbicida. Exemplos: lactofem, oxadiazona e acifluorfem [24, 33, 37].

Em suma, as classificações por seletividade e por época de aplicação são úteis para avaliar quais dos diversos herbicidas existentes no mercado são mais indicados para a utilização sob determinadas circunstâncias. No entanto, para fins de estudos quanto ao comportamento bioquímico dessas moléculas, a classificação por mecanismo de ação é amplamente mais empregada [24].

1.2 | Os Impactos Ambientais Causados por Herbicidas

O acelerado crescimento da produção agrícola tem gerado um notável aumento do uso de agrotóxicos, principalmente no que se diz respeito aos herbicidas. No entanto, apenas uma pequena parcela destes atua efetivamente nas plantas indesejadas, enquanto o restante pode seguir diferentes rumos, incluindo contaminar o solo, a água e o próprio cultivo. Isto é, se as moléculas do produto aplicado possuírem propriedades interagentes com o ambiente, seu destino dependerá das características do mesmo [40]. Dentre os principais fatores que podem ocorrer quanto ao comportamento no solo estão as degradações químicas, fotoquímicas e biológicas, o transporte¹⁴, absorção por plantas e demais organismos e sua adsorção [41, 42].

A retenção, ou sorção, das moléculas desses agrotóxicos no solo pode ocorrer justamente devido às interações envolvendo os processos de absorção, adsorção e dessorção. Entende-se por adsorção a mudança do herbicida da fase móvel para a fase estacionária, enquanto a dessorção é definida como o processo contrário. Nesse sentido, a sorção apresenta-se como um fenômeno altamente dinâmico, por causa das interações moleculares que podem atrair e reter as moléculas no ambiente [24, 43].

Dependendo do seu grau de solubilidade em H_2O , o herbicida pode ser conduzido pelo fluxo de massas na água, culminando no seu transporte para diversas regiões. Essas locomoções estão, portanto, diretamente relacionadas com a precipitação pluviométrica, a irrigação e a evapotranspiração, as quais podem ter seus efeitos potencializados com a falta

¹²A glutamina sintetase catalisa a reação entre o glutamato e a amônia, formando a glutamina.

¹³A enzima Protox está ligada à síntese da clorofila.

¹⁴O transporte dos herbicidas pode ocorrer por lixiviação, volatilização, capilaridade e deflúvio superficial.

de cobertura vegetal, aumentando consideravelmente as possibilidades de contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos [44, 45]. Atrelado a isso, a volatilização do herbicida é outro efeito importante que pode influenciar no seu transporte e, então, no aumento de sua concentração na atmosfera. Logo, há chances de o vapor desses agrotóxicos entrar novamente em contato com o solo ou com a água, inclusive de outras localidades, provocando sua bioacumulação [43].

Os fatores de risco oferecidos à saúde humana são vários (sendo alguns ainda pouco conhecidos) e dependem da toxicidade do produto, das condições e dos níveis de exposição. Caso haja o contato direto durante o manuseio, o indivíduo pode apresentar problemas de pele, mudanças nas unhas e nos cabelos e dificuldades respiratórias [46]. Entretanto, a contaminação dos recursos naturais traz os principais perigos para a população em geral, especialmente quando são utilizados no abastecimento público [47]. Estudos apontam relações entre a exposição direta ou indireta aos herbicidas e à falta de apetite, náusea, vômito, desmaios, conjuntivites e produção de enzimas hepáticas, além do desenvolvimento de câncer, da doença de Parkinson e até em casos de morte [48–50].

Quanto aos animais, os herbicidas têm o potencial de provocar a destruição de seus habitats, a morte de insetos, minhocas e artrópodes benéficos para a agricultura, além de afetar indiretamente a alimentação de aves, peixes e mamíferos. No que se diz respeito às plantas, eles podem causar o desaparecimento de espécies em extinção, reduzir a qualidade das sementes e afetar a fixação do nitrogênio no solo [50, 51].

Esses problemas apontam a necessidade de estudos sobre as propriedades físico-químicas das moléculas de herbicidas e de suas interações com o ambiente em que elas se encontram. Desse modo, a compreensão de seus comportamentos na natureza poderá possibilitar o desenvolvimento de mecanismos de monitoramento e de redução dos impactos ambientais [24]. Assim, a nanotecnologia se apresenta como um ramo promissor para auxiliar na solução dessas adversidades.

1.3 | Nanociência, Nanotecnologia e Herbicidas

Desde o início da Mecânica Quântica e da invenção do microscópio eletrônico, diversos questionamentos sobre a viabilidade de manipulações a nível atômico e molecular começaram a surgir [52]. Foi nessa perspectiva que, no final da década de 1950, Richard Feynman chegou a afirmar que as leis da Física nada diziam sobre a impossibilidade de isso ocorrer e que “há muito espaço lá embaixo” [53]. De fato, as décadas seguintes foram marcadas por vários avanços tecnológicos desse tipo, culminando no surgimento da nanociência e da nanotecnologia [54].

As palavras “nanociência” e “nanotecnologia” estão intimamente relacionadas à compreensão científica sobre estruturas de dimensões da ordem de nanômetros ($10^{-9}m$). Enquanto a primeira estuda as propriedades de moléculas e nanoestruturas, a segunda

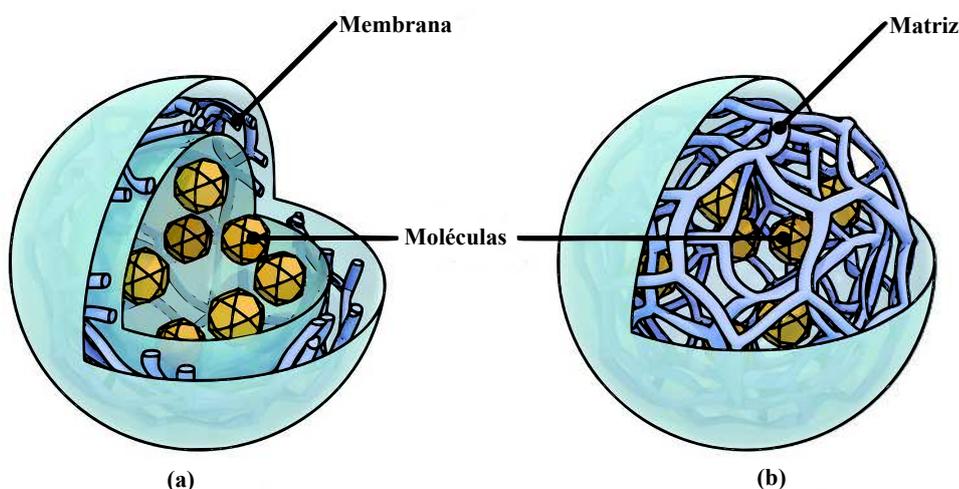
preocupa-se em aplicar esse conhecimento em dispositivos que possam ter alguma utilidade prática [55]. É possível obter esses materiais a partir da combinação guiada de átomos e moléculas¹⁵ ou pela eliminação dos excedentes através de reações químicas administradas¹⁶ [56].

Dentre todas as aplicações da nanotecnologia, pode-se destacar o seu uso para a detecção, prevenção e diminuição de problemas relacionados aos mais diversos tipos de poluição ambiental [57]. Isso se deve ao fato de que algumas nanoestruturas possuem propriedades de adsorção com a matéria orgânica e com metais, enquanto que outras possuem características magnéticas, possibilitando a sua utilização na remoção de materiais poluentes [58].

Através de conhecimentos da nanociência, a “liberação modificada” apresenta-se com grande potencial para a diminuição de impactos ambientais causados por herbicidas. Essa técnica constitui-se do ato de liberar continuamente e prolongadamente as moléculas no ambiente, gerando uma maior eficácia na ação das mesmas e possibilitando uma concentração aceitável com um número reduzido de aplicações [59, 60]. Uma das formas mais produtivas de se fazer isso é envolvendo os compostos bioativos em nanocápsulas ou nanoesferas poliméricas [61].

Enquanto que, por um lado, as nanoesferas são um invólucro polimérico matricial, por outro, as nanocápsulas são um revestimento polimérico membranoso em volta de um núcleo oleoso, onde as moléculas ficam dispostas (ver figura 1.2). Na prática, a grande eficácia dessas estruturas deve-se à considerável estabilidade e possível biodegradabilidade de ambas, bem como às suas propriedades de interação com vários tipos de substâncias [62, 63].

Figura 1.2: Representação de (a) moléculas envolvidas por uma nanocápsula e (b) por uma nanoesfera.



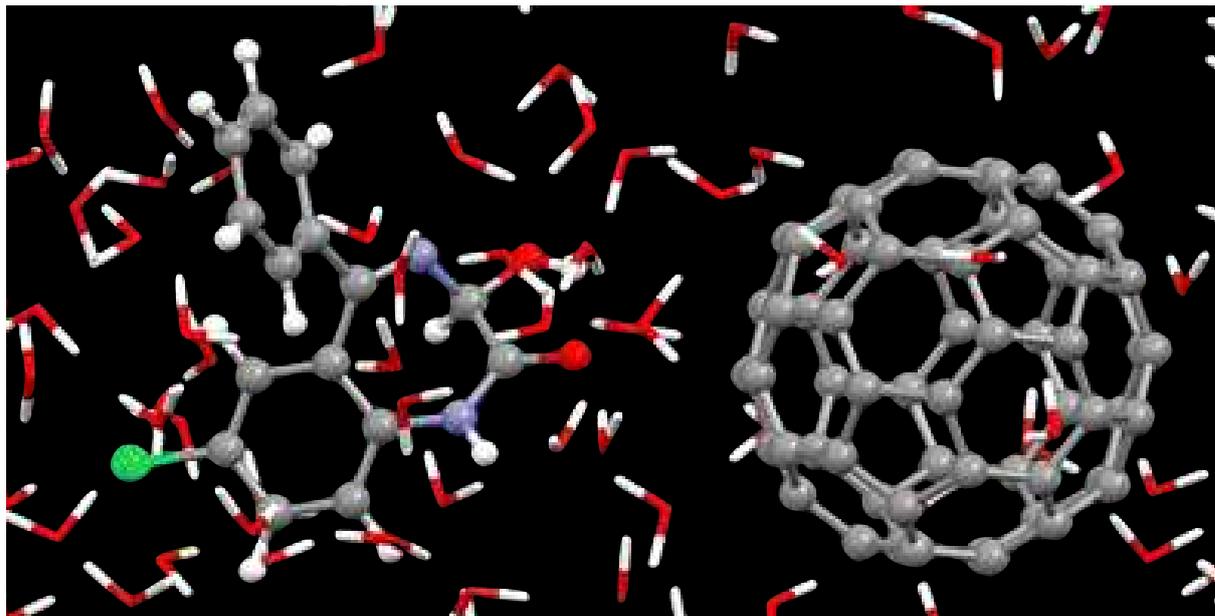
Adaptado de Suffredini et. al., 2013 [63].

¹⁵Esse procedimento é comumente chamado de “de baixo para cima” (do inglês *bottom-up*).

¹⁶Analogamente, esse procedimento é conhecido como “de cima para baixo” (do inglês *top-down*).

Entretanto, nem sempre é uma tarefa viável envolver certos tipos de moléculas nessas estruturas. Assim, um outro método relativamente mais simples é a chamada “adsorção física” com nanoestruturas de carbono, como os fulerenos C_{60} ¹⁷. A interação do C_{60} com determinadas moléculas adsorvidas possibilita, por exemplo, a remoção destas do meio em que encontram-se. Então, essa técnica é muito utilizada para a eliminação de poluentes do meio ambiente e sistemas de entregas de fármacos (ver figura 1.3) [58,65,66].

Figura 1.3: Simulação da interação entre o fulereno C_{60} , 110 moléculas de água e uma de oxazepam.



Fonte: Ganji et. al., 2013 [66].

Nessa perspectiva, torna-se possível a remoção de herbicidas dos reservatórios de água (e outros tipos de meios) com o uso da nanotecnologia [57]. Para determinar as formas mais eficientes de se realizar essa tarefa, os métodos de simulação computacional podem ser utilizados, através da caracterização das estruturas e suas interações por meio de métodos da Mecânica Quântica e da Dinâmica Molecular, servindo como intermediário na correlação entre a parte teórica e a experimental [67].

1.4 | Escopo do Trabalho

Neste trabalho serão realizados estudos através de simulações computacionais da molécula de glifosato isolada e adsorvida ao fulereno C_{60} . Essa escolha foi realizada pois tal herbicida vem apresentando nos últimos anos um lugar de destaque na agricultura, sendo um dos agrotóxicos mais utilizados em todo o planeta, o que transforma-o em um dos principais poluentes de águas superficiais e alimentos.

¹⁷Fulerenos são estruturas esféricas de carbono descobertas experimentalmente em 1985 por Kroto et. al. [64].

No Capítulo 2 serão apresentados os métodos teóricos e computacionais que sustentam as ferramentas de Modelagem Molecular aqui utilizadas. A primeira seção aborda a Dinâmica Molecular, que é uma forma de analisar sistemas compostos por moléculas através de considerações da Mecânica Clássica. As duas seções seguintes mostram em detalhes os fundamentos da Mecânica Quântica e da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a qual embasa os cálculos quânticos deste trabalho. Na quarta seção serão descritos, então, os detalhes computacionais e os *softwares* utilizados nas simulações.

Logo em seguida, o Capítulo 3 trata dos resultados obtidos para a molécula de glifosato isolada. As propriedades calculadas foram: comprimentos de ligação, ângulos de ligação, ângulos de torção, densidade de cargas, orbitais moleculares de fronteira, densidade de estados e as propriedades vibracionais e termodinâmicas. Já o Capítulo 4 mostra as simulações da adsorção do dito herbicida com o fulereno C_{60} no vácuo e, posteriormente, na água. Finalmente, o Capítulo 5 conta com as considerações finais deste trabalho e as perspectivas para futuras pesquisas.

2 | Fundamentos e Métodos Computacionais de Modelagem Molecular

Um dos maiores problemas para se realizar uma descrição teórica de sistemas moleculares é a dificuldade, ou até a impossibilidade, de solucionar analiticamente as equações que tratam os fenômenos a elas associados. Conseqüentemente, torna-se necessário utilizar um conjunto de aproximações matemáticas e de métodos computacionais, os quais juntos compõem a chamada Modelagem Molecular, para obter as propriedades de interesse físico [68].

Logo, neste capítulo serão descritos os métodos e aproximações de dinâmica clássica e cálculos *ab-initio* que foram empregados nas simulações computacionais para encontrar as propriedades estruturais, conformacionais, vibracionais e optoeletrônicas do herbicida glifosato, tanto isolado no vácuo quanto adsorvido ao fulereno C₆₀ no vácuo e, também, em meio aquoso.

2.1 | Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM) é uma ferramenta utilizada para simular o movimento a nível atômico das moléculas, sem desprezar os efeitos termodinâmicos. Tal método surgiu com Alder e Wainwright, em 1957, por meio da aplicação das leis de Newton para descrever a evolução temporal de sistemas moleculares, considerando os átomos como partículas puntiformes interagentes. Então, através da Mecânica Estatística, é possível determinar as suas propriedades de caráter macroscópico [69, 70].

A DM consegue fornecer explicações microscópicas bastante plausíveis para os fenômenos mecânicos e termodinâmicos que ocorrem nas moléculas e que podem, também, ser observados experimentalmente [71]. Dessa forma, torna-se viável obter modelos moleculares muito semelhantes aos sistemas biológicos, físicos e químicos que são encontrados na natureza [72].

Para encontrar resultados satisfatórios com a DM é necessário, no entanto, que a energia considerada seja muito maior que a energia das vibrações internas associadas aos efeitos quânticos, ou seja, que $k_B T \gg h\nu$, onde k_B , h , T e ν são, nessa ordem, a constante de Boltzmann, a constante de Plank, a temperatura do sistema e a frequência de vibra-

ção. Isso ocorre porque as interações que possuem grandes vibrações não são muito bem descritas pela dinâmica clássica, requerendo o uso do formalismo da Mecânica Quântica (que será tratado a partir da seção 2.2) [69, 73]. Assim, para contornar essas adversidades, usualmente utiliza-se algoritmos de minimização, a fim de encontrar a conformação molecular que está associada à menor energia possível [72].

2.1.1 | Campos de Força

O problema da DM consiste em um sistema molecular de N átomos interagentes tratados como partículas pontuais, cada qual com γ graus de liberdade, cujas respectivas posições e massas são \vec{r}_i e m_i . De acordo com a segunda lei de Newton, a força \vec{F}_i que atua na i -ésima partícula é dada por

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = m_i \ddot{\vec{r}}_i. \quad (2.1)$$

Isto é, obtém-se para cada átomo uma equação desse tipo [74].

Supondo, agora, que as forças \vec{f}_{ij} entre os pares de átomos são conservativas, então,

$$\vec{f}_{ij} = -\vec{\nabla}_i V(\vec{r}_{ij}), \quad (2.2)$$

onde $V_{ij} = V(\vec{r}_{ij})$ é o potencial de interação entre as partículas i e j , bem como $\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre elas. Logo, a força total que atua na partícula i será a soma da contribuição de cada uma das outras $N - 1$ partículas:

$$\vec{F}_i = \sum_{j=1}^{N-1} \vec{f}_{ij}, \text{ para } i \neq j. \quad (2.3)$$

Assim, substituindo a equação (2.2) em (2.3) e, em seguida, em (2.1), obtém-se

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \vec{\nabla}_i V_{ij}, \quad (2.4)$$

que é a equação que rege o movimento das partículas.

Na chamada Mecânica Molecular, os campos de força são conjuntos de funções utilizadas de modo a estabelecer equações que descrevem os potenciais de interação, os quais podem, ou não, estar associados às propriedades estruturais, como os comprimentos de ligação, os ângulos de ligação e os ângulos de torção [69, 72]. Para tal, é útil considerar a aproximação adiabática de Born-Oppenheimer, onde os elétrons se reorganizam rapidamente após cada movimento realizado pelos núcleos [75]. Assim, os termos que compõem o Campo de Força Universal (do inglês *Universal Force Field*, UFF) serão explanados a seguir.

Contração e Estiramento de Ligações

As vibrações entre um par de átomos de um sistema molecular (ver figura 2.1) podem ser tratadas com considerações baseadas na Mecânica Clássica, pois, em temperatura ambiente, o comprimento a da ligação química entre eles oscila ao redor de um ponto de equilíbrio, a_0 . Assim, é possível expandir o potencial $V_a(a)$ em série de Taylor em torno de a_0 :

$$V_a(a) = V_a(a_0) + \left(\frac{dV_a}{da}\right)_{a_0} (a - a_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V_a}{da^2}\right)_{a_0} (a - a_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V_a}{da^3}\right)_{a_0} (a - a_0)^3 + \dots$$

Por convenção, faz-se a constante $V_a(a_0) = 0$. Além disso, por se tratar de um ponto de mínimo,

$$\left(\frac{dV_a}{da}\right)_{a_0} = 0 \text{ e } \left(\frac{d^2V_a}{da^2}\right)_{a_0} \geq 0.$$

Finalmente, utiliza-se a notação

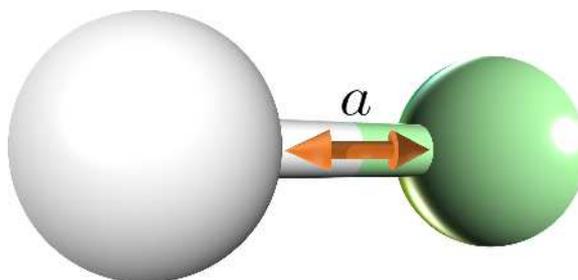
$$K_a^{(2)} = \left(\frac{d^2V_a}{da^2}\right)_{a_0}, K_a^{(3)} = \frac{1}{3} \left(\frac{d^3V_a}{da^3}\right)_{a_0}, \dots$$

Portanto, obtém-se

$$V_a(a) = \frac{1}{2}(a - a_0)^2 \left[K_a^{(2)} + K_a^{(3)}(a - a_0) + \dots \right], \quad (2.5)$$

que é a forma expandida do potencial de contração e estiramento de ligações [69, 76].

Figura 2.1: Ilustração das contrações e estiramentos da ligação que forma a molécula HCl.



Fonte própria.

No entanto, para pequenas vibrações em torno do ponto de equilíbrio, apenas o primeiro termo da equação (2.5) é suficiente para descrever o potencial adequadamente. Por conseguinte,

$$V_a(a) = \frac{1}{2} K_a (a - a_0)^2, \quad (2.6)$$

para $K_a = K_a^{(2)}$, que é um análogo da constante de Hooke e que está relacionada à ligação química em questão [74].

Como alternativa à equação (2.5), pode-se utilizar o potencial de Morse, que foi proposto por P. M. Morse através da tentativa de resolver a equação de Schrödinger para uma molécula diatômica. Nesse caso, ter-se-á

$$V_a(a) = D_a [1 - e^{-A_a(a-a_0)}]^2, \quad (2.7)$$

onde D_a é a amplitude do potencial, a constante $A_a = \omega \sqrt{\mu_{red}/2D_a}$, sendo μ_{red} a massa reduzida dos dois átomos e ω a frequência de oscilação. A maioria dos campos de força se apropria da equação (2.7), devido a melhoria na eficiência dos cálculos, apesar de aumentar o custo computacional [77].

Variação dos Ângulos entre Ligações

Para variações no ângulo θ entre duas ligações químicas vizinhas, em torno de um ângulo de equilíbrio θ_0 (ver figura 2.2), o mesmo processo de expansão utilizado para a obter a equação (2.5) pode ser empregado para escrever esse potencial associado. Daí, segue que

$$V_\theta(\theta) = \frac{1}{2}(\theta - \theta_0)^2 \left[K_\theta^{(2)} + K_\theta^{(3)}(\theta - \theta_0) + \dots \right], \quad (2.8)$$

sendo

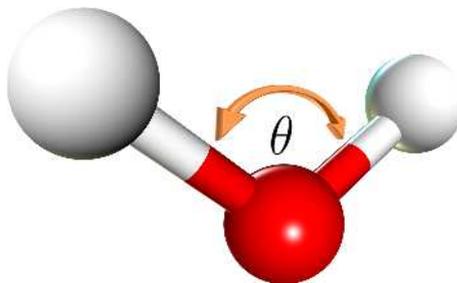
$$K_\theta^{(2)} = \left(\frac{d^2 V_\theta}{d\theta^2} \right)_{\theta_0}, K_\theta^{(3)} = \frac{1}{3} \left(\frac{d^3 V_\theta}{d\theta^3} \right)_{\theta_0}, \dots$$

os parâmetros característicos da oscilação. Além do mais, para pequenos ângulos têm-se

$$V_\theta(\theta) = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2, \quad (2.9)$$

sendo $K_\theta = K_\theta^{(2)}$ também análoga à constante de Hooke [76, 78].

Figura 2.2: Forma representativa da variação do ângulo entre as ligações de uma molécula de água.



Fonte própria.

Termos Torcionais

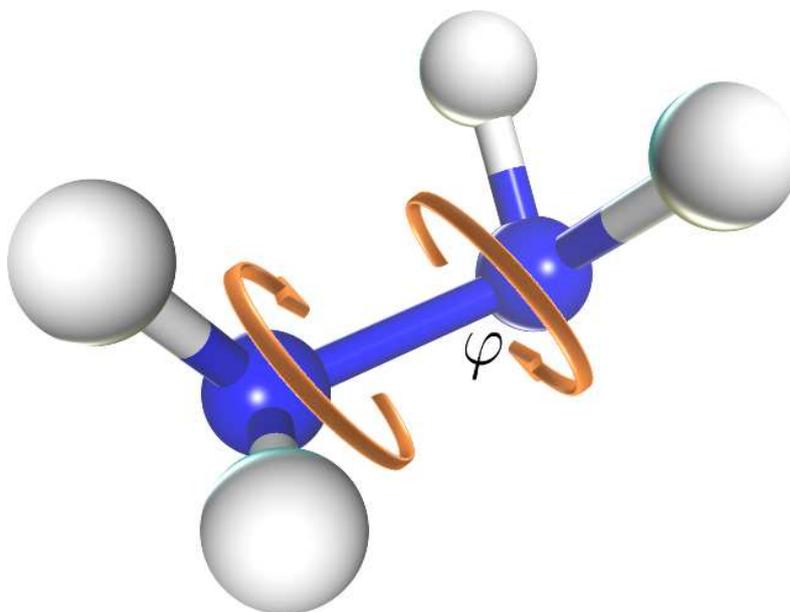
O potencial torcional descreve a rotação dos átomos em torno de uma ligação química, como é possível observar na figura 2.3. A continuidade e periodicidade desse

potencial permite realizar uma expansão em série de Fourier de cossenos, de modo que

$$V_\varphi(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{K_\varphi^{(n)}}{2} [1 + \cos(n\varphi + \iota_n)], \quad (2.10)$$

onde φ é o ângulo de torção (ou ângulo diedral), $K_\varphi^{(n)}$ são as amplitudes associadas a cada termo e ι_n as fases angulares [73].

Figura 2.3: Torções representadas na estrutura de uma molécula de N_2H_4 .



Fonte própria.

Na prática, os valores correspondentes a $n = 1, 2, 3$ são suficientes para descrever bem a maioria dos casos. Uma vez que o termo para $n = 0$ é uma constante, ele pode ser convencionado nulo, assim como as fases ι_n . Então, vem que

$$V_\varphi(\varphi) = \frac{K_\varphi^{(1)}}{2} [1 + \cos(\varphi)] + \frac{K_\varphi^{(2)}}{2} [1 + \cos(2\varphi)] + \frac{K_\varphi^{(3)}}{2} [1 + \cos(3\varphi)], \quad (2.11)$$

que equivale a uma série de Fourier truncada [69, 71].

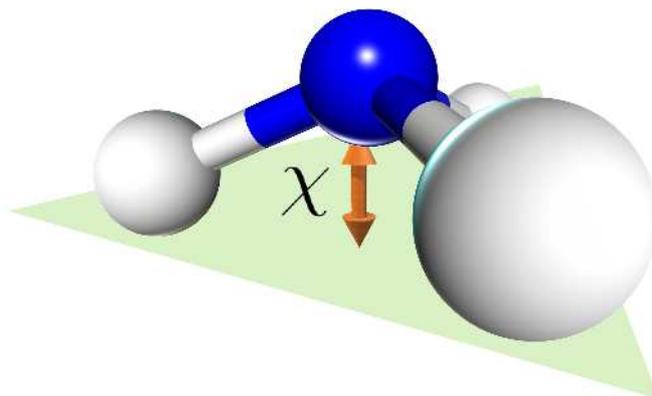
Tensão Fora-de-Plano

A tensão fora-de-plano está associada ao formato tridimensional que a molécula pode apresentar ao considerar um átomo dito central que está ligado a outros três átomos (ver figura 2.4). Assim, o potencial de vibração desse conjunto será

$$V_\chi(\chi) = K_\chi \chi^2, \quad (2.12)$$

onde K_χ é a constante de oscilação e χ é o ângulo entre uma ligação e o plano formado pelos outros dois átomos ligados ao central [79].

Figura 2.4: Tensão fora-de-plano representada em uma molécula de NH_3 .



Fonte própria.

Termos Cruzados

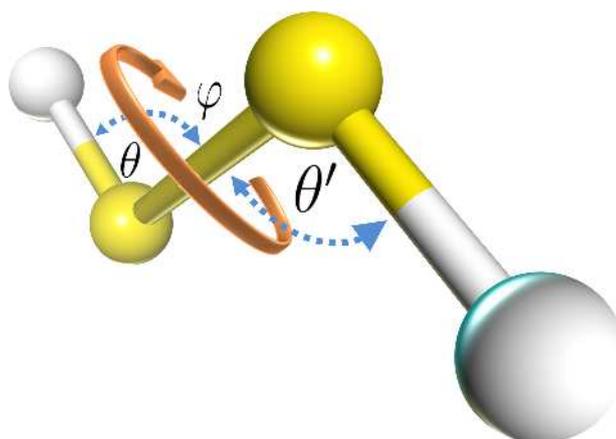
Os termos cruzados surgem a partir das interações entre ligações químicas vizinhas. Os mais conhecidos na literatura são:

- **Torção Ângulo-Ângulo**, que descreve como duas ligações químicas torcionam em torno de uma ligação central (ver figura 2.5), cujo potencial é da forma

$$V_{\theta\theta'\phi}(\theta, \theta', \phi) = K_{\theta\theta'\phi}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos \phi, \quad (2.13)$$

para θ e θ' os respectivos ângulos que as ligações periféricas fazem com a central, θ_0 e θ'_0 os seus ângulos de equilíbrio, ϕ o ângulo diedral e $K_{\theta\theta'\phi}$ a constante de proporcionalidade [74].

Figura 2.5: Ilustração da torção ângulo-ângulo existente em uma molécula de H_2S_2 .



Fonte própria.

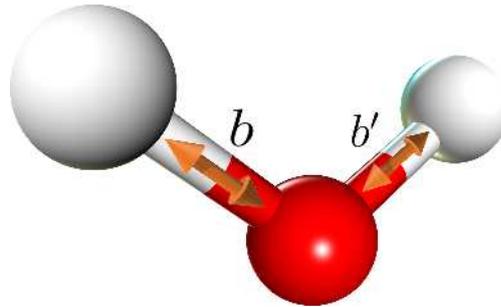
- **Contração e Estiramento Quadráticos**, pois está associado às contrações e aos estiramentos das ligações que dois átomos fazem com um átomo central, como representa a figura 2.6, onde a energia potencial da oscilação é calculada de forma

que

$$V_{bb'}(b, b') = K_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0), \quad (2.14)$$

para $K_{bb'}$ a constante de oscilação, b e b' os comprimentos das ligações, em torno dos respectivos pontos de equilíbrio, b_0 e b'_0 [79].

Figura 2.6: Contração e estiramento quadráticos ilustrados em uma molécula de água.

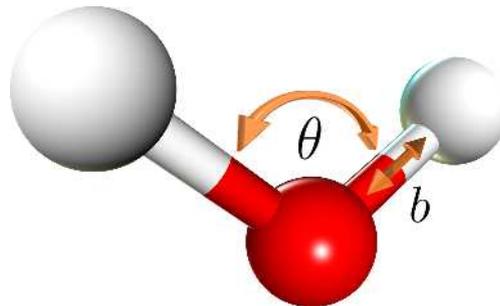


- **Interação Ligação-Ângulo Quadrática**, que descreve a variação de um ângulo θ de forma simultânea às oscilações no comprimento b de uma ligação adjacente, mostrado na figura 2.7. O potencial é escrito como

$$V_{b\theta}(b, \theta) = K_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0), \quad (2.15)$$

sendo θ_0 e b_0 o ângulo e a posição de equilíbrio, bem como $K_{b\theta}$ é a constante de oscilação [74].

Figura 2.7: Forma representativa da interação ligação-ângulo quadrática existente em uma molécula de água.



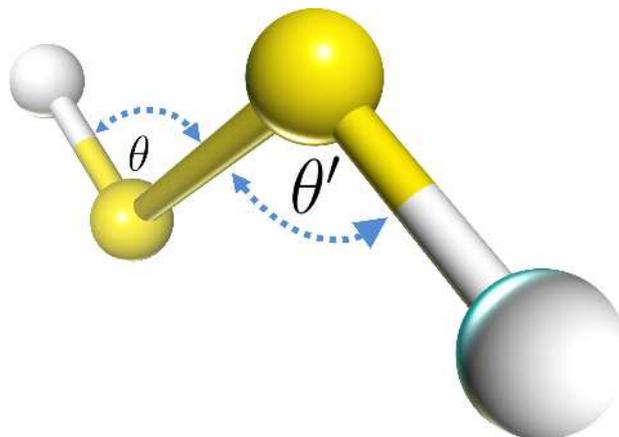
Fonte própria.

- **Interação Ângulo-Ângulo Quadrática**, uma vez que representa a variação de dois ângulos, θ e θ' , em torno dos respectivos ângulos de equilíbrio, θ_0 e θ'_0 , os quais são formados por um conjunto de quatro átomos coplanares (ver figura 2.8). Assim o potencial será

$$V_{\theta\theta'}(\theta, \theta') = K_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0), \quad (2.16)$$

onde $K_{\theta\theta'}$ é a constante de proporcionalidade [73].

Figura 2.8: Representação da interação ângulo-ângulo quadrática na molécula H_2S_2 .



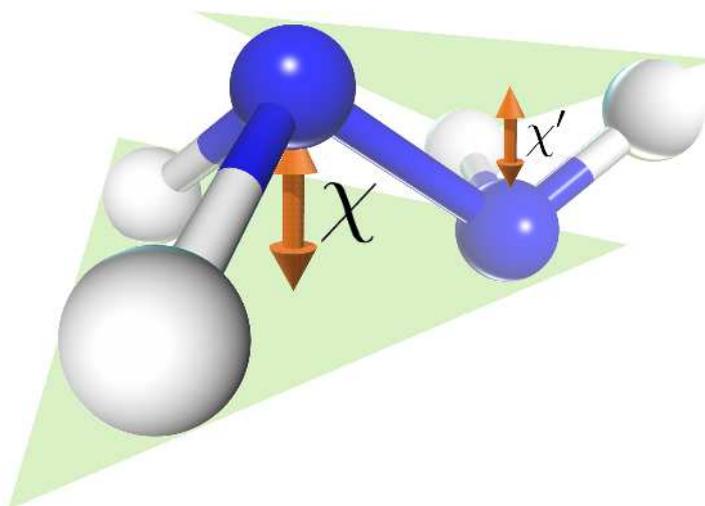
Fonte própria.

- **Tensão Fora-de-Plano Quadrática**, já que em um conjunto de cinco ligações vizinhas pode-se observar a tensão fora-de-plano em duas regiões, que são representadas na figura 2.9. O potencial é, então,

$$V_{\chi\chi'}(\chi, \chi') = K_{\chi\chi'}\chi\chi', \quad (2.17)$$

sendo χ e χ' os ângulos de tensão associados a um plano superior e outro inferior, respectivamente. E, bem como, $K_{\chi\chi'}$ é a chamada constante de proporcionalidade [79].

Figura 2.9: Representação da tensão fora-de-plano quadrática na molécula N_2H_4 .



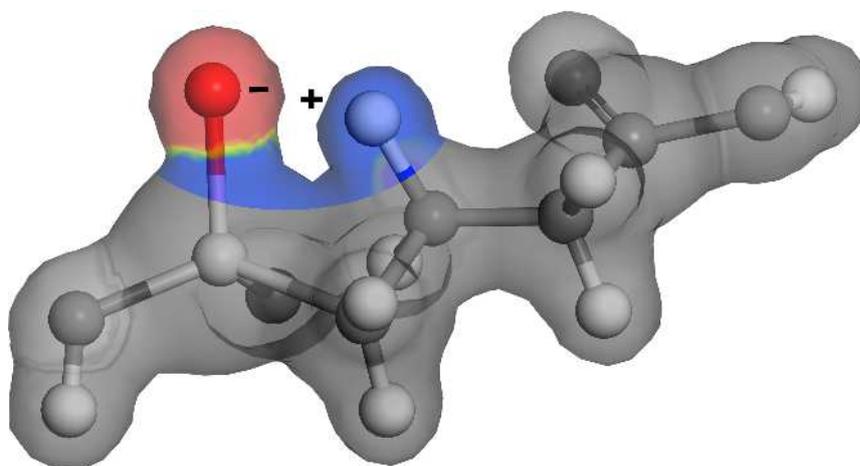
Fonte própria.

Todos os termos descritos até o momento representam interações que ocorrem entre átomos que estão quimicamente ligados. No entanto, existem também influências entre átomos que não estão ligados covalentemente, cujos potenciais associados serão devidamente discutidos a seguir.

Interações de van der Waals

As forças de van der Waals surgem graças à interação entre pelo menos dois pares de átomos quaisquer, i e j , não-ligados e que estão separados por uma distância $r_{ij} = |r_i - r_j|$ muito maior do que os seus respectivos raios atômicos (ver figura 2.10). Mesmo que tais átomos estejam eletricamente neutros, pode existir um momento de dipolo devido ao movimento dos elétrons, gerando um fenômeno de cargas induzidas e ocasionando um potencial do tipo atrativo [78, 80].

Figura 2.10: Representação da densidade eletrônica (apenas para fins de ilustração) em um microestado de protonação do glifosato, que apresenta uma interação de van der Waals entre um átomo de oxigênio (região de cor vermelha) e um de hidrogênio (região de cor azul), visto que a distância entre eles é consideravelmente maior que seus raios atômicos, não havendo sobreposição das nuvens eletrônicas.



Fonte própria.

No entanto, à medida que r_{ij} diminui, surge uma força repulsiva de curto alcance associada às interações elétron-elétron e ao princípio de exclusão de Pauli. Desse modo, uma forma de descrever bem esse comportamento é com o uso do potencial de Lennard-Jones, que tem a forma

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4V_0^{(ij)} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.18)$$

sendo $V_0^{(ij)}$ a profundidade do poço de potencial e σ_{ij} o dito diâmetro de Lennard-Jones [75, 81].

Interações Eletrostáticas

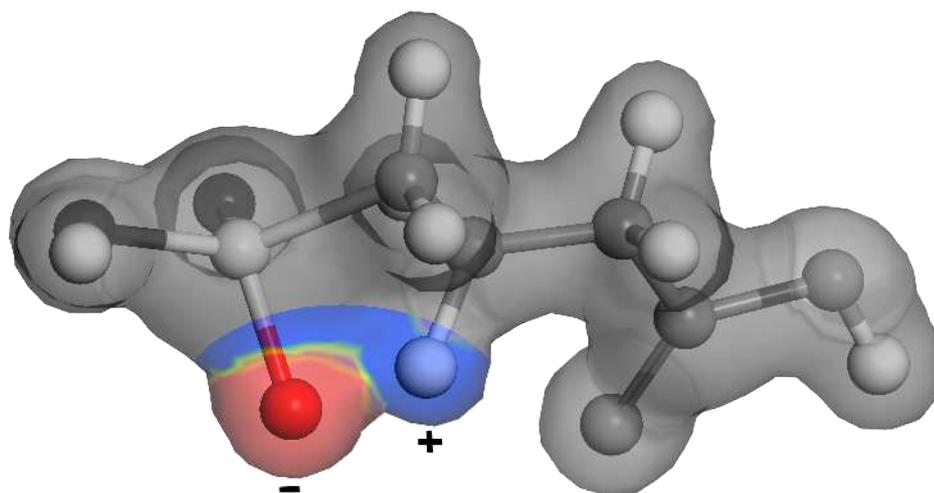
Nas ligações covalentes entre átomos distintos, os elétrons compartilhados podem se movimentar preferencialmente sobre um dos átomos, por causa da diferença de eletronegatividade, como na figura 2.11. Tal fenômeno pode ser tratado como um dipolo elétrico, de forma que existirão interações coulombianas com uma outra ligação covalente.

Assim, através da lei de Coulomb,

$$V_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \quad (2.19)$$

será o potencial de interação eletrostática, onde ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, ϵ é a constante dielétrica que representa a polarização do meio, Q_i e Q_j são as cargas residuais nos respectivos pares de átomos e r_{ij} é a distância entre esses pares [69,74].

Figura 2.11: Densidade eletrônica ilustrada de uma interação eletrostática em um outro microestado de protonação do glifosato. Nesse caso, tal interação ocorre entre os átomos de oxigênio e hidrogênio, sendo caracterizada pela sobreposição das nuvens eletrônicas.



Fonte própria.

Campo de Força Universal

A soma de todos os possíveis potenciais descritos nas equações (2.7), (2.9), (2.10) e da equação (2.12) até (2.19) compõe o Campo de Força Universal de um sistema molecular. De forma genérica,

$$V = V_{lig} + V_{nlig},$$

onde

$$\begin{aligned} V_{lig} = & \sum_a V_a(a) + \sum_\theta V_\theta(\theta) + \sum_\varphi V_\varphi(\varphi) + \sum_\chi V_\chi(\chi) + \sum_{\theta,\theta',\phi} V_{\theta\theta'\phi}(\theta, \theta', \phi) \\ & + \sum_{b,b'} V_{bb'}(b, b') + \sum_{b,\theta} V_{b\theta}(b, \theta) + \sum_{\theta,\theta'} V_{\theta\theta'}(\theta, \theta') + \sum_{\chi,\chi'} V_{\chi\chi'}(\chi, \chi') \end{aligned}$$

são os potenciais de interação entre átomos ligados e

$$V_{nlig} = \sum_i \sum_{j>i} [V_{LJ}(r_{ij}) + V_C(r_{ij})]$$

são os potenciais entre os átomos não-ligados [69].

Portanto, o Campo de Força Universal é dado por

$$\begin{aligned}
 V(r^{(N)}) = & \sum_a D_a [1 - e^{-A_a(a-a_0)}]^2 + \frac{1}{2} \sum_{\theta} K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\varphi, n} \frac{K_{\varphi}^{(n)}}{2} [1 + \cos(n\varphi + \iota_n)] \\
 & + \sum_x K_x \chi^2 + \sum_{\theta, \theta', \phi} K_{\theta\theta'\phi} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos \phi + \sum_{b, b'} K_{bb'} (b - b_0) (b' - b'_0) \\
 & + \sum_{b, \theta} K_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) + \sum_{\theta, \theta'} K_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + \sum_{x, x'} K_{xx'} \chi \chi' \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} \left\{ 4V_0^{(ij)} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \right\},
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

onde $r^{(N)}$ representa o conjunto de todas as possíveis coordenadas do sistema. Assim, naturalmente, quanto mais termos forem considerados, maior será o custo computacional para realizar os cálculos de DM [74].

2.1.2 | Algoritmo de Dinâmica Molecular

Uma vez visto tudo isso, a Dinâmica Molecular trata, então, de resolver a equação (2.4) com métodos numéricos. Para isso utiliza-se um algoritmo, no qual é necessário determinar a posição e a velocidade inicial de todos os átomos e, também, a forma do potencial, baseando-se no Campo de Força Universal. Em seguida, a força que atua em cada partícula é calculada através do gradiente desse potencial e, assim, pela segunda lei de Newton é possível encontrar as equações que regem os movimentos atômicos [81, 82].

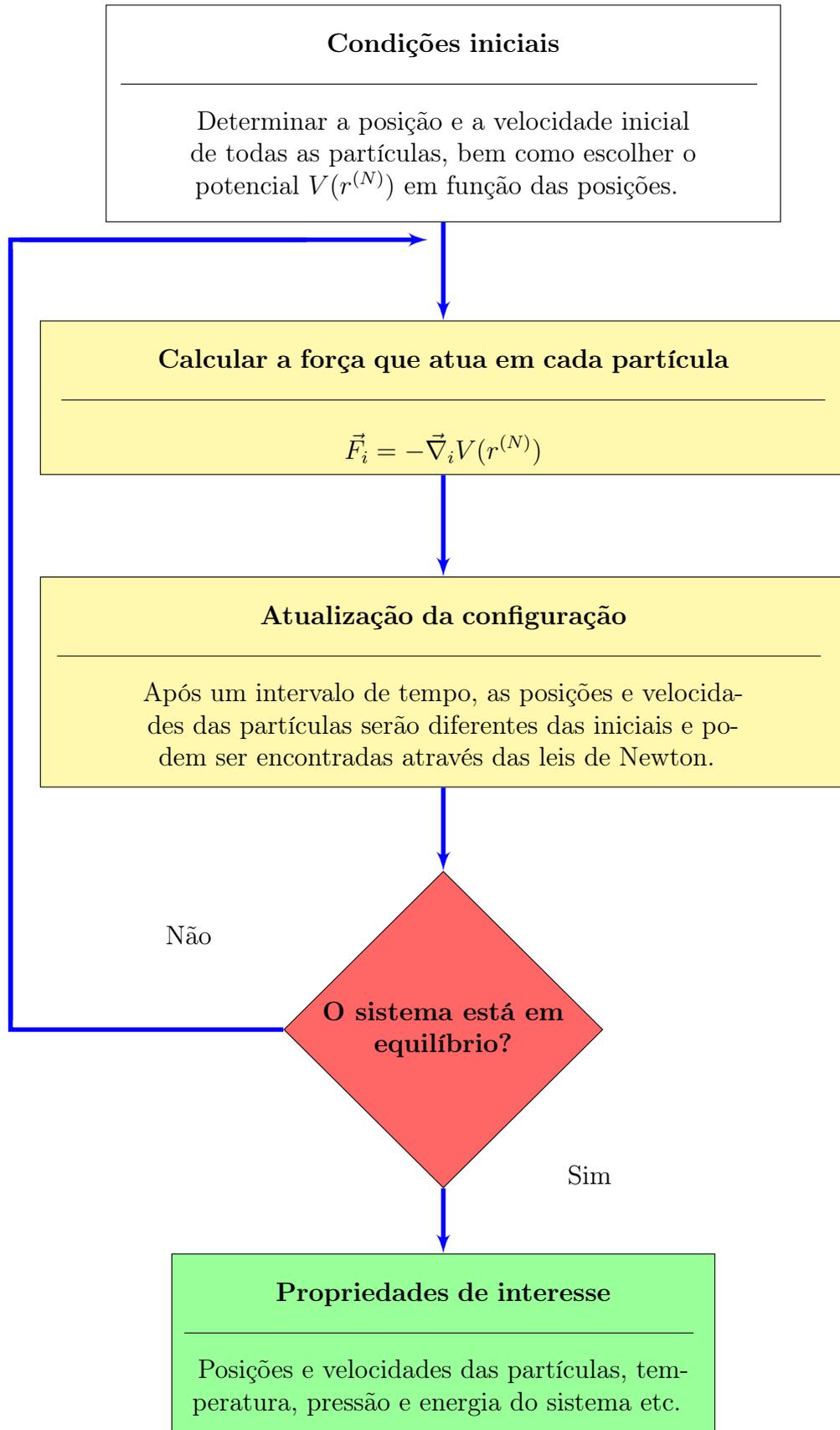
Após um certo intervalo de tempo, os átomos estarão em uma outra posição e terão velocidades diferentes das iniciais. Se o sistema está em equilíbrio (ou seja, se os átomos estão dispostos de tal maneira que o potencial é minimizado) sob essas condições, o algoritmo cessa e obtém-se as propriedades que são de interesse físico. Caso contrário, o processo continua, e utiliza as novas posições e velocidades nas condições iniciais, até que se encontre o sistema em equilíbrio. Esse algoritmo é representado diagramaticamente na figura 2.12 [69].

Condições de Contorno e Velocidades Iniciais

Em um sistema molecular é usual conceber que os átomos estão dentro de uma caixa cujas dimensões são previamente determinadas. No caso de redes periódicas utiliza-se réplicas dessa caixa de simulação, de forma que o sistema como um todo tenda ao limite termodinâmico¹. No entanto, para casos não-periódicos no vácuo essas condições são geralmente desprezíveis [73, 74].

¹Em Mecânica Estatística, diz-se que o sistema está no limite termodinâmico quando seu número de partículas N e seu volume \mathcal{V} tendem ao infinito, mas a densidade de partículas N/\mathcal{V} é uma quantidade finita.

Figura 2.12: Diagrama do algoritmo de Dinâmica Molecular.



Fonte própria.

As velocidades iniciais das partículas podem ser arbitrariamente tratadas como nulas, partindo, então, de um sistema molecular que está em repouso. Porém, é usualmente mais comum considerar que elas são governadas pela famosa distribuição de Maxwell-Boltzmann, sendo

$$p_{0_i}(v_i) = 4\pi \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v_i^2 \exp \left(- \frac{m_i v_i^2}{2k_B T} \right) \quad (2.21)$$

a densidade de probabilidade das velocidades v_i de uma partícula de massa m_i [83, 84].

Ademais, observa-se na literatura de Dinâmica Molecular muitos trabalhos que tratam, ainda, as velocidades iniciais de forma praticamente aleatória. Em todo caso, a soma dos momentos lineares deverá ser nula, isto é,

$$\sum_{i=1}^N m_i v_i = 0.$$

Essa última consideração é feita basicamente para evitar a necessidade de que a caixa de simulação molecular seja deslocada [69].

Ensembles em Dinâmica Molecular

Um *ensemble* pode ser interpretado como um conjunto de diversas réplicas do sistema, as quais podem distinguir-se entre si quanto aos momentos e posições das partículas. Isso permite manter algumas grandezas macroscópicas constantes, como a temperatura T , a pressão p , o número de partículas N , o volume \mathcal{V} , o potencial químico μ etc [74]. Assim, a escolha de quais parâmetros devem ser fixados depende do tipo de problema em questão, sendo o microcanônico e o canônico uns dos mais amplamente utilizados em DM [69].

Da Mecânica Estatística, o *ensemble* microcanônico (ou NVE) corresponde ao número de átomos N , o volume \mathcal{V} e a energia total E mantidos fixos, permitindo que a pressão e a temperatura variem [83]. Por conseguinte, a evolução temporal ocorre através das interações internas, sem a influência de qualquer tipo de perturbação externa. Como, sob essas condições, as equações de Newton estão relacionadas à estados com energia constante, as trajetórias das partículas podem ser obtidas de forma relativamente simples [74].

Por sua vez, o *ensemble* canônico (ou NVT) é caracterizado por manter o número de átomos N , o volume \mathcal{V} e a temperatura T constantes [83]. Essa última pode ser fixada de diversas maneiras, que correspondem a aplicar um banho térmico no sistema, retirando ou fornecendo energia. Isso é muito útil no ajuste dinâmico e estrutural das moléculas, a fim de encontrar o estado termodinâmico que é de interesse nas simulações computacionais [69].

2.1.3 | Análise e Configuração do Movimento das Partículas

Dadas as condições iniciais, o próximo passo do algoritmo de DM é determinar a evolução temporal das moléculas, que é regida pelas leis de Newton. De (2.4), vem que

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i + \vec{\nabla}_i V(r^{(N)}) = 0, \quad (2.22)$$

estabelecendo, assim, um sistema de N equações diferenciais de segunda ordem acopladas entre si. A forma mais comum de resolvê-las é utilizando o algoritmo de Verlet e seus variantes [69, 81].

O Algoritmo de Verlet

Nesse método, ao conhecer a posição $\vec{r}_i(t)$ do centro de massa de cada partícula, as posições em $t \pm \delta t$, onde δt é um pequeno incremento de tempo, podem ser obtidas através de uma expansão em série de Taylor:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)(\delta t)^2 + \dots, \quad (2.23)$$

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)(\delta t)^2 + \dots, \quad (2.24)$$

onde $\vec{v}_i(t) = \dot{\vec{r}}_i(t)$ e $\vec{a}_i(t) = \ddot{\vec{r}}_i(t)$ são a velocidade e a aceleração da i -ésima partícula [85].

Logo, somando as equações (2.23) e (2.24), obtém-se aproximadamente

$$\vec{r}_i(t + \delta t) \approx -\vec{r}_i(t - \delta t) + 2\vec{r}_i(t) + \vec{a}_i(t)(\delta t)^2. \quad (2.25)$$

Finalmente, uma boa estimativa para a velocidade é encontrada através das posições:

$$\vec{v}_i(t) \approx \frac{1}{2\delta t}[\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)], \quad (2.26)$$

que vem da subtração de (2.24) em (2.23). Assim, encontram-se $9N$ variáveis correspondentes à posição, velocidade e aceleração de todas as N partículas no espaço tridimensional [74, 85].

O Algoritmo Verlet-Velocidade

Como alternativa, o algoritmo Verlet-velocidade é mais eficiente, pois permite calcular as posições e velocidades simultaneamente, de forma que

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)(\delta t)^2, \quad (2.27)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}[\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \delta t)]\delta t \quad (2.28)$$

são as equações que representam o movimento da i -ésima partícula [69].

Dados os valores de $\vec{r}_i(t)$, $\vec{v}_i(t)$ e $\vec{a}_i(t)$ pelas considerações iniciais, calcula-se, após um intervalo de tempo δt , posição $\vec{r}_i(t + \delta t)$ através da equação (2.27). Em seguida, é necessário determinar a velocidade em um tempo intermediário $t + \delta t/2$, onde

$$\vec{v}_i(t + \delta t/2) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t) \frac{\delta t}{2}.$$

Pela posição no tempo $t + \delta t$, encontra-se a força e, então, a aceleração $\vec{a}_i(t + \delta t)$. Finalmente, é possível estabelecer a velocidade

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t + \delta t/2) + \vec{a}_i(t + \delta t) \frac{\delta t}{2},$$

que equivale à equação (2.28) [74, 81].

Assim, o algoritmo Verlet-velocidade permite o cálculo da posição e da velocidade de cada uma das N partículas em um intervalo de tempo δt após o início da simulação. Uma vez encontradas as coordenadas que caracterizem o sistema em equilíbrio, as propriedades de interesse físico podem ser calculadas. Isto, como já dito, é apenas válido no limite de baixas frequências de vibrações interatômicas. Para valores consideráveis de ν é necessário utilizar o formalismo da Mecânica Quântica [69, 79].

2.2 | Mecânica Quântica

Entre o final do século XVIII e o início do século XIX, as limitações da Física Clássica ao explicar certos fenômenos de caráter microscópico mostraram a necessidade de considerações até então controversas. Por exemplo, para resolver o problema da radiação de corpo negro, em 1900, Max Planck supôs que a luz seria formada por partículas de energia quantizada: os fótons [86]. Além disso, a energia de cada fóton seria dada em múltiplos inteiros de $h\nu$, onde h e ν são, respectivamente, a constante de Planck e a frequência da onda eletromagnética associada. Essa ideia ganhou ainda mais respaldo quando, cinco anos depois, Albert Einstein a utilizou para explicar o efeito fotoelétrico [87].

Já em 1911, Ernest Rutherford et. al. realizaram um experimento no qual bombardearam uma fina folha de ouro com partículas α e, através das observações sobre o espalhamento destas, concluíram que os átomos possuíam um núcleo denso e de carga positiva, enquanto que os elétrons orbitavam-o na chamada “eletrosfera” [88]. Entretanto, a primeira grande ruptura dos modelos atômicos com a teoria clássica foi apresentada por Niels Bohr, em 1913. Bohr utilizou os resultados de Planck, Einstein e Rutherford para elaborar um modelo para o átomo de hidrogênio, argumentando que ele só poderia encontrar-se em estados com energia quantizada. Além disso, a radiação emitida ou absorvida pelo átomo possuiria energia de múltiplos inteiros de $h\nu$ [89, 90].

Em 1923, ao estudar o espalhamento de fótons causado pela interação com elétrons, Arthur H. Compton observou que as partículas que formam a luz sofriam alteração no valor do comprimento de onda. Para explicar isso, ele propôs que os fótons possuem momento linear, fornecendo mais uma evidência para o caráter corpuscular da radiação [91]. Por outro lado, um ano depois, o físico francês Louis de Broglie sugeriu que a matéria possuiria, também, um caráter ondulatório, com um comprimento de onda associado dado por

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

onde h é a constante de Planck e p o seu momento linear. Dessa maneira, surgiam as primeiras evidências para a dualidade onda-partícula [92].

Até então não existia nenhuma base teórica bem estabelecida que correlacionasse de forma satisfatória todos esses fenômenos e que, além disso, resolvesse problemas quanto aos átomos multieletrônicos, moléculas, redes cristalinas etc. Todavia, em 1925, Werner Heisenberg baseou-se na quantização proposta por Planck para formular a chamada “Mecânica Quântica Matricial”, representando as variáveis dinâmicas em matrizes e obtendo com sucesso as informações fundamentais do sistema em questão [86]. No ano seguinte, de maneira independente, Erwin Schrödinger ampliou a teoria de de Broglie, apresentando a “Mecânica Quântica Ondulatória”, que consiste em resolver uma equação diferencial cuja solução, chamada de função de onda, contém diversos dados úteis. Posteriormente, descobriu-se que esses dois formalismos são, na verdade, equivalentes [93].

Em 1926, Max Born interpretou que o módulo ao quadrado da função de onda seria a densidade de probabilidade de encontrar o sistema em um estado com determinada energia. Finalmente, Paul Dirac relacionou esses fatos com a Relatividade Especial, obtendo uma equação relativística que descreve o movimento dos elétrons a altas velocidades. Em 1939, Dirac criou também uma nova notação para a Mecânica Quântica em termos de elementos pertencentes ao espaço de Hilbert, a qual será adotada no restante deste capítulo [94, 95].

2.2.1 | Postulados da Mecânica Quântica

A Mecânica Quântica é baseada em cinco postulados que foram obtidos através da experimentação e que, portanto, não são deduzíveis matematicamente. A partir destes, é possível determinar as propriedades do sistema em questão para um certo tempo, além de possibilitar a análise de sua evolução temporal [96].

Primeiro postulado: em um instante de tempo t_0 , o estado de um sistema é determinado por um vetor que é pertencente ao espaço de Hilbert e dado por $|\psi(t_0)\rangle$ [97].

Segundo postulado: qualquer grandeza observável A do sistema corresponde a um operador Hermitiano \hat{A} , cujos autoestados formam uma base completa e ortogonal [98].

Terceiro postulado: as únicas medidas possíveis para um observável A são os autovalores a_k do operador \hat{A} quando aplicado em um estado $|\psi\rangle$. Além disso, ao realizar uma medida, obtendo qualquer um dos autovalores, o sistema imediatamente mudará seu estado para $|\psi_k\rangle$, que é o autoestado correspondente a a_k [99].

Quarto postulado: a probabilidade $P_k(a_k)$ de encontrar um certo autovalor a_k do operador \hat{A} quando o sistema está no estado $|\psi\rangle$ é dada, em um espectro discreto, por

$$P_k(a_k) = \frac{|\langle\psi_k|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (2.29)$$

caso a_k seja não-degenerado e

$$P_k(a_k) = \frac{\sum_{j=1}^m |\langle\psi_k^j|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (2.30)$$

se a_k for m vezes degenerado. Já em um espectro contínuo, a densidade de probabilidade de encontrar o autovalor entre $a + da$ em um estado inicial $|\psi\rangle$ é

$$\frac{dP(a)}{da} = \frac{|\psi(a)|^2}{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(a')|^2 da'}, \quad (2.31)$$

de forma que o denominador representa a normalização das probabilidades [98].

Quinto postulado: a evolução temporal de um estado $|\psi(t)\rangle$ é governada pela equação de Schrödinger dependente do tempo, de modo que

$$\hat{H} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t}, \quad (2.32)$$

onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ é o operador Hamiltoniano, que é dado em termos dos operadores energia cinética \hat{T} e energia potencial \hat{V} [86].

Nesse sentido, ao contrário do que ocorre na Mecânica Clássica, não há na Mecânica Quântica um conceito definido para a trajetória das partículas. Existe, sim, a probabilidade de encontrá-las em um certo estado $|\psi\rangle$, como pôde ser observado através do experimento da dupla fenda com elétrons [98, 100].

2.2.2 | O Problema de Multicorpos

A Equação de Schrödinger para uma Partícula

Com a resolução da equação de Schrödinger para uma partícula de massa m que está sujeita a um potencial $\hat{V}(\vec{r}, t)$ encontra-se a forma da função de onda associada $\Psi(\vec{r}, t)$, com a qual é possível determinar as propriedades de interesse físico [97]. De tal modo, ao escrever

$$\hat{T} = \hat{P}^2/2m,$$

onde $\hat{P} = -i\hbar\vec{\nabla}$ é o operador momento linear, segue de (2.32) que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) + \hat{V}(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.33)$$

Além do mais, quando o potencial não possui dependência temporal é plausível utilizar o método de separação de variáveis, supondo que $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$ [101]. Então, a equação (2.33) torna-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi(t)\nabla^2\psi(\vec{r}) + \phi(t)\hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = i\hbar\psi(\vec{r})\frac{d\phi(t)}{dt}.$$

Dividindo ambos os lados dessa equação por $\psi(\vec{r})\phi(t)$ pela esquerda:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\vec{r})}\nabla^2\psi(\vec{r}) + \frac{1}{\psi(\vec{r})}\hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi(t)}{dt}.$$

Ou ainda,

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi(t)}{dt}. \quad (2.34)$$

Como a parte esquerda da equação tem apenas dependência espacial e a direita, temporal, essa sentença só é verdadeira se ambos os lados forem iguais a uma constante, E . Disso, vem que

$$i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi(t)}{dt} = E,$$

da qual obtém-se a equação diferencial ordinária:

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar}\phi(t),$$

cuja solução é

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right).$$

Logo, da suposição inicial,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right) \quad (2.35)$$

será a forma geral da função de onda dependente do tempo [86, 98].

Bem como, por outro lado,

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E.$$

Ou seja,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.36)$$

onde E é a energia da partícula. Portanto, a equação (2.36) é um problema de autovalor conhecido como a “equação de Schrödinger independente do tempo”, a qual sua solução permite conhecer a parte espacial da função de onda, $\psi(\vec{r})$ [94].

A Equação de Schrödinger para uma Molécula

Conseqüentemente, o processo que foi anteriormente realizado para a dita equação de Schrödinger pode ser naturalmente generalizado para um sistema molecular dinâmico que é composto por um número total genérico de N_e elétrons e N_n núcleos atômicos. Então,

$$\Psi_{tot}(\vec{r}, \vec{R}, t) = \Psi_{tot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}, t)$$

será a função de onda total, bem como $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n})$ são, nessa ordem, a posição de cada elétron e de cada núcleo [86].

O operador energia cinética total \hat{T} do sistema será a soma das energias cinéticas de todos os elétrons $\hat{T}_e(\vec{r})$ e de todos os núcleos $\hat{T}_n(\vec{R})$, isto é,

$$\hat{T} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}).$$

Ou ainda,

$$\hat{T} = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \quad (2.37)$$

onde m_e e M_I são, respectivamente, a massa do elétron e a massa do respectivo núcleo [102].

Do mesmo modo, o operador potencial total \hat{V} do sistema será a soma de todos os potenciais de atração elétron-núcleo $\hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R})$, de repulsão elétron-elétron $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ e de repulsão núcleo-núcleo $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$, isto é,

$$\hat{V} = \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}).$$

Que pode ser escrito como

$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.38)$$

$$+ \sum_{I=1}^{N_n-1} \sum_{J>I}^{N_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (2.39)$$

onde e , Z_I e ϵ_0 são, nessa ordem, a carga do elétron, a carga do respectivo núcleo e a constante de permissividade do vácuo [103]. O operador Hamiltoniano desse sistema é, portanto,

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}). \quad (2.40)$$

Assim, segue que

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \\ & + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_n-1} \sum_{J>I}^{N_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \end{aligned}$$

ou, em unidades atômicas de Hartree²,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \\ & + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_n-1} \sum_{J>I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Entretanto, uma vez que a equação (2.41) apresenta diversos termos, não é possível encontrar analiticamente a forma da função de onda do sistema [105]. As soluções analíticas para a equação (2.36) praticamente resumem-se, de fato, a poucos tipos de potenciais. Nessa perspectiva, tal limitação ficou conhecida na Mecânica Quântica como o “problema de multicorpos” [78].

2.2.3 | Aproximação de Born-Oppenheimer

A fim de simplificar o problema de multicorpos, Max Born e Robert Oppenheimer propuseram, em 1927, uma aproximação que possibilitou tratar o Hamiltoniano apresentado na equação (2.40) apenas em função das posições dos elétrons. O argumento utilizado foi baseado no fato de que a massa de um elétron é muito menor que a dos núcleos, de tal forma que estes podem ser considerados fixos [106,107].

Como consequência, para os elétrons, a posição \vec{R} dos núcleos torna-se apenas um parâmetro, de modo que a energia cinética total dos núcleos será nula e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo será uma constante, E_{nn} . Além do mais, o potencial de atração elétron-núcleo pode agora ser tratado como um potencial externo, \hat{V}_{ext} , bem como o potencial de repulsão elétron-elétron será tido como um potencial interno, \hat{V}_{int} . Assim, obtém-se o Hamiltoniano eletrônico

$$\hat{H} = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{int}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + E_{nn}. \quad (2.42)$$

Ou seja,

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + E_{nn}, \quad (2.43)$$

²Por convenção, as constantes \hbar , e , m_e e $4\pi\epsilon_0$ são consideradas como de valor unitário [104].

que varia explicitamente apenas com as posições dos elétrons [103].

Logo, a equação de Schrödinger independente do tempo será

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E_e\Psi(\vec{r}), \quad (2.44)$$

onde $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda eletrônica e E_e é a energia total de todos os elétrons. Mas, apesar de tais simplificações, resolver a equação (2.44) analiticamente ainda é uma tarefa impraticável [102, 108].

2.2.4 | Aproximação de Hartree-Fock

Uma descrição completa do estado quântico de um elétron deve conter as suas coordenadas espaciais \vec{r}_i e sua coordenada de spin σ_i , que serão denotadas por $\xi_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$. Ademais, em tratamentos não-relativísticos, utiliza-se a função $\alpha(\sigma_i)$ para o spin *up* e a função $\beta(\sigma_i)$ para o spin *down*, as quais formam uma base ortonormal de vetores, $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ [109]. Os orbitais moleculares são aqui definidos como funções de onda ortonormais $\psi_i(\xi_i)$, isto é, que dependem apenas das coordenadas de um único elétron. Dessa forma,

$$\psi_i(\xi_i) = \begin{cases} \phi_i(\vec{r}_i)\alpha(\sigma_i) \\ \phi_i(\vec{r}_i)\beta(\sigma_i) \end{cases},$$

onde $\phi_i(\vec{r}_i)$ são as funções de onda que descrevem os orbitais espaciais. Logo, cada um desses $\psi_i(\xi_i)$ está associado aos orbitais de spin $\alpha(\sigma_i)$ e $\beta(\sigma_i)$ [110].

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, o problema de multicorpos passa a ser solucionar a equação (2.44). Entretanto, os potenciais \hat{V}_{ext} e \hat{V}_{int} geram uma grande dificuldade, devido ao considerável número de termos. Uma opção para contornar isso foi sugerida por Douglas Hartree, que supôs a aproximação de que os elétrons não interagem entre si. Consequentemente, o Hamiltoniano pode ser escrito como a soma dos Hamiltonianos individuais $\hat{h}_i(\xi_i)$ de cada elétron. Disso vem que o Hamiltoniano efetivo

$$\hat{H}_{ef} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{V}_{ef}(\xi_i) \right], \quad (2.45)$$

onde $\hat{V}_{ef}(\xi_i)$ é o potencial efetivo que atua em um elétron de spin σ_i no ponto \vec{r}_i [103].

Então, obtém-se N_e equações de Schrödinger do tipo

$$\hat{h}_i(\xi_i)\psi_i(\xi_i) = E_{e_i}\psi_i(\xi_i), \quad (2.46)$$

sendo E_{e_i} a energia do elétron em questão. Assim, a função de onda eletrônica total do sistema quântico será representada como o produto das funções de onda individuais, como

segue:

$$\Psi_H(\xi) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\xi_i), \quad (2.47)$$

a qual é chamada de “produto de Hartree” e que, por sua vez, satisfaz a equação

$$\hat{H}_{ef}\Psi_H(\xi) = E_H\Psi_H(\xi), \quad (2.48)$$

onde

$$E_H = \sum_{i=1}^{N_e} E_{e_i}, \quad (2.49)$$

é a soma da energia de todos os N_e elétrons [111].

De acordo com o princípio da exclusão de Pauli, a função de onda para um sistema de vários elétrons é anti-simétrica caso haja uma permutação de coordenadas de quaisquer dois elétrons. Matematicamente,

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_{N_e}) = -\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_{N_e}).$$

No entanto, a equação (2.47) não leva em conta esse princípio. Para resolver isso, Fock propôs escrever a função de onda na forma de um determinante de Slater, ou seja,

$$\Psi_{HF}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \cdots & \psi_1(\xi_{N_e}) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \cdots & \psi_2(\xi_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\xi_1) & \psi_{N_e}(\xi_2) & \cdots & \psi_{N_e}(\xi_{N_e}) \end{vmatrix}. \quad (2.50)$$

E, na notação de Dirac, define-se

$$|\Psi_{HF}\rangle \equiv |\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\cdots\psi_{N_e}(\xi_{N_e})\rangle,$$

omitindo o fator de normalização $1/\sqrt{N_e!}$ [98, 110].

Assim, permutar as coordenadas de dois elétrons equivale a permutar duas colunas dessa matriz, de tal modo que a função de onda torna-se anti-simétrica. Além disso, se dois elétrons ocupassem o mesmo orbital molecular, então duas linhas da matriz tornariam-se iguais e a função de onda conseqüentemente seria nula, respeitando o princípio da exclusão de Pauli [86, 112].

Por conseguinte, desprezando a atuação do potencial no spin, a equação (2.43) pode agora ser escrita da forma

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \hat{v}_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + E_{nn}, \quad (2.51)$$

onde

$$\hat{h}_i(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$$

é o Hamiltoniano individual do i -ésimo elétron e

$$\hat{v}_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

é o potencial de interação entre os elétrons i, j [103].

Uma vez que a função de onda $|\Psi_{HF}\rangle$ é normalizada, a energia do sistema é dada pelo funcional

$$\begin{aligned} E_{HF}[\Psi_{HF}] &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \left\langle \Psi_{HF} \left| \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \hat{v}_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + E_{nn} \right| \Psi_{HF} \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_{HF} | \hat{h}_i(\vec{r}_i) | \Psi_{HF} \rangle + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \langle \Psi_{HF} | \hat{v}_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | \Psi_{HF} \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_{HF} | E_{nn} | \Psi_{HF} \rangle. \end{aligned}$$

Mas cada $\hat{h}_i(\vec{r}_i)$ atua apenas no respectivo estado $|\psi_i(\xi_i)\rangle$, bem como E_{nn} é uma constante e os fatores $\hat{v}_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ atuam apenas em $|\psi_i(\xi_i)\rangle$ e $|\psi_j(\xi_j)\rangle$ [113]. Consequentemente, vem que

$$\begin{aligned} E_{HF}[\Psi_{HF}] &= \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i(\xi_i) | \hat{h}_i(\vec{r}_i) | \psi_i(\xi_i) \rangle + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \left(\langle \psi_i(\xi_i) \psi_j(\xi_j) | \hat{v}_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | \psi_i(\xi_i) \psi_j(\xi_j) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \psi_i(\xi_i) \psi_j(\xi_j) | \hat{v}_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | \psi_i(\xi_j) \psi_j(\xi_i) \rangle \right) + E_{nn}. \end{aligned}$$

O termo negativo surge devido ao caráter antissimétrico de Ψ_{HF} .

Como os elétrons são indistinguíveis, os índices das coordenadas podem ser omitidos. Assim,

$$\begin{aligned} E_{HF}[\Psi_{HF}] &= \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i(\xi) | \hat{h}_i(\vec{r}) | \psi_i(\xi) \rangle + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \left(\langle \psi_i(\xi) \psi_j(\xi') | \hat{v}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\xi) \psi_j(\xi') \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \psi_i(\xi) \psi_j(\xi') | \hat{v}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\xi') \psi_j(\xi) \rangle \right) + E_{nn} \end{aligned} \quad (2.52)$$

será a forma da energia como funcional da função de onda [103, 113]. Define-se a integral de Coulomb por

$$\mathcal{J}_{ij} \equiv \langle \psi_i(\xi) \psi_j(\xi') | \hat{v}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\xi) \psi_j(\xi') \rangle \quad (2.53)$$

e a integral de troca por

$$\mathcal{K}_{ij} \equiv \langle \psi_i(\xi) \psi_j(\xi') | \hat{v}(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\xi') \psi_j(\xi) \rangle. \quad (2.54)$$

Em outras palavras, a equação (2.53) trata-se do potencial médio gerado pela presença de um elétron. Por outro lado, a equação (2.54) define um termo que surge por causa da antissimetria da função de onda, sem análogo clássico. Além disso, o valor médio do Hamiltoniano $\hat{h}_i(\vec{r})$ é

$$h_i = \langle \psi_i(\xi) | \hat{h}_i(\vec{r}) | \psi_i(\xi) \rangle. \quad (2.55)$$

Portanto, substituindo as equações (2.53), (2.54) e (2.55) em (2.52), obtém-se

$$E_{HF}[\Psi_{HF}] = \sum_{i=1}^{N_e} h_i + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>1}^{N_e} (\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}) + E_{nn}, \quad (2.56)$$

finalmente [79].

Apesar de suas limitações, a aproximação de Hartree-Fock contribuiu para o desenvolvimento de técnicas computacionais para a resolução do problema de multicorpos. De fato, a definição da integral de Coulomb e o aparecimento do termo de troca basearam diversos novos métodos, em especial a Teoria do Funcional da Densidade [114].

2.3 | Teoria do Funcional da Densidade

Utilizando a aproximação de Hartree-Fock, a solução da equação de Schrödinger independente do tempo retorna uma função de onda total com $3N_e$ coordenadas espaciais e N_e coordenadas de spin. Assim, dependendo do número de elétrons da molécula a ser estudada, esse cálculo pode ser muito trabalhoso e de alta demanda computacional. Além do mais, a quantidade de dados obtidos se tornaria tão grande que interpretá-los fisicamente seria extremamente complicado [82].

Uma alternativa mais viável foi desenvolvida inicialmente por Walter Kohn e Pierre Hohenberg em meados do século XX e ficou conhecida como a “Teoria do Funcional da Densidade” (do inglês, *Density Functional Theory*, ou simplesmente DFT), que surgiu com a proposta de tratar sistemas de elétrons interagentes no estado fundamental através de sua densidade eletrônica. A eficácia desse método deve-se, principalmente, ao seu baixo custo computacional atrelado à boas aproximações condizentes com os experimentos [78, 115].

2.3.1 | Densidade Eletrônica

Em Mecânica Quântica, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ indica a probabilidade de encontrar um elétron de spin arbitrário σ em uma região com um certo volume. Seja

$\Psi(\vec{r}, \sigma)$ a função associada a um único elétron, têm-se

$$\rho(\vec{r}) = e|\Psi(\vec{r}, \sigma)|^2,$$

ou, em unidades atômicas de Hartree,

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r}, \sigma)|^2. \quad (2.57)$$

Para sistemas multieletrônicos é necessário, no entanto, utilizar a definição de operador densidade [103, 110].

Operador Densidade

Os postulados da Mecânica Quântica são enunciados, inicialmente, para os *estados puros* tratados em sistemas fechados. Todavia, em sistemas abertos ocorrem os chamados *estados mistos*, que estão relacionados por superposição incoerente (não-linear) dos estados quânticos. Assim, ao medir um observável \hat{O} qualquer, não é mais possível determinar qual estado específico o sistema assume, mas, sim, a probabilidade ρ_i de ele se encontrar associado a uma função de onda $\phi^{(i)}$, devido aos efeitos de degenerescência. Os valores esperados $\langle \hat{O} \rangle$ serão, então, dados por uma média ponderada pelas probabilidades ρ_i [116].

Matematicamente, considerando que as funções de onda são normalizadas,

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_i \rho_i \langle \phi^{(i)} | \hat{O} | \phi^{(i)} \rangle. \quad (2.58)$$

Contudo, como *a priori* não é possível afirmar se os estados são ortogonais, pode-se escrever a equação (2.58) de forma mais geral expandindo $\phi^{(i)}$ em um conjunto completo $\{|\psi_k\rangle\}$. Através de uma relação de completude segue que, ao definir $a_k^{(i)} \equiv \langle \psi_k | \phi^{(i)} \rangle$,

$$|\phi^{(i)}\rangle = \sum_k a_k^{(i)} |\psi_k\rangle.$$

Consequentemente,

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \sum_i \rho_i \langle \phi^{(i)} | \hat{O} | \phi^{(i)} \rangle \\ &= \sum_i \rho_i \langle \phi^{(i)} | \left(\sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \right) \hat{O} \left(\sum_{k'} |\psi_{k'}\rangle \langle \psi_{k'}| \right) | \phi^{(i)} \rangle \\ &= \sum_{k,k'} \sum_i \rho_i \langle \phi^{(i)} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \hat{O} | \psi_{k'} \rangle \langle \psi_{k'} | \phi^{(i)} \rangle \\ &= \sum_{k,k'} \sum_i \rho_i a_k^{(i)*} a_{k'}^{(i)} \langle \psi_k | \hat{O} | \psi_{k'} \rangle. \end{aligned}$$

Por sua vez, escrevendo

$$\rho_{kk'} = \sum_i \rho_i a_k^{(i)*} a_{k'}^{(i)},$$

obtém-se o valor esperado

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{k,k'} \rho_{kk'} \langle \psi_k | \hat{O} | \psi_{k'} \rangle, \quad (2.59)$$

como desejado [84, 116].

Então, os $\rho_{kk'}$ podem ser interpretados como elementos de uma matriz de um operador $\hat{\rho}$ na base $\{|\psi_k\rangle\}$, de modo que

$$\rho_{kk'} = \langle \psi_{k'} | \hat{\rho} | \psi_k \rangle. \quad (2.60)$$

Assim, de (2.59)

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{k'} \langle \psi_{k'} | \hat{\rho} \hat{O} | \psi_{k'} \rangle = Tr(\hat{\rho} \hat{O}). \quad (2.61)$$

Finalmente, denota-se o operador densidade $\hat{\rho}$ em uma base arbitrária por

$$\hat{\rho} = \sum_{k,k'} |\psi_{k'}\rangle \rho_{kk'} \langle \psi_k|. \quad (2.62)$$

Logo, apenas os elementos ρ_{kk} (isto é, para $k = k'$) representam a probabilidade de o sistema assumir o estado $|\psi_k\rangle$, enquanto que $\rho_{kk'}$, para $k \neq k'$, dão a probabilidade de o sistema mudar espontaneamente do estado $|\psi_k\rangle$ para $|\psi_{k'}\rangle$. Porém, ao considerar que estados $\{|\psi_k\rangle\}$ são ortonormais, a substituição da equação (2.62) em (2.60) mostra que $\rho_{kk'} = 0$ para $k \neq k'$. Nesse caso, o operador densidade pode ser escrito como

$$\hat{\rho} = \sum_k |\psi_k\rangle \rho_{kk} \langle \psi_k|, \quad (2.63)$$

que tem forma de uma matriz diagonal [84, 103].

Por considerações da Mecânica Estatística, a ocupação dos N_e elétrons é dada pela distribuição de Fermi-Dirac, de tal forma que

$$f_i = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) + 1} \quad (2.64)$$

representa a probabilidade de encontrar um elétron com energia ϵ_i em um estado i , onde $\beta = 1/k_B T$, para k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura do sistema e, finalmente, μ o potencial químico. Conseqüentemente, nesse caso a equação (2.63) pode ser escrita como

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i\rangle f_i \langle \psi_i|. \quad (2.65)$$

Isso ocorre porque, de modo geral, para estados $i > N_e$, tem-se $f_i = 0$ [103,117].

Densidade Eletrônica de um Sistema Multieletrônico

Ao tratar de uma distribuição contínua em todo o espaço, o operador densidade para um sistema com N_e elétrons interagentes é definido por

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.66)$$

Por sua vez, considerando $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N_e})$ normalizada, a densidade eletrônica é dada pelo valor esperado desse operador:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \langle \Psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \int \cdots \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \sigma_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\sigma_{N_e} \\ &= \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \sigma_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \cdots d\sigma_{N_e} \\ &\quad + \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \dots, \sigma_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \cdots d\sigma_{N_e} + \cdots \end{aligned}$$

Portanto,

$$\rho(\vec{r}) = N_e \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{N_e} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{N_e} \quad (2.67)$$

é a forma geral da densidade eletrônica [118].

Assim, naturalmente, essa é uma função estritamente positiva de três dimensões espaciais e que deverá se anular no infinito, isto é,

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0.$$

E, ainda, sua integral em todo o espaço rende o número total de elétrons do sistema:

$$\int_0^\infty \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e,$$

como esperado [74,119].

Por se tratar de uma grandeza observável, a densidade eletrônica pode ser mensurada experimentalmente através das conhecidas técnicas de difração de elétrons. Logo, utilizá-la em detrimento da função de onda é computacionalmente muito mais vantajoso, visto que esta não possui, em si, um significado físico e, também, sua obtenção é significativamente difícil ou até mesmo inviável [74,78].

Potencial Externo em Termos da Densidade Eletrônica

A energia total de um sistema multieletrônico é dada pelo valor esperado do Hamiltoniano descrito na equação (2.43). Considerando que a função de onda é normalizada, tem-se:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle + \langle \Psi | E_{nn} | \Psi \rangle \\ &= \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \langle \hat{V}_{ext} \rangle + E_{nn} \\ &= \bar{T} + \bar{V}_{int} + \bar{V}_{ext} + E_{nn}, \end{aligned}$$

onde a notação $\langle \hat{T} \rangle = \bar{T}$, $\langle \hat{V}_{int} \rangle = \bar{V}_{int}$ e $\langle \hat{V}_{ext} \rangle = \bar{V}_{ext}$ é adotada para fins de simplificação.

Além disso, o valor esperado do potencial externo pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \bar{V}_{ext} &= \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \left\langle \Psi \left| \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right| \Psi \right\rangle \\ &= - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \int \cdots \int \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \sigma_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\sigma_{N_e} \\ &= - \sum_{I=1}^{N_n} \left\{ \int \left(\frac{Z_1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \sigma_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \cdots d\sigma_{N_e} \right) d\vec{r}_1 \right. \\ &\quad \left. + \int \left(\frac{Z_2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \sigma_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \cdots d\sigma_{N_e} \right) d\vec{r}_2 + \cdots \right\}. \end{aligned}$$

Considerando a densidade eletrônica descrita na equação (2.67), segue que

$$\begin{aligned} \bar{V}_{ext} &= - \frac{1}{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \left(\int \frac{Z_1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \int \frac{Z_2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 + \cdots \right) \\ &= - \sum_{I=1}^{N_n} \int \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned}$$

Para

$$\hat{v}_{ext}(\vec{r}) = - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|},$$

que equivale ao potencial externo sentido por um único elétron, tem-se, portanto,

$$\bar{V}_{ext} = \int \hat{v}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.68)$$

que é a forma do valor esperado do potencial externo em termos da já dita densidade eletrônica. É possível, ainda, mostrar que a derivada do potencial externo total com

relação à $\rho(\vec{r})$ é equivalente ao potencial externo por elétron:

$$\frac{\delta \bar{V}_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \hat{v}_{ext}(\vec{r}), \quad (2.69)$$

utilizando a definição de derivada funcional³ [110, 114, 117].

Consequentemente, a energia do sistema será

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{int} + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{nn}. \quad (2.70)$$

Na realidade, foi justamente essa expressão que possibilitou Hohenberg e Kohn demonstrarem os dois teoremas que formam os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade [74, 103, 114].

2.3.2 | Teoremas de Hohenberg-Kohn

As primeiras tentativas de tratar sistemas multieletrônicos através de sua densidade eletrônica foram realizadas por Thomas e Fermi. O modelo de Thomas-Fermi, no entanto, não consegue explicar satisfatoriamente moléculas, pois desconsidera os termos de energia de troca e de correlação. Esse problema pôde ser solucionado quando Hohenberg e Kohn publicaram, em 1964, um artigo no qual afirmavam, em dois teoremas, que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica. Levando em conta a equação (2.70), os dois teoremas de Hohenberg-Kohn serão enunciados e demonstrados a seguir [74, 114].

Primeiro Teorema

O potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ de um sistema multieletrônico interagente é um funcional dependente apenas da densidade eletrônica de seu estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva trivial [114].

Demonstração: Supõe-se, inicialmente, que existam dois potenciais externos, $\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $\hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que diferem entre si por mais que um termo constante e que, no entanto, estejam relacionados com a mesma densidade eletrônica no estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$. Assim, tem-se os Hamiltonianos:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(1)} &= \hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{int}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) + E_{nn}, \\ \hat{H}^{(2)} &= \hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{int}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) + E_{nn}. \end{aligned}$$

³Seja $F[f] = \int g(\vec{r}, f(\vec{r}), \vec{\nabla}f(\vec{r}))d\vec{r}$ um funcional qualquer, define-se a sua derivada com relação à $f(\vec{r})$ por

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(\vec{r})} = \frac{\partial g(\vec{r}, f(\vec{r}), \vec{\nabla}f(\vec{r}))}{\partial f(\vec{r})} - \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial g(\vec{r}, f(\vec{r}), \vec{\nabla}f(\vec{r}))}{\partial (\vec{\nabla}f(\vec{r}))}.$$

Finalmente, define-se $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$ como funções de onda distintas para o estado fundamental associadas a cada um dos respectivos Hamiltonianos, cujas autoenergias são $E^{(1)}$ e $E^{(2)}$, nessa ordem [110].

Uma vez que $\Psi^{(2)}$ não é uma função de onda do estado fundamental para $\hat{H}^{(1)}$, segue que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (2.71)$$

Isso implica que, se o estado fundamental é não-degenerado, não há autoenergia de $\hat{H}^{(1)}$ menor que $E^{(1)}$, para qualquer autoestado que não seja $\Psi^{(1)}$ [74]. Além disso,

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int \left[\hat{v}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{v}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned}$$

Consequentemente, de (2.71) vem que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int \left[\hat{v}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{v}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.72)$$

De forma completamente análoga para $\hat{H}^{(2)}$,

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle$$

e, também,

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} + \int \left[\hat{v}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{v}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Isto é,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int \left[\hat{v}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{v}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.73)$$

Ao somar as inequações (2.72) e (2.73), obtém-se a contradição:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}. \quad (2.74)$$

Portanto, por redução ao absurdo conclui-se que não existem dois potenciais que diferem entre si por um termo não-constante que estão associados à mesma densidade eletrônica no estado fundamental. Por conseguinte, $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ é unicamente determinado ao conhecer $\rho_0(\vec{r})$, a menos de uma constante [78].

Corolário: *Uma vez que o Hamiltoniano é completamente conhecido, a menos de uma constante aditiva, as funções de onda para todos os estados podem ser encontradas. Logo, todas as propriedades do sistema são determinadas apenas com a densidade eletrônica do estado fundamental [103].*

Segundo Teorema

Um funcional universal de energia, $E[\rho]$, para um sistema multieletrônico interagente pode ser definido em termos da densidade eletrônica. Para um dado potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, tal funcional é minimizado apenas pela densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$ [114].

Demonstração: Como pode ser observado a partir do primeiro teorema, cada densidade eletrônica suposta $\rho_0(\vec{r})$, para um estado fundamental, determina um certo potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ e, então, um Hamiltoniano \hat{H} . De fato, conhecendo-se a forma geral de $\rho(\vec{r})$ do sistema, todas as suas propriedades podem ser expressas como funcionais da densidade. Em especial, o funcional universal de energia para um estado Ψ qualquer será

$$E_{HK}[\rho] = \bar{F}_{HK}[\rho] + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{nn}, \quad (2.75)$$

onde

$$\bar{F}_{HK}[\rho] \equiv \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \Psi \rangle = \bar{T}[\rho] + \bar{V}_{int}[\rho] \quad (2.76)$$

é o dito funcional universal de Hohenberg-Kohn [80].

Se $\rho^{(1)}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para o estado fundamental (não-degenerado) associada ao Hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$, com autofunção $\Psi^{(1)}$ e autoenergia $E^{(1)}$, então

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle = E_{HK}[\rho^{(1)}]. \quad (2.77)$$

Por outro lado, considerando mais uma densidade qualquer, $\rho^{(2)}(\vec{r})$, que corresponde a uma função de onda, $\Psi^{(2)}$, e cuja atuação de $\hat{H}^{(1)}$ retorna a autoenergia $E^{(2)}$, tem-se

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E_{HK}[\rho^{(2)}]. \quad (2.78)$$

Uma vez que $E^{(1)}$ é a autoenergia do estado fundamental do sistema, consequentemente $E^{(1)} < E^{(2)}$. Assim, das equações (2.77) e (2.78) conclui-se que

$$E_{HK}[\rho^{(1)}] < E_{HK}[\rho^{(2)}]. \quad (2.79)$$

Ou seja, o funcional da energia é necessariamente minimizado apenas pela densidade eletrônica do estado fundamental [74, 110].

Corolário: O funcional universal de energia é suficiente para determinar a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental [103].

Dessa maneira, os dois teoremas de Hohenberg-Kohn formam os pilares básicos da Teoria do Funcional da Densidade. No entanto, apesar de mostrarem que é possível determinar as propriedades de sistemas multieletrônicos em função da densidade eletrônica, tais afirmações não apresentam a maneira de como isso pode ser feito. De fato, até

então não se conhecia um modo de escrever funcional universal de energia em termos da densidade eletrônica [80].

2.3.3 | O Grande *Ansatz* e o Formalismo de Kohn-Sham

Naturalmente, as considerações utilizadas por Hohenberg e Kohn levavam em conta que os elétrons eram partículas que interagiam entre si. No entanto, no ano de 1965, Walter Kohn e Lu Jeu Sham propuseram que a densidade eletrônica para o estado fundamental em um sistema não-interagente é exatamente a mesma em um sistema interagente. Isso ficou, então, conhecido como o grande *ansatz* de Kohn-Sham [78, 80].

Em outras palavras, Kohn e Sham sugeriram um sistema fictício auxiliar de elétrons não-interagentes sob os quais atua um mesmo potencial efetivo $\hat{v}_s(\vec{r})$, cuja densidade eletrônica para o estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ é a mesma para o sistema real (com elétrons interagentes). Assim, o Hamiltoniano desse sistema auxiliar será

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\mathcal{H}}_i^{KS} = \hat{T}_s + \hat{V}_s(\vec{r}), \quad (2.80)$$

onde

$$\hat{\mathcal{H}}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{v}_s(\vec{r})$$

é o Hamiltoniano independente para cada elétron de Kohn-Sham. Logo, o potencial total é descrito por

$$\hat{V}_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{v}_s(\vec{r}) = N_e \hat{v}_s(\vec{r}).$$

Ademais, analogamente ao já mostrado pelo método de Hartree-Fock, a função de onda para o estado fundamental de um sistema com elétrons não-interagentes é o determinante de Slater correspondente à mais baixa energia, de modo que os orbitais espaciais de Kohn-Sham $\psi_i^{KS}(\vec{r})$ são autofunções do Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_i^{KS}$ [74].

Para reescrever o funcional universal da energia de Hohenberg-Kohn em termos da energia do sistema auxiliar, Kohn e Sham definiram duas novas quantidades:

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho]$$

e

$$\Delta\bar{V}_{int}[\rho] \equiv \bar{V}_{int}[\rho] - \bar{E}_H[\rho],$$

sendo $\bar{T}_s[\rho]$ o funcional da energia cinética do sistema auxiliar e

$$\bar{E}_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$$

a energia de Hartree, que surgida na equação (2.53), descreve as interações coulombianas do sistema auxiliar em função da densidade eletrônica, onde o fator 1/2 é posto para evitar a recontagem da repulsão dos pares de elétrons [110,120].

Logo, a equação (2.75), que descreve elétrons interagentes, torna-se

$$E_{KS}[\rho] = \bar{T}_s[\rho] + \Delta\bar{T}[\rho] + \bar{E}_H[\rho] + \Delta\bar{V}_{int}[\rho] + \bar{V}_{ext}[\rho] + E_{nn}.$$

Definindo, por sua vez, o funcional de troca-correlação por

$$\bar{E}_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{int}[\rho], \quad (2.81)$$

obtém-se, finalmente,

$$E_{KS}[\rho] = \bar{T}_s[\rho] + \bar{E}_H[\rho] + \bar{V}_{ext}[\rho] + \bar{E}_{xc}[\rho] + E_{nn}. \quad (2.82)$$

Assim, é possível observar que, na verdade, $\bar{E}_{xc}[\rho]$ é a diferença entre as energias cinéticas e de interação do sistema real e do auxiliar [74,103].

Uma vez que os elétrons do sistema auxiliar são não-interagentes, a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser escrita como

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2. \quad (2.83)$$

Bem como o funcional da energia cinética do sistema auxiliar será

$$\begin{aligned} \bar{T}_s[\rho] &= \langle \Psi_s | \hat{T}_s | \Psi_s \rangle \\ &= \left\langle \Psi_s \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \right| \Psi_s \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i^{KS}(\vec{r}) | \nabla_i^2 | \psi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle, \end{aligned}$$

sendo Ψ_s a função de onda total do sistema auxiliar [110,120]. Então, o funcional universal de energia de Kohn-Sham é escrito, mais explicitamente, como

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i^{KS}(\vec{r}) | \nabla_i^2 | \psi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \\ &\quad - \sum_{I=1}^{N_n} \int \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{E}_{xc}[\rho] + E_{nn}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Conseqüentemente, a principal tarefa da DFT passa a ser, agora, definir a forma dos funcionais \bar{T}_s e \bar{E}_{xc} em função da densidade eletrônica do estado fundamental [74].

2.3.4 | Equações de Kohn-Sham

Tendo isso em vista, os próximos passos para solucionar a equação (2.84) consistem em determinar um potencial $\hat{v}_s(\vec{r})$ cuja função de onda do estado fundamental $\Psi_s^{(0)}(\vec{r})$ corresponda a um determinante de Slater caracterizado por $\rho_0(\vec{r})$. Assim, para resolver esse problema utiliza-se o dito método variacional. Supõe-se, então, que pequenas mudanças na densidade $\rho(\vec{r})$ gerem uma variação nula no funcional universal de energia. Ou seja, minimizando a equação (2.82) em relação a $\rho(\vec{r})$ obtém-se as derivadas funcionais

$$\frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta \bar{T}_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta \bar{E}_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta \bar{V}_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta \bar{E}_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{nn}}{\delta \rho(\vec{r})} = 0.$$

Uma vez que $\frac{\delta \bar{E}_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \hat{v}_H(\vec{r})$, $\frac{\delta \bar{V}_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \hat{v}_{ext}(\vec{r})$, $\frac{\delta \bar{E}_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \hat{v}_{xc}(\vec{r})$ e $\frac{\delta E_{nn}}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$, por conseguinte

$$\frac{\delta \bar{T}_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \hat{v}_H(\vec{r}) + \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \hat{v}_{xc}(\vec{r}) = 0. \quad (2.85)$$

Por outro lado, repetindo esse processo para o sistema auxiliar de Kohn-Sham, segue que

$$\frac{\delta \bar{T}_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \hat{v}_s(\vec{r}) = 0, \quad (2.86)$$

onde $\frac{\delta \bar{V}_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \hat{v}_s(\vec{r})$, de forma análoga [117, 120].

Como o sistema auxiliar é não-interagente, $\hat{v}_s(\vec{r})$ pode ser interpretado como o potencial efetivo atuante em um elétron. Além disso, de acordo com os teoremas de Hohenberg-Kohn, o potencial externo é unicamente determinado por $\rho_0(\vec{r})$, a qual minimiza o funcional universal de energia. Então, já que os dois sistemas possuem a mesma densidade eletrônica no estado fundamental, as equações (2.85) e (2.86) implicam necessariamente que

$$\hat{v}_{ef}(\vec{r}) \equiv \hat{v}_s(\vec{r}) = \hat{v}_H(\vec{r}) + \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \hat{v}_{xc}(\vec{r}). \quad (2.87)$$

Daí,

$$\hat{v}_{ef}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta \bar{E}_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.88)$$

Consequentemente, obtém-se N_e equações de Schrödinger do tipo

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_H(\vec{r}) + \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \hat{v}_{xc}(\vec{r}) \right) \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i^{KS}(\vec{r}).$$

Ou ainda

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_{ef}(\vec{r}) \right) \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (2.89)$$

que são conhecidas como “as equações de Kohn-Sham” [103, 117].

Desse modo, inicialmente supõe-se uma densidade eletrônica, calcula-se $\hat{v}_{ef}(\vec{r})$ para, então, resolver as N_e equações de Kohn-Sham. Finalmente, encontra-se os $\psi_i^{KS}(\vec{r})$ e, através da equação (2.83), determina-se uma nova densidade, até que exista um processo de autoconsistência. Isto é, se a densidade proposta não for a do estado fundamental, encontrar-se-á no fim do ciclo uma densidade diferente desta, que será, por sua vez, usada na suposição inicial [103, 110]. Esse algoritmo é representado em forma de diagrama na figura 2.13.

Os orbitais de Kohn-Sham, $\psi_i^{KS}(\vec{r})$, descrevem as funções de onda espaciais do sistema auxiliar não-interagente e, portanto, não possuem significado físico intrínseco, pois formam apenas uma ferramenta capaz de determinar o estado fundamental do sistema real. No entanto, tais orbitais assemelham-se, e muito, com os de Hartree-Fock, tornando possível utilizá-los em considerações qualitativas sobre as propriedades moleculares [110].

O somatório dos autovalores das equações do tipo (2.89) fornecem no estado fundamental

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i &= \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i^{KS}(\vec{r}) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_{ef}(\vec{r}) | \psi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle \\ &= \bar{T}_s[\rho_0] + \int \hat{v}_{ef}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned}$$

Como

$$\begin{aligned} \bar{V}_{ext}[\rho_0] &= \int \hat{v}_{ext} \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int \hat{v}_{ef}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} - \int \hat{v}_H(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} - \int \hat{v}_{xc}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned}$$

através da equação (2.82) a energia do estado fundamental será

$$E_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \hat{v}_{xc}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{E}_{xc}[\rho_0] + E_{nn}. \quad (2.90)$$

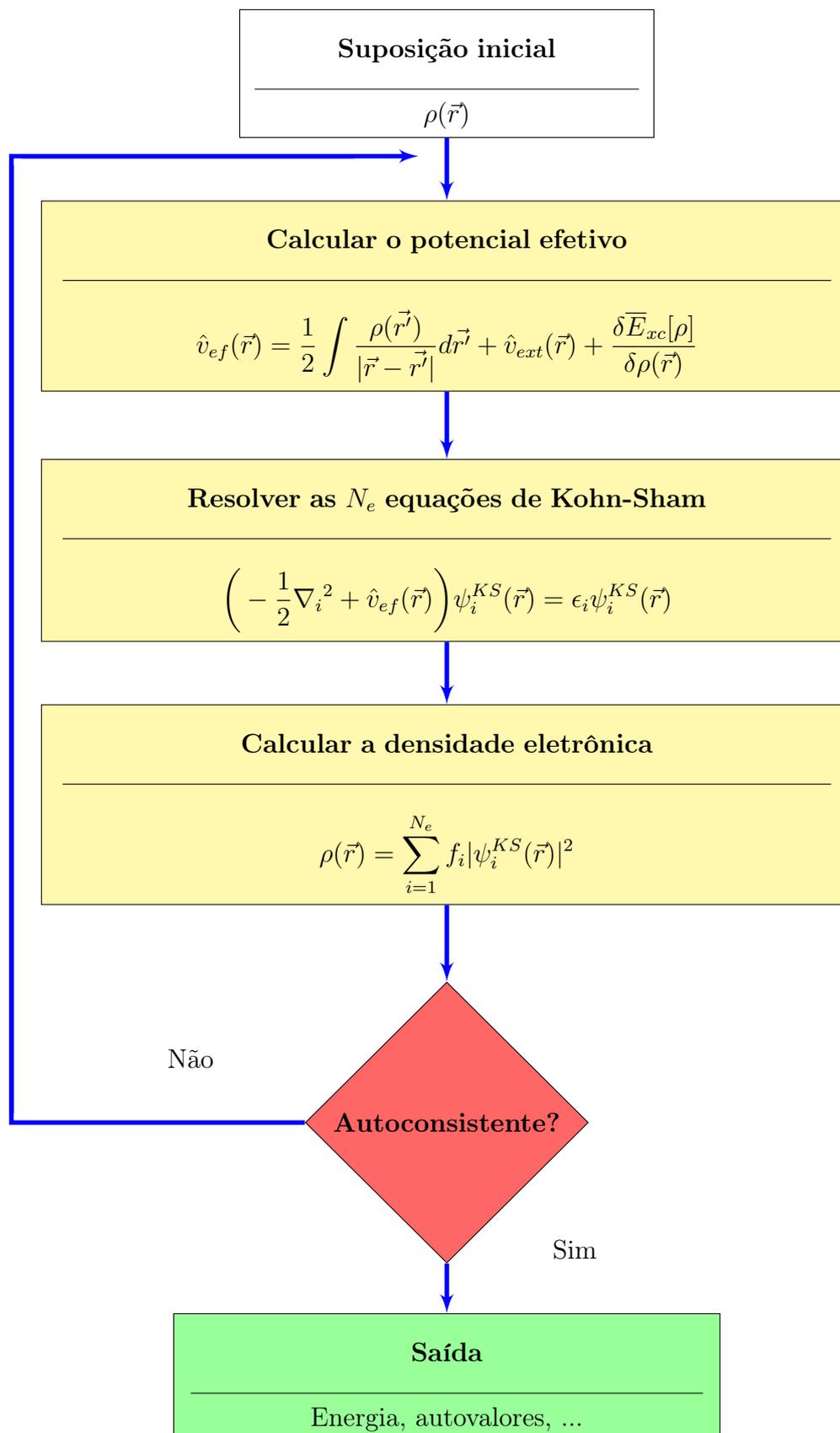
Ou seja, a energia correspondente a $\rho_0(\vec{r})$ não é simplesmente o somatório dos ϵ_i , uma vez que eles representam a energia de cada elétron do sistema fictício de Kohn-Sham. No entanto, como exceção, essa soma apresenta um resultado satisfatório para a energia do orbital HOMO [74, 117].

Vale resaltar que, apesar de mostrar o caminho para encontrar o funcional universal de energia, o grande *ansatz* de Kohn-Sham traz consigo a maior limitação da DFT. De fato, ela é uma teoria exata apenas para o estado fundamental, não descrevendo precisamente os estados excitados das moléculas [78].

2.3.5 | Funcional de Troca-Correlação

Definido na equação (2.81), o funcional de troca-correlação não possui sua forma explicitada, o que impossibilita encontrar as soluções exatas para as equações de Kohn-

Figura 2.13: Representação do algoritmo autoconsistente utilizado na solução das equações de Kohn-Sham.



Adaptado de Martin, 2004 [103].

Sham. Assim, torna-se necessário utilizar considerações aproximativas, sendo a Aproximação da Densidade Local e a Aproximação do Gradiente Generalizado as mais conhecidas na literatura.

Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local (do inglês *Local Density Approximation* - LDA) é a forma mais elementar para o funcional de troca-correlação, que nasceu da consideração de que o sistema é composto por um gás de elétrons uniforme, de tal maneira que a densidade eletrônica varia lentamente em todo o espaço. Então, Kohn e Sham propuseram que

$$\bar{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho] d\vec{r}, \quad (2.91)$$

sendo $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]$ o funcional de troca-correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo [110].

Assim, utilizando a definição de derivada funcional e aplicando a regra do produto em (2.91):

$$\hat{v}_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta \bar{E}_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.92)$$

Supõe-se, agora, que o funcional de troca-correlação por elétron possa ser escrito como a soma de um funcional de troca, $\varepsilon_x^{hom}[\rho]$, e de outro de correlação, $\varepsilon_c^{hom}[\rho]$, isto é,

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho] = \varepsilon_x^{hom}[\rho] + \varepsilon_c^{hom}[\rho], \quad (2.93)$$

como dito [103, 115].

O funcional de troca é análogo ao obtido pelo método de Thomas-Fermi:

$$\varepsilon_x^{hom}[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}. \quad (2.94)$$

Porém, o funcional de correlação não possui uma forma analítica definida e teve de ser parametrizado por Ceperley e Alder, através do método quântico de Monte Carlo. Obteve-se, em unidades atômicas de Hartree,

$$\varepsilon_c[\rho] = \begin{cases} -1432/(1 - 1,9529r_s^{1/2} + 0,3334r_s), & \text{se } r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s, & \text{se } r_s < 1 \end{cases},$$

onde $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{1/3}$ é o raio de Wigner-Seitz, o qual é interpretado aqui como a distância média entre os elétrons do sistema auxiliar não-interagente [80].

Todavia, é mais prático obter $\varepsilon_c[\rho]$ em uma única sentença para qualquer valor de r_s . Nesse sentido, John P. Perdew e Yue Wang propuseram, em 1992, o funcional de

correlação como sendo

$$\varepsilon_c^{PW}[\rho] = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right), \quad (2.95)$$

onde $A = 0,031081$, $\alpha_1 = 0,21370$, $\beta_1 = 7,5957$, $\beta_2 = 3,5876$, $\beta_3 = 1,6382$ e $\beta_4 = 0,49294$ são parâmetros encontrados também com o método de Monte Carlo. Dessa forma, ao substituir as equações (2.94) e (2.95) na equação (2.93) e logo em seguida em (2.92), encontra-se a forma parametrizada do dito potencial de troca-correlação, o que possibilita determinar as soluções para as equações de Kohn-Sham. Tal aproximação é conhecida na literatura por LDA-PWC [79, 121, 122].

Para sistemas em que as camadas atômicas possuem elétrons com spins desemparelhados é comum o uso da Aproximação da Densidade de Spin Local (do inglês *Local-Spin-Density Approximation* – LSDA). Nesse caso, consideram-se separadamente as densidades eletrônicas $\rho^\alpha(\vec{r})$ e $\rho^\beta(\vec{r})$ para os elétrons com spin *up* e *down*, respectivamente. Assim, têm-se dois potenciais de troca-correlação:

$$\hat{v}_{xc}^\alpha = \frac{\delta \bar{E}_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha(\vec{r})}, \quad (2.96)$$

$$\hat{v}_{xc}^\beta = \frac{\delta \bar{E}_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta(\vec{r})}, \quad (2.97)$$

que podem ser parametrizados [103, 110].

Aproximação do Gradiente Generalizado

Um tipo de melhoria para o LDA e LSDA é a Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês *Generalized Gradient Approximation* - GGA). Aqui, considera-se que o funcional de troca-correlação varie também com o gradiente da densidade eletrônica de forma que

$$\bar{E}_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f_{xc}[\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^\alpha(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^\beta(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.98)$$

sendo $\rho^\alpha(\vec{r})$ e $\rho^\beta(\vec{r})$ as densidades eletrônicas para os elétrons com spin *up* e *down*, respectivamente. Como na LDA, $f_{xc}[\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^\alpha(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^\beta(\vec{r})]$ representa o funcional de troca-correlação por elétron [79, 110]. Além disso, também análogo ao LSDA, $\bar{E}_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ é geralmente tratado como a soma dos funcionais $\bar{E}_x^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ e $\bar{E}_c^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, ou seja,

$$\bar{E}_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \bar{E}_x^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] + \bar{E}_c^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]. \quad (2.99)$$

O termo de troca pode ser escrito como

$$\bar{E}_x^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \bar{E}_x^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] - \sum_\sigma \int f_x(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.100)$$

sendo o argumento s_σ uma espécie de representação da inomogeneidade do sistema eletrônico [78].

Uma das parametrizações mais conhecidas para essa aproximação foi a proposta por John P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof em 1996. Nesse caso, a função semilocal $f_x^{PBE}(s)$ é tida como não-empírica de tal maneira que

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad (2.101)$$

para

$$s = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})},$$

$$k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}$$

e os parâmetros $\kappa = 0,804$ e $\mu = 0,21951$.

Por sua vez, o funcional de correlação será

$$\bar{E}_c^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \left(\varepsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t_s) \right) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.102)$$

onde

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha(\vec{r}) - \rho^\beta(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$$

representa a polarização relativa dos spins;

$$t_s = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2\phi(\zeta)k_s\rho(\vec{r})}$$

é o gradiente adimensional da densidade eletrônica;

$$\phi(\zeta) = \frac{1}{2} \left((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right)$$

é conhecido como fator de escala dos spins;

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}$$

é o número de onda de Thomas-Fermi;

$$H^{PBE}(r_s, \zeta, t_s) = \gamma\phi^3(\zeta) \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At_s^2}{1 + At_s^2 + A^2 t_s^4} \right) \right]$$

é uma função de correção para o gradiente da densidade, sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left(- \frac{\varepsilon_c^{hom}[\rho]}{\gamma\phi^3(\zeta)} \right) - 1 \right\}^{-1},$$

que contém os parâmetros $\beta = 0,066725$ e $\gamma = 0,031091$, todos em unidades atômicas de Hartree. Na literatura, essa aproximação é conhecida por GGA-PBE [74, 122, 123].

Funcional Híbrido B3LYP

Os funcionais híbridos recebem esse nome pois consideram uma mistura das propostas feitas por diversos autores para possibilitar a descrição do funcional de troca-correlação na Teoria do Funcional da Densidade. Um dos mais conhecidos na literatura é o B3LYP, que foi sugerido por Stephens e colaboradores, no qual utiliza os funcionais de Becke juntamente com o de Lee-Young-Parr (daí a designação B3LYP), que é definido por

$$\begin{aligned} \overline{E}_{xc}^{B3LYP}[\rho] = & (1 - a_0 - a_x)\overline{E}_x^{LSDA}[\rho] + a_0\overline{E}_x^{HF}[\rho] + a_x\overline{E}_x^{B88}[\rho] \\ & + (1 - a_c)\overline{E}_c^{VWN}[\rho] + a_c\overline{E}_c^{LYP}[\rho], \end{aligned} \quad (2.103)$$

sendo $\overline{E}_x^{HF}[\rho]$ o funcional de troca de Hartree-Fock, $\overline{E}_x^{B88}[\rho]$ o funcional de troca de Becke, $\overline{E}_c^{VWN}[\rho]$ o funcional de correlação de Vosko-Wilk-Nusair e $\overline{E}_c^{LYP}[\rho]$ o funcional de correlação de Lee-Young-Parr. Além disso, têm-se os parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_c = 0,72$ e $a_x = 0,81$ para moléculas relativamente pequenas [80, 103, 110].

Apesar de possuir um custo computacional mais elevado que o LDA-PWC e o GGA-PBE, o B3LYP apresenta resultados usualmente satisfatórios e mais próximos dos experimentais. No entanto, em diversos trabalhos é comum a utilização de todos os três para fins de comparação entre tais aproximações para o funcional de troca-correlação [122].

2.3.6 | Conjunto de Bases

A DFT considera, ainda, aproximações para utilizar um conjunto de bases finito no qual as funções de onda dos orbitais moleculares possam ser expandidas. Assim, quanto maior for o conjunto, melhor a precisão dos cálculos realizados. Todavia, o custo computacional será mais elevado nesse caso, de modo que é preferível escolhê-los de um tamanho razoável [79]. Existem duas formas de bases de funções (ou Orbitais Atômicos) que são comumente tratadas na literatura: os Orbitais do Tipo Slater (OTS) e os Orbitais do Tipo Gaussiano (OTG) [124].

Os Orbitais do Tipo Slater são tratados quando necessita-se de uma grande acurácia para os cálculos. Sua forma em coordenadas esféricas é

$$\mathcal{S}_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = c_0 Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r}, \quad (2.104)$$

onde n, l, m são os números quânticos, ξ é um parâmetro, c_0 é a constante de normalização e $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos. Os OTS puros não possuem nós (ao contrário dos orbitais dos átomos hidrogenóides), mas eles podem ser obtidos através de combinações lineares [74, 79, 110].

Já os Orbitais do Tipo Gaussiano são, também em coordenadas esféricas, dados por

$$\mathcal{G}_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = c_0 Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{(2(n-1)-l)} e^{-\xi r^2}, \quad (2.105)$$

diferindo dos OTS na dependência quadrática do fator exponencial e no expoente do fator r . Isso faz com que os OTG decaiam mais rapidamente à medida que r aumenta, podendo, muitas vezes, não representar tão bem o orbital e, assim, diminuir a acurácia do cálculo, mas reduzindo o seu custo computacional [79, 110].

Em moléculas, os orbitais podem sofrer deformações, que produzem, então, uma polarização de cargas. Para resolver isso, utiliza-se bases de funções numéricas, que consistem em uma espécie de malha esférica virtual centralizada nos respectivos átomos [110]. Um exemplo de função numérica que equilibra o custo computacional com a precisão é a *Double Numerical plus Polarization* (DNP), que acrescenta uma polarização nos orbitais dos átomos, confinando-os geralmente em um raio de corte apropriado [74].

2.4 | Detalhes Computacionais

Uma vez estabelecido o ferramental teórico necessário para os estudos de sistemas moleculares, o próximo passo é determinar quais métodos computacionais serão empregados para realizar os procedimentos de Dinâmica Molecular e da Teoria do Funcional da Densidade [73]. Os arquivos contendo as informações das estruturas moleculares, que correspondem às condições iniciais do problema, podem ser modelados ou, então, encontrados nos diversos bancos de dados disponíveis. Além disso, existem vários *softwares* destinados justamente para esse tipo de cálculo, cada qual, obviamente, com suas peculiaridades [72, 110].

Neste trabalho, particularmente, foram utilizados o banco de dados *ChemSpider* e os *softwares* *Materials Studio* e VEDA, por conta do grande sucesso e aceitabilidade no meio acadêmico que eles apresentam. Ademais, os parâmetros e considerações foram escolhidos, aqui, de modo a obter resultados satisfatórios, sem, no entanto, necessitar de um alto custo computacional.

2.4.1 | *ChemSpider*

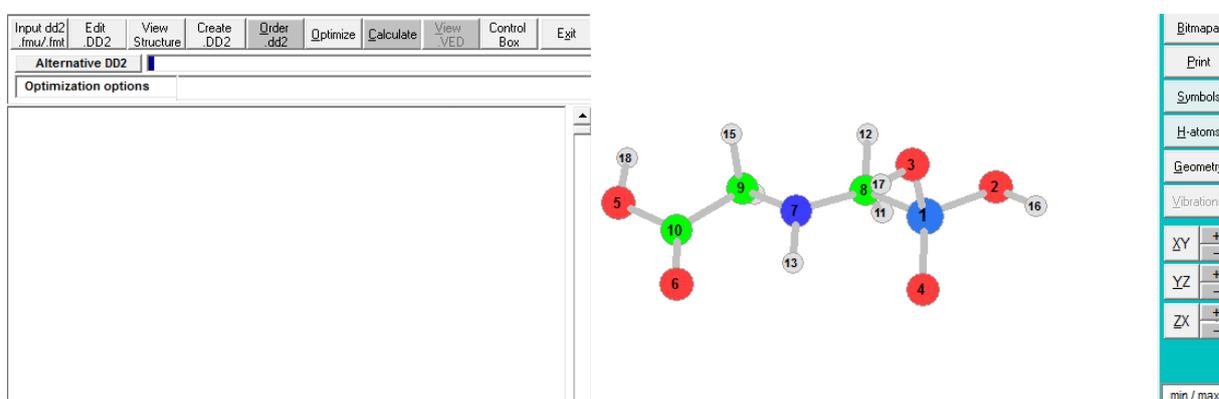
Sob propriedade geral da *Royal Society of Chemistry*, o *ChemSpider* é um banco de dados de livre acesso que armazena informações sobre milhões de moléculas. A página referente a cada tipo de estrutura contém diversos itens, como sua fórmula molecular, massa monoisotópica, ponto de fusão e classe química, além de disponibilizar visualizações de suas representações em duas e três dimensões [125]. No banco de dados *ChemSpider*, o glifosato é identificado pelo ID 3376, enquanto que o fulereno C₆₀, pelo ID 110185. Em sua página oficial na internet, www.chemspider.com, é possível, então, encontrar os

arquivos em formato .mol, que trazem consigo o necessário para realizar os cálculos de DM e DFT [126, 127].

2.4.2 | VEDA

O VEDA (do inglês *Vibrational Energy Distribution Analysis*) é um *software* de livre acesso desenvolvido para apresentar os espectros de absorção infravermelha e atividade Raman através de uma otimização de geometria em termos das coordenadas internas do sistema. Sua principal função é, dessa maneira, determinar os modos normais de vibração das moléculas, associando-os a uma distribuição energética [128]. Uma perspectiva de sua interface gráfica é mostrada na figura 2.14.

Figura 2.14: Interface do *software* VEDA.



Fonte própria.

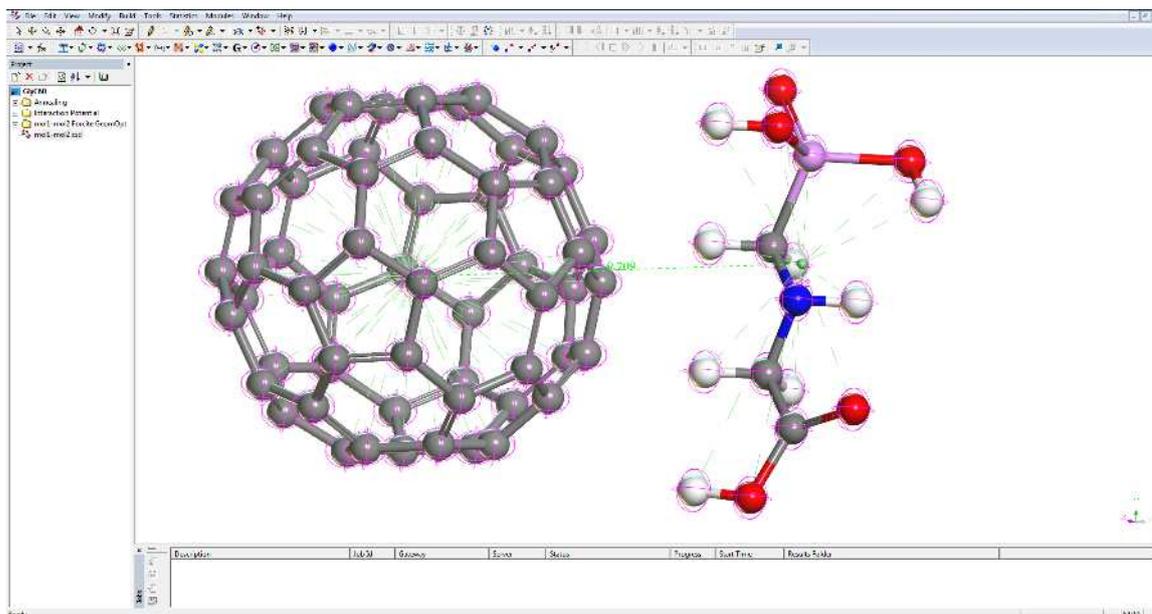
2.4.3 | *Materials Studio*

O *Materials Studio* é um *software* desenvolvido pela *Accelrys*[®] e voltado para simulações computacionais de moléculas, estruturas periódicas, polímeros etc. Sua disseminação no meio científico deve-se principalmente à interface gráfica amigável (ver figura 2.15) e à ampla gama de ferramentas para cálculos de propriedades de materiais que seus itens apresentam [80, 129]. A seguir serão descritos os módulos e as configurações que foram utilizadas neste trabalho.

O módulo *Forcite* é o responsável pelos cálculos de Dinâmica Molecular no *Materials Studio*. Neste trabalho, foi utilizado o já descrito Campo de Força Universal (UFF), com suas devidas considerações e acurácia ultrafina. Para as interações não-ligadas (do tipo van der Waals e eletrostáticas), considerou-se um raio de corte médio de 18,5 Å, baseado nos átomos.

Finalmente, os cálculos da Teoria do Funcional da Densidade são organizados nos módulos DMol³ e Gaussian, os quais permitem a determinação de várias propriedades dos materiais através de simulações computacionais baseadas no algoritmo autoconsistente de Kohn-Sham. Para os resultados desta pesquisa, utilizou-se a base de função numérica

Figura 2.15: Interface gráfica do *Materials Studio* apresentando a simulação das interações entre o fulereno C_{60} e o glifosato.



Fonte própria.

DNP, com um raio de corte orbital global (parametrizado de acordo com o sistema). Além disso, o funcional de troca-correlação foi tratado com as aproximações LDA-PWC e GGA-PBE, ambos com acurácia fina. O funcional híbrido B3LYP foi utilizado, aqui, apenas para detalhar os modos normais de vibração e as propriedades termodinâmicas da molécula, devido ao seu custo computacional relativamente alto. Por fim, não se mostrou necessário considerar pseudopotenciais para substituir os elétrons de caroço.

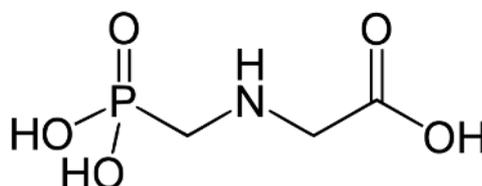
3 | Caracterização da Molécula de Glifosato

Neste capítulo serão apresentados os primeiros resultados e as discussões oriundas da realização deste trabalho. Inicialmente, será estabelecida a caracterização estrutural do glifosato em sua conformação molecular de menor energia, através de simulações computacionais do tipo clássico, com o UFF, e quântico, com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE. Em seguida, suas propriedades optoeletrônicas e termodinâmicas serão analisadas considerando o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. Para realizar uma análise vibracional mais detalhada, o funcional B3LYP foi também implementado nos cálculos vibracionais e termodinâmicos.

3.1 | Glifosato

A N-(fosfonometil)glicina, também chamada de “glifosato”, possui a fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, o que a classifica como um composto organofosforado, cuja estrutura de Lewis é mostrada na figura 3.1. A sua massa molecular é estimada em 169,073 g/mol e, em temperatura ambiente, apresenta-se na forma de sólido cristalino de cor branca e com solubilidade de aproximadamente 12 g/L em água; entretanto, é praticamente insolúvel em solventes orgânicos, como a acetona e o etanol [130]. Quimicamente, este herbicida possui três grupos funcionais: um fosfonato, um amino e um carboxilato [131].

Figura 3.1: Estrutura de Lewis da molécula de glifosato.

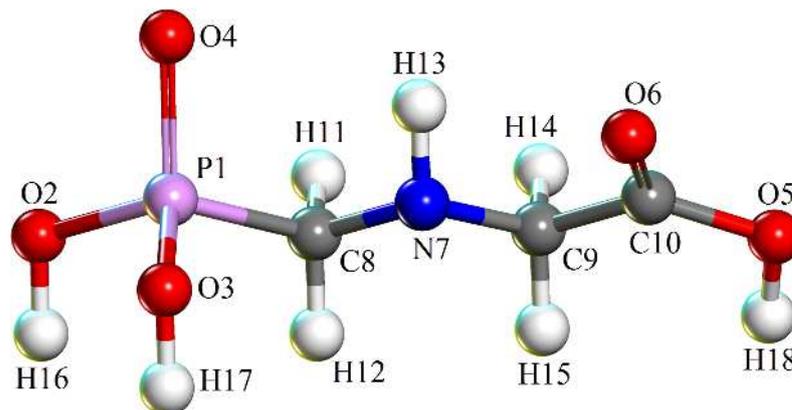


Adaptado de Cox, 1998 [51].

O glifosato é conhecido como um herbicida do tipo não-seletivo de pós-plantio amplamente utilizado na agricultura mundial. A aplicação do mesmo é geralmente feita através da pulverização, sendo absorvido principalmente pelas folhas, a partir das quais consegue se espalhar por toda a planta. O seu mecanismo de ação consiste em realizar a inibição da enzima EPSPs, o que provoca uma lenta morte de todas as partes do vegetal [38, 51].

Além disso, uma vez utilizado em regiões que estão próximas a recursos hídricos superficiais, este herbicida acaba por tornar-se um poluente em potencial de águas potáveis. E, apesar de ser considerado de baixa toxicidade, sua exposição constante e em elevadas doses pode provocar em seres humanos diversos problemas, como dermatite, hipertermia, conjuntivite, arritmia cardíaca, bem como possíveis relações com casos de câncer [51, 130, 131].

Figura 3.2: Numerações e cores escolhidas para os átomos da molécula de glifosato.



Fonte própria.

Para que ocorra uma distinção entre os átomos que compõem esta molécula, escolheu-se arbitrariamente a convenção numérica e de cores que é mostrada na figura 3.2. Nela, as esferas em cinza representam os átomos de carbono, enquanto que as brancas e vermelhas, os átomos de hidrogênio e de oxigênio, respectivamente. Por fim, o átomo de nitrogênio é ilustrado pela esfera azul e o de fósforo, pela cor-de-rosa.

3.2 | Otimização de Geometria

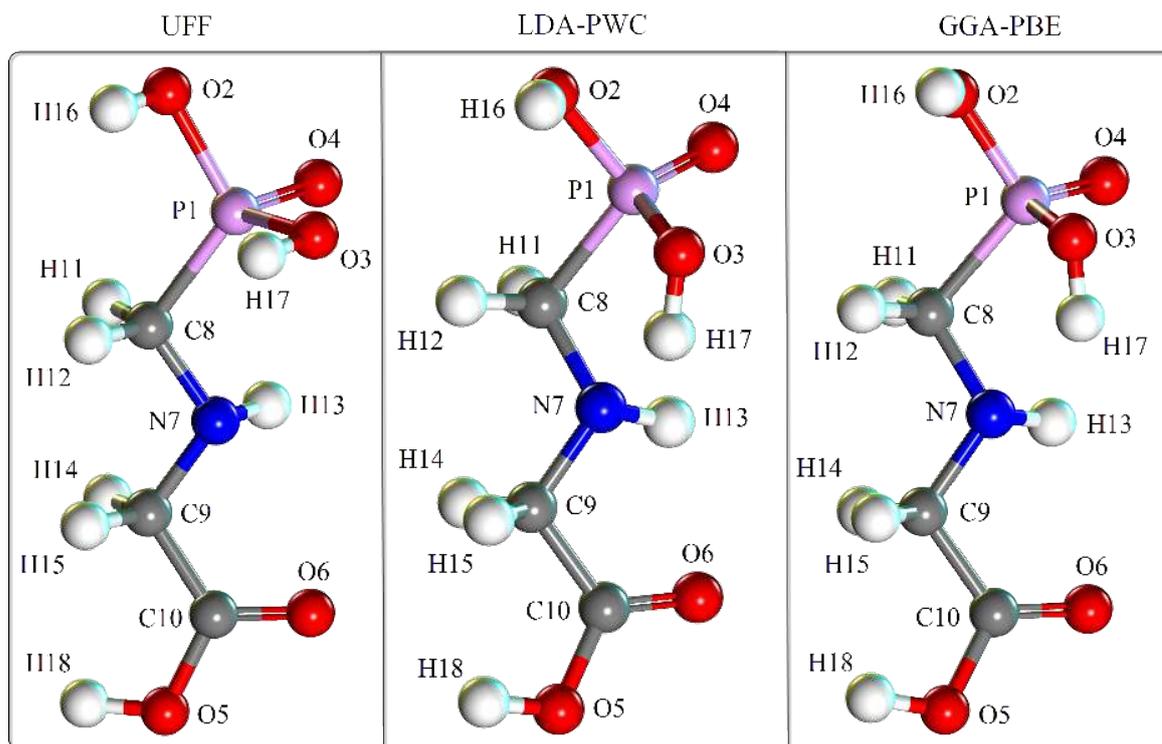
Basicamente, o processo de otimização de geometria está associado à procura das coordenadas atômicas que minimizam a energia potencial total do sistema molecular. As posições são, desse modo, modificadas até que o cálculo da energia convirja para um valor mínimo, de forma que a molécula encontre-se, finalmente, em seu dito estado fundamental [103, 110].

Para encontrar o estado de menor energia do glifosato fez-se, inicialmente, uma otimização geométrica mais grosseira no módulo *Forcite*, considerando o método clássico do Campo de Força Universal (UFF). A partir disso, pôde-se, então, utilizar o cálculo de convergência através da DFT, com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE, de forma separada, no DMol³. Por conseguinte, a representação estrutural de cada otimização é mostrada na figura 3.3.

Com o UFF, a energia total do sistema convergiu para aproximadamente 2,844 eV em um total de 140 passos de iteração, enquanto que para o LDA-PWC e o GGA-

PBE os resultados foram cerca de $-24.117,622$ eV e $-24.244,522$ eV após 21 e 17 passos, respectivamente. Apesar de o valor energético encontrado com o método clássico divergir tanto com respeito aos métodos quânticos (pois a DM não considera oscilações de altas frequências), realizar primeiramente o cálculo com o Campo de Força Universal reduziu consideravelmente o custo computacional.

Figura 3.3: Otimização de geometria do glifosato utilizando o UFF e os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE.



Fonte própria.

A partir disso, serão discutidas a seguir as propriedades estruturais do glifosato, que foram calculadas através desse processo de otimização geométrica e que são descritas pelos comprimentos de ligação, os ângulos de ligação e os ângulos de torção. Ademais, para fins comparativos, cada tabela contém os dados obtidos com todas as três aproximações empregadas.

3.2.1 | Comprimentos de Ligação

A minimização da energia implica necessariamente que a distância entre os núcleos de dois átomos que formam uma ligação covalente é a que possibilita a maior estabilidade entre os mesmos. Consequentemente, essa quantidade recebe o nome de “comprimento de ligação” e é imprescindível para a compreensão estrutural de uma molécula [74, 132]. A tabela 3.1 mostra os comprimentos de ligação, em ângströms (Å), de todos os parâmetros que foram calculados para a molécula de glifosato através das simulações computacionais utilizadas.

Tabela 3.1: Comprimentos de ligação (em Å) entre os pares de átomos que compõem a molécula de glifosato, os quais foram calculados utilizando a aproximação clássica, UFF, e as quânticas, LDA-PWC e GGA-PBE.

Parâmetro	UFF (Å)	LDA-PWC (Å)	GGA-PBE (Å)
P1-O2	1,736	1,601	1,620
P1-O3	1,736	1,596	1,627
P1-O4	1,552	1,466	1,478
P1-C8	1,862	1,825	1,837
O2-H16	0,990	0,976	0,974
O3-H17	0,990	1,016	0,986
O5-C10	1,397	1,339	1,365
O5-H18	1,013	0,978	0,976
O6-C10	1,222	1,204	1,210
N7-C8	1,465	1,454	1,469
N7-C9	1,469	1,437	1,456
N7-H13	1,048	1,034	1,026
C8-H11	1,113	1,106	1,106
C8-H12	1,111	1,103	1,100
C9-C10	1,509	1,504	1,524
C9-H14	1,113	1,113	1,111
C9-H15	1,112	1,107	1,103

Fonte própria.

Assim, as variações percentuais médias das aproximações UFF e LDA-PWC com relação aos resultados do GGA-PBE na tabela 3.1 foram, em valores absolutos¹, cerca de 2,13% e 0,93%, nessa ordem. Vale ressaltar, ainda, que as maiores mudanças entre o método clássico e os quânticos ocorreram entre as ligações do tipo fósforo-oxigênio (P1-O2, P1-O3 e P1-O4), resultando em uma discrepância média entre o GGA-PBE e o UFF de quase 6,25%. Por outro lado, as ligações nitrogênio-carbono (N7-C8 e N7-C9) e carbono-hidrogênio (C8-H11, C8-H12, C9-H14 e C9-H15) apresentaram as menores variações entre essas duas técnicas, sendo discrepância média de 0,59% e 0,64%, na devida ordem.

3.2.2 | Ângulos de Ligação

Para a conformação molecular de menor energia do glifosato, os ângulos que são formados entre os pares de ligações que estão adjacentes entre si no sistema correspondem ao segundo tipo de propriedades estruturais que foram calculadas neste trabalho. Dessa

¹Isto é, a variação percentual entre cada parâmetro foi calculada por $100 \frac{|D-d|}{D} \%$, onde D é o valor medido pelo GGA-PBE e d , o valor do UFF ou do LDA-PWC. Em seguida, foi tomada a média das variações entre os respectivos métodos. A comparação foi feita com base no funcional GGA-PBE, pois, dentre as utilizadas neste trabalho, esta é a aproximação matematicamente mais refinada e, usualmente, condizente com vários resultados experimentais encontrados na literatura.

maneira, a tabela 3.2 contém tais dados, que foram obtidos através da utilização dos métodos aproximativos que já foram anteriormente descritos.

Tabela 3.2: Ângulos (em graus, °) entre os pares de ligações da molécula de glifosato calculados com a aproximação clássica, UFF, e as quânticas, LDA-PWC e GGA-PBE.

Parâmetro	UFF (°)	LDA-PWC (°)	GGA-PBE (°)
P1-O2-H16	104,576	111,229	111,280
P1-O3-H17	104,571	102,694	106,349
P1-C8-H11	108,863	110,655	109,788
P1-C8-H12	107,796	108,590	108,874
O2-P1-O4	103,942	113,421	113,997
O3-P1-O4	104,005	120,239	119,044
O2-P1-O3	107,409	102,597	100,951
O4-P1-C8	110,159	113,247	112,699
O3-P1-C8	115,144	97,663	100,773
O2-P1-C8	115,049	107,910	107,832
O5-C10-O6	119,007	121,335	120,700
O5-C10-C9	120,415	116,355	115,679
O6-C10-C9	120,577	122,280	123,585
N7-C8-P1	109,686	105,971	106,344
N7-C9-C10	111,259	109,063	110,096
C9-N7-H13	107,729	107,127	108,323
C9-N7-C8	110,227	115,124	113,837
C10-O5-H18	112,623	110,520	109,957
C10-C9-H14	108,718	106,647	106,764
C10-C9-H15	107,762	110,757	110,340
H11-C8-N7	110,765	114,162	114,592
H11-C8-H12	109,336	108,422	108,222
H12-C8-N7	110,330	108,900	108,898
H13-N7-C8	107,517	112,516	110,976
H14-C9-N7	110,163	112,409	113,191
H15-C9-N7	110,091	111,016	109,604
H15-C9-H14	108,775	106,861	106,761

Fonte própria.

Na tabela 3.2, as variações percentuais médias com relação ao GGA-PBE foram aproximadamente 3,59% para o UFF e 0,82% para o LDA-PWC. Entre o GGA-PBE e o UFF, as seis maiores mudanças (O3-P1-C8, O3-P1-O4, O2-P1-O4, O2-P1-C8, O2-P1-O3 e P1-O2-H16) tiveram uma discrepância média de quase 9,14%, onde todas elas apresentam ligações do tipo fósforo-oxigênio. Em contrapartida, para estes dois métodos, as menores variações ocorreram para parâmetros que estão relacionados à ligações próximas à região do grupo funcional do amino (H15-C9-N7, C9-N7-H13, P1-C8-H11 e P1-C8-H12), com uma discrepância média de aproximadamente 0,71%.

3.2.3 | Ângulos de Torção

Finalmente, todos os ângulos diedros de torção que duas ligações formam em torno de uma dita ligação central na estrutura molecular do glifosato também foram calculados para seu estado de menor energia, que foi obtido pelo método do Campo de Força Universal e pela Teoria do Funcional da Densidade. Assim, a tabela 3.3 apresenta esses resultados encontrados com as aproximações UFF, LDA-PWC e GGA-PBE. Por ser esta uma quantidade associada a grupos de quatro átomos, o número de resultados é consideravelmente menor em comparação aos comprimentos e ângulos de ligação previamente calculados.

Tabela 3.3: Ângulos de torção (em graus, °) que duas ligações fazem em torno de uma ligação central na molécula de glifosato, os quais foram calculados com a aproximação clássica, UFF, e as quânticas, LDA-PWC e GGA-PBE.

Parâmetro	UFF (°)	LDA-PWC (°)	GGA-PBE (°)
O3-P1-O2-H16	-70,320	-11,131	-15,881
O2-P1-O3-H17	72,054	134,116	149,177
O2-P1-C8-N7	179,531	-142,459	-156,477
H18-O5-C10-O6	179,859	178,112	178,454
C9-N7-C8-P1	177,184	161,974	170,721
C8-N7-C9-C10	-175,060	152,438	163,481
N7-C9-C10-O5	-179,017	166,158	165,010

Fonte própria.

Na tabela 3.3, a maioria dos valores obtidos para os ângulos de torção no glifosato apresentaram uma discordância extremamente evidente entre o método clássico e os quânticos. As exceções ocorreram nos grupos H18-O5-C10-O6 e C9-N7-C8-P1, que apresentaram uma variação de praticamente 0,79% e 3,79% do UFF com relação ao GGA-PBE, respectivamente. Além disso, a variação percentual média do LDA-PWC com relação ao GGA-PBE foi cerca de 8,82%, o que, tratando-se de aproximações quânticas, é um valor considerável.

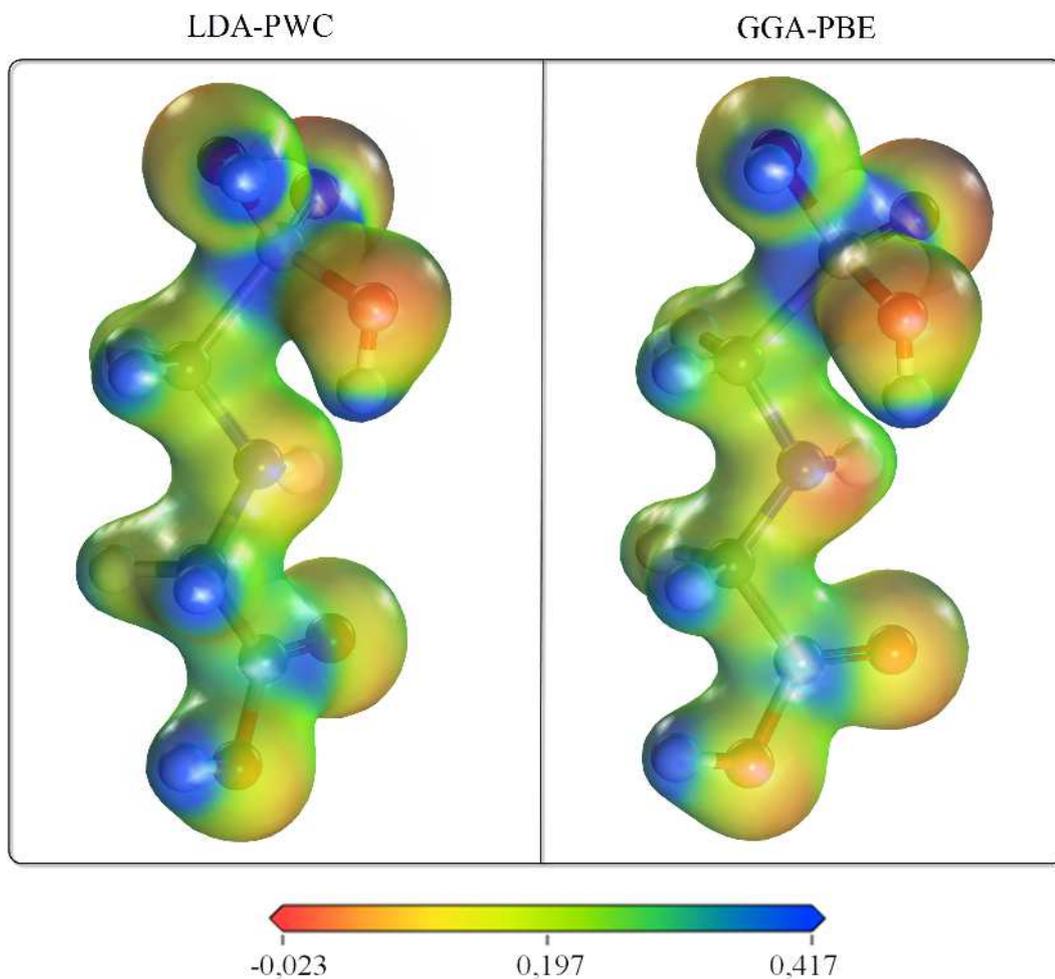
3.3 | Propriedades Eletrônicas

Por conseguinte, uma vez discutidas as características estruturais, conhecer as propriedades eletrônicas de uma determinada molécula permite, de certa forma, prever seu comportamento em diversas situações. Por exemplo, é viável e fisicamente interessante estimar a quantidade de energia mínima para excitar a molécula, o que possibilita caracterizá-la como condutor, isolante ou semicondutor. Além disso, ao encontrar as suas regiões de maior eletronegatividade, diversos tipos de simulações, como em meios biológicos, podem ser realizadas para compreender seus modos de ação em um sistema [69,78,82].

3.3.1 | Densidade de Carga

A densidade eletrônica é uma propriedade essencial para o estudo de sistemas moleculares, uma vez que fundamenta toda a teoria desenvolvida por Hohenberg, Kohn e Sham. Como, por definição, essa quantidade representa a probabilidade de um elétron ocupar um local com um certo volume, há a possibilidade de determinar quais são as regiões da molécula que possuem maior ou menor eletronegatividade [80,133]. A densidade de carga (em \AA^{-3}) na molécula de glifosato é representada na figura 3.4 e foi plotada em cima de uma superfície equipotencial utilizando os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE.

Figura 3.4: Densidade de carga na molécula de glifosato plotada em uma superfície equipotencial. A escala de cores está em \AA^{-3} , onde as cores avermelhadas mostram uma predominância de cargas negativas e as azuladas, de cargas positivas.

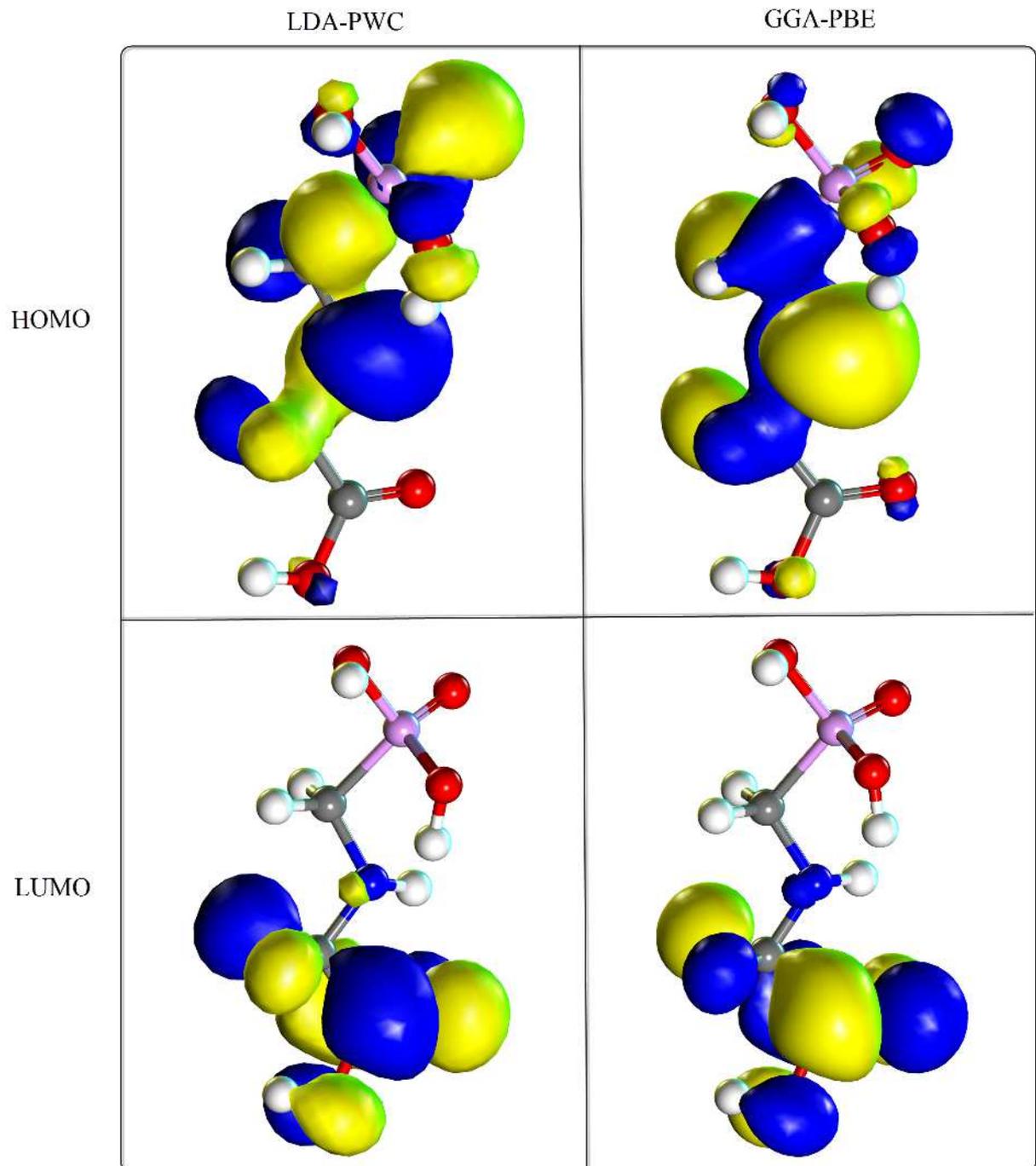


As regiões de coloração mais azulada na figura 3.4 contêm os maiores valores de densidade de cargas positivas no glifosato, enquanto as de cores avermelhadas representam uma maior presença de cargas negativas. É possível notar, então, que as áreas próximas aos núcleos dos átomos de oxigênio e de nitrogênio possuem maior eletronegatividade que as adjacentes aos núcleos de hidrogênio, como já era de fato esperado.

3.3.2 | Orbitais Moleculares de Fronteira

Os orbitais moleculares têm caráter híbrido devido à superposição das funções de onda correspondentes aos átomos que compõem o sistema. Para a Física do Estado Sólido, os orbitais de fronteira apresentam um lugar de destaque, pois podem determinar propriedades de interesse sobre o material [132, 133]. Tais orbitais foram determinados para o glifosato com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE e são mostrados na figura 3.5.

Figura 3.5: Orbitais moleculares de fronteira do glifosato, os quais foram determinados com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE.



Fonte própria.

O Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) e o Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO) compõem os orbitais moleculares de fronteira. A diferença de energia entre eles determina o chamado *gap* energético, que é a energia mínima para excitar eletronicamente a molécula [110,132].

Da figura 3.5, é notória a ocorrência, no glifosato, de uma predominância dos orbitais HOMO nos grupos funcionais do fosfonato e do amino para as duas aproximações do funcional de troca-correlação utilizadas. Todavia, em ambos os casos, os orbitais LUMO estão quase que totalmente dispostos sobre os átomos que compõem o grupo do carboxilato.

3.3.3 | Densidade de Estados

No estudo das propriedades moleculares, a Densidade de Estados $G(\epsilon)$ (do inglês *Density of States* - DOS) é extremamente útil, uma vez que determina a quantidade de estados eletrônicos \mathcal{N} presentes no sistema por unidade de energia, ϵ [110,134]. Considerando a quantidade de estados por unidade de volume, \mathcal{V} , como sendo

$$\eta(\epsilon) = \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mathcal{V}},$$

a DOS por unidade de volume pode ser expressa por

$$g(\epsilon) = \frac{G(\epsilon)}{\mathcal{V}} \equiv \frac{\partial \eta(\epsilon)}{\partial \epsilon}.$$

Além disso, de acordo com o grande *ansatz* de Kohn-Sham, os elétrons podem ser tratados como não-interagentes, o que remete a um gás de férmions. Assim, pela estatística de Fermi-Dirac, a ocupação f_i de um elétron em um dado estado é, então, descrita pela equação (2.64) [84,120].

É, ainda, interessante notar que a derivada de f_i com relação a ϵ_i é tal que

$$\frac{\partial f_i}{\partial \epsilon_i} = -\frac{\beta \exp(\beta(\epsilon_i - \mu))}{[\exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) + 1]^2}. \quad (3.1)$$

Como quando $T \rightarrow 0$ tem-se que $\beta \rightarrow \infty$, então, de (3.1),

$$\frac{\partial f_i}{\partial \epsilon_i} \rightarrow \begin{cases} -\infty & \text{para } \epsilon_i = \mu \\ 0 & \text{para } \epsilon_i \neq \mu \end{cases}.$$

Isto é, para $T \rightarrow 0$ essa derivada pode ser tratada, em módulo, como uma função delta de Dirac:

$$\left| \frac{\partial f_i}{\partial \epsilon_i} \right| = \delta(\mu - \epsilon_i).$$

Dessa forma, no zero absoluto, o potencial químico é igual a dita energia de Fermi, ou seja, $\epsilon_F = \mu$ [83, 135].

Na teoria de Kohn-Sham, a DOS é definida por

$$G(\epsilon) = 2 \sum_i \left| \frac{\partial f_i}{\partial \epsilon_i} \right|,$$

onde o fator 2 surge devido à correção dos spins [136]. Consequentemente,

$$G(\epsilon) = 2 \sum_i \delta(\epsilon_F - \epsilon_i)$$

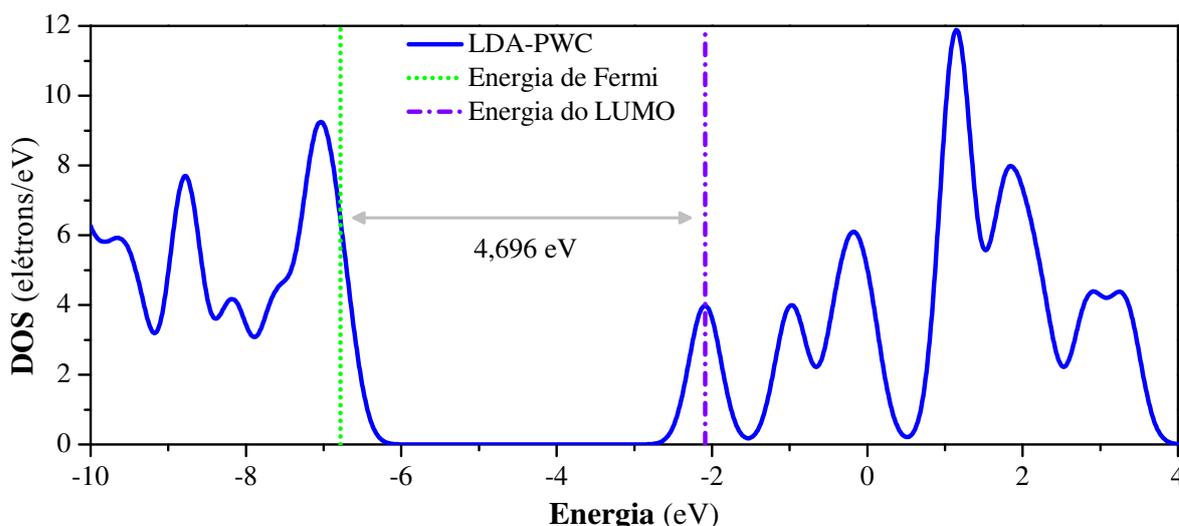
e, finalmente, no contínuo obtém-se a DOS por unidade de volume

$$g(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \int \delta(\epsilon_F - \epsilon_i(\vec{k})) d\vec{k}, \quad (3.2)$$

sendo \vec{k} o vetor de onda e $\epsilon_i(\vec{k})$ a função que descreve a dispersão energética molecular [110, 135].

A densidade de estados foi calculada com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE para a molécula de glifosato, considerando uma adição de doze bandas vazias (padrão do *Materials Studio*) além das ocupadas. Assim, as figuras 3.6 e 3.7 apresentam as DOS estimadas, bem como os valores encontrados para a energia de Fermi e dos orbitais HOMO e LUMO. A largura de *smearing* escolhida aqui foi de 0,2 eV, gerando 100 pontos para cada eV.

Figura 3.6: Densidade de Estados, para valores próximos à energia de Fermi, estimada para o glifosato com o funcional LDA-PWC.

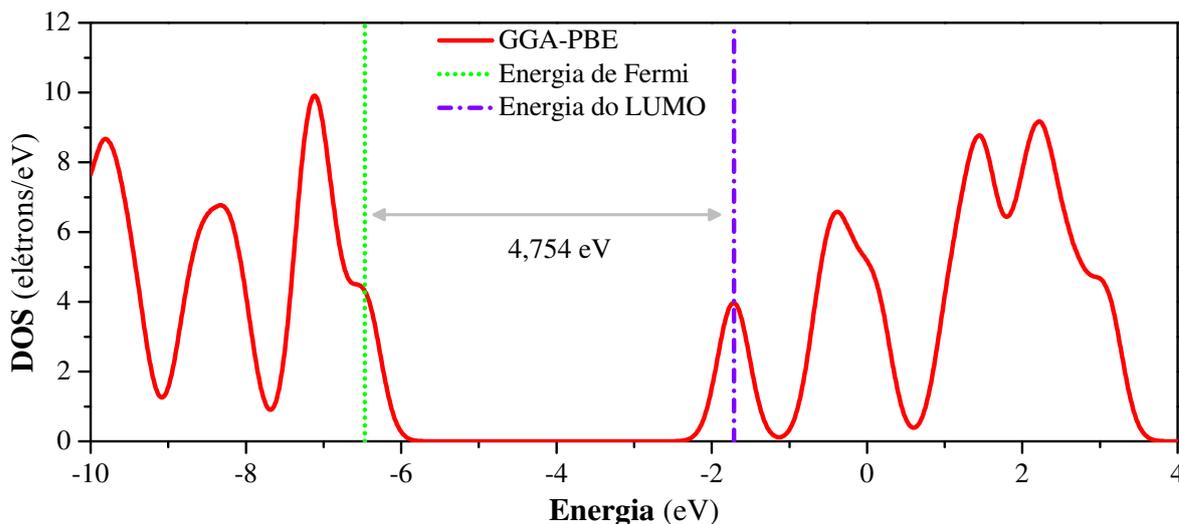


Fonte própria.

As considerações com funcional o LDA-PWC previram que o glifosato, no estado fundamental, possui uma energia de Fermi de aproximadamente $-6,783$ eV, o que coin-

cidiu com a energia do orbital HOMO. Por sua vez, para o orbital LUMO obteve-se cerca de $-2,087$ eV, caracterizando um *gap* de $4,696$ eV. A presença da linha da energia de Fermi próxima à banda de valência (região à esquerda do *gap*) na figura 3.6 indica que a molécula possui características semelhantes a um semiconductor do tipo p [80,137].

Figura 3.7: Estimativa da densidade de estados para o glifosato com o funcional LDA-PWC para valores próximos à energia de Fermi.



Fonte própria.

Por sua vez, na figura 3.7, o GGA-PBE previu para o glifosato uma energia de Fermi no estado fundamental mais uma vez igual a do orbital HOMO e estimada em $-6,469$ eV. A energia para o orbital LUMO foi de $-1,715$ eV, o que gera um *gap* de cerca de $4,754$ eV. Assim, de acordo com esse funcional, a molécula também se comportaria semelhantemente a um semiconductor do tipo p.

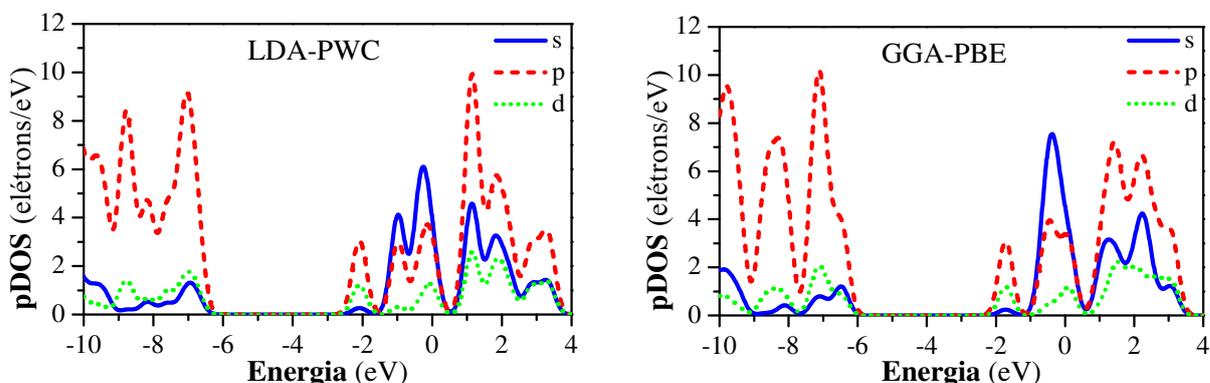
3.3.4 | Densidade Parcial de Estados

A densidade parcial de estados (pDOS) é tida como uma grandeza do tipo semi-quantitativa utilizada para estimar quais orbitais atômicos contribuem mais para os picos dos gráficos da DOS. Em alguns casos, isso também permite determinar, aproximadamente, a contribuição de certos grupos de átomos do sistema para a densidade de estados total. Tais cálculos são feitos, usualmente, a partir de uma análise populacional de cargas [110,138].

Para o glifosato, essa quantidade foi calculada para os orbitais atômicos s, p, d, uma vez que, nesse caso, notou-se que o orbital do tipo f não colabora para a DOS. No entanto, como os orbitais moleculares são híbridos, vale ressaltar que pDOS fornece apenas uma noção acerca da contribuição de cada um dos orbitais atômicos para a densidade de estados total do sistema. Para plotar os gráficos da figura 3.8 considerou-se, mais uma

vez, uma largura de *smearing* de 0,2 eV, tomando um número de 100 pontos para cada um eV.

Figura 3.8: Densidade parcial de estados do glifosato calculada através dos funcionais LDA-PWC e GGA-PBE, para valores próximos à energia de Fermi.



Fonte própria.

Os dois tipos de funcionais preveem uma maior contribuição dos orbitais p para a densidade de estados total, exceto no pico logo após ao que é correspondente ao LUMO, onde os orbitais do tipo s possui maior influência (ver figura 3.8). Além disso, dentre os três, os orbitais d são os que apresentam uma colaboração mais sutil para a totalidade da densidade de estados.

3.4 | Propriedades Vibracionais e Ópticas

Compreender como as ondas eletromagnéticas interagem com a matéria é uma das formas mais eficazes de determinar as propriedades estruturais dos diversos tipos de compostos químicos. Tal análise consiste essencialmente na interpretação das curvas espectrais de absorção e/ou emissão de radiação que podem ser obtidas com as técnicas das espectroscopias de infravermelho, Raman e, também, óptica [80]. Cada um desses métodos permite, à sua maneira, estimar as regiões onde as vibrações moleculares estão presentes, considerando, em primeira aproximação, que as ligações químicas podem ser aproximadas por um oscilador harmônico, de acordo com a lei de Hooke [79].

Para o tratamento das oscilações harmônicas em torno de um ponto de equilíbrio, r_0 , tem-se o potencial

$$V(r) = \frac{1}{2}K(r - r_0)^2,$$

sendo K a constante de oscilação. Da Mecânica Quântica, a solução da equação de Schrödinger para tal potencial fornece as autoenergias

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \quad (3.3)$$

para h a constante de Plank, ν a frequência de vibração e $n = 0, 1, 2, \dots$ o número quântico que representa o estado vibracional. No entanto, no caso anarmônico é extremamente comum utilizar o potencial de Morse [77, 86].

Uma molécula é excitada quando absorve radiações eletromagnéticas de comprimentos de onda específicos, atingindo um estado quântico de maior energia que o anterior [94]. Nessa perspectiva, nas aproximações harmônicas para uma ligação entre dois átomos, com as respectivas massas m_1 e m_2 , a frequência angular é dada por

$$\omega \equiv 2\pi\nu = \sqrt{\frac{K}{\mu_{red}}},$$

sendo a quantidade

$$\mu_{red} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

a massa reduzida de ambos [79].

Assim, sabendo que $c = \lambda\nu$, para c a velocidade da luz no vácuo e λ seu comprimento de onda, obtém-se que

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu_{red}}}.$$

No entanto, em espectroscopia define-se a grandeza $\bar{\nu} \equiv 1/\lambda$, que é conhecida como o “número de onda da radiação”². Então, finalmente encontra-se a equação

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu_{red}}}, \quad (3.4)$$

que relaciona a constante de oscilação e a massa reduzida com o número de onda [74, 139].

Um modo normal de vibração (MNV) de uma molécula é entendido na espectroscopia como um movimento independente por parte de um grupo de átomos sem, no entanto, causar rotação ou translação no sistema molecular como um todo e ocorre de tal forma que a excitação de cada um está associada a uma frequência de ressonância característica. É possível estimar o número total N_{MNV} de modos que uma molécula tridimensional apresenta através da relação

$$N_{MNV} = 3N_a - 6, \quad (3.5)$$

onde N_a é o seu número de átomos [74, 79].

Os principais tipos de MNV são os de estiramento (usualmente chamado de *stretch* e simbolizado pela letra grega λ), de variação dos ângulos de ligação (*bend*, β), de variação dos ângulos de torção (*torsion*, τ) e, por fim, de ângulos de tensão fora-de-plano (*out-of-*

²Essa forma de definição para o número de onda em espectroscopia difere levemente da definição ondulatória, devido à ausência do fator 2π .

plane, θ). Assim, cada tipo de ligação química possui uma frequência de oscilação típica, de forma que ligações distintas em dois diferentes compostos certamente não apresentarão os mesmos padrões de absorção e/ou de emissão [73, 80].

3.4.1 | Absorção Infravermelha e Atividade Raman

Mais especificamente, as ligações que contêm um momento de dipolo elétrico variável são capazes de absorver radiações na faixa do infravermelho (do inglês *infrared* - IR), através de uma ressonância direta [140]. Considerando, então, uma molécula, com energia do estado fundamental dada por E_0 , que absorve um fóton de frequência ν_f no infravermelho e passa para o primeiro estado excitado, com energia E_1 , a variação energética será

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu_f, \quad (3.6)$$

estando de acordo com o efeito fotoelétrico [139].

Se uma ligação heteronuclear é capaz de absorver fótons nessas frequências, o momento de dipolo elétrico $\vec{\mu}$ variará quando ocorrer um estiramento (variação no comprimento de ligação) ou um dobramento (variação no ângulo entre as ligações), isto é, ter-se-á

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \vec{q}} \right) \neq 0,$$

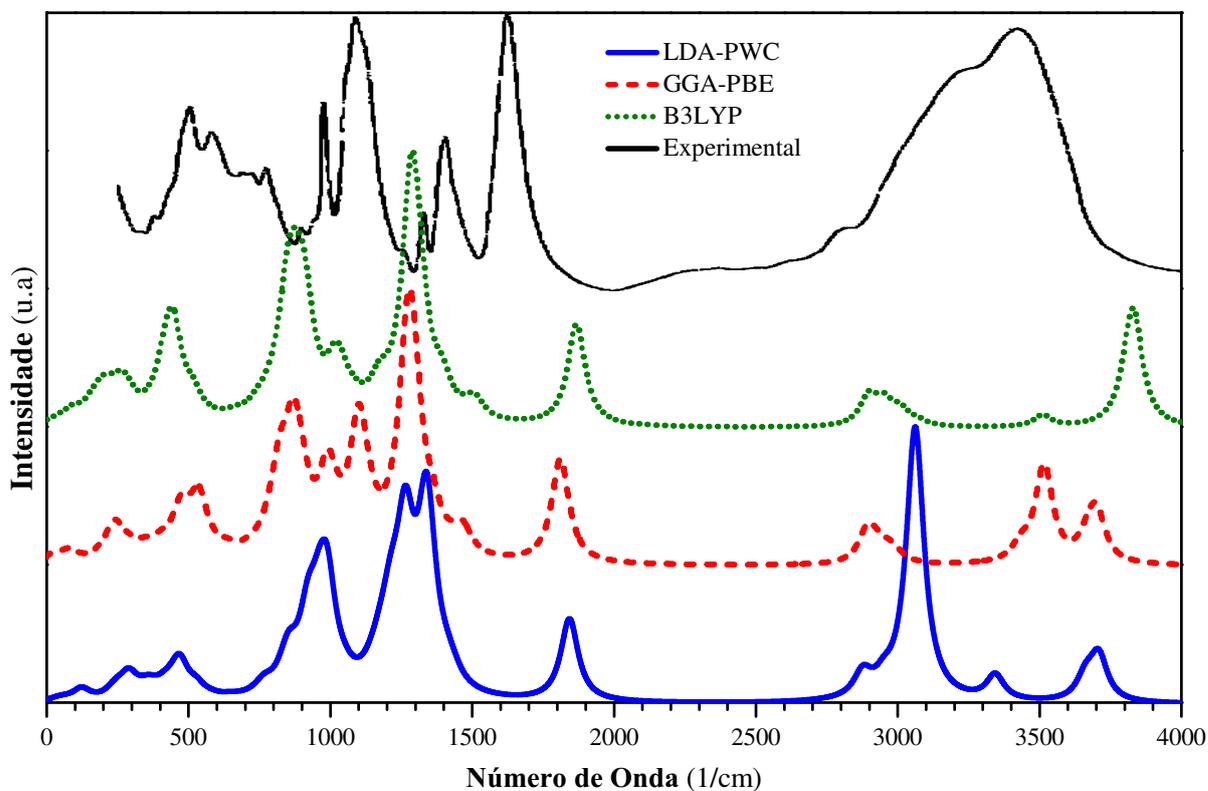
onde \vec{q} representa uma coordenada de vibração. Contudo, moléculas homonucleares não possuem um momento de dipolo e, dessa forma, não apresentarão um espectro no infravermelho. Assim, a intensidade I_{IR} da absorção da ligação é diretamente proporcional à derivada ao quadrado de $\vec{\mu}$, ou seja,

$$I_{IR} \propto \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \vec{q}} \right)^2,$$

exceto por alguma constante [74, 79].

As informações sobre o espectro de absorção infravermelha de uma molécula permitem estimar os seus modos normais de vibração. Para o glifosato isso foi calculado através da DFT com os funcionais de troca-correlação LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP, sendo apresentadas na figura 3.9, onde a intensidade é, por conveniência, dada em unidades arbitrárias (u.a.) e o número de onda em 1/cm. Além disso, para plotar o gráfico, as curvas foram suavizadas com uma função lorentziana, cuja largura à meia altura escolhida foi de 75,0/cm. Para comparações com a simulação, utilizou-se um gráfico de resultados experimentais obtidos por Undabeytia et. al. para 0,5 mM de glifosato em um estado de protonação após uma liofilização a um pH de 4,0 na presença de 0,5 mM de cobre com pH 7,0 [141].

Figura 3.9: Espectro de absorção infravermelha (em u.a.) do glifosato calculado com as aproximações LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP, bem como a curva experimental encontrada por Undabeytia et. al. para os respectivos números de onda (em 1/cm).



Fonte própria.

Na figura 3.9 são notórias algumas divergências locais quanto às estimativas das intensidades de absorção dadas pelos funcionais utilizados para os cálculos computacionais. Todavia, todos eles preveem no glifosato um total de 48 modos normais de vibração; como tal molécula possui 18 átomos, esse valor coincide com o que foi determinado previamente pela equação (3.5). É possível, ainda, observar que, de modo geral, as simulações no vácuo feitas através da DFT geraram resultados plausíveis quando comparados com os dados experimentais de Undabeytia et. al.

Uma outra maneira de obter esses dados é através da espectroscopia Raman, que consiste em incidir uma luz intensa e monocromática de frequência ν no composto a ser estudado, de modo que pode haver um espalhamento dos fótons em um ângulo de 90° . Uma parte dessa radiação não tem sua frequência ν modificada (espalhamento do tipo Rayleigh) enquanto que a outra sofre um espalhamento inelástico, modificando sua frequência em uma quantidade $\pm\nu'$, que é característica da molécula em questão. Isso consiste em mais uma forma de determinação dos modos de vibração e rotação entre as ligações [94, 110].

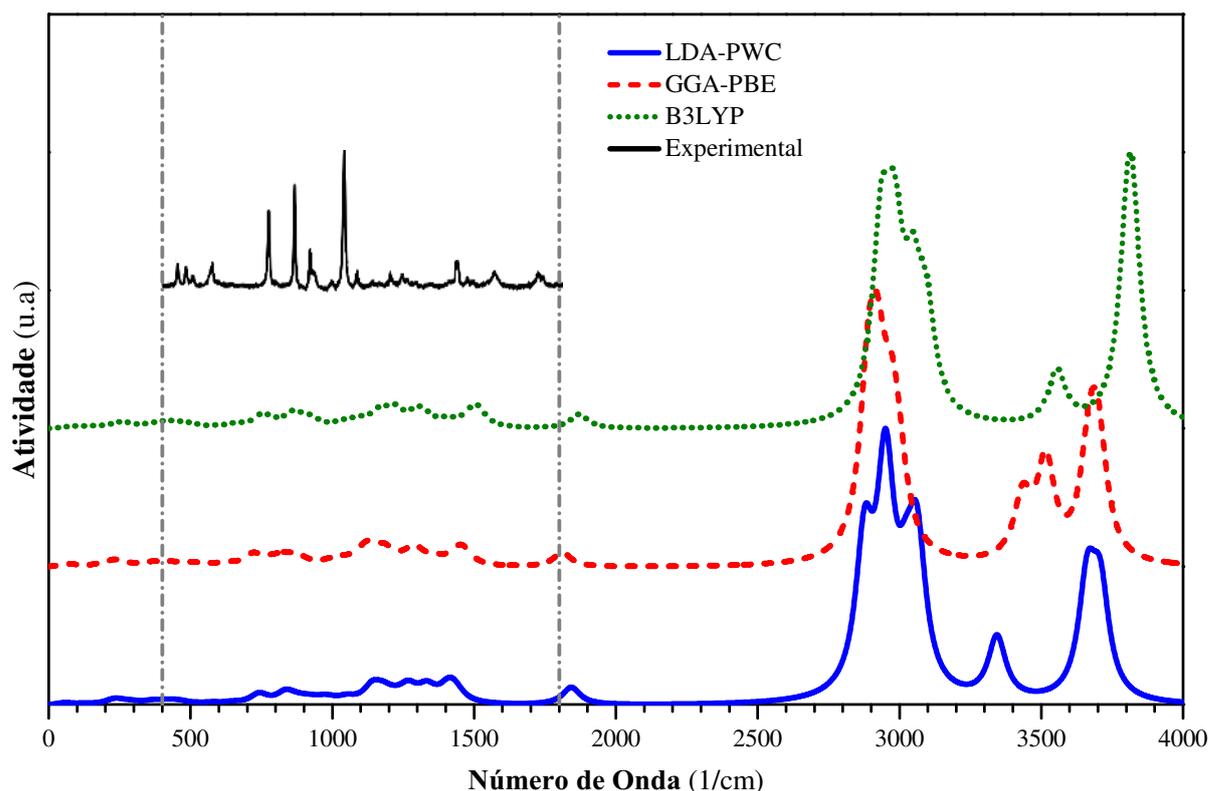
O que pode ocorrer, de fato, é que parte da energia do fóton de frequência ν incidente é convertida em energia vibracional ou rotacional das ligações da molécula,

enquanto que o restante da energia é transformada em um novo fóton com uma nova frequência $\nu - \nu'$, caracterizando o chamado espalhamento Stokes. Por outro lado, pode acontecer que o fóton incidente faça com que a energia vibracional ou rotacional molecular diminua, criando um novo fóton mais energético, com frequência $\nu + \nu'$, o que é chamado de espalhamento anti-Stokes [87, 140]. Assim, um momento de dipolo induzido pode ser criado na molécula, dependendo da polarizabilidade e da radiação que foi incidida. A intensidade I_R do espalhamento é, então, proporcional à derivada ao quadrado da polarizabilidade $\vec{\alpha}$ da molécula, isto é,

$$I_R \propto \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{q}} \right)^2, \quad (3.7)$$

como dito [74, 79].

Figura 3.10: Atividade Raman (em u.a.) da molécula de glifosato determinada com as aproximações LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP para os números de onda (em 1/cm) correspondentes. A curva experimental foi encontrada por Costa et. al. para uma radiação incidente com $\lambda = 632,8$ nm.



Fonte própria.

Da mesma forma do que foi feito para a absorção infravermelha, a atividade Raman (em unidades arbitrárias, u.a.) é mostrada na figura 3.10 e foi calculada para o glifosato através da DFT com os funcionais LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP. As curvas foram também suavizadas com uma função lorentziana e uma largura à meia altura de 75,0/cm. A temperatura de simulação foi de 300 K e o comprimento de onda da luz incidente de

488,00 nm. Tal método previu, mais uma vez, um valor total de 48 modos normais de vibração. Costa et. al. encontraram, em condições ambientes, o espectro Raman para o glifosato no estado sólido incidindo uma radiação com comprimento de onda λ de 632,8 nm [142]. A atividade encontrada experimentalmente por eles corresponde à faixa de 400 a 1800 cm^{-1} e apresenta picos aproximadamente semelhantes aos encontrados teoricamente neste presente trabalho.

Por conseguinte, uma análise mais detalhada foi realizada com o *software* VEDA através dos cálculos realizados com o funcional híbrido B3LYP. Assim, a tabela 3.4 mostra tais dados, seguidos de uma estimativa percentual da Distribuição da Energia Potencial (PED)³ de cada grupo de átomos para o modo, bem como o tipo de vibração e os seus parâmetros associados. A intensidade de absorção infravermelha está em km/mol , enquanto que a atividade Raman está em $\text{A}^4/\text{a.m.u.}$, onde A representa o ampère e a.m.u. é a unidade de massa atômica (do inglês *atomic mass unit*).

Tabela 3.4: Modos normais de vibração do glifosato estimados com o funcional B3LYP.

$\bar{\nu}$ 1/cm	IR km/mol	Raman $\text{A}^4/\text{a.m.u.}$	PED (%) e Modos de Vibração (B3LYP)
34,3	5,1	0,1	31 τ (C10-C9-N7-C8); 53 τ (O3-P1-C8-N7)
42,4	3,8	1,4	45 τ (O5-C10-C9-N7); 41 τ (C9-N7-C8-P1)
70,2	1,1	0,1	18 β (C9-N7-C8); 15 β (C10-C9-N7); 38 β (P1-C8-N7)
90,5	24,5	0,7	13 τ (O5-C10-C9-N7); 45 τ (C10-C9-N7-C8)
142,5	9,1	0,3	12 τ (O5-C10-C9-N7); 29 τ (C9-N7-C8-P1); 20 τ (O3-P1-C8-N7)
166,1	25,2	1,7	15 β (C10-C9-N7); 41 τ (H16-O2-P1-C8); 12 θ (O2-C8-O3-P1)
196,7	54,3	2,4	17 β (O4-P1-O2); 38 τ (H16-O2-P1-C8)
236,0	37,2	2,8	15 λ (P1-C8); 16 β (C9-N7-C8); 15 β (O2-P1-O3); 10 β (P1-C8-N7); 12 τ (H16-O2-P1-C8)
266,7	50,0	1,3	25 τ (H16-O2-P1-C8); 21 θ (O2-C8-O3-P1)
289,7	26,0	0,3	10 β (O2-P1-O3); 23 τ (H16-O2-P1-C8); 35 θ (O4-C8-O2-P1)
359,7	8,9	1,1	17 β (O5-C10-C9); 15 β (C9-N7-C8); 23 β (O2-P1-O3); 10 θ (O2-C8-O3-P1)
407,9	34,1	2,0	16 β (O5-C10-C9); 37 β (O2-P1-O3); 10 τ (H16-O2-P1-C8); 17 θ (O2-C8-O3-P1)
419,7	61,6	1,7	38 β (O4-P1-O2); 33 θ (O4-C8-O2-P1)
443,2	118,9	2,9	86 τ (H18-O5-C10-C9)
449,2	65,6	2,0	10 β (O5-C10-C9); 43 β (O2-P1-O3)
514,5	46,0	0,9	17 β (O5-C10-C9); 12 β (O4-P1-O2); 12 β (O2-P1-O3); 16 β (P1-C8-N7)
590,0	1,9	0,9	11 β (H14-C9-C10); 10 β (O6-C10-O5); 58 θ (O6-C9-O5-C10)
662,5	9,8	2,1	11 λ (O5-C10); 53 β (O6-C10-O5)
742,7	21,9	11,4	12 λ (P1-O2); 45 λ (P1-C8); 10 τ (H13-N7-C9-C10)

³A PED (do inglês *Potential Energy Distribution*) é entendida como a contribuição relativa de cada grupo de átomos para a variação da energia potencial durante um modo normal de vibração [143].

Continuação da tabela 3.4.

$\bar{\nu}$ 1/cm	IR km/mol	Raman A ⁴ /a.m.u.	PED (%) e Modos de Vibração (B3LYP)
790,5	27,2	1,2	48 τ (H13-N7-C9-C10)
844,9	187,7	6,3	56 λ (P1-O2)
872,0	178,9	0,7	48 λ (P1-O2)
904,7	186,4	4,3	26 λ (P1-O2); 26 λ (C10-C9)
923,3	43,3	1,8	10 λ (P1-O2); 34 τ (H11-C8-N7-C9); 10 τ (H11-C8-N7-C9)
1011,3	67,0	4,0	25 β (H16-O2-P1); 56 β (H16-O2-P1)
1016,9	6,6	0,6	20 β (H14-C9-C10); 37 τ (H11-C8-N7-C9); 20 θ (O6-C9-O5-C10)
1034,7	64,1	2,6	56 β (H16-O2-P1); 29 β (H16-O2-P1)
1083,4	20,5	2,5	45 λ (N7-C8)
1157,8	14,9	9,4	35 λ (O5-C10); 24 β (H18-O5-C10)
1174,1	48,5	2,4	85 λ (N7-C8)
1212,8	11,8	10,9	31 β (H11-C8-N7); 25 β (H14-C9-C10)
1267,4	32,0	1,2	21 β (H11-C8-N7); 25 β (H14-C9-C10); 12 τ (H11-C8-N7-C9)
1282,4	284,6	5,5	38 λ (P1-O4); 22 β (H18-O5-C10); 18 τ (H11-C8-N7-C9)
1291,2	216,5	2,4	39 λ (P1-O4); 25 β (H18-O5-C10)
1319,0	128,2	3,5	12 β (H11-C8-N7); 10 τ (H11-C8-N7-C9); 34 τ (H11-C8-N7-C9)
1394,7	65,1	5,1	10 β (H12-C8-H11); 47 τ (H11-C8-N7-C9)
1478,6	8,8	4,3	84 β (H12-C8-H11)
1499,1	6,8	12,5	76 β (H12-C8-H11)
1510,3	33,6	3,2	56 β (H13-N7-C9); 11 τ (H13-N7-C9-C10); 16 τ (H11-C8-N7-C9)
1867,0	227,5	8,1	86 λ (O6-C10)
2896,7	63,6	119,5	29 λ (C8-H11)
2951,7	47,3	112,1	35 λ (C8-H11)
3009,3	31,9	81,4	30 λ (C8-H11)
3070,4	8,9	59,8	34 λ (C8-H11)
3510,1	25,4	40,1	100 λ (N7-H13)
3804,3	46,6	64,5	100 λ (O5-H18)
3829,7	133,4	127,1	63 λ (O2-H16)
3834,0	104,6	62,0	63 λ (O2-H16)

Fonte própria.

Com os cálculos feitos com o B3LYP, a tabela 3.4 mostra que os estiramentos da ligação C=O ocorrem no glifosato para 1867,0 cm⁻¹. Já de acordo com a literatura, o grupo funcional do carboxilato apresenta uma considerável absorção na região de 1660-1820 cm⁻¹ graças a essa ligação. Além disso, os estiramentos das ligações do tipo O-H ocorrem para essa molécula entre os números de onda de 3804,3 até 3834,0 cm⁻¹. Entretanto, esse modo vibracional é recorrente entre 3700 e 3600 cm⁻¹, o que o indica que a simulação previu um deslocamento no espectro de absorção nessas localidades [79, 139].

Ainda de acordo com a simulação, os estiramentos N-H, C-O e C-C estão localizados em 3510,1, 1867,0 e 904,7 cm⁻¹, na respectiva ordem, para o glifosato. Por sua vez, as ligações C-H têm absorção entre 2896,7 e 3070,4 cm⁻¹, enquanto que as do tipo

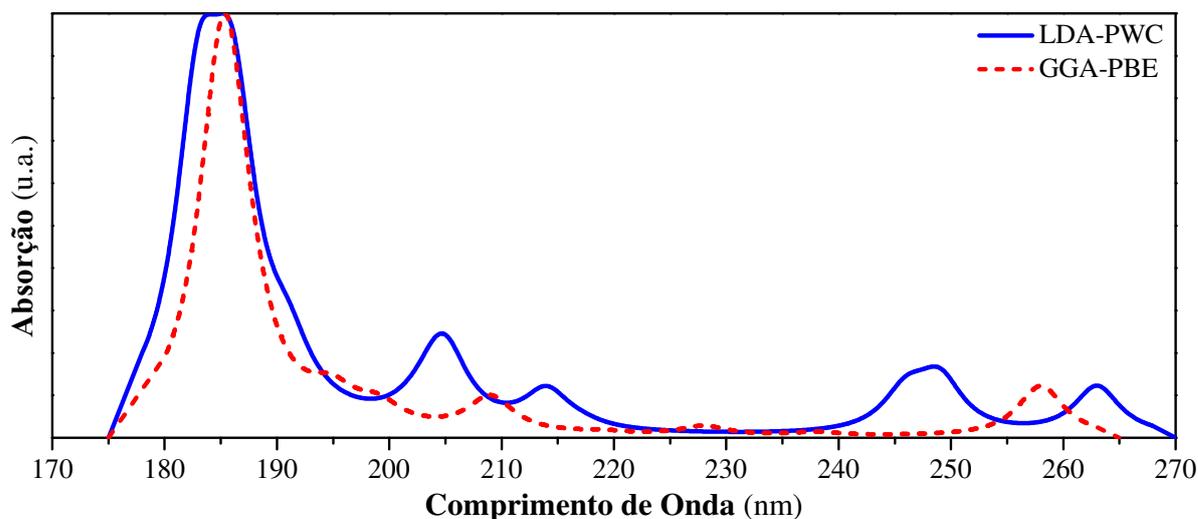
C–N apresentam vibrações para 1083,4 e 1174,1 cm^{-1} . Todos esses modos estão em plena concordância com o previsto pela literatura [79, 140]. Segundo Undabeytia et. al., os estiramentos P–O para a curva experimental da absorção infravermelha do glifosato junto com o cobre correspondem aos picos em 979 e 1091 cm^{-1} [141]. É interessante notar que a simulação no vácuo realizada neste trabalho encontrou esse modo vibracional para valores entre 844,9 e 1291,2 cm^{-1} , coincidindo a região dos dados empíricos, apesar de estes estarem considerando um estado de protonação e a presença do cobre.

3.4.2 | Absorção Ultravioleta e Visível

As absorções de ondas eletromagnéticas na faixa do ultravioleta (UV) e do visível por uma molécula resultam em mudanças nos elétrons para níveis de energia anteriormente desocupados. Geralmente a transição com maior probabilidade de ocorrer é a do HOMO para o LUMO. No entanto, podem acontecer também transições nos modos vibracionais e rotacionais, que são bem menos espaçados que os níveis eletrônicos da molécula. Graças a isso, a maioria dos compostos absorvem uma considerável faixa de comprimentos de onda no UV e/ou no visível [139, 140].

Para o glifosato, a intensidade (em u.a.) das radiações eletromagnéticas absorvidas nessas regiões foi calculada com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE e é apresentada na figura 3.11 para os respectivos comprimentos de onda (em nanômetros, nm), considerando os doze estados singlete de menor energia. Nesse caso, foi utilizada uma largura à meia altura de 5,0 nm para uma função lorentziana de suavização de curvas.

Figura 3.11: Espectro de absorção ultravioleta (dado em u.a.) do glifosato calculado com as aproximações para o funcional de troca-correlação LDA-PWC e GGA-PBE para os respectivos comprimentos de onda (em nm).



Fonte própria.

É possível observar, então, que a DFT com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE prevê uma absorção de fótons apenas na região correspondente ao ultravioleta e,

consequentemente, estima que existirá a reflexão de toda a radiação que está na faixa do visível. Tal informação fornece uma explicação consideravelmente plausível para o fato de os cristais dessa molécula serem, em condições ambientes, de cor branca.

3.5 | Propriedades Termodinâmicas

As propriedades vibracionais podem também ser utilizadas para determinar algumas características termodinâmicas importantes de um conjunto de N moléculas não-lineares, como a entropia, o calor específico, a entalpia e a energia livre de Gibbs. Nesse sentido, as frequências de vibração são determinadas a partir da temperatura $T \rightarrow 0$ K, o que permite utilizar as aproximações de osciladores harmônicos, desprezando as possíveis contribuições das excitações eletrônicas [80, 110].

Uma segunda consideração é que, no *ensemble* canônico, a função de partição total do sistema pode ser escrita como o produto das funções de partição associadas às translações, rotações e vibrações das moléculas, como segue:

$$Z(\beta) = Z_{tra}(\beta)Z_{rot}(\beta)Z_{vib}(\beta), \quad (3.8)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, para k_B a constante de Boltzmann. É aceitável, ainda, supor que as contribuições das translações e rotações em um conjunto de N moléculas idênticas não-lineares sejam aproximadas por estimativas de um gás ideal. As respectivas funções de partição serão, então,

$$Z_{tra}(\beta) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} V^N, \quad (3.9)$$

$$Z_{rot}(\beta) = \left[\frac{\pi I_A I_B I_C}{\sigma^2} \left(\frac{8\pi^2}{h^2 \beta} \right)^3 \right]^{N/2}, \quad (3.10)$$

nos quais h é a constante de Plank, m a massa molecular, I_k o momento de inércia no eixo k , σ o número de simetrias da molécula e V o volume total do “gás”. Por sua vez, as vibrações podem ser estudadas a partir da estatística de sólidos de Einstein, para os quais têm-se

$$Z_{vib}(\beta) = \left[\prod_{i=1}^{3N_a - 6} \frac{\exp(-\beta h \nu_i / 2)}{1 - \exp(-\beta h \nu_i)} \right]^N, \quad (3.11)$$

sendo i o índice de cada um dos $3N_a - 6$ modos de vibração não-degenerados, cada qual com uma frequência de oscilação característica, ν_i [83, 84, 144].

Da Mecânica Estatística, por conseguinte, sabe-se que a conexão dos tratamentos para o *ensemble* canônico com a Termodinâmica dá-se pela energia livre de Helmholtz, de tal forma que

$$F_j(\beta) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_j. \quad (3.12)$$

Logo, substituindo as equações (3.9), (3.10) e (3.11) em (3.12), encontra-se que

$$F_{tra}(\beta) = -\frac{N}{\beta} \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + \ln v + 1 \right], \quad (3.13)$$

$$F_{rot}(\beta) = -\frac{N}{2\beta} \ln \left[\frac{\pi I_A I_B I_C}{\sigma^2} \left(\frac{8\pi^2}{h^2 \beta} \right)^3 \right], \quad (3.14)$$

$$F_{vib}(\beta) = N \sum_{i=1}^{3N_a-6} \left[\frac{h\nu_i}{2} + \frac{1}{\beta} \ln \left(1 - \exp(-\beta h\nu_i) \right) \right], \quad (3.15)$$

sendo $v = V/N$ o volume por molécula. A partir disto, as propriedades de interesse puderam ser calculadas, para as quais não se considerou as unidades atômicas de Hartree [74, 110, 144].

3.5.1 | Entropia

A primeira propriedade termodinâmica mensurada aqui foi a entropia $S(T)$, sendo esta uma função de estado extremamente importante, pois está associada com o número de microestados acessíveis ao sistema [83, 84]. De acordo com a Termodinâmica, a entropia pode ser explicitamente calculada por

$$S_j(T) = - \left(\frac{\partial F_j}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (3.16)$$

Substituindo as equações (3.13), (3.14) e (3.15) em (3.16), obtém-se para 1 mol (isto é, para $N = N_A$) de moléculas idênticas:

$$S_{tra}(T) = R \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi k_B}{h^2} \right) + \ln k_B + \frac{3}{2} \ln m + \frac{5}{2} \ln T - \ln p \right], \quad (3.17)$$

$$S_{rot}(T) = \frac{1}{2} R \ln \left[\frac{\pi I_A I_B I_C}{\sigma^2} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^3 \right] + \frac{3}{2} R, \quad (3.18)$$

$$S_{vib}(T) = R \sum_{i=1}^{3N_a-6} \left[\frac{h\nu_i/k_B T}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} - \ln \left(1 - \exp(-h\nu_i/k_B T) \right) \right], \quad (3.19)$$

onde p é a pressão e $R = N_A k_B$ é a constante dos gases ideais, para N_A a dita constante de Avogadro. A entropia total do sistema é, finalmente, dada por

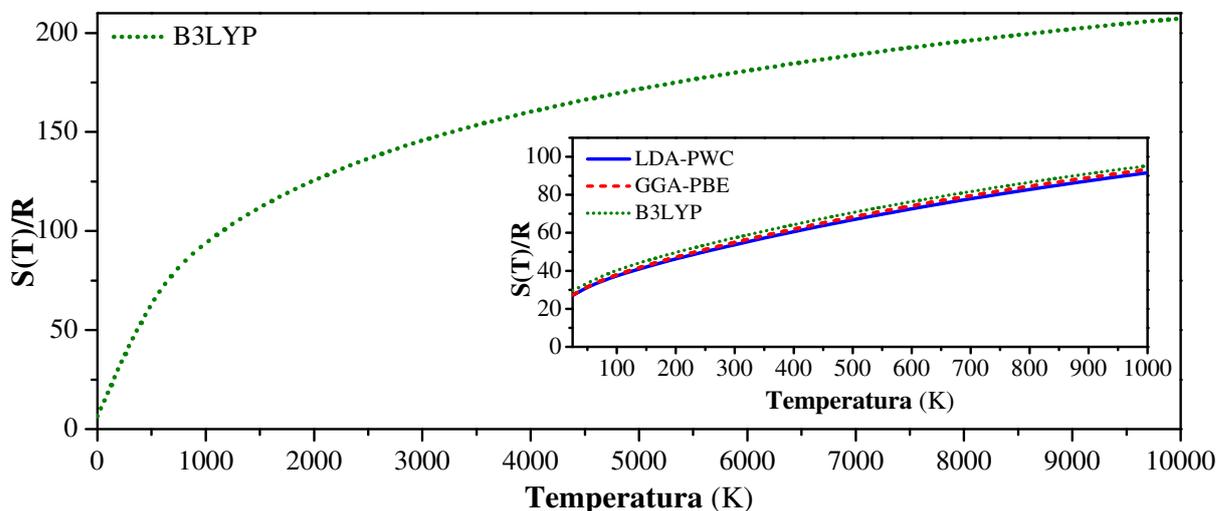
$$S(T) = S_{tra}(T) + S_{rot}(T) + S_{vib}(T), \quad (3.20)$$

que é a soma de cada uma das contribuições, já que essa é uma grandeza aditiva [145, 146].

Visto isso, a entropia para 1 mol de um gás de moléculas de glifosato foi estimada, neste trabalho, com os funcionais LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP. Os resultados são ilustrados na figura 3.12, na qual optou-se por apresentar a quantidade $S(T)/R$, que é

obviamente adimensional, em função das respectivas temperaturas, que variam de 25 até o valor de 1000 K (gráfico menor).

Figura 3.12: Quantidade $S(T)/R$ para 1 mol de gás de moléculas de glifosato calculado com o B3LYP, para as temperaturas de 0,1 até 10.000 K.



Fonte própria.

Pela figura 3.12, é notório que os três funcionais apresentam valores relativamente próximos e preveem um crescimento da entropia com o acréscimo de temperatura do gás glifosato. Em sequência, o gráfico maior mostra a quantidade $S(T)/R$ calculada com o B3LYP para valores de 0,1 até 10.000 K, com a finalidade de verificar a continuidade das estimativas. A quantidade $S(T)/R$ segue, de fato, crescendo junto com a temperatura, o que é comum nos sistemas. Todavia, quando T aproxima-se de 0 K, $S(T)$ tende a um valor de mínimo. Esse resultado está em concordância com a terceira lei da Termodinâmica, que afirma que no zero absoluto a entropia assume seu menor valor possível.

3.5.2 | Capacidade Térmica Molar

A capacidade térmica molar a pressão constante, C_p , indica a quantidade de energia necessária para variar a temperatura de 1 mol de um material em 1 K, sem variações de pressão. Por considerações da Termodinâmica, têm-se que

$$C_p^{(j)}(T) = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S_j}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad (3.21)$$

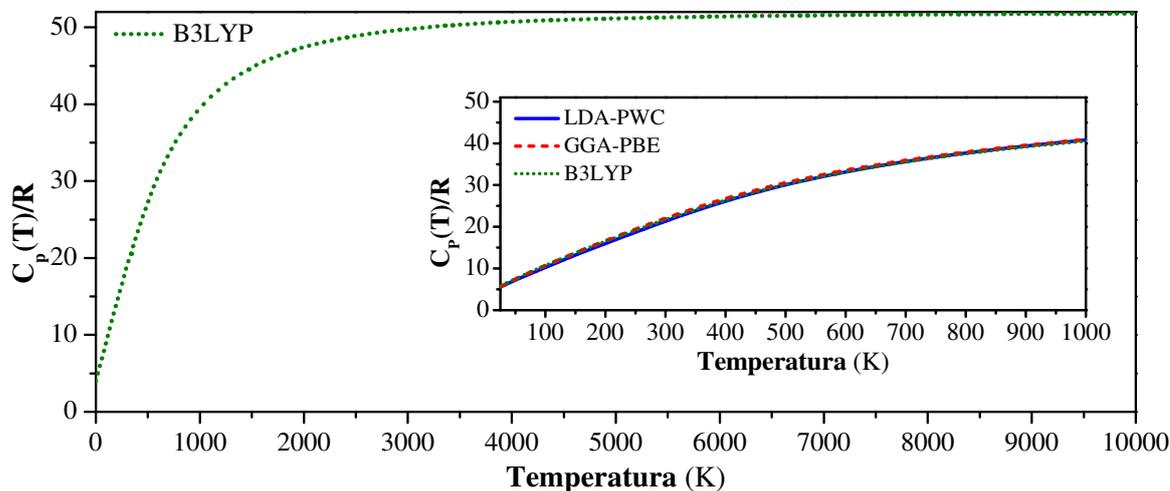
sendo n o número de mols do sistema [83, 84, 116].

Assim, substituindo a equação (3.20) em (3.21), segue que, para 1 mol de moléculas:

$$C_p(T) = R \sum_{i=1}^{3N_a-6} \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-h\nu_i/k_B T)}{[1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)]^2} + 4R, \quad (3.22)$$

finalmente. A quantidade $C_p(T)/R$, mostrada na figura 3.13, foi calculada para N_A moléculas de glifosato utilizando os resultados da DFT.

Figura 3.13: Quantidade $C_p(T)/R$ em função da temperatura (em K) calculada com os funcionais LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP.



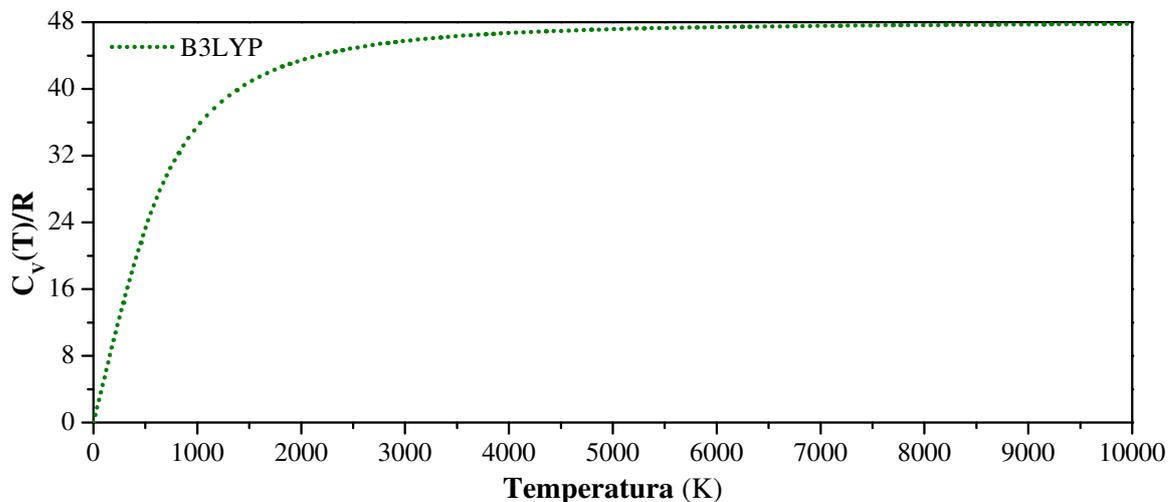
Fonte própria.

As curvas do gráfico menor na figura 3.13 foram encontradas para o gás de glifosato pelos três funcionais e possuem formas concordantes e características de capacidade térmica a pressão constante. É possível observar, então, que para valores de T entre aproximadamente 25 e 400 K, tal quantidade apresenta um comportamento praticamente linear e, por outro lado, com o aumento da temperatura a curva torna-se cada vez mais acentuada. Além disso, no limite em que $T \rightarrow 0$, então $C_p(T)/R \rightarrow 4$ e para $T \rightarrow \infty$, $C_p(T)/R \rightarrow 52$.

A determinação de $C_p(T)$ foi, como já dito, realizada para algumas considerações (especialmente para as translações e rotações) de um gás ideal de moléculas de glifosato a pressão constante. Contudo, sabe-se que este herbicida é encontrado, em condições normais, no estado de sólido cristalino. Nesse caso, sua capacidade térmica molar a volume constante pode ser calculada tratando apenas as contribuições das vibrações moleculares. Por conseguinte, a figura 3.14 apresenta a quantidade vibracional de $C_V(T)/R$, que foi estimada com o funcional B3LYP para as temperaturas de $T \rightarrow 0$ até 10.000 K.

É, também, notório que quando $T \rightarrow 0$, $C_V(T)/R \rightarrow 0$, como esperado pela terceira Lei da Termodinâmica. Por outro lado, observa-se que quando $T \rightarrow \infty$, então $C_V(T)/R \rightarrow 48$. Encontrou-se que o glifosato possui 48 modos normais de vibração e, de acordo com o teorema da equipartição da energia, cada modo vibracional contribui com $R/2$ devido à energia cinética e mais $R/2$ devido à energia potencial (aproximada por um potencial do tipo harmônico) para a capacidade térmica total a volume constante do sistema [147]. Em outras palavras, para temperaturas altíssimas, o resultado encontrado condiz com o dito teorema.

Figura 3.14: Contribuição vibracional para $C_V(T)/R$ em função da temperatura (em K), considerando 1 mol de moléculas de glifosato e estimada pelo funcional B3LYP.



Fonte própria.

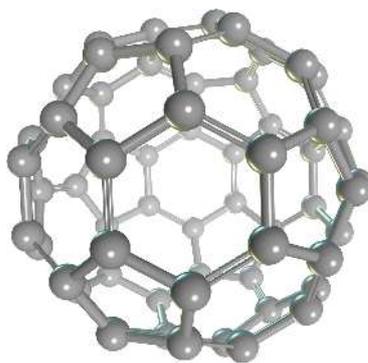
Dessa maneira, a apresentação das propriedades termodinâmicas do glifosato completa sua caracterização realizada com os métodos descritos. Os resultados do presente capítulo fornecem, assim, o ponto inicial para a compreensão do comportamento desse herbicida, pois todos os cálculos realizados até então consideraram o sistema no vácuo. Os próximos passos das simulações computacionais empregadas neste trabalho consistem, portanto, em estudar a adsorção dessa molécula ao fulereno C_{60} no vácuo e na água, para encontrar as conformações de interesse físico-químico e verificar teoricamente se sua remoção de meios aquosos é viável.

4 | Adsorção do Glifosato ao Fulereno C₆₀

No Capítulo 3 utilizaram-se os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE para a caracterização estrutural e eletrônica somados ao funcional B3LYP para as propriedades vibracionais do glifosato. Todavia, por uma questão de redução do custo computacional total deste trabalho, optou-se por empregar apenas o LDA-PWC no decorrer deste capítulo. Ademais, estudos apontam resultados satisfatórios como o uso deste funcional para simulações envolvendo o fulereno C₆₀ [148, 149].

Assim, uma vez caracterizada a molécula de glifosato, serão apresentados aqui os resultados obtidos com as simulações computacionais de sua adsorção ao fulereno C₆₀ (ver figura 4.1) no vácuo e em meio aquoso. Os primeiros cálculos são de Dinâmica Molecular, que foram usados para encontrar as conformações mais estáveis do sistema, das quais realizaram-se os cálculos quânticos de interesse com o formalismo da Mecânica Quântica através da Teoria do Funcional da Densidade.

Figura 4.1: Representação em perspectiva do fulereno C₆₀.



Fonte própria.

Vale ressaltar, ainda, que o grupo dos ditos fulerenos constitui uma classe relativamente ampla de moléculas formadas apenas por átomos de carbono e que possuem simetria aproximadamente esférica. Dentre estes, pode-se destacar o C₆₀, também conhecido por buckminsterfulereno, o qual possui, na verdade, a geometria de um icosaedro irregular formado por 12 pentágonos e 20 hexágonos. A literatura aponta, usualmente, que as ligações que unem dois hexágonos neste composto são duplas e possuem comprimento de cerca de 1,38 Å, enquanto as que unem um hexágono a um pentágono são simples e de 1,45 Å [64, 150].

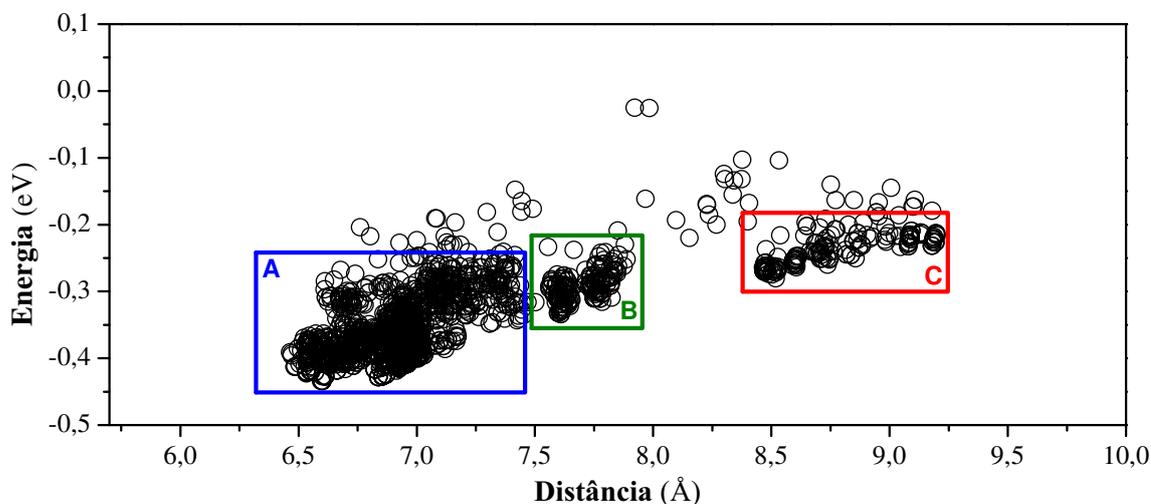
4.1 | Níveis de Adsorção no Vácuo

Neste trabalho, para estudar a adsorção do glifosato ao fulereno C₆₀ (que será denotada por GLY@C₆₀), fez-se inicialmente um *annealing* (ou recozimento) molecular dessas estruturas. Tal técnica consiste no uso da Dinâmica Molecular para encontrar a conformação correspondente ao mínimo da energia potencial para várias diminuições na temperatura do sistema, escolhendo estados vizinhos ao inicial aleatoriamente [151].

4.1.1 | Potenciais de Interação

Desta forma, a figura 4.2 mostra os mínimos encontrados em função da distância entre os centróides das moléculas, onde considerou-se uma variação de temperatura do meio do ciclo de 500K a um mínimo 300K no *ensemble* NVE em um total de 100 passos realizados para cada uma das 36 estruturas iniciais, nas quais o glifosato foi rotacionado com relação ao C₆₀ em diversos ângulos diferentes.

Figura 4.2: Pontos de mínimo de energia (em eV) em função das distâncias entre os centróides (em Å) encontrados pelo *annealing* molecular para diferentes conformações do GLY@C₆₀.



Fonte própria.

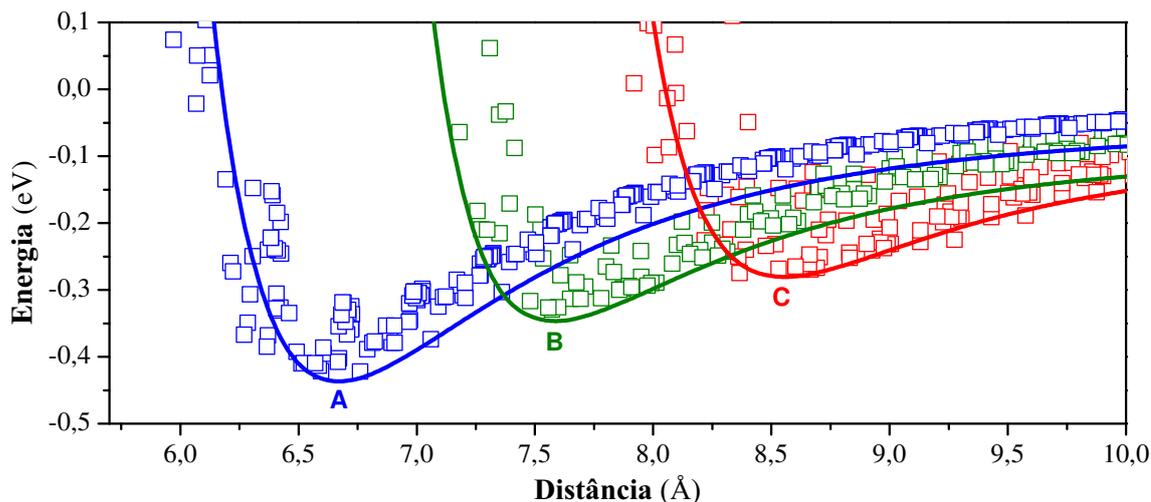
É, então, notório na figura 4.2 o agrupamento dos mínimos de energia em três níveis de adsorção, que serão chamados de *A*, *B* e *C*. Em seguida, a figura 4.3 mostra alguns traços do potencial de interação relacionadas aos pontos encontrados no *annealing*. As curvas em forma de linha sólida representam, dentre todos os mínimos de cada grupo, os de menor energia, sendo estes os que estão possivelmente associados às conformações de adsorção de maior estabilidade física.

Tal potencial de interação é chamado de energia de adsorção e é, nesse caso, dado por

$$E_{ads} = E_{GLY@C_{60}} - (E_{GLY} + E_{C_{60}}), \quad (4.1)$$

onde $E_{GLY@C_{60}}$ é a energia total do complexo glifosato-C₆₀, bem como E_{GLY} e $E_{C_{60}}$ são as energias do glifosato e do fulereno C₆₀ quando estão isolados [148]. As três principais curvas que foram encontradas com o uso dessa equação formam a base para realizar os cálculos quânticos das conformações de cada um dos níveis de adsorção, cujos mínimos estão em aproximadamente 6,595, 7,601 e 8,519 Å, respectivamente para A, B e C.

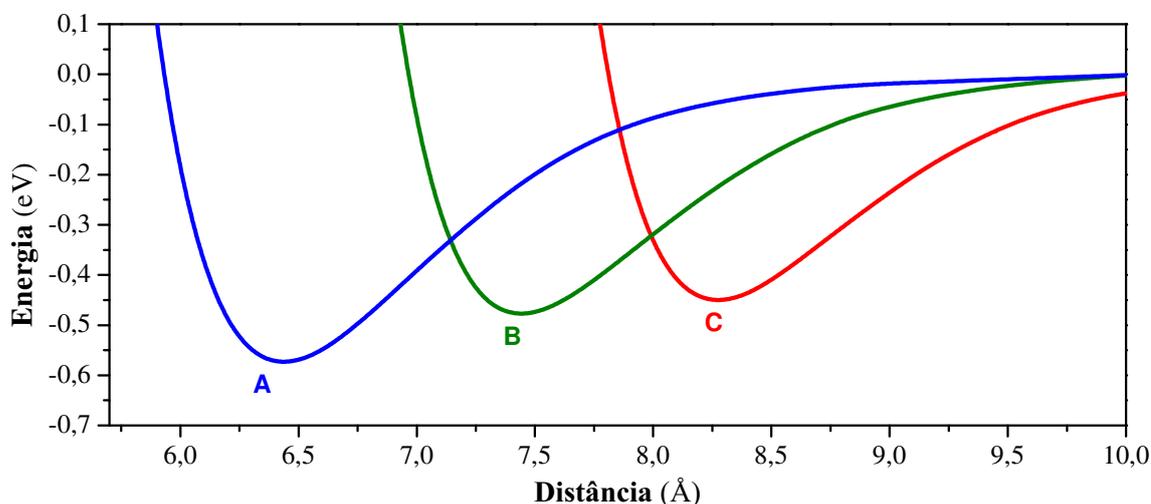
Figura 4.3: Potenciais de interação (em eV) associados aos três níveis de adsorção do GLY@C₆₀ para as respectivas distâncias entre os centróides (em Å) encontrados através da Dinâmica Molecular.



Fonte própria.

Para resultados relativamente mais satisfatórios do que os feitos com o formalismo da Dinâmica Molecular, os quais foram apresentados na figura 4.3, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade para calcular os potenciais de interação dos três níveis de adsorção. Por conseguinte, a figura 4.4 mostra as curvas obtidas com essas aproximações, com as energias em eV em função das distâncias entre os centróides das duas moléculas em Å.

Figura 4.4: Potenciais de interação (em eV) em função das distâncias entre os centróides (em Å) obtidos com o funcional LDA-PWC para os três níveis de adsorção do glifosato ao fulereno C₆₀.

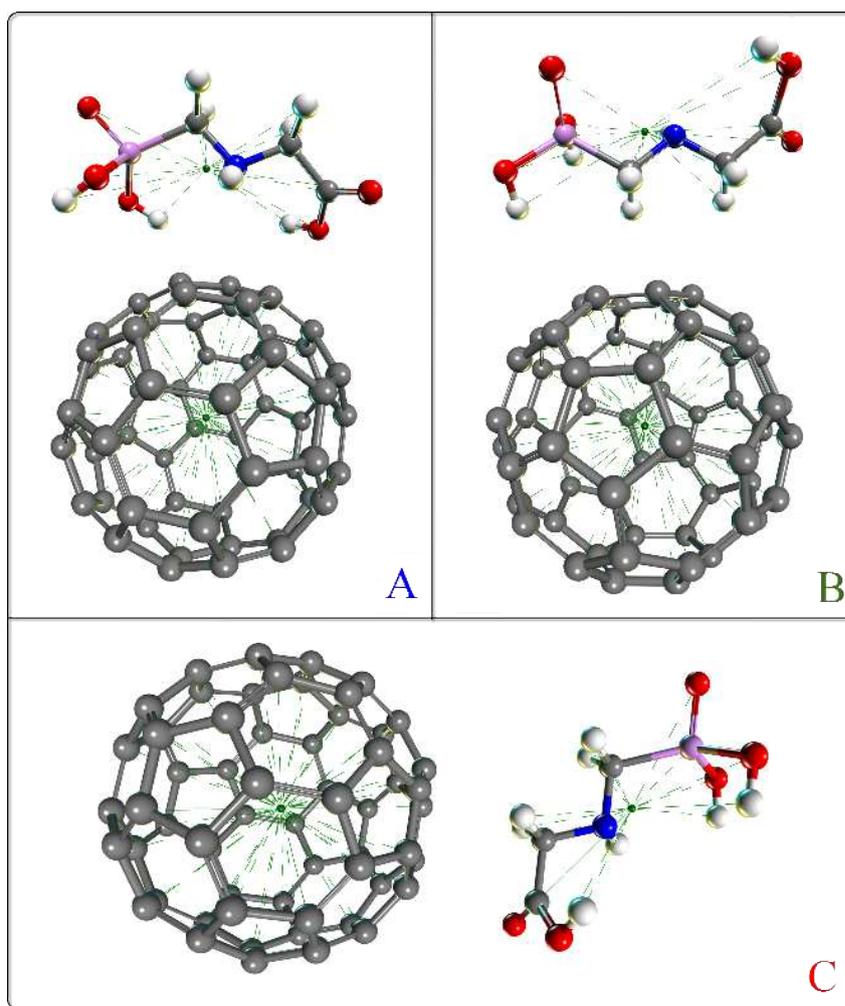


Fonte própria.

Assim, o uso da DFT com tal funcional prevê para o nível A um ponto mínimo de energia de adsorção de praticamente $-0,575$ eV para uma distância de $6,395$ Å entre os centróides. Para o nível B isso ocorreu para cerca de $-0,480$ eV e $7,410$ Å, enquanto que para o nível C encontrou-se os valores de aproximadamente $-0,451$ eV para $8,220$ Å correspondentes aos mínimos (ver figura 4.5).

Comparando a figura 4.3 com a 4.4, é perceptível que o funcional LDA-PWC estimou energias de adsorção mais baixas, bem como as respectivas distâncias entre os centróides menores do que os encontrados com o método clássico. Isto já era esperado, pois a Dinâmica Molecular despreza oscilações interatômicas com altas frequências de vibração. De qualquer forma, ambas as técnicas confirmam, de fato, que o C₆₀ consegue adsorver o glifosato no vácuo de pelo menos três maneiras diferentes.

Figura 4.5: Ilustração dos níveis de adsorção GLY@C₆₀ encontrados com o funcional LDA-PWC. As distâncias entre os centróides (pontos em verde) que minimizam os respectivos potenciais de interação são: $6,395$ Å para o nível A, $7,410$ Å para o nível B e $8,220$ Å para o nível C.



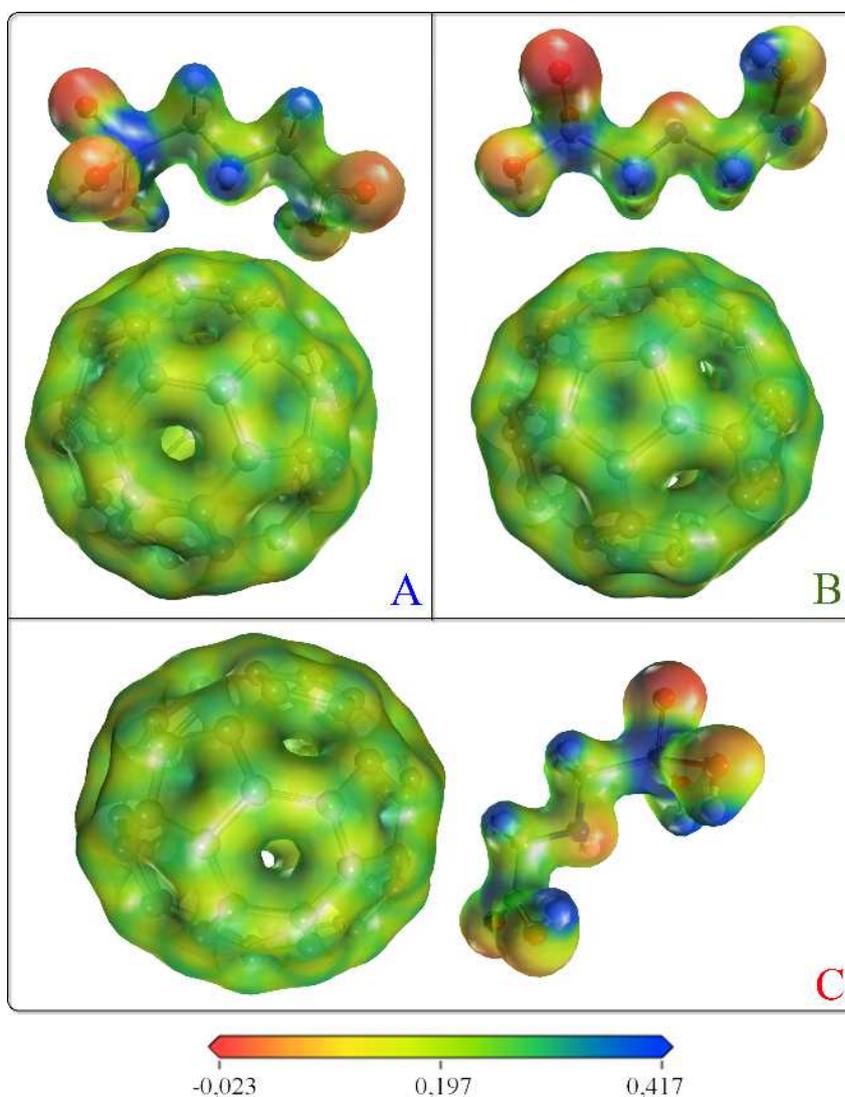
Fonte própria.

Ainda observando os resultados da DFT para os mínimos do potencial de interação, nota-se que para o nível A, o átomo do glifosato mais próximo a um átomo de carbono

do C₆₀ foi o H16, estando a uma distância de aproximadamente 2,849 Å do mesmo. Igualmente, para os níveis B e C os átomos H11 e H15 foram respectivamente os mais próximos ao fulereno, estando a uma distância de 2,715 e 2,549 Å, nessa ordem.

A figura 4.6 mostra a densidade de carga, calculada com o funcional LDA-PWC, correspondente a cada um dos níveis de adsorção para a distância entre os centróides relacionadas ao mínimo do potencial de interação. Assim como feito na subseção 3.3.1, as regiões avermelhadas indicam predominância de cargas negativas, enquanto as azuladas, de cargas positivas. Mais uma vez, como esperado, os oxigênios apresentam maior eletronegatividade, ao contrário dos hidrogênios.

Figura 4.6: Densidade de carga (escala em Å⁻³) projetada em uma superfície equipotencial com o funcional LDA-PWC para cada um dos três níveis de adsorção do glifosato ao C₆₀ cujas distâncias entre os centróides são as que minimizam os respectivos potenciais de interação.



Fonte própria.

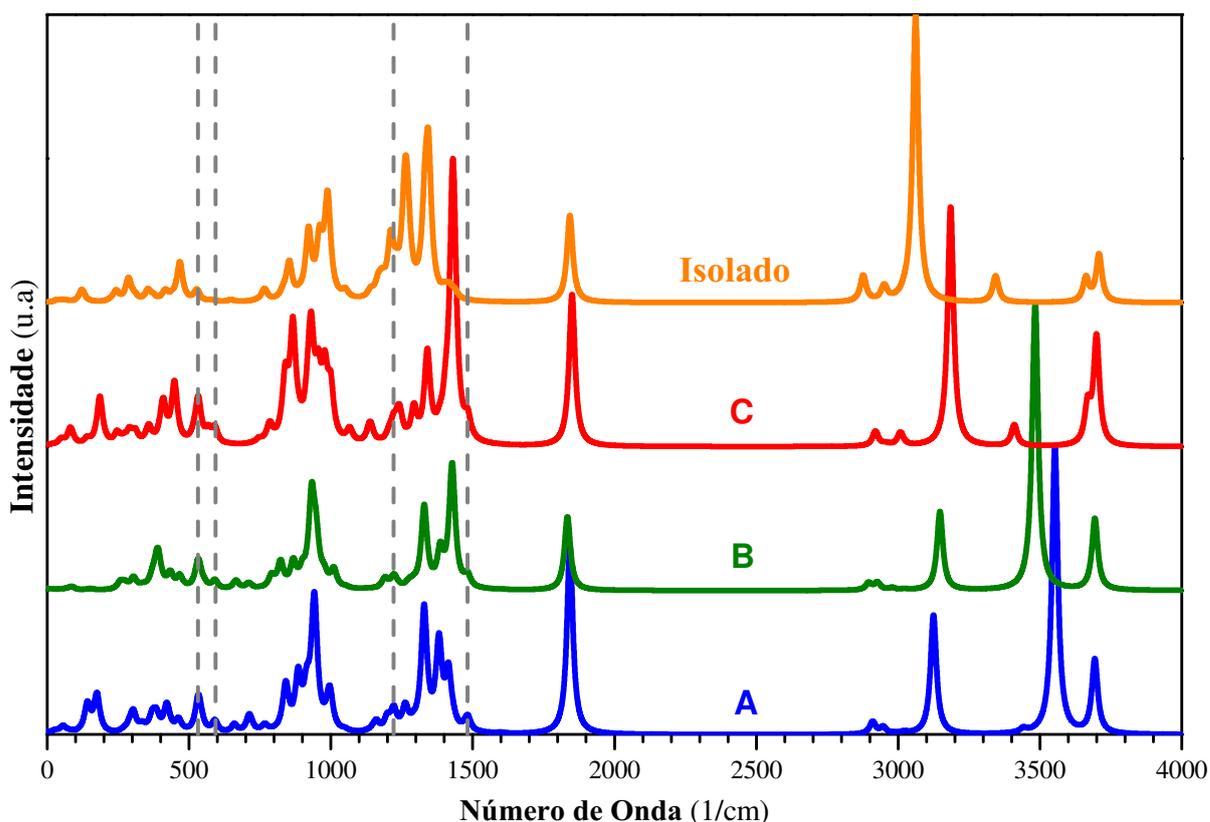
Efetivamente, a figura 4.6 fornece uma compreensão de caráter qualitativo sobre as regiões de maior probabilidade de haver interações não-ligadas com outras moléculas, de-

vido à distribuição de cargas na estrutura GLY@C₆₀. Essas interações são essencialmente de van der Waals e eletrostáticas, podendo ser bem descritas com o uso da Dinâmica Molecular, como fundamentado no Capítulo 2.

4.1.2 | Absorção Infravermelha

Vale ressaltar que as conformações apresentadas até então nesta seção foram encontradas através de otimizações de geometrias clássicas, inclusive a que calculou-se o potencial de interação com a DFT (ver figura 4.4). Todavia, uma maneira mais efetiva de confirmar se houve adsorção é analisar a absorção infravermelha do sistema GLY@C₆₀ para verificar se existem vibrações acopladas entre as duas moléculas. Nesse sentido, realizou-se uma otimização de geometria com o funcional LDA-PWC para, finalmente, estimar os modos normais de vibração.

Figura 4.7: Intensidades de absorção infravermelha calculadas com o LDA-PWC (em u.a.) do glifosato isolado e dos níveis *A*, *B* e *C* de adsorção ao fulereno C₆₀ em função dos números de onda (em cm⁻¹), para uma altura à meia largura de 25/cm. As linhas tracejadas indicam os modos de vibração do C₆₀.



Fonte própria.

Como mostra a figura 4.7, encontrou-se para o C₆₀ modos normais principais em 531, 57, 593, 46, 1220, 95 e 1482, 20 cm⁻¹ (os quais estão representados no gráfico pelas linhas tracejadas), de forma que esses quatro valores apresentaram contribuições para as intensidades nos três níveis de adsorção. Por sua vez, as vibrações entre as moléculas

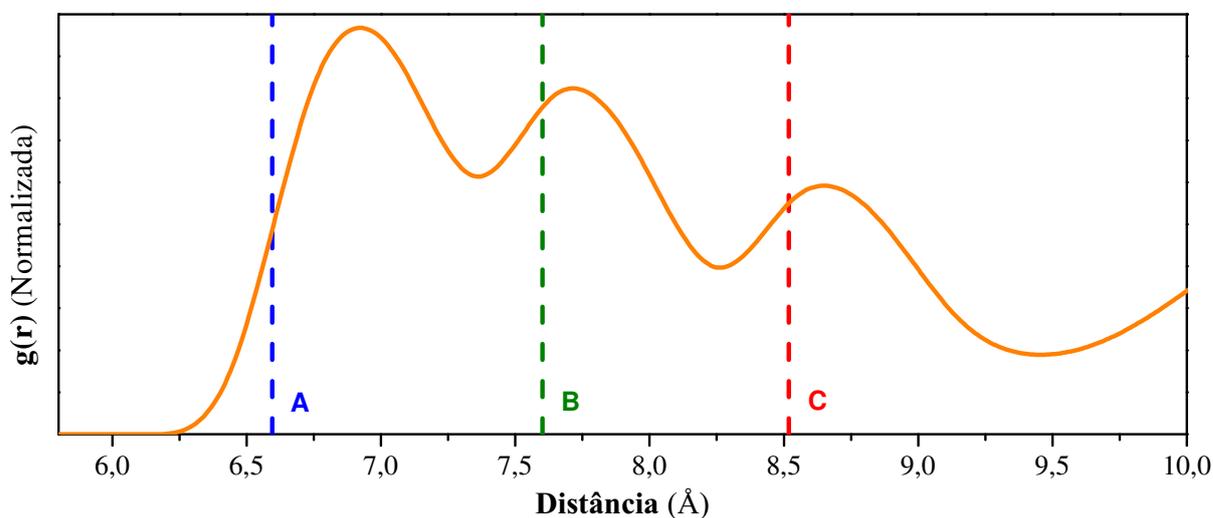
são responsáveis pelos aparecimentos dos picos em: 56,88, 176,10, 659,61 e 712,05 cm⁻¹ para o nível *A*; 68,79 e 791,33 cm⁻¹ para o nível *B*; 747,41 cm⁻¹ para o nível *C*.

Foram localizados, ainda, diversos outros modos normais de vibração entre as duas estruturas com intensidades relativamente baixas e outros, também, com contribuições em picos já existentes para a molécula isolada do herbicida. Consequentemente, os resultados das simulações da espectroscopia IR com o funcional LDA-PWC dizem que existem vibrações acopladas, o que prevê, de fato, que existem ao menos três tipos de adsorção entre o glifosato e o fulereno C₆₀ no vácuo.

4.1.3 | Distribuição de Pares

Uma outra maneira de estudar os níveis de adsorção é estimar a função radial de distribuição de pares de centróides das moléculas do sistema, $g(r)$. Tomando o centróide do fulereno C₆₀ como origem, tal função permite calcular a quantidade de pares a uma distância radial entre r e $r + dr$ [69, 152]. Após a realização de dez *annealings* do C₆₀ com 50 moléculas de glifosato, a figura 4.8 mostra a média da quantidade $g(r)$ do sistema (com valores arbitrariamente normalizados) calculada através das conformações finais de menor energia encontradas.

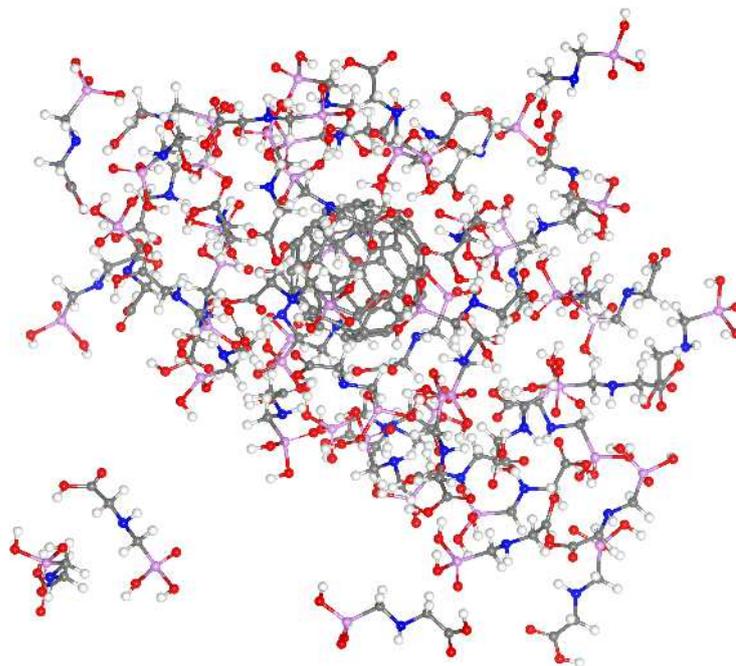
Figura 4.8: Média da função radial de distribuição de pares de centróides (normalizada) de 50 moléculas de glifosato em relação ao centróide do C₆₀ para as respectivas distâncias (em Å). As linhas tracejadas estão associadas às distâncias dos respectivos pontos de mínimo das linhas sólidas na figura 4.3.



Fonte própria.

As linhas tracejadas postas na figura 4.8 representam os pontos de mínimos associados às linhas sólidas dos três níveis de adsorção na figura 4.3, que foram encontrados também com a realização de um *annealing*. Fazendo uma comparação, é notório que a função $g(r)$ apresenta os três principais picos dispostos nas respectivas regiões em que os grupos *A*, *B* e *C* estão distribuídos na figura 4.2. Por conseguinte, uma ilustração da interação na simulação computacional está na figura 4.9.

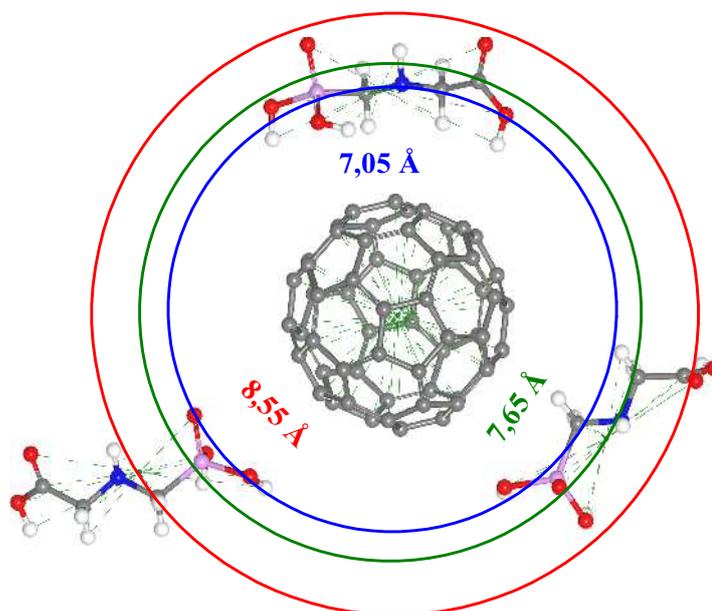
Figura 4.9: Representação de uma das dez conformações encontradas da interação entre o fullereno C_{60} e 50 moléculas de glifosato utilizadas na simulação feita para estimar $g(r)$.



Fonte própria.

A figura 4.10 mostra uma representação das conformações do glifosato com relação ao fullereno C_{60} associadas a cada um dos três picos mostrados na figura 4.8. Notoriamente, os raios de adsorção são de cerca de 7,05 Å para o primeiro pico, 7,65 Å para o segundo e 8,55 Å para o terceiro. Apesar de a figura ser meramente ilustrativa, ela fornece uma noção de como ocorrem as interações intermoleculares.

Figura 4.10: Ilustração dos raios de adsorção $GLY@C_{60}$ associado a cada um dos picos da figura 4.8, com as respectivas representações das conformações.



Fonte própria.

Na verdade, diversos outros picos na função $g(r)$ surgem para valores maiores que 10 Å, todavia, é mais provável que a distribuição nesta região surja principalmente devido às interações entre as moléculas de glifosato, bem como fator geométrico começa a ser tão importante quanto as interações intermoleculares para a disposição de cada molécula. Assim, mais uma vez, é possível confirmar de uma outra maneira a previsão dos três níveis de adsorção GLY@C₆₀ no vácuo, isto é, sem considerar a presença de um meio de solvatação.

4.2 | Níveis de Adsorção na Água

Como já dito na seção anterior, encontraram-se algumas conformações de adsorção no sistema simulado. Contudo, tais cálculos foram realizados sem a existência de um meio de solvatação, caracterizando uma aproximação mais ideal possível. Condições mais realísticas podem ser implementadas de duas formas: simulando um meio de solvatação contínuo através de sua constante dielétrica com métodos quânticos ou simulando um meio discreto ao adicionar as moléculas que compõem o solvente com métodos da já descrita Dinâmica Molecular.

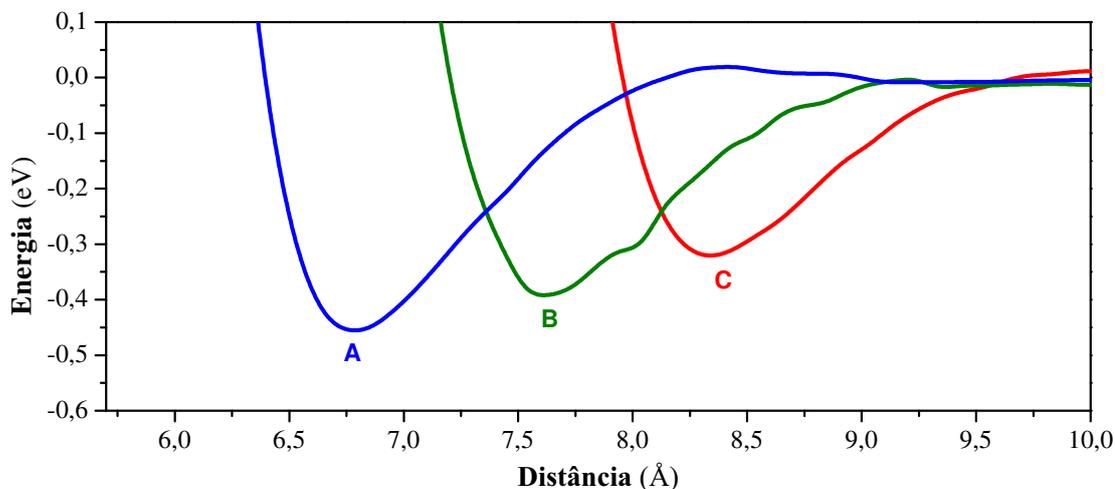
4.2.1 | Utilização do Controle COSMO

Disso, uma das formas de se estudar os efeitos de um dielétrico no *Materials Studio* é através de algumas configurações do módulo DMol³, do qual o controle COSMO representa um modelo de polarização semelhante a um condutor (do inglês *COnductor-like Screening MOdel*). Assim, um meio de solvatação contínuo é simulado através do uso de sua constante permissividade, ϵ , onde o soluto forma uma cavidade no solvente, polarizando-o.

Conseqüentemente, não é necessário determinar as condições de contorno que são usuais nesses casos, visto que as cargas polarizadas são simplesmente escalonadas por um fator $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1/2)$ [153–155]. Nesse sentido, a figura 4.11 apresenta os potenciais de interação dos três níveis de adsorção, anteriormente calculados no vácuo a partir do *annealing*, agora considerando uma otimização de geometrias no meio aquoso (constante dielétrica de 78,54) pelo funcional LDA-PWC.

Nesse caso, o mínimo do potencial de interação para o nível *A* ocorreu em $-0,495$ eV para uma distância entre os centróides das moléculas de aproximadamente 6,759 Å. Já para os níveis *B* e *C* encontrou-se cerca de $-0,394$ eV para 7,635 Å e $-0,325$ eV para 8,332 Å, respectivamente. Comparando os gráficos 4.4 e 4.11, é notório que a consideração da presença da água como meio dielétrico causou um deslocamento nas curvas para distâncias e energias maiores. Isso ocorre, essencialmente, devido à polarização de cargas que as moléculas provocam no solvente.

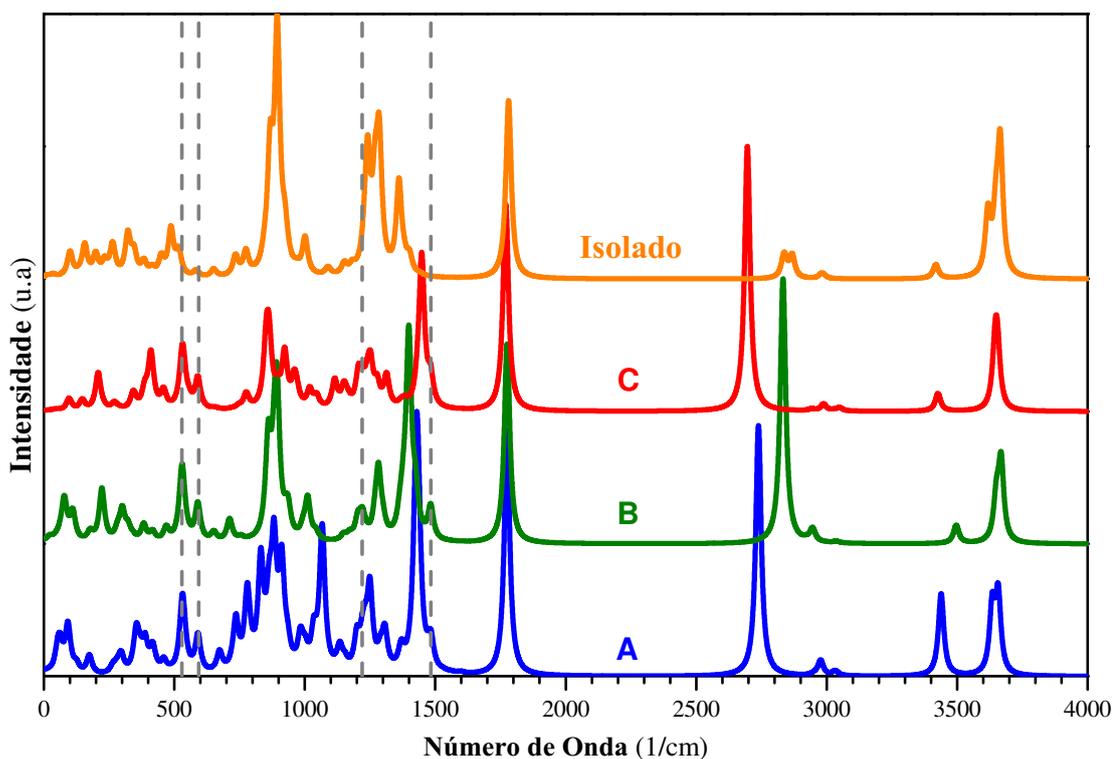
Figura 4.11: Potenciais de interação (em eV) em função das distâncias entre os centróides (em Å) para os três níveis de adsorção GLY@C₆₀ calculados na água através do COSMO com o funcional LDA-PWC.



Fonte própria.

Assim como feito na figura 4.7, a absorção infravermelha dos três níveis de adsorção GLY@C₆₀ foi estudada com o funcional LDA-PWC após as otimizações geométricas considerando a água como meio de solvatação. Para o fulereno, os modos normais de vibração foram encontrados para 529, 17, 593, 14, 1220, 11 e 1482, 95 cm⁻¹ e são representados pelas linhas tracejadas na figura 4.12.

Figura 4.12: Intensidades de absorção infravermelha calculadas com o LDA-PWC (em u.a.) do glifosato isolado e dos níveis A, B e C de adsorção ao fulereno C₆₀ para a água como meio dielétrico. Os números de onda estão em cm⁻¹ e as linhas tracejadas indicam os modos de vibração do C₆₀.



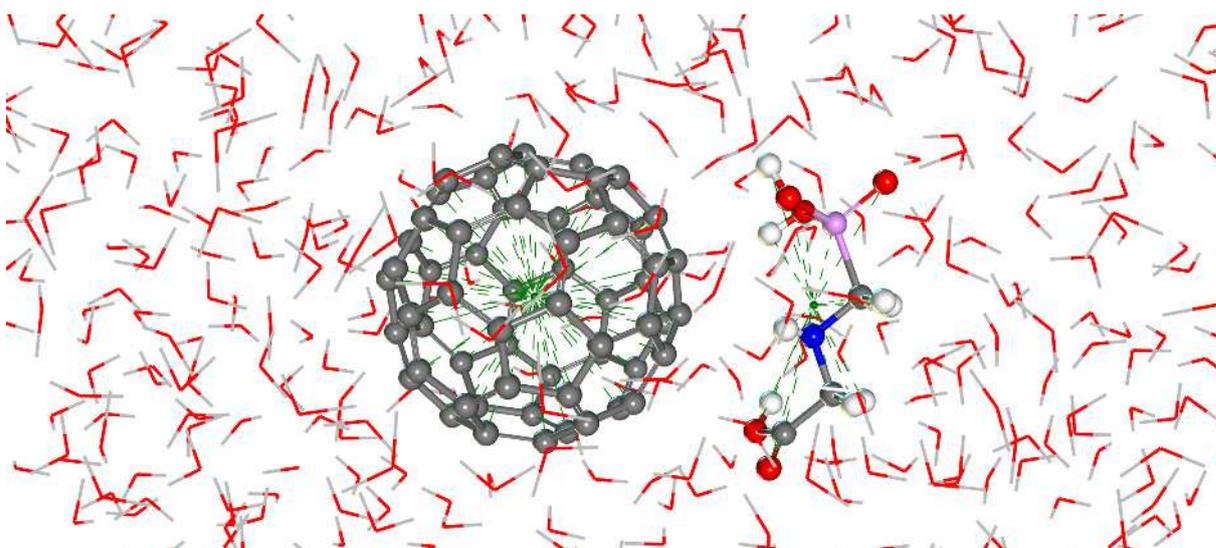
Fonte própria.

Comparando esses resultados com os para o fulereno no vácuo, o deslocamento dos picos devido à presença do dielétrico é relativamente baixo para tal estrutura. Os modos normais de vibração do fulereno C₆₀ contribuem notoriamente para os respectivos picos nos níveis de adsorção, visto que estes são menores (e, no caso do número de onda 1482,95 cm⁻¹, inexistente) na absorção da molécula de glifosato na água, sem a presença do fulereno. Por sua vez, as oscilações acopladas são responsáveis pelos aparecimentos dos pequenos picos em: 47,80 e 735,71 cm⁻¹ para o nível *A*; 110,67 cm⁻¹ para o nível *B*; 96,47 cm⁻¹ para o nível *C*. Como ocorreu para a simulação no vácuo, diversos picos já existentes para o glifosato isolado (neste caso, isolado em um meio dielétrico) sofreram contribuição ao serem estudados nas oscilações entre as duas moléculas. Assim, também há a previsão de pelo menos três níveis de adsorção para o GLY@C₆₀ no meio aquoso.

4.2.2 | Utilização da Dinâmica Molecular Clássica

Para comparar com os resultados quânticos, fez-se a adição de 400 moléculas de água, considerando uma distância de adsorção (ou raio de corte) máxima de 18,5 Å, juntas a cada uma das estruturas associadas aos níveis de adsorção encontrados classicamente com o *annealing*. Em seguida, realizou-se uma otimização de geometria através do Campo de Força Universal para encontrar a conformação que minimiza a energia potencial do sistema e a respectiva distância entre os centróides do glifosato e do C₆₀. A figura 4.13 ilustra tal situação para o nível de adsorção *A*.

Figura 4.13: Recorte da simulação computacional da adição de 400 moléculas de água à estrutura associada ao nível de adsorção *A* para um raio de adsorção de 18,5 Å após uma otimização de geometria com a Dinâmica Molecular.



Fonte própria.

Para uma temperatura de 300 K (próxima à ambiente), estimou-se que as distâncias entre os centróides foram de aproximadamente 6,645 Å para o nível *A*, 7,733 Å para

o nível *B* e 8,525 Å para o nível *C*. Esses resultados são relativamente próximos aos encontrados com o uso do controle COSMO através da DFT. Ou seja, ambas as técnicas preveem que a presença de água causa um afastamento entre o centróides do glifosato e o do fulereo C₆₀. Porém, as adsorções através das interações não-ligadas continuam, de fato, existindo.

5 | Considerações Finais

De fato, desde o início da Revolução Verde, a utilização de agrotóxicos tem causado diversos problemas ambientais que são cada vez mais agravantes. Em especial, o glifosato, que é um dos herbicidas mais comercializados, apresenta-se como um poluidor de águas superficiais e alimentos, podendo ocasionar, assim, grandes problemas de saúde para os seres humanos e demais animais. Nessa perspectiva, este trabalho baseou-se em verificar através de simulações computacionais se tal molécula pode ser adsorvida pelo fulereno C_{60} , devido às forças de interação intermoleculares.

A primeira parte dos resultados deste trabalho tratou de apresentar as características físicas mais fundamentais do glifosato com o uso da Dinâmica Molecular e a Teoria do Funcional da Densidade. A otimização de geometria desta molécula resultou em estruturas com energia total de 2,844, -24.117,622 e -24.244,522 eV de acordo com o UFF, LDA-PWC e GGA-PBE, respectivamente. Tomando o funcional GGA-PBE como referência, as variações entre as medidas dos comprimentos e dos ângulos de ligação foram, em sua grande maioria, pequenas para o UFF e LDA-PWC. Todavia, discrepâncias consideráveis apareceram entre o UFF e o funcional GGA-PBE para os ângulos de torção da molécula.

A Teoria do Funcional da Densidade previu para o glifosato, em seu estado fundamental, a predominância do orbital molecular de fronteira LUMO no grupo funcional do carboxilato, com uma autoenergia de -2,087 eV de acordo com o LDA-PWC e de -1,715 eV de acordo com o GGA-PBE. Para ambas as aproximações a energia do orbital HOMO coincidiu com a energia de Fermi com os valores de -6,783 eV para o LDA-PWC e de -6,469 eV para o GGA-PBE, possibilitando a respectivas estimativas de que o *gap* de energia é de 4,696 e 4,754 eV. Ademais, a presença do orbital HOMO ocorre majoritariamente nos grupos funcionais do fosfonato e do amino. Finalmente, a presença da energia de Fermi próxima à banda de valência na DOS indica que a molécula possui características semelhantes a um semicondutor do tipo p, onde as principais contribuições para a densidade de estados total são dos orbitais atômicos p.

O estudo da absorção infravermelha e da atividade Raman com a DFT encontrou um total de 48 modos normais de vibração para a molécula de glifosato. As curvas foram obtidas com os funcionais LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP para os números de onda de 0 até 4000 cm^{-1} , apresentando resultados relativamente próximos aos ditos na literatura.

A partir disso, as propriedades termodinâmicas foram calculadas, com destaque para a capacidade térmica molar a volume constante para um sólido composto por um mol de moléculas glifosato, pois esta se anula no zero absoluto e tende para $48R$ em altas temperaturas, concordando com o teorema da equipartição de energia.

A simulação do fulereno C_{60} junto ao glifosato foi inicialmente feita com um *annealing* molecular, do qual foi possível identificar três níveis de adsorção (*A*, *B* e *C*). Escolheu-se, então, uma curva associada a um ponto de mínimo de menor energia potencial de interação de cada nível para representá-lo. Após um cálculo de energia com o funcional LDA-PWC, obteve-se os pontos de mínimo em aproximadamente: $-0,575$ eV para uma distância entre os centróides das moléculas de $6,395$ Å para o nível *A*; $-0,480$ eV e $7,410$ Å para o nível *B*; $-0,451$ eV e $8,220$ Å para o nível *C*. Além disso, através da simulação da espectroscopia IR, verificaram-se modos de vibração acoplados entre tais moléculas. Fez-se também uma estimativa da função radial de distribuição de pares dos respectivos centróides para um cálculo de Dinâmica Molecular com 50 moléculas de glifosato em relação ao C_{60} , de forma que os resultados apresentaram, mais uma vez, a existência dos três níveis.

As considerações da água como meio de solvatação foram realizadas de duas maneiras: (I) utilizando a sua constante dielétrica e (II) fazendo a adição das moléculas no sistema. No caso I, os cálculos feitos pela DFT com o funcional LDA-PWC previram que as respectivas distâncias entre os centróides nos pontos de mínimo do potencial de interação foram deslocadas para valores maiores do que no vácuo para os três níveis, bem como as energias associadas (neste caso, tornaram-se “menos negativas”). Os modos de vibração acoplados também foram encontrados ao fazer as simulações com os três níveis, o que garante a existência da adsorção. Já no caso II, foi feito um cálculo de Dinâmica Molecular (a uma temperatura de 300 K), seguido por uma otimização de geometria, de tal forma que os resultados foram condizentes com o caso I.

Em suma, as simulações computacionais aqui empregadas classificam o fulereno C_{60} como uma molécula capaz de adsorver o glifosato no vácuo e em meio aquoso de pelo menos três maneiras diferentes. Vale ressaltar, ainda, que a adsorção física é uma forma extremamente eficaz de remover poluentes, através do uso das técnicas de nanotecnologia. Portanto, este trabalho contribui para a compreensão quanto à viabilidade de tais aplicações nos reservatórios de água.

Como perspectivas para trabalhos futuros, pretende-se estudar as propriedades dos cristais de glifosato e suas interações com outras estruturas de carbono, além do C_{60} . Os cálculos realizados neste trabalho podem, ainda, ser replicados para outros herbicidas conhecidos, por exemplo, o picloram, a atrazina, o 2,4-D, o glufosinato, o DCMU e a dicamba.

Referências Bibliográficas

- [1] SANTOS, A. B.; NASCIMENTO, F. S. **Transformações Ocorridas ao Longo da Evolução da Atividade Agrícola: Algumas Considerações.** *Enciclopedia Biosfera*, Goiânia-GO, v. 5, n. 8, p. 1–9, 2009.
- [2] FRAGA, J.; MARQUES, J. *Ecologia Humana e Agroecologia*. 1. ed. Paulo Afonso - BA: Editora SABEH, 2016.
- [3] KISLEV, M. E.; WEISS, E.; HARTMANN, A. **Impetus for sowing and the beginning of agriculture: Ground collecting of wild cereals.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, St. Louis, MO, v. 101, n. 9, p. 2692–2695, 2004.
- [4] LISBOA, R. S. **Direito na Sociedade da Informação.** *Revista dos Tribunais*, São Paulo, v. 95, p. 106, 2006.
- [5] BERETTA, C. C. **Tração animal na agricultura.** *NBL Editora*, São Paulo, 1988.
- [6] MARQUES, J. A. M. **Breves notas sobre sociedades culturais e civilizações pré-clássicas: o nascimento das cidades.** *Humanidades: Revista Trimestral da AEFLUP*, Porto, v. 1, p. 71–80, 1982.
- [7] LOBO, J. H. **As origens da Agricultura.** *Revista de História*, São Paulo, v. 38, n. 78, p. 285–311, 2017.
- [8] GIMPEL, J. *The medieval machine. The Industrial Revolution of the Middle Ages*. New York: Penguin Books, 1978. v. 22.
- [9] DUARTE JUNIOR, J. B.; COELHO, F. C. *Rotação de Culturas*. Niterói-RJ: Programa Rio Rural, 2010.
- [10] GARCIA, R. A. *Rotação de culturas e propriedades físicas e matéria orgânica de um latossolo*. Botucatu-SP: Universidade Estadual Paulista, Tese (doutorado em Ciências Agrônomicas), 2010.
- [11] ABREU, E. S.; VIANA, I. C.; MORENO, R. B.; TORRES, E. A. F. S. **Alimentação mundial - uma reflexão sobre a história.** *Saúde e Sociedade*, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 3 – 14, 2001.

- [12] EHLERS, E. **O que é agricultura sustentável.** *Brasiliense*, São Paulo, 2017.
- [13] ROMEIRO, A. R. **Meio ambiente e dinâmica de inovações na agricultura.** *Annablume Editora*, São Paulo, 1998.
- [14] VIAN, C. E. F.; JÚNIOR, A.; MARTINS, A.; BARICELO, L. G.; SILVA, R. P. **Origens, evolução e tendências da indústria de máquinas agrícolas.** *Revista de Economia e Sociologia Rural, SciELO Brasil*, Brasília, v. 51, n. 4, p. 719–744, 2013.
- [15] ANDRADES, T. O.; GANIMI, R. N. **Revolução Verde e a Apropriação Capitalista.** *CES Revista*, Juiz de Fora, v. 21, p. 43–56, 2007.
- [16] ALBERGONI, L.; PELAEZ, V. **Da revolução verde à agrobiotecnologia: ruptura ou continuidade de paradigmas?** *Revista de Economia*, Curitiba-PR, v. 1, n. 31, p. 31–53, 2007.
- [17] MOREIRA, R. J. **Críticas ambientalistas à Revolução Verde.** *Estudos Sociedade e Agricultura*, Rio de Janeiro, v. 15, p. 39–52, 2000.
- [18] VAN BELLEN, H. M. **Desenvolvimento Sustentável: Uma Descrição das Principais Ferramentas de Avaliação.** *Ambiente & Sociedade*, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 67–88, 2004.
- [19] VOLL, E.; GAZZIERO, D. L. P.; BRIGHENTI, A. M.; ADEGAS, F. S.; GAUDÊNCIO, C. D. A.; VOLL, C. E. **A dinâmica das plantas daninhas e práticas de manejo.** Londrina-PR: Embrapa Soja, 2005. v. 1.
- [20] ARAUJO JUNIOR, C. F.; MARTINS, B. H.; HIGASHI, V. Y.; HAMANAKA, C. A. **The role of weed and cover crops on soil and water conservation in a tropical region.** In: PILIPAVIČIUS, V. (Ed.) *Weed Biology and Control*. Rijeka: InTech, 2015. Cap. 01.
- [21] FERREIRA, A. G.; AQUILA, M. E. A. **Alelopatia: Uma Área Emergente da Ecofisiologia.** *Revista Brasileira De Fisiologia Vegetal*, São Paulo, v. 12, n. VII, p. 175–204, 2000.
- [22] RIZZARDI, M. A.; FLECK, N. G.; VIDAL, R. A.; MEROTTO JUNIOR, A.; AGOSTINETTO, D. **Competição por Recursos do Solo entre Ervas Daninhas e Culturas.** *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 31, n. 4, p. 707–714, 2001.
- [23] PITELLI, R. A. **Competição e Controle das Plantas Daninhas em Áreas Agrícolas.** *Série Técnica IPEF*, Piracicaba, v. 4, n. 12, p. 24, 1987.

- [24] OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba-PR: Omnipax Editora Ltda, 2011.
- [25] BOHRER, L. C. *Diagnóstico de Riscos no Uso de Herbicidas nas Lavouras de Soja no Município de Cruz Alta, RS*. Santa Maria-RS: Universidade Federal de Santa Maria, Monografia (Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho), 2005.
- [26] ROBBINS, P. *Encyclopedia of Environment and Society*. Los Angeles: Sage Publications, 2007. v. 3.
- [27] AZANIA, C. A. M.; PINTO, L. R.; ADRIANO, R. C.; PERECIN, D.; AZANIA, A. P. **The Use of Glyphosate in Sugarcane: A Brazilian Experience**. In: PRICE, A. J.; KELTON, J. A. (Eds.) *Herbicides - Current Research and Case Studies in Use*. Rijeka: InTech, 2013. Cap. 07.
- [28] FERREIRA, J. C. **Controle de Plantas Daninhas**. *Embrapa Semiárido - Folderes/Folhetos/Cartilhas (INFOTECA-E)*, Petrolina, 1992.
- [29] VATS, S. **Herbicides: history, classification and genetic manipulation of plants for herbicide resistance**. In: LICHTFOUSE, E. (Ed.) *Sustainable Agriculture Reviews*. Switzerland: Springer International Publishing, 2015. Cap. 3, p. 153–192.
- [30] SILVA, J. B.; PIRES, N. M. **Controle de plantas daninhas na cultura do milho**. *Embrapa Milho e Sorgo - Artigo em periódico indexado (ALICE)*, Belo Horizonte, v. 14, n. 164, p. 17–20, 1979.
- [31] GAZZIERO, D. L. P.; PURÍSSIMO, C.; ADEGAS, F. S.; VOLL, E.; BRIGHENTI, A. M.; PRETE, C. E. C. **Tabela Periódica dos Herbicidas**. *Embrapa Soja - Folderes/Folhetos/Cartilhas (INFOTECA-E)*, Londrina-PR, 2004.
- [32] SASAKI, Y.; NAGANO, Y. **Plant Acetyl-CoA Carboxylase: Structure, Biosynthesis, Regulation, and Gene Manipulation for Plant Breeding**. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, Japan, v. 68, n. 6, p. 1175–1184, 2004.
- [33] KESTRING, Z. E. **Eficácia do Herbicida 2,4-D na Formulação WG e Líquido, com e sem Adição de Condicionador de Calda no Controle de Traçoeraba (*Commelina benghalensis* L.)**. Foz do Iguaçu-PR: União Dinâmica de Faculdades Cataratas - Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Agrônoma), 2012.

- [34] TEALE, W. D.; PAPONOV, I. A.; PALME, K. **Auxin in action: signalling, transport and the control of plant growth and development.** *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, London, v. 7, n. 11, p. 847–859, 2006.
- [35] UENOJO, M.; MARÓSTICA, M. R.; PASTORE, G. M. **Carotenóides: Propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma.** *Química Nova*, Campinas-SP, v. 30, n. 3, p. 616–622, 2007.
- [36] SANDMANN, G.; SCHMIDT, A.; LINDEN, H.; BÖGER, P. **Phytoene desaturase, the essential target for bleaching herbicides.** *Weed Science Society of America*, Cambridge, v. 39, p. 474–479, 1991.
- [37] KARAM, D.; OLIVEIRA, M. F. **Seletividade de herbicidas na cultura do milho.** *Embrapa Milho e Sorgo-Circular Técnica (INFOTECA-E)*, Sete Lagoas, 2007.
- [38] KRUSE, N. D.; TREZZI, M. M.; VIDAL, R. A. **Herbicidas Inibidores da EPSPs: Revisão de Literatura.** *Revista Brasileira de Herbicidas*, Londrina-PR, v. 1, n. 2, p. 139 – 146, 2000.
- [39] GOMES, G. L. G. C.; VELINI, E. D.; CARBONARI, C. A.; TRINDADE, M. L. B. **Association effects of glyphosate and phosphite in maize plants.** *Revista Brasileira de Herbicidas*, Londrina-PR, v. 12, n. 1, p. 78–86, 2013.
- [40] STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. **Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos.** *Tecno-lógica*, Santa Cruz do Sul, v. 15, p. 15–21, 2011.
- [41] MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. **Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”).** *Revista Brasileira de Herbicidas*, Londrina-PR, v. 10, n. 2, p. 151–164, 2011.
- [42] BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. **Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil.** In: GUNTHER, F. A. (Ed.) *Single Pesticide Volume: The Triazine Herbicides*. New York, USA: Springer, 1970. v. 32, p. 29–92.
- [43] FAY, E. F.; SILVA, C. M. M. S. **Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água.** In: SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. (Eds.) *Agrotóxicos e Ambiente*. Brasília-DF: Embrapa Informação Tecnológica, 1. ed., 2004. Cap. 3, p. 108–143.
- [44] SANCHES, S. M.; DA SILVA, C. H. T. D. P.; DE CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. **Pesticidas e seus Respectivos Riscos Associados à Contaminação**

- da Água. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, São Paulo, v. 13, p. 53–58, 2003.
- [45] VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. D. C. **Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil.** *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 11, p. 2391–2399, 2006.
- [46] PEREIRA, L. M. *Análise de Riscos Ambientais na Aplicação de Defensivos Agrícolas em Propriedade Rural.* Ijuí-RS: Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. Monografia (pós-graduação *Lato Sensu* em Engenharia de Segurança do Trabalho), 2014.
- [47] CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. **Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS.** *Química Nova*, Campinas-SP, v. 31, n. 8, p. 1982–1986, 2008.
- [48] KETTLES, M. A.; BROWNING, S. R.; PRINCE, T. S.; HORSTMAN, S. W. **Triazine herbicide exposure and breast cancer incidence: An ecologic study of Kentucky counties.** *Environmental Health Perspectives*, Lexington, KY, v. 105, n. 11, p. 1222–1227, 1997.
- [49] DINIS-OLIVEIRA, R. J.; REMIÃO, F.; CARMO, H.; DUARTE, J. A.; NAVARRO, A. S.; BASTOS, M. L.; CARVALHO, F. **Paraquat exposure as an etiological factor of Parkinson's disease.** *Neurotoxicology (Elsevier)*, Little Rock, AR, v. 27, p. 1110–1122, 2006.
- [50] RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. **A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente.** *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149–158, 2009.
- [51] COX, C. **Glyphosate (Roundup).** *Journal of Pesticide Reform*, Eugene (OR), v. 18, n. 3, p. 3–16, 1998.
- [52] MARTINS, P. **Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável.** *Estudios Sociales*, São Paulo, p. 1–20, 2008.
- [53] FEYNMAN, R. P. **There's plenty of room at the bottom.** *Engineering and science*, California, v. 23, n. 5, p. 22–36, 1960.
- [54] FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise.** *Química Nova*, Salvador-BA, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

- [55] ALVES, O. L. **Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo.** *Parcerias Estratégicas*, Brasília-DF, v. 18, p. 23–40, 2004.
- [56] PIMENTA, M.; MELO, C. D. P. **Nanociências e nanotecnologia.** *Parcerias Estratégicas*, Brasília-DF, v. 18, p. 9 – 21, 2004.
- [57] SILVA, S. B. **Meio Ambiente e Saúde: Problemas da Poluição Química.** *Revista de Ensino, Educação e Ciências Humanas*, Londrina-PR, v. 13, n. 2, 2015.
- [58] QUINA, F. H. **Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos.** *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 1028–1029, 2004.
- [59] MORA-HUERTAS, C. E.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. **Polymer-based nanocapsules for drug delivery.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 385, n. 1-2, p. 113–142, 2010.
- [60] GRAEFF, C. *Nanotecnologia, Ciência e Engenharia.* São Paulo-SP: Cultura Acadêmica, 2012.
- [61] MOGUL, M. G.; AKIN, H.; HASIRCI, N.; TRANTOLO, D. J.; GRESSER, J. D.; WISE, D. L. **Controlled release of biologically active agents for purposes of agricultural crop management.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 16, n. 1-4, p. 289–320, 1996.
- [62] SCHAFFAZICK, S. R.; POHLMANN, A. R.; FREITAS, L. D. L.; GUTERRES, S. S. **Caracterização e estudo de estabilidade de suspensões de nanocápsulas e de nanoesferas poliméricas contendo diclofenaco.** *Acta Farm. Bonaerense*, v. 21, n. 2, p. 99–106, 2002.
- [63] SUFFREDINI, G.; EAST, J. E.; LEVY, L. M. **New Applications of Nanotechnology for Neuroimaging.** *American Journal of Neuroradiology*, v. 35, n. 7, p. 1246–1253, 2013.
- [64] SANTOS, L. J.; ROCHA, G. P.; ALVES, R. B.; DE FREITAS, R. P. **Fulereo[C60]: química e aplicações.** *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 680–693, 2010.
- [65] GOULART, L.; TONEL, M. Z. **Adsorção física do fulereno com o 5-fluorouracil: um estudo teórico 1.** *Disciplinarum Scientia/ Naturais e Tecnológicas*, v. 16, p. 161–168, 2015.

- [66] GANJI, M. D.; NASHTAHOSSEINI, M.; YEGANEHI, S.; REZVANI, M. **First-principles vdW-DF investigation on the interaction between the oxazepam molecule and C60 fullerene.** *Journal of Molecular Modeling*, v. 19, n. 4, p. 1929–1936, 2013.
- [67] RINO, J. P.; STUDART, N. **Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular.** *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 838–845, 2001.
- [68] ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. **Studies in molecular dynamics. I. General method.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959.
- [69] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Eds.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [70] ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. **Phase transition for a hard sphere system.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957.
- [71] NAMBA, A. M.; SILVA, V. B.; SILVA, C. H. **Dinâmica molecular: Teoria e aplicações em planejamento de fármacos.** *Ecletica Química*, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 13–24, 2008.
- [72] VERLI, H. *Bioinformática: da Biologia à Flexibilidade Molecular*. 1. ed. São Paulo: Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular, 2014.
- [73] SCHLICK, T. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*. 2. ed. New York, NY: Springer, 2013. v. 21.
- [74] FRAZÃO, N. F. *Bioquímica Quântica de Fármacos Anti-Parkinsonianos*. 2012. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- [75] CHIQUITO, A. J.; ALMEIDA, N. G. **O Potencial de Lennard-Jones: Aplicação à Moléculas Diatômicas.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 21, n. 2, p. 242–249, 1999.
- [76] SYMON, K. R. *Mechanics*. Massachusetts: Addison-Wesley, 1960.
- [77] RAPPÉ, A. K.; COLWELL, K. S.; CASEWIT, C. J. **Application of a Universal Force Field to Metal Complexes.** *Inorganic Chemistry*, v. 32, n. 16, p. 3438–3450, 1993.
- [78] SOUSA, J. O. *Caracterização de Nanobiomoléculas usados no tratamento da Doença de Huntington usando métodos ab-initio*. Cuité-PB: Universidade

- Federal de Campina Grande. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física), 2015.
- [79] JENSEN, F. *Molecular Modelling*. 2nd. ed. John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [80] GOMES, D. S. *Caracterização Teórica por Simulação Computacional do Antibiótico Tetracíclico $C_{22}H_{24}N_2O_8$: Usando DFT*. Cuité-PB: Universidade Federal de Campina Grande. Trabalho de Conclusão de Curso, 2018.
- [81] SCHERER, C. *Métodos Computacionais da Física*. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [82] OLIVEIRA, J. E. D. *Caracterização Quântica da Coenzima Q10 (COQ10) Utilizada no Tratamento da Fibromialgia*. Cuité-PB: Universidade Federal de Campina Grande. Trabalho de Conclusão de Curso, 2018.
- [83] SALINAS, S. R. A. *Introdução á Física Estatística*. 2. ed. São Paulo: Edusp, 1999.
- [84] GREINER, W.; NEISE, L.; STÖCKER, H. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. New York: Springer Science & Business Media, 1995.
- [85] VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, New York, v. 159, n. 5, p. 98–103, 1967.
- [86] ZETTILI, N. *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*. West Sussex, Englad: John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- [87] EINSTEIN, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, v. 17, n. 6, p. 132–148, 1905.
- [88] RUTHERFORD, E. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom. *Philosophical Magazine Series 6*, v. 21, n. 125, p. 669–688, 1911.
- [89] BOHR, N. On the constitution of atoms and molecules. *Philosophical Magazine Series 6 - LXXIII*, p. 857–875, 1913.
- [90] PARENTE, F. A. G.; SANTOS, A. C. F. D.; TORT, A. C. Os 100 anos do átomo de Bohr. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 35, p. 4301, 2013.
- [91] COOPER, M. J. Compton scattering and electron momentum determination. *Reports on Progress in Physics*, v. 48, n. 4, p. 415–481, 1999.

- [92] DE BROGLIE, L. *Recherches sur la théorie des quanta*. Tese (Doutorado em Física) - Migration - université en cours d'affectation, 1924. Français.
- [93] CASADO, C. M. M. **A brief history of the mathematical equivalence between the two quantum mechanics**. *Latin-American Journal of Physics Education*, v. 2, n. 2, p. 152–155, 2008.
- [94] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.
- [95] DIRAC, P. A. M. **A new notation for quantum mechanics**. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 35, n. 3, p. 416–418, 1939.
- [96] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**. Oxford University Press, Oxford, 2011.
- [97] SCHRÖDINGER, E. **An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules**. *Physical Review*, New York, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926.
- [98] COHEN-TANNOUJDI, C.; DIU, B.; LALOE, F. *Quantum Mechanics*. Wiley, 1991. v. 1.
- [99] DIRAC, P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics*. Number 27. Oxford: Oxford University Press, 1981.
- [100] WOOTTERS, W. K.; ZUREK, W. H. **Complementarity in the double-slit experiment: Quantum nonseparability and a quantitative statement of Bohr's principle**. *Physical Review D*, v. 19, n. 2, p. 473–484, 1979.
- [101] GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. *Introduction to Quantum Mechanics*. 4. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.
- [102] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. **Zur Quantentheorie der Molekeln**. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- [103] MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [104] PEREIRA, A. M. *Estudo Ab-Initio e DFT das Nitrosaminas*. João Pessoa-PB: Universidade Estadual da Paraíba. Dissertação (Mestrado em Química), 2008.
- [105] SILVA, A. R. *Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de hubbard de dois sítios*. Juazeiro-BA: Universidade Federal do Vale do São Francisco - Dissertação (Mestrado), 2009.

- [106] PISANA, S.; LAZZERI, M.; CASIRAGHI, C.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; FERRARI, A. C.; MAURI, F. **Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene.** *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 198–201, 2007.
- [107] KÖPPEL, H.; DOMCKE, W.; CEDERBAUM, L. **Multimode Molecular-Dynamics Beyond The Born-Oppenheimer Approximation.** *Adv. Chem. Phys.*, v. 57, p. 59–246, 1984.
- [108] PACK, R. T.; HIRSCHFELDER, J. O. **Energy Corrections to the Born-Oppenheimer Approximation. The Best Adiabatic Approximation.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 52, n. 2, p. 521–534, 1970.
- [109] ANTUNES, A.; SANTOS, A.; SILVA, M.; RAGI, R.; BAGNATO, V. **Método de Hartree-Fock: Dois Exemplos Analiticamente Solúveis.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 21, n. 2, p. 221, 1999.
- [110] CAETANO, E. W. S. **Cálculo ab initio de propriedades optoeletrônicas da L-Alanina.** 2005. p. 285–482. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, 2005.
- [111] TRZESNIAK, D. R. F. **Modelagem Quântica De Inibidores Enzimáticos.** 2002. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo, 2002.
- [112] LUCENA JR., J. R. **Estudo Teórico e Experimental de CFC's e HCFC's Isolados em Matrizes Criogênicas.** Universidade Estadual da Paraíba. Tese (Doutorado em Química), 2008.
- [113] CUSTODIO, R. **Uma forma simplificada de deduzir as equações de Hartree e Hartree-Fock.** *Química Nova*, v. 38, n. 7, p. 995–1001, 2015.
- [114] HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas.** *Physical Review*, New York, v. 136, n. 1964, p. 864–871, 1964.
- [115] DIAS, M. L. **Investigação por DFT de fios de Fe, Co e Ni dopados.** São Luís-MA: Universidade Federal do Maranhã. Trabalho de Conclusão de Curso, 2015.
- [116] HUANG, K. **Statistical Mechanics.** 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1963.
- [117] CAPELLE, K. **A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory.** *Brazilian Journal of Physics, SciELO Brasil*, v. 36, n. 4A, p. 1318–1343, 2002.
- [118] COTTENIER, S. **Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction.** Number L. KU Leuven, Belgium: Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, 2004.

- [119] PARR, R. G.; WEITAO, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1994.
- [120] KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. *Physical Review*, New York, v. 140, n. 4A, 1965.
- [121] PERDEW, J. P.; WANG, Y. **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy**. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 244–249, 1992.
- [122] PEDROZA, A. **Teoria do Funcional da Densidade: Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica**. *Physicae Organum*, v. 2, n. 1, p. 14, 2016.
- [123] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. **Generalized gradient approximation made simple**. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- [124] BECKE, A. D. **Basis-Set-Free Density-Functional Quantum Chemistry**. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 36, p. 599–609, 1989.
- [125] PENCE, H. E.; WILLIAMS, A. **Chemspider: An online chemical information resource**. *Journal of Chemical Education*, v. 87, n. 11, p. 1123–1124, 2010.
- [126] CHEMSPIDER. **Glyphosate**. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.3376.html>>. Acesso em: 12 de Outubro de 2018.
- [127] CHEMSPIDER. **Buckminsterfullerene**. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.110185.html>>. Acesso em: 12 de Outubro de 2018.
- [128] JAMROZ, M. H. **Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4**. *Warsaw*, 2004-2010.
- [129] AKKERMANS, R. L.; SPENLEY, N. A.; ROBERTSON, S. H. **Monte Carlo Methods in Materials Studio**. *Molecular Simulation*, v. 39, n. 14-15, p. 1153–1164, 2013.
- [130] AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R. **Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação**. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002.
- [131] KUPSKE, C. *Exposição ao Glifosato e Incidência de Câncer em Agricultores Familiares do Município de Cerro Largo-RS*. Cerro Largo-RS:

- Universidade Federal da Fronteira do Sul. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis), 2018.
- [132] BRADY, J.; HUMISTON, G. *Química Geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1986.
- [133] BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. *Química: a Ciência Central*. 9. ed. Prentice Hall Brasil, 2005.
- [134] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. New York: Wiley, 1996.
- [135] BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: An Introduction*. Oxford Graduate Texts, 2002.
- [136] LEE, C.; YANG, W. **The divide-and-conquer density-functional approach: Molecular internal rotation and density of states**. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 96, n. 3, p. 2408–2411, 1992.
- [137] ŁUKASIAK, L.; JAKUBOWSKI, A. **History of Semiconductors**. *Journal of Telecommunications and Information Technology*, v. vol. 1, n. IS, p. pp. 3–9, 2010.
- [138] MULLIKEN, R. S. **Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I**. *Journal of Chemical Physics*, New York, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955.
- [139] PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.
- [140] WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; SKOOG, D. A. *Fundamentos de Química Analítica*. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- [141] UNDABEYTIA, T.; MORILLO, E.; MAQUEDA, C. **FTIR study of glyphosate-copper complexes**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, n. 7, p. 1918–1921, 2002.
- [142] COSTA, J. C.; ANDO, R. A.; SANT’ANA, A. C.; CORIO, P. **Surface-enhanced Raman spectroscopy studies of organophosphorous model molecules and pesticides**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 45, p. 15645–15651, 2012.
- [143] QIAN, W.; KRIMM, S. **Dipole derivative distribution: A useful adjunct to the potential energy distribution**. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 97, n. 45, p. 11578–11579, 1993.

- [144] CAPITELLI, M.; COLONNA, G.; GIORDANO, D.; MARRAFFA, L.; CASAVOLA, A.; MINELLI, P.; PAGANO, D.; PIETANZA, L. D.; TACCOGNA, F. *Tables of internal partition functions and thermodynamic properties of high-temperature Mars-atmosphere species from 50K to 50000K*. Number 246. European Space Agency (Scientific and Technical Reports) ESA STR, 2005.
- [145] SERDAROGLU, G.; DURMAZ, S. **DFT and statistical mechanics entropy calculations of diatomic and polyatomic molecules**. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, v. 49, n. 7, p. 861–866, 2010.
- [146] SANTOS, C. A. S. *Propriedades Eletrônicas, Ópticas e Vibracionais da Região C-Terminal da Fosfolipase A₂ e Lys 49*. Cuité-PB: Universidade Estadual da Paraíba. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia), 2016.
- [147] ROY, S. K. *Thermal Physics and Statistical Mechanics*. New Age International, 2001.
- [148] FRAZÃO, N. F.; ALBUQUERQUE, E. L.; FULCO, U. L.; AZEVEDO, D. L.; MENDONÇA, G. L.; LIMA-NETO, P.; CAETANO, E. W.; SANTANA, J. V.; FREIRE, V. N. **Four-level levodopa adsorption on C₆₀ fullerene for transdermal and oral administration: A computational study**. *RSC Advances*, v. 2, n. 22, p. 8306–8322, 2012.
- [149] HADAD, A.; AZEVEDO, D. L.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N.; MENDONÇA, G. L. F.; LIMA-NETO, P.; ALBUQUERQUE, E. L.; MARGIS, R.; GOTTFRIED, C. **Two-Level Adsorption of Ibuprofen on C₆₀ Fullerene for Transdermal Delivery: Classical Molecular Dynamics and Density Functional Theory Computations**. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 24501–24511, 2011.
- [150] KROTO, H. W.; ALLAF, A.; BALM, S. **C₆₀: Buckminsterfullerene**. *Chemical Reviews*, v. 91, n. 6, p. 1213–1235, 1991.
- [151] VECCHI, S. K.; P., C. D. G. M. **Optimization of Simulated Annealing**. *Science, New Series*, v. 220, n. 4983, p. 671–680, 1983.
- [152] MADEIRA, L.; VITIELLO, S. **A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, 2012.

- [153] KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. **COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit.** *J. Chem. Soc. {,} Perkin Trans. 2*, v. 2, p. 799–805, 1993.
- [154] TOMASI, J.; PERSICO, M. **Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent.** *Chemical Reviews*, v. 94, n. 7, p. 2027–2094, 1994.
- [155] DELLEY, B. **The conductor-like screening model for polymers and surfaces.** *Molecular Simulation*, v. 32, n. 2, p. 117–123, 2006.