



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Propriedades Termodinâmicas e Eletrônicas de  
Argônio, Xenônio e Misturas de Ar/Xe em  
Condições Supercríticas via Simulação  
Computacional Atomística**

**Vitor Oliveira Damião**

SALVADOR - BA

MARÇO DE 2014

Vitor Oliveira Damião

Propriedades Termodinâmicas e Eletrônicas de  
Argônio, Xenônio e Misturas de Ar/Xe em  
Condições Supercríticas via Simulação  
Computacional Atomística

*Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, sob orientação do Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno e co-orientação do Prof. Dr. Fernando de Brito Mota, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Física.*

SALVADOR-BA  
MARÇO DE 2014

# FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFBA

D158 Damião, Vitor Oliveira

Propriedades termodinâmicas e eletrônicas de argônio, xenônio e misturas de Ar/Xe em condições supercríticas via simulação computacional atomística / por Vitor Oliveira Damião.- 2014.

83 f.

Orientador: Prof . Dr Roberto Rivelino de Melo Moreno

Co-Orientador: Prof . Dr. Fernando de Brito Mota

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2014.

1. Argônio. 2. Termodinâmicas. I. Universidade Federal da Bahia.  
II. t.

CDU 546.293

Dedico este trabalho às minhas Floras:  
uma que é e sempre será,  
e a outra que ainda há de ser,  
se Deus quiser.

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e saúde que me deu gratuitamente. Sem o cuidado dele, nenhuma realização em minha vida seria possível.

Agradeço ao meu orientador, professor Rivelino, pela sua grande contribuição à minha formação acadêmica, por ter me auxiliado a tomar a direção para a pesquisa em física quando eu ainda cursava a graduação, e por até hoje me ajudar com seus constantes incentivos à busca por uma formação mais qualificada e sólida.

Agradeço ao meu co-orientador, professor Fernando de Brito Mota, do qual considero um privilégio ter sido aluno, pessoa de humildade e calma incomuns. Aos professores Saulo Carneiro e Caio Castilho, exemplos de responsabilidade e disciplina copiosas.

Agradeço à minha família pelo incentivo, especialmente ao meu pai, Marivaldo, e à minha vó (e mãe) Flora pelo interesse que sempre demonstraram em meus estudos e pelo financiamento do mesmo, com todo esforço. Agradeço aos meus queridos irmãos, Vinicius, Vanessa e Bruno, pelo incentivo. O exemplo que estes viram em mim aumentaram minha determinação em nunca diminuir o passo.

Agradeço às minhas queridas mães de coração, Vilma, Dice, Lú, Célia, Vovó Vanda, Vovó Nininha e Ninha. O amor e o cuidado de vocês não me deixa sentir a falta de minha mãe quase nunca! Além de meu pai, minha vó Flora e Vilma, agradeço a todos os que contribuíram diretamente com meus estudos, como Vailton, Ângela, Lú e Kamila, além dos demais que eu posso não recordar no momento, mas quero que estes tenham a certeza de que

foram muito importantes nesse processo que já dura 28 anos.

Agradeço fortemente a Maria Isabel por ser uma excelente namorada e colega de trabalho. Sua história me mostrou que nada é impossível para quem deseja e persegue seu objetivo. Depois que a conheci meu trabalho andou muito mais depressa. Agradeço a Kim Veiga, primeiro amigo que fiz na universidade, pessoa incansável na arte de me desafiar.

Agradeço aos amigos que fiz no Instituto de Física da UFBA, os quais considero muito mais do que colegas de trabalho, pessoas com as quais passo maior parte do meu tempo, dividindo as angústias de minha ignorância, discutindo e sorrindo, e não raramente auxiliando-nos mutuamente em diversos problemas, não só de física, mas da vida. Alguns destes eu faço questão de citar como Jorge Dantas, Alessandro Barros, Tenilson, Antônio Lafayette, Eduardo Reis, Josenilton, Renatinho, Harlilton, Sergio Floquet, Wallas, João Claudio, Leandro, Tércio Henrique, Aureliano Sancho, Elenilson e Andréia Simões. Estes com certeza não são os únicos, mas preciso representar todos através de alguns. Agradeço especialmente àqueles que contribuíram com discussões e sugestões.

Agradeço a Rodolfo Alves e a Ivo de Deus que muito me incentivaram a fazer física, talvez até sem saber disso. A todos os funcionários do Instituto de Física da UFBA, especialmente a Fábio por ser bastante solícito.

À UFBA, à CAPES, à FAPESB e ao CNPq o apoio financeiro. Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho, CENAPAD-SP, os computadores para a realização dos cálculos deste trabalho.

*"Nós não conhecemos.  
Nós só podemos dar palpites."*

Karl Popper

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>ii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xi</b>
<b>Resumo</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>2</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>3</b>
1.1 Estados ordinários da matéria . . . . .	3
1.2 Aplicações de fluidos supercríticos . . . . .	5
1.3 Organização da dissertação . . . . .	6
<b>2 Metodologia</b>	<b>8</b>
2.1 Simulação Computacional Atomística . . . . .	8
2.1.1 O Método Monte Carlo Metropolis . . . . .	10
2.1.2 O Potencial de Lennard-Jones . . . . .	15

2.2	Teoria do Funcional da Densidade - DFT . . . . .	19
2.3	DFT-D - Correção da dispersão na DFT . . . . .	36
2.4	O método sequencial QM/MM . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>41</b>
3.1	Propriedades termodinâmicas e estruturais . . . . .	41
3.2	Energia de coesão . . . . .	51
3.3	Estados eletrônicos . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>60</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>64</b>

# Lista de Figuras

1.1	<i>Diagrama de fases típico. A linha verde marca o ponto de fusão e a linha azul, o ponto de ebulição, mostrando como eles variam com a pressão. . . . .</i>	4
2.1	<i>Representação esquemática do algoritmo de Metropolis. . . . .</i>	12
2.2	<i>Condições periódicas de contorno. Figura extraída de [31]. . . . .</i>	13
2.3	<i>Potencial de Lennard-Jones para o argônio e o xenônio. . . . .</i>	17
2.4	<i>Ciclo autoconsistente do esquema de Kohn e Sham. . . . .</i>	27
2.5	<i>Ilustração esquemática do pseudopotencial (linha tracejada), do potencial real (linha sólida) e de suas respectivas funções de onda [69]. . . . .</i>	33
3.1	<i>Função de Distribuição Radial, <math>G(r)</math>, do argônio líquido a <math>p = 1,32\text{atm}</math>. . . . .</i>	44
3.2	<i>Função de Distribuição radial, <math>G(r)</math>, do xenônio líquido calculadas para várias pressões no ensemble NPT. . . . .</i>	46
3.3	<i>Variação das propriedades termodinâmicas dos sistemas contendo Ar/Xe com a concentração. Os pontos pretos indicam os valores calculados em um sistema com 400 átomos e os pontos vermelhos correspondem ao sistema com 1000 átomos. . . . .</i>	48

3.4	<i>Função de Distribuição Radial, <math>G(r)</math>, do argônio (superior), da mistura com igual concentração de Ar/Xe (central) e do xenônio (inferior) a <math>T = 300\text{ K}</math> e <math>p = 80\text{ atm}</math>.</i>	50
3.5	<i>Função de autocorrelação da energia e o ajuste exponencial para a simulação do argônio supercrítico a <math>p = 80\text{ atm} = T = 300\text{ K}</math> (esquerda) e da mistura binária Ar/Xe a <math>p = 80\text{ atm} = T = 300\text{ K}</math> (direita).</i>	51
3.6	<i>Curvas de dissociação do dímero de argônio, obtidas via DFT (preta) e DFT-D (verde), e as respectivas curvas com correção de contrapeso (CP) para o erro por superposição de base (BSSE) para ambos os cálculos (vermelha e azul, respectivamente).</i>	53
3.7	<i>Curvas de dissociação do dímero ArXe, obtidas via DFT (preta) e DFT-D (verde), e as respectivas curvas com correção de contrapeso (CP) para o erro por superposição de base (BSSE) para ambos os cálculos (vermelha e azul, respectivamente).</i>	54
3.8	<i>Curvas de dissociação do dímero de xenônio, obtidas via DFT (preta) e DFT-D (verde), e as respectivas curvas com correção de contrapeso (CP) para o erro por superposição de base (BSSE) para ambos os cálculos (vermelha e azul, respectivamente).</i>	54
3.9	<i>Convergência estatística da energia de coesão por átomo do argônio supercrítico. A barra de erros corresponde ao desvio padrão.</i>	56
3.10	<i>Densidade de estados eletrônicos do argônio supercrítico (<math>p = 80\text{ atm}</math> e <math>T = 300\text{ K}</math>). Comparação entre as DOS obtidas com DFT e com DFT-D.</i>	57
3.11	<i>Densidade de estados eletrônicos do argônio, da mistura Ar/Xe em igual concentração e do xenônio em condições supercríticas. Esquerda: <math>T = 300\text{ K}</math>, <math>p = 80\text{ atm}</math>; direita: <math>T = 300\text{ K}</math>, <math>p = 100\text{ atm}</math>. As linhas pretas representam as DOS de uma configuração e as linhas vermelhas mostram as médias de 30 configurações MC descorrelacionadas.</i>	58

3.12 *Densidade de estados projetada do Ar, do Xe e da mistura Ar/Xe, a 80 atm.*  
*As linhas violeta correspondem aos estados eletrônicos da fase gasosa. . . .* 59

# Lista de Tabelas

2.1	<i>Parâmetros Lennard-Jones utilizados na simulação da fase líquida. . . . .</i>	17
2.2	<i>Parâmetros Lennard-Jones para o Ar e Xe supercríticos [44]. . . . .</i>	18
3.1	<i>Comparação das propriedades termodinâmicas do argônio líquido (<math>T = 90\text{ K}</math> e <math>p = 1,32\text{ atm}</math>) com nossas simulações no ensemble NPT. <math>\langle U \rangle / N</math> dada em kcal/mol, <math>C_p</math> em cal/mol K, <math>\alpha_p</math> em <math>K^{-1}</math>, <math>K_T</math> em <math>\text{atm}^{-1}</math> e <math>\rho</math> em <math>\text{g/cm}^3</math> .</i>	42
3.2	<i>Comparação das propriedades termodinâmicas do argônio líquido (<math>T = 90\text{ K}</math> e <math>\rho = 1,378\text{ g/cm}^3</math>) com nossas simulações no ensemble NVT. <math>\langle U \rangle / N</math> dada em kcal/mol, <math>C_V</math> em cal/mol K, <math>\gamma_V</math> em <math>\text{atm/K}</math> e <math>K_T</math> em <math>\text{atm}^{-1}</math>. . . . .</i>	42
3.3	<i>Propriedades termodinâmicas do xenônio líquido obtidas em nossas simulações no ensemble NPT em <math>T = 180\text{ K}</math>. . . . .</i>	45
3.4	<i>Variação das propriedades termodinâmicas dos sistemas contendo Ar/Xe com a concentração na região supercrítica (<math>T = 300\text{ K}</math> e <math>p = 80\text{ atm}</math>) no ensemble NPT. . . . .</i>	47
3.5	<i>Propriedades termodinâmicas obtidas da simulação do argônio, do xenônio e da mistura com igual concentração de Ar e de Xe em condições supercríticas (<math>T = 300\text{ K}</math>; <math>p = 80\text{ atm}</math> e <math>p = 100\text{ atm}</math>) no ensemble NPT. As unidades são: <math>\langle U \rangle / N</math> (kcal/mol), <math>C_p</math> (cal/mol K), <math>\alpha_p</math> (<math>K^{-1}</math>), <math>K_T</math> (<math>\text{atm}^{-1}</math>) e <math>\rho</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>). Simulação realizada com 400 átomos. . . . .</i>	49

3.6	<i>Intervalo (em passos MC) no qual a autocorrelação da energia decai para 15% calculados a partir do ajuste exponencial das funções de autocorrelação da energia para as simulações de argônio, de xenônio e da mistura binária entre estas espécies em condições supercríticas (<math>T = 300\text{ K}</math>).</i> . . . . .	50
3.7	<i>Energia de ligação, <math>E_{lig}</math>, e distância de equilíbrio (<math>R_e</math>), do dímero de argônio calculadas via DFT e com correção para a dispersão (DFT-D) na formulação de Grimme. <math>E_{lig}^{cp}</math> é a energia de ligação com correção de contrapeso (CP).</i> . . .	53
3.8	<i>Energia de ligação, <math>E_{lig}</math>, e distância de equilíbrio, (<math>R_e</math>), do dímero ArXe calculadas via DFT e com correção para a dispersão (DFT-D) na formulação de Grimme. <math>E_{lig}^{cp}</math> é a energia de ligação com correção de contrapeso (CP).</i> . . .	53
3.9	<i>Energia de ligação, <math>E_{lig}</math>, e distância de equilíbrio (<math>R_e</math>), do dímero de xenônio calculadas via DFT e com correção para a dispersão (DFT-D) na formulação de Grimme. <math>E_{lig}^{cp}</math> é a energia de ligação com correção de contrapeso (CP).</i> . . .	55
3.10	<i>Energia de coesão obtida para o argônio, para o xenônio e para a mistura destes em igual concentração a <math>T = 300\text{ K}</math> e <math>p = 80\text{ atm}</math> e <math>100\text{ atm}</math> (regime supercrítico). Cálculos realizados com DFT e com DFT-D.</i> . . . . .	56
3.11	<i>Gap dos sistemas em condições supercríticas (<math>T = 300\text{ K}</math>, <math>p = 80\text{ atm}</math>).</i> . . . .	59

# Resumo

Neste trabalho, as propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas do argônio, do xenônio e de misturas binárias destas espécies nas fases líquida e supercrítica foram estudadas via simulação computacional atomística. O comportamento desses sistemas foi investigado em diferentes condições termodinâmicas e concentrações (no caso das misturas). Além disso, a variação das propriedades termodinâmicas com a concentração foi investigada. As simulações foram realizadas com o método Monte Carlo Metropolis, usando um potencial de interação de Lennard-Jones. O efeito do tamanho do sistema, dos parâmetros Lennard-Jones e do tipo de ensemble utilizados nas simulações foram analisados. Configurações estatisticamente decorrelacionadas resultantes da simulação clássica (partição MM) foram utilizadas como *input* nos cálculos de primeiros princípios (partição QM), usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Assim, a energia de coesão e a estrutura eletrônica das diferentes fases dos sistemas foram calculadas com um método sequencial (S-QM/MM). O efeito da correção da dispersão na DFT foi avaliado usando o método de Grimme (DFT-D, como implementado no código SIESTA). Os parâmetros de interação foram ajustados adequadamente a partir das curvas de dissociação dos dímeros  $Ar_2$ ,  $Xe_2$  e  $ArXe$ . O cálculo sequencial S-QM/MM foi realizado considerando caixas cúbicas contendo 400 átomos de cada sistema sob condições supercríticas, com condições periódicas de contorno. Nossos resultados mostraram que a inclusão do efeito da dispersão aumenta significativamente a energia de coesão dos sistemas, enquanto que a estrutura eletrônica é essencialmente insensível.

# Abstract

In this work, the thermodynamic, structural, and electronic properties of argon, xenon and their binary mixtures in liquid and supercritical phases were studied via atomistic computational simulation. The behavior of these systems was investigated for different thermodynamic conditions and concentrations (in the case of the mixtures). Furthermore, the variation of the thermodynamic properties with the concentration was investigated. Simulations were carried out within the classical Monte Carlo Metropolis method with Lennard-Jones potential models. The effects of size, Lennard-Jones parameters, and ensemble type for the simulations were analyzed. Statistically uncorrelated configurations resultant from the classical simulations (MM partitioning) were employed as input for further first-principles calculations (QM partitioning) within density functional theory (DFT). Thus, cohesive energy and electronic structure for the different phases of the systems were calculated with a sequential QM/MM method (S-QM/MM). The effect of dispersion corrections in DFT was evaluated by using the Grimme method (DFT-D, as implemented in the SIESTA code). The interaction parameters were properly adjusted from the dissociation curves of  $Ar_2$ ,  $Xe_2$ , and  $ArXe$  dimers. The S-QM/MM calculations were performed considering cubic boxes containing 400 atoms for each system under supercritical conditions, with periodic boundary conditions. Our results have shown that the inclusion of dispersion effects significantly increases the cohesive energy of the systems, whereas the electronic structure is essentially insensitive.

# Introdução

## 1.1 Estados ordinários da matéria

Os estados físicos (ou fases) da matéria são caracterizados pelas propriedades macroscópicas que cada um deles apresenta. Em aspectos gerais, um sólido possui volume e forma bem definidos; um líquido é um fluido que pode ser tão denso quanto a fase sólida, e toma a forma do recipiente que o contém; um gás, por sua vez, é um fluido rarefeito que se expande até ocupar todo o volume do ambiente que o envolve. Tais estados dependem apenas dos valores de pressão e temperatura aos quais uma determinada substância esteja submetida. Na Figura 1.1 é apresentado um típico diagrama de fases de uma substância comum.

Nesta Figura, observa-se que a fase gasosa se concentra na região de menor pressão e maior temperatura, enquanto que o estado sólido se concentra na região de maior pressão e menor temperatura. A fase líquida surge numa região intermediária, a partir do ponto triplo. As linhas de separação dos estados físicos são definidas pela descontinuidade de algumas propriedades físicas, como a densidade, a viscosidade e o coeficiente de compressibilidade. Para a maioria das substâncias, a fase gasosa possui densidade de  $10^2$  a  $10^3$  vezes menor que a fase líquida; a viscosidade, de 10 a  $10^2$  vezes menor; e compressibilidade de  $10^4$  a  $10^5$  vezes maior [1]. À medida que a pressão aumenta, a compressibilidade da fase gasosa diminui, e a densidade aumenta; da mesma forma, à medida que a temperatura aumenta, a

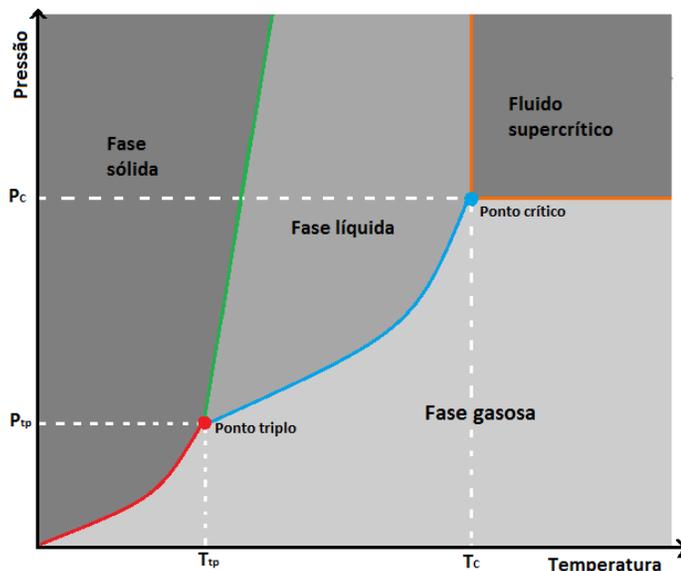


Figura 1.1: *Diagrama de fases típico. A linha verde marca o ponto de fusão e a linha azul, o ponto de ebulição, mostrando como eles variam com a pressão.*

viscosidade e a densidade da fase líquida diminuem. Sobre os pontos da linha de coexistência líquido-gás, as diferenças entre as fases líquida e gasosa vão diminuindo até o chamado ponto crítico. Neste ponto, diversas propriedades termodinâmicas, como a capacidade térmica, a compressibilidade e a susceptibilidade magnética apresentam grandes flutuações [2]. Essas grandes flutuações foram reportadas por T. Andrews em 1869 [3], quando também relatou o fenômeno da opalescência crítica. Devido à enorme variação da densidade no ponto crítico, a luz se dispersa ao incidir na água, resultando numa aparência opaca. Uma variação de temperatura de uma fração de kelvin restaura sua transparência normal.

A partir do ponto crítico, aumentando a temperatura e/ou a pressão, é dado início a uma região no diagrama de fase onde a transição entre a fase líquida e gasosa não é mais visível através da descontinuidade das propriedades macroscópicas. Essa região é conhecida como **região supercrítica**. O ponto crítico marca a temperatura mais alta de coexistência de duas fases. Dando continuidade ao aquecimento, resultará na fase supercrítica. Nessa região do diagrama de fase, a substância em questão apresenta algumas características intermediárias entre o líquido e o respectivo gás, como a densidade, a viscosidade e coeficiente de difusão. Além disso, muitas vezes os fluidos supercríticos reúnem importantes características de cada estado, do ponto de vista de aplicações em cromatografia, por exemplo, como alto

poder de solvatação de um líquido e a baixa viscosidade de um gás. E, como somente uma pequena mudança na pressão ou na temperatura leva a uma grande mudança nas propriedades termodinâmicas, o uso do fluido supercrítico apresenta grande flexibilidade, através apenas da seleção dessas condições, de acordo com a aplicação específica [4].

## 1.2 Aplicações de fluidos supercríticos

Há mais de 60 anos os fluidos supercríticos (FSC) vêm sendo usados em diversas aplicações industriais [5]. Embora seu alto poder de solubilização já tivesse sido descoberto desde o fim do século XIX, por Hannay e Hogarth [6], o entendimento sobre suas propriedades termofísicas peculiares passaram a ser extensivamente estudadas a partir da década de 1970 [7]. Desde então, tem crescido amplamente o interesse industrial e científico sobre os FSC. Isso se deve ao fato desses fluidos possuírem diversas propriedades físicas e químicas intermediárias entre as substâncias líquidas e gasosas, tornando vantajosa sua aplicação em processos de separação, cromatografia, reações químicas e processamento de novos materiais. Na indústria farmacêutica, por exemplo,  $CO_2$  supercrítico tem sido utilizado para melhorar a solubilidade de fármacos lipofílicos [1, 4, 8].

A indústria química consome anualmente milhares de toneladas de solventes, muitos dos quais são nocivos ao homem e ao meio ambiente. A substituição de solventes convencionais por fluidos supercríticos que exibam uma performance adequada aos processos químicos de interesse tem sido objeto de pesquisa para aplicação na indústria, visando a sustentabilidade ambiental. Esta necessidade tem impulsionado inúmeras pesquisas em química e física acerca dos FSC [9, 10, 11, 12].

Os fluidos supercríticos possuem poder de dissolução comparável aos líquidos, são mais compressíveis que gases diluídos, possuem baixa viscosidade e apresentam propriedades de transporte intermediárias entre as fases líquida e gasosa. Estas características fazem dos FSC objeto de grande interesse de aplicação, tornando o entendimento de suas propriedades físicas e químicas muito importante.

Alguns fluidos supercríticos comumente utilizados são a água, o dióxido de car-

bono, o óxido nítrico, o xenônio, o metano, o metanol e o isopropanol. Em 1984, Val J. Krukonis, Mark A. McHugh e Andrew J. Seckner [13], num trabalho experimental sobre a solubilidade do naftaleno em xenônio mostraram que, em condições supercríticas, esse gás nobre exibe propriedades solventes comparáveis às propriedades de solvente supercrítico de metano, etano, etileno e  $CO_2$ , mostrando-se um ótimo solvente para sólidos orgânicos. Outro fluido supercrítico de interesse é o argônio, que é usado na extração de hidrocarbonetos de petróleo [14], porém menos estudado na literatura [15]. Adicionalmente, as misturas de dois fluidos supercríticos, tais como Xe e Ar, podem originar sistemas mais apropriados para a solubilização e extração de materiais, bem como sistemas interessantes do ponto de vista fundamental. Estes sistemas serão investigados nesta dissertação.

### 1.3 Organização da dissertação

Neste trabalho, examinamos as propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas de argônio, xenônio e de misturas binárias dessas espécies, utilizando simulação computacional atomística. Primeiramente, calculamos as propriedades termodinâmicas e estruturais desses sistemas via o método de Monte Carlo Metropolis (MCM) [16] em diversas condições termodinâmicas, nas quais as interações interatômicas são descritas pelo potencial de interação de Lennard-Jones. Depois, as estruturas geradas pelo método MCM foram utilizadas em cálculos sequenciais de mecânica quântica, o S-QM/MM desenvolvido por Coutinho e Canuto [18, 19]. Este método é resultante da combinação de um método clássico (MM), especificamente o método MCM, com cálculos de mecânica quântica em diferentes níveis. No nosso trabalho, a parte quântica é tratada com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [20]. Para otimizar o S-QM/MM, apenas estruturas estatisticamente descorrelacionadas foram usadas nos cálculos quânticos. Utilizando a DFT calculamos a energia de coesão das fases e os estados eletrônicos dos sistemas em diferentes condições de pressão na fase supercrítica. Visto que a DFT não descreve satisfatoriamente as interações de dispersão, predominantes nesse tipo de sistema, também utilizamos uma correção da energia de dispersão (DFT-D) [21, 22] para uma melhor descrição dos valores da energia de coesão calculados via DFT sem a correção.

A estrutura dessa dissertação possui a seguinte forma: No presente Capítulo apresentamos uma síntese sobre fluidos supercríticos, suas características e seu uso na atualidade, incluindo informações sobre o comportamento e o uso do argônio e do xenônio neste regime. No segundo Capítulo será realizada uma discussão sobre a metodologia empregada no nosso trabalho. Primeiro serão abordados alguns aspectos teóricos e computacionais da simulação atomística clássica, incluindo breves seções sobre o método Monte Carlo Metropolis e sobre o potencial de Lennard-Jones, depois haverá uma explanação sucinta da Teoria do Funcional da Densidade e da correção da dispersão para a DFT, seguido de uma explicação acerca do esquema sequencial QM/MM. No Capítulo 3 os resultados obtidos serão apresentados, discutidos e comparados com resultados experimentais, quando for o caso. Por fim, as considerações finais serão apresentadas no Capítulo 4, incluindo algumas perspectivas de continuidade deste trabalho.

## Metodologia

Neste capítulo abordaremos a metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho. No primeiro momento será feita uma descrição dos aspectos envolvidos na simulação computacional atomística clássica, utilizada para calcular as propriedades termodinâmicas do argônio e do xenônio na fase líquida e em condições supercríticas, incluindo seções sobre o método Monte Carlo Metropolis e o potencial de Lennard-Jones. Em sequência, descreveremos a metodologia empregada no cálculo das propriedades eletrônicas e apresentaremos o método utilizado para incluir a interação de dispersão, cujo papel é muito importante no cálculo da energia de coesão. Após isso, explicaremos o método sequencial QM/MM, detalhando o procedimento utilizado para escolher as estruturas estatisticamente descorrelacionadas para o cálculo da energia de coesão e dos estados eletrônicos.

### 2.1 Simulação Computacional Atomística

Hoje, nas mais diversas áreas da investigação científica, a simulação computacional está fortemente presente e sua importância se verifica diante da grande quantidade de artigos publicados utilizando este tipo de metodologia e do número de revistas especializadas sobre o assunto [23, 24, 25, 26, 27]. Além de modelar um sistema, a simulação computacional pode ser utilizada para calcular propriedades de materiais que a experimentação ainda não nos permite produzir. Deste modo, se estiver apoiada em uma teoria confiável, a simulação

pode indicar direções convenientes para investigações específicas na física, química, biologia e engenharia.

Em uma simulação computacional de fluidos, o sistema é representado por um conjunto de  $N$  átomos ou moléculas que interagem através de um potencial  $U$ . Uma configuração  $i$ , denotada por  $\Gamma_i(\vec{r})$ , é definida pelo conjunto de posições atômicas,  $\vec{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ . O movimento sucessivo dos átomos gera um novo conjunto de coordenadas atômicas, ou seja, uma nova configuração. A regra que define o movimento atômico é determinada pelo método da simulação. Em geral dois processos alternativos são utilizados para a geração de configurações em uma simulação: um determinístico e um estocástico. O processo determinístico é implementado em um tipo de simulação conhecido como Dinâmica Molecular (DM) [17]. Neste método, as forças que agem sobre os átomos são calculadas a partir de um potencial de interação dado, que pode ser clássico ou de origem quântica [17, 28], e as equações do movimento dos átomos são resolvidas para um intervalo de tempo  $\delta t$  apropriado. Novas posições atômicas são calculadas e então uma nova configuração é gerada a cada  $\delta t$ . Na DM, as propriedades observáveis são calculadas como médias temporais sobre as trajetórias dos átomos.

Por outro lado, o método que foi utilizado para a geração de configurações neste trabalho, o método Monte Carlo Metropolis (MCM) [16, 17], utiliza o processo estocástico. No método MCM, posições atômicas sucessivas são geradas aleatoriamente, dando origem a uma nova configuração, de modo a satisfazer a distribuição de probabilidades de Maxwell-Boltzmann para o equilíbrio termodinâmico.

Ambos os métodos descritos acima são baseados na hipótese de que, em simulações infinitamente longas, todas as configurações possíveis são geradas (*hipótese da ergodicidade*). Neste limite os dois processos, o determinístico e o estocástico, são equivalentes. Embora as simulações sejam finitas, é esperado que, em simulações suficientemente longas, exista grande semelhança na distribuição de configurações geradas pelos dois processos. A vantagem do método de Dinâmica Molecular reside no fato de que, com este método é possível calcular propriedades físicas temporais, como o coeficiente de difusão, enquanto que no Monte Carlo isto não é possível. Como estamos interessados nas propriedades físicas do sistema em equi-

líbrio e nas configurações espaciais do sistema, o método Monte Carlo apresenta a vantagem de ser mais rápido.

### 2.1.1 O Método Monte Carlo Metropolis

O método Monte Carlo é um método estatístico que utiliza variáveis aleatórias para resolver problemas de natureza probabilística. Em uma simulação atomística, este método é utilizado para avaliar a aceitação do movimento das partículas do sistema. A regra de aceitação dos movimentos é dada pela técnica de amostragem. A técnica de amostragem tem como objetivo gerar configurações de acordo com a distribuição de equilíbrio do ensemble. No ensemble NVT, a distribuição de equilíbrio é dada pela distribuição de probabilidade de Maxwell-Boltzmann,

$$\rho_{NVT}(\Gamma_i) = e^{-(U_i/K_B T)}, \quad (2.1)$$

enquanto que no ensemble NPT, a distribuição é dada por

$$\rho_{NPT}(\Gamma_i) = e^{-(U_i + PV_i)/K_B T}. \quad (2.2)$$

Nas equações acima,  $P$  refere-se à pressão,  $T$ , à temperatura,  $U_i$  e  $V_i$  são, respectivamente, a energia e o volume da configuração  $i$ , e  $K_B$  é a constante de Boltzmann, que no SI vale  $1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ .

O leitor interessado em uma abordagem mais detalhada sobre simulações computacionais utilizando o método Monte Carlo encontrará na referência [29] um bom texto sobre o assunto.

A técnica de amostragem implementada no código computacional utilizado neste trabalho, o DICE [30], é o algoritmo de Metropolis (MCM) que utiliza a variação de energia como critério de aceitação de uma nova configuração.

Inicia-se uma simulação MC a partir de uma configuração inicial qualquer de um

sistema com  $N$  moléculas, numa caixa cúbica de volume  $V$ , a uma dada temperatura  $T$ . A evolução do sistema é dada pela sucessão de passos, conhecidos como passos Monte Carlo (MC). Em cada passo MC uma molécula é visitada e, em cada visita 5 números aleatórios são gerados:  $\delta x$ ,  $\delta y$ ,  $\delta z$ , num intervalo de  $\pm \delta r_{max}$ , sendo  $\delta r = (\delta x, \delta y, \delta z)$ , um eixo =  $\{x, y, z\}$  e um  $\delta \Theta$ , num intervalo de  $\pm 15^\circ$ . Estes números definem um movimento molecular composto de uma translação  $\delta r$  e uma rotação  $\delta \Theta$  num eixo sorteado. Após o movimento, a seguinte análise é feita:

1 - Se, com o movimento da molécula, a energia do sistema diminuir ( $\Delta U \leq 0$ ), a nova posição da molécula movimentada é prontamente aceita;

2 - Se  $\Delta U > 0$ , calcula-se a probabilidade de transição: No ensemble NVT, esta é dada por

$$\pi_{ij} = \frac{\rho_{NVT}(\Gamma_j)}{\rho_{NVT}(\Gamma_i)} = e^{-(\Delta U / K_B T)}, \quad (2.3)$$

enquanto que, no ensemble NPT,

$$\pi_{ij} = \frac{\rho_{NPT}(\Gamma_j)}{\rho_{NPT}(\Gamma_i)} = e^{(-\Delta U + P\Delta V) / K_B T + N \ln(V_{novo} / V_{antigo})}, \quad (2.4)$$

onde o último termo é devido ao reescalonamento das posições moleculares devido à variação do volume.

Gera-se um número aleatório  $\xi$  entre 0 e 1. Se  $\xi$  for menor ou igual à probabilidade de transição,  $\pi_{ij}$  a nova posição é aceita, apesar de a energia ter aumentado; Se  $\xi > \pi_{ij}$ , a nova posição é rejeitada, a molécula selecionada permanece na sua posição original e passa-se para a próxima molécula. A Figura 2.1 representa graficamente o esquema explicado acima.

Após todas as moléculas do sistema terem sido visitadas e terem suas posições originais alteradas ou não, de acordo com a avaliação descrita acima, dizemos que efetuou-se um ciclo MC.

Nossas simulações foram realizadas com 20 mil a 40 mil ciclos MC na fase de termalização e 100 mil a 200 mil ciclos MC no estágio de equilíbrio, sendo que, para a obtenção

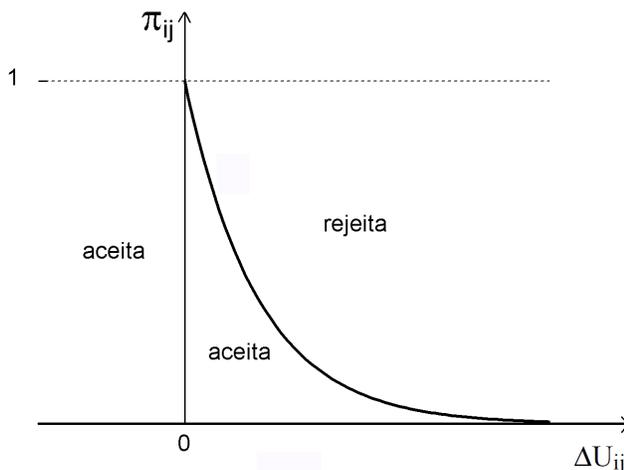


Figura 2.1: *Representação esquemática do algoritmo de Metropolis.*

das propriedades físicas, foram consideradas apenas as configurações do regime estacionário, tendo em vista que a energia na configuração inicial aleatória, em geral, está muito distante da energia média do sistema em equilíbrio. Além disso, como o sistema levaria muitos passos MC para atingir o equilíbrio, nos primeiros trezentos ciclos MC, não utilizamos o algoritmo de Metropolis; nesta etapa, só foram aceitos os movimentos nos quais a energia do sistema diminuía. Após essa etapa de resfriamento, inicia-se a termalização.

Os efeitos de superfícies são evitados através do método das imagens acoplado com o uso de condições periódicas de contorno. Este método consiste em replicar a caixa original em todas as direções, de modo que as moléculas da caixa original não interaja com as paredes da caixa, mas sim com outras moléculas que são réplicas das moléculas da caixa original. A periodicidade introduzida com este método é eliminada através da introdução do raio de corte,  $r_c$ , significando que cada molécula só interagirá com outra que esteja a uma distância menor que o tamanho do raio de  $r_c$ . Se o raio de corte for menor que meio comprimento da caixa, isso evitará que qualquer molécula interaja com uma molécula original e com a réplica desta (Figura 2.2).

O cálculo das propriedades termodinâmicas no ensemble NVT é feito a partir das médias e das flutuações de três grandezas obtidas durante a simulação: A energia  $U$ , o

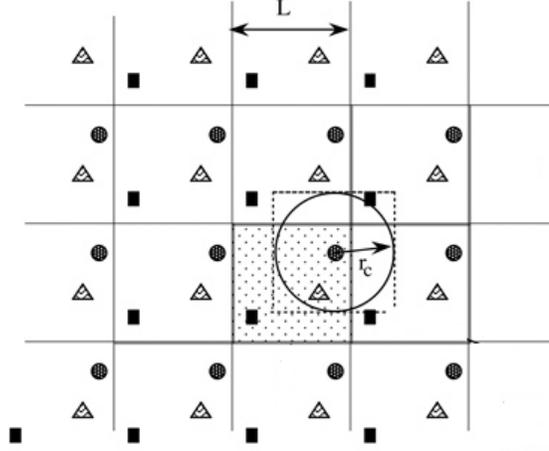


Figura 2.2: Condições periódicas de contorno. Figura extraída de [31].

primeiro e o segundo viriais ( $W = \frac{1}{3}r \frac{\partial U}{\partial r}$  e  $\Theta = \frac{1}{9}r \frac{\partial(r \partial U / \partial r)}{\partial r}$ , respectivamente). As propriedades calculadas são:

Energia interna:

$$\langle E \rangle = \frac{3 + \nu}{2} N K_B T + \langle U \rangle \quad (2.5)$$

onde  $\nu$  são os graus de liberdade além da translação;

Calor específico a volume constante:

$$C_V = \frac{3 + \nu}{2} N K_B + \frac{\langle \delta U^2 \rangle}{K_B T^2}, \quad (2.6)$$

onde  $\langle \delta U^2 \rangle = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$ ;

Pressão:

$$\langle P \rangle = \frac{N K_B T + \langle W \rangle}{V} \quad (2.7)$$

Coefficiente de pressão térmica:

$$\gamma_V = \frac{N K_B}{V} + \frac{\langle \delta W \delta U \rangle}{V K_B T^2}, \quad (2.8)$$

onde  $\langle \delta W \delta U \rangle = \langle WU \rangle - \langle W \rangle \langle U \rangle$ ;

Compressibilidade isotérmica:

$$\kappa_T = \langle P \rangle - \frac{\langle \delta W^2 \rangle}{VK_B T} + \frac{\langle \Theta \rangle}{V}, \quad (2.9)$$

onde  $\langle \delta W^2 \rangle = \langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$

Coefficiente de expansão térmica:

$$\alpha_P = \kappa_T \gamma_V \quad (2.10)$$

Calor específico a pressão constante:

$$C_P = C_V + VT\kappa_T\gamma_V^2 \quad (2.11)$$

Enquanto isso, no ensemble NPT, as propriedades são calculadas através das médias e flutuações da energia  $U$ , do volume  $V$  e da entalpia configuracional  $H_c = U + P\langle V \rangle$ , a partir das seguintes expressões:

Entalpia:

$$\langle H \rangle = \frac{3 + \nu}{2} NK_B T + \langle U \rangle + P\langle V \rangle, \quad (2.12)$$

com  $\nu$  sendo os graus de liberdade além da translação;

Calor específico a pressão constante:

$$C_P = \frac{3 + \nu}{2} NK_B + \frac{\langle \delta H_c^2 \rangle}{K_B T^2}, \quad (2.13)$$

onde  $\langle \delta H_c^2 \rangle = \langle H_c^2 \rangle - \langle H_c \rangle^2$ ;

Compressibilidade isotérmica:

$$\kappa_T = \frac{\langle \delta V^2 \rangle}{\langle V \rangle K_B T}, \quad (2.14)$$

onde  $\langle \delta V^2 \rangle = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2$ ;

Coeficiente de expansão térmica:

$$\alpha_P = \frac{1}{T} + \frac{\langle \delta V \delta H_c \rangle}{\langle V \rangle K_B T^2}, \quad (2.15)$$

onde  $\langle \delta V \delta H_c \rangle = \langle V H_c \rangle - \langle V \rangle \langle H_c \rangle$ ;

Coeficiente de compressão térmica:

$$\gamma_V = \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \quad (2.16)$$

Calor específico a volume constante:

$$C_V = C_P - \frac{\langle V \rangle T \alpha_P^2}{\kappa_T}. \quad (2.17)$$

A escolha de um bom modelo para o potencial de interação é fundamental para uma boa descrição do sistema. A partir de agora, falaremos um pouco sobre o potencial de interação utilizado, o Potencial de Lennard-Jones, e sobre a razão deste tipo de potencial ser tão adequado para descrever as interações presentes em nossos sistemas.

### 2.1.2 O Potencial de Lennard-Jones

Descrever sistemas líquidos sempre representou um grande desafio à física e à química. Isto se deve ao fato de que as características de sistemas nesta fase não permitem tratá-los como casos limites, assim como é feito nas fases sólida e gasosa. O tratamento de um gás pode ser baseado no limite de extrema diluição, no qual inexistem interações intermoleculares. Num sólido, o fato de as moléculas estarem confinadas em pequenas regiões do espaço permite que sistemas nesta fase sejam tratados como o caso limite de baixíssima temperatura. Na fase líquida entretanto, as moléculas estão próximas uma das outras e em constante movimento de rotação e translação, difundindo por todo o volume disponível e interagindo com toda a vizinhança, o que confere a este estado uma riqueza de efeitos das interações intermoleculares.

Entre 1924 e 1937, J. E. Lennard-Jones buscou encontrar um modelo de potencial que descrevesse propriedades observáveis de sistemas líquidos, sólidos e gasosos [32, 33, 34, 35], chegando a um potencial de pares da forma

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.18)$$

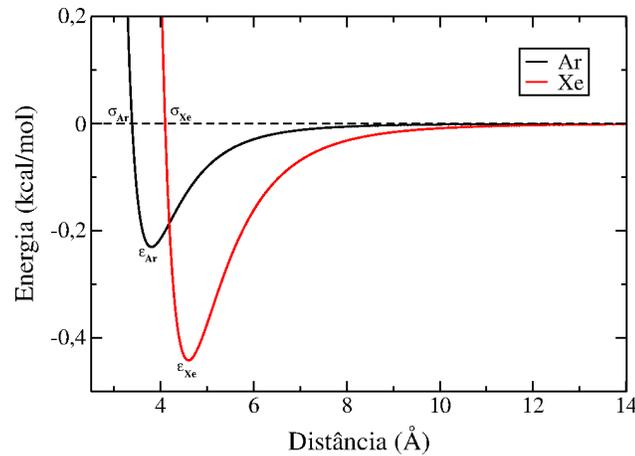
Os parâmetros LJ ( $\varepsilon_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$ ) dependem apenas das espécies químicas envolvidas. Cada espécie  $i$  possui parâmetros LJ  $\varepsilon_i$  e  $\sigma_i$ .  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ . Na interação entre átomos de duas espécies distintas,  $i$  e  $j$ , as regras de combinação utilizadas foram as de Good-Hope [36] e de Berthelot [37], que seguem respectivamente abaixo:

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}; \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.19)$$

O parâmetro  $\varepsilon_{ij}$  pode ser interpretado como a energia de ligação entre o par de átomos  $i$  e  $j$  e  $\sigma_{ij}$ , a distância na qual a energia potencial do par  $i j$  vale zero. Este modelo de potencial efetivo ficou conhecido como Potencial de Lennard-Jones (LJ) e sua escolha foi consequência de bons resultados para diversas propriedades, como: viscosidade, propriedades cinéticas de gases, calor de sublimação, propriedades estruturais de sólidos, temperatura crítica, dentre outras [29, 38, 39, 40].

O potencial LJ apresenta um bom desempenho na descrição de sistemas dominados pela interação de dispersão, como é o caso dos gases nobres [38]. Para o argônio na fase líquida, comparamos os valores constantes nas referências [39] e [40], e prosseguimos utilizando os valores presentes na referência [40], por que algumas propriedades calculadas com os parâmetros LJ da referência [40] se mostraram mais próximos do experimental do que os da referência [39], como veremos nos resultados. Para o xenônio líquido, utilizamos os mesmos parâmetros do trabalho de Ian A. McLure *et al.* [38]. A tabela 2.1 mostra os respectivos valores dos parâmetros utilizados na simulação da fase líquida e a figura 2.3 mostra as curvas de dissociação obtidas com estes parâmetros.

	$\varepsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
Ar [39]	0,2378	3,41
Ar [40]	0,230	3,39
Xe [38]	0,4414	4,1

Tabela 2.1: *Parâmetros Lennard-Jones utilizados na simulação da fase líquida.*Figura 2.3: *Potencial de Lennard-Jones para o argônio e o xenônio.*

Embora historicamente este potencial tenha sido muito utilizado para descrever sistemas líquidos, esta não é sua única utilidade. O potencial LJ vem sendo comumente utilizado em simulação de fluidos em regime de altas pressões e temperatura, como na fase supercrítica, exibindo razoável concordância com resultados experimentais [41, 42, 44]. Para isso, no entanto, é necessário que seja feita uma escolha criteriosa dos parâmetros LJ.

Para escolher os parâmetros utilizados na simulação do xenônio supercrítico, seguimos o procedimento adotado por Egorov, S. A. em [41]. Em seu trabalho, o autor escolhe os parâmetros LJ exigindo que a densidade crítica adimensional ( $\rho_c^*$ ) e a temperatura crítica adimensional ( $T_c^*$ ) coincidam com as constantes críticas correspondentes de um fluido LJ.

Potoff e Panagiotopoulos [42] realizam uma estimativa para a densidade, pressão e temperatura críticas de um fluido de Lennard-Jones. Neste trabalho, os autores concluem que o melhor ajuste para a temperatura crítica adimensional e para a densidade crítica adimensional de um fluido LJ são, respectivamente, 1,312 e 0,316.

Como  $\rho^* = \frac{N}{V} \sigma^3$  e  $T^* = K_B T / \varepsilon$ , temos que

$$\rho_c^* = \rho_c N_A \sigma^3 \text{ e } T_c^* = K_B T_c / \varepsilon, \quad (2.20)$$

sendo  $N_A$  o número de Avogadro. Com isso, sabendo os valores experimentais de  $\rho_c$  e  $T_c$  para uma dada espécie química, com um simples cálculo encontramos os parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  do fluido Lennard-Jones que a simule.

Os valores experimentais das constantes críticas para o xenônio são  $\rho_c = 8,454 \text{ mol/L}$  e  $T_c = 289,74 \text{ K}$  [43]. Usando a equação (2.20), obtivemos, para o xenônio supercrítico, os valores descritos na Tabela 2.2. Para o argônio supercrítico, utilizamos os mesmos parâmetros presentes no trabalho de Bryk e co-autores [44], pois são muito próximos aos valores obtidos com o mesmo procedimento descrito acima.

	$\varepsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
Ar	0,2378	3,405
Xe	0,438	3,96

Tabela 2.2: *Parâmetros Lennard-Jones para o Ar e Xe supercríticos [44].*

Tanto na fase líquida quanto no caso supercrítico, os parâmetros LJ utilizados apresentaram um bom desempenho, tanto no cálculo das propriedades termodinâmicas, quanto das estruturais, como veremos nos resultados exibidos no próximo capítulo.

Tendo finalizado a discussão sobre a metodologia empregada na simulação atomística clássica, passaremos para a explanação sobre a Teoria do Funcional da Densidade, utilizada neste trabalho para calcular os estados eletrônicos e a energia de coesão dos nossos sistemas.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Enquanto numa simulação atomística clássica um sistema atômico/molecular é tratado como um conjunto de pontos representando seus átomos, numa simulação computacional quântica, o cálculo das propriedades de um sistema atômico ou molecular requer uma descrição do mesmo como um conjunto de muitos núcleos e elétrons cujo comportamento será determinado pelas interações existentes entre cada ente do sistema em questão. A dinâmica de um sistema de muitos corpos na Mecânica Quântica é dada pela equação de Schrödinger. As propriedades de um determinado sistema em regime estacionário são obtidas em princípio por resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.21)$$

H é o operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.22)$$

onde  $\mathbf{r}$  representa as coordenadas dos elétrons,  $\mathbf{R}$  as coordenadas dos núcleos, a primeira parcela corresponde ao operador energia cinética dos elétrons, o segundo é o operador energia cinética dos núcleos, o terceiro é o operador que representa as interações entre os elétrons, o quarto, as interações entre os elétrons e os núcleos e o quinto, as interações entre os núcleos. O estado do sistema é caracterizado pela função de onda  $\Psi$  sobre a qual o operador Hamiltoniano atua.

Resolver a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos constitui até hoje um grande desafio da teoria quântica. A primeira aproximação que utilizamos, a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [45], consiste em desprezar os termos de acoplamento entre movimento nuclear e o movimento eletrônico, baseado na hipótese que os núcleos e os elétrons se movimentam em escala de tempo bem diferentes, devido à grande diferença entre suas massas. A aproximação BO tem como consequência a separação da equação de Schrödinger em uma equação eletrônica e uma equação para o movimento nuclear, onde o movimento

nuclear ocorre em um potencial efetivo que é a solução da equação de Schrödinger eletrônica [46].

A equação de Schrödinger eletrônica é resolvida para os núcleos em posições fixas. O Hamiltoniano eletrônico é escrito como

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.23)$$

onde  $\hat{T}_e$  corresponde ao operador energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{ee}$  é o operador correspondente à interação elétron-elétron e  $\hat{V}_{ext}$  é o potencial externo que age sobre os elétrons devido aos núcleos. A função de onda eletrônica é função explícita das coordenadas eletrônicas e dependem parametricamente da configuração dos núcleos. Para o cálculo de propriedades eletrônicas, o interesse reside na resolução da equação de Schrödinger para o movimento eletrônico.

$$\hat{H}_{ele}\psi(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}). \quad (2.24)$$

Diversas propostas e aproximações para resolução da equação de Schrödinger eletrônica já foram propostas e, dentre estas, podemos citar a aproximação de Hartree, o Método Hartree-Fock, o método de Interação de Configurações e alguns métodos perturbativos [47, 48, 49, 50, 51, 52]. O ponto comum de todas as aproximações citadas acima é que o objeto fundamental que caracteriza o sistema eletrônico é a função de onda  $\psi$ .

Uma proposta alternativa distinta foi proposta em 1964, por Pierre Hohenberg e Walter Kohn. Eles publicaram na *Physical Review* um artigo intitulado *Inhomogeneous Electron Gas* [53], no qual eles propuseram calcular de maneira exata a energia do estado fundamental de um sistema, via o princípio variacional, usando a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , como variável fundamental, não mais a função de onda  $\psi$ . Por este trabalho Walter Kohn recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1998.

A densidade eletrônica é definida por

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \cdots \int d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N), \quad (2.25)$$

onde  $N$  é o número de elétrons e  $\Psi$  a função de onda eletrônica do sistema.

A idéia original de usar a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , uma função com apenas três variáveis, ao invés da função de onda (que depende de  $3N$  variáveis), deve-se a Thomas [54] e Fermi [55]. Estes dois cientistas, de maneira independente, elaboraram um modelo no qual as propriedades dos sistemas eletrônicos reais seriam similares às propriedades de um gás de férmions não interagentes. Embora esse modelo seja bastante limitado na tentativa de reproduzir as propriedades eletrônicas de sistemas reais, ele foi o precursor em usar a densidade eletrônica como variável fundamental na descrição de sistemas polieletrônicos.

No modelo de Thomas-Fermi (TF), a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, ( $T_{TF}$ ), é escrita como um funcional explícito da densidade eletrônica. A expressão para ( $T_{TF}$ ) é obtida partindo de quatro hipóteses básicas [54]:

(1) - Correções relativísticas podem ser desconsideradas na descrição do movimento eletrônico;

(2) - No átomo existe um campo efetivo dado pelo potencial  $V$ , dependente apenas da distância  $r$  ao núcleo, de modo que

$$V \rightarrow 0, \text{ quando } r \rightarrow \infty, \quad (2.26)$$

$$Vr \rightarrow Ze, \text{ quando } r \rightarrow 0. \quad (2.27)$$

(3) - Os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço hexadimensional. Para cada par de elétron corresponde um volume igual a  $h^3$ .

(4) - O potencial  $V$  é determinado apenas pela carga nuclear  $Z$  e pela distribuição dos elétrons.

Partindo dessas hipóteses, construindo o Hamiltoniano do movimento eletrônico, obtém-se a seguinte equação para a energia cinética de Thomas-Fermi:

$$T_{TF} = C_F \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d^3r, \text{ com } C_F = \frac{3h}{10m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (2.28)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  representa a densidade de probabilidade de encontrar um elétron no ponto  $(\vec{r})$  do espaço,  $h$  é a constante de Planck e  $m$  é a massa do elétron. A equação (2.28) é o famoso funcional da energia cinética de TF. O mais importante nessa equação é que a energia cinética é determinada explicitamente pela densidade  $\rho(\vec{r})$  [56].

Adicionando as expressões das interações eletrostáticas clássicas, correspondentes à atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron, obtemos uma fórmula para a energia total de um átomo apenas em termos da densidade eletrônica.

$$E_{TF} = C_F \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d^3r - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} dr + \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' \quad (2.29)$$

Esse é o funcional energia de Thomas-Fermi, o qual não leva em conta os efeitos de troca nem de correlação eletrônica. O esquema de Thomas-Fermi, construído a partir desse funcional, pode prover uma idéia grosseira da densidade de cargas e do potencial eletrostático, e foi bastante usado no passado, apesar de negligenciar os efeitos de correlação e de troca. Ao longo dos anos foram acrescentadas várias modificações e melhorias ao funcional TF. Infelizmente, esse modelo primitivo passou a ser visto apenas como um modelo simplificado de pouca importância real para previsões quantitativas em física atômica, molecular ou do estado sólido [20]. Além do mais, não existia nenhuma justificativa física para se considerar a densidade como variável fundamental. A situação mudou com a publicação do marcante artigo de Hohenberg e Kohn [53]. Neste artigo, em dois teoremas fundamentais, eles mostraram que, para o estado fundamental, o modelo Thomas-Fermi pode ser considerado como uma aproximação de uma teoria exata em princípio, a Teoria do Funcional da Densidade - DFT, como veremos a partir de agora.

### Teoremas de Hohenberg e Kohn

Considerando um número arbitrário  $N$  de elétrons, movendo-se numa caixa grande sob efeito de um potencial externo e da repulsão eletrônica, assumindo, por simplicidade, que o estado fundamental é *não degenerado*, Hohenberg e Kohn propuseram e provaram os dois teoremas seguintes:

**Teorema 2.2.1 - A densidade como variável básica**

*O potencial externo sob o qual os elétrons estão se movimentando,  $v(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva, é funcional único da densidade  $\rho(\vec{r})$ .*

Desde que  $\rho(\vec{r})$  determina  $v(\vec{r})$  que, por sua vez, fixa o Hamiltoniano  $\hat{H}$  (e, implicitamente, todas as propriedades deriváveis de  $\hat{H}$ ), concluímos que o estado fundamental do sistema de muitos corpos é completamente determinado pela densidade  $\rho(\vec{r})$ . Tendo a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , assumido esse status, podemos escrever, não apenas a energia, mas qualquer observável físico representado por um operador  $\hat{O}$  como funcional da densidade, ou seja:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(\vec{r})] \quad (2.30)$$

**Teorema 2.2.2 - Princípio variacional na DFT**

*Seja o funcional universal  $F[\rho(\vec{r})]$ , válido para um número qualquer de partículas e para qualquer potencial externo, definido por*

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.31)$$

*Dado um potencial externo  $v(\vec{r})$ , o funcional energia é*

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) \, d^3r + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.32)$$

*O funcional energia  $E_v[\rho(\vec{r})]$  é um mínimo global para a densidade exata do sistema. Essa energia corresponde à energia do sistema no seu estado fundamental.*

De posse deste teorema, se conhecêssemos o funcional  $F[\rho(\vec{r})]$ ,  $E_v[\rho(\vec{r})]$  seria uma equação exata para o estado fundamental de qualquer sistema eletrônico, com o vínculo  $\int \rho(\vec{r})d^3r = N$ .

Entretanto, nos teoremas de HK, o funcional  $F[\rho(\vec{r})]$  é definido de maneira abstrata, conforme a equação (2.31). De maneira mais explícita,

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T[\rho] + (J[\rho] + \text{termos não-clássicos}), \quad (2.33)$$

onde  $T[\rho]$  é a contribuição devida à energia cinética,  $V_{ee}[\rho]$  representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo a repulsão clássica  $J[\rho]$  e os termos não-clássicos.

Em síntese, os teoremas de Hohenberg e Kohn mostram que a energia total de um sistema pode ser avaliada em termos da soma de funcionais da densidade de carga:

$$E[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{NN}, \quad (2.34)$$

onde  $T[\rho]$  é o funcional da energia cinética (que não conhecemos),  $J[\rho]$  representa a repulsão clássica (também conhecida como termo de Hartree),  $E_{XC}[\rho]$  é o funcional de correlação e troca, que corresponde à parte não clássica da interação elétron-elétron (e que também não conhecemos),  $E_{eN}[\rho]$  é a energia de interação elétron-núcleo e  $E_{NN}$  é a energia de interação núcleo-núcleo:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.35)$$

$$E_{eN}[\rho] = - \int \rho(\vec{r}) \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} d^3r \quad (2.36)$$

$$E_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (2.37)$$

Em 1965, Kohn e Sham (KS) [57] foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso do funcional  $E[\rho]$ . Com a introdução de um sistema auxiliar de  $N$  partículas não interagentes, KS montaram um esquema capaz de levar a cálculos, a princípio exatos, de propriedades eletrônicas de sistemas de muitos corpos interagentes.

## O esquema de Kohn e Sham

A principal afirmação do esquema de KS é:

*Para qualquer sistema de partículas interagentes, existe um potencial monoelétrônico ‘local’,  $v_S(\vec{r})$ , (potencial fictício) tal que a exata densidade do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  do sistema interagente satisfaz  $\rho(\vec{r}) = \rho_S(\vec{r})$ , onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade real de carga do gás de elétrons não-homogêneo e  $\rho_S(\vec{r})$  é a densidade de carga do sistema auxiliar.*

O Hamiltoniano do sistema auxiliar é dado por:

$$\hat{H}_S = \hat{T} + \hat{V}_S = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i v_S(\vec{r}) \quad (2.38)$$

Notemos que o Hamiltoniano  $\hat{H}_S$  não apresenta o termo de interação elétron-elétron. De acordo com os Teoremas de HK, existe um único funcional da energia,

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + \int v_S(\vec{r}) \rho_S(\vec{r}) d^3r, \quad (2.39)$$

para o qual o princípio variacional  $\delta E_S[\rho] = 0$  produz a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata do estado fundamental correspondente ao Hamiltoniano  $\hat{H}_S$ .  $T_S[\rho]$  denota o funcional universal da energia cinética para o sistema de partículas não-interagente. Aplicando a condição necessária para ocorrência do extremo, incluindo o vínculo, temos:

$$\delta \left\{ E_S[\rho] - \mu \left( \int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right) \right\} = 0 \quad (2.40)$$

Da equação de Euler resulta que

$$\mu = \frac{\delta E_S[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho} + v_S(\vec{r}) \quad (2.41)$$

onde o potencial  $v_S(\vec{r})$  é definido por

$$v_S(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.42)$$

$$= v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

com o potencial de troca e correlação dado por

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.44)$$

O estado fundamental do sistema não interagente é dado pela função de onda

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N)| \quad (2.45)$$

Assumindo que as funções monoelétrônicas  $\phi_i$  sejam não-degeneradas, elas definem a densidade de carga  $\rho_S$ :

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.46)$$

Os orbitais ocupados são obtidos de modo equivalente ao procedimento usado na equação de Schrödinger monoelétrica:

$$\hat{h}_S \phi_i = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(\vec{r}) \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.47)$$

Dado que exista um potencial efetivo  $v_{ef}^{KS} = v_S(\vec{r})$ , obtem-se  $\rho(\vec{r})$  que satisfaz a (2.41), resolvendo iterativamente as N equações monoelétrônicas:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \text{ e } \varepsilon_i \leq \varepsilon_{i+1} \quad (2.48)$$

e

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (2.49)$$

As equações (2.48) são conhecidas como equações de Kohn e Sham. Sua solução é obtida através de um cálculo autoconsistente, ou seja: assumindo uma densidade inicial  $\rho_I$ , constrói-se  $v_{ef}^{KS}$  através da expressão (2.43). Resolve-se a equação (2.48) e encontra uma nova densidade,  $\rho_{I+1}$ , através de(2.49). A partir da nova densidade  $\rho_{I+1}$ , monta-se um novo  $v_{ef}^{KS}$ , resolve a equação de KS e encontra uma nova densidade. Este procedimento é repetido até que o critério de convergência seja satisfeito. Podemos ilustrar o ciclo de autoconsistência descrito através da figura abaixo:

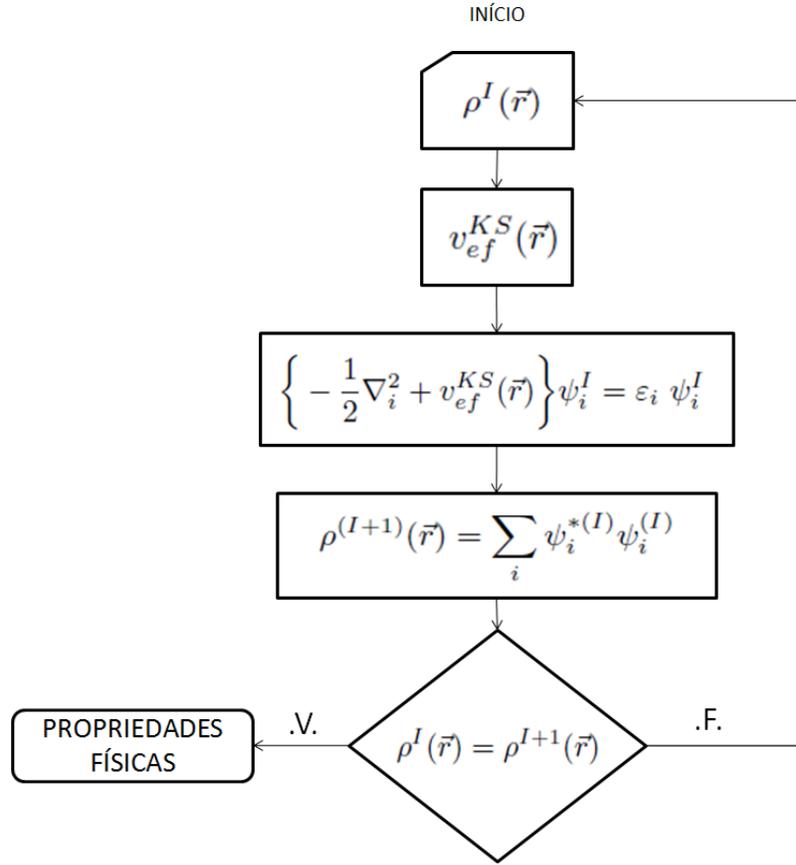


Figura 2.4: *Ciclo autoconsistente do esquema de Kohn e Sham.*

Após finalizar esse procedimento, as energias monoelétrônicas podem ser calculadas como

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \phi_i(\vec{r}) d^3r + \int v_{ef}(\vec{r}) |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r \quad (2.50)$$

O funcional energia cinética pode ser escrito como

$$T[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \int v_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.51)$$

e a energia total, em função dos autovalores de KS,

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[\rho] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r. \quad (2.52)$$

É importante lembrar que, para a obtenção da energia e de todas as outras propriedades que dela derivam, é necessário a construção do potencial de KS, o qual possui o termo  $v_{xc}$ , o potencial de troca e correlação que não conhecemos a forma explícita. Encontrar a sua forma constitui ainda hoje um dos maiores desafios da DFT. Existem várias propostas de aproximação para este termo e uma conveniente escolha pode ser feita a depender das características do sistema em questão.

Duas classes de aproximações bastante utilizadas para o termo  $E_{XC}$  são a Aproximação da Densidade Local (LDA) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Apresentaremos brevemente a forma da aproximação LDA e entraremos em mais detalhes na classe GGA, mais especificamente a parametrização utilizada neste trabalho, conhecida como PBE.

### Aproximação da Densidade Local - LDA

No mesmo artigo em que Kohn e Sham publicam o esquema KS, em 1965, eles já propõem um funcional  $T_S[\rho]$  muito simples e uma aproximação para o termo  $E_{XC}$  no caso limite de sistemas em que a densidade varia suavemente. Essa aproximação é conhecida como aproximação da densidade local - LDA.

Nessa aproximação, o funcional  $T_S[\rho]$  é escrito como uma expansão

$$T_S[\rho] = \int \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} d^3r + \int t^{(2)}(\rho)|\nabla\rho|^2 d^3r + \dots \quad (2.53)$$

e para sistemas desse tipo (em que a densidade varia suavemente) negligencia-se o termo de 2ª ordem, resultando apenas

$$T_S[\rho] = \int \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} d^3r. \quad (2.54)$$

O termo  $E_{XC}$  é escrito como uma integral envolvendo a densidade, calculada sobre todo o espaço

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho] d^3r, \quad (2.55)$$

onde  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  é a energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons com densidade  $\rho$ . O termo  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  é escrito como uma soma das energias de troca e correlação:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (2.56)$$

No caso em que o número de elétrons é ímpar (camada aberta) usa-se a Local Spin-Density Approximation (LSDA). Esse método fornece melhores resultados do que o LDA. Enquanto no LDA os elétrons com spins opostos são emparelhados e ocupam a mesma parte espacial dos orbitais de KS, no LSDA os elétrons podem ter diferentes partes espaciais dos orbitais de KS,  $\phi_{i\alpha}^{KS}$  e  $\phi_{i\beta}^{KS}$ . O funcional  $E_{XC}^{LSDA}$  no método LSDA trata separadamente as densidades  $\rho^\alpha(\vec{r})$  e  $\rho^\beta(\vec{r})$ :

$$E_{XC}^{LSDA} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.57)$$

e as equações de KS são tratadas separadamente, com os potenciais de troca e correlação dados por:

$$V_{xc}^\alpha(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha(\vec{r})}; \quad V_{xc}^\beta(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta(\vec{r})} \quad (2.58)$$

Os métodos LDA e LSDA são baseados no modelo do gás homogêneo de elétrons, aproximação apropriada para sistemas em que a densidade é uniforme. Como vimos na equação (2.55), o integrando é função de  $\rho$ . Analogamente, na  $E_{XC}^{LSDA}$  o integrando é função de  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$ . Os funcionais pós-LSDA usam correções quanto à variação da densidade em relação à posição  $\vec{r}$ . Tais correções são feitas incluindo os gradientes das densidades  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$  no integrando.

## Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Nesse método de aproximação, o funcional de troca e correlação  $EXC[\rho]$  possui a forma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) d^3r, \quad (2.59)$$

onde  $f$  é uma função da densidade de spin e do gradiente da densidade de spin. Usualmente separa-se o funcional  $E_{XC}^{GGA}$  em duas partes, uma de troca e outra de correlação, as quais são modeladas separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.60)$$

Os funcionais de troca e correlação são modelados usando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas. Alguns funcionais comumente usados são os funcionais de Perdew e Wang (PW86 [58]; PW91 [59, 60]), o funcional de Becke, conhecido como B96 [61], e o funcional mais predominantemente utilizado neste trabalho, o PBE [62, 63]. Por esta razão, este último será detalhado a partir de agora.

### A aproximação PBE para o termo de correlação e troca

A aproximação PBE apresenta resultados numericamente equivalentes ao PW91 mas possui a vantagem de todos os seus parâmetros (exceto os oriundos do termo  $\varepsilon_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ ) serem constantes fundamentais. Nesta aproximação, assim como se faz comumente, separamos os termos de troca e correlação como uma soma:

$$E_{XC}^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_X^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_C^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.61)$$

O funcional energia de correlação na implementação PBE é dado por

$$E_C^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int d^3r \rho [\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (2.62)$$

onde  $r_s$  é o raio local de Wigner-Seitz ( $\rho = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$ ),  $\zeta = (\rho^\alpha - \rho^\beta)/\rho$  é a polarização de spin relativa, e  $t = |\nabla\rho|/2\phi k_s \rho$  é o gradiente de densidade adimensional [59].  $\phi(\zeta) =$

$[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$  é o fator de spin escalonado, e  $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$  é o vetor de onda de triagem de Thomas-Fermi ( $a_0 = \hbar^2/me^2$ ).

A energia de correlação por elétron  $\varepsilon_c^{unif}$  foi calculada por Vosko, Wilk e Nusair em 1980 [64] e foi escrita em uma expressão bastante complicada em função da densidade eletrônica  $\rho$ .

A contribuição do gradiente, H, foi construído para satisfazer a três condições:

1. No limite de variação lenta da densidade ( $t \rightarrow 0$ ) H é dado pela expansão de 2ª ordem do gradiente:

$$H \rightarrow (e^2/a_0)\beta \phi^3 t^2, \quad \beta \simeq 0,066725. \quad (2.63)$$

2. Para densidade variando rapidamente, ( $t \rightarrow \infty$ ) :

$$H \rightarrow -\varepsilon_c^{unif} \quad (2.64)$$

fazendo a correlação desaparecer. 3. No limite de altas densidades, a energia de correlação deve tender a uma constante. Para isto, H deve cancelar a singularidade logarítmica do termo  $\varepsilon_c^{unif}$  neste limite. Assim,

$$H \rightarrow (e^2/a_0)\gamma \phi^3 \ln t^2 \quad (2.65)$$

As três condições são satisfeitas pela aproximação

$$H = (e^2/a_0)\gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.66)$$

onde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp\{-\varepsilon_c^{unif}/(\gamma\phi^3 e^2/a_0)\} - 1]^{-1}. \quad (2.67)$$

e  $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 \simeq 0,031091$ .

O termo de troca na aproximação PBE possui a forma

$$E_X^{GGA} = \int d^3r \rho \varepsilon_x^{unif}(\rho) F_X(s), \quad (2.68)$$

onde  $\varepsilon_x^{unif} = -3e^2 k_F/4\pi$ . Uma simples  $F_X(s)$  proposta por Becke possui a forma

$$F_X(s) = 1 + k - k/(1 + \mu s^2/k) \quad (2.69)$$

com os parâmetros  $\mu = \beta(\pi^2/3) \simeq 0,21959$  e  $k = 0,804$ . Essa foi a aproximação PBE do funcional de troca e correlação e nossos resultados para o argônio e xenônio serão mostrados e discutidos mais adiante.

## Pseudopotenciais

As propriedades físicas dos materiais são determinadas predominantemente pelos elétrons mais externos dos átomos que os compõem, os elétrons de valência, pois estes são os que fazem parte das ligações químicas. Os elétrons mais internos (elétrons do caroço) estão muito mais ligados ao núcleo, de modo que sua distribuição quase não muda em diversas situações em que o átomo ao qual ele pertença possa se encontrar (isolado, numa molécula, num sólido, etc.). Tendo isso em vista, associado ao fato de que é necessário conjunto de bases de ondas planas muito grande para expandir os orbitais fortemente ligados ao núcleo e, ao mesmo tempo dar conta das rápidas oscilações das funções de onda dos elétrons de valência na região do *core*, é conveniente usar a aproximação de *pseudopotenciais* [65, 66].

A aproximação de pseudopotenciais consiste em substituir todos os elétrons do caroço e o forte potencial desta região por um potencial fictício que seja suave no interior da região do *core* e idêntico ao potencial original na região exterior ao mesmo. Esta aproximação permite que as funções de onda eletrônicas sejam expandidas em um conjunto de bases de ondas planas muito menor do que numa descrição *all-electron*. Isso gera um ganho muito grande em tempo computacional às custas da perda de informação da região mais próxima ao núcleo (considera-se uma boa relação custo-benefício, uma vez que os fenômenos que se deseja compreender/explicar estão relacionados com a valência, não com o core).

Existem diversas formulações para os pseudopotenciais. Neste trabalho consideramos um tipo de pseudopotencial que faz parte da classe dos mais utilizados na DFT, conhecidos como *pseudopotencial de norma conservada* [67], na formulação de Troullier-Martins

[68], cuja construção é feita visando satisfazer as seguintes propriedades:

(i) Os autovalores obtidos para os estados de valência atômicos,  $\varepsilon_i$ , devem ser idênticos aos autovalores obtidos com o pseudopotencial,  $\varepsilon_i^{PS}$ ;

(ii) As função de onda real e a pseudofunção devem ser iguais a partir do raio do core,  $r_c$  (Figura 2.5);

(iii) As integrais, de 0 a  $r$ , das densidades de carga da solução exata devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial, para cada estado de valência (conservação da norma):

$$\int_0^r |R_l^{PS}| r^2 dr = \int_0^r |R_l^{ALL}| r^2 dr; \quad (2.70)$$

(iv) A derivada logaritmica da real e da pseudofunção de onda devem convergir, para  $r > r_c$ .

A condição (iii) garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido em  $r > r_c$  pela densidade de cargas real é o mesmo produzido pela pseudodensidade. As propriedades (iii) e (iv) são as condições de transferibilidade.

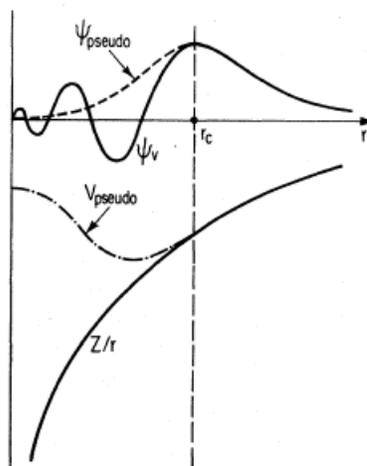


Figura 2.5: Ilustração esquemática do pseudopotencial (linha tracejada), do potencial real (linha sólida) e de suas respectivas funções de onda [69].

## Funções-base

As funções utilizadas para representar os orbitais atômicos ou moleculares são elementos de grande importância nos cálculos de estrutura eletrônica, pois o cálculo das propriedades dos

sistemas atômicos e moleculares dependem de uma boa descrição dos orbitais. Uma aproximação usual é expandir os orbitais em um conjunto de funções conhecidas (base atômica) com um número finito de termos (expansão aproximada), visto que é impossível utilizarmos um número infinito de termos na expansão (expansão exata).

A representação do sistema depende não só do tamanho da base, mas também do tipo de base escolhido. Sendo assim, o custo computacional do cálculo dependerá significativamente do tamanho do conjunto de funções-base utilizado. Por isso, é preciso escolher adequadamente tal conjunto, visando obter uma boa precisão, considerando-se os recursos computacionais disponíveis. Em geral, nos cálculos moleculares utilizam-se funções gaussianas para representar os orbitais.

As funções-base gaussianas [70, 71] são definidas da seguinte forma:

$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = N(n, \alpha)r^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.71)$$

onde  $N(n, \alpha) = 2^{n+1}[(2n-1)!!]^{-1/2}(2\pi)^{-1/4}\alpha^{(2n+1)/4}$ ,  $l$  e  $m$  são, respectivamente, os números quânticos de momento angular e magnético,  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  é o harmônico esférico correspondente aos números quânticos  $l$  e  $m$ , e  $\alpha$  é o expoente gaussiano.

O código computacional SIESTA [72] utiliza um conjunto numérico que representa os orbitais atômicos (NAO's) [73]. O usuário tem a liberdade de escolha dos seguintes critérios: onde centralizar a função-base (em núcleos atômicos ou não), quantos valores de momento angular em torno de qualquer centro, o valor do raio de corte,  $r_c$ , e que forma radial a utilizar para cada orbital da base. Tamanho e forma criteriosamente escolhidos otimizam a relação precisão-eficiência [72]. Deste modo, os orbitais de Kohn-Sham,  $\phi_{KS}$ , são expandidos em termos de funções-base numéricas.

É comum representar as bases numéricas do SIESTA em termos de funções múltiplo-zeta ( $n\zeta$ ),  $n = 1, 2, 3, \dots$ . A base com o menor número possível de funções é chamada base mínima (*single zeta* - *SZ*). Nesta base, apenas um número de funções suficiente para conter todos os elétrons do átomo neutro é utilizado. Ela consiste de uma única função para representar cada orbital ocupado com números quânticos  $n$  e  $l$  distintos. Para o hidrogênio

e o hélio, por exemplo, é utilizada uma única função  $s$ . Para os elementos do 2º período são utilizadas duas funções  $s$  ( $1s$  e  $2s$ ) e um conjunto de funções  $p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ) [46].

Embora uma base mínima não proporcione bons resultados quantitativos, este tipo de base é útil em estudos qualitativos de estruturas eletrônicas moleculares, pois demanda pouco tempo computacional. Para um conjunto de base mínima, deve-se ter uma função de base escolhida apropriadamente, a fim de compensar o pequeno número de funções utilizadas nos cálculos.

A partir de um conjunto de base mínima, dobrando-se o número de funções da base, produz-se uma base conhecida como duplo-zeta (*double-zeta* - *DZ*). A base DZ emprega duas funções  $s$  para o hidrogênio ( $s$ ,  $s'$ ); quatro funções  $s$  ( $1s$ ,  $1s'$ ,  $2s$ ,  $2s'$ ) e duas funções  $p$  ( $2p$ ,  $2p'$ ) para os elementos do segundo período; seis funções  $s$  e quatro funções  $p$  para os elementos do terceiro período, e assim sucessivamente. Por possuir o dobro do número de funções de base que a base mínima, a base DZ fornece uma melhor descrição da distribuição eletrônica que pode ser diferente em direções diferentes.

A utilização de bases cada vez mais extensas pode melhorar significativamente a precisão dos cálculos atômicos e moleculares que usam bases, pois impõem menos restrições à localização dos elétrons no espaço. Porém, isso provoca um aumento de tempo computacional para os cálculos. As bases triplo-zeta (*TZ*) contêm três vezes o número de funções da base mínima, isto é, seis funções  $s$  e três funções  $p$  para os átomos do segundo período, por exemplo. Seguindo essa mesma lógica, temos as bases quádruplo-zeta (*QZ*), quádruplo-zeta (*5Z*), etc.

Devido às deformações que podem surgir em alguns orbitais, podem ser incluídas funções de polarização, que são funções de momento angular maior do que os considerados nos orbitais atômicos ocupados. Neste trabalho foram utilizadas funções de polarização em adição às funções de bases DZ, resultando no chamado conjunto de bases DZP. Um primeiro conjunto de funções de polarização (funções  $p$  para o hidrogênio e funções  $d$  para átomos do segundo período da tabela periódica) é sem dúvida o mais importante, porém podem-se acrescentar funções de polarização de momentos angulares maiores. No nosso caso apenas um primeiro conjunto foi adicionado, gerando a base DZP.

## 2.3 DFT-D - Correção da dispersão na DFT

Hoje é consenso que a DFT falha na descrição de sistemas nos quais predomina a interação de dispersão [22, 74, 75]. Devido ao fato de os sistemas aqui estudados possuírem esta característica, utilizamos uma proposta de correção da dispersão na DFT (DFT-D), implementada por Stefan Grimme [21, 22] e largamente testada para diversos tipos de sistemas, apresentando um razoável grau de precisão [76, 77].

A correção DFT-D segue a estratégia de utilizar somente a DFT na descrição da correlação eletrônica de curto alcance e acrescentar termos amortecidos do tipo  $C_6R^{-6}$  para a correlação de médio e longo alcance. Esta estratégia é muito importante para evitar o problema da dupla contagem que ocorre no uso da correção tipo  $C_6R^{-6}$  tradicional, juntamente com DFT, no caso de sistemas contendo moléculas grandes, onde existem muita correlação eletrônica em distâncias intereletrônicas intermediárias.

Na DFT-D, a energia total é dada por

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (2.72)$$

onde  $E_{KS-DFT}$  é a energia usualmente obtida do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham e  $E_{disp}$  é a correção empírica da dispersão, dada por

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}). \quad (2.73)$$

$N_{at}$  é o número de átomos do sistema,  $C_6^{ij}$  é o coeficiente de dispersão para o par atômico  $ij$ ,  $s_6$  é um fator de escala global que depende apenas do nível do DFT utilizado (funcional e conjunto de bases) e  $R_{ij}$  é a distância interatômica. Para evitar singularidades para pequenos valores de  $R$ , é utilizada a função de amortecimento,  $f_{dmp}$ , dada por

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r-1)}}, \quad (2.74)$$

onde  $R_r$  é a soma dos raios atômicos de vdW. Valores calculados de raios atômicos de vdW,

bem como os coeficientes  $C_6$  para diversas espécies químicas podem ser encontrados na referência [22]. Utilizando a constante  $d = 20$  obtém-se grandes correções em distâncias intermediárias e energias de dispersão negligenciáveis para situações típicas de ligações covalentes. Testes cuidadosos de sistemas com elementos até o xenônio e grandes hidrocarbonetos contendo muitos hidrogênios mostraram que a média geométrica

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (2.75)$$

apresenta muitos bons resultados. O termo  $s_6$  é um fator de escala que deve ser ajustado e depende do sistema e do funcional utilizado na DFT.

No capítulo seguinte apresentaremos o ajuste do termo  $s_6$  para melhor descrever a curva de dissociação dos dímeros  $Ar_2$ ,  $Xe_2$  e  $ArXe$  e as correções resultantes do uso da DFT-D na energia de coesão dos sistemas contendo argônio e xenônio.

## 2.4 O método sequencial QM/MM

Os métodos sequenciais são ferramentas muito importantes no estudo de sistemas atômicos e moleculares e tem proporcionado grandes avanços na interface entre a física, química e biologia [19, 24, 78, 79]. Pesquisas utilizando este tipo de metodologia tem resultado em maior entendimento de propriedades de sistemas biológicos, da interação de sistemas com o meio em que eles se encontram, com um custo computacional acessível.

Os métodos sequenciais são métodos híbridos que permitem utilizar diferentes níveis de teoria para a descrição de sistemas nos quais parte do sistema pode ser tratado classicamente e outra parte necessita de uma abordagem mais refinada sobre suas interações. No estudo de efeito de solvente, por exemplo, pode-se efetuar simulação clássica sobre o solvente, que, em geral, contém o maior número de corpos do sistema, enquanto cálculos quânticos podem ser feitos sobre a parte do sistema que é o alvo do estudo das propriedades eletrônicas [80].

No estudo de fluidos, que é o nosso caso, o cálculo podem ser dividido em duas

etapas: a primeira, clássica, onde pode-se realizar uma DM ou uma simulação MC, diferindo pelo fato de que enquanto a DM resolve as equações de movimento do sistema, a simulação MC usa um método estocástico, baseado na distribuição de probabilidades de Boltzmann para sistemas em equilíbrio, para a obtenção das propriedades físicas do sistema em questão; a segunda etapa consiste no cálculo quantomecânico, a partir do qual poderemos extrair informações das propriedades eletrônicas do sistema. Esta segunda etapa também pode ser efetuada através de vários métodos, como, por exemplo, o método Hartree-Fock, o método de Interação de Configurações, Métodos Perturbativos ou, com a teoria hoje amplamente utilizada, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

O método sequencial utilizado neste trabalho, o QM/MC, consiste na combinação de uma simulação clássica, realizada com o método Monte Carlo Metropolis, com cálculos quânticos, via DFT. Adicionalmente, efetuamos cálculos com correção de dispersão (DFT-D) para melhor descrever a energia de coesão dos sistemas.

Na primeira etapa, realizamos simulação MC e calculamos as propriedades termodinâmicas e estruturais dos sistemas. Todos os cálculos foram realizados com o código DICE [30] e os resultados podem ser vistos no capítulo seguinte. Após esta primeira etapa, foi realizada uma análise estatística afim de determinar o intervalo no qual as sucessivas configurações geradas na simulação fossem estatisticamente descorrelacionadas. São estas configurações que apresentam informações relevantes no cálculo das propriedades físicas. As propriedades são calculadas como médias sobre as configurações estatisticamente descorrelacionadas. Após esta análise, as configurações descorrelacionadas são utilizadas na segunda etapa do esquema: o cálculo quantomecânico via DFT. Cada configuração (estatisticamente descorrelacionada) do sistema contendo 400 átomos foi utilizada no cálculo via DFT, dentro da aproximação PBE [62, 63]. Os cálculos foram realizados com condições periódicas de contorno e as funções-base utilizadas foram do tipo DZP, como implementadas no código SIESTA [72].

Os fluidos são sistemas que não apresentam estrutura geométrica fixa. Pelo contrário, ainda que esteja em regime estacionário, os átomos/moléculas de um fluido visitam muitas configurações espaciais acessíveis ao sistema nas condições termodinâmicas em que

ele se encontra. Portanto, simular um sistema com esta característica, considerando todas as configurações acessíveis, seria impossível. Com o método MCM realizamos simulações com um número finito de passos, e na DM realizam-se simulações também para um intervalo temporal finito, mas, com ambos os métodos, utiliza-se um intervalo (de passos MC e de tempo, respectivamente) suficientemente grande para as propriedades macroscópicas convergirem. Desse modo, embora o número de configurações seja finito, ainda é muito grande (da ordem das centenas de milhares, em nosso trabalho). Para os cálculos quânticos que são computacionalmente mais custosos, calcular propriedades considerando um número muito grande de configurações seria inviável. Por isso escolhemos apenas algumas das configurações geradas na simulação clássica.

Visto que as modificações configuracionais a cada passo MC são pequenas, as sucessivas configurações geradas são estatisticamente dependentes e, por isso, não acrescentam informação à média, tornando-se assim indesejáveis. Uma simulação eficiente é aquela que possui pouca correlação entre as configurações [29]. Para determinar a quantidade de passos MC necessários para as configurações sejam descorrelacionadas entre si, utilizamos a definição de tempo de correlação

$$\tau = \int_0^{\infty} C(k) dk. \quad (2.76)$$

Aqui a expressão 'tempo de correlação' não significa tempo real, mas sim número de passos MC.

Em processos Markovianos, a função de autocorrelação,  $C(k)$ , apresenta decaimento exponencial, podendo ser escrita como

$$C(k) = \sum_i c_i e^{-\frac{k}{\tau_i}}. \quad (2.77)$$

Em nossas simulações, para os regimes líquido e supercrítico, utilizamos a função autocorrelação da energia e os melhores ajustes para esta função foram com uma ou duas exponenciais.

No caso do ajuste com uma exponencial, temos

$$C(k) = ce^{-\frac{k}{\tau}}; \quad (2.78)$$

Para o caso em que o melhor ajuste foi realizado com duas exponenciais, temos

$$C(k) = c_1 e^{-\frac{k}{\tau_1}} + c_2 e^{-\frac{k}{\tau_2}}. \quad (2.79)$$

Neste caso, fazendo a integração da equação 2.79, obtemos que

$$\tau = c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2. \quad (2.80)$$

O intervalo  $\tau$  oferece configurações que apresentam em torno de 37% de correlação estatística. Utilizamos o valor  $s \approx 2\tau$  (ineficiência estatística) afim de obtermos configurações mais descorrelacionadas ( $s$  oferece um intervalo no qual as configurações possuem em torno de 15% de correlação apenas). Para o cálculo quântico, passamos a utilizar apenas as configurações estatisticamente descorrelacionadas, cujo intervalo de descorrelação é obtido pelo procedimento acima descrito. No capítulo seguinte também apresentaremos os melhores ajustes obtidos para as curvas de autocorrelação da energia para os diversos sistemas simulados.

## Resultados e Discussões

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados deste trabalho, desde o cálculo das propriedades termodinâmicas realizados com simulação atomística clássica, incluindo a técnica empregada para a seleção das estruturas utilizadas posteriormente no cálculo quântico, até a obtenção das energias de coesão e dos estados eletrônicos dos sistemas em regime supercrítico.

### 3.1 Propriedades termodinâmicas e estruturais

Iniciaremos apresentando as propriedades obtidas do argônio e do xenônio líquidos, calculadas com os principais fins:

- I - Analisar a validade dos parâmetros Lennard-Jones ( $\epsilon$  e  $\sigma$ ) utilizados;
- II - Escolher um sistema de tamanho (número de átomos) adequado que ofereça resultados satisfatórios para as propriedades calculadas na simulação, devido a inviabilidade em custo computacional para simular quantidades da ordem de grandeza do mol ( $10^{23}$  partículas);
- III - Comparar os resultados obtidos nos ensembles isobárico-isotérmico (NPT) e isocórico-isotérmico (NVT).

Como mencionado no Capítulo 2, as simulações foram realizadas com o programa

DICE [30] que utiliza um potencial coulombiano somado a um potencial de Lennard-Jones (LJ) para descrever as interações entre os constituintes do sistema. No caso dos sistemas atômicos, como os deste trabalho, cada partícula tem carga total nula, de modo que o potencial coulombiano é zero e só resta a interação de dipolo induzido, cujo comportamento é descrito pelo potencial LJ. É bem conhecido que o potencial de Lennard-Jones faz uma boa mímica das interações interatômicas, por isso este potencial tem sido extensivamente utilizado em simulação computacional atomística nas diversas fases termodinâmicas [35, 29, 41, 42, 44].

Nas Tabelas 3.1 e 3.2 comparamos a energia média por partícula ( $\langle U \rangle / N$ ), o calor específico ( $C_V$  e  $C_P$ ), o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_p$ ), a compressibilidade isotérmica ( $K_T$ ), o coeficiente de pressão térmica ( $\gamma_V$ ) e a densidade ( $\rho$ ) do argônio líquido com nossos resultados obtidos para simulações de sistemas de diferentes tamanhos ( $N=300$ ,  $1000$  e  $4000$  átomos), utilizando os parâmetros LJ ( $\epsilon$  e  $\sigma$ ) presentes na literatura corrente [39, 40] (Tabela 2.1), e em diferentes ensembles (NPT e NVT, respectivamente). Os números entre parênteses representam os erros associados à última casa decimal de cada dado obtido (por exemplo,  $1,371(2) = 1,371 \pm 0,002$ ). É reportado em [29] que os erros experimentais

$\epsilon; \sigma$	Maitland e Smith [39]			Martin e Siepmann [40]			Exp.[81]
$N$	300	1000	4000	300	1000	4000	-
$\langle U \rangle / N$	-1,401(2)	-1,4035(9)	-1,4041(6)	-1,337(1)	-1,336(1)	-1,3352(4)	-1,3759
$C_p$	10,3(4)	9,7(7)	10,5(5)	11,4(5)	10,3(5)	10,4(7)	10,13
$\alpha_p 10^3$	15,4(3)	15,1(4)	15,5(4)	16,3(4)	15,6(3)	15,7(5)	4,58
$K_T 10^4$	2,1(1)	2,0(1)	2,2(1)	2,6(2)	2,3(2)	2,4(2)	2,41
$\rho$	1,371(2)	1,373(1)	1,3735(4)	1,381(2)	1,379(1)	1,378(1)	1,378

Tabela 3.1: Comparação das propriedades termodinâmicas do argônio líquido ( $T = 90$  K e  $p = 1,32$  atm) com nossas simulações no ensemble NPT.  $\langle U \rangle / N$  dada em kcal/mol,  $C_p$  em cal/mol K,  $\alpha_p$  em  $K^{-1}$ ,  $K_T$  em  $atm^{-1}$  e  $\rho$  em  $g/cm^3$

$\epsilon; \sigma$	Maitland e Smith [39]			Martin e Siepmann [40]			Exp.[81]
$N$	300	1000	4000	300	1000	4000	-
$\langle U \rangle / N$	-1,4071(4)	-1,4082(4)	-1,4082(3)	-1,3559(3)	-1,3559(4)	-1,3560(1)	-1,3759
$C_V$	5,06(6)	5,02(9)	5,01(8)	5,05(4)	5,05(9)	5,01(6)	4,613
$\gamma_V$	20,1(6)	19,8(9)	19,6(9)	19,9(3)	19,9(4)	19,7(4)	19,00
$K_T 10^4$	2,1(6)	2,1(9)	2,0(9)	2,1(2)	2,1(2)	2,1(1)	2,41

Tabela 3.2: Comparação das propriedades termodinâmicas do argônio líquido ( $T = 90$  K e  $\rho = 1,378$   $g/cm^3$ ) com nossas simulações no ensemble NVT.  $\langle U \rangle / N$  dada em kcal/mol,  $C_V$  em cal/mol K,  $\gamma_V$  em atm/K e  $K_T$  em  $atm^{-1}$ .

das propriedades termodinâmicas são da ordem de 10 a 20%.

Da análise das Tabelas 3.1 e 3.2 podemos avaliar que o potencial de Lennard-Jones reproduz satisfatoriamente as interações interatômicas existentes no argônio líquido, pois, de maneira geral, os resultados obtidos nas simulações se aproximam dos valores experimentais. Os valores obtidos nas simulações mostraram-se aceitáveis independente do número de átomos escolhido para o cálculo (na faixa das centenas e dos milhares) e nos dois ensembles utilizados. A única e pequena diferença que podemos observar é que algumas propriedades como a densidade, a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de pressão térmica obtidas com os parâmetros LJ da referência [40] se apresentaram mais próximos do experimental do que os de [39]. Enquanto com os parâmetros de [39], os valores encontrados para a densidade variam entre 1,371 e 1,373  $g/cm^3$ , com os parâmetros de [40] encontramos valores entre 1,378 e 1,381  $g/cm^3$  para esta propriedade, concordando mais com o experimento (1,378  $g/cm^3$ ), dentro da faixa de erro. Por esta razão os cálculos posteriores da fase líquida serão efetuados com os parâmetros apresentados em [40] ( $\varepsilon = 0,230 \text{ kcal/mol}$  e  $\sigma = 3,39 \text{ \AA}$ ).

Além disso, podemos fazer mais uma observação: que o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_p$ ) não apresenta valores tão bons quanto os das outras propriedades. Enquanto o valor experimental é  $4,58 \times 10^{-3} K^{-1}$ , nas simulações foram obtidos valores entre  $15,1 \times 10^{-3} K^{-1}$  e  $16,3 \times 10^{-3} K^{-1}$ . Em [29], observa-se esta mesma discrepância. Ademais, valores semelhantes aos obtidos em nossas simulações foram reportados por Coutinho em [29] para simulações com 343 átomos nas mesmas condições termodinâmicas utilizadas neste trabalho.

Sobre as propriedades estruturais do argônio, realizamos comparação dos sistemas simulados nos ensembles NPT e NVT, em duas temperaturas distintas na fase líquida e o resultado pode ser visto na Figura 3.1.

As funções de distribuição radial obtidas nos ensembles NVT e NPT não apresentam diferenças significativas em uma dada condição termodinâmica. Em ambos os ensembles encontramos distribuições típicas da fase líquida, com camadas de solvatação bem definidas. Com o sistema a 90 K (1,32 atm no ensemble NPT / 1,378  $g/cm^3$  no ensemble NVT) a primeira camada de solvatação inicia-se a uma distância de 3,15  $\text{\AA}$  e termina em torno de 5,25  $\text{\AA}$ , com o pico situado a 3,65  $\text{\AA}$ , contabilizando um total de 13 átomos nesta camada. Em [82]

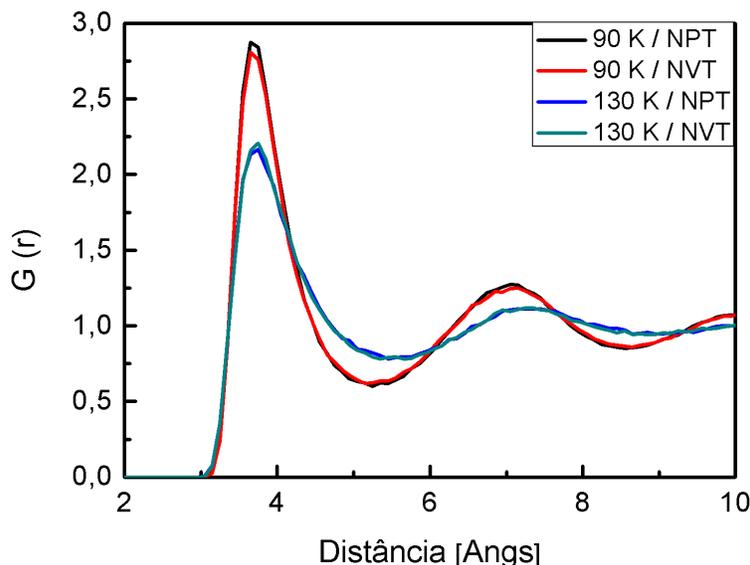


Figura 3.1: *Função de Distribuição Radial,  $G(r)$ , do argônio líquido a  $p = 1,32 \text{ atm}$ .*

encontram-se valores muito próximos a estes para simulações em  $T = 93 \text{ K}$  e  $\rho = 1,4 \text{ g/cm}^3$ . A 130 K, há um leve deslocamento na primeira camada de solvatação, que se encontra entre  $3,15 \text{ \AA}$  e  $5,45 \text{ \AA}$ , com o pico em  $3,75 \text{ \AA}$ , incluindo 11 átomos. Curvas semelhantes a estas já tinham sido encontradas por Coutinho em [29], em boa concordância com os resultados experimentais presentes na referência [83].

Na Tabela 3.3 apresentamos as propriedades do xenônio líquido obtidas em nossas simulações. Escolhemos o ensemble NPT para realizar as simulações. Como vimos nas Tabelas 3.1 e 3.2 e na Figura 3.1 (para o caso do argônio líquido), ambos os ensembles utilizados apresentam resultados semelhantes para as propriedades termodinâmicas e estruturais. A escolha do ensemble NPT deve-se ao fato de ser mais fácil identificar uma transição de fase neste ensemble, simplesmente por acompanhar a evolução do volume durante a simulação. Por outro lado, no ensemble NVT pode haver a coexistência de fases numa mesma configuração, ou seja, em uma dada configuração, parte do sistema se comporta como uma fase e parte como outra. A coexistência de fases numa mesma configuração é difícil de ser identificada, podendo provocar um erro no cálculo das propriedades [29].

$p$	3 atm	6 atm	9 atm
$\langle U \rangle / N (kcal/mol)$	-2,506(2)	-2,509(2)	-2,509(2)
$C_p (cal/mol K)$	11,1(7)	11,2(9)	10,4(3)
$\alpha_p 10^3 (K^{-1})$	8,2(3)	8,3(3)	8,0(1)
$K_T 10^4 (atm^{-1})$	2,6(2)	2,7(3)	2,4(1)
$\rho (g/cm^3)$	2,516(2)	2,518(3)	2,519(2)

Tabela 3.3: *Propriedades termodinâmicas do xenônio líquido obtidas em nossas simulações no ensemble NPT em  $T = 180 K$ .*

Nesta Tabela podemos observar o comportamento do líquido simulado com a variação da pressão do sistema. Algumas das propriedades foram comparadas com seus valores experimentais, apresentando valores próximos. A densidade medida experimentalmente, por exemplo, na faixa de pressão simulada neste trabalho, vale, em média,  $2,84 g/cm^3$  [84], enquanto encontramos valores em torno de  $2,51 g/cm^3$  em nossas simulações. O calor específico a pressão constante, medido experimentalmente, vale em torno de  $10,8 cal/mol K$  [84]. Para a energia média por partícula, a referência [85] reporta  $-2,592 kcal/mol$  a 5 atm e  $-2,595 kcal/mol$  a 10 atm, e para a compressibilidade isotérmica,  $K_T$ ,  $2,12 \times 10^{-4} atm^{-1}$  a 5 atm e  $2,10 \times 10^{-4} atm^{-1}$  a 10 atm, valores bem próximos ao que encontramos em condições termodinâmicas semelhantes ( $\langle U \rangle / N$  entre  $-2,5065 kcal/mol$  e  $-2,5094 kcal/mol$ , e  $K_T$  entre  $2,74 \times 10^{-4} atm^{-1}$  e  $2,47 \times 10^{-4} atm^{-1}$ ).

A função de distribuição radial do xenônio (Figura 3.2) nessas condições ratifica a estruturação típica da fase líquida. Note que as funções de distribuição radial não são significativamente alteradas com o aumento de 3 até 9 atm. Isso mostra que, para pequenas variações na pressão, a distribuição é pouco afetada (como também mostra a densidade na Tabela 3.3). A  $G(r)$  mostra que a primeira camada de solvatação inicia-se em torno de  $3,85 \text{ \AA}$  e termina em  $6,45 \text{ \AA}$ , contendo 12 átomos, com pico em torno de  $4,45 \text{ \AA}$ . Função de distribuição radial semelhante foi encontrada na referência [86] para o xenônio em condições similares.

Agora passaremos para os resultados das simulações do argônio e xenônio em condições supercríticas.

Como discutido no Capítulo 2, o potencial de Lennard-Jones pode descrever as inter-

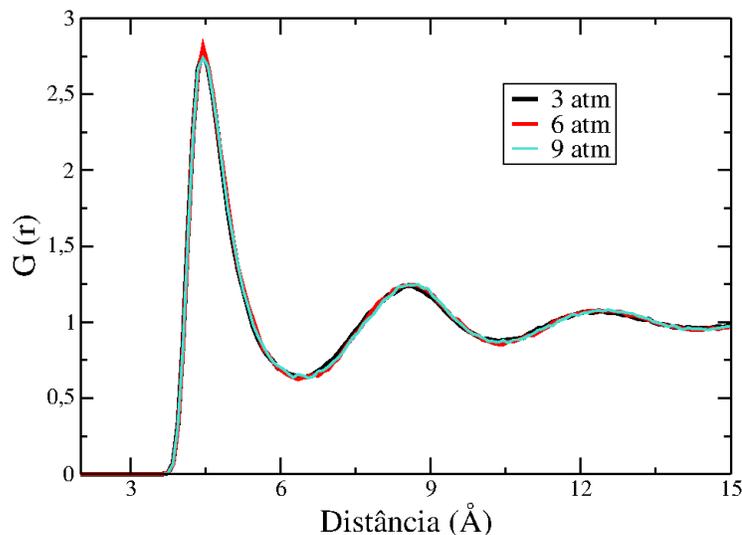


Figura 3.2: Função de Distribuição radial,  $G(r)$ , do xenônio líquido calculadas para várias pressões no ensemble NPT.

ações mesmo no regime de altas pressões, desde que os parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  sejam devidamente calculados, como procedemos no caso do xenônio supercrítico, na Seção 2.1.2. Na literatura corrente encontramos parâmetros LJ utilizados para o argônio num trabalho sobre excitações coletivas em fluidos supercríticos [44]. Os valores dos parâmetros utilizados em [44] são bem próximos dos valores calculados com o mesmo procedimento que adotamos para o xenônio, por esta razão resolvemos utilizá-los (vide Tabela 2.2).

Como, além de calcular as propriedades do argônio e do xenônio supercríticos, desejamos também fazê-lo com a mistura dessas espécies, a região do diagrama de fase de nosso interesse corresponde à qual as duas espécies se encontram no regime supercrítico. O ponto crítico do argônio situa-se em  $T_C = 150,86 K$  e  $p_C = 48,34 atm$  [87], enquanto que para o xenônio,  $T_C = 289,74 K$  e  $p_C = 57,66 atm$  [88]. Foi escolhida a região de temperatura próxima à temperatura ambiente ( $T = 300K$ , especificamente) e de altas pressões ( $p = 80 atm$  e  $p = 100 atm$ ) para as análises feitas sobre a fase supercrítica de nossos sistemas.

Começamos a análise da região supercrítica com uma comparação das propriedades termodinâmicas dos sistemas, à medida que modificamos a concentração de cada uma das espécies. Começando com um sistema contendo 400 átomos de argônio, diminuimos a quan-

tidade deste elemento à medida que adicionamos xenônio em igual quantidade, a uma taxa de 10 %, ou seja, simulamos caixas com 400 Ar, 360 Ar + 40 Xe, 320 Ar + 80 Xe, ..., até chegar a uma caixa contendo apenas xenônio (400 Xe). A Tabela 3.4 mostra os resultados obtidos.

concentração	$\langle U \rangle / N$ ( <i>kcal/mol</i> )	$C_p$ ( <i>cal/mol K</i> )	$\alpha_p 10^3$ ( $K^{-1}$ )	$K_T 10^2$ ( <i>atm</i> $^{-1}$ )	$\rho$ ( <i>g/cm</i> $^3$ )
100% Ar	-0,1203(7)	6,0(2)	7,5(2)	1,30(7)	0,1360(7)
90% Ar/10% Xe	-0,1453(6)	6,2(2)	7,8(2)	1,31(7)	0,1707(8)
80% Ar/20% Xe	-0,174(1)	6,7(4)	8,3(6)	1,4(1)	0,208(1)
70% Ar/30% Xe	-0,208(1)	6,8(4)	8,3(6)	1,3(1)	0,249(1)
60% Ar/40% Xe	-0,2473(7)	7,4(1)	8,9(3)	1,39(7)	0,294(1)
50% Ar/50% Xe	-0,294(1)	7,9(3)	9,3(4)	1,4(1)	0,345(1)
40% Ar/60% Xe	-0,351(2)	9(1)	10,9(9)	1,6(2)	0,405(3)
30% Ar/70% Xe	-0,427(4)	11(1)	13(1)	1,8(2)	0,485(4)
20% Ar/80% Xe	-0,531(9)	16(2)	18(3)	2,3(6)	0,592(9)
10% Ar/90% Xe	-0,700(9)	29(5)	30(5)	3,2(6)	0,776(9)
100% Xe	-1,220(9)	47(9)	38(7)	1,9(4)	1,413(9)

Tabela 3.4: *Varição das propriedades termodinâmicas dos sistemas contendo Ar/Xe com a concentração na região supercrítica ( $T = 300 K$  e  $p = 80 atm$ ) no ensemble NPT.*

Podemos ver que quase todas as propriedades apresentam um comportamento monótono à medida que substituímos argônio por xenônio. Apenas a compressibilidade isotérmica apresenta comportamento distinto: seu valor cresce com o aumento da concentração de xenônio (inicia com valor igual a  $1,3 \times 10^2 atm^{-1}$  no caso do argônio puro e atinge  $3,2 \times 10^2 atm^{-1}$  na mistura com 90% de xenônio) mas volta a apresentar valor menor para o sistema contendo apenas xenônio ( $1,9 \times 10^2 atm^{-1}$ ).

Para verificar a ocorrência desse fenômeno, realizamos testes adicionais com sistemas com 1000 átomos, nas mesmas condições termodinâmicas ( $T = 300K$  e  $p = 80 atm$ ), variando igualmente a concentração, e analisamos a variação das propriedades termodinâmicas com a concentração. Os gráficos da Figura 3.3 mostram os resultados que confirmam esta característica. Nestes gráficos podemos ver também que as curvas da energia média por átomo,  $\langle U \rangle$ , e da densidade  $\rho$  praticamente se sobrepõem, enquanto que as curvas do calor específico a pressão constante,  $C_p$ , do coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_p$ , e da compressibilidade isotérmica,  $K_T$ , apresentam diferenças sensíveis para simulações com diferentes números de

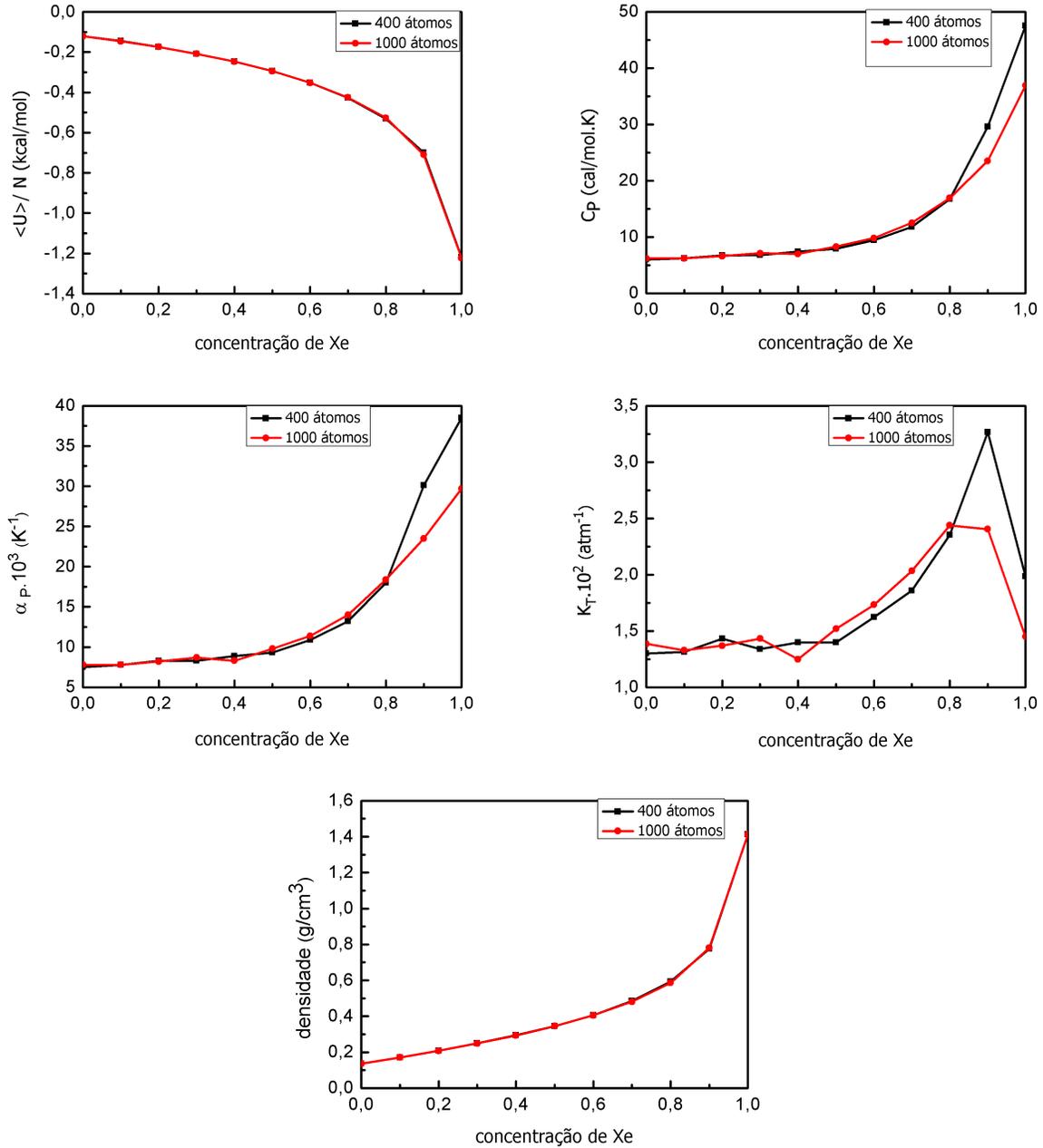


Figura 3.3: Variação das propriedades termodinâmicas dos sistemas contendo Ar/Xe com a concentração. Os pontos pretos indicam os valores calculados em um sistema com 400 átomos e os pontos vermelhos correspondem ao sistema com 1000 átomos.

átomos, principalmente nos sistemas com grande concentração de xenônio.

Ademais, na referência [84] encontramos valores para densidade e para  $C_p$ , na mesma condição termodinâmica, próximos aos obtidos em nossas simulações dos fluidos puros: para o

argônio,  $\rho = 0,135 \text{ g/cm}^3$  e  $C_P = 5,9 \text{ cal/mol K}$ , enquanto em nossa simulação foi obtido  $\rho = 0,136 \text{ g/cm}^3$  e  $C_P = 6,0 \text{ cal/mol K}$ ; para o xenônio, a referência [84] fornece  $\rho = 1,531 \text{ g/cm}^3$  e  $C_P = 36,4 \text{ cal/mol K}$ , enquanto em nossa simulação foi obtido  $\rho = 1,413 \text{ g/cm}^3$  e  $C_P = 47 \text{ cal/mol K}$  (vide Tabela 3.4). Neste último caso (xenônio supercrítico), o calor específico a pressão constante calculado diferiu muito da referência experimental.

A partir de agora nosso foco será voltado para os sistemas puros e para a mistura com igual concentração de Ar e Xe, por conta do volume de informações ser muito grande enquanto que as modificações nas propriedades variam pouco com a variação de apenas 10% da concentração. A Tabela 3.5 mostra as propriedades termodinâmicas dos sistemas nas condições que estudaremos a partir de agora. Analisando a Tabela, podemos notar que a

$p \text{ (atm)}$	Ar		Ar/Xe		Xe	
	80	100	80	100	80	100
$\langle U \rangle / N$	-0,1203(7)	-0,1507(4)	-0,294(1)	-0,387(4)	-1,220(9)	-1,43(1)
$C_p$	6,0(2)	5,9(2)	7,9(3)	10,1(6)	47(9)	24(3)
$\alpha_p 10^3$	7,5(2)	7,3(3)	9,3(4)	11,4(7)	38(7)	17(2)
$K_T 10^2$	1,30(7)	0,94(8)	1,4(1)	1,3(1)	1,9(4)	0,52(8)
$\rho$	0,1360(7)	0,1705(4)	0,345(1)	0,459(5)	1,413(9)	1,69(1)

Tabela 3.5: *Propriedades termodinâmicas obtidas da simulação do argônio, do xenônio e da mistura com igual concentração de Ar e de Xe em condições supercríticas ( $T = 300 \text{ K}$ ;  $p = 80 \text{ atm}$  e  $p = 100 \text{ atm}$ ) no ensemble NPT. As unidades são:  $\langle U \rangle / N$  (kcal/mol),  $C_p$  (cal/mol K),  $\alpha_p$  ( $\text{K}^{-1}$ ),  $K_T$  ( $\text{atm}^{-1}$ ) e  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ). Simulação realizada com 400 átomos.*

variação das propriedades com a inclusão de xenônio no sistema apresenta a mesma tendência para as diferentes pressões as quais o sistema foi submetido. As mesmas observações feitas sobre a Tabela 3.4 para os sistemas a 80 atm podem ser feitas também para 100 atm aqui na Tabela 3.5. Todas as propriedades, exceto a compressibilidade isotérmica, tem seus valores aumentados com a inclusão de xenônio no sistema.

Com respeito às propriedades estruturais, a Figura 3.4 mostra as curvas da função de distribuição radial,  $G(r)$ , para os sistemas estudados na fase supercrítica. No caso da mistura, a  $G(r)$  apresentada refere-se à distribuição de todos os tipos de átomos (argônio e xenônio) em volta de um átomo de xenônio. As funções de distribuição dos átomos de xenônio em volta de um átomo do mesmo tipo ( $G_{Xe-Xe}(r)$ ), do argônio em torno do xenônio ( $G_{Ar-Xe}(r)$ ), e do argônio em torno do mesmo ( $G_{Ar-Ar}(r)$ ), apresentam a mesma característica. As curvas

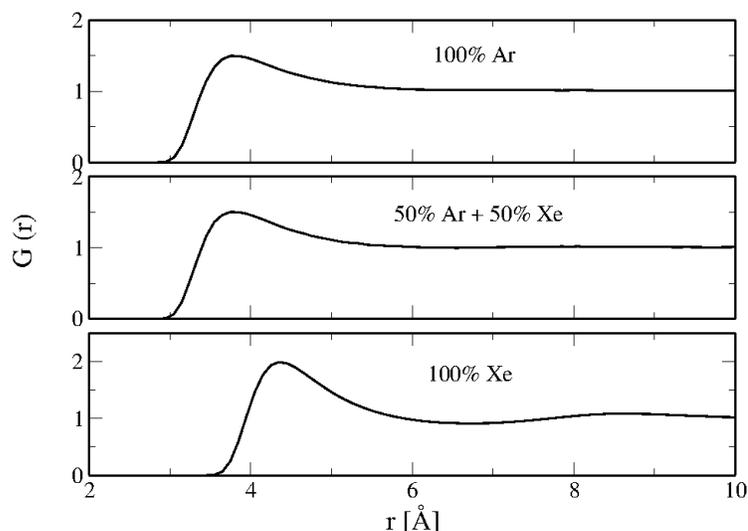


Figura 3.4: Função de Distribuição Radial,  $G(r)$ , do argônio (superior), da mistura com igual concentração de Ar/Xe (central) e do xenônio (inferior) a  $T = 300\text{ K}$  e  $p = 80\text{ atm}$ .

obtidas apresentam forma típica do regime supercrítico. Diferentemente da fase líquida, como mostram as Figuras 3.1 e 3.2, os átomos em fluidos supercríticos apresentam distribuição semelhante à de um gás.

Antes de passarmos para o cálculo da energia de coesão, mostraremos os resultados dos cálculos para a determinar o intervalo de decorrelação das estruturas, efetuado para cada sistema em todas as condições exploradas. Como descrito no Capítulo 2, as curvas de autocorrelação da energia foram ajustadas por uma ou duas funções exponenciais. A Figura 3.5 mostra dois decaimentos típicos encontrados em nossos sistemas.

A partir do ajuste de cada curva de autocorrelação da energia, calculamos o intervalo (em passos MC) no qual as configurações apresentaram 15% de correlação apenas. Na Tabela 3.6 podemos ver os valores obtidos para todos os sistemas em cada condição estudada.

$p$	100% Ar	50% Ar + 50% Xe	100% Xe
80atm	200	500	2200
100atm	268	738	2100

Tabela 3.6: Intervalo (em passos MC) no qual a autocorrelação da energia decai para 15% calculados a partir do ajuste exponencial das funções de autocorrelação da energia para as simulações de argônio, de xenônio e da mistura binária entre estas espécies em condições supercríticas ( $T = 300\text{ K}$ ).

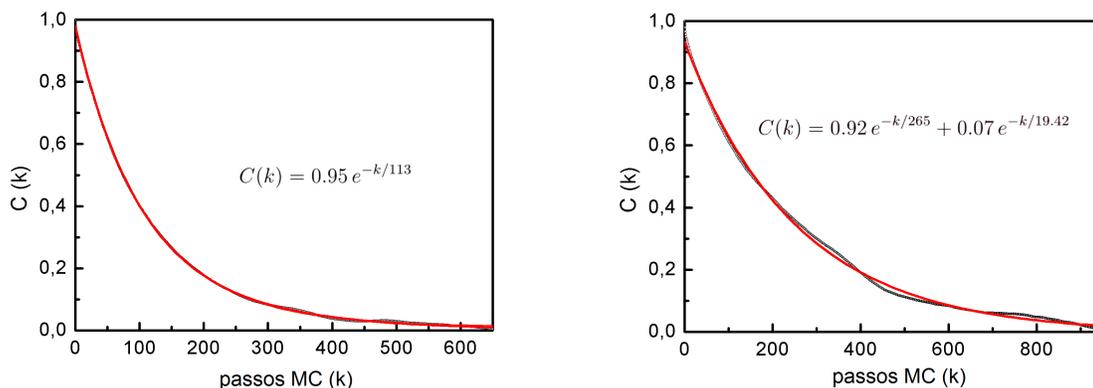


Figura 3.5: *Função de autocorrelação da energia e o ajuste exponencial para a simulação do argônio supercrítico a  $p = 80 \text{ atm} = T = 300 \text{ K}$  (esquerda) e da mistura binária Ar/Xe a  $p = 80 \text{ atm} = T = 300 \text{ K}$  (direita).*

Após estes cálculos, selecionamos as configurações estatisticamente decorrelacionadas e realizamos os cálculos quânticos via DFT sobre estas configurações, dentro da aproximação PBE/DZP, com condições periódicas de contorno, conforme implementado no pacote computacional SIESTA [72]. Realizamos também cálculos com correção da dispersão (DFT-D) para a energia de coesão. Os resultados obtidos para esta propriedade e para as propriedades eletrônicas veremos agora nas próximas seções.

## 3.2 Energia de coesão

Como dito no Capítulo 2, a interação que rege os sistemas compostos por gases nobres (que é o caso do nosso trabalho) é a interação de dispersão, ou interação de van der Waals (vdW). Visto que a DFT falha na descrição da dispersão, utilizamos a correção conhecida como DFT-D [22] e comparamos os resultados obtidos.

O primeiro passo nos cálculos quânticos realizados neste trabalho foi construir as curvas de dissociação dos dímeros das espécies químicas que compõem os sistemas estudados ( $\text{Ar}_2$ ,  $\text{ArXe}$  e  $\text{Xe}_2$ ) utilizando a DFT (onde será verificada a falha das implementações usuais da DFT na descrição destes tipos de sistemas) e ajustar o termo  $s_6$  da DFT-D para descrever satisfatoriamente tais curvas, fornecendo valores de energia de ligação próximos dos valores

experimentais.

A Figura 3.6 mostra as curvas de dissociação do  $Ar_2$ , obtidas com DFT e com DFT-D, e a correção de contrapeso (CP) [89, 90] para o erro por superposição de base (BSSE) [46] para cada uma delas. A Tabela 3.7 mostra as respectivas energias de ligação obtidas e a comparação com o valor experimental.

A correção de contrapeso [89, 90] é necessária porque, no cálculo da energia do dímero, a base de cada átomo incrementa a base do outro, fazendo com que a energia total do sistema seja artificialmente diminuída, por existirem mais funções-base para os orbitais do sistema, o que não ocorre no caso dos monômeros. Esse efeito é conhecido como *Erro por Superposição de Base (BSSE)* [46]. A fim de corrigir esse efeito gerado pela incompleteza das funções-base, a correção de contrapeso é recomendável. A CP consiste em incluir uma base adicional no cálculo da energia do monômero, fazendo com que a descrição do monômero e do dímero sejam feitas com o mesmo número de funções-base, corrigindo de maneira aproximada o BSSE.

Desse modo, enquanto a energia de ligação convencional é calculada como  $E_{lig} = E_{AB} - (E_A + E_B)$  (sendo  $E_{AB}$  a energia total do dímero,  $E_A$  a energia total do monômero A e  $E_B$  a energia total do monômero B), a energia de ligação com correção de contrapeso é calculada da seguinte maneira:

$$E_{lig}^{CP} = E_{AB} - (E_{A+ghost\ B} + E_{B+ghost\ A}) \quad (3.1)$$

$E_{A+ghost\ B}$  é a energia do monômero A com a base adicional referente ao átomo B (*ghost atom*), e vice-versa.

Nessa aproximação, o BSSE pode ser calculado como  $BSSE = E_{lig} - E_{lig}^{CP}$ .

As Figuras 3.7 e 3.8 e as Tabelas 3.8 e 3.9 mostram os resultados obtidos dos mesmos cálculos realizados sobre os dímeros  $ArXe$  e  $Xe_2$ , respectivamente.

Nas Tabelas 3.7, 3.8 e 3.9 podemos observar a tendência dos cálculos com DFT em subestimar a energia de ligação dos dímeros. Por outro lado, com DFT-D, o ajuste do

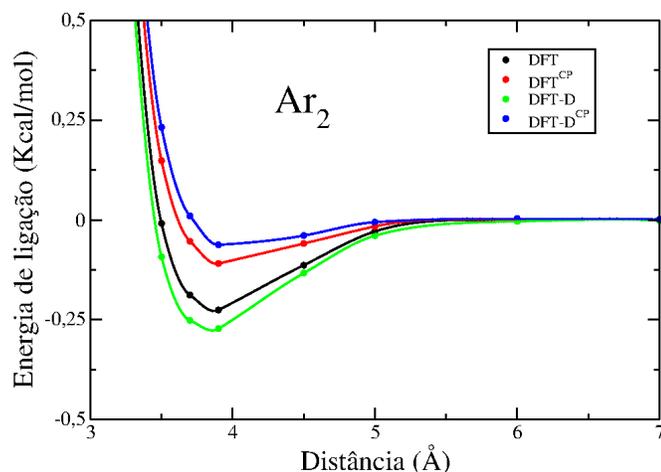


Figura 3.6: Curvas de dissociação do dímero de argônio, obtidas via DFT (preta) e DFT-D (verde), e as respectivas curvas com correção de contrapeso (CP) para o erro por superposição de base (BSSE) para ambos os cálculos (vermelha e azul, respectivamente).

$Ar_2$				
	$R_e(\text{Å})$	$E_{lig}(\text{kcal/mol})$	$E_{lig}^{cp}(\text{kcal/mol})$	BSSE (%)
DFT	3,9	0,226	0,109	52
DFT-D	3,81	0,274	0,11	60
Exp. [91]	3,76		0,285	-

Tabela 3.7: Energia de ligação,  $E_{lig}$ , e distância de equilíbrio ( $R_e$ ), do dímero de argônio calculadas via DFT e com correção para a dispersão (DFT-D) na formulação de Grimme.  $E_{lig}^{cp}$  é a energia de ligação com correção de contrapeso (CP).

$ArXe$				
	$R_e(\text{Å})$	$E_{lig}(\text{kcal/mol})$	$E_{lig}^{cp}(\text{kcal/mol})$	BSSE (%)
DFT	4,19	0,239	0,114	52
DFT-D	4,19	0,342	0,213	38
Exp. [92]	4,07		0,375	-

Tabela 3.8: Energia de ligação,  $E_{lig}$ , e distância de equilíbrio, ( $R_e$ ), do dímero  $ArXe$  calculadas via DFT e com correção para a dispersão (DFT-D) na formulação de Grimme.  $E_{lig}^{cp}$  é a energia de ligação com correção de contrapeso (CP).

parâmetro  $s_6$  proporcionou a obtenção de energias de ligação próximas dos valores experimentais. A distância de equilíbrio,  $R_e$ , quando não permaneceu inalterada (o que ocorreu com o  $ArXe$ ), também foi melhorada com o ajuste.

O erro por superposição de base calculado foi muito grande para todos os dímeros. Isto ocorreu porque a base utilizada (DZP) possui um pequeno número de funções para

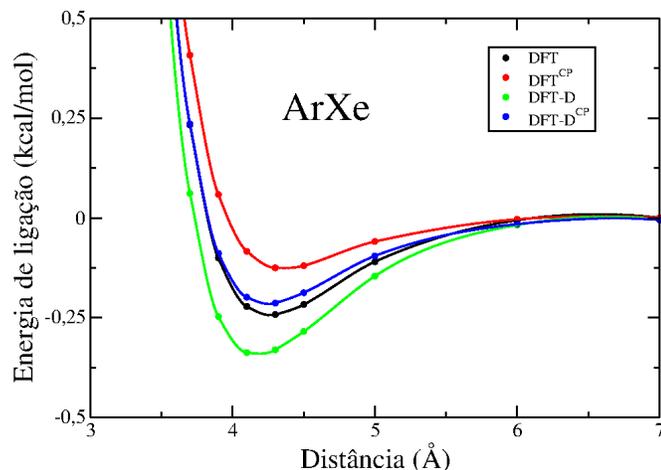


Figura 3.7: *Curvas de dissociação do dímero ArXe, obtidas via DFT (preta) e DFT-D (verde), e as respectivas curvas com correção de contrapeso (CP) para o erro por superposição de base (BSSE) para ambos os cálculos (vermelha e azul, respectivamente).*

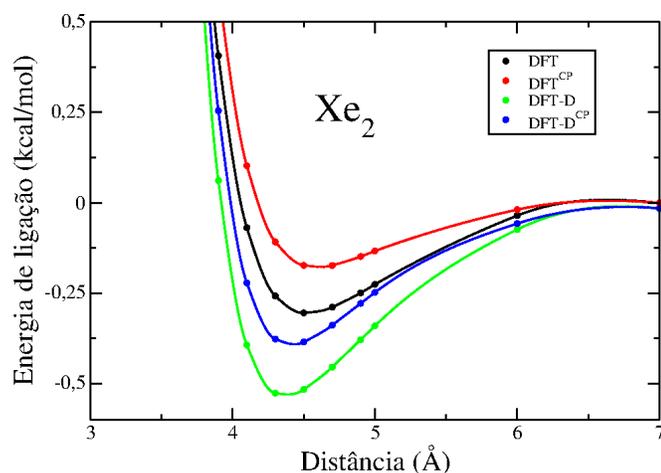


Figura 3.8: *Curvas de dissociação do dímero de xenônio, obtidas via DFT (preta) e DFT-D (verde), e as respectivas curvas com correção de contrapeso (CP) para o erro por superposição de base (BSSE) para ambos os cálculos (vermelha e azul, respectivamente).*

descrever os orbitais. Ao efetuarmos a correção de contrapeso (CP), incluindo uma base adicional (*ghost atom*) na simulação do átomo isolado, a nova energia obtida para o átomo aumenta consideravelmente (em módulo). Isto provoca uma diminuição no valor calculado para a energia de ligação. Este efeito é visto claramente nas curvas de dissociação obtidas para os dímeros (Figuras 3.6, 3.7 e 3.8). A CP suaviza a curva de dissociação. Comparando a linha preta com a vermelha (para o cálculo via DFT) e a linha verde com a azul (DFT-D) em qualquer um dos três gráficos, pode-se perceber tal efeito.

	$Xe_2$			
	$R_e(\text{Å})$	$E_{lig}(kcal/mol)$	$E_{lig}^{cp}(kcal/mol)$	BSSE (%)
DFT	4,47	0,303	0,169	44
DFT-D	4,33	0,531	0,384	28
Exp. [92]	4,36		0,561	-

Tabela 3.9: *Energia de ligação,  $E_{lig}$ , e distância de equilíbrio ( $R_e$ ), do dímero de xenônio calculadas via DFT e com correção para a dispersão (DFT-D) na formulação de Grimme.  $E_{lig}^{cp}$  é a energia de ligação com correção de contrapeso (CP).*

Tendo realizado o estudo sobre os dímeros e os ajustes necessários para uma descrição razoável das interações entre os átomos constituintes dos nossos sistemas, partimos definitivamente para os cálculos da energia de coesão.

A energia de coesão de um sistema atômico é definida como a energia que deve ser fornecida ao sistema para separar seus componentes em átomos neutros em repouso separados por uma distância infinita [93]. Para um sistema com  $N$  átomos de  $m$  diferentes tipos, sendo  $N_1$  átomos do tipo 1,  $N_2$  átomos do tipo 2, e assim sucessivamente ( $N = N_1 + N_2 + \dots + N_m$ ), a energia de coesão pode ser escrita como

$$E_{coh} = E_N - \sum_{i=1}^m N_i E_i, \quad (3.2)$$

sendo  $E_N$  a energia total do sistema com  $N$  átomos,  $N_i$  o número de átomos do tipo  $i$  e  $E_i$  a energia do átomo do tipo  $i$ .

A energia de coesão do fluido supercrítico foi calculada como a média convergida da energia de coesão das configurações estatisticamente descorrelacionadas do sistema com 400 átomos.

Realizamos este cálculo para o Ar, para o Xe e para a mistura binária com igual concentração de Ar e de Xe, em duas condições na fase supercrítica:  $p = 80 \text{ atm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  e  $p = 100 \text{ atm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ . A média da energia de coesão dos sistemas estudados apresentou convergência satisfatória após 30 configurações, como podemos ver na Figura 3.9. Por isso, a energia de coesão do sistema em cada condição explorada foi calculada como a média sobre 30 configurações estatisticamente descorrelacionadas do sistema contendo 400 átomos sob a

referida condição termodinâmica. Os resultados podem ser vistos na Tabela 3.10.

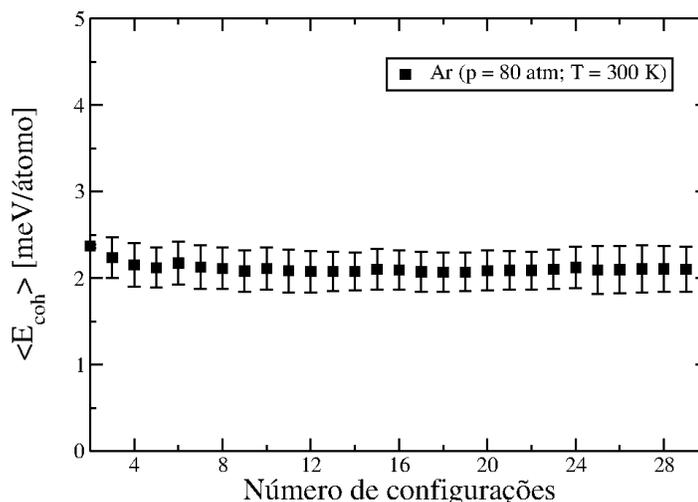


Figura 3.9: *Convergência estatística da energia de coesão por átomo do argônio supercrítico. A barra de erros corresponde ao desvio padrão.*

	Energia de coesão (meV/átomo)					
	Ar		ArXe		Xe	
	DFT	DFT - D	DFT	DFT - D	DFT	DFT - D
80 atm	2,1(3)	3,1(3)	4,7(4)	8,7(6)	18(1)	42(3)
100 atm	2,6(4)	3,8(5)	5,8(7)	11(1)	20(1)	47(2)

Tabela 3.10: *Energia de coesão obtida para o argônio, para o xenônio e para a mistura destes em igual concentração a  $T = 300\text{ K}$  e  $p = 80\text{ atm}$  e  $100\text{ atm}$  (regime supercrítico). Cálculos realizados com DFT e com DFT-D.*

Observamos na Tabela 3.10 que, nos cálculos com DFT-D, a energia de coesão encontrada para cada sistema é maior que o valor encontrado no cálculo com DFT, condizendo com o que é esperado de um método que propõe incluir a interação de dispersão, ausente na DFT. A diferença entre os dois cálculos é muito mais acentuada nos sistemas contendo xenônio. Isto deve ocorrer porque a polarizabilidade do xenônio é maior que a do argônio, por isso a interação de dispersão é bem maior nos sistemas contendo este elemento. Por exemplo, a polarizabilidade calculada do argônio (nível *PBE/aug-cc-pv5z* [94]) foi  $6,24\text{ \AA}^3$ , enquanto a polarizabilidade obtida para o xenônio foi  $15,35\text{ \AA}^3$  (nível de cálculo: *PBE/aug-cc-pv5z-pp* [95]). Sendo assim, ao efetuarmos a correção da dispersão nestes sistemas, a diferença  $E_{\text{coh}}^{\text{DFT-D}} - E_{\text{coh}}^{\text{DFT}}$  deve ser muito maior para os sistemas contendo Xe do que para os sistemas apenas com Ar. É notável também que a energia de coesão de cada sistema aumentou com

o aumento da pressão. Para todos os sistemas considerados, a energia de coesão é maior a 100 atm do que a 80 atm. A energia de coesão na fase supercrítica foi muito maior que na fase sólida, na qual a referência experimental [96] indica 80 meV/átomo para o Ar e 164 meV/átomo para o Xe.

### 3.3 Estados eletrônicos

Nesta Seção apresentaremos as propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Mostraremos, para cada sistema no regime supercrítico, a densidade de estados (DOS) de uma configuração, em comparação com a média das DOS de 30 configurações estatisticamente descorrelacionadas do mesmo.

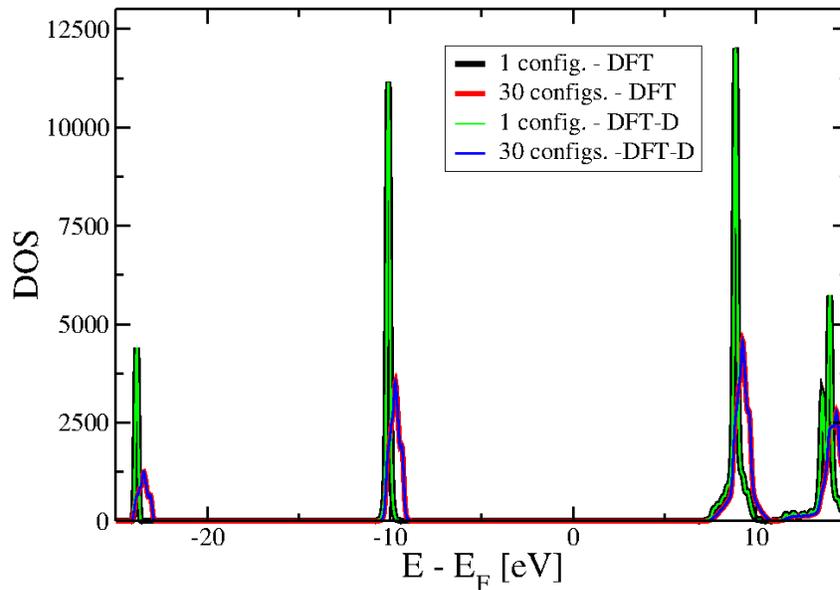


Figura 3.10: *Densidade de estados eletrônicos do argônio supercrítico ( $p = 80 \text{ atm}$  e  $T = 300 \text{ K}$ ). Comparação entre as DOS obtidas com DFT e com DFT-D.*

A Figura 3.10 mostra que, para os cálculos das DOS, os resultados obtidos com DFT e com DFT-D não apresentam diferença. Como a correção da dispersão não ocasiona modificações na distribuição eletrônica do sistema, as próximas DOS exibidas serão referentes ao cálculo via DFT apenas.

Na Figura 3.11 temos a comparação das DOS calculadas para o argônio, para a

mistura e para o xenônio, todos em condições supercríticas. Pode-se observar que o efeito de várias configurações do sistema representando o fluido é provocar um alargamento em torno dos estados eletrônicos característicos de cada sistema, representando o efeito térmico. Conseqüentemente, o *gap* de energia não será significativamente alterado, quando comparamos com o *gap* de uma configuração ou com o *gap* do sistema gasoso. Além disso, nota-se que nas duas condições de pressão, as DOS não apresentam diferenças relevantes. A variação da pressão não provocou modificação nos estados eletrônicos.

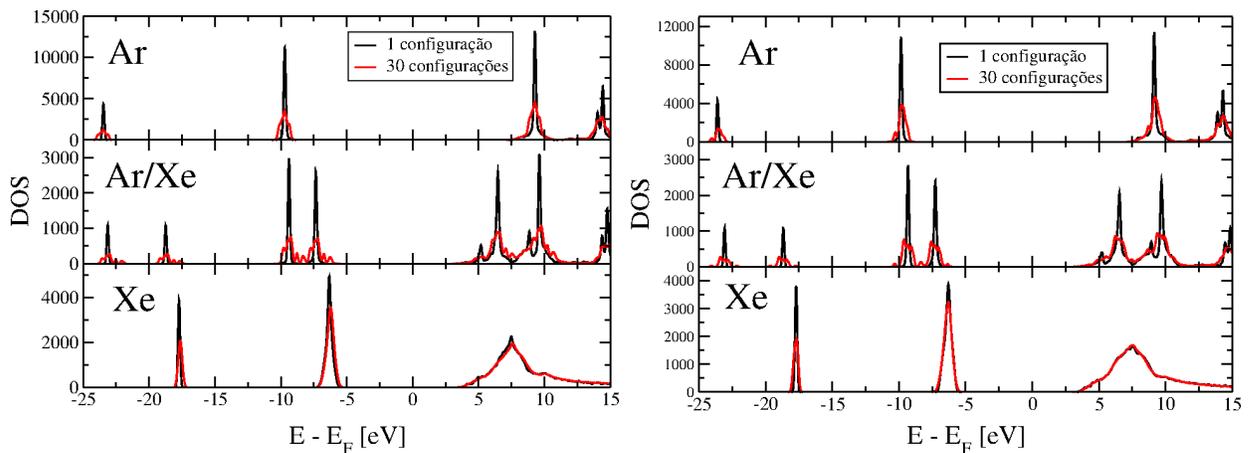


Figura 3.11: *Densidade de estados eletrônicos do argônio, da mistura Ar/Xe em igual concentração e do xenônio em condições supercríticas. Esquerda:  $T = 300\text{ K}$ ,  $p = 80\text{ atm}$ ; direita:  $T = 300\text{ K}$ ,  $p = 100\text{ atm}$ . As linhas pretas representam as DOS de uma configuração e as linhas vermelhas mostram as médias de 30 configurações MC decorrelacionadas.*

A Figura 3.12 exibe a DOS projetada, onde podemos visualizar os orbitais mais próximos do nível de Fermi de cada sistema. Em todos os sistemas considerados, o orbital mais alto ocupado (HOMO) é do tipo p. No caso do argônio, este orbital está situado em torno de  $-10,1\text{ eV}$ , enquanto que no xenônio, o HOMO se encontra em torno de  $-8,1\text{ eV}$ .

Na mistura o HOMO é devido ao xenônio, situado na mesma faixa de energia que no caso do xenônio puro ( $-8,1\text{ eV}$ ). O orbital desocupado mais baixo (LUMO) do argônio supercrítico é um orbital do tipo d, situado em torno de  $8,8\text{ eV}$ . Na mistura, bem como no xenônio puro, o LUMO é um orbital do tipo s, sendo que na mistura está situado em torno de  $4,4\text{ eV}$ , enquanto que no xenônio puro, em  $3,9\text{ eV}$ . A Tabela 3.11 mostra o *gap* de energia obtido para cada sistema nas duas condições supercríticas consideradas.

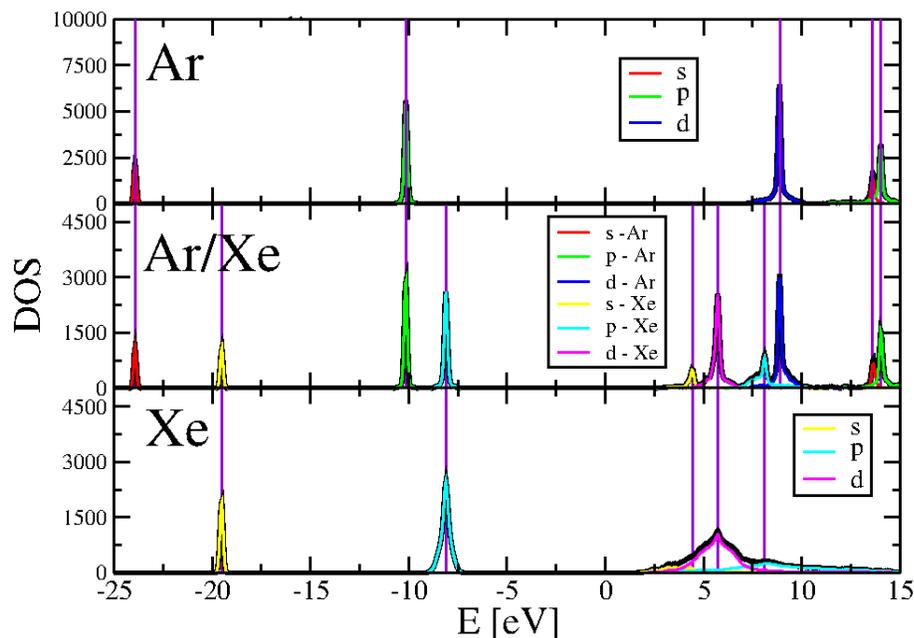


Figura 3.12: *Densidade de estados projetada do Ar, do Xe e da mistura Ar/Xe, a 80 atm. As linhas violeta correspondem aos estados eletrônicos da fase gasosa.*

	Ar	Ar/Xe	Xe
Gap (eV)	18,9	12,5	12,0

Tabela 3.11: *Gap dos sistemas em condições supercríticas ( $T = 300 K$ ,  $p = 80 atm$ ).*

Assim como vimos na Figura 3.12, o *gap* do xenônio é o menor entre os sistemas considerados. O argônio possui maior *gap* (18,9 eV) e a mistura, por sua vez, apresenta um *gap* bem próximo ao do xenônio, pois os orbitais HOMO e LUMO da mistura são devidos à contribuições do xenônio, levemente deslocados com relação aos orbitais da substância pura.

## Conclusões e Perspectivas

As propriedades químicas e físicas peculiares dos fluidos supercríticos provocam grande interesse no estudo desse tipo de sistema. O alto poder de dissolução, a alta compressibilidade e baixa viscosidade confere grande versatilidade aos FSC, possibilitando aplicações interessantes em processos de separação, cromatografia, reações químicas, processamento de novos materiais, encapsulamento e transporte de fármacos. A inércia química dos gases nobres, em especial, evidencia a praticabilidade do uso de FSC dessas espécies em processos de solvatação, nos quais o solvente precisa ser quimicamente inerte com relação ao soluto. O xenônio na fase supercrítica, por exemplo, exibe propriedades solventes melhores comparadas às propriedades de solvente supercrítico de metano, etano, etileno e  $CO_2$ , mostrando-se um ótimo solvente para sólidos orgânicos. Estas são algumas razões que tornam importante o entendimento das propriedades dos FSC.

Neste trabalho estudamos as propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas do argônio, do xenônio e de misturas binárias dessas espécies, via simulação computacional atomística. As propriedades termodinâmicas foram calculadas utilizando o método Monte Carlo Metropolis. Realizamos simulação das fases líquida e supercrítica. Na fase líquida, os valores obtidos para a densidade, para a energia média por partícula e da compressibilidade isotérmica, foram próximos dos valores experimentais, bem como dos resultados obtidos por Coutinho para o argônio, utilizando a mesma metodologia e código computacional. Nessa etapa, analisamos o efeito do tamanho, do tipo de ensemble e dos parâmetros Lennard-Jones utilizados no potencial interatômico. Os resultados obtidos foram aceitáveis nos dois

ensembles utilizados (NPT e NVT), bem como para os diversos tamanhos do sistema.

Quanto às propriedades estruturais da fase líquida, os gráficos da função de distribuição radial exibidos mostraram que, nesta fase, a distribuição apresenta várias camadas de agregação bem definidas, como é próprio de sistemas líquidos. No caso do argônio, comparamos as  $G(r)$  obtidas nos dois ensembles, que foram praticamente idênticas. Além disso, a  $G(r)$  do argônio a  $T = 130 K$  mostrou uma maior dispersão das camadas de agregação do que em  $T = 90 K$ , sugerindo que, com o aumento da temperatura esta organização se perde. Para o xenônio, plotamos a  $G(r)$  em diferentes pressões (3, 6 e 9 atm), mostrando que, para essas variações de pressão, a distribuição do líquido é pouco afetada.

Na fase supercrítica, primeiramente analisamos a variação das propriedades termodinâmicas com relação à variação da concentração, desde o argônio puro, variando a concentração de 10 em 10%, até restar apenas xenônio. As condições de pressão e temperatura foram 80 atm e 300 K. Todas as propriedades calculadas ( $\langle U \rangle / N$ ,  $C_p$ ,  $\alpha_p$  e  $\rho$ ), exceto a compressibilidade isotérmica, aumentaram à medida que aumentava a concentração de xenônio. A compressibilidade aumentou com a inclusão de xenônio, iniciando com valor  $1,3 \times 10^2 \text{ atm}^{-1}$  no caso do argônio puro, aumentando até  $3,2 \times 10^2 \text{ atm}^{-1}$  na mistura com 90% de xenônio, mas voltando a apresentar valor menor para o sistema contendo apenas xenônio ( $1,9 \times 10^2 \text{ atm}^{-1}$ ). Independente disso, os valores dessa propriedade na fase supercrítica, comparados com os valores obtidos para o líquido, aumentou até duas ordens de grandeza. Estes cálculos foram realizados com 400 átomos. Realizamos a mesma simulação para sistemas maiores (1000 átomos) e o mesmo comportamento foi exibido. As funções de distribuição radial na fase supercrítica mostram que, nesta fase, a distribuição é semelhante à de um gás.

Seguindo um esquema sequencial, estruturas estatisticamente decorrelacionadas geradas na simulação clássica foram selecionadas para o cálculo das propriedades eletrônicas via cálculos de primeiros princípios. A média da energia de coesão por átomo apresentou convergência a partir de 30 configurações. Com isso, calculamos esta propriedade como uma média convergida sobre 30 configurações decorrelacionadas dos sistemas contendo argônio e xenônio puros, e para a mistura em igual proporção. Os cálculos quânticos foram realizados

considerando caixas cúbicas contendo 400 átomos, com condições periódicas de contorno. O efeito da correção da dispersão na DFT foi avaliado usando o método de Grimme (DFT-D). O fator de escala,  $S_6$ , foi ajustado a partir das curvas de dissociação dos dímeros  $Ar_2$ ,  $Xe_2$  e  $ArXe$ . Nossos resultados mostraram que a inclusão do efeito da dispersão aumenta significativamente a energia de coesão dos sistemas, enquanto que a estrutura eletrônica é essencialmente insensível. Além disso, o efeito da dispersão é mais acentuado nos sistemas contendo xenônio, devido a polarizabilidade deste elemento ser bem maior que a do argônio. Enquanto a diferença  $E_{coh}^{DFT-D} - E_{coh}^{DFT}$  máxima obtida para o argônio foi de 1,2 meV/átomo (na simulação a 100 atm), para o xenônio foram encontradas diferenças de até 27 meV nas mesmas condições.

As DOS calculadas mostraram que estrutura eletrônica não foi modificada com a inclusão do efeito da dispersão. A variação de 20 atm na pressão também não provocou alteração na estrutura eletrônica. O efeito das médias, por sua vez, provocou um alargamento em torno dos estados eletrônicos característicos de cada sistema. O *gap* de energia, consequentemente, não foi afetado, mantendo-se praticamente igual ao *gap* de uma configuração, bem como do estado gasoso. O xenônio apresentou menor *gap* (12,0 eV), a mistura, 12,5 eV, e o argônio, 18,9 eV.

A função básica da correção DFT-D utilizada é acrescentar um termo de dispersão na energia total da DFT convencional. Este tipo de correção é amplamente usada por conta de seu baixo custo computacional, no entanto, a dependência  $C_6/r_6$  representa apenas o termo principal da dispersão. Termos de decomposição mais rápidos, como o  $C_8/r_8$  ou  $C_{10}/r_{10}$ , bem como efeitos de muitos corpos são desconsiderados nesta aproximação. Uma perspectiva de ampliação deste trabalho envolve realizar os cálculos considerando propostas que incluam os coeficientes  $C_8$  e  $C_{10}$ , como o método de Becke e Johnson [97], e correções do tipo DCACP [98, 99] (do inglês *Dispersion-Corrected Atom-Centered Potentials*). Neste último tipo de correção, o efeito de forças de dispersão é representado via potenciais efetivos compostos por termos não-locais dependentes do momento angular, calibrados para todos os átomos do sistema. Trabalhos recentes tem mostrado que a DCACP reproduz corretamente as energias de ligação de sistemas dominados pela dispersão em uma variedade de meios

[99, 100, 101, 102].

# Referências Bibliográficas

- [1] Eckert, C. A.; Knutson, B. L.; Debenedetti, P. G. *Nature* **383**, 313 (1996).
- [2] Callen, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics* 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York (1985).
- [3] Andrews, T. *Phil Trans Royal Soc* **159**, 575 (1869).
- [4] Carrilho, E.; Tavares, M. C. H.; Lanças, F. M. *Quim. Nova* **24**, 509 (2001).
- [5] Carlès, P. *J. of Supercritical Fluids* **53**, 2 (2010).
- [6] Hannay, J. B.; Hogarth, J. *Proc. Roy. Soc.* **29**, 324 (1879).
- [7] Widom, B. *Journal of Chemical Physics* **43**, 3898 (1965).
- [8] Klesper, E.; Corwin, A. H.; Turner, D. A. *J. Org. Chem.* **27**, 700 (1962).
- [9] DeSimone, J. M.; Guan, Z.;Elsbernd, C. S. *Science* **257**, 945 (1992).
- [10] DeSimone, J. M. *et al. Science* **265**, 356 (1994).
- [11] Dixon, D. J.; Johnston, K. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 1929 (1993).
- [12] Dilow, A. K. *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 1801 (1996).
- [13] Krukonis, V. J.; McHugh, M. A.; Seckner, A. J. *J. Phys. Chem.* **88**, 2687 (1984).
- [14] Liang, S.; Tilotta, D. C. *Annal. Chem.* **70**, 616 (1998).

- [15] Bomont, J-M.; Bretonnet, J-L.; Pfeiderer, T.; Bertagnolli, H. *J. Chem. Phys.* **113**, 6815 (2000).
- [16] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [17] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press, USA (1990).
- [18] Canuto, S.; Coutinho, K. *Adv. Quantum Chem.* **28**, 89 (1997).
- [19] Canuto, S.; Coutinho, K. *Int. J. Quantum Chem.* **77**, 192 (2000).
- [20] Paar, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of atoms and molecules*. Nova York: Oxford (1989).
- [21] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **25**, 1463 (2004).
- [22] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [23] Tryggvason, G. *Journal of Computational Physics*, Elsevier.  
<http://www.journals.elsevier.com/journal-of-computational-physics>
- [24] Cui, Q.; Elstner, M.; Kaxiras, E.; Frauenheim, T.; Karplus, M. *J. Phys. Chem. B* **105**, 569 (2001).
- [25] Karaza, H. D. (Ed.) *Simulation Modelling Practice and Theory*, Elsevier.  
<http://www.journals.elsevier.com/simulation-modelling-practice-and-theory/>
- [26] *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, IOP Publishing (1992 - ). <http://iopscience.iop.org/0965-0393/>
- [27] *Simulation in Healthcare*: Journal of society for Simulation in Healthcare.  
<http://journals.lww.com/simulationinhealthcare/pages/default.aspx>
- [28] Grotendorst, J. (Ed.) *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, Deutsch (2000).

- [29] Coutinho, K. R. *Modelo discreto de solvente. Solvatocronismo no Espectro de Absorção Molecular*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil (1998).
- [30] Coutinho, K; Canuto, S. DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation, University of São Paulo, Brazil, version 2.9 (2003).
- [31] Evans, D. J.; Morriss, G. P. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* 3<sup>a</sup> Ed., ANU E Press (2007).
- [32] Jones, J. E. *Proc. Royal Soc. A* **106**, 463 (1924).
- [33] Lennard-Jones, J. E.; Ingham, A. E. *Proc. Royal Soc. A* **107**, 636 (1925).
- [34] Lennard-Jones, J. E.; Devonshire, A. F. *Proc. Royal Soc. A* **163**, 53 (1937).
- [35] Lennard-Jones, J. E. *Physica* **4**, 941 (1937).
- [36] Good, R. J.; Hope, C. J. *J. Chem. Phys.* **53**, 540 (1970).
- [37] Berthelot, D. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* **126**, 1703 (1898).
- [38] McLure, I. A.; Ramos, J. E.; del Rio, F. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7019 (1999).
- [39] Maitland, G. C.; Smith, E. B. *Mol. Phys.* **22**, 861 (1971).
- [40] Martin, M. G.; Siepmann, J. I. *Theor Chem Acc* **99**, 347 (1998).
- [41] Egorov, S. A. *J. Chem. Phys.* **121**, 6948 (2004).
- [42] Potoff, J. J.; Panagiotopoulos, A. Z. *J. Chem. Phys* **109**, 10914 (1998).
- [43] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids* Wiley, New York, 1954.
- [44] Bryk, T.; Mryglod, I.; Scopigno, T.; Ruocco, G.; Gorelli, F.; Santoro, M. *J. Chem. Phys.* **133**, 24502 (2010).
- [45] Born, M; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).

- [46] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley (2007).
- [47] (a) Hartree, D. R. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, (a) 89, (b) 111, (c) 426 (1928).
- [48] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [49] Condon, E. U. *Phys. Rev.* **36**, 1121 (1929).
- [50] Fock, V. A. *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [51] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [52] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys Rev* **46**, 618 (1934).
- [53] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas *Physical Review* **136**, B 864, (1964).
- [54] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542, (1927).
- [55] Fermi, E. Application of statistical gas methods to electronic systems, *Accad. Lincei, Atti*, **6**, 602 (1927).
- [56] Camargo, A. J.; Napolitano, H .B.; Oliveira, S. S. Métodos de química quântica computacional aplicados à modelagem molecular. *Estudos*, Vol. 23, **11**, 2591, Goiânia (2005).
- [57] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [58] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [59] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [60] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993).
- [61] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [62] Perdew, J. P.; Burke, K; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [63] Perdew, J. P.; Burke, K; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [64] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [65] Ihm, J.; Zunger, A.; Cohen, M. L. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4409 (1979).
- [66] Phillips, J. C.; Kleinman, L. *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [67] Hamalm, D. H.; Schluter, M.; Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [68] Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1993 (1991).
- [69] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Ailan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [70] Boys, S. F. *Proc. Royal Soc. A* **200**, 542 (1950).
- [71] McWeeny, R. *Nature* **166**, 21 (1950).
- [72] Sánchez-Portal, D.; Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [73] Junquera, J.; Paz, O.; Sánchez-Portal, D.; Artacho, E. *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [74] Hobza, P.; Sponer, J.; Reschel, T. *J. Comput Chem* **11**, 1315 (1995).
- [75] Allen, M.; Tozer, D. J. *J Chem Phys* 2002, 117, 11113.
- [76] Piacenza, M.; Grimme, S. *Chem Phys Chem* **6**, 1554 (2005).
- [77] Parac, M.; Etinski, M.; Peric, M.; Grimme, S. *J Chem Theory Comput* **1**, 1110 (2005).
- [78] MacKerell Jr., A. D.; Bashford, D.; Bellott, M.; Dunbrack Jr., R. L.; Evanseck, J. D.; Field, M. J.; Fischer, S.; Gao, J.; Guo, H.; Ha, S.; Joseph-McCarthy, D.; Kuchnir, L.; Kuczera, K.; Lau, F. T. K.; Mattos, C.; Michnick, S.; Ngo, T.; Nguyen, D. T.; Prodhom, B.; Reiher, W. E.; Roux, B.; Schlenkrich, M.; Smith, J. C.; Stote, R.; Straub, J.; Watanabe, M.; Wiórkiewicz-Kuczera, J.; Yin, D.; Karplus, M. *J. Phys. Chem. B* **102**, 3586 (1998).

- [79] Mota, F. B.; Rivelino, R. *J. Phys. Chem. B* **113**, 9489 (2009).
- [80] Rivelino, R.; Canuto, S.; Coutinho, K. *Brazilian Journal of Physics* **34**, 84 (2004).
- [81] Frisch, H. L.; Salsburg, Z. W. (Ed.) *Simple Dense Fluids*, Academic Press, New York and London (1968).
- [82] Hidalgo, M.; Canuto, S. *Phys. Lett. A* **377**, 1720 (2013).
- [83] Mikolaj, P. G.; Pings, C. J. *J. Chem. Phys.* **46**, 1401 (1967).
- [84] Lemmon, E.W.; McLinden, M.O.; Friend, D.G. "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. Linstrom, P.J.; Mallard, W.G. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (acessadas em 17 dezembro 2013).
- [85] Streett, W. B.; Sagan, L. S.; Staveley, L. A. K. *J. Chem. Thermodynamics* **5**, 633 (1973).
- [86] Martins, L. F. G.; Palace Carvalho, A. J.; Prates Ramalho, J. P.; Filipe, E. J. M. *J. Phys. Chem. B* **115**, 9745 (2011).
- [87] Angus, S.; Armstrong, B.; Gosman, A.L.; McCarty, R.D.; Hust, J.G.; Vasserman, A.A.; Rabinovich, V.A., *International Thermodynamic Tables of the Fluid State - 1 Argon*, Butterworths, London (1972).
- [88] Theeuwes, F.; Bearman, R.J. *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 507 (1970).
- [89] Szczesniak, M. M.; Scheiner, S. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **53**, 2214 (1988).
- [90] van Duijneveldt, F. B.; van Duijneveldt-van de Rijdt, J G. C. M.; van Lenthe, J. H. *Chem. Rev.* **94**, 1873, (1994).
- [91] Ogilvie, J. F.; Wang, F. Y. H. *J. Mol. Struct.* **273**, 277, (1992).
- [92] Ogilvie, J. F.; Wang, F. Y. H. *J. Mol. Struct.* **291**, 313 (1993).
- [93] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* 8<sup>th</sup> Ed., Wiley, USA (2005).

- [94] Cálculos realizados com o código Gaussian 09, usando base correlacionada de Dunning, publicada na seguinte referência: Woon, D. E.; Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **98**, 1358, (1993).
- [95] Cálculos realizados com o código Gaussian 09, usando base correlacionada de Dunning, publicada na seguinte referência: Peterson, K.A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. of Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- [96] Schwalbe, L. A.; Crawford, R. K.; Chen, H. H.; Aziz, R. A. *J. Chem. Phys.* **66**, 4493 (1977).
- [97] Becke, A. D.; Johnson, E. R. *J Chem Phys* **127**, 124108 (2007).
- [98] von Lilienfeld, O. A.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Sebastiani, D. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 153004 (2004).
- [99] Lin, I-C; Coutinho-Neto, M. D.; Felsenheimer, C; von Lilienfeld, O. A.; Tavernelli, I; Rothlisberger, U *Phys. Rev. B* **75**, 205131 (2007).
- [100] von Lilienfeld, O. A.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Sebastiani, D. *Phys. Rev. B* **71**, 195119 (2005).
- [101] Tapavicza, E.; Lin, I-C.; von Lilienfeld, O. A.; Tavernelli, I.; Coutinho-Neto, M. D.; Rothlisberger, U. *J. Chem. Theory Comput* **3**, 1673 (2007).
- [102] Lin, I-C.; Rothlisberger, U. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2730 (2008).