



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# “Estudo da desativação do agente VX usando o MgO por cálculos *ab initio*”

Raphael da Silva Alvim

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão (DQ-UFJF)

Co-orientador: Prof. Dr. Itamar Borges Junior (DQ-IME)

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química

Alvim, Raphael da Silva

Estudo da desativação do agente VX usando o MgO por cálculos *ab initio* / Raphael da Silva Alvim. -- 2009.  
81 f. :il.

Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2009.

1. Simulação. 2. Compostos de fósforo. 3. Adsorção. I. Título

CDU 681.5.017

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Estudo da desativação do agente VX usando o MgO por cálculos *ab initio*”

Raphael da Silva Alvim

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão (DQ-UFJF)

Co-orientador: Prof. Dr. Itamar Borges Junior (DQ-IME)

“Nós te amamos”  
Meus pais

“Seja sempre você mesmo”  
Minha mãe

Dedico este trabalho aos meus queridos pais,

Everaldo e Maria Aparecida.

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, a Deus por tudo em minha vida, mas, principalmente, pela saúde, paciência e discernimento, características estas que sempre tem iluminado o meu caminho, e que me proporcionaram chegar até aqui.

A minha família, que foi, é e sempre será o meu maior porto seguro, pessoas das quais sempre poderei contar com o apoio e incentivo. Aos meus pais, Everaldo e Maria Aparecida, minha fonte eterna de força e coragem, agradeço pelo amor, educação, honestidade e carinho, eu nunca iria obter algum sucesso se não fosse vocês estarem sempre presentes em minha vida. Aos meus irmãos, Everaldo Junior, Jussara, Guilherme e Leandro, obrigado por toda a ajuda e carinho. Minhas lindas sobrinhas, Anna Luyza e Anna Lethicia, e meu querido sobrinho e afilhado Antônio Marcos, obrigado pela mais clara forma de se expressar um sorriso e um gesto de carinho. Também, as minhas cunhadas Tânia e Rosana, e ao meu cunhado Marco Antônio, agradeço por todo o apoio.

Ao meu professor, orientador e amigo Alexandre, agradeço principalmente pela confiança, oportunidade e por sempre ter apostado no meu sucesso, nunca me esquecerei daquele momento em que você me escolheu para ser um dos seus alunos de iniciação científica. Mas, também, jamais irei me esquecer dos conselhos, das palavras de apoio, dos incentivos, dos puxões de orelha, por ter me ensinado literalmente a apresentar um bom seminário, e por todo o conhecimento científico. Minha carreira científica sempre será espelhada na sua, que para mim, é um exemplo a se seguir. Meus mais humildes, mas sinceros agradecimentos. Ao meu co-orientador e amigo Itamar, agradeço por toda a ajuda científica, pelas máquinas cedidas, pelas correções ortográficas e por todo o apoio, mesmo estando longe.

Ao grupo GFQSI, não tenho nem palavras para escrever os vários agradecimentos, pois simplesmente o que tenho é um sentimento gratidão por todo apoio científico e amizade. Mas em separado, agradeço ao Ary, pelos sábios conselhos de vida, obrigado pela aquela grande força minutos antes do meu exame de qualificação; ao Berg, pelas longas conversas e pelos vários filmes que assistimos juntos; a Deyse, agradeço pela grande força, seja por ter sempre me escutado reclamar de

algumas coisas e pelos ótimos conselhos; a Flor, agradeço por sempre ter acreditado no meu potencial, pelas dicas, pelas festas e pelos bons momentos juntos; ao Mateus, agradeço pelas boas risadas, pela grande amizade que conseguimos formar e principalmente por ter me feito gastar R\$130,00 pela lambança que fez com o meu notebook, pois ele não errou, foi eu que me precipitei em te-lo mandado arrumar; a Vivi, minha colega de turma do curso de química do primeiro semestre de 2003, amiga de iniciação científica e irmãos na pós graduação, obrigado por essa longa e inesquecível caminhada que fizemos literalmente juntos; as novas membras do grupo, Carlinha e Carol; e aos pós doutorandos Heitor e Helena, por todo apoio científico e amizade. Não poderia me esquecer das ótimas viagens que fizemos a São Lourenço, Poços de Caldas, Uberlândia, Belo Horizonte, Rio de Janeiro e Niterói, como nos divertimos.

Agradeço aos meus colegas da nova república, que foram minha família aqui em Juiz de Fora durante esse tempo. Em especial ao Del, pela amizade sincera, por ter me ensinado grandes valores humanos, pelos conselhos, pela dedicação em me proporcionar bons momentos, e pelas ótimas e perfeitas festas, pois só ele para dizer “desliga o copo”, e talvez por ter me feito uma pessoa mais paciente e ao mesmo tempo mais forte, obrigado por ser meu melhor amigo e por me ensinar tantas coisas. A Veve, pela alegria de viver, pelas longas e sábias conversas, que boas risadas e momentos divertidos que vivemos, lembra do “te peguei”, inesquecível, obrigado por ter participado dessa minha fase. Ao Harlem, que desembarcou meio que do nada, obrigado pelas conversas, divertidas situações e pelo respeito, pois só ele fala “ó” tão bem. A Bela, agradeço por ter me ouvido tantas vezes, em momentos alegres e tristes, e pelo carinho. Ao Maurício, por tantas vezes ter me proporcionado grandes momentos, pela sinceridade, pelas conversas, você também faz parte disso tudo. Agradeço aos meus amigos Tarcísio, Diego, Cal, Luis, Rangel, Marcelo e Poly; e aos que pouco vejo, Clarissa e Carlos, mas que sempre me dão força. A todos aqueles que passaram rapidamente pela minha vida durante esse tempo, mas que contribuíram para essa vitória, meu muito obrigado.

Aos amigos da química, agradeço por todo o apoio, principalmente a Fernanda e sua mãe Dona Nicole, pelos quitutes e pela palavras sinceras, sempre apareciam na hora que mais precisávamos comer um bolo de chocolate com pimenta, uma delícia, e outras coisas deliciosas; a Elgte, agradeço pelas figuras que desenhou para mim, por aquela conta da Oi modificada, pelas

conversas e apoio; a Cris pocotó, Vanda, Marinez e Tais, agradeço por todo carinho; e a todos os velhos companheiros de curso e amigos, em especial a Jéssica, Mellina e Diego, obrigado pela grande força que me deram. A Alice e ao Fernando, agradeço pelas divertidas conversas. E ao RU, agradeço pelo prato de almoço de cada dia.

Queria agradecer, também, a Universidade Federal de Juiz de Fora pela formação acadêmica, pela oportunidade do mestrado e estrutura física, que possibilitaram todo o trabalho desenvolvido. Agradeço a Capes e ao Ministério da defesa, junto com o Instituto Militar de Engenharia, no âmbito do Programa Pró-Defesa a bolsa obtida.



## Sumário

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 - Compostos organofosforados.....	1
1.2 – Agentes neurotóxicos.....	5
1.3 – Reação Catalítica.....	14
1.4 - Mecanismo de reação.....	15
1.5 - Catálise em superfícies.....	17
1.6 – Degradação de agentes neurotóxicos por catalisadores óxidos.....	19
1.7 – Objetivos.....	22
Capítulo 2 – Metodologia teórica.....	23
2.1 – Método de Hartree-Fock (HF).....	23
2.2 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	27
2.3 – Equação de Kohn-Sham.....	28
2.4 – Potencial de troca e correlação.....	30
2.5 – Teorema de Bloch, amostragem de pontos $k$ e energia de corte.....	31
2.6 – Minimização direta do funcional de energia de Kohn-Sham.....	33
2.7 – Aproximação do pseudopotencial.....	33
2.8 – Obtenção do estado de transição.....	40
2.9 – Programa utilizado.....	41
Capítulo 3 – Abordagem teórica.....	42

Capítulo 4 – Resultados e discussões.....	45
4.1 – A superfície de MgO(001) pura, e as moléculas de p-VX, VX e água livres.....	45
4.2 – As moléculas HSCH <sub>3</sub> e HOPO(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) livres e a reação global de hidrólise.....	49
4.3 – Processo de fisissorção da molécula de p-VX na superfície de MgO(001) .....	52
4.4 – Processo de quimissorção dissociativa da molécula de p-VX na superfície de MgO(001).....	54
4.5 – Processo de adsorção de moléculas de água na superfície de MgO(001).....	57
4.5.1 – Adsorção de uma molécula de água.....	58
4.5.2 – Adsorção de duas moléculas de água.....	63
4.5.3 – Adsorção com três moléculas de água.....	69
4.6 – Processo de dessorção dos produtos da superfície de MgO(001).....	71
Capítulo 5 – Conclusões.....	74
Capítulo 6 - Referências bibliográficas.....	77

## Resumo

Os organofosforados encontram aplicações na indústria, nas áreas de corantes, vernizes, couro artificial, isolantes elétricos, impermeabilizantes, plásticos, aditivos de petróleo e dissolventes; também são usados na medicina no tratamento de doenças, como o glaucoma; no uso doméstico e na agricultura encontram aplicabilidade como inseticidas e pesticidas. Além dessas várias utilidades civis, os organofosforados são utilizados, também, como armas químicas de destruição em massa, e possuem estrutura similar àquelas dos compostos utilizados como inseticidas e pesticidas.

No caso do VX, um organofosforado utilizado como arma química, a quebra da ligação P-S é essencial na sua degradação química. Embora muitas reações químicas possam ser empregadas para decompor agentes químicos de guerra, somente algumas podem ser utilizadas na prática em uma neutralização, porque estas reações precisam ser simples e os reagentes empregados devem ser estáveis, baratos e de baixa massa molecular. No entanto, muitas das reações que podem ser úteis para a neutralização do agente neurotóxico VX ainda seguem em discussão em recentes pesquisas, mas na maioria delas se limita alguns sucessos a hidrólise catalisada.

Nesta dissertação foram estudados processos de hidrólise catalisada do agente VX por MgO(001) por meio de cálculos *ab initio*. Foi utilizado o programa PWscf - Plane-Waves Self Consistent Field. O PWscf utiliza a Teoria do Funcional da Densidade, a partir de um conjunto de base de autofunções dado por ondas planas e pseudopotenciais. Entre outros atributos, este código é capaz de calcular a energia do estado fundamental dos orbitais de Kohn-Sham para um elétron, além de forças atômicas em diferentes condições de tensão, otimização estrutural e estado de transição. A molécula de VX foi substituída por uma molécula menor, chamada de p-VX, em que foram substituídos alguns radicais do VX por grupos metila. Isto foi feito para diminuir o tamanho da molécula, que reduzirá o custo computacional, mas sem afetar substancialmente a química do problema, o estudo da quebra da ligação P-S.

O mecanismo de hidrólise proposto está relacionado com a quebra heterolítica da ligação P-S, com a consequente formação de íons intermediários  $R-P^+$  e  $R'-S^-$ , estes, por sua vez, estabilizados por quimissorção na superfície de MgO(001). Em conjunto com essa reação, acontece a dissociação de

moléculas de água para a formação dos íons  $H^+$  e  $HO^-$ , cujos íons também são estabilizados na superfície de  $MgO(001)$ . O passo final é a recombinação desses íons, para gerar os produtos de hidrólise  $R-POH$  e  $R'-SH$ , seguida pelo processo de desorção destas moléculas da superfície do catalisador.

Para a reação global de hidrólise da molécula de  $p-VX$ , a variação da energia interna foi calculada em  $-5,66kcal/mol$ . Foram determinadas as estruturas dos íons  $R-P^+$  e  $R'-S^-$  estabilizados sobre a superfície de  $MgO(001)$ , com uma energia de formação calculada em  $-0,20kcal/mol$ , indicando que os intermediários teriam boa estabilidade sobre a superfície se comparados com a molécula de  $p-VX$  original. Na quimissorção dissociativa de moléculas de água sobre a superfície de  $MgO(001)$ , verificou-se que os íons formados somente ficam estabilizados se estiverem a uma distância mínima de  $4,70\text{\AA}$ . Qualquer distância abaixo desta levará a formação da molécula de água novamente. No processo envolvendo duas moléculas de água, apenas uma delas se dissocia, enquanto a outra estabiliza os íons formados via ligação de hidrogênio. A molécula não dissociada também interage com um sítio superficial de magnésio. Este resultado foi comprovado pelos cálculos de diferença de densidade de carga eletrônica do sistema, determinação do caminho de reação, onde este obteve uma barreira energética calculada em  $5,55kcal/mol$  para a reação direta e em  $7,53kcal/mol$  para a reação inversa, e pela dissociação parcial utilizando um trímero de moléculas de água, com energia calculada em  $-5,40kcal/mol$ .

Os resultados permitem concluir que o mecanismo proposto para a hidrólise catalisada do agente neurotóxico  $VX$  pelo  $MgO$  é possível. Os modelos construídos podem ser modificados para testes de novos catalisadores com estrutura tipo  $MgO$ , via adição de defeitos ou dopantes à superfície da estrutura cristalina, visando a elaboração de catalisadores mais eficientes para a reação de hidrólise com o mesmo mecanismo.

**Palavras-chave:** *ab initio*,  $MgO(001)$ , adsorção, quimissorção, organofosforado,  $VX$ , moléculas de água e caminho de reação.

## Abstract

The organophosphates are used in industry, in the fields of dyes, varnishes, artificial leather, electrical insulation, waterproofing, plastics, oil additives and solvents, are also used in medicine to treat diseases such as glaucoma, in the household and in agriculture are applied as insecticides and pesticides. Besides these various civilian facilities, the organophosphates are used as well as chemical weapons of mass destruction, and have similar structure to those of compounds used as insecticides and pesticides.

In the case of VX, an organophosphate used as a chemical weapon, the fall in P-S binding is essential in its chemical degradation. Although many chemical reactions can be used to decompose the chemical agents of war, only some can be used in practice in a breakthrough, because these reactions need to be simple and the reagents used should be stable, inexpensive and low molecular weight. However, many of the reactions that may be useful for the neutralization of the neurotoxic VX agent still follow under discussion in recent polls, but most of them are confined to some successes catalyzed hydrolysis.

In this dissertation we studied processes of the VX agent catalyzed hydrolysis by MgO (001) by means of *ab initio* calculations. We used the program PWscf - Plane Waves Self-Consistent Field. The PWscf using the Density Functional Theory from a set of basic autofunction given by plane waves and pseudopotentials. Among other attributes, this code is able to calculate the energy of the ground state of the Kohn-Sham orbital for an electron, and atomic force under different conditions of stress, structural optimization and transition state. The VX molecule was replaced by a smaller molecule, called a p-VX, which replaced some of the radicals VX for methyl groups. This was done to reduce the size of the molecule, which reduces the computational cost, but not substantially affect the chemistry of the problem, the study of breaking the link P-S.

The proposed mechanism of hydrolysis is related to the breaking of the link heterolytic P-S, with the consequent formation of intermediate ion  $R-P^+$  and  $R'-S^-$ , they, in turn, stabilized by quimissorption the MgO(0010) surface. Together with this reaction, is the dissociation of water molecules to the formation of ions  $H^+$  and  $HO^-$ , whose ions are stabilized on the MgO(001) surface.

The final step is the recombination of these ions, to generate products of hydrolysis and R-POH and R'-SH, followed by the process of desorption of molecules from the surface of the catalyst.

For the overall reaction of hydrolysis of the molecule p-VX, the variation of internal energy was calculated to be -5.66 kcal/mol. Were determined the structures of ion R-P<sup>+</sup> and R'-S<sup>-</sup> stabilized on the MgO(001) surface, with an formation energy calculated at -0.20 kcal/mol, indicating that the middlemen have good stability on the surface is compared with the p-VX molecule original. In dissociative quimissorption of water molecules on the MgO(001) surface, it was found that the ions formed are stable only if a minimum distance of 4.70 Å. Any distance below this will lead to formation of the water molecule again. In the process involving two water molecules, only one is dissociated, while the other ions stabilizes by the hydrogen bonding formed. The non-dissociated molecule also interacts with a surface site of magnesium. This result was confirmed by the calculations of load density difference of the system, determining the reaction path, where he obtained a energy barrier calculated at 5.55 kcal/mol for the direct reaction and 7.53 kcal/mol for the reverse reaction and by partial decoupling using a trimer of water molecules, with energy calculated at -5.40 kcal/mol.

The results show that the proposed mechanism for the catalyzed hydrolysis of the neurotoxic agent VX by MgO is possible. The models constructed can be modified for testing of new catalysts with MgO type structure, via addition of doping or defects on the surface of the crystal structure, to the development of more efficient catalysts for the hydrolysis reaction with the same mechanism.

**Key-words:** *ab initio*, MgO(001), adsorption, quimissorption, organophosphates, VX, water molecules e reaction path.

## Abreviaturas e siglas

DFT – Density Functional Theory

DMMP - dimethyl methylphosphonate

GC - gas chromatography

GGA – Generalized Gradient Approximation

GLC - gas-liquid chromatography

HF – Hatree-Fock

hTST - harmonic approximation to TST

LC - liquid chromatography

LD<sub>50</sub> – Lethal Dosis 50%

LDA – Local Density Approximation

MEP - minimum energy path

NEB - nudged elastic band

NMR - nuclear magnetic resonance

OPW – Orthogonalized Plane Waves

P - Poise ( de Poiseuille)  $10P = 1Pa.s = 1 kg.m^{-1}.s^{-1}$

PBE – Perdew, Burke e Ernzenhof

p-VX – pseudo VX

PWscf - plane-waves self consistent field

R-VX – Russian VX

TST - transition state theory

VX – *S*-2-(diisopropylamino)ethyl *O*-ethyl methylphosphonothioate

## Sumário de tabelas

Tabela 1 - O ano que foi sintetizado e a dose letal por respiração e contato com a pele, referente aos quatro principais agentes neurotóxicos.....	5
Tabela 2 - Principais parâmetros geométricos de ligação das moléculas de p-VX e VX.....	47
Tabela 3 - Principais parâmetros geométricos de ângulo das moléculas de p-VX e VX.....	47
Tabela 4 - Parâmetros geométricos de distância e de ângulo para a molécula de água.....	48
Tabela 5 – Parâmetros geométricos de ligação para a molécula HSCH <sub>3</sub> .....	50
Tabela 6 – Distâncias e ângulos calculados para a molécula HOPO(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> ).....	51
Tabela 7 – Alguns parâmetros geométricos calculados para uma molécula de água adsorvida na superfície de MgO(001).....	60
Tabelas 8 - Alguns parâmetros geométricos calculados para diferentes afastamentos H <sup>+</sup> e HO <sup>-</sup> .....	61
Tabela 9 - Alguns parâmetros geométricos calculados devido a diferentes afastamentos H <sup>+</sup> e HO <sup>-</sup> .....	61
Tabelas 10 - Alguns parâmetros geométricos calculados para o reagente.....	64
Tabela 11 - Alguns parâmetros geométricos calculados para o produto.....	64
Tabelas 12 - Alguns parâmetros geométricos calculados para o reagente.....	70



Tabela 13 - Alguns parâmetros geométricos calculados para o produto.....	70
Tabela 14 - Distâncias de ligação para a molécula HOPO(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) adsorvida na superfície de MgO(001).....	72
Tabela 15 - Parâmetros geométricos de ligação e ângulo para a molécula HSCH <sub>3</sub> adsorvida na superfície de MgO(001).....	73

## Sumário de figuras

Figura 1 – Classificação dos ésteres fosfóricos.....	2
Figura 2 – Estruturas de (a) agentes neurotóxicos do tipo G, (b) agentes neurotóxicos do tipo V e (c) pesticidas e inseticidas.....	4
Figura 3 – Esquema da ação de compostos organofosforados neurotóxicos no sistema nervoso: a) ação normal da enzima acetilcolinesterase (E) na hidrólise de acetilcolina (ACh), (b) inibição de E pelo agente neurotóxico (NA) com acúmulo de ACh e (c) ação da antropina para evitar o acúmulo de ACh.....	6
Figura 4 - Processo de hidrólise de agentes neurotóxicos do tipo V com as possíveis quebra das ligações (a) P-S e (b) P-O.....	8
Figura 5 - Processo de formação da substância tóxica difosfonato.....	8
Figura 6 - Processo de degradação do agente neurotóxico sarin.....	11
Figura 7 - Possíveis produtos iniciais da hidrólise do agente neurotóxico VX.....	12
Figura 8 - Gráfico ilustrativo da energia livre X coordenada da reação para a análise do comportamento de uma reação hipotética R→P (a) não catalisada (linha preta), (b) catalisada (linha vermelha) e (c) acumulativa (linha rosa).....	16
Figura 9 - Esquema ilustrativo de uma (a) fisissorção e (b) quimissorção envolvendo interações (i) associativas e (ii) dissociativas.....	18

Figura 10 – Molécula de dimetil metilfosfonato (DMMP).....	20
Figura 11 - Óxido de magnésio, MgO.....	21
Figura 12 - Ilustração do caminho de reação: a) caminho inicial proposto e b) caminho final calculado com NEB.....	41
Figura 13 - Processo de modificação da molécula de VX (a), por uma molécula teste (b) com grupos metila (p-VX).....	42
Figura 14 - Reação global e proposta de mecanismo de reação para hidrólise do p-VX catalisado pelo MgO(001).....	43
Figura 15 - Superfície de MgO(001) gerada com: a) camada de vácuo de 15Å e b) supercélula de dimensões 3x3.....	45
Figura 16 – Moléculas de (a) p-VX e (b) VX livres.....	46
Figura 17 – Molécula de água livre.....	48
Figura 18 – Molécula HSCH <sub>3</sub> livre.....	50
Figura 19 – Molécula HOPO(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) livre.....	51
Figura 20 - Processo de fisissorção da molécula de p-VX em MgO(001), coma as distâncias de 3,00; 4,13 e 3,30 Å, para (1) S-Mg; (2) P-O <sub>s</sub> e (3) O <sub>2</sub> -Mg.....	52

Figura 21 - Figura da densidade de carga eletrônica total no processo de fisissorção da molécula de p-VX em MgO(001). Os valores dos contornos da densidade foram de $0,003 \text{ eV/\AA}^3$ .....	53
Figura 22 - Possível intermediário gerando uma carga total líquida positiva no sistema, MgO(001):[PO(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> .....	54
Figura 23 - Duas vistas da superfície de MgO(001) com a quimissorção do p-VX na região dos primeiros vizinhos ( $2,10\text{\AA}$ ). Os grupos <sup>+</sup> PO(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) e <sup>-</sup> SCH <sub>3</sub> estão circulados em preto e azul, respectivamente, e a referida distância esta destacada em verde.....	55
Figura 24 – Ilustração para os sítios HO <sup>-</sup> , remanescente da própria molécula de água e que esta circulado em preto, e o H <sup>+</sup> ligado ao oxigênio da superfície, que esta circulado em azul.....	58
Figura 25 - Duas vistas da superfície de MgO com a reconstituição da molécula de água à uma distância de $2,10 \text{ \AA}$ . A molécula de água esta circulada em preto, e a distância referida esta destacada em verde.....	59
Figura 26 - Duas vistas da superfície de MgO(001) com a quimissorção dissociativa de uma molécula de água nas distâncias de (a) $4,70$ e (b) $6,30 \text{ \AA}$ . Os prótons e as hidroxilas estão circulados em azul e preto, respectivamente, e as distâncias referidas estão destacadas em verde.....	62
Figura 27 – Resultado dos cálculos do processo de adsorção dissociativa parcial na superfície de MgO(001), com: a) adsorção de duas moléculas de água e o b) produto da quimissorção dissociativa parcial.....	64

Figura 28 – Figura da diferença da densidade de carga eletrônica na adsorção dissociativa do dímero de moléculas de água na superfície de MgO(001), com o valor $0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$ considerado para compor os contornos da densidade de carga eletrônica, onde a cor azul indica uma densidade negativa e a cor vermelha indica uma densidade positiva. A seta preta indica o sentido da transferência de densidade de carga eletrônica.....	66
Figura 29 - Caminho de reação calculado para a adsorção dissociativa parcial do dímero de moléculas de água.....	68
Figura 30 – Resultado dos cálculos do processo de adsorção dissociativa parcial na superfície de MgO(001), com: a) adsorção de três moléculas de água e o b) produto da quimissorção dissociativa parcial.....	70
Figura 31 – Cálculo da molécula HOPO(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) adsorvida na superfície de MgO(001).....	72
Figura 32 – Cálculo da molécula HSCH <sub>3</sub> adsorvida na superfície de MgO(001).....	73

## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1 - Compostos organofosforados

Os compostos organofosforados são substâncias químicas que contêm carbono e fósforo, sendo geralmente obtidos em reações de sais orgânicos do ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). O fósforo, em particular, é um elemento vital na composição da matéria viva e não se conhece um organismo vivo que não utilize a química deste elemento. Os animais absorvem o fósforo através do alimento ingerido e grande parte do P encontra-se nos mesmos como “fosfato orgânico”, nas formas de mono e diésteres (ligações C-O-P). Além de fosfatos orgânicos há polifosfatos inorgânicos e uma variedade de compostos importantes com ligações N-P (fosfocreatinina, fosfoarginina) bem como em microorganismos têm sido caracterizados compostos contendo ligações P-C (Domingos, 2003).

O corpo humano contém aproximadamente 1% em massa deste elemento e, embora esta quantidade de fósforo orgânico seja pequena, seu papel é essencial nos processos celulares. Os ésteres fosfóricos são os principais responsáveis pelo armazenamento e transmissão de informação genética. Os fosfodiésteres, ácido desoxirribonucleico, DNA (do inglês, deoxiribonucleic acid) e ácido ribonucleico, RNA (do inglês, ribonucleic acid), participam na estrutura de várias coenzimas, como por exemplo anidridos fosfóricos e compostos orgânicos contendo ligações N-P, e servem como principal reserva de energia, na forma da adenosina trifosfato, ATP (do inglês, adenosina triphosphate); creatina fosfato, acetilfosfato, AcP (do inglês, acetilphosphate); fosfoenolpiruvato e polifosfato inorgânico (Machado, 1999).

Além da sua importância em processos biológicos, os ésteres fosfóricos encontram aplicações na indústria, nas áreas de corantes, vernizes, couro artificial, isolantes elétricos, impermeabilizantes, plásticos, aditivos de petróleo e solventes; também são usados na medicina no tratamento de doenças, como o glaucoma; no uso doméstico encontram

aplicabilidade como inseticidas para baratas e formigas; da mesma forma na agricultura são usados como inseticidas, anti-helmínticos, acaricidas, fungicidas e herbicidas; e, finalmente, na guerra, como armas químicas de destruição em massa (Yang, 1992).

Os tipos de ésteres fosfóricos são extremamente numerosos e podem ser classificados em mono-, di- e triésteres (Figura 1), de acordo com o número de grupos ésteres presentes, sendo que os triésteres não participam em processos biológicos. Os mono- e diésteres do ácido fosfórico contém grupos hidroxila na sua estrutura caracterizando-se, portanto, como ésteres com uma funcionalidade adicional equivalente à de ácidos dipróticos ou monopróticos, respectivamente (Machado, 1999).

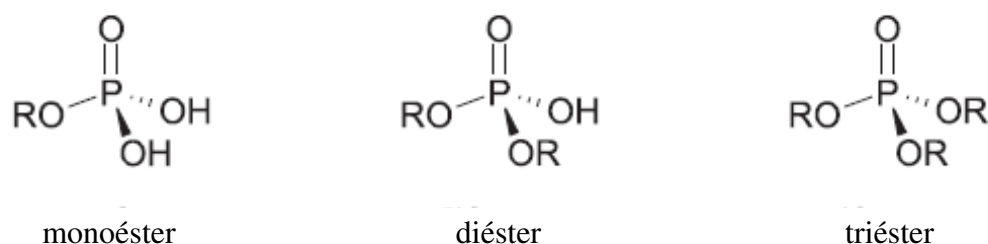


Figura 1 – Classificação dos ésteres fosfóricos

A solução encontrada pela natureza para garantir aos seres vivos a sua perpetuação deu-se pelo uso das ligações P-O para formar os fosfodiésteres DNA e RNA. A evolução encontrou esta ligação como a ideal para este propósito devido à estabilidade dos diésteres de fosfato. É interessante observar que compostos organofosforados foram selecionados pelo homem para desenvolver pesticidas, inseticidas e gases de guerra. As ligações P-O são ideais para o desenho destas classes de compostos, já que as tornam resistentes à ação da água, do solo e do ar, a fim de que possam atingir o seu alvo sem serem alterados quimicamente. No caso dos gases de guerra, estes compostos podem acumular nos tecidos e assim, conseqüentemente, provocar danos aos seres vivos (Domingos, 2003). Desta forma, há uma

grande preocupação civil e militar da utilização de organofosforados na agricultura e como agentes de guerra química, respectivamente, sendo o foco de muitos estudos atuais.

Os pesticidas organofosforados são os inseticidas mais utilizados na agricultura brasileira (Figura 2c) para o controle de diversos tipos de pragas. O uso indiscriminado desses compostos pelos agricultores pode resultar em graves problemas de contaminação do solo. A transferência desses pesticidas do solo para a água ocorre principalmente pelo escoamento superficial e por lixiviação. No processo de escoamento superficial os agrotóxicos contaminam as águas superficiais e no de lixiviação as águas subterrâneas. Além de intoxicar diretamente os agricultores eles ainda podem ampliar o seu processo de contaminação até as populações dos grandes centros urbanos, por meio dos resíduos presentes nas águas de abastecimento (Santos, 2007).

Arma química é o termo utilizado para designar moléculas sintetizadas com a finalidade de causarem danos aos seres vivos, principalmente aos seres humanos. A síntese da amônia, que concedeu a Fritz Haber o Prêmio Nobel em Química em 1918, desencadeou o estudo e a descoberta das armas químicas utilizadas para reprimir manifestações, como o gás mostarda, o gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e o agente laranja; e para o uso em guerras e conflitos, como os organofosforados, que são as mais temidas por agirem no sistema nervoso e levar a destruição em grande escala (Yang, 1992).

A guerra química moderna surge na Primeira Guerra Mundial para combater a luta nas trincheiras, levando o inimigo à derrota com o emprego de gases venenosos. A primeira utilização de armas químicas ocorreu quando a Alemanha, em 1915, durante a Primeira Guerra Mundial lançou o gás mostarda sobre as tropas aliadas na cidade de Ypres, na França. Desde então, o desenvolvimento de agentes asfixiantes que afetam o sistema nervoso, os chamados neurotóxicos, foi considerável, destacando-se os estudos sobre os agentes neurotóxicos do tipo-G (Figura 2a) realizados na Alemanha, ao final da década de 30. Apesar deste desenvolvimento, estes agentes, assim como o gás mostarda, não foram utilizados durante a Segunda Guerra Mundial (Domingos, 2003).



Na década de 50 foram desenvolvidos compostos mais tóxicos e persistentes que os do tipo G, que foram classificados como agentes neurotóxicos do tipo V (Figura 2b). A maioria destes são ésteres fosfóricos e, para o nosso desconforto, possuem estrutura similar àquelas dos compostos utilizados como inseticidas e pesticidas (Figura 2c) (Yang, 1999).

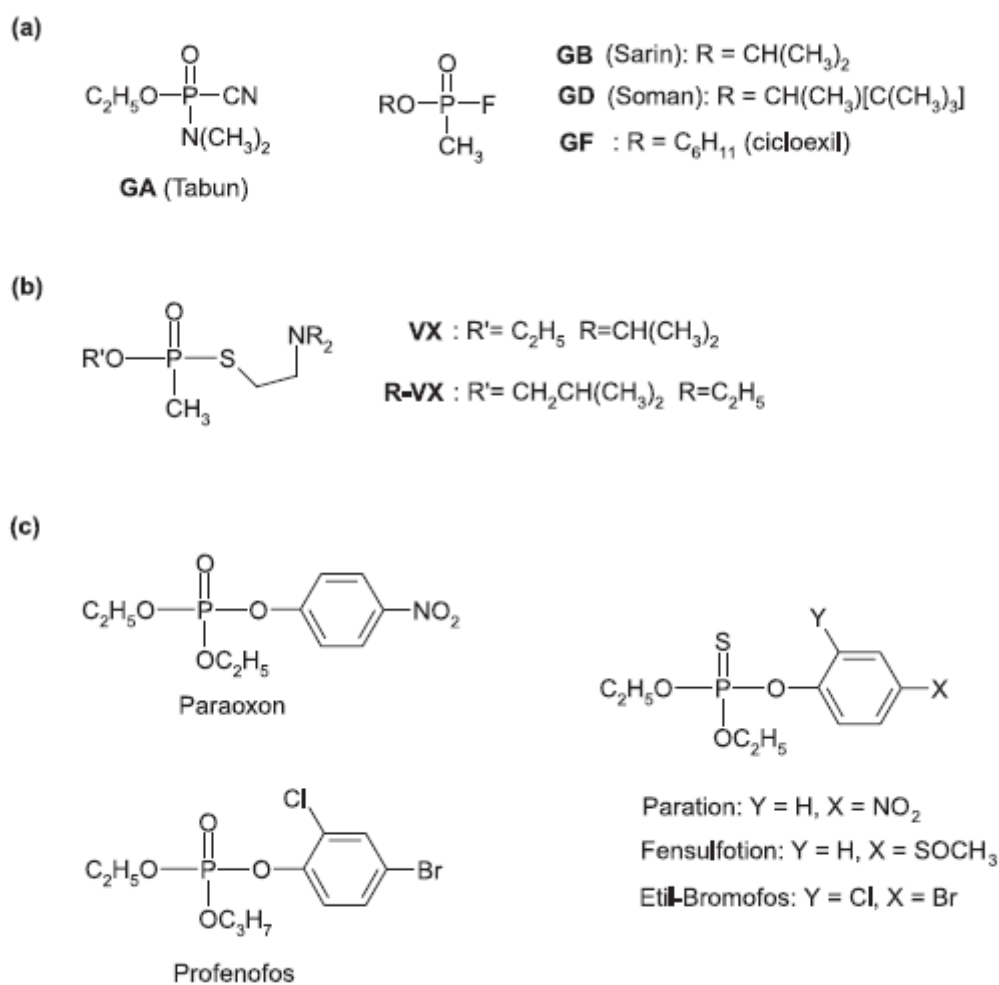


Figura 2 – Estruturas de (a) agentes neurotóxicos do tipo G, (b) agentes neurotóxicos do tipo V e (c) pesticidas e inseticidas.

## 1.2 – Agentes neurotóxicos

Os agentes neurotóxicos usados na guerra química são vulgarmente conhecidos como agentes de nervo, devido ao efeito de interrupção dos impulsos nervosos em seres humanos. Em condições de temperatura e pressão ambientes eles não são gases, mas líquidos orgânicos, ou seja, organofosforados (Yang, 1999).

A toxicidade destas substâncias no sistema nervoso está relacionada com a ligação do grupo fosfato ao átomo de flúor, no caso dos agentes neurotóxicos do tipo-G; ou também ao átomo de enxofre, no caso dos agentes neurotóxicos do tipo-V. Ambos os tipos podem ser fatais na proporção de alguns miligramas para um homem de cerca de 70kg (Cannard, 2006), podendo ser utilizados como armas químicas de destruição em massa. Os mais conhecidos são: Sarin, Soman, Tabun e VX (Figura 2). Estes compostos podem ser incorporados por respiração via inalação, que é letal em 15min; ou em contato com a pele via penetração cutânea, letal de 1-2min (Tabela 1).

Tabela 1 - O ano que foi sintetizado e a dose letal por respiração e contato com a pele, referente aos quatro principais agentes neurotóxicos (Yang, 1999).

<i>Agente neurotóxico</i>	<i>Ano que foi sintetizado primeiramente</i>	<i>Dose letal por respiração (mg*min/m<sup>3</sup>)</i>	<i>Dose letal por contato com a pele (mg)</i>
Tabun	1936	150,00-400,00	1,00-1,70
Sarin	1938	75,00-100,00	1,00-1,70
Soman	1944	32,00-50,00	50,00-100,00
VX	1952	10,00	6,00-10,00

No sistema nervoso, estes tipos de organofosforados inibem a ação de diversas enzimas, principalmente a acetilcolinesterase, enzima que controla a hidrólise da acetilcolina que é um importante neurotransmissor (Figura 3a) (Hurley, 2005). Assim, na ausência da acetilcolinesterase, a acetilcolina liberada acumula-se e evita a transmissão suave dos impulsos nervosos através da fenda sináptica da junção nervosa, o que provoca o colapso do sistema nervoso central (Figura 3b), a perda da coordenação muscular, convulsões e, finalmente, a morte (Jokanovic, 2006).

Para enfrentar este tipo de contaminação, atualmente duas drogas são utilizadas como antídotos, a atropina e cloreto de pralidoxina. A atropina obstrui um tipo de receptor da acetilcolina, evitando assim sua ação (Figura 3c), mas uma vez intoxicado por agentes neurotóxicos seu processo é irreversível (Worek, 2007).

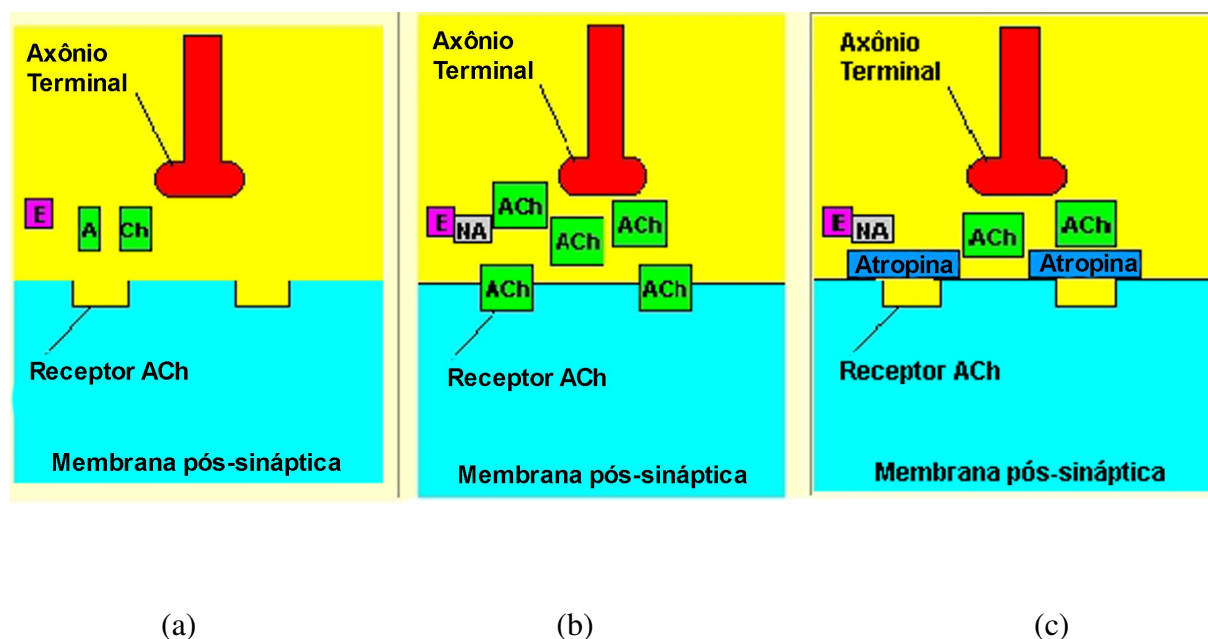


Figura 3 – Esquema da ação de compostos organofosforados neurotóxicos no sistema nervoso: a) ação normal da enzima acetilcolinesterase (E) na hidrólise de acetilcolina (ACh), (b) inibição de E pelo agente neurotóxico (NA) com acúmulo de ACh e (c) ação da atropina para evitar o acúmulo de Ach.

Existem hoje dois agentes neurotóxicos do tipo-V estocados em larga escala: o VX [*O*-etil metilfosfonotioato de *S*-2-(*diisopropilamino*)etila], com milhares de toneladas nos EUA, e um isômero análogo, o R-VX [Russian-VX, *O-isobutil* metilfosfonotioato de *S*-2-(*dietilamino*)etila], na Rússia (Yang, 1999).

O VX puro possui ponto de ebulição de 298 °C, uma densidade líquida de 1,0083 g/mL a 25 °C, e uma viscosidade de 9,96 cP a 25 °C. A solubilidade do VX em água é de 4,8 % em peso a 21,5 °C, a solubilidade da água em VX é de 15 % em peso a 23 °C, e essas solubilidades aumentam com a diminuição da temperatura, de acordo com um diagrama de fases com temperatura em função da composição (Yang, 1999).

O valor da quantidade de agente neurotóxico letal à 50% dos seres vivos que foram expostos a esses organofosforados é conhecido com LD<sub>50</sub>, (do inglês, Lethal Dosis 50%). Assim, quanto maior o valor de LD<sub>50</sub> menos tóxico é o agente, do contrário, isto é, quanto menor o valor de LD<sub>50</sub> mais tóxico é o agente. Os LD<sub>50</sub> do VX são 0,008 mg/kg intravenoso e 0,028 mg/kg percutânea, sendo que uma gota é suficiente para matar um ser humano. A 20 °C, a pressão de vapor do VX é  $7.0 \times 10^{-4}$  mmHg e é muito mais baixa que dos agentes G, que é de 2,10 mmHg. Por causa dessa baixa volatilidade e relativa estabilidade frente a hidrólise, em que 50% é degradado em 78 horas a 22 °C, o VX é um agente neurotóxico persistente (Yang, 1999).

Após um longo tempo de armazenamento e na presença de quantidades residuais de água, o VX é lentamente hidrolisado e produz uma pequena quantidade do composto (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(CH<sub>3</sub>)OPOH (Figura 4a), o qual reage com outras moléculas de VX não hidrolisadas para produzir a substância tóxica difosfonato (Figura 5), principal impureza da degradação. Dependendo da síntese, há numerosas impurezas presentes no VX em quantidades muito pequenas. Se a reação química é específica para o VX e as impurezas tóxicas não reagem, então elas podem se tornar uma preocupação de segurança ao processo adotado (Yang, 1999).

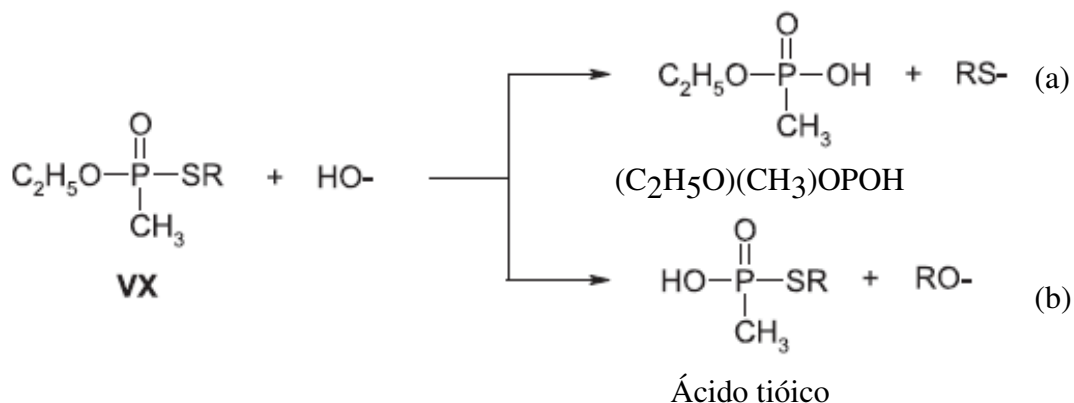


Figura 4 – Processo de hidrólise de agentes neurotóxicos do tipo V com as possíveis quebra das ligações (a) P-S e (b) P-O

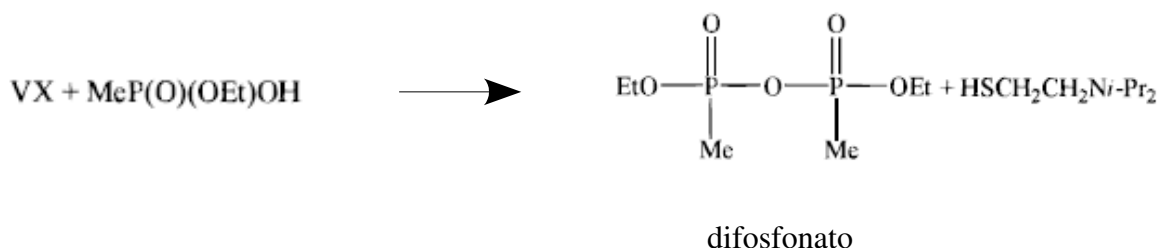


Figura 5 – Processo de formação da substância tóxica difosfonato.

Como a maioria dos compostos orgânicos, o VX e seus produtos neutralizados podem ser analisados por cromatografia a gás, GC (do inglês, gas chromatography); ou cromatografia líquida, LC (do inglês, liquid chromatography); juntamente com espectrometria de massas, MS (do inglês, mass spectrometry) e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ , NMR (do inglês, nuclear magnetic resonance). Uma combinação destes métodos é geralmente requerida para a caracterização da amostra (Yang, 1999).

Para algumas amostras aquosas, a extração do VX em solvente orgânico por análise de GC/MS mostrou dificuldades, pois o pH da amostra matriz, que deve ser ajustado para acima do  $pK_a$  do VX (8,6 a 25 °C), pode afetar as propriedades químicas da amostra. A extração do VX de matrizes aquosas e concentrando-se as impurezas e os produtos da reação em um solvente orgânico, pode favorecer a reformação do VX em traços da amostra, especialmente nas elevadas temperaturas encontradas na porta de injeção GC (Yang, 1999).

O NMR pode ser usado para monitorar a maioria das reações do VX que ocorrem em uma única fase sem que haja a manipulação direta dessas amostras altamente tóxicas. A NMR pode também ser executada em amostras concentradas típicas de reações de neutralização, permitindo, assim, a observação de interações entre o VX e os produtos, intermediários, ou subprodutos que podem não existir nas amostras diluídas da cromatografia líquido-gás, GLC (do inglês, gas-liquid chromatography) (Yang, 1999).

A segurança e o impacto ambiental do processo de destruição de estoques de organofosforados é de grande interesse e preocupação para todos. Todas as técnicas descritas anteriormente para a degradação e análise de compostos organofosforados tem que estar de acordo com regulamentos, sendo estes impostos por certas convenções e acordos. Foi nesse sentido que, em 13 de janeiro de 1993, 170 países, entre os quais o Brasil, assinaram em Paris a Convenção Internacional Mundial Sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Estocagem e Uso de Armas Químicas (CPAQ). Este tratado entrou em vigor em 29 de abril de 1997. O texto da Convenção, além de proibir o desenvolvimento, a produção, o armazenamento e o emprego das armas químicas, estabelece um prazo de 10 anos para que os países detentores de tais armas procedam à sua destruição. Tal acordo fez crescer, a partir da década passada, o interesse na química destes compostos e em sua degradação. Diferentes métodos de degradação têm sido empregados ao longo dos anos, mas nenhum com total eficiência que permita produzir resíduos sem efeitos adversos para o meio ambiente (Yang, 1992).

Recentes trabalhos na comunidade científica tem focado a atenção na detecção, descontaminação e degradação de agentes de guerra química neurotóxicos. Por causa da sua extrema toxicidade e uso restringido pelo Tratado de Convenção de Armas Químicas assinado em 1992, os agentes Tabun, Sarin, Soman e VX não são regulamentados para estudos em laboratórios acadêmicos (Kiddle, 2004). No que diz respeito ao conhecimento necessário para a degradação dos agentes neurotóxicos, a simulação computacional permite obter dados físicos-químicos de grande acurácia. Estas investigações, além de não envolverem a perigosa manipulação direta de tais substâncias, permitem o entendimento a nível molecular, e portanto mais fundamental, dos processos físico-químicos envolvidos.

No caso do VX, a quebra da ligação P-S é essencial na sua degradação química, e a incineração, hidrólise alcalina e adsorção, são métodos que podem ser usados nesse tipo de degradação. Embora muitas reações químicas possam ser empregadas para degradar agentes químicos de guerra, somente algumas podem ser utilizadas na prática em uma neutralização, porque estas reações precisam ser simples e os reagentes empregados devem ser estáveis, baratos e de baixa massa molecular (Smith, 2008).

Em 1982, foi adotada a incineração como o método preferido para a destruição dos estoques norte-americanos. Contudo, o grande problema deste processo é que produz gases tóxicos e corrosivos, levando à necessidade de filtrá-los e purificá-los, com custo bastante elevado para um processo em larga escala. Assim, tecnologias alternativas, incluindo-se a neutralização química, estão sendo também empregadas em locais de armazenamento pré-determinados, em resposta à preocupação pública e às recomendações de Conselho Nacional de Pesquisa dos EUA (Domingos, 2003).

A substituição nucleofílica e a oxidação são as duas reações químicas preferidas para uma degradação, sob condições brandas dos agentes tóxicos. Um método bastante eficiente para degradar quantidades pequenas destes compostos em superfícies contaminadas ou contêineres consiste no uso de uma solução líquida contendo um excesso de reagentes para converter rapidamente, e à temperatura ambiente, os compostos em produtos significativamente menos tóxicos. Como exemplo, o sarin reage rapidamente com  $\text{OH}^-$ , à

temperatura ambiente em uma solução básica, para formar os produtos não tóxicos NaF e *isopropil-metilfosfonato* de sódio (Figura 6). Entretanto, este procedimento não é eficiente para a destruição de todos os agentes neurotóxicos. O VX, por exemplo, tem solubilidade limitada em meio básico, reage lentamente com o íon hidróxido com tempo de meia vida de 31 minutos em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 22 °C, e ainda produz um subproduto estável e altamente tóxico, o ácido tióico (Figura 4b), pelas possíveis quebra das ligações P-S (87%) e P-O (13%) (Figura 4a) (Yang, 1999).

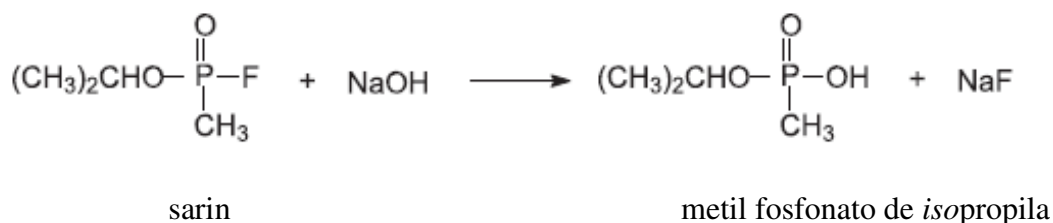


Figura 6 – Processo de degradação do agente neurotóxico sarin

Desta forma, a degradação química de agentes-V, que inclui o VX, não é extensamente estudada experimentalmente como os demais, pois a oxidação e substituição nucleofílica levam a produtos com um alto grau de toxicidade ou estão sujeitos à hidrólise extremamente lenta (Yang, 1999).

O VX é suscetível ao ataque nucleofílico, por exemplo peroxicarbonatos em solução aquosa em severas condições, possibilitando a quebra das ligações C-O ou C-S e além do mais consideram a quebra das ligações P-O e P-S (Figura 7), que se torna um grande problema na adoção de um método eficaz para a sua degradação (Bandyopadhyay, 2006). Diferentes caminhos podem ser mais ou menos importantes dependendo das condições do nucleófilo, do catalisador e da reação. Por exemplo, a quebra da ligação P-S predomina na hidrólise



autocatalisada do VX com pequenas quantidades de água, onde o grupo amino intramolecular pode participar como um nucleófilo para atacar o carbono ou como um catalisador básico para a substituição do fósforo, mas a quebra das ligações P-O ou C-O só é significativa em soluções aquosas altamente alcalinas (Smith, 2008).

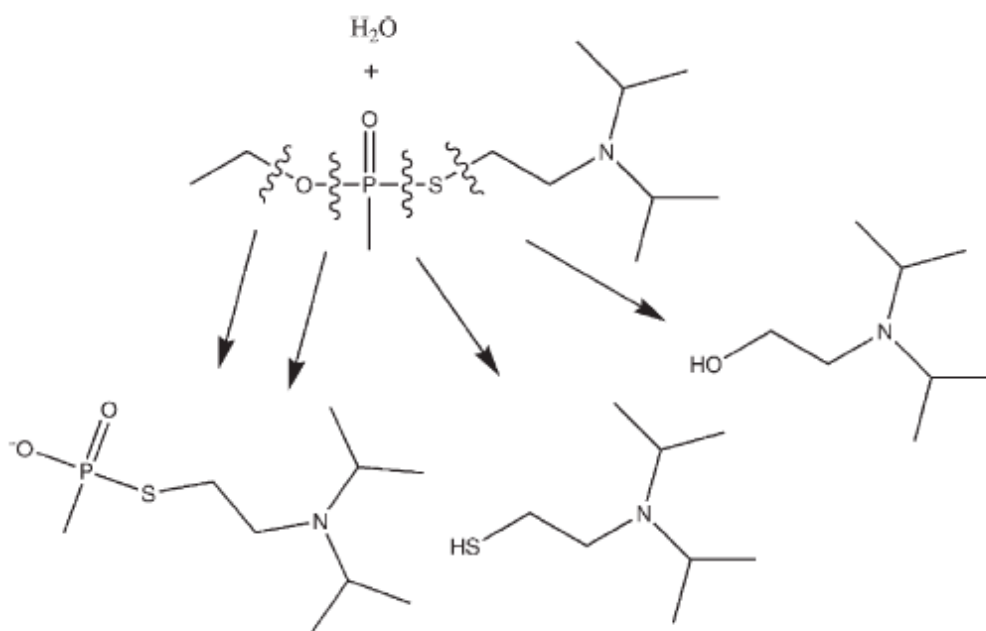


Figura 7 – Possíveis produtos iniciais da hidrólise do agente neurotóxico VX.

Dependendo do  $pK_a$  do nucleófilo os grupos O-alkila e/ou o S-alkila do VX são deslocados. Por exemplo, oxidantes como  $H_2O_2$  ou ozônio somente oxidam o grupo amino, e a degradação não é alcançada pois a ligação P-S não é quebrada. Como muitas moléculas orgânicas, o VX reage com radicais livres ou radicais aniônicos tais como  $\cdot OH$  ou  $SO_4^{\cdot -}$ , os quais atacam muitas ligações covalentes, fornecendo produtos inorgânicos, como  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $CO_2$ , os quais podem ser diretamente descartados. Por causa da não seletividade natural

destes reagentes, eles geralmente reagem com todos os tipos de agentes neurotóxicos, produtos da degradação desses agentes, impurezas e aditivos. Porém, estas reações geralmente sofrem pequeno processamento, possuem baixa eficiência e alto custo (Smith, 2008). Muitas das reações que podem ser úteis para a neutralização do agente neurotóxico VX ainda seguem em discussão em recentes pesquisas, mas na maioria delas se limita alguns sucessos a hidrólise catalisada (Reeves, 2008).

A degradação catalítica do agente neurotóxico VX sob condições ambientes possui um especial desafio para os químicos, porque esta reação não é específica para a quebra da ligação P-S, diferentemente do que se observa para a ligação P-F dos agentes neurotóxicos sarin, e a hidrólise não catalisada do VX não ocorre a taxas úteis em soluções de pH neutro. E também, um dos possíveis produtos da hidrólise, o ácido tióico, é menos reativo para um adicional ataque nucleofílico e quase tão tóxico quanto o próprio VX (Reeves, 2008).

A hidrólise possui características diferenciadas no que se diz respeito à eficiência reacional. Podemos citar, por exemplo, a simplicidade da reação, a estabilidade e compatibilidade dos reagentes empregados, o controle do processo, a segurança, a natureza do reator e gastos com reagentes e eliminação dos produtos e subprodutos obtidos. Estas condições são necessárias para este tipo de reação atuar em maior número possível de agentes neurotóxicos, de modo a facilitar seu uso em grande escala. A única questão que inviabiliza este processo seria o tempo de degradação (Bermudez, 2007).

### 1.3 – Reação Catalítica

A reação catalítica apresenta-se geralmente como uma sucessão de processos elementares reversíveis. O catalisador intervém no mecanismo, diminuindo a energia de ativação e com o conseqüente aumento da velocidade reacional, mas é regenerado no final de cada ciclo.

O primeiro passo desse mecanismo é a difusão dos reagentes da fase fluída até o sítio ativo; seguida pela adsorção dos reagentes, que conforme a natureza das forças envolvidas distingue-se entre dois tipos: adsorção física, onde não há alteração química das moléculas adsorvidas, que envolve forças de van der Waals (que não são obtidas pela metodologia adotada), e o calor de adsorção é pequeno; e adsorção química, envolvendo formação de ligações químicas, ativando assim ligações específicas que formam espécies ativadas, podendo estas se juntar e formar um complexo ativado devido à pequena mobilidade, que é o precursor dos produtos da reação, sendo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação. A adsorção química pode ser não-dissociativa, quando a molécula é adsorvida sem fragmentação, e dissociativa, quando há dissociação em dois ou mais fragmentos que se ligam a superfície do catalisador. Depois de um último rearranjo dos elétrons, os produtos da reação saem da superfície do catalisador em uma etapa de dessorção, liberando então os sítios para a adsorção de novas moléculas de reagentes. A última etapa do processo catalítico é a eliminação dos produtos da esfera de atuação do catalisador por difusão no meio reacional (Keane, 2003).

## 1.4 - Mecanismo de reação

Numa reação química qualquer representada por  $R \rightarrow P$  (Figura 8), é possível conhecer a termodinâmica do processo apenas com os mínimos locais de reagentes e produtos e seus coeficientes estequiométricos. Pode-se, com a energia eletrônica acrescidas da energia de ponto zero determinar a variação da energia interna  $\Delta U$ . Acrescentando-se o termo  $p\Delta V$ , é possível chegar à entalpia de reação  $\Delta H$ . Finalmente, acrescentando a entropia vibracional e estrutural, pode-se obter valores de  $\Delta G$ .

Entretanto, é muito comum que as reações químicas globais sejam, na verdade, uma sucessão de reações elementares. Ou seja, diversos intermediários, que ligam uma reação elementar à outra podem estar presentes. A determinação de intermediários, que são mínimos locais na hipersuperfície de potencial da reação química, auxilia no entendimento dos possíveis mecanismos.

Em uma transformação não catalisada (Figura 8a), as colisões, entre as moléculas que participam da reação, têm que possuir energia suficiente que ultrapasse a barreira energética para que a reação ocorra, chamada de energia de ativação. Em termos da “teoria do estado de transição”, os reagentes formam um estado de transição ou um complexo ativado com um curto tempo de vida, os quais reagem para dar os produtos (Keane, 2003).

Quando um catalisador é usado em uma reação química, tem-se a intenção de não modificar a reação global, mas, necessariamente, novos intermediários terão que surgir (Figura 8b). A interação catalisador-reagente serve para abaixar a barreira energética, ou seja, o estado de transição passa a ter uma energia mais baixa, e facilita a reação em condições reacionais mais moderadas. Eventualmente, um material adicionado a uma reação pode formar um intermediário ainda mais estável que o produto. Nesse caso, teremos um acumulador de reagentes quimissorvidos (Figura 8c), que não será um bom catalisador.

A primeira etapa da determinação de um intermediário é a proposição do mesmo como produto de uma reação elementar e reagente de uma reação subsequente, dentro de um mecanismo de reação. Aqui, será necessário imaginar as etapas do mecanismo usando o

conhecimento químico prévio. Feito isso deve-se calcular as geometrias de mínima energia para as estruturas propostas e determinar teoricamente o intermediário.

A caracterização atômica, molecular e eletrônica de superfícies catalíticas resultam da combinação de variadas técnicas experimentais. A determinação experimental por si só, da estrutura de superfícies catalíticas, é notoriamente difícil, devido ao envolvimento de regiões microscópicas e até mesmo macroscópicas com diferentes composições, fases e estruturas, cada uma delas levando a uma diversidade de imperfeições, importantes para a catálise. A importância destes estudos experimentais em catálise foi reconhecida em 2007 com a concessão do prêmio Nobel de 2007 a Gerhard Ertl (Nobelprize, 2007). Cálculos teóricos, como por exemplo cálculos *ab initio*, podem ser instrumentos para um melhor entendimento da estrutura catalítica e dos possíveis estados de transição, o que pode levar a caracterização do caminho de reação.

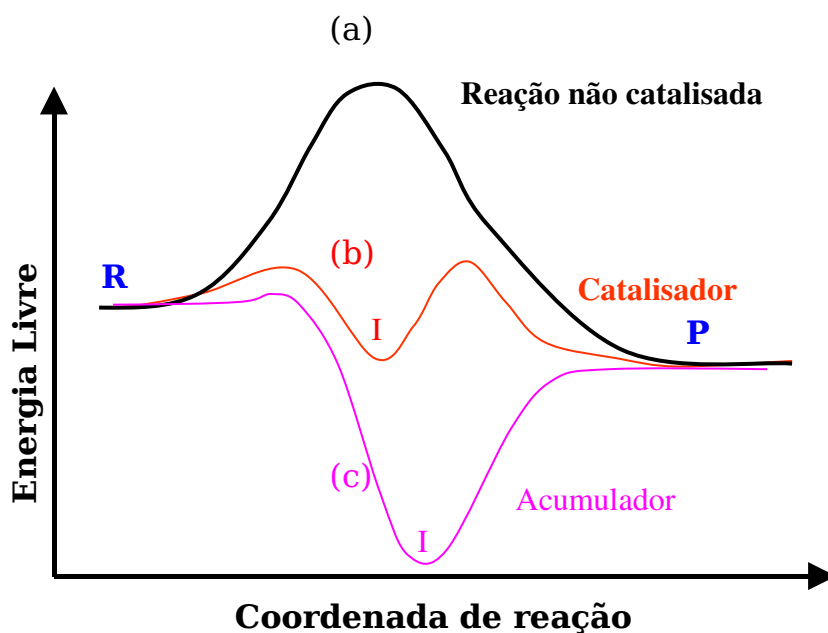


Figura 8 - Gráfico ilustrativo da energia livre X coordenada da reação para a análise do comportamento de uma reação hipotética  $R \rightarrow P$  (a) não catalisada (linha preta), (b) catalisada (linha vermelha) e (c) acumulativa (linha rosa).

## 1.5 – Catálise em superfícies

Toda reação catalítica engloba alguns passos essenciais. Resumidamente, as reações que são promovidas especificamente por catálise heterogênea podem ser representadas pelos seguintes passos:

Passo 1: Difusão do reagente até o catalisador

Passo 2: Formação do complexo reagente/catalisador

Passo 3: Formação do complexo produto/catalisador

Passo 4: Dessorção do produto do catalisador

Passo 5: Difusão do produto para fora da esfera de atuação do catalisador

Embora estes passos englobem a análise completa e essencial do modelo de catálise em superfícies, a presente dissertação tem como foco o estudo dos passos 2, 3 e 4. Estes passos, além de fundamentais, são a base para o entendimento do mecanismo de reação possivelmente catalisado, e também é acuradamente tratada pela metodologia computacional empregada neste trabalho, a ser descrita no capítulo 3.

As interações entre reagente/catalisador, também chamado de adsorvato/adsorvente, em que o catalisador também age como adsorvente, descrevem a reação em superfícies (Henrich, 1994). Essas interações podem ser fracas, do tipo não-ligantes, chamadas de interações físicas, nas quais o reagente fica intacto enquanto é adsorvido na superfície. Por outro lado, as interações podem envolver a formação de ligações químicas entre os átomos da superfície e a molécula adsorvida, as quais necessariamente envolvem extensivas reorganizações de ligações dentro do reagente. Estes tipos de interações, são genericamente conhecidas como fisissorção e quimissorção, respectivamente (Keane, 2003).

A fisissorção envolve fracas interações de van der Waals e a energia de adsorção é tipicamente de 5 a 10 kJ/mol, a qual é menor se comparada com a energia de uma ligação química. Além disso, as interações de van der Waals entre moléculas adsorvidas não diferem

significativamente das interações de van der Waals com a superfície, resultando na possível formação de muitas camadas de moléculas adsorvidas (Figura 9a) (Keane, 2003).

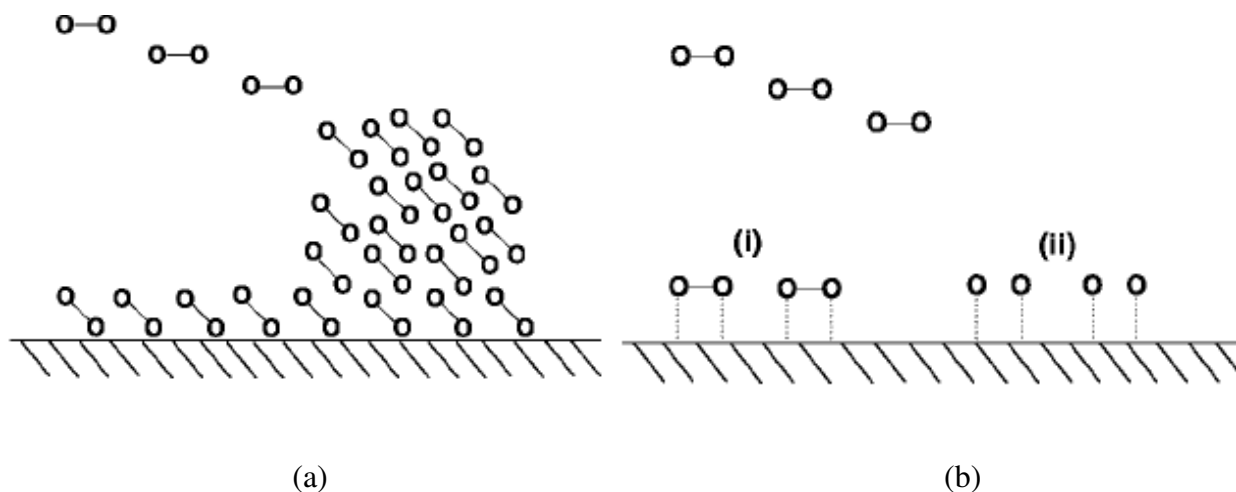


Figura 9 - Esquema ilustrativo de uma (a) fisissorção e (b) quimissorção envolvendo interações (i) associativas e (ii) dissociativas.

No caso da quimissorção, o reagente pode quimissorver-se intacto ou pode sofrer dissociação (Figura 9b), sendo muito efetivo nas reações catalíticas em superfícies. A energia de quimissorção é de 30 a 70  $\text{kJ mol}^{-1}$  para moléculas e de 100 a 400  $\text{kJ mol}^{-1}$  para átomos. A magnitude do coeficiente de adsorção depende da natureza da superfície e da identidade química das espécies reagentes (Keane, 2003).

Uma vez que o reagente é ligado à superfície o mesmo pode sofrer reações, resultante da grande proximidade das moléculas de reagente na superfície, e/ou de cargas elétricas geradas pela quimissorção, sendo ambas características essenciais das propriedades catalíticas dos sólidos (Henrich, 1994).

## 1.6 – Degradação de agentes neurotóxicos por catalisadores óxidos

Muitos materiais possuem significativas propriedades para utilização como catalisadores químicos de superfície, dentre eles, podemos citar, por exemplo, superfícies de catalisadores óxidos. A química de superfícies para a degradação de agentes neurotóxicos é uma área importante da química, mas não é bem caracterizada. Nos últimos anos, importantes estudos dos fundamentos das interações entre compostos organofosforados e superfícies de óxidos metálicos têm sido realizados (Michalkova, 2004).

Os óxidos metálicos tem grande aplicação industrial como adsorventes, catalisadores e suporte de catalisadores. Por possuírem uma grande área superficial e alta reatividade nos sítios, caracterizados por defeitos e uma incomum estabilidade das redes planas, eles possuem alta reatividade (Michalkova, 2004). Desde 1994, o uso de cálculos *ab initio* para a estrutura de superfícies tem possibilitado o estudo de uma variedade de óxidos, tais como ZnO, TiO<sub>2</sub> e MgO(001) (Gillan, 1996).

A natureza ácida ou básica de óxidos metálicos determina sua atividade catalítica para cada espécie adsorvida (Kanan, 2002). Por conseguinte, a caracterização dessa propriedade é de grande importância, por estar relacionada diretamente ao processo de quimissorção. Os óxidos metálicos, por apresentarem estabilidade térmica e mecânica, são largamente usados em catálise heterogênea (Michalkova, 2007). Um grande número de reações são catalisadas por estes tipos de superfícies óxidas, e dependendo da orientação superficial estabelecida para tal, as dissociações e difusões de materiais podem ser diretamente favorecidas estruturalmente (Wagner, 1999).

O composto dimetil metilfosfonato, DMMP (do inglês, dimethyl methylphosphonate) (Figura 10) é um composto modelo, geralmente usado para o estudo experimental das interações de ésteres fosfóricos com superfícies de catalisadores óxidos. O entendimento das interações de ésteres fosfóricos com estas superfícies são muito importantes, seja para o estudo do destino e transporte de pesticidas em solo, seja também para o desenvolvimento de eficientes catalisadores para a destruição química de agentes de guerra (Li, 1991). Nesses



estudos, o DMMP é adsorvido via ligação de hidrogênio do oxigênio do grupo fosforilato a um sítio ácido da superfície, seguido por eliminação dos grupos metoxi, nos quais os átomos de hidrogênio se associam com a superfície para formar metanol. O produto final para esses óxidos é o metilfosfonato ligado à superfície, com a ligação P-CH<sub>3</sub> intacta (Michalkova, 2004).

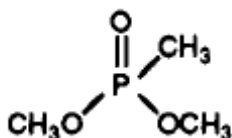


Figura 10 – Molécula de dimetil metilfosfonato, DMMP.

Os principais catalisadores utilizados em processos de desativação química de agentes de guerra, baseados no estudo experimental da interação entre ésteres fosfóricos e superfícies de óxidos metálicos, são: MgO,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO e WO<sub>3</sub> (Mitchell, 1997).

O óxido de magnésio (Figura 11) é um óxido metálico (óxido alcalino terroso), com uma estrutura relativamente simples, assim como a estrutura do NaCl, no qual os átomos estão coordenados octaedricamente (Henrich, 1994). O sólido e a superfície de MgO possuem um forte caráter iônico, bem representado como Mg<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup>. Os íons O<sup>2-</sup> e os grupos <sup>-</sup>OH, estes últimos oriundos de uma possível hidroxilação da superfície de MgO, são fundamentalmente básicos, e a química da mesma é caracterizada pela sua basicidade. Por esta razão, esta característica do MgO tem sido explorada como catalisador na catálise heterogênea básica (Avdeev, 2003).

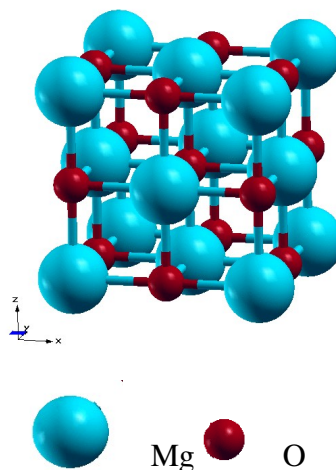


Figura 11 - Óxido de magnésio, MgO.

O óxido de magnésio possui várias aplicações tecnológicas, como por exemplo nas indústrias químicas e farmacêuticas, na agricultura e pecuária, seja na sua forma pura ou misturado a outros óxidos, como por exemplo, óxidos mistos de Mg e Al derivados da calcinação de hidrotalcitas que são catalisadores ativos e seletivos, seja como precursores de inúmeros materiais, adsorvantes ou suportes para catalisadores metálicos (Avdeev, 2003). Na indústria de química fina proporcionam a obtenção de elevada seletividade para os produtos de interesse, menor formação de rejeitos, redução dos custos de produção e possível substituição de reagentes tóxicos pois, tradicionalmente, os produtos obtidos por este tipo de indústria são produzidos usando-se rotas de síntese não catalisadas (Avdeev, 2003). Entretanto, interessa-nos a sua utilização como adsorvente para a desativação química de compostos organofosforados neurotóxicos.

A desativação química desses organofosforados em superfície de MgO tem proporcionado bons resultados, ou seja, nos indica que 30% de toda sua superfície pode destruir tais substâncias. O termo “adsorvente destrutivo” é usado para essas substâncias que apresentam tal característica, em que se consegue romper as principais ligações moleculares que estão relacionadas com a atividade neurotóxica do adsorvato. De acordo com as observações do estudo experimental da adsorção de DMMP em óxidos, concluímos que, para

a superfície regular de MgO, ou seja, sem defeitos, os sítios  $Mg^{2+}$  e  $O^{2-}$  também são responsáveis pela degradação de organofosforados (Michalkova, 2004).

As interações entre sólidos e moléculas se processam nas superfícies, que no caso do MgO, a mais estável é a (001) (Michalkova, 2004). Neste trabalho os modelos construídos para a superfície corresponderão sempre a MgO(001).

## 1.7 – Objetivos

Nesta dissertação foram estudados processos de hidrólise de compostos organofosforados. Em particular, interessa-nos investigar a desativação da substância VX, perigoso agente neurotóxico. Cabe ressaltar que esta investigação tem um forte aspecto dual no seguinte sentido: a importância militar consta em deter conhecimento teórico sobre desativação de agentes neurotóxicos, o que pode ajudar em medidas de prevenção e defesa nacional, e o viés civil busca encontrar métodos de diminuição da poluição por uso de pesticidas organofosforados.

Este trabalho visa obter por cálculos *ab initio*, as conformações e a energia envolvidas no processo de degradação do agente neurotóxico VX possivelmente catalisado pelo óxido de magnésio. O estudo do processo se baseia no cálculo dos reagentes, intermediários e produtos, considerando-se a adsorção física ou química do VX e de moléculas de água na superfície MgO. Em particular, buscamos calcular a energia de formação dos produtos de quimissorção e obter os possíveis intermediários em processos de degradação catalisados pelo MgO, e desta maneira compreender as etapas da reação de hidrólise do VX.

## Capítulo 2 – Metodologia teórica

### 2.1 – Método de Hartree-Fock (HF)

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação para descrever o caráter ondulatório das partículas (Kohn, 1999):

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_t \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $E_t$  é a energia total do sistema,  $\vec{R}$  e  $\vec{r}$  simbolizam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

A expressão do operador hamiltoniano, em unidades atômicas, é:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \\ &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (2) \end{aligned}$$

com,  $\hat{T}_N$  operador da energia cinética nuclear,  $M_A$  a massa do núcleo A,  $\hat{T}_e$  o operador da energia cinética eletrônica,  $\hat{V}_{Ne}$  o operador da energia potencial referente a atração elétrons-núcleo,  $Z_A$  a carga do núcleo A,  $\hat{V}_e$  o operador da energia potencial referente a repulsão elétron-elétron e  $\hat{V}_N$  o operador da energia potencial referente a repulsão núcleo-núcleo.

No entanto, a equação (1) só possui solução analítica conhecida para alguns poucos casos, todos relacionados a sistemas com um único elétron. Esta restrição advém da

dificuldade, ou impossibilidade, de separar as coordenadas dos termos de repulsão intereletrônica. Assim, para resolvê-la é preciso, na prática, recorrer a aproximações.

A primeira dessas aproximações diz respeito a separação das coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças aplicadas nas partículas são as mesmas, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. Em outras palavras, isso quer dizer que o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, separando as coordenadas eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos – a chamada *aproximação de Born-Oppenheimer*, que simplifica o problema de muitos-corpos, tornando-o correspondente a um problema de elétrons dinâmicos em alguma configuração congelada dos núcleos (Payne, 1992).

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao tornar as coordenadas  $\vec{R}$  das equações (1) e (2) parâmetros constantes, ainda há o problema de separar as coordenadas do termo da interação entre os elétrons,  $\hat{V}_e$ . Dessa maneira, para resolver a equação (1) ainda é necessário recorrer a outras aproximações.

O problema causado pela não separação das coordenadas em  $\hat{V}_e$  faz com que a função de onda do sistema seja um problema em  $3N$  variáveis, na qual  $N$  é o número de elétrons do sistema. Em 1928, Hartree propôs escrever a função de onda polieletrônica como um produto de  $N$  funções de um elétron:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (3)$$

e tratar as repulsões entre os elétrons como um campo médio, ou seja, o potencial efetivo agindo em um elétron qualquer é produzido pelo campo médio gerados pelos outros  $(N-1)$  elétrons.

Assim, escrever a função de onda como proposto por Hartree (equação (3)) e encontrar as diversas funções de um elétron que a compõe implica em resolver  $N$  equações de um elétron. Em outras palavras, o método troca um problema em  $3N$  variáveis por  $N$

problemas de três variáveis. Para resolvê-lo, deve-se recorrer a um método de cálculo conhecido como “campo auto-consistente” (do inglês, *self-consistent field*, SCF), que permite determinar a melhor função  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  que minimize a energia total do sistema (Jones, 1989).

Há, no entanto, um problema com a função de onda proposta por Hartree: embora seja um produto de funções orbitais, ela não contempla o fato de que os elétrons são férmions. A função de onda de um sistema de férmions deve ser anti-simétrica com relação a troca de elétrons entre orbitais. Isso tem duas conseqüências. A primeira é que não é suficiente utilizar funções orbitais para construir a função de onda. Deve-se substituí-las por orbitais-spin,  $\psi_i(r_i) = \phi_i \sigma$ , na qual  $\phi_i$  é uma função orbital e  $\sigma$  é uma função de spin. Além disso, a função de onda não pode mais ser escrita como um produto simples, mas deve sê-la como um produto anti-simetrizado. Estas observações foram feitas em 1930, de forma independente, por Fock e Slater. Assim, o *método de Hartree-Fock* (HF) é aquele que faz cálculos de campo auto-consistente utilizando spin-orbitais em uma função de onda anti-simetrizada (Sahni, 1997).

A função de onda do método de Hartree-Fock é escrita como um determinante cujos elementos são spin-orbitais. Tal determinante é conhecido como *determinante de Slater*.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

em que  $1/\sqrt{N!}$  é uma constante de normalização.

A energia para a função de onda descrita em (4) será:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N J_{ij} - K_{ij} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \quad (5)$$

em que  $h_i = \langle \psi_i(\vec{r}_i) | \hat{h}_i | \psi_i(\vec{r}_i) \rangle$  e se refere a energia de um átomo hidrogenóide;

$$J_{ij} = \left\langle \psi_i(\vec{r}_i) \left| \left\langle \psi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_i(\vec{r}_i) \right\rangle \right| \psi_j(\vec{r}_j) \right\rangle$$

fornece a energia de repulsão colombiana entre

os pares de elétrons;  $K_{ij} = \left\langle \psi_i(\vec{r}_i) \left| \left\langle \psi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_j(\vec{r}_j) \right\rangle \right| \psi_i(\vec{r}_i) \right\rangle$  é chamada de integral de

troca, que não possui análogo clássico, aparece como consequência da antissimetização da função de onda e contribui para a diminuição da energia do sistema; e  $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$  é a função delta de Kronecker, que compara os valores dos números quânticos  $m_s$  dos elétrons  $i$  e  $j$ , assumindo valor 0, caso  $m_{s_i} \neq m_{s_j}$ , ou 1, caso  $m_{s_i} = m_{s_j}$ .

É importante ressaltar que as integrais de troca só não são nulas entre elétrons de mesmo spin. As integrais de Coulomb,  $J_{ij}$ , mostram que é energeticamente desfavorável um elétron ficar próximo ao outro. Já as integrais de troca vão além: é energeticamente desfavorável elétrons de mesmo spin ficarem próximos.

Porém, trocar os orbitais por spin-orbitais e escrever a função de onda como um produto anti-simetrizado não elimina a aproximação do campo-médio. E a principal consequência disso é que não se evidencia o movimento correlacionado dos elétrons. A diferença entre a energia eletrônica exata de um sistema de muitos corpos e a obtida pelo método de Hartree-Fock é chamada de energia de correlação (Vianna, 2004).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (6)$$

Para calcular a energia de correlação deve-se recorrer a outros métodos: os chamados *pós Hartree-Fock*.

## 2.2 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Uma outra abordagem possível para a resolução do problema eletrônico é escrever as componentes da equação (1) em termos da densidade de partículas,  $n(\vec{r})$ , ou seja (Jones, 1989):

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + \int d^3r n(\vec{r}) v(\vec{r}) = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (7)$$

em que  $T[n(\vec{r})]$  é o funcional da energia cinética,  $U[n(\vec{r})]$  é o funcional da energia de interação coulombiana,  $V[n(\vec{r})]$  é o funcional da energia potencial devida ao potencial externo,  $v(\vec{r})$ .

Embora a proposta de escrever a energia em termos da densidade de partículas seja conhecida desde os trabalhos de Thomas (Thomas, 1927) e Fermi (Fermi, 1928), foi somente em 1964 que veio a demonstração de que as propriedades do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes são funcionais de  $n(\vec{r})$ . Isso foi feito por Hohenberg e Kohn (Hohenberg, 1964), que propuseram os dois teoremas básicos da Teoria do Funcional da Densidade:

Teorema 1: o potencial externo sentido pelos elétrons ( $v(\vec{r})$  na equação (7)) é funcional unívoco da densidade de partículas  $n(\vec{r})$ ;

Teorema 2: a função de onda do estado fundamental é funcional da densidade de partículas. E assim, todas as propriedades deste estado também o são.

Dessa maneira, escrevendo a energia total como um funcional de  $n(\vec{r})$  e minimizando variacionalmente este funcional, obter-se-á a densidade de partículas do estado fundamental do sistema. Feito isto, pode-se calcular qualquer outra propriedade do sistema a partir desta densidade.



### 2.3 – Equação de Kohn-Sham

A minimização explícita do funcional da energia, na prática, não é trivial. O termo  $T[n(\vec{r})]$  pode ser escrito como (Kohn, 1999):

$$T[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + T_c[n(\vec{r})] \quad (8)$$

na qual  $T_s[n(\vec{r})]$  representa a energia cinética de partículas não-interagentes e  $T_c[n(\vec{r})]$  descreve o efeito da correlação eletrônica, não incluído em  $T_s[n(\vec{r})]$ .

Embora não se conheça a forma explícita de  $T_s[n(\vec{r})]$  como um funcional de  $n(\vec{r})$ , essa grandeza pode ser facilmente expressa em termos de orbitais  $\phi_i(\vec{r}_i)$  de um sistema não-interagente com densidade  $n(\vec{r})$ . Como todos os  $\phi_i(\vec{r}_i)$  são funcionais de  $n(\vec{r})$ , podemos então reescrever a equação (3) como (Capelle, 2006):

$$E[n(\vec{r})] = T_s[\{\phi_i[n(\vec{r})]\}] + U_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (9)$$

na qual  $U_H$  é a energia de Hartree, e o termo  $E_{xc}$  contém  $T_c$  e a diferença  $U - U_H$  – ou seja, tudo que se refere a troca e correlação –, sendo chamado de *energia de troca e correlação*.

A equação (9) é exata em seu formalismo. Sua condição de minimização é:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \\ &= \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (10) \end{aligned}$$

Não se conhece a forma exata de  $E_{xc}$ , mas o teorema de Hohenberg-Kohn garante que é um funcional da densidade. Além disso, com  $T_s$  escrito como funcional dos orbitais  $\phi_i$ ,

não é possível fazer a minimização direta de (9) com relação a  $n$ . Assim, faz-se necessário recorrer a um esquema proposto em 1965, por Kohn e Sham (Kohn, 1965).

Considere um sistema de partículas não-interagentes movendo-se sob um potencial externo  $v_s(\vec{r})$ . Neste caso, a condição de minimização será simplesmente:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta n_s} = \frac{\delta T_s}{\delta n_s} + v_s(\vec{r}) \quad (11)$$

Escolhendo  $v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ , a solução da equação (11) será  $n_s(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$  e esta se torna equivalente à equação (10). Assim, é possível calcular a energia do sistema através de:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (12)$$

que é conhecida como equação de Kohn-Sham.

A exemplo do que acontece no método de Hartree-Fock, a soma dos autovalores da equação de Kohn-Sham não é a energia total do sistema. O significado de tais autovalores ainda é assunto de pesquisa atual, embora se saiba que, para qualquer sistema finito (átomos ou moléculas), o último autovalor ocupado é igual à energia de ionização exata (Almbladh, 1985).

## 2.4 – Potencial de troca e correlação

Como pode ser visto pela equação (11), a solução da equação de Kohn-Sham depende do conhecimento do potencial de troca e correlação,  $v_{xc}(\vec{r})$ . E conforme já discutido, embora o teorema de Hohenberg-Kohn garanta sua existência como um funcional da densidade de partículas, sua forma explícita não é conhecida. Assim, é necessário recorrer a aproximações.

Uma aproximação possível é a chamada LDA (Aproximação de Densidade Local, do inglês *Local Density Approximation*). Nesta, o sistema eletrônico é construído assumindo que a energia de troca e correlação por elétron no ponto  $\vec{r}$  se iguala àquela de um gás de elétrons.  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ , é igual, portanto, à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade (Vianna, 2004).

No entanto, quando a densidade eletrônica é fortemente não-uniforme, a aproximação LDA tende a não ser suficiente para uma boa descrição do sistema. Uma alternativa, então, é expressar  $E_{xc}$  não apenas em função da densidade de partículas, mas também do gradiente desta,  $\nabla n(\vec{r})$ . Tal aproximação é conhecida como GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3 r \quad (13)$$

Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam na escolha da função  $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ . Neste trabalho foi utilizado a aproximação GGA com o funcional de troca e correlação PW91 (do inglês, Perdew Wang 91) (Perdew, 1992).

## 2.5 – Teorema de Bloch, amostragem de pontos $k$ e energia de corte

Um sistema de infinitos pontos e com um arranjo regular em todo o espaço é chamada *rede de Bravais*. Nesses pontos, é possível separar um conjunto mínimo de átomos, uma *célula unitária*, cuja repetição periódica gera todo o sólido. Uma consequência disso é que a energia potencial de um sistema assim tem a propriedade de ser periódica com a periodicidade da rede em questão.

O teorema de Bloch afirma que, para um sólido periódico, cada função de onda pode ser escrita como o produto de duas funções, uma com a forma de uma onda plana e outra com a mesma periodicidade da rede, ou seja (Payne, 1992):

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (14)$$

A função com a mesma periodicidade da rede pode ser expandida usando um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal. Dessa maneira, é possível escrever as funções de onda eletrônicas do cristal como uma soma de ondas planas:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i, k+G} e^{[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]} \quad (15)$$

No entanto, a cada estado eletrônico só é permitido conjuntos de pontos  $\vec{k}$  determinados pela condição de contorno aplicada para o interior do sólido. Em outras palavras, um número infinito de elétrons em um sólido conta com um número infinito de pontos  $\vec{k}$ , mas apenas um número finito de estados eletrônicos são ocupados para cada ponto  $\vec{k}$ . Assim, o teorema de Bloch troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos  $\vec{k}$ . Mas as funções de onda para pontos  $\vec{k}$  muito próximos são quase idênticas. Isso permite uma representação com

número finito de pontos  $\vec{k}$ , ou seja, uma *amostragem*, para calcular o potencial eletrônico e, conseqüentemente, a energia do sólido. Neste trabalho foi utilizado uma amostragem de um ponto  $\vec{k}$  (ponto gama) no espaço recíproco, que foi feita de acordo com o método de Monkhorst-Pack. Este divide a Zona de Brillouin em volumes iguais e coloca cada “ponto especial” no centro de cada volume. Pelo uso de simetrias da rede de Bravais e pontuais se consegue diminuir o sistema a uma parte irreduzível, e os “pontos especiais” que ali se encontram descrevem satisfatoriamente o sistema, diminuindo enormemente o número de pontos  $\vec{k}$  necessários (Monkhorst, 1976).

Além disso, em princípio seria necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica. No entanto, os coeficientes  $c_{i, k+G}$  para as ondas planas com energia cinética menor que  $(\hbar^2/2m)|\vec{k}+\vec{G}|^2$  são, tipicamente, mais importantes que aqueles relacionados com energias cinéticas mais elevadas. Então, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que alguma energia particular, conhecida como *energia de corte*. Neste trabalho foi utilizada uma energia de corte de 30 Ry.

A expansão da função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas apresenta vantagens como: (i) fácil passagem do espaço real para o espaço recíproco e vice-versa, (ii) eficiência computacional devido a sua simplicidade, (iii) é completa no limite  $E_{\text{cut}} \rightarrow \infty$ , podendo ser sistematicamente melhorada e (iv) ausência de “Forças de Pulay”, que é a contribuição para a força do íon, representada pela derivada do conjunto de base com respeito à posição do íon. Para um conjunto de base de ondas planas, as derivadas de cada estado de base, com respeito para a posição de um íon, é zero, e a “Força de Pulay”, conseqüentemente também é zero (Payne, 1992). No entanto, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, elas podem ser desvantajosas na descrição de estados muito localizados.

## 2.6 – Minimização direta do funcional de energia de Kohn-Sham

A solução da equação de Kohn-Sham passa pela diagonalização da matriz hamiltoniana. O tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte, podendo ser intratavelmente grande para sistemas que contam tanto com elétrons de caroço quanto elétrons de valência. Assim, o procedimento de diagonalização convencional apresenta deficiências como tempo computacional e a necessidade de calcular todos os auto-estados, apesar da densidade eletrônica ser construída apenas pelas funções de onda dos estados ocupados.

Um método alternativo para resolver o problema de auto-valores é a “Minimização por Gradientes Conjugados”. Este é um procedimento iterativo baseado no princípio variacional e realiza a minimização direta de  $\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle$  no espaço de muitas variáveis definido pelos coeficientes  $\{c_i\}$  da expansão de  $\psi(\vec{r})$  em ondas planas (Payne, 1992). A minimização por gradientes conjugados foi utilizada neste trabalho.

## 2.7 – Aproximação do Pseudopotencial

Um grande número de funções tipo onda plana são necessárias para expandir os orbitais de caroço, por conta destes serem muito localizados. Além disso, as funções de ondas dos elétrons de valência devem oscilar rapidamente na região do caroço. Entretanto, como as propriedades dos sólidos dependem principalmente dos elétrons de valência, é aceitável substituir os elétrons de caroço por um pseudopotencial e utilizar as ondas planas apenas na descrição da camada mais externa (Payne, 1992).

Existem diversas maneiras de se construir um pseudopotencial, mas alguns aspectos básicos devem ser observados: a natureza do átomo em questão, o potencial de troca e correlação a ser empregado, a carga do sistema – a chamada “pseudocarga” pode ou não ser

igual a carga real do sistema, sendo essa condição conhecida como *conservação da norma* – e a transferabilidade do pseudopotencial.

Para ilustrar o formalismo dos pseudopotenciais, será utilizada a construção de Philips-Kleinman (Philips, 1959). O método utiliza ondas planas ortogonalizadas (OPW, do inglês, *Orthogonalized Plane Waves*) na expansão das funções de valência, que pode ser representada por:

$$|\psi_k^v\rangle = |\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle \quad (16)$$

em que  $|\phi_k^v\rangle$  é a parte suave de  $|\psi_k^v\rangle$  e pode ser bem descrita por uma expansão de poucas ondas planas, e o segundo termo da equação (16) é a parte “de caroço” de  $|\psi_k^v\rangle$ , sendo escrita como uma combinação de estados de caroço  $|\psi_k^c\rangle$ .

Definido  $|\psi_k^v\rangle$ , o problema é encontrar a equação da onda satisfeita por  $|\phi_k^v\rangle$ .

Para isso, supõem-se que  $|\psi_k^v\rangle$  e  $|\psi_k^c\rangle$  são auto-funções do hamiltoniano a ser estudado, obedecendo à equação de Schrödinger de uma partícula:

$$H|\psi_k^v\rangle = E_k^v |\psi_k^v\rangle \quad (17),$$

$$H|\psi_k^c\rangle = E_k^c |\psi_k^c\rangle \quad (18).$$

Substituindo-se (16) em (17), obtém-se:

$$H\left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle\right) = E_k^v \left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle\right) \quad (19)$$

e utilizando a equação (18),

$$\left( H + \sum_c (E_k^v - E_k^c) \left| \psi_k^c \right\rangle \left\langle \psi_k^c \right| \right) \left| \phi_k^v \right\rangle = H' \left| \phi_k^v \right\rangle = E_k^v \left| \phi_k^v \right\rangle \quad (20).$$

Escrevendo

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (21)$$

obtém-se,

$$H' = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left( U(\vec{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c) \left| \psi_k^c \right\rangle \left\langle \psi_k^c \right| \right) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{PS} \quad , \quad (22)$$

em que  $U(\vec{r})$  é o potencial original,  $V^{PS}$  é o pseudopotencial e  $\left| \phi_k^v \right\rangle$  é a pseudofunção da onda de valência.

Pode-se notar que:

$$\left\langle \phi_k^v \right| U(\vec{r}) \left| \phi_k^v \right\rangle < 0 \quad \text{e} \quad \left\langle \phi_k^v \right| \sum_c (E_k^v - E_k^c) \left| \psi_k^c \right\rangle \left\langle \psi_k^c \right| \left| \phi_k^v \right\rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) \left| \left\langle \phi_k^v \right| \psi_k^c \right\rangle \right|^2 > 0 \quad , \quad (23)$$

pois  $U(\vec{r})$  tem caráter atrativo e os auto-valores de energia dos elétrons de valência são maiores que os do caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo e na maioria dos casos o pseudopotencial deve ser fraco o suficiente para que a pseudofunção seja descrita facilmente por uma base de ondas planas.

O grande problema na utilização deste método está justamente na construção do pseudopotencial. Pode-se dizer até que a maior complexidade de se resolver o problema de muitos corpos é transferida do cálculo em si para a geração do pseudopotencial. Outro problema é que alguns elementos têm estados de caroço bastante estendidos, o que dificulta bastante a aplicação do método.



No uso da abordagem dos pseudopotenciais, a imposição da conservação da norma representou um grande avanço no sentido de superar as dificuldades iniciais na utilização deste método. Esta condição estabelece que, a densidade de carga da pseudofunção e a densidade da função de onda real sejam idênticas, dentro de uma esfera centrada no átomo, definida por um raio de corte  $r_c$ , a qual é dada por (Chen, 1993):

$$4\pi \int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad , \quad (24)$$

sendo  $R_l^{PS}(r)$  a parte radial da pseudofunção e  $R_l^{AE}(r)$  a parte radial da função de onda real. Além disso, o pseudopotencial é construído de modo que  $R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r)$  para  $r \geq r_c$ . A primeira boa implicação desta condição de normalização é que, de acordo com o Teorema de Gauss, o potencial eletrostático sentido por uma carga elétrica para  $r \geq r_c$ , é o potencial correto se um pseudopotencial que conserve a norma for utilizado. Um outro aspecto importante, para testar a qualidade da aproximação de pseudopotencial, está relacionado com a sua transferabilidade, isto é, se ele consegue descrever corretamente as interações entre os íons e elétrons de valência em outros ambientes químicos. Isto pode ser testado a partir da seguinte relação:

$$2\pi \left[ (r\varphi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |\varphi|^2 r^2 dr \quad , \quad (25)$$

onde  $\varphi$  é a solução radial da equação de Schrödinger para a energia  $\varepsilon$  e potencial  $V(\vec{r})$ . A derivada do logaritmo de  $\varphi$  é simplesmente relacionada com a mudança de fase  $\delta$  provocada pelo espalhamento de um potencial  $V(\vec{r})$ . Logo, se a pseudofunção de onda conserva a norma, a mudança de fase  $\delta$  provocada pelo espalhamento devido ao pseudopotencial será idêntica a do espalhamento do potencial real até primeira ordem em energia. Esta condição assegura que os pseudopotenciais tenham uma excelente transferabilidade.

No entanto, o método dos pseudopotenciais de norma conservada enfrenta alguns problemas para materiais que envolvem, por exemplo, os átomos da primeira linha da tabela periódica (B, C, N, O, ...) e metais de transição. Isto acontece porque um grande número de

ondas planas é necessário para descrever os orbitais localizados 2p e 3d que ficam na valência destes materiais. O problema é que, pela condição da conservação da norma (que impõe que a “pseudocarga” seja idêntica à carga real do sistema), foi provado que não é possível obter uma pseudofunção de onda mais suave do que a função de onda real. Troullier e Martins (Troullier, 1991) propuseram a construção da pseudofunção de onda  $R_l^{PS}(r)$ , tal que,

$$\begin{aligned} R_l^{PS}(r) &= R_l^{AE}(r) \quad \text{se } r \geq r_c \\ R_l^{PS}(r) &= r^l e^{[p(r)]} \quad \text{se } r \leq r_c \end{aligned} \quad (26)$$

em que  $p(r)$  é uma equação polinomial de grau 12:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (27)$$

Tal forma resulta em pseudopotenciais suaves, que permitem uma rápida convergência em cálculos de energia total.

As condições de conservação da norma, continuidade da pseudofunção de onda e de suas quatro primeiras derivadas em  $r_c$  são utilizadas para a determinação dos coeficientes ( $c_0$ ,  $c_2$ ,  $c_4$ ,  $c_6$ ,  $c_8$ ,  $c_{10}$  e  $c_{12}$ ). A última condição é proveniente do critério para a suavidade dos pseudopotenciais e, segundo Troullier-Martins, a derivada segunda de  $V^{PS}$  no ponto  $r = 0$  deve ser nula. Portanto, obtém-se o pseudopotencial atômico suave, de norma conservada para cada  $l$ , que está blindado pelos elétrons de valência.

O pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, e por isso deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudopotencial está. O pseudopotencial resultante é o pseudopotencial iônico, obtido pela subtração dos potenciais de Hartree ( $V_H$ ) e de troca e correlação ( $V_{xc}$ ) calculados a partir das pseudofunções de onda de valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V^{PS}(\vec{r}) - V_H^{PS} - V_{xc}^{PS} \quad (28)$$

No entanto, se a aproximação de pseudopotenciais é usada juntamente com a DFT esse procedimento tem suas limitações. No formalismo da DFT, a energia eletrônica total é obtida pela solução da equação de Kohn-Sham (12). Dentro da aproximação de pseudopotenciais, a energia total é obtida substituindo-se em (12) a densidade de carga total  $n(\vec{r})$  por uma (pseudo) densidade de carga de valência  $n^v(\vec{r})$  e  $U(\vec{r})$  pelo pseudopotencial. Assim, as interações entre as densidades dos elétrons de caroço  $n^c(\vec{r})$  e os de valências são transferidas para o pseudopotencial e a energia devida somente à densidade de carga do caroço  $n^c(\vec{r})$  é subtraída da energia total, uma vez que essa é constante (aproximação do caroço rígido). Essa aproximação não levará a erros significativos se as cargas de valência e de caroço estiverem bem separadas, uma vez  $E_{xc}$  pode ser separado em  $E_{xc}[n^c(\vec{r})] + E_{xc}[n^v(\vec{r})]$ , ou seja, em termos de caroço e valência. No entanto, se houver sobreposição das cargas de valência e de caroço, não se poderá separar  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  e, conseqüentemente, subtrair  $E_{xc}[n^c(\vec{r})]$  da energia total. Nesse caso deve-se fazer uma correção de caroço. Uma vez feita, obtém-se o seguinte pseudopotencial iônico:

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V^{PS}(\vec{r}) - V_H[n^v(\vec{r})] - V_{xc}[n^c(\vec{r})] + n^v(\vec{r}) \quad (29)$$

Assim, quando este pseudopotencial for utilizado em outro ambiente químico, deve-se somar a carga do caroço, que na aproximação do caroço rígido é a mesma para qualquer nova correção total de caroço.

Para a utilização de pseudopotenciais em cálculos auto-consistentes, deve-se usar o pseudopotencial iônico total. Sabe-se que os pseudopotenciais devem reproduzir o potencial iônico (independente de  $l$ ) para  $r > r_c$ , e dependem de  $l$  na região do caroço. Dessa forma, pode-se escrever a dependência em  $l$ , ou seja, em forma de operador tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l \hat{V}_{semi}^l(\vec{r}) |l\rangle\langle l| \quad , \quad (30)$$

em que  $\hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$  é a parte local (independe de  $l$ ) e de longo alcance do potencial total.

Para raios grandes essa parte do potencial total comporta-se como  $-Z_{valência}/r$  e

$\hat{V}_{semi}^l(\vec{r})|l\rangle\langle l| = \hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) - \hat{V}_{ion,local} = \hat{V}_{SL}(\vec{r})$  é a parte semi-local (radialmente local e dependente de  $l$ ) do potencial total e de curto alcance.

A parte semi-local do potencial pode ser escrita em uma forma não-local e totalmente separável através do seguinte procedimento:

$$V_l^{KB} = \frac{|V_{SL}(\vec{r})\phi_{l,m}^{PS}\rangle\langle\phi_{l,m}^{PS}V_{SL}(\vec{r})|}{\langle\phi_{l,m}^{PS}|V_{SL}(\vec{r})|\phi_{l,m}^{PS}\rangle} \quad (31)$$

em que  $V_L^{KB}$  é conhecido como potencial de Kleinman-Bylander,  $\phi_{l,m}^{PS}$  é a pseudofunção de onda atômica de momento angular  $l$  na configuração atômica de referência

$(\phi_l, m^{PS} = R_l^{PS} Y_{l,m}(\theta, \phi))$  e  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos. Nota-se que

$V_L^{KB}(\vec{r})|\phi_{l,m}^{PS}\rangle = |V_{SL}(\vec{r})\phi_{l,m}^{PS}\rangle$  e o termo semi-local escrito nessa forma permite uma

economia de tempo computacional.

Finalmente, escrevendo,  $\hat{V}_{NL}^{KB} = \sum_l \hat{V}_l^{KB}$  tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \hat{V}_{NL}^{KB} \quad (32)$$

Neste trabalho foi utilizado o esquema proposto por Vanderbilt. Vanderbilt (1990) sugeriu uma aproximação para modificar os pseudopotenciais a serem usados em cálculos com ondas planas. O objetivo básico do uso destes potenciais, em comum com outros esquemas, como o descrito anteriormente, é permitir a performance dos cálculos com um menor conjunto de base de ondas planas na região de caroço. Em muitos casos, uma alta energia de corte é requerida para um conjunto de base de ondas planas, então, o

pseudopotencial proposto por Vanderbilt se baseia na relaxação da condição da conservação da norma, o que resulta em um menor conjunto de base de ondas planas pela diminuição da energia de corte. Detalhes da implementação dos potenciais de vanderbilt podem ser encontrados em Vanderbilt (1990).

## **2.8 – Obtenção do estado de transição**

O conhecimento do estado de transição (ET), ao longo de uma coordenada normal, permite obter o ponto de máxima energia livre reacional, sendo que a energia necessária para alcançar tal estado é igual à energia de ativação para a formação do produto.

O estado de transição é obtido pelo cálculo NEB (do inglês, nudged elastic band). Um importante problema em química teórica e física da matéria condensada é o cálculo do estado de transição. O NEB consegue descrever satisfatoriamente processos para adsorção dissociativa com o cálculo de DFT (Henkelman, 2000).

O caminho de reação é descrito utilizando-se dinâmica molecular, com a aproximação estatística da teoria do estado de transição, TST (do inglês, transition state theory), obtendo exatas estimativas do estado de transição. Em reações que ocorrem nos cristais ou superfícies cristalinas utiliza-se a aproximação harmônica do estado de transição, hTST (do inglês, harmonic approximation to TST). A procura para o estado de transição então torna-se a busca de pequenos pontos de sela na extremidade da energia potencial, o que corresponde ao estado inicial. A constante de velocidade, para a transição na direção da região ao redor de cada um dos pontos de sela, pode ser obtida pela energia e frequência dos modos nos pontos de sela e no estado inicial (Henkelman, 2000).

A trajetória que conecta o estado inicial e final e que possui uma alta probabilidade de transição é o caminho de mínima energia, MEP (do inglês, minimum energy path). No NEB esta trajetória é descrita por imagens sucessivas conectadas por “molas fictícias”, que proporcionarão o relaxamento da trajetória para o MEP (Figura 12) (Henkelman, 2000).

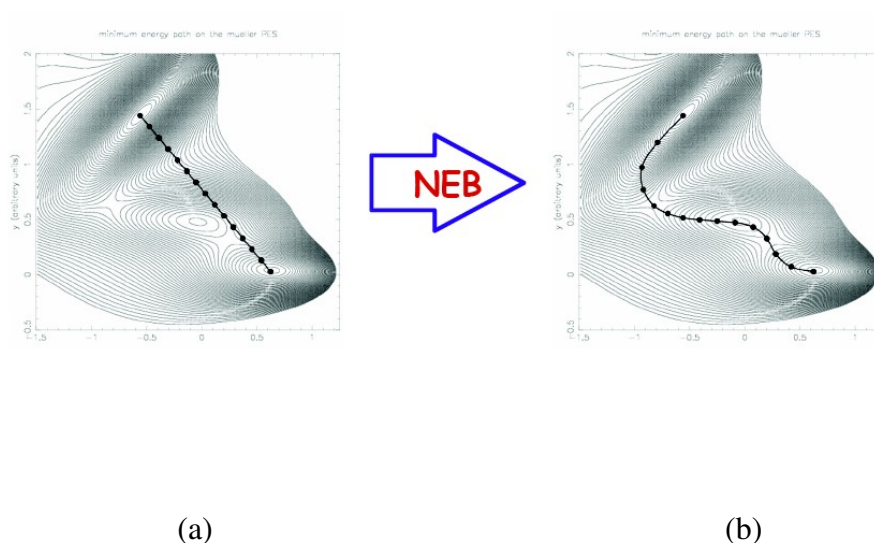


Figura 12 - Ilustração do caminho de reação: a) caminho inicial proposto e b) caminho final relaxado calculado com o NEB.

## 2.9 – Programa utilizado

Neste trabalho é utilizado o programa PWscf (do inglês, Plane-Waves Self Consistent Field). A utilização do Pwscf com a Teoria do Funcional da Densidade é feita a partir de um conjunto de base de autofunções dado por ondas planas e pseudopotenciais. Estes são calculados de acordo com o método de Vanderbilt. Entre outros atributos, este código é capaz de calcular a energia do estado fundamental construído a partir dos orbitais de Kohn-Sham para um elétron, além de forças atômicas em diferentes condições de tensão, otimização estrutural e estado de transição (Lipinski, 2007).

### Capítulo 3 – Abordagem teórica

A molécula de VX (Figura 13a) foi substituída por uma molécula menor, chamada de p-VX (Figura 13b), em que serão substituídos alguns radicais do VX por grupos metila. Isto foi feito para diminuir o tamanho da molécula, que reduzirá o custo computacional mas sem afetar substancialmente a química do problema, o estudo da quebra da ligação P-S. Este procedimento também auxiliará no entendimento não só da hidrólise do VX, mas em termos mais gerais, permitirá investigar o grupo dos agentes-V.

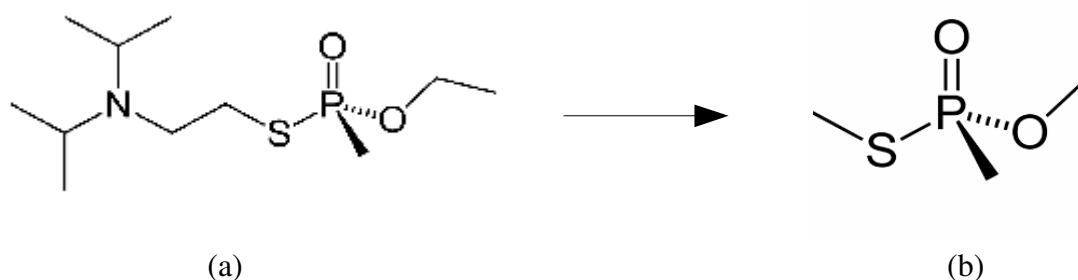


Figura 13 - Processo de modificação da molécula de VX (a), por uma molécula menor (b) com grupos metila (p-VX)

Na busca do modelo mais estável da hidrólise do p-VX possivelmente catalisado pelo MgO(001), foram estudadas as possíveis conformações para os reagentes livres e a construção da superfície catalisadora, e verificaremos os tipos de interações entre o adsorvante e o adsorvato, caracterizados por fisissorção e quimissorção.

Na primeira etapa há um energia associada ao processo de adsorção física, e um mínimo local correspondente à superestrutura molécula-MgO(001). Em uma segunda etapa, o p-VX e a molécula de água se dissociariam sobre a superfície de MgO(001), para haver quebra da ligação P-S e formação de um próton e uma hidroxila, respectivamente.

Os produtos de quimissorção formados, bem como a energia de dissociação associada, podem ser calculados através das energias totais dos intermediários formados, nos quais os mesmos podem estar quimicamente ligados à superfície ou estabilizados eletrostaticamente. Com isso, pode ser realizada a degradação do p-VX, decorrente da sua decomposição química, e formação, em uma última etapa, dos produtos desejados. A reação global (Figura 14a) e a proposta de mecanismo (Figuras 14b, 14c e 14d) são apresentadas a seguir.

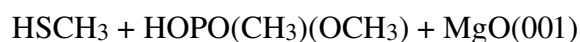
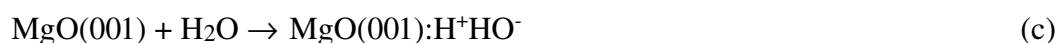
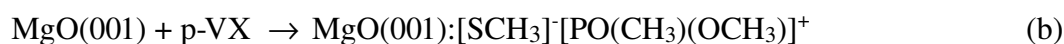


Figura 14 – Reação global e proposta de mecanismo de reação para hidrólise do p-VX catalisado pelo MgO(001).

Estas reações correspondem a hidrólise da ligação P-S. As reações 14b e 14c se referem ao processo de quimissorção dissociativa das moléculas de p-VX e água, respectivamente, previamente adsorvidas na superfície de MgO(001), processo este que ocorre simultaneamente; e a reação 14d é mostrado o processo de recombinação iônica na superfície do catalisador, levando à formação dos produtos HSCH<sub>3</sub> e OPCH<sub>3</sub>(OH)(OCH<sub>3</sub>), possivelmente degradados.

Nesta dissertação o principal objetivo é calcular as energias totais e as geometrias de equilíbrio dos possíveis reagentes, intermediários e produtos: MgO(001), p-VX e H<sub>2</sub>O; MgO(001):[SCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[PO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> e MgO(001):H<sup>+</sup>HO<sup>-</sup>; e HSCH<sub>3</sub> + HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>),



respectivamente. De posse desses resultados poderemos determinar as energias de adsorção, dissociação e dessorção pelas equações 33, 34 e 35, respectivamente, em que temos as energias de fisissorção ( $\Delta E_{\text{fis}}$ ) e quimissorção dissociativa ( $\Delta E_{\text{dis}}$ ) do reagente, e a energia de dessorção dos produtos ( $\Delta E_{\text{des}}$ ), nas quais utilizamos as energias do reagente ( $E_r$ ) e produtos ( $E_p$ ) livres, do MgO puro ( $E_{\text{mgO}}$ ), e as energias dos produtos de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) e de dissociação ( $E_{\text{dis}}$ ); também iremos calcular os principais parâmetros geométricos envolvidos. Estes resultados serão de grande importância para o entendimento da capacidade da superfície de MgO(001) participar como catalisar ou acumular, sendo comparadas as estabilidades das quimissorções envolvidas.

$$\Delta E_{\text{fis}} = E_{\text{ads}} - E_r - E_{\text{MgO}} \quad (33)$$

$$\Delta E_{\text{dis}} = E_{\text{dis}} - E_{\text{ads}} \quad (34)$$

$$\Delta E_{\text{des}} = E_p - E_{\text{ads}} \quad (35)$$

## Capítulo 4 – Resultados e discussões

### 4.1 – A superfície de MgO(001) pura, e as moléculas de p-VX, VX e água livres

Na construção da superfície catalisadora (001) do MgO, cujo parâmetro de rede teórico de  $4,23\text{\AA}$ , foi utilizada uma camada de vácuo mínima de  $15\text{\AA}$  (Figura 15a) e, também, uma supercélula de dimensões  $3\times 3$  (Figura 15b). A camada de vácuo é grande o suficiente para que não haja interações entre as camadas atômicas, separadas ao longo do eixo  $c$  ( $z$ ). Uma supercélula  $3\times 3$  mantém as moléculas, calculadas sobre a superfície, afastadas o suficiente para que as energias de interações dipolares e de dipolo induzido sejam muito pequenas, e possam ser desconsideradas.

Das três camadas de MgO utilizadas, somente uma sofreu otimização de geometria, a que se encontra superficialmente, isto é, a primeira camada do cristal. A justificativa para esta abordagem, além da sensível diminuição da demanda computacional, é o fato de ser esta camada a que sofrerá diretamente as mudanças estruturais devido ao processo de adsorção, seja ele físico ou químico (Henrich, 1994).

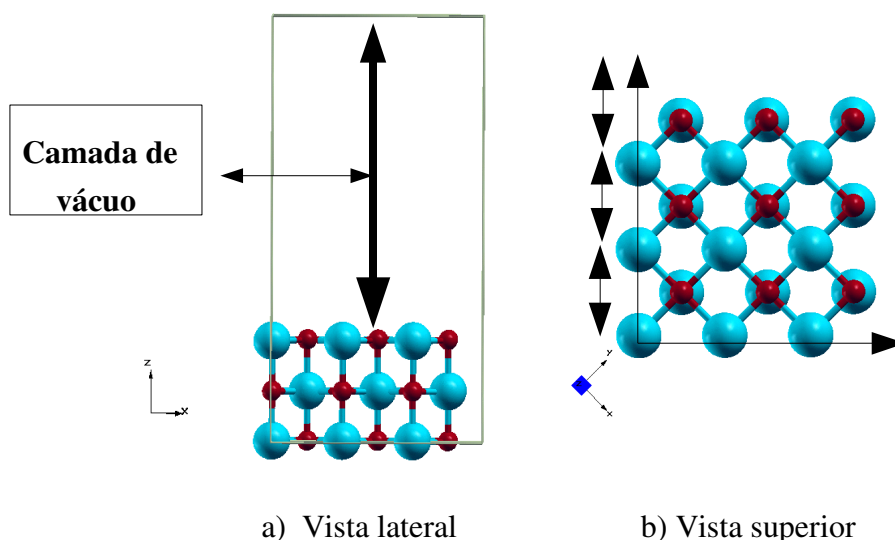


Figura 15 - Superfície de MgO(001) gerada com: a) camada de vácuo de  $15\text{\AA}$  e b) supercélula de dimensões  $3\times 3$ .

As estruturas das moléculas de p-VX e VX isoladas foram otimizadas e, conseqüentemente, obtidas suas energias totais. Para os dois casos estabelecemos as mesmas dimensões da supercélula utilizada na construção da superfície de MgO(001).

A otimização da estrutura do p-VX (Figura 16a) e do VX (Figura 16b) proporcionam a obtenção de parâmetros geométricos de suas estruturas moleculares (Tabelas 2 e 3). No caso do p-VX, há uma maior probabilidade dos radicais metilas tenderem a ficar próximos entre si, o que favorece uma melhor posição para estabelecer sua interação com a superfície do catalisador, compreendida pelos átomos O2, P e S. Da mesma forma, em comparação com os principais parâmetros geométricos obtidos para o VX, observamos que não há grandes modificações nas principais ligações e ângulos envolvidos. Por conseguinte, o modelo de modificação da molécula de VX pela de p-VX (Figura 13), ao não influenciar os parâmetros da ligação P-S, foco desse estudo, se mostra adequado para a investigação da adsorção dissociativa pela superfície de MgO(001).

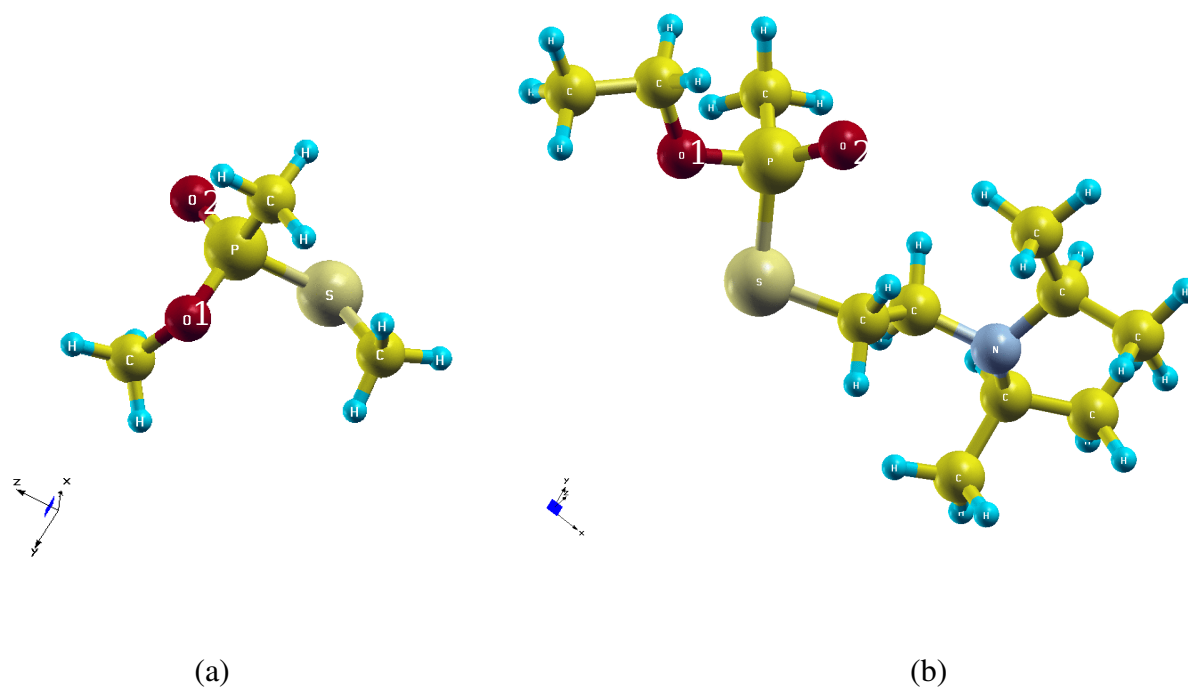


Figura 16 – Moléculas de (a) p-VX e (b) VX livres.

Tabela 2 – Principais parâmetros geométricos de ligação das moléculas de p-VX e VX.

Tipo de Ligação	Distância de ligação /Å	
	p-VX	VX
Todas C - H	1,10	1,10
C - P	1,81	1,82
P - S	2,11	2,11
P - O2	1,49	1,49
P - O1	1,62	1,62
O - C	1,46	1,46
S - C	1,83	1,83

Tabela 3: Principais parâmetros geométricos de ângulo das moléculas de p-VX e VX.

Ligação	Ângulo de ligação /°	
	p-VX	VX
C-P-S	108,70	107,10
O1-P-O2	117,16	117,47
P-S-C	103,04	100,51
P-O1-C	119,91	120,77

Foi obtida a estrutura da molécula de água isolada (Figura 17), otimizada com as mesmas dimensões da supercélula utilizada na construção da superfície de MgO(001). Conseqüentemente, foi obtida a sua energia total e a seus parâmetros geométricos (Tabela 4), para a análise da reação global de hidrólise da molécula de p-VX e para o estudo da quimissorção dissociativa de moléculas de água na superfície de MgO(001), que serão apresentados mais adiante.

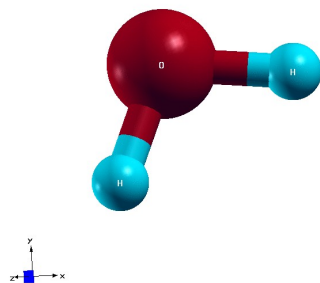


Figura 17 – Molécula de água livre

Tabela 4 - Parâmetros geométricos de distância e de ângulo para a molécula de água.

Ligação	Distância de ligação /Å	Ângulo de ligação /°
O - H	0,97	-
H-O-H	-	104,53

## 4.2 – As moléculas HSCH<sub>3</sub> e HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) livres e reação global de hidrólise do p-VX

Da mesma forma que o p-VX e VX livres, foram feitos cálculos para as moléculas neurotxicamente inativas na forma livre: HSCH<sub>3</sub> e HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>). Pode-se verificar que a quebra heterolítica da ligação P-S e a incorporação dos íons H<sup>+</sup> e HO<sup>-</sup>, levam a formação de tais produtos com estruturas estáveis.

Os cálculos das moléculas HSCH<sub>3</sub> (Figura 18) e HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) (Figura 19), proporcionaram a obtenção de parâmetros geométricos de suas estruturas moleculares (Tabelas 5 e 6). Esses resultados levaram à formulação do processo de adsorção dos mesmos, etapa, esta, posterior a recombinação dos íons H<sup>+</sup>, HO<sup>-</sup>, <sup>+</sup>PO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) e <sup>-</sup>SCH<sub>3</sub> na superfície de MgO(001).

Na reação global, com a hidrólise da molécula de p-VX (Figura 14a), utilizamos as energias das conformações estabilizadas para as moléculas livres dos reagentes p-VX e água (Seção 4.1), e dos produtos HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) e HSCH<sub>3</sub> dessa reação (Seção 4.2) para o cálculo da variação da energia interna do sistema. Assim, com a variação da energia interna calculada em -5,66kcal/mol, a ligação P-S pode ser quebrada pela hidrólise da molécula de p-VX.

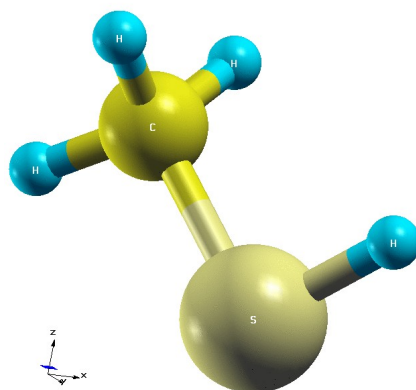


Figura 18 – Molécula HSCH<sub>3</sub> livre

Tabela 5 - Parâmetros geométricos de ligação para a molécula HSCH<sub>3</sub>

Ligação	Distância de ligação /Å	Ângulo de ligação /°
Todas C - H	1,10	-
C - S	1,82	-
S - H	1,35	-
C-S-H	-	97,10

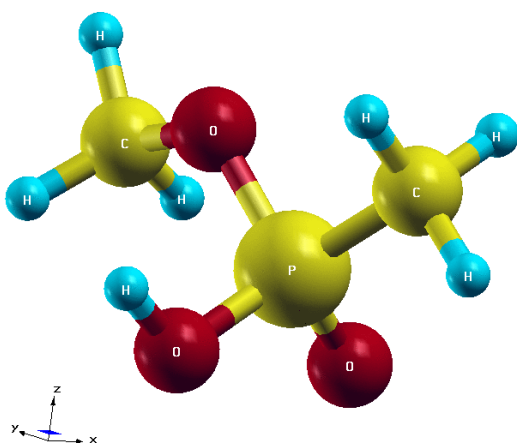


Figura 19 – Molécula HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) livre

Tabela 6 – Distâncias e ângulos calculados para a molécula HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)

Ligação	Distância de ligação /Å	Ângulo de ligação /°
Todas C - H	1,10	-
C - O1	1,45	-
O1 - P	1,62	-
P - O2	1,48	-
P - O3	1,62	-
O3 - H	0,98	-
P - C	1,80	-
O1-P-O2	-	116,25
O2-P-O3	-	110,31
O1-P-O3	-	105,50
O1-P-C	-	100,35
O2-P-C	-	116,58
O3-P-C	-	106,73



### 4.3 – Processo de fisissorção da molécula de p-VX na superfície de MgO(001)

Com a obtenção da conformação do p-VX livre, passamos a analisar o seu processo de adsorção em MgO(001), tendo em conta que a primeira etapa, de um possível processo de hidrólise catalisado, se deve à fisissorção da molécula na superfície.

Nossos cálculos mostram a possibilidade de interação física entre os átomos de S, P e O1 do p-VX com os átomos de Mg, O e Mg da superfície de MgO(001), segundo uma adsorção física com distâncias de 3,00; 4,13 e 3,30 Å, para (1) S-Mg; (2) P-O<sub>s</sub> e (3) O2-Mg, respectivamente (Figura 20), em que o átomo O<sub>s</sub> se refere ao oxigênio da superfície de MgO(001). A ligação P-S, neste caso, que corresponde ao valor de 2,10 Å, diminuiu 0,10 Å, em comparação com a mesma distância para a molécula de p-VX livre (Tabela 2). Este resultado sinaliza, na primeira etapa do mecanismo proposto, a possível ocorrência de fisissorção.

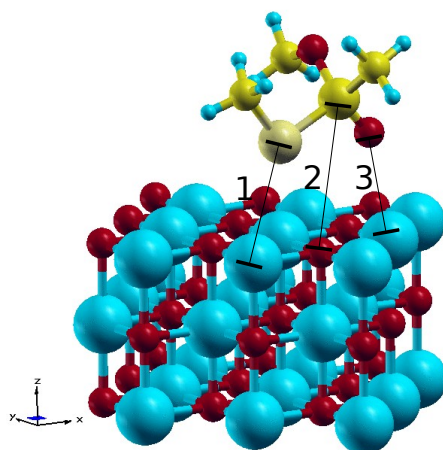


Figura 20 - Processo de fisissorção da molécula de p-VX em MgO(001), com as distâncias de 3,00; 4,13 e 3,30 Å, para (1) S-Mg; (2) P-O<sub>s</sub> e (3) O2-Mg.

A compreensão deste processo é facilitada pela análise da diferença de densidade de carga eletrônica do sistema. Ela é obtida pela diferença entre a densidade total do sistema com moléculas adsorvidas na superfície e as densidades do adsorvente livre e do adsorvato puro, resultando na densidade da interface adsorvato-adsorvente. De acordo com a mesma, é possível averiguar sem ambigüidade o tipo de interação existente entre os átomos em questão. Uma adsorção química será considerada de maneira subjetiva e qualitativa quanto maior for a diferença de densidade, do contrário, quando há uma pequena diferença, corresponderá a uma adsorção física, esta última que é verificada pelo desenho obtido no cálculo.

Na região que compreende a molécula de p-VX e a superfície de MgO(001), ou seja, na interface, é possível observar que não há interação, em razão da baixa diferença de densidade de carga eletrônica (Figura 21). O valor considerado para compor os contornos da densidade na figura é de  $0,003 \text{ eV/\text{Å}^3}$ , o que provavelmente em caso de quimissorção iria fornecer uma alta diferença de densidade de carga eletrônica nessa região. Pode-se concluir, então, que se trata de uma fisissorção, o que esta consistente com o valor da energia de adsorção calculada para este processo, como sendo de  $-0,19 \text{ kcal/mol}$ .

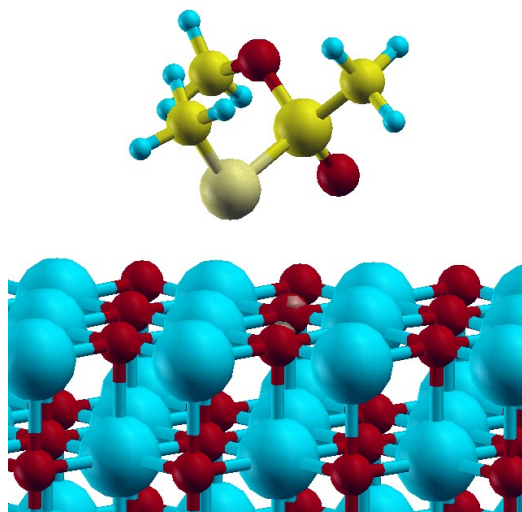


Figura 21 - Figura da densidade de carga eletrônica no processo de fisissorção da molécula de p-VX em MgO(001). Os valores dos contornos da densidade foram de  $0,003 \text{ eV/\text{Å}^3}$ .

#### 4.4 – Processo de quimissorção dissociativa da molécula de p-VX na superfície de MgO(001)

O estudo computacional dos intermediários propostos, devido a dissociação do p-VX possivelmente catalisado pelo óxido de magnésio, foi feito de duas formas. Na primeira, forma foram realizados dois cálculos diferentes, gerando dois intermediários com cargas líquidas positiva e negativa no sistema, ou seja,  $\text{MgO}(001):[\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)]^+$  (Figura 22) e  $\text{MgO}(001):[\text{SCH}_3]^-$ , respectivamente, pelo simples rompimento heterolítico da ligação S-P e a não reconstituição da mesma na superfície de MgO(001). Por produzirem a formação de carga iônica, estes cálculos requereram um maior esforço computacional.

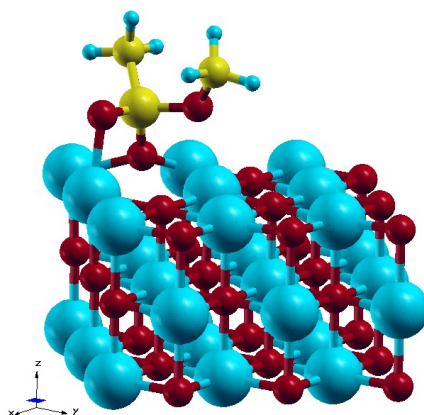


Figura 22 - Possível intermediário gerando uma carga total líquida positiva no sistema,



Apesar de obtermos sucesso no processo com a parte fosforada, o mesmo não foi observado para o outro caso, a parte que contém o átomo de enxofre. O proposto intermediário  $\text{MgO}(001):[\text{SCH}_3]^-$  não convergiu energeticamente a um mínimo local, o que reforça a dificuldade em se trabalhar principalmente com sistemas nos quais se obtém uma carga líquida negativa, como obtido neste trabalho. Este tipo de problema poderia ser resolvido, no entanto, buscando-se um único modelo com os dois íons, em que se teria uma carga total nula. Este modelo corresponde a segunda forma do estudo computacional dos intermediários, que será discutida adiante (Figura 23).

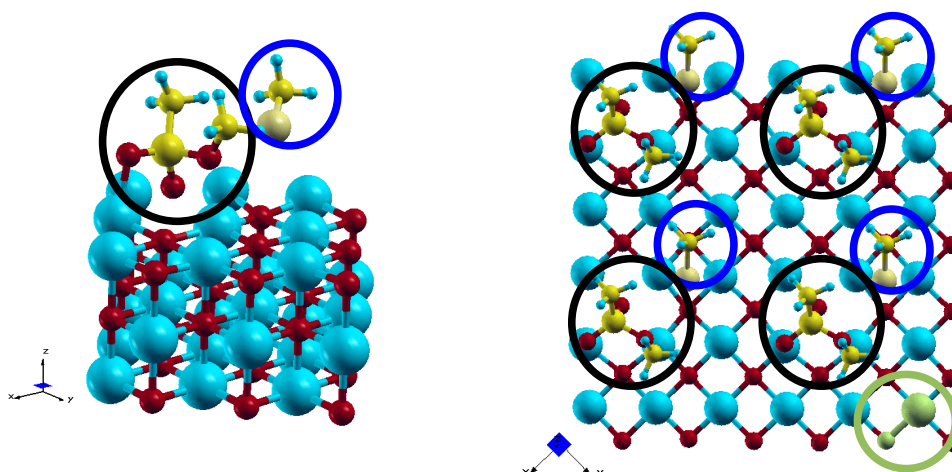


Figura 23 - Duas vistas da superfície de  $\text{MgO}(001)$  com a quimissorção calculada do p-VX na região dos primeiros vizinhos cuja separação é de  $2,10\text{\AA}$ . Os grupos  $^+\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$  e  $^-\text{SCH}_3$  estão circulos em preto e azul, respectivamente, e a referida distância esta destacada e circulado em verde.

Neste modelo, o grupo  ${}^+\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$  interage com a superfície através de duas ligações químicas, de comprimentos referentes a  $\text{Mg-O}_{\text{p-VX}} = 2,10 \text{ \AA}$  e  $\text{O}_{\text{sup}}\text{-P} = 1,60 \text{ \AA}$ , em que  $\text{O}_{\text{sup}}$  e  $\text{O}_{\text{p-VX}}$  correspondem aos átomos de oxigênio da superfície de  $\text{MgO}(001)$  e da molécula de p-VX, respectivamente (Figura 23). Desta forma, podemos evitar outros possíveis posicionamentos do grupo fosforado em  $\text{MgO}(001)$ . O grupo  ${}^-\text{SCH}_3$ , por sua vez, não está tão fortemente ligado, pois o átomo de enxofre se encontra entre dois átomos de magnésio da superfície de  $\text{MgO}(001)$ , com as distâncias S-Mg e P-S iguais à 2,77 e 3,84  $\text{ \AA}$ , respectivamente. Por conseguinte, de acordo com todos os parâmetros geométricos obtidos para a molécula de p-VX livre (Tabela 2), e a distância P-S obtida na quimissorção dissociativa da mesma, que pode ser referida como a ligação mais afetada neste processo, concluímos que há uma fraca interação química entre os grupos  ${}^+\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$  e  ${}^-\text{SCH}_3$ , o que resultou na energia de dissociação calculada de -0,20 kcal/mol.

#### 4.5 – Processo de adsorção de moléculas de água na superfície de MgO(001)

A reação de moléculas de água com superfícies de óxidos metálicos também possui uma importância geológica, por causa do seu papel no processo natural do desgaste de rochas (Gillan, 1996).

O mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos tem sido o foco de vários estudos, principalmente para o entendimento de numerosos fenômenos fundamentais, tal como a própria catalise heterogênea (Almeida, 1998). A questão é favorecer energeticamente a dissociação de moléculas de água,  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$ , quando se aderem à superfícies por reações ácido-base.

Para o entendimento da reação de hidrólise catalisada do p-VX, é necessário o estudo do processo de adsorção de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  na superfície do próprio catalisador. A razão é que este fenômeno está diretamente relacionado à formação de prótons e hidroxilas, os quais permitirão, através de uma recombinação iônica com  $[\text{SCH}_3]^-$  e  $[\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)]^+$  sobre MgO(001), gerar os produtos HSCH<sub>3</sub> e HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>), muito menos nocivos.

A construção desse cálculo se baseou em três etapas fundamentais descritas nas próximas subseções, a saber: adsorção de uma molécula de água, que consistiu na análise estrutural da interação física entre adsorvente e adsorvato; a adsorção de duas moléculas de água, para o processo de quimissorção dissociativa parcial e, finalmente, a formação dos grupos  $\text{H}^+$  e  $\text{HO}^-$ ; e, por último, adsorção com três moléculas de água, confirmando este processo obtido de acordo com a literatura (Cho, 2000).

#### 4.5.1 – Adsorção de uma molécula de água

A molécula de água tem um valor de momento de dipolo grande e dois pares de elétrons, sendo assim um potencial bom doador de elétrons. A água é quimissorvida dissociativamente em superfícies de óxidos em geral, de acordo com resultados experimentais (Johnson, 1999) e teóricos (Anchell, 1996), com o rompimento da ligação O-H, liberando uma hidroxila, fragmento básico, e um próton, fragmento ácido, que ligam-se à superfície de óxidos metálicos pelos sítios  $M^{+x}$  e  $O^{-2}$ , respectivamente.

A dissociação de uma molécula de água pode ser vista como o resultado de uma competição entre dois sítios básicos na superfície de MgO(001) (Ahdjoudj, 1999). Uma vez que a molécula esteja dissociada, o próton pode interagir com um átomo de oxigênio da superfície, estabilizando a adsorção dissociativa da molécula de água, ou com a hidroxila remanescente da própria molécula de água, o que leva a recombinação dos íons  $H^+$  e  $HO^-$  e conseqüente regeneração da mesma (Figura 24).

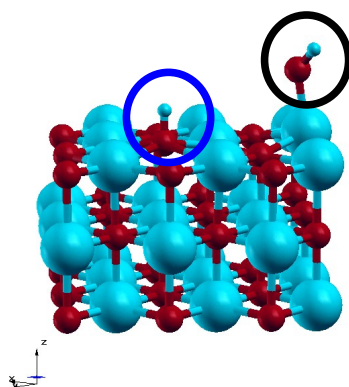


Figura 24 – Ilustração para os sítios  $HO^-$ , originários da própria molécula de água, circulado em preto, e o  $H^+$  ligado ao oxigênio da superfície, circulado em azul.

Cálculos teóricos mostram que, para o terraço de MgO(001), a molécula de água não se dissocia espontaneamente, isto é, há adsorção molecular com uma energia de -14,20kcal/mol (Johnson, 1999), mas, para a superfície com defeitos pontuais esta reação é energeticamente espontânea (Gillan, 1996).

Foi verificado que o próton, situado sobre um átomo de oxigênio da superfície que seja um primeiro vizinho do átomo de magnésio que foi hidroxilado, tende a interagir com grupo hidroxila, e a adsorção dissociativa de uma molécula de água realmente não é concretizada, resultando apenas em adsorção física da mesma (Figura 25). A formação da molécula de água adsorvida novamente também fica evidenciado com os parâmetros geométricos obtidos (Tabela 7). A energia de adsorção da molécula de água foi calculada em -10,50kcal/mol.

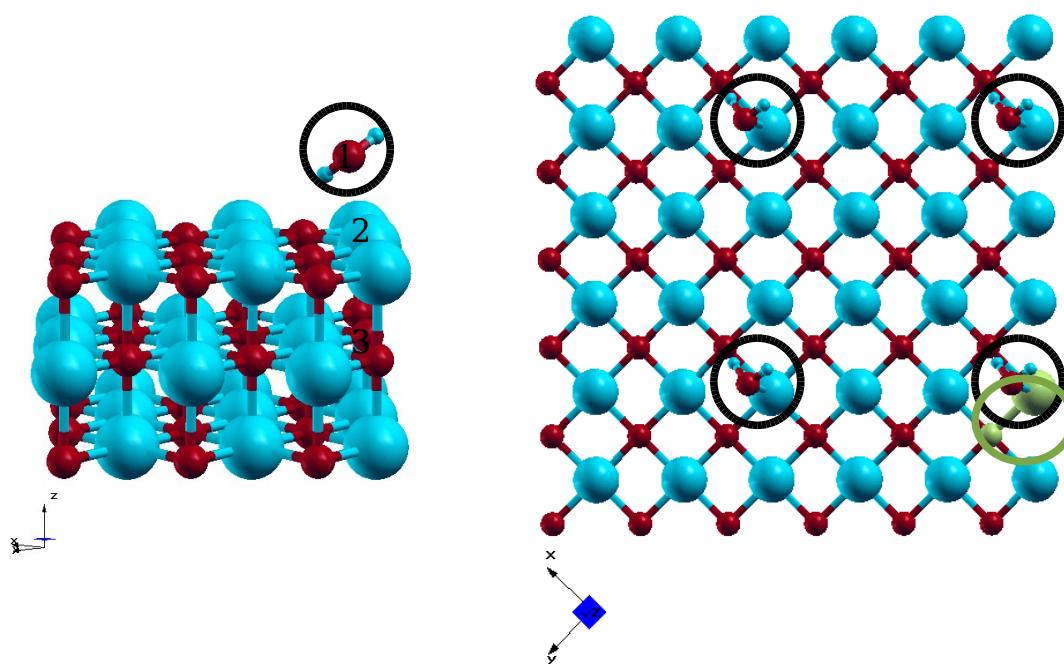


Figura 25 - Duas vistas da superfície de MgO(001) com a reconstituição da molécula de água à uma distância de 2,10 Å. A molécula de água esta circulada em preto, e a distância referida esta destacada e circulada em verde.



Tabela 7 – Alguns parâmetros geométricos calculados para uma molécula de água adsorvida na superfície de MgO(001).

Tipo de ligação	Distância de ligação /Å	Ângulo de ligação /°
O1 – H perto da superfície	1,01	-
O1 - H	0,97	-
O1 - Mg2	2,26	-
Mg2 - O3	2,24	-
H-O1-H	-	106,73

Entretanto, foi possível estabilizar a dissociação de uma molécula de água, de acordo com a distância de afastamento entre o próton e a hidroxila na superfície de MgO(001). Para que isto ocorra, foram testados afastamentos de 4,70Å e 6,30Å, que, na superfície de MgO(001), referem-se às distâncias dos átomos de magnésio e oxigênio, como segundos e terceiros vizinhos um em relação outro, respectivamente (Figura 26).

De acordo com estes resultados, para as distâncias de 4,70Å e 6,30Å, foram calculadas as energias de dissociação em 21,94 e 26,30 kcal/mol, respectivamente. Estes valores de energias estão relacionados a dificuldade de se obter a dissociação da molécula de água nestas circunstâncias, devido a grande distância entre o próton e a hidroxila. A partir dos principais parâmetros geométricos convergidos, para essas estabilizações das duas distâncias referentes aos íons H<sup>+</sup> e HO<sup>-</sup> na superfície de MgO(001), observamos que não há variações apreciáveis entre cada conjunto de distâncias obtidas (Tabelas 8 e 9), possuindo, então, somente uma variação energética no processo dissociativo da molécula de água.

Ainda fica em aberto a questão de se obter a estabilização do próton e da hidroxila na distância de 2,10Å, o que é energeticamente favorável para o processo dissociativo da molécula de água em sítios da superfície de MgO com defeitos (Anchell, 1996). No entanto, todos os resultados obtidos pela literatura até então, no estudo da dissociação da molécula de água na região dos primeiros vizinhos do MgO, e que envolvam apenas uma molécula de água

no processo, só ocorreram em alguns defeitos da superfície (Anchell, 1996), o que sustenta nossos resultados para o terraço de MgO(001).

Tabelas 8 - Alguns parâmetros geométricos calculados para diferentes afastamentos H<sup>+</sup> e HO<sup>-</sup>.

Afastamento H-OH /Å	dO <sub>3</sub> -Mg <sub>3</sub> /Å	dO <sub>3</sub> -Mg <sub>2</sub> /Å	dH-O <sub>3</sub> /Å	dH-O /Å	dMg <sub>3</sub> -O /Å
4,70	2,30	2,51	0,98	0,97	1,92
6,30	2,30	2,52	0,98	0,97	1,93

Tabela 9 - Alguns parâmetros geométricos calculados devido a diferentes afastamentos H<sup>+</sup> e HO<sup>-</sup>.

Afastamento H-OH /Å	dMg <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> /Å	dMg <sub>3</sub> -Mg <sub>2</sub> /Å	dMg <sub>3</sub> -Mg <sub>3</sub> /Å	dH-O <sub>3</sub> /Å
4,70	2,56	2,90	2,90	3,48
6,30	2,57	2,90	2,90	3,49

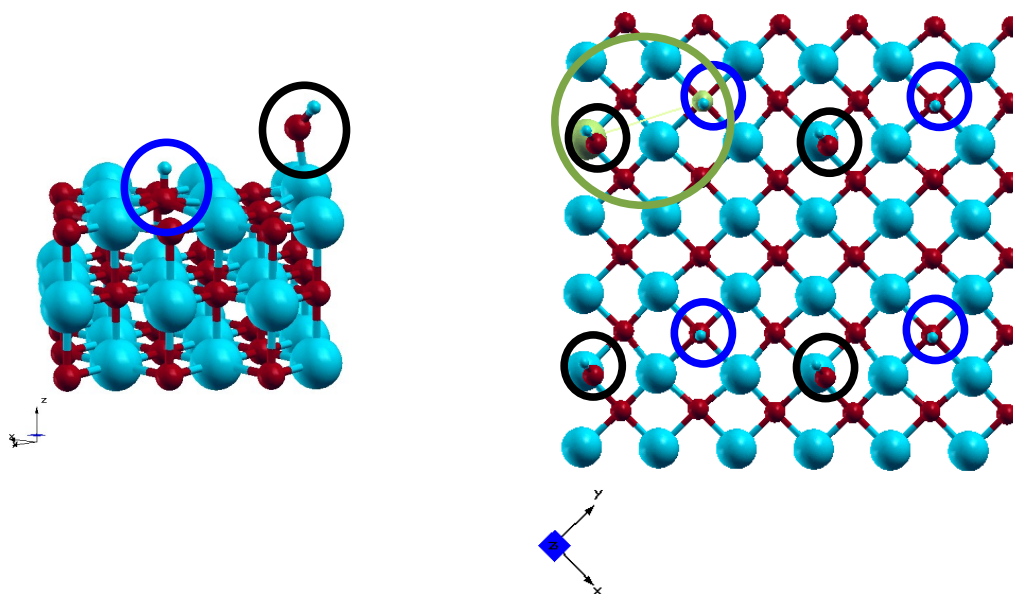
Onde:

Os índices 2 e 3 referem-se à segunda e a terceira (terraço) monocamadas de MgO, respectivamente.

*O<sub>3</sub>* = oxigênio da superfície de MgO ligado ao próton da molécula de água;

*Mg<sub>3</sub>* = magnésio da superfície de MgO ligado a hidroxila da molécula de água.

(a)



(b)

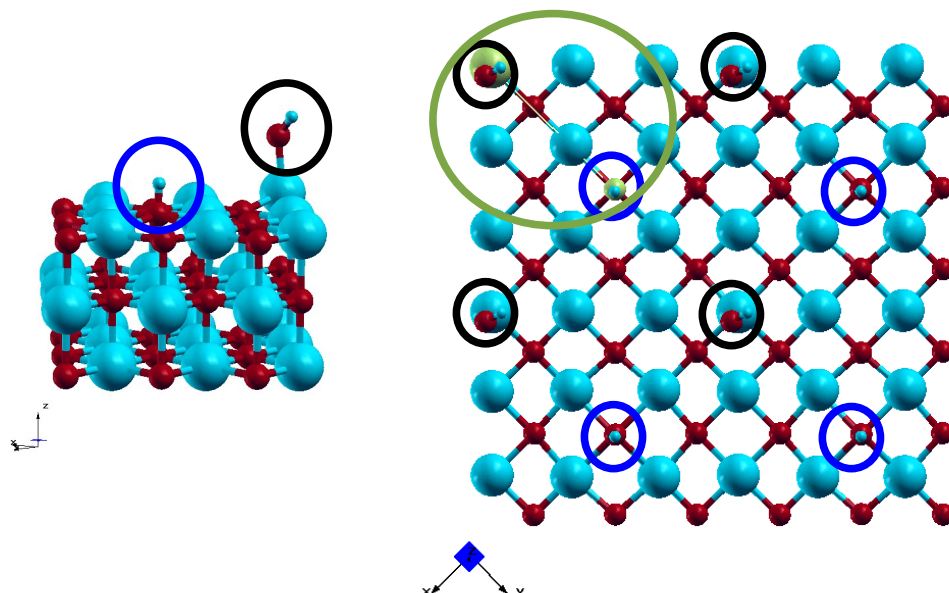


Figura 26 - Duas vistas da superfície de MgO(001) representando a quimissorção dissociativa de uma molécula de água nas distâncias de (a) 4,70 e (b) 6,30 Å. Os prótons e as hidroxilas estão circulos em azul e preto, respectivamente, e as distâncias referidas estão destacadas e circulas em verde.

#### 4.5.2 – Adsorção de duas moléculas de água

Quando há interações intermoleculares, principalmente devidas à ligações de hidrogênio em razão da presença de mais de uma molécula de água nas proximidades da superfície, pode-se verificar que ocorre o processo de dissociação na região dos primeiros vizinhos dos átomos da superfície de MgO(001) (Cho, 2000). Neste caso, isto é caracterizado por uma quimissorção com dissociação parcial, na qual somente uma das moléculas de água sofre tal processo, enquanto a(s) outra(s) permanece(m) somente adsorvidas quimicamente (Johnson, 1999).

Nesta etapa consideramos, inicialmente, um dímero de moléculas de água interagindo com a superfície de MgO(001). Para isto, fizemos cálculos em que obtivemos as formas adsorvida (Figura 27a) e dissociada (Figura 27b) do dímero. No primeiro caso, no qual temos as moléculas de água adsorvidas com duas formas de posicionamento (Tabela 10), a ligação de hidrogênio intermolecular é fundamental para a posterior estabilização do grupo hidroxila e do próton na superfície devido a dissociação (Wang, 2004). Observamos que, para o resultado do cálculo da forma dissociada, uma molécula de água permanece adsorvida enquanto que a outra se dissocia. Para este processo se dá o nome de dissociação parcial de moléculas de água (Cho, 2000). Assim, neste caso, existe uma modificação estrutural com a convergência para um ângulo de  $120,20^\circ$  e uma distância de  $1,60 \text{ \AA}$  entre o próton e a hidroxila gerados na superfície, se comparado com parâmetros geométricos da molécula de água adsorvida (Tabela 11). Este resultado indica um processo dissociativo, com uma energia calculada em  $-1,99 \text{ kcal/mol}$ .

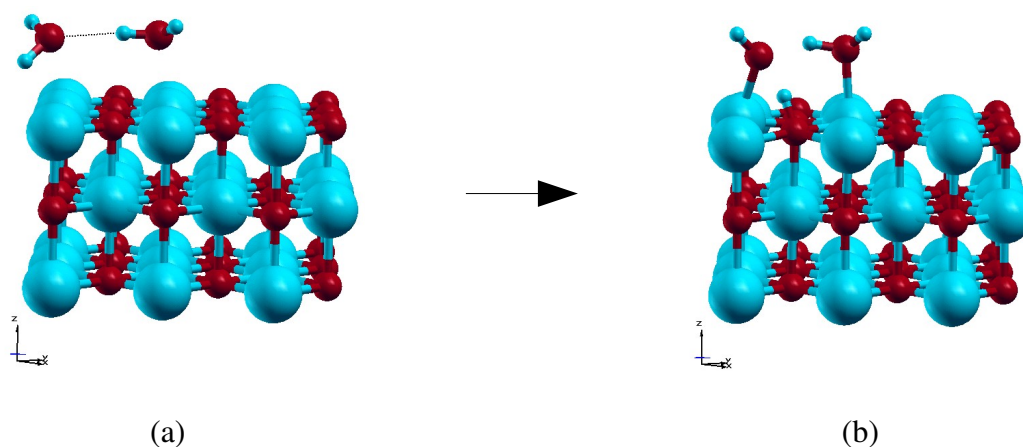


Figura 27 – Resultado dos cálculos do processo de adsorção dissociativa parcial na superfície de MgO(001), com: a) adsorção de duas moléculas de água e o b) produto da quimissorção dissociativa parcial.

Tabelas 10 - Alguns parâmetros geométricos calculados para o reagente.

Reagente	$dO_a-Mg_3 / \text{Å}$	$dMg_3-O_2 / \text{Å}$	$dH-O_a / \text{Å}$	$dH-O_a / \text{Å}$	$H\hat{O}H / ^\circ$
<i>Água 1</i>	2,26	2,26	0,98 e 0,99	2,01	105,40
<b>Água 2</b>	2,31	2,14	0,98 e 1,03	2,01	106,00

Tabela 11 - Alguns parâmetros geométricos calculados para o produto.

Produto	$dO_a-Mg_3 / \text{Å}$	$dMg_3-O_2 / \text{Å}$	$dH-O_a / \text{Å}$	$dH-O_3 / \text{Å}$	$dO_3-Mg_2 / \text{Å}$	$dH-O_a / \text{Å}$	$H\hat{O}H / ^\circ$
<i>Água 1</i>	2,15	2,30	0,97 e 1,04	-	-	1,52	107,80
<b>Água 2</b>	2,08	2,36	0,97 e 1,60	1,03	2,30	1,52	120,20

Onde:

Os índices 2 e 3 referem-se à segunda e a terceira (terraço) monocamadas de MgO respectivamente, e o subíndice “a” refere-se aos átomos pertencentes a molécula de água.

*Água 1: molécula de água que não sofre quimissorção dissociativa.*

*Água 2: molécula de água fisissorvida e quimissorvida dissociativamente para a estrutura do reagente e do produto, respectivamente.*

Além dos resultados já discutidos, a análise da diferença de densidade de carga eletrônica poderá indicar a possível quimissorção dissociativa parcial que ocorre entre as duas moléculas de água e a superfície de MgO(001). Esse estudo, apresentado adiante, permitirá verificar se há formação de densidade de carga eletrônica positiva, indicativo de forte interação química ou; de carga negativa, situação representativa da interação física entre os átomos. Com isso, podemos verificar a contribuição na inserção de uma segunda molécula de água nas vizinhanças da superfície e seu papel para que haja a dissociação parcial.

Para tanto, calculamos a diferença entre a densidade de carga total do produto da dissociação parcial das moléculas de água ( $d\text{MgO}(001):\text{H}^+\text{HO}^-\text{H}_2\text{O}$ ), pela densidade de carga eletrônica da molécula de água que não sofreu a dissociação ( $d\text{H}_2\text{O}$ ) e a densidade de carga eletrônica da superfície com os íons próton e hidroxila ( $d\text{MgO}(001):\text{H}^+\text{HO}^-$ ), isto é,  $d\text{MgO}(001):\text{H}^+\text{HO}^-\text{H}_2\text{O} - d\text{H}_2\text{O} - d\text{MgO}(001):\text{H}^+\text{HO}^-$ . O valor considerado para compor os contornos da densidade na figura é de  $0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$ . Este resultado exhibe a densidade de carga eletrônica que está relacionada à interação intermolecular no processo de dissociação parcial. De acordo com o resultado (Figura 28), a densidade de carga eletrônica está sendo transferida da hidroxila para a molécula de água adsorvida, em que a formação dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{HO}^-$  dissociados está relacionado com a quimissorção, na superfície, da molécula de água que não sofre o processo de dissociação.

Podemos relacionar o resultado da diferença de densidade de carga eletrônica com a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM). De acordo com a mesma, os elétrons ocupam orbitais moleculares policêntricos, de modo que a nuvem eletrônica estende-se por toda a espécie. Neste caso, as configurações eletrônicas são mais difíceis de serem obtidas, pois os orbitais moleculares são policêntricos e os elétrons são sempre deslocalizados, mas são particularmente úteis em casos em que os elétrons não puderem ser localizados. As energias de ionização das espécies são tratadas de modo simples, bem como a correlação entre estrutura eletrônica, comprimentos de onda e energias de ligação, e o comportamento magnético pode ser facilmente inferido a partir da estrutura eletrônica das espécies.

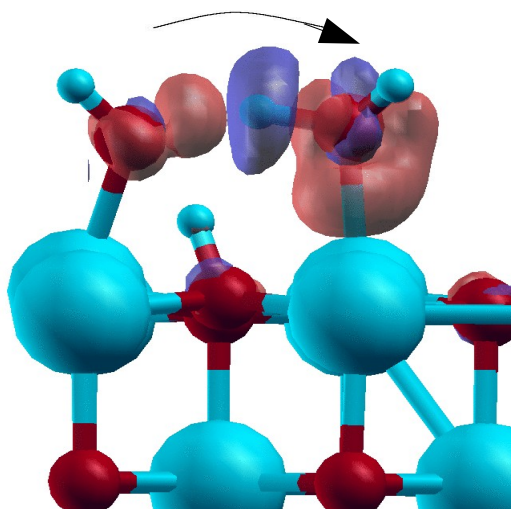


Figura 28 – Figuras da diferença da densidade de carga eletrônica na adsorção dissociativa do dímero de moléculas de água na superfície de MgO(001), com o valor  $0,003 \text{ eV/\text{Å}^3}$  considerado para compor os contornos da densidade de carga eletrônica, onde a cor azul indica uma densidade negativa e a cor vermelha indica uma densidade positiva. A seta preta indica o sentido da transferência de densidade de carga eletrônica.

Obtivemos um estado de transição do caminho de reação da adsorção dissociativa parcial, a partir do qual pode-se calcular o valor da barreira energética reacional. Escolhemos onze imagens para este cálculo, que são referentes as possíveis estruturas que aparecerão no decorrer desta reação química. Para isto, estabelecemos, somente, as estruturas do reagente e do produto (Figura 27), e utilizamos o método NEB para convergir as outras estruturas. As estruturas das imagens foram calculadas de maneira a estabelecer o caminho de menor energia na superfície de potencial do sistema, com uma tolerância de  $0,05\text{eV}/\text{\AA}$  para as forças.

Calculamos que a energia de ativação é de  $5,55\text{ kcal/mol}$  no sentido da formação do produto dessa reação (P). Se comparado com a reação no sentido da formação do reagente (R), para uma energia de ativação calculada em  $7,53\text{ kcal/mol}$ , a dissociação parcial de moléculas de água na superfície de MgO(001) possui uma barreira energética menor, o que neste processo favorece a forma dissociada (Figura 29).

Nesta etapa reacional (Figura 14c), o produto calculado para a dissociação parcial de moléculas de água pode ser, energeticamente, um possível intermediário no processo de degradação do p-VX. Desta forma, o tamanho da barreira energética para a formação dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{HO}^-$  é de fundamental importância para o entendimento do processo completo de hidrólise do p-VX catalisado pela superfície de MgO(001), o que será feito adiante.



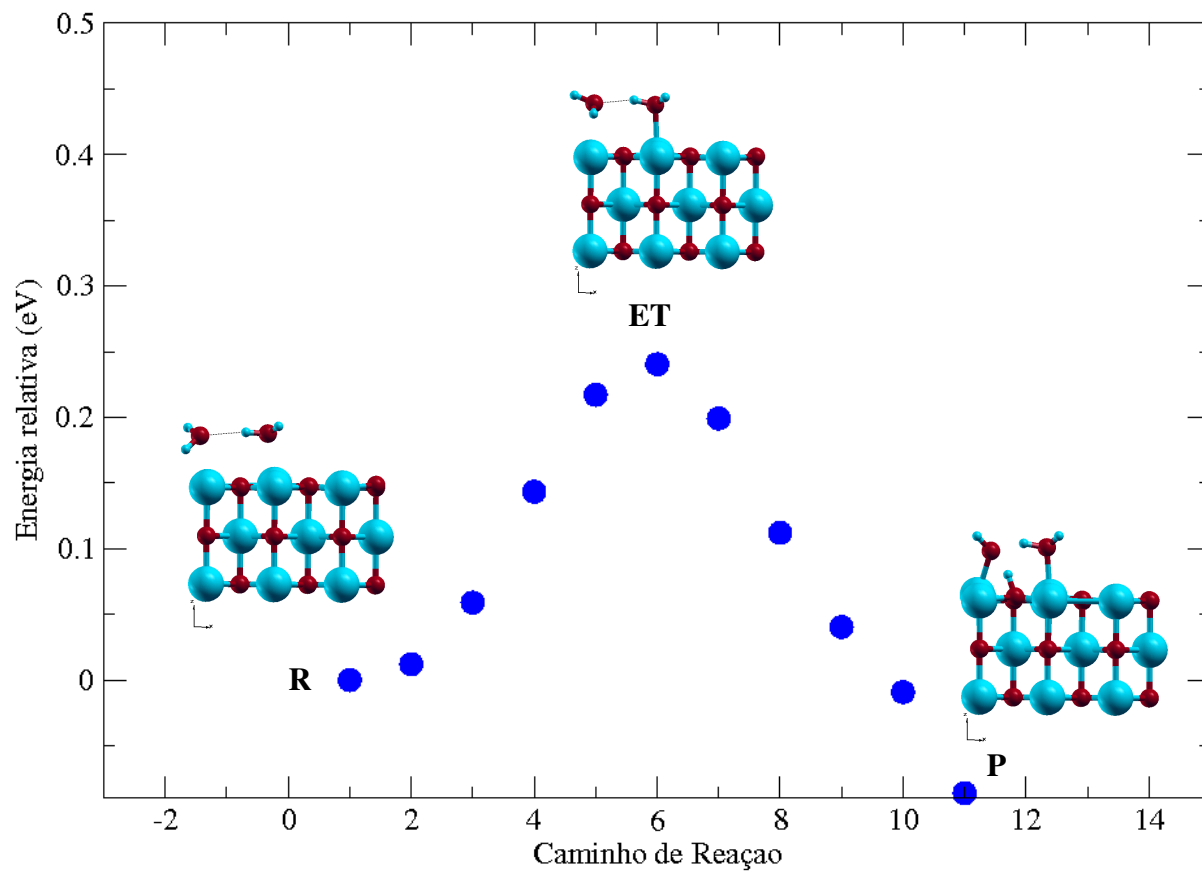


Figura 29 - Caminho de reação calculado para a adsorção dissociativa parcial do dímero de moléculas de água.

### 4.5.3 – Adsorção com três moléculas de água

A quimissorção dissociativa parcial de moléculas de água na superfície de MgO(001) pode ser obtida com a presença de duas, como mostramos nesse trabalho (Seção 4.5.2), três ou mais moléculas de água. Somente os dois últimos casos foram relatados em trabalhos teóricos na literatura (Cho, 2000). Em todas essas situações observaremos, no entanto, que apenas uma molécula de água se dissocia.

Para esta etapa final no estudo do processo de adsorção de moléculas de água, consideramos um trímero das mesmas, interagindo com a superfície. Para o estudo teórico desta situação, fizemos cálculos em que obtivemos as formas adsorvida (Figura 30a) e dissociada (Figura 30b), sendo que para este último caso observamos que há um nítido processo dissociativo, pelos mesmos motivos descritos para o dímero de moléculas de água, o que reforça a acurácia dos resultados obtidos anteriormente.

Nosso resultado mostra que o reagente possui três possíveis formas de posicionamento para as três moléculas de água, fundamentais para formar duas ligação de hidrogênio de 1,86 e 1,89 Å, que estabilizam a consequente adsorção dissociativa parcial. Para o produto formado, verificamos um ângulo de 122,78° e uma distância de 1,61Å entre o próton e a hidroxila (Tabelas 12 e 13), e uma energia de formação calculada em -5,40kcal/mol que confirmam o processo mencionado.

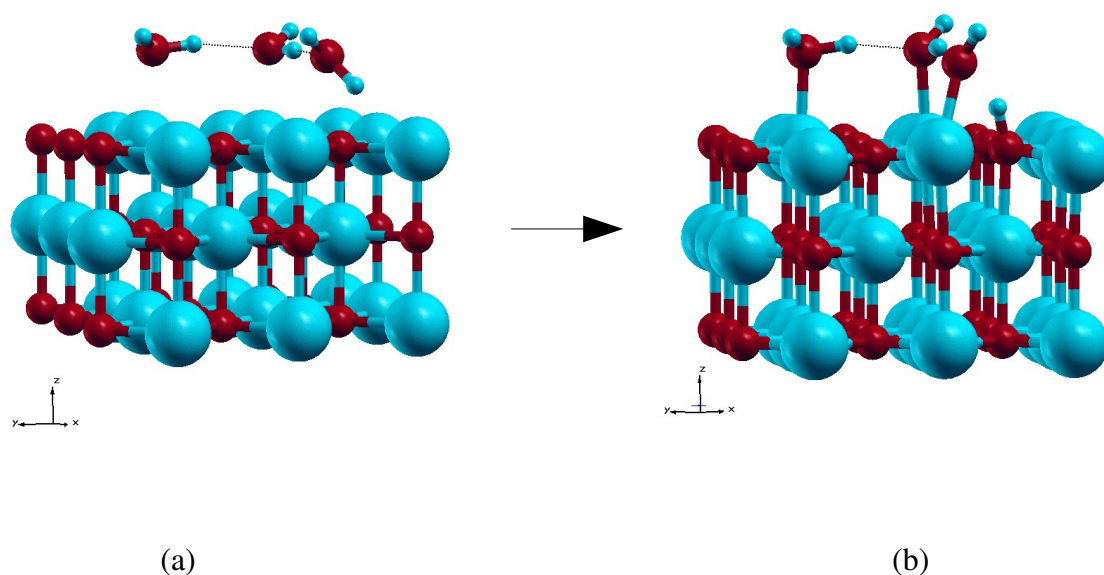


Figura 30 – Resultado dos cálculos do processo de adsorção dissociativa parcial na superfície de MgO(001), com: a) adsorção de três moléculas de água e o b) produto da quimissorção dissociativa parcial.

Tabelas 12 - Alguns parâmetros geométricos calculados para o reagente.

Reagente	$dMg_3-O_2/\text{Å}$	$dMg_3-O_a/\text{Å}$	$dH_a-O_a/\text{Å}$	$dO_a-H_a/\text{Å}$	$dO_a-H_a/\text{Å}$	$H\hat{O}H /^\circ$
<i>Água 1</i>	2,13	2,36	0,97 e 1,06	1,89	-	106,40
<b>Água 2</b>	2,22	2,33	1,00 e 0,98	1,89	1,86	106,70
<i>Água 3</i>	2,25	2,25	0,98 e 0,99	-	1,86	105,80

Tabela 13 - Alguns parâmetros geométricos calculados para o produto.

Produto	$dMg_3-O_2 / \text{Å}$	$dMg_3-O_a / \text{Å}$	$dMg_2-O_3 / \text{Å}$	$dH_a-O_3 / \text{Å}$	$dH_a-O_a / \text{Å}$	$dO_a-H_a / \text{Å}$	$dO_a-H_a / \text{Å}$	$H\hat{O}H /^\circ$
<i>Água 1</i>	2,30	-	2,29	1,02	0,97 e 1,61	1,34	-	122,78
<b>Água 2</b>	2,26	2,24	-	-	1,12 e 0,97	1,34	1,68	110,06
<i>Água 3</i>	2,25	2,19	-	-	0,97 e 1,01	-	1,68	106,12

Onde:

Os subíndices 2 e 3 referem-se à segunda e a terceira (terraço) camadas de MgO, respectivamente, e o subíndice “a” refere-se aos átomos pertencentes a molécula de água.

***Água 3: molécula de água que não sofre quimissorção dissociativa.***

***Água 2: molécula de água que não sofre quimissorção dissociativa.***

*Água 1: molécula de água fisissorvida e quimissorvida dissociativamente para a estrutura do reagente e do produto, respectivamente.*

#### **4.6 – Processo de dessorção dos produtos da superfície de MgO(001)**

Com a obtenção das conformações das moléculas HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) e HSCH<sub>3</sub> livres, passamos à análise do processo de adsorção das mesmas em MgO(001), tendo em conta que a última etapa, de um possível processo de hidrólise catalisado, se deve à dessorção.

De acordo com esses resultados, pode-se constatar a ocorrência de um processo dessorativo na superfície do catalisador, com energias de 3,33 e 0,95 kcal/mol, para HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) (Figura 31) e HSCH<sub>3</sub> (Figura 32), respectivamente. Estes pequenos valores de energia indicam uma fácil dessorção dos produtos da superfície do catalisador. Podemos verificar, também, que não houve grande modificação nos parâmetros geométricos, se comparados com as moléculas livres (Tabelas 5, 6, 14 e 15). Estes resultados geométricos estão relacionados à baixa interação entre adsorvato-adsorvente, o que levam, também, à obtenção dos produtos desejados na forma de moléculas livres.

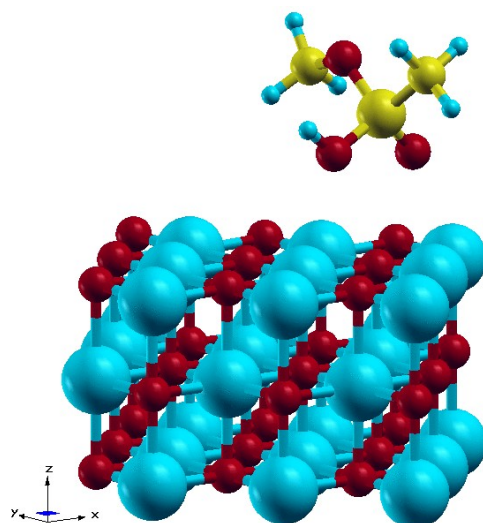


Figura 31 – Cálculo da molécula HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) adsorvida na superfície de MgO(001)

Tabela 14 - Distâncias de ligação calculadas para a molécula HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) adsorvida na superfície de MgO(001)

Ligação	Distância de ligação /Å	Ângulo de ligação /°
Todas C - H	1,10	-
C - O1	1,45	-
O1 - P	1,61	-
P - O2	1,50	-
P - O3	1,62	-
O3 - H	0,98	-
P - C	1,80	-
O1-P-O2	-	116,29
O2-P-O3	-	110,12
O1-P-O3	-	105,71
O1-P-C	-	100,35
O2-P-C	-	116,95
O3-P-C	-	106,49

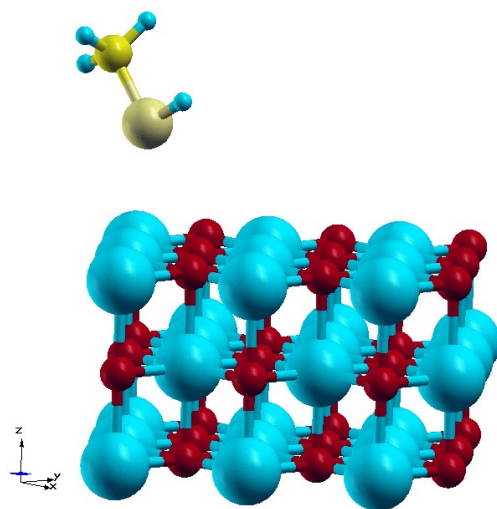


Figura 32 – Cálculo da molécula HSCH<sub>3</sub> adsorvida na superfície de MgO(001)

Tabela 15 - Parâmetros geométricos de ligação e ângulo para a molécula HSCH<sub>3</sub> adsorvida na superfície de MgO(001)

Ligação	Distância de ligação /Å	Ângulo de ligação /°
Todas C - H	1,10	-
C - S	1,82	-
S - H	1,35	-
C-S-H	-	97,72

## Capítulo 5 – Conclusões

Para a reação global de hidrólise da molécula de p-VX, a variação da energia interna foi calculada em -5,66kcal/mol, utilizando as conformações estabilizadas para as moléculas livres de p-VX, água e dos possíveis produtos HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) e HSCH<sub>3</sub> dessa reação.

A superfície de MgO(001) atua como catalisador através dos sítios Mg<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup>. Para isso, utilizamos uma supercélula de dimensões 3x3, a qual nos possibilitou obter as características individuais do adsorvato sem a sua interação com as moléculas vizinhas, e uma camada de vácuo de 15Å, para gerar a superfície.

Na busca do modelo mais estável para a reação de hidrólise do p-VX catalisado pelo MgO(001), foi proposto um mecanismo de reação. As moléculas de p-VX e água sofrem um processo de fisissorção, com uma posterior quimissorção dissociativa na superfície de MgO(001), para a obtenção dos intermediários MgO(001):[SCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[PO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> e MgO(001):H<sup>+</sup>HO<sup>-</sup>, respectivamente. Estes intermediários, através de uma recombinação iônica, proporcionam a formação dos produtos HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) e HSCH<sub>3</sub> adsorvidos na superfície de MgO(001), que por sua vez sofrem dessorção para obter as moléculas livres.

Para o processo de fisissorção da molécula de p-VX com a superfície de MgO(001), a energia calculada foi em -0,19kcal/mol. Este resultado foi comprovado pela diferença de densidade de carga eletrônica do sistema. Observamos na interface que não há interação para valor de 0,003 eV/Å<sup>3</sup> dos contornos de densidade eletrônica. Pela baixa energia de adsorção e fraca interação adsorvente/adsorvato obtida pela diferença de densidade de carga, concluímos que o processo se trata, então, de uma fisissorção com respeito ao modelo empregado.

Na quimissorção dissociativa da molécula de p-VX na superfície de MgO(001), a distância P-S calculada em 3,84Å foi muito maior que a calculada em 2,11Å para a molécula de p-VX livre. Isto se deve a estabilização do produto dissociado pela quebra heterolítica da ligação P-S, o que leva a uma fraca interação química entre os grupos <sup>+</sup>PO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) e <sup>-</sup>SCH<sub>3</sub>, e uma baixa energia de formação calculada em -0,20 kcal/mol para este processo dissociativo.

Nos processos para a quimissorção dissociativa de uma molécula de água na superfície de MgO(001), observamos que a hidroxila e o próton, gerados por esta dissociação, somente são estabilizados pelas distâncias referentes aos sítios de segundos e terceiros vizinhos na superfície em que eles se encontram, com altas energias de formação calculadas em 21,94 e 26,30 kcal/mol, respectivamente.

Na região dos primeiros vizinhos na superfície de MgO(001), há uma adsorção dissociativa parcial de moléculas de água, utilizando-se um dímero das mesmas com uma ligação de hidrogênio intermolecular, em que somente um molécula de água sofre o processo dissociativo, enquanto que a outra molécula de água fica adsorvida quimicamente na superfície, com uma baixa energia de formação calculada em -1,99kcal/mol. Com a análise da diferença de densidade de carga eletrônica do sistema, a contribuição na interação intermolecular para o dímero de moléculas de água favorece o estado dissociado, pela retirada de densidade eletrônica na região que compreende o próton e a hidroxila, deslocando-a para a região entre a molécula de água não dissociada e a superfície. Verificamos, também, que para o estado de transição encontrado para este caminho de reação, a energia de ativação calculada em 5,55kcal/mol, no sentido de formação do produto de quimissorção dissociativa parcial, é menor se comparado com a energia calculada em 7,53kcal/mol para a reação inversa. Até o presente momento, não há na literatura, estudos deste caminho de reação para a quimissorção dissociativa parcial de duas moléculas de água para o modelo do terraço de MgO(001) utilizado.

Na quimissorção dissociativa de três moléculas de água na superfície de MgO(001), com duas ligações de hidrogênio intermoleculares, somente uma molécula de água se dissocia, enquanto que as outras duas moléculas permanecem adsorvidas quimicamente na superfície. A energia de formação calculada em -5,40kcal/mol comprova o processo descrito.

Com o processo de dessorção das moléculas HOPO(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>) e HSCH<sub>3</sub> da superfície de MgO(001), devido à recombinação iônica derivada dos intermediários das reações de dissociação das moléculas de p-VX e água, foi possível obter as moléculas livres do produto remanescente da hidrólise da molécula de p-VX catalisada pelo terraço de



MgO(001). As energias de dessorção calculadas em 3,33 e 0,95 kcal/mol, foram para o produto fosforado e o não-fosforado, respectivamente.

O cálculo das frequências vibracionais para os reagentes, intermediários e produtos a serem feitos durante o doutoramento, confirmarão, sem ambigüidade segundo o modelo adotado, se as estruturas analisadas correspondem aos mínimos locais, e a conclusão para a ação da superfície de MgO(001) como possível catalisador do processo em estudo.

Será feito o estudo, também no doutorado, do processo de hidrólise do p-VX em MgO(001) com defeitos e dopantes, já que a catálise ocorre preferencialmente nestes sítios e, experimentalmente, não se consegue obter óxidos sem qualquer imperfeição, seja ela estrutural ou atômica. No entanto, estas imperfeições podem ocorrer com uma densidade muito pequena no sólido, e as técnicas espectroscópicas experimentais poderão não identificá-las. Assim, nos cabe comparar os resultados para a superfície de MgO(001) pura, obtidos no mestrado, e com defeitos e dopantes, que serão obtidos no doutorado. Todos estes resultados estabelecerão uma boa conexão entre teoria e experimento, com um completo estudo para a hidrólise do p-VX catalisado pelo MgO(001), contribuindo cientificamente para a área de catálise e de superfícies de óxidos na desativação de agentes neurotóxicos, principalmente os agentes-V.

## Capítulo 6 - Referências bibliográficas

Ahdjoudj, J.; Markovits, A. and Minot, C. *Catalysis Today* **50** (1999) 541.

Almbladh, C. O. and von Barth, V. *Physical Review B* **31** (1985) 3231.

Almeida, A. L.; Martins, J. B. L. and Taft, C. A. *Journal of Chemical Physics* **109** (1998) 3671.

Anchell, J. L. and Hess, A. C. *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) 18317.

Avdeev, V. I. and Zhidomirov, G. M. *Journal of Structural Chemistry* **44** (2003) 918.

Bandyopadhyay, I.; Kim, M. J.; Lee, Y. S. and Churchill, D. G. *Journal of Physical Chemistry A* **110** (2006) 3655.

Bermudez, V. M. *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 3719.

Cannard, K. *Journal of the Neurological Sciences* **249** (2006) 86.

Capelle, K. *Brazilian Journal of Physics* **36** (2006) 1318.

Cavani, F. and Trifiro, F. *Catalysis Today* **34** (1997) 269.

Chen, H.; Krasowski, M. and Fitzgerald, G. *Journal of Chemical Physics* **98-11** (1998) 300.

Cho, J.-H.; Park, J. M. and Kim, K. S. *Physical Review B* **62** (2000) 9981.

Columbus, I.; Waysbort D.; Shmueli, L.; Nir, I. and Kaplan, D. *Environmental Science and Technology* **40** (2006) 3952.

Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Machado, V. G. and Nome, F. *Quimica. Nova* **26** (2003) 745.

[dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/10315/1/Beatriz\\_Bronislava\\_Lipinski\\_Tese\\_de\\_Doutorado.pdf](https://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/10315/1/Beatriz_Bronislava_Lipinski_Tese_de_Doutorado.pdf), (2007).

Fermi, E. *Z. Phys.* **48** (1928) 73.

Gillan, M. J.; Kantorovich, L. N. and Lindan, P. J. D. *Currente Opinion in Solid State & Materials Science* **1** (1996) 820.

Hattori, H. *Applied Catalysis A* **222** (2001) 247.

Henkelman, G. *Journal of Chemical Physics*, **22** (2000) 9901.

Henkelman, G.; Uberuaga B. P. and Jónsson, H. *Journal of Chemical Physics* **113** (2000) 9901.

Henkelman, G. and Jónsson, H. *Journal of Chemical Physics* **113** (2000) 9978.

Henrich, V. E. and Cox, P. A. *The Surface Science of Metal Oxides* Cambridge University Press (1994).

Hohenberg, P. and Kohn, W. *Physical Review* **136** (1964) B864.

[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2007/chemadv07.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/chemadv07.pdf)

Hurley, M. M.; Balboa, A.; Lushington, G. H. and Guo, J. *Chemico-Biological Interactions* **157-158** (2005) 321.

Jokanovic, M. and Stojiljkovic, M. P. *European Journal of Pharmacology* **553** (2006) 10.

Johnson, M. A.; Stefanovich, E. V.; Günster, T. N. T. and Goodman, D. W. *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 3391.

Jones, R. O. and Gunnarsson, O. *Review of Modern Physics* **61-3** (1989) 689.

Kanan, S. M.; Lu Z. and Tripp, C. P. A. *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 9576.

Keane, M. A. *Journal of Materials Science* **38** (2003) 4661.

Kiddle, J. J. and Mezyk, S. P. *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 9568.

Kohn, W. and Sham, L. J. *Physical Review.*; **140** (1965) A1133.

Kohn, W. *Review of Modern Physics* **71-5** (1999) 1253.

Li, X. Y.; Schlup, J. R. and Klabunde, K. J. *Langmuir* **7** (1991) 1394.

Machado, V. G. and Nome, F. *Quimica. Nova* **22** (1999) 351.

Michalkova, A.; Gorb, L.; Ilchenko, M.; Zhicol, O. A. Shishkin, O. V. and Leszczynski, J. *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 1918.

Michalkova, A.; Gorb, L.; Ilchenko, M. and Leszczynski, J. *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 5294.

Michalkova, A.; Pauku, Y.; Majundar, D. and Leszczynski, J. *Chemical Physics Letters* **438** (2007) 72.

Mitchell, M. B.; Sheinker, V. N. and Mintz, E. A. *Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997) 11192.

Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. *Physical Review B* **13** (1976) 5188.

Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A. and Joannopoulos, J. D. *Reviews of Modern Physics* **64-4** (1992) 1045.

Perdew, J. P. and Wang, Y. *Physical Review B* **45** (1992) 13244.

Philips, J. C. and Kleinman, L. *Physical Review* **116-2** (1959) 287.

Reeves, T. E.; Wales, M. E.; Grimsley, J. K.; Li P.; Cerasoli, D. M. and Wild, J. R. *Protein Engineering, Design & Selection* **21** (2008) 405.

Sahni, V. *Physical Review A* **55** (1997) 1846.

Santos, V. M. R.; Sant'Anna, C. M. R.; Borja, G. E. M.; Chaaban, A.; Côrtes, W. S. and DaCosta, J. B. N. *Bioorganic Chemistry* **35** (2007) 68.

Smith, B. M. *Chemical Society Reviews* **37** (2008) 470.

Thomas, L. H. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23** (1927) 542.

Vanderbilt, D. *Physical Review B* **41** (1990) 7892.

Vianna, J. D. M.; Fazzio, A. e Canuto, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*, Ed. Livraria da Física, São Paulo (2004).

Wang, Y. and Truong, T. N. *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 3289.

Worek, F.; Eyer, P.; Szinicz, L. and Thiermann, H. *Toxicology* **233** (2007) 155.

Wagner, G. W.; Bartram, P. W.; Koper, O. and Klabunde, K. J. *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 3225.

Yang, Y. C. Baker, J. A. and Ward, J. R. *Chemical Review*. **92** (1992) 1729.

Yang, Y. C. *Accounts of Chemical Research* **32** (1999) 109.