



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ESTRUTURA
ELETRÔNICA E DINÂMICA MOLECULAR



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**VIABILIDADE TERMODINÂMICA DA MODIFICAÇÃO DO *BAND GAP* DE
FOLHAS DE GRAFENO POR INTERMÉDIO DE CÁTIOS ALCALINOS:
UMA ABORDAGEM MINIMALISTA BASEADA EM PROPRIEDADES
ROVIBRACIONAIS**

UESLEI MEIRA VASCONCELOS

Brasília – DF

1.º/2018



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ESTRUTURA
ELETRÔNICA E DINÂMICA MOLECULAR



**VIABILIDADE TERMODINÂMICA DA MODIFICAÇÃO DO *BAND GAP* DE
FOLHAS DE GRAFENO POR INTERMÉDIO DE CÁTIOS ALCALINOS:
UMA ABORDAGEM MINIMALISTA BASEADA EM PROPRIEDADES
ROVIBRACIONAIS**

UESLEI MEIRA VASCONCELOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília (PPGQ) como pré-requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira

1.º/2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Ueslei Meira Vasconcelos**, matrícula nº **16/0163307**, intitulada ***“Viabilidade termodinâmica da modificação do Band Gap de folhas de grafeno por intermédio de cátions alcalinos: Uma abordagem minimalista baseada em propriedades rovibracionais.”***, apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 30 de julho de 2018.

Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Ricardo Gargano
Membro Titular (IF/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Membro Suplente (IF / UnB)

Em 30 de julho de 2018.

Agradecimentos

Diante do término desta pequena, porém de extrema importância, etapa em minha vida venho agradecer a todos que, de uma forma ou de outra, participaram da construção desse sonho denominado de “Mestrado em Química”. Primeiramente, gostaria de agradecer meus pais, Sr. Valmir P. de Vasconcelos e Sr. ^a Leir M. Vasconcelos, cuja tamanha importância e significância, em minha vida, é difícil de ser descrita em meras palavras; sendo, desde o início, os principais responsáveis e apoiadores. “Obrigado por tudo, meus queridos pais! ”. Também, deixo meu agradecimento especial as minhas irmãs Lorrana e Jessica, as quais tenho um enorme carinho e admiração.

Não posso ser leviano ao ponto de esquecer de agradecer e dizer “OBRIGADO!!!” a todos os integrantes do Laboratório de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (Leedmol); agradeço pelos vários ensinamentos tanto no âmbito profissional de pesquisador quanto nos aspectos proporcionados pelo convívio/trabalho com várias mentes brilhantes como vocês. Aproveito, para expressar minha gratidão ao prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira pela oportunidade/privilegio em participar e ser um integrante do grupo Leedmol.

Por fim, gostaria de fazer um agradecer aos amigos e colegas de trabalho: Arsênio, Daniel, Fernanda, Gabi, Heibbe, Mateus, Sandro e Thiago pelas inúmeras prosas, as quais, por vezes, eram sobre os projetos desenvolvidos no laboratório ou eram apenas momentos de descontração acompanhados de um bom copo de café.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1:** Energia de interação (em $kcal \cdot mol^{-1}$) experimental e calculada na literatura comparado com o método SAPT0 para os sistemas $[Li@benzeno]^+$ e $[Li@benzeno]^+$ 50
- Tabela 3. 1:** Parâmetros de ajuste das CEPs $[Li@benzeno]^+$ e $[Na@benzeno]^+$. Os coeficientes da função analítica e o erro global χ^2 estão em Hartree $\cdot a_0^{-l}$. Valores fora (dentro) dos parênteses obtidos no nível SAPT0/6-311G(d)(BLYP/LANL2DZ). 68
- Tabela 3. 2:** Energias vibracionais ($J = 0$) e rovibracionais ($J = 1$) (em cm^{-1}) para os primeiros 7 níveis calculadas via método DVR para os complexos $[Li@benzeno]^+$ e $[Na@benzeno]^+$ 70
- Tabela 3. 3:** Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) calculadas via método DVR para os complexos $[Li@benzeno]^+$ e $[Na@benzeno]^+$. Valores fora (dentro) de parênteses obtidos a partir das CEPs SAPT0/6-311G(d)(BLYP/LANL2DZ). 75

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. 1:** Representação do sistema diatômico em coordenadas moleculares..... 18
- Figura 1. 2:** Modelo pictórico da curva de energia potencial de moléculas diatômicas. R_e é a distância internuclear associada à configuração de equilíbrio e D_e é a energia de dissociação do sistema..... 25
- Figura 1. 3:** Representação, no plano x, y e z, de dois núcleos com massa M_1 e M_2 27
- Figura 1. 4:** Sistema de coordenadas com o centro de massa fixo de uma molécula diatômica restringida de movimento de translação..... 32
- Figura 2. 1:** Coordenada utilizada na varredura rígida para construção da curva de energia potencial de interação [íon@grafeno]. 47
- Figura 2. 2:** Energia de interação SAPT0 para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa..... 49
- Figura 2. 3:** Energia de interação SAPT0 para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa..... 49
- Figura 2. 4:** Escalonamento do tempo computacional médio em função do número de funções de base para os monômeros de grafeno e Na^+ calculados através do método SAPT0..... 51
- Figura 3. 1:** Dependência da função $J_{gap}(\omega)$, Eq. (2.90), com o parâmetro de separação ω para o funcional LC-BLYP/LANL2DZ para o sistema $[Li@grafeno]^+$. O valor padrão típicos para o funcional híbrido LC-BLYP são $\omega = 0,47 bohr^{-1}$ e $\omega = 0,33 bohr^{-1}$ 58
- Figura 3. 2:** Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO para diferentes separações entre Li^+ e grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. As distâncias selecionadas cobrem regiões repulsivas $R \sim 1,0 \text{ \AA}$, de equilíbrio $R \sim 2,0 \text{ \AA}$ e assintóticas $R \sim 7,0 \text{ \AA}$. O valor ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20 bohr^{-1}$. O orbital HOMO é invariavelmente localizado no grafe, ao passo que o LUMO está localizado no cátion Li^+ em regiões mais distantes do equilíbrio..... 59
- Figura 3. 3:** Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO para diferentes separações entre Na^+ e grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. As distâncias selecionadas cobrem regiões repulsivas $R \sim 1,0 \text{ \AA}$, de equilíbrio $R \sim 2,0 \text{ \AA}$ e assintóticas $R \sim 7,0 \text{ \AA}$. O valor

ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$. O orbital HOMO é invariavelmente localizado no grafe, ao passo que o LUMO está localizado no cátion Na^+ em regiões mais distantes do equilíbrio.....	60
Figura 3. 4: Energias dos orbitais HOMO e LUMO em função da separação entre Li^+ e grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. O valor ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$	62
Figura 3. 5: Energias dos orbitais HOMO e LUMO em função da separação entre Na^+ e grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. O valor ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$	62
Figura 3. 6: Evolução do gap de energia HOMO-LUMO ($E_H - E_L$) em função da separação entre o cátion Li^+ e Na^+ com a folha de grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. O valor ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$. O grafeno isolado é denotado através de sua fórmula molecular $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$	63
Figura 3. 7: Curvas de energia potencial para a interação entre Li^+ e grafeno obtidas no nível SAPT0/6-311G(d) e BLYP/LANL2DZ (incluindo correção BSSE).....	64
Figura 3. 8: Curvas de energia potencial para a interação entre Na^+ e grafeno obtidas no nível SAPT0/6-311G(d) e BLYP/LANL2DZ (incluindo correção BSSE).....	65
Figura 3. 9: Decomposição energética SAPT0/6-311G(d) para a interação $[\text{Li}@grafeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do grafeno na linha perpendicular ao plano do grafeno passando por seu centro de massa.	66
Figura 3. 10: Decomposição energética SAPT0/6-311G(d) para a interação $[\text{Na}@grafeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do grafeno na linha perpendicular ao plano do grafeno passando por seu centro de massa.	67
Figura 3. 11: Correção BSSE referente à interação do íon Li^+ com a folha de grafeno.....	73
Figura 3. 12: Correção BSSE referente à interação do íon Na^+ com a folha de grafeno.....	73
Figura 3. 13: Efeito da correção BSSE nas CEPs BLYP/LANL2DZ dos complexos $[\text{Li}@grafeno]^+$ e $[\text{Na}@grafeno]^+$	74
Figura 3. 14: Energia rovibracional (<i>em</i> $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) da interação $[\text{Li}@grafeno]^+$, quando $J =$ 0, para diferentes números quânticos vibracionais v	76
Figura 3. 15: Energia rovibracional (<i>em</i> $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) da interação $[\text{Na}@grafeno]^+$, quando $J = 0$, para diferentes números quânticos vibracionais v	76

Figura 3. 16: População rovibracional, quando $J = 0$, da interação $[Li@grafeno]^+$ para diferentes níveis vibracionais v – nas temperaturas de 200 K, 300 K e 900 K. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível SAPT0/6-311G(d).....	78
Figura 3. 17: População rovibracional, quando $J = 0$, da interação $[Na@grafeno]^+$ para diferentes níveis vibracionais v – nas temperaturas de 200 K, 300 K e 900 K. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível SAPT0/6-311G(d).....	78
Figura 3. 18: Variação da entalpia de interação $[Li@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.	79
Figura 3. 19: Variação da entalpia de interação $[Na@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.	80
Figura 3. 20: Variação de entropia da interação $[Li@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.	80
Figura 3. 21: Variação de entropia da interação $[Na@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.	81
Figura 3. 22: Variação da energia livre de Gibbs da interação $[Li@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.....	82
Figura 3. 23: Variação da energia livre de Gibbs da interação $[Na@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.....	82
Figura 3. 24: Variação da constante de equilíbrio para o complexo $[Li@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.....	83
Figura 3. 25: Variação da constante de equilíbrio para o complexo $[Na@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.	83
Figura B. 1: Curva de energia potencial calculada no nível BLYP/6-31G(d)/LANL2DZ do complexo $[Li@grafeno]^+$ e o ajuste através da função analítica Rydberg de grau 6.....	100

Figura B. 2: Curva de energia potencial calculada no nível BLYP/6-31G(d)/LANL2DZ do complexo $[Na@grafeno]^+$ e o ajuste através da função analítica Rydberg de grau 6.	101
Figura B. 3: População rovibracional, quando $J = 0$, da interação $[Li@grafeno]^+$ para diferentes níveis vibracionais v – nas temperaturas de 200 K, 300 K e 900 K. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ.	102
Figura B. 4: População rovibracional, quando $J = 0$, da interação $[Na@grafeno]^+$ para diferentes níveis vibracionais v – nas temperaturas de 200 K, 300 K e 900 K. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ.	103
Figura B. 5: Variação de Entalpia (<i>em</i> $kJ \cdot mol^{-1}$) da interação $[Li@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ.....	103
Figura B. 6: Variação de Entalpia (<i>em</i> $kJ \cdot mol^{-1}$) da interação $[Na@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ..	104
Figura B. 7: Variação de entropia (<i>em</i> $kJ \cdot mol^{-1}$) da interação $[Li@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ..	104
Figura B. 8: Variação de entropia (<i>em</i> $kJ \cdot mol^{-1}$) da interação $[Na@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ..	105
Figura C. 1: Decomposição energética SAPT0/6-31G para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do cento de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	106
Figura C. 2: Decomposição energética SAPT0/6-311G para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do cento de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	107
Figura C. 3: Decomposição energética SAPT0/6-311G(d) para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do cento de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	107
Figura C. 4: Decomposição energética SAPT0/jun-cc-pVDZ para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do cento de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	108
Figura C. 5: Decomposição energética SAPT0/aug-cc-pVDZ para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do cento de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	108

Figura C. 6: Decomposição energética SAPT0/6-31G para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	109
Figura C. 7: Decomposição energética SAPT0/6-31G para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	109
Figura C. 8: Decomposição energética SAPT0/6-311G para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	110
Figura C. 9: Decomposição energética SAPT0/6-311G(d) para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	110
Figura C. 10: Decomposição energética SAPT0/jun-cc-pVDZ para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	111
Figura C. 11: Decomposição energética SAPT0/aug-cc-pVDZ para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	111
Figura C. 12: Decomposição energética SAPT0/def2-QZVPP para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.	112

SUMÁRIO

Introdução.....	14
Fundamentação Teórica.....	18
1.1 O Problema Molecular	18
1.1.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer	20
1.2 Construção da curva de energia potencial	24
1.2.1 Função analítica	25
1.3 Equação de Schrödinger nuclear	26
1.3.1 Problema de dois corpos.....	27
1.3.2 Problema de força central	32
1.3.3 Método variacional de Rayleigh-Ritz	35
1.4 Cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais	39
1.5 Teoria de Perturbação da Simetria Adaptada – SAPT	41
Metodologia.....	46
2.1 Curvas de Energia Potencial e Energia de interação	46
2.2 Estudo de Caso da Interação Cátion/ π	48
2.3 Função de Partição Rovibracional.....	51
2.4 <i>Gap</i> de Energia HOMO-LUMO.....	54
Resultados e Discussão.....	57
3.1 Efeito da Aproximação do Cátion no <i>Gap</i> HOMO-LUMO	57
3.2 Energia de Interação	63
3.2.1 Erro de Superposição de Funções de Base.....	71
3.3 Função de Partição Rovibracional e Termodinâmica de Adsorção.....	75
Considerações finais	84
Referências Bibliográficas.....	88
Apêndice A.....	94
Método da Representação da Variável Discreta.....	94
Apêndice B	100
Resultados Adicionais Obtidos no Nível BLYP/LANL2DZ	100
Apêndice C	106
Resultados SAPT0 para a Interação do Benzeno com os Cátions de Lítio e Sódio.....	106

RESUMO

Nanoestruturas de carbono possuem uma grande versatilidade de arranjos atômicos, ou seja, uma fonte abundante de alótropos, os quais fomentam inúmeras pesquisas sobre sua aplicação em nanociência e nanotecnologia, tanto no campo acadêmico quanto no industrial. No presente trabalho, desenvolveu-se um estudo teórico, baseado em cálculos DFT (utilizando o funcional de troca-correlação BLYP) e soluções da equação de Schrödinger nuclear utilizando o método Representação da Variável Discreta, para investigar as propriedades termodinâmicas dos complexos [íon@grafeno] formados a partir da interação de íons monovalentes alcalinos (Li^+ e Na^+) com uma estrutura bidimensional de grafeno (folha de grafeno). A obtenção das curvas de energia de ligação (CEP), a partir de pontos *ab initio* possibilitou, para ambos os sistemas interagentes, a determinação das energias rovibracionais e das constantes espectroscópicas, bem como a variação da energia livre de Gibbs e a população relativa dos estados rovibracionais. O complexo $[Li@grafeno]^+$ apresenta uma energia de complexação maior do que para o sistema $[Na@grafeno]^+$, o que refletiu na natureza exotérmica e espontânea da complexação do grafeno com cátions alcalinos em toda a faixa de temperatura estudada neste trabalho. Este trabalho demonstra a viabilidade termodinâmica para a utilização de íons de metais alcalinos como agentes moduladores do *band gap* em materiais baseados em grafeno para aplicações tecnológicas, em especial, semicondutores orgânicos.

Palavras-chaves: Curva de energia potencial, grafeno, lítio, sódio, constantes espectroscópicas, energias rovibracionais.

ABSTRACT

Carbon nanostructures possess wide versatility when it comes to its atomic arrangements, i.e., it exhibits various allotropic states, whose properties foster researches on its applicability in nanoscience and nanotechnology in academic and in industrial realms. In this work, we carried out a theoretical study based on DFT calculation (by means of the exchange-correlation functional BLYP) and the solutions of the nuclear Schrödinger equation using the Discrete Variable Representation method, to investigate the thermodynamic properties $[ion@graphene]$ complexes resulting from the interaction of alkaline metal ions (Li^+ and Na^+) with a two-dimensional structure of graphene (graphene sheet). The potential energy curve (PEC) calculation for the complexes, from *ab initio* backgrounds, made it possible, for both interacting systems, the determination of rovibrational energies and spectroscopic constants, as well as the Gibbs free energy change and the relative population of rovibrational levels. The complex $[Li@grafeno]^+$ shows a significant larger complexation energy than $[Na@grafeno]^+$ system, which was reflected on the exothermic and spontaneous nature of graphene sheet complexation with alkaline cations for the whole temperature range considered here in. This work highlights the thermodynamic feasibility for alkaline metal cations to be employed as tuning agents of band gaps in graphene-derived material aiming technological applications, with special attention to organic semiconductors.

Keywords: Potential energy curve, graphene, lithium, sodium, spectroscopic constants, rovibrational energies.

INTRODUÇÃO

Nanomateriais de carbono possuem uma fonte abundante de estados alotrópicos como fulerenos, nanotubos, grafeno, grafite e diamante. Essa versatilidade de arranjos que estas estruturas apresentam, alimenta as pesquisas sobre sua aplicação em nanociência e nanotecnologia. Grafeno é uma estrutura carbonácea formada, do ponto de vista teórico, por uma única e perfeita camada de átomos de carbono com 33% de caráter “s” empacotados densamente.¹ A síntese destas estruturas tem mobilizado tanto no campo acadêmico, quanto no industrial para o desenvolvimento de transistores em nanoescala, sensores químicos e bioquímicos, células solares e outras inovações.²

A estrutura atômica dos átomos de carbono no grafeno é caracterizada por dois tipos de ligação como resultado da sua hibridização (sp^2), em que dos quatro orbitais de valência do carbono ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) três se combinam para formar as ligações σ (caráter ligante e duplamente ocupado) e σ^* (caráter antiligante e vacante). O orbital remanescente, que é perpendicular ao plano da folha, se aproxima do orbital $2p_z$ vizinho criando os orbitais de simetria π ligante e antiligante, formando uma banda de estados energéticos que efetivamente são responsáveis pelas propriedades optoeletrônicas do grafeno.¹

Recentemente, Colherinhas e colaboradores mostraram que íons monovalentes e bivalentes são capazes de polarizar compostos de grafeno significativamente influenciando a estrutura eletrônica de valência da nanoestrutura carbônica.³ Os autores avaliaram até que ponto a localização dos íons lítio (Li^+), sódio (Na^+) nas proximidades de um composto planar de grafeno (“folha de grafeno”) pode interferir na diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (*HOMO-LUMO gap*) do sistema baseados em cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando o funcional de troca-correlação do tipo GGA, BLYP.³

Uma deficiência bastante conhecida da DFT é que a diferença entre os autovalores de Kohn-Sham do estado ocupado mais alto e o estado desocupado mais baixo, isto é, a diferença de energia HOMO-LUMO (E_{H-L}), geralmente difere do gap fundamental (E_{fund}). O gap fundamental é definido como a diferença entre o potencial de ionização e a afinidade

eletrônica.⁴ A principal razão para esta deficiência é que $E_{fund} = E_{H-L} + \Delta_{xc}$, onde Δ_{xc} é a descontinuidade da derivada, isto é, o salto que o potencial de troca-correlação apresenta quando o número de elétrons ultrapassa um número inteiro no sistema N -eletrônico.⁵ Esta deficiência inibe a predição do gap fundamental a partir dos orbitais de Kohn-Sham do sistema N -eletrônico. Desta forma, a utilização de um funcional GGA puro como o BLYP, pode levar a uma análise espúria no estudo da customização do band gap de uma folha de grafeno por cátions monoatômicos. Mesmo funcionais híbridos falham na descrição do gap fundamental de sistemas finitos, subestimando-os severamente.⁵

Funcionais com correção de longo alcance (*range separated hybrid functionals*-LC-RSH) são uma classe de funcionais em que a energia de troca é separada em um termo de curto e longo alcance. Esta separação se dá utilizando a função erro padrão mediado por um parâmetro de separação ω que é determinado parametrizando propriedades como, por exemplo, energias de atomização de um conjunto moléculas prototípicas.⁶ Embora os funcionais LC-RSH tenham se mostrado como uma boa alternativa na descrição de propriedades ópticas, em muitos exemplos, o parâmetro de separação ω padronizado é inadequado, superestimando as energias de estados de transferência de carga (a indução entre cátion e grafeno pode ser encarada como um tipo de transferência de carga) e também, apresenta dependência com o sistema molecular. Nesta linha, a otimização do parâmetro ω tem sido uma alternativa relativamente simples, do ponto de vista computacional, de aliviar estas deficiências, melhorando a descrição DFT do gap $E_{HOMO-LUMO}$ de moléculas orgânicas.⁷

Neste trabalho dedicaremos nossa atenção para a uma boa descrição do band gap de folhas de grafeno através de funcionais LC-RSH otimizados por métodos não-empíricos. Um segundo objetivo é estudar o efeito da adsorção de cátions monoatômicos e quanto do ponto de vista termodinâmico, avaliando se a customização do band gap por estes cátions é viável. Desta forma nosso enfoque será a avaliação termodinâmica a partir de cálculos de estrutura eletrônica, da interação entre os cátions monovalentes Li^+ e Na^+ com uma folha de grafeno visando modificações de sua estrutura eletrônica.

O modelo implementado de folha de grafeno é constituído de 54 átomos de carbono mais os átomos de hidrogênio terminais – necessário para que ocorra a convergência da função de onda.³ Cabe ressaltar que os elétrons-s, oriundos dos átomos de hidrogênios terminais, não participam da formação do Gap do composto, o qual é determinado apenas por seus elétrons- π . Denotando os complexos formados pela interação dos íons Li^+ e Na^+ com a folha de grafeno

por $[Li@grafeno]^+$ e $[Na@grafeno]^+$, respectivamente, podemos representar cada um desses sistemas como um pseudomodelo de dois corpos, no qual é retratado pela curva de energia potencial – procedimento similar ao que é realizado com sistemas diatômicos. Esta aproximação é utilizada para reduzir a simetria do problema para uma interação de força central. Metodologia similar foi desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa para estudar a interação de moléculas de amônia com um sensor baseado em ftalocianina complexada em diversos metais de transição.⁸ Paura e colaboradores, também se valendo desta aproximação, estudaram as propriedades supramoleculares para a interação de monóxido de carbono intercalada em nanotubos de nitreto de boro.⁹ Através desta metodologia, pretende-se avaliar as propriedades termodinâmicas do processo de adsorção de íons Li^+ e Na^+ por uma folha de grafeno, utilizando uma aproximação minimalista, em que os sistemas interagentes são modelados como um sistema “pseudo-diatômico”.

A aproximação “pseudo-diatômica” permite a resolução da equação de Schrödinger nuclear (ESN) de maneira relativamente simples, carecendo apenas o cálculo da curva de energia potencial sob a qual os núcleos se movimentam para construir o operador hamiltoniano da ESN. Utilizaremos aqui dois métodos para a construção da CEP para os complexos $[Li@grafeno]^+$ e $[Na@grafeno]^+$. O primeiro método é baseado na aproximação supermolecular, onde a energia de interação é computada diretamente pela diferença de energia do dímero subtraído da soma das energias dos monômeros isolados.¹⁰ Para este método, utilizou-se o mesmo nível de cálculo do trabalho original de Colherinhas e colaboradores, BLYP/LANL2DZ.¹¹ Na prática, devido ao uso de funções de base incompleta por limitações computacionais, este método sempre introduz o chamado erro de superposição de funções de base (*Basis Set Superposition Error* - BSSE) resultando em uma diminuição artificial da energia de interação no cálculo da energia do dímero. Por este motivo, nossos cálculos incluem correções que remediaram o erro BSSE. O método supermolecular não permite extrair nenhuma interpretação física da natureza das interações intermoleculares, o que nos levou ao segundo método empregado, a Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada (*Symmetry Adapted Perturbation Theory* – SAPT). O método SAPT tem sido atualmente de extrema utilidade em fornecer uma interpretação e estimativa da precisão das CEPS obtidas pelo método supermolecular.^{10,12,13}

Nas próximas seções, apresentaremos, em pormenores, as principais características teóricas que embasaram o estudo realizado até o presente momento do mestrado deste autor, enfatizando as limitações e motivações para tal abordagem.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 O Problema Molecular

Com o intuito de se investigar a interação entre íons alcalinos e folhas de grafenos podemos considerar a folha de grafeno e os cátions interagentes como um sistema pseudodiatômico, isto é, são representados através de uma aproximação minimalista de dois corpos, como mostrado sob a perspectiva das coordenadas moleculares na Figura 1.1.

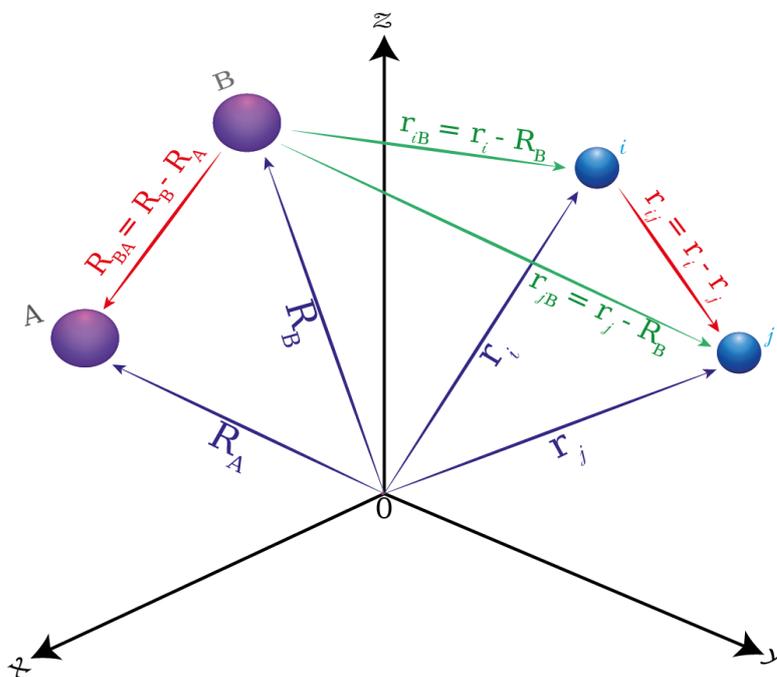


Figura 1. 1: Representação do sistema diatômico em coordenadas moleculares.

Os índices i e j caracterizam os elétrons, enquanto que A e B representam os dois núcleos de um sistema molecular genérico e R_{BA} é a distância internuclear. Os índices r_{jB} e r_{ij} são: a distância entre o elétron i e núcleo B e a distância entre os elétrons i e j , respectivamente.

O Hamiltoniano não-relativístico e independente do tempo, para o sistema composto por N elétrons e M núcleos, pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{B=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_B^2 - \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{r_{Bi}} + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1.1)$$

em que, \hat{H} é um operador diferencial – que depende do sistema estudado e fornece a energia total (E) – os índices Z_B e Z_A são as cargas dos núcleos B e A , M_B é a massa do núcleo, e é a carga elementar do elétron, m_e é a massa do elétron e \hbar é a constante de Planck reduzida.¹⁴ Em unidades atômicas ($\hbar = e = m_e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$) a equação (1.1) pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 - \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.2)$$

Na Eq. (1.2) cada termo do Hamiltoniano molecular é descrito, respectivamente, como: operador energia cinética dos elétrons, operador energia cinética dos núcleos, interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons, interação coulombiana entre os núcleos, e interação coulombiana entre os elétrons.¹⁴ Apropriando-se da notação de Born e Oppenheimer o operador Hamiltoniano, Eq.(1.1), pode ser representado de uma forma mais simplificada:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

Nesse contexto, a equação de Schrödinger independente do tempo para qualquer sistema molecular, onde a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa as propriedades do sistema como um todo, é definida como:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.4)$$

A obtenção de soluções analíticas e exatas a partir da equação de Schrödinger só é possível para alguns sistemas físicos ideais como, por exemplo, o oscilador harmônico, rotor rígido, átomo de hidrogênio e, também, partícula na caixa.¹⁵ Soluções analíticas para sistemas

mais complexos que os supracitados caracterizam-se por serem extremamente complexos e até impraticáveis. Em virtude da impossibilidade de tratar os movimentos eletrônicos e nucleares de maneira acoplada, torna-se necessário o uso de aproximações que possibilitem contornar este problema, dentre estas a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) tem um maior destaque.

1.1.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Explicitando o operador Hamiltoniano da Eq.(1.1) na equação de Schrödinger para um sistema molecular genérico, Eq.(1.4), obtemos:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 - \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^N \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.5)$$

Devido ao termo de acoplamento elétron-núcleo (terceiro termo no lado direito da Eq. (1.5)) essa equação não é separável, todavia a aproximação de Born-Oppenheimer possibilita um caminho para contornar este problema. Fisicamente, a ABO baseia-se no fato de que os núcleos, muito mais massivos que os elétrons ($m_p/m_e \sim 1840$), movem-se muito mais lentamente que os elétrons. A ABO considera, como uma boa aproximação, os núcleos estarem “fixos” enquanto os elétrons executam seus movimentos.¹⁶

A ABO é aplicada baseando-se no teorema adiabático, o qual afirma que, diante de uma perturbação suficientemente lenta aplicada a um sistema, o mesmo adapta-se a sua nova condição, isto é, o seu autoestado é mantido. Desta maneira, se o núcleo se movimenta lentamente (do ponto de vista eletrônico) pode-se considerar que os elétrons se deslocam em um campo de núcleos fixos.¹⁴ Consequentemente, não ocorre acoplamento de diferentes estados eletrônicos durante o movimento nuclear. Como resultado, é possível expandir a função de onda do sistema molecular, considerando que os núcleos atuam como parâmetros geométricos para o deslocamento eletrônico.

Considerando $\chi(\mathbf{R})$ como sendo a função de onda nuclear e $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ a função de onda eletrônica depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, a expansão adiabática é

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \quad (1.6)$$

Inserindo a função de onda expandida, Eq.(1.6), na função de onda completa Eq.(1.5) e reorganizando os termos, dispomos:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] - \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] \\
& - \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \\
& + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^N \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}).
\end{aligned} \tag{1.7}$$

Manipulando apenas o termo $\nabla_B^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})]$ presente na Eq.(1.7):

$$\begin{aligned}
& \nabla_B^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] \\
& = [\nabla_B^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \chi(\mathbf{R}) + 2 \nabla_B \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_B \chi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) [\nabla_B^2 \chi(\mathbf{R})],
\end{aligned} \tag{1.8}$$

e assumindo a aproximação adiabática em que $\nabla_B^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\nabla_B \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ são negligenciáveis, temos que

$$\nabla_B^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) [\nabla_B^2 \chi(\mathbf{R})]. \tag{1.9}$$

Substituindo a Eq.(1.9) nos termos da Eq.(1.7) chegamos à seguinte relação:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \chi(\mathbf{R}) \sum_i^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 \chi(\mathbf{R}) \\
& - \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) +
\end{aligned} \tag{1.10}$$

$$+ \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}).$$

Rearranjando a Eq.(1.10) separando os termos eletrônicos dos nucleares:

$$\begin{aligned} & - \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) - E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = \\ & = \frac{1}{2} \chi(\mathbf{R}) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Dividindo Eq.(1.11) acima por $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})$, obtemos:

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} - E = \\ & = \frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Para que a relação obtida na Eq.(1.12) seja obedecida, cada lado da igualdade deve ser equivalente a uma constante de separação que dependa da separação internuclear. Denotando essa constante por $-\varepsilon(\mathbf{R})$, temos:

$$\frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\varepsilon(\mathbf{R}), \quad (1.13)$$

e

$$- \frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} - E = -\varepsilon(\mathbf{R}). \quad (1.14)$$

Multiplicando a Eq.(1.14) por $\chi(\mathbf{R})$, obtemos:

$$\left[-\sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} - E \right] \chi(\mathbf{R}) = -\varepsilon(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (1.15)$$

Por outro lado, multiplicando a Eq.(1.13) por $-\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, a seguinte relação pode ser obtida:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.16)$$

Considerando que a geometria molecular não se modifica (por exemplo, fixo em uma configuração \mathbf{R}_b qualquer) a Eq.(1.16) torna-se:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_b) = \varepsilon(\mathbf{R}_b) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_b). \quad (1.17)$$

Deste modo, todos os termos contidos entre colchetes na Eq.(1.17), corresponde ao operador Hamiltoniano eletrônico. Portanto, a expressão descrita na Eq.(1.16) é denominada de Equação de Schrödinger Eletrônica, onde a constante $\varepsilon(\mathbf{R}_b)$ representa a energia eletrônica (para uma determinada geometria fixa) e $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_b)$ é função de onda eletrônica para um sistema molecular fixo em \mathbf{R}_b .¹⁷

Para os núcleos, as energias eletrônicas em diferentes configurações nucleares na Eq.(1.15), constituem um potencial sob o qual os núcleos se movem, ou seja, $\varepsilon(\{\mathbf{R}_i\})$ é a energia potencial representado por:

$$\left[-\sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} + \varepsilon(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \quad (1.18)$$

em que cada configuração nuclear fornece diferentes valores para o termo

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} + \varepsilon(\mathbf{R}). \quad (1.19)$$

(denominado de Potencial Efetivo que os núcleos estão sujeitos) resultando em uma curva de energia potencial para o movimento do núcleo.¹⁷ Denomina-se como Equação de Schrödinger Nuclear a expressão formalizada na Eq.(1.18), a qual possibilita descrever aspectos da dinâmica do sistema em estudo, tais como: movimento rotacional, translacional e vibracional. Outra característica importante do potencial efetivo é sua dependência explícita dos autovalores do Hamiltoniano eletrônico (Eq.(1.16)) associado ao potencial de repulsão internuclear constante (se a ABO for considerada).

Substituindo a Eq.(1.19) na Eq.(1.18), temos:

$$\hat{H}_n = - \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 \chi(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}), \quad (1.20)$$

o qual é denominado de operador Hamiltoniano nuclear e o termo $V(\mathbf{R})$ é obtido a partir da solução da equação de Schrödinger eletrônica. Resumidamente, a ABO possibilita o desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, resultando em uma equação de Schrödinger eletrônica e outra nuclear.

1.2 Construção da curva de energia potencial

O potencial efetivo para o movimento vibracional ou colisões moleculares dependentes das coordenadas intermoleculares, frequentemente são representados por funções denominadas Superfície de Energia Potencial (SEP) ou Curva de Energia Potencial (CEP) – para sistemas diatômicos,¹⁸ como ilustrado na **Figura 1.2**.

Como discutido na seção anterior, a equação de Schrödinger nuclear possui um potencial que depende das energias eletrônicas. Entretanto, calcular, através da equação de Schrödinger eletrônica, todas as configurações possíveis do sistema é quase impraticável, o que se empreende habitualmente é determinar as energias eletrônicas para um conjunto delimitado de configurações nucleares e estabelecer um ajuste analítico sobre os valores encontrados.

Funções analíticas devem ser flexíveis para cobrir o comportamento heterogêneo que a curva de energia potencial apresenta em diferentes regiões e, também, devem ser capazes de extrapolar o potencial, tanto no limite assintótico, quanto em regiões de curto alcance. A flexibilidade da função está diretamente relacionada com o número de parâmetros ajustáveis que ela apresenta, e assim ser capaz de reproduzir com exatidão os estados rovibracionais, tanto da região de contato quanto da dissociação, do sistema diatômico.¹⁸ CEPs detalhadas e precisas são características fundamentais, por exemplo, para o entendimento, elaboração e simulação de experimentos fotodissociativos. Funções de onda rovibracionais, peças importantes na decisão de qual laser se deve empregar em experimentos de fotodissociação, podem ser obtidas a partir de CEPs acuradas.¹⁹

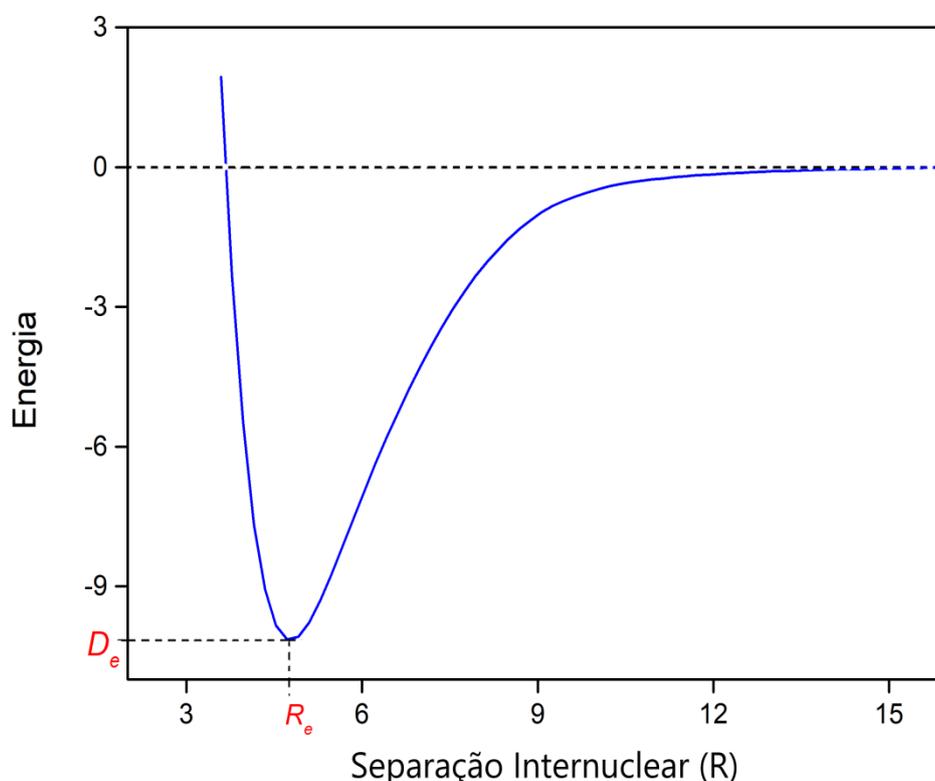


Figura 1. 2: Modelo pictórico da curva de energia potencial de moléculas diatômicas. R_e é a distância internuclear associada à configuração de equilíbrio e D_e é a energia de dissociação do sistema.

1.2.1 Função analítica

Existe um vasto repertório de funções analíticas empregadas no ajuste de curvas de energia potencial referenciadas na literatura, tais como: polinômios em coordenadas de ordem de ligação (Bond Order),²⁰ Rydberg,²¹ função de Rui Hua Xie e Jiangbin Gong,²² entre outras.

O presente trabalho utilizará apenas a função Rydberg de grau 6 por apresentar resultados já consolidados em problemas diatômicos. Este potencial pode ser representado da seguinte forma:

$$V_{Ryd}(R) = -D_e \left[1 + \sum_{i=1}^6 c_i (R - R_e)^i \right] e^{-c_1(R - R_e)}, \quad (1.21)$$

na qual D_e , R_e , c_i e R , representam, respectivamente, a energia de dissociação do sistema diatômico, a separação de equilíbrio, os coeficientes ajustáveis e a separação internuclear.

A função Rydberg de grau 6 possibilita ajustes de curvas *ab initio* com erros globais (χ^2) e erros ponto a ponto na CEP consideravelmente pequenos quando comparados aos valores de outras funções analíticas.²¹ Outra forma de constatar a sua qualidade, reside em verificar a precisão de suas propriedades físico-químicas, através da resolução da equação de Schrödinger nuclear, como será demonstrado na seção de resultados e discussão.

1.3 Equação de Schrödinger nuclear

Conforme descrito em subseções anteriores, uma curva de energia potencial pode ser construída a partir da resolução da equação de Schrödinger eletrônica em diferentes configurações nucleares. Esse conjunto de soluções pode ser ajustado por um potencial analítico como, por exemplo, Rydberg ou Morse e, posteriormente, utilizado para solucionar a equação de Schrödinger nuclear.

Embora o sistema íon/grafeno seja obviamente um sistema molecular poliatômico, neste trabalho será empregada uma abordagem minimalista considerando a interação entre as espécies químicas como um problema estritamente radial. Esta simplificação viabilizará a resolução da equação de Schrödinger nuclear como um sistema constituído por dois grandes átomos, isto é, um pseudoproblema de dois corpos.

1.3.1 Problema de dois corpos

A caracterização da dinâmica vibracional e rotacional para um sistema de dois corpos em estado eletrônico ligado pode ser tratada em uma dimensão, tal como representado, pictoricamente, na **Figura 1.3**.

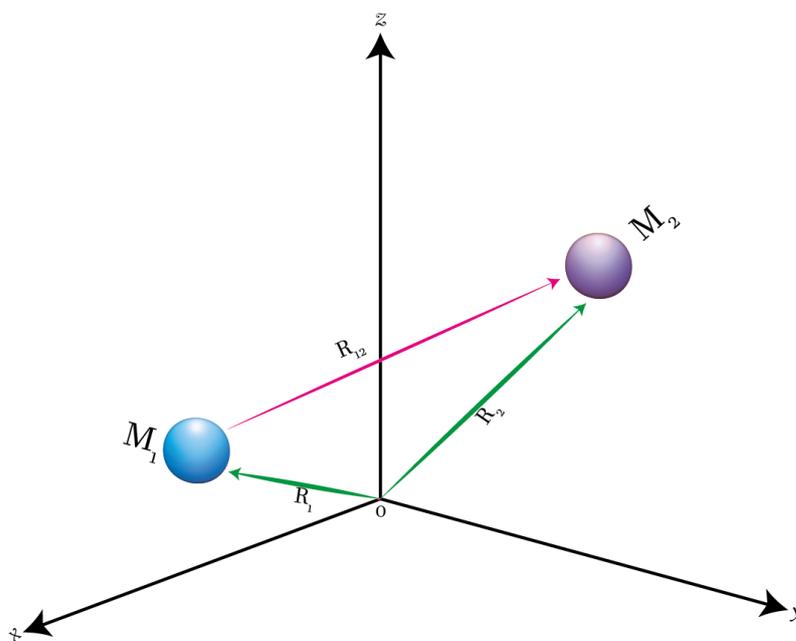


Figura 1. 3: Representação, no plano x, y e z, de dois núcleos com massa M_1 e M_2 .

Na perspectiva ilustrada pela Figura 1.3 M_1 e M_2 representam, respectivamente, a massa dos núcleos 1 e 2, R_1 e R_2 as posições deles em relação à origem e R_{12} a distância relativa entre os núcleos. Desta forma, a energia cinética dos dois núcleos, para esse sistema de coordenada molecular, é caracterizada pela seguinte equação:

$$K_{total} = \frac{1}{2}M_1\dot{R}_1\dot{R}_1 + \frac{1}{2}M_2\dot{R}_2\dot{R}_2. \quad (1.22)$$

A distância relativa entre os núcleos é fornecida pela expressão $R_{12} = R_2 - R_1$ e a posição do centro de massa (representado por R_{CM}) do sistema diatômico é denotada por:

$$R_{CM} = \frac{M_1 R_1 + M_2 R_2}{(M_1 + M_2)}. \quad (1.23)$$

A posição do núcleo 1 em termos das coordenadas do centro de massa e coordenadas internas é dada por

$$R_1 = R_{CM} - \frac{M_2}{(M_1 + M_2)} R_{12}, \quad (1.24)$$

e de maneira análoga, para o núcleo 2 temos:

$$R_2 = R_{CM} + \frac{M_1}{(M_1 + M_2)} R_{12}. \quad (1.25)$$

Tomando as derivadas das equações Eq.(1.24) e Eq.(1.25) em relação ao tempo obtemos as velocidades de cada núcleo e após substituição na Eq.(1.22) obtemos a energia cinética em termos do novo sistema de coordenadas:

$$K_{total} = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_{CM} \mathbf{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12} \mathbf{P}_{12}, \quad (1.26)$$

em que $\mathbf{P}_{CM} = M \dot{\mathbf{R}}_{CM}$, $\mathbf{P}_{12} = \mu \dot{\mathbf{R}}_{12}$ e a massa total do sistema $M = M_1 + M_2$. O termo μ que aparece na Eq.(1.26) simboliza a massa reduzida ($\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$) do sistema de coordenadas molecular proposto.

O Hamiltoniano clássico para esse sistema de coordenadas é o resultado da adição das energias cinéticas dos dois núcleos ao potencial de interação entre as partículas. E, para o sistema unidimensional proposto, o potencial depende apenas da distância entre os núcleos.²³ Portanto, o Hamiltoniano pode ser representado como:

$$H = \frac{1}{2M_1} P_1 P_1 + \frac{1}{2M_2} P_2 P_2 + V(R_1, R_2) \quad (1.27)$$

ou

$$H = K_{total} + V(R_1, R_2),$$

em que K_{total} é soma das energias cinéticas de ambos os núcleos e $V(R_1, R_2)$ o potencial de interação. Substituindo a expressão da energia cinética, Eq.(1.26), dentro da Eq.(1.27), obtemos uma nova maneira de descrever o Hamiltoniano clássico:

$$H = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_{CM} \mathbf{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12} \mathbf{P}_{12} + V(R_{12}). \quad (1.28)$$

Modificando as variáveis dinâmicas representadas sob a ótica da mecânica clássica na Eq. (1.28) por seus respectivos termos da mecânica quântica não-relativística²³ é possível obter o seguinte Hamiltoniano, em unidades atômicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12}), \quad (1.29a)$$

ou de maneira condensada $\hat{H} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}$.

Logo, o movimento de translação do sistema molecular é descrito por:

$$\hat{H}_{CM} = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2, \quad (1.30)$$

que é operador Hamiltoniano do centro de massa – o qual fornece informações sobre a dinâmica da molecular como um todo. O operador \hat{H}_{int} descreve os movimentos internos da molécula diatômica (ou seja, rotação e vibração),²³ definida como:

$$\hat{H}_{int} = -\frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}), \quad (1.31)$$

igualou-se $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}$, para simplificar a notação, uma vez que os movimentos internos se reduzem a uma única dimensão. Com o operador Hamiltoniano nuclear transformado para o novo sistema de coordenadas, a equação de Schrödinger nuclear independente do tempo para a molecular diatômica se torna:

$$\hat{H}\chi(R_{CM}, \mathbf{R}) = [\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\chi(R_{CM}, \mathbf{R}) = E\chi(R_{CM}, \mathbf{R}). \quad (1.32)$$

Em decorrência de o Hamiltoniano nuclear ser separável, a função de onda nuclear pode ser desacoplada da seguinte maneira:¹⁷

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}) = \sigma_{int}(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (1.33)$$

Substituindo a Eq.(1.33) na Eq.(1.32) e reorganizando cada termo, temos:

$$\sigma_{int}(\mathbf{R})\hat{H}_{CM}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) + \varphi(\mathbf{R}_{CM})\hat{H}_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}) = E\sigma_{int}(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (1.34)$$

Dividindo a Eq.(1.34) por $\sigma_{int}(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R}_{CM})$ tem-se que:

$$\frac{1}{\varphi(\mathbf{R}_{CM})}\hat{H}_{CM}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) + \frac{1}{\sigma_{int}(\mathbf{R})}\hat{H}_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}) = E. \quad (1.35)$$

A relação de igualdade apresentada na Eq.(1.35) só é satisfeita se cada termo do lado esquerdo da equação for igual a uma constante. Além disso, a soma das constantes deve resultar na energia total da molécula diatômica,¹⁷ ou seja, $E = E_{tran} + E_{int}$.

Tendo em vista a forma como energia total está particionada, a Eq.(1.35) pode ser desacoplada em duas outras:

$$\hat{H}_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}) = E_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}), \quad (1.36)$$

e

$$\hat{H}_{CM}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) = E_{tran}\varphi(\mathbf{R}_{CM}), \quad (1.37)$$

em que E_{tran} refere-se à energia do movimento de translação da molécula e E_{int} a energia oriunda dos movimentos nucleares relativos (vibração e rotação). Para uma partícula sujeita a um potencial nulo e confinada em uma caixa de aresta L ¹⁷, a Eq.(1.37) se resume ao modelo da partícula na caixa, cujas soluções são conhecidas e descritas como:

$$\varphi(\mathbf{R}_{CM}) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.38a)$$

$$E_{tran} = \frac{n^2 \pi^2}{8ML^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.38b)$$

Caso a molécula diatômica esteja sujeita a forças externas atuando sobre ela, a energia de translação será constante.²³ Esse fato permite que adotemos um valor nulo para a energia de translação ($E_{tran} = 0$), de maneira a simplificar os cálculos. Admitindo que energia de translação seja zero, a energia total da molécula diatômica dependerá apenas dos movimentos rovibracionais.

Como um dos interesses deste trabalho reside em obter as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionais (ou seja, descrever os movimentos internos do sistema molecular proposto), a resolução da Eq.(1.36) torna-se necessária tendo em vista que é esta equação que possibilita descrever os movimentos rotacionais e vibracionais da molécula em estudo.

1.3.2 Problema de força central

Considerando que a molécula diatômica não está sob ação de forças externas, a estrutura, como um todo, não sofre deslocamento no espaço e, conseqüentemente, apresenta energia de translação igual à zero, podemos fixar o centro de massa \mathbf{R}_{CM} na origem de um novo sistema de coordenadas $O'XYZ$ (Figura 1.4).

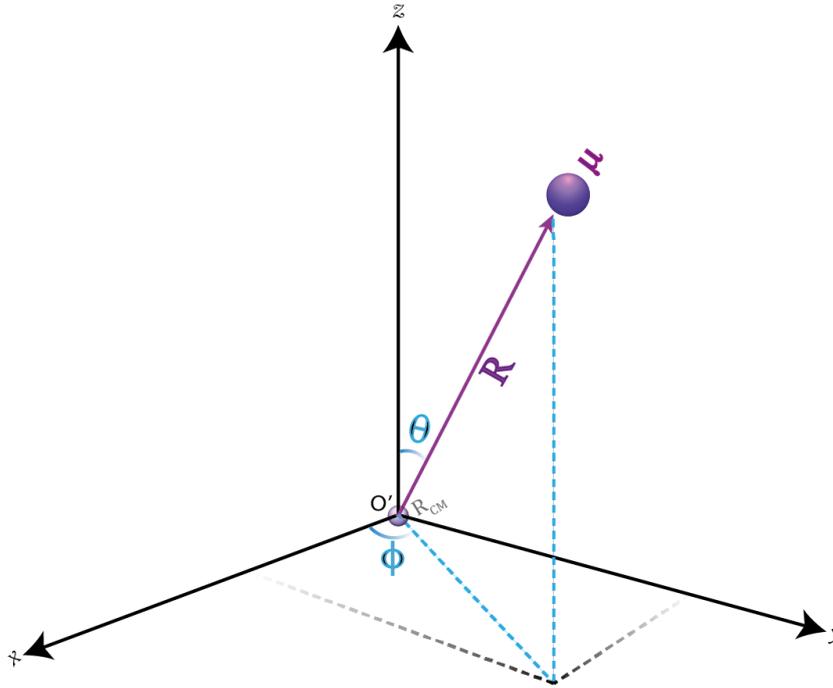


Figura 1.4: Sistema de coordenadas com o centro de massa fixo de uma molécula diatômica restringida de movimento de translação.

Na Figura 1.4 O' representa a origem do sistema na qual o centro de massa está fixado, μ é massa reduzida resultante da combinação dos dois núcleos, θ e ϕ caracterizam os ângulos de orientação no plano $O'XYZ$ do vetor posição R . Como descrito anteriormente, na seção 1.3.1, o movimento interno da molécula diatômica pode ser evidenciado pela Eq.(1.36). Explicitando os termos do Hamiltoniano \hat{H}_{int} contido nesta equação:

$$-\frac{1}{2\mu}(\nabla_{12})^2\sigma_{int}(R, \theta, \phi) + V(R)\sigma_{int}(R, \theta, \phi) = E_{int}\sigma_{int}(R, \theta, \phi). \quad (1.39)$$

A magnitude do potencial de interação entre os núcleos é subordinada à distância R o qual é direcionado ao longo do vetor que a adjetiva. Essa dependência do potencial de interação com relação à R , é um problema de força central.²⁴

Em suma, dizemos que o potencial $V(R)$ tem simetria esférica, o que possibilita tratar todo o problema sob a perspectiva de coordenadas esféricas.^{16,17} Portanto, modificando a Eq.(1.39) em termos de coordenadas esféricas, temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hat{L}^2}{R^2} - 2\mu V(R) \right] \sigma_{int}(R, \theta, \phi) = E_{int} \sigma_{int}(R, \theta, \phi). \quad (1.40)$$

Note que a notação vetorial é abandonada, uma vez que o problema é unidimensional e de simetria esférica, ou seja, a coordenada internuclear é invariante às mudanças nos ângulos polares e de azimute. Na Eq. (1.40) \hat{L}^2 corresponde ao operador momento angular ao quadrado,

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (1.41)$$

Claramente as variáveis angulares e radiais no Hamiltoniano descrito na Eq.(1.40) estão desvinculadas, o que permite separar a função de onda $\sigma_{int}(R)$ em função de onda angular (θ e ϕ) e a outra radial (R):

$$\sigma_{int}(R, \theta, \phi) = \psi(R) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (1.42)$$

em que $Y_l^m(\theta, \phi)$ refere-se aos harmônicos esféricos – ou seja, auto funções do operador \hat{L}^2 .²³ Substituindo a Eq.(1.42) em Eq.(1.40) e distribuindo os termos do Hamiltoniano, temos:

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2\mu} \left[Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{R} \frac{d\psi(R)}{dR} - \psi(R) \frac{\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi)}{R^2} + \right. \\
& \left. - 2\mu\gamma Y_l^m(\theta, \phi) V(R) \psi(R) \right] = E_{int} \psi(R) Y_l^m(\theta, \phi).
\end{aligned} \tag{1.43}$$

Conhecendo-se que $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 J(J+1) Y_l^m(\theta, \phi)$, na qual $J(J+1)$ são os autovalores do operador momento angular,¹⁵ e substituindo-se essa relação na Eq.(1.43), a seguinte expressão pode ser encontrada:

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2\mu} \left[Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{R} \frac{d\psi(R)}{dR} - \psi(R) \frac{\hbar^2 J(J+1) Y_l^m(\theta, \phi)}{R^2} + \right. \\
& \left. - 2\mu Y_l^m(\theta, \phi) V(R) \psi(R) \right] = E_{int} \psi(R) Y_l^m(\theta, \phi).
\end{aligned} \tag{1.44}$$

Dividindo-se a Eq.(1.44) por $Y_l^m(\theta, \phi)$, obtemos como resultado:

$$- \frac{1}{2\mu} \left[\frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d\psi(R)}{dR} - \frac{\hbar^2 J(J+1)\psi(R)}{R^2} - 2\mu V(R)\psi(R) \right] = E_{int} \psi(R). \tag{1.45}$$

Deste modo equação de Schrödinger nuclear, descrita na Eq.(1.45), apresenta dependência apenas em relação à distância intermolecular R . Considerando que

$$S(R) = R\psi(R) \tag{1.46}$$

e substituindo esta relação de igualdade na Eq.(1.45) e, após algumas simplificações, temos:

$$- \frac{1}{2\mu} \frac{d^2 S(R)}{dR^2} + \left[\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] S(R) = E_{int} S(R). \tag{1.47}$$

A combinação dos termos entre os colchetes da Eq.(1.47) é denominada de potencial efetivo $V_{ef}(R)$:

$$V_{ef}(R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R). \quad (1.48)$$

O potencial efetivo é constituído por um potencial devido ao estado rotacional e pela curva de energia potencial unidimensional. Além disso, cada molécula diatômica tem a mesma expressão para o potencial efetivo, o qual é caracterizado pela massa reduzida μ e o número quântico rotacional J .^{15,23} Escrevendo a Eq.(1.47) de forma mais reduzida:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 S(R)}{dR^2} + V_{ef}(R)S(R) = E_{int}S(R) \quad (1.49)$$

Neste trabalho a resolução da equação de Schrödinger nuclear radial, Eq. (1.49) foi feita através de métodos variacionais.

1.3.3 Método variacional de Rayleigh-Ritz

Publicado em dois trabalhos (em 1908 e 1909) por Walter Ritz, o método variacional de Ritz (ou como alguns autores chamam: método de Rayleigh-Ritz) procura estabelecer de maneira direta (ou seja, sem o uso da equação diferencial Euler-Lagrange clássica) os pontos críticos de um funcional no qual o domínio é um espaço vetorial.²⁵ Consiste em um procedimento, para solucionar problemas de autovalores e valores de contorno numericamente, no qual a solução é proposta na forma de uma série de funções que satisfazem as condições de fronteira geométricas.²⁵ Cada função apresenta um coeficiente arbitrário e minimiza a energia do sistema.

Multiplicando toda expressão contida na Eq.(1.49) por $S^*(R)$ e depois integrando (do limite inferior = 0 até o limite superior = ∞) ambos os lados da igualdade em relação à R , a seguinte equação é estabelecida:

$$-\frac{1}{2\mu} \int_0^{\infty} S^*(R) \frac{d^2 S(R)}{dR^2} dR + \int_0^{\infty} S^*(R) V_{ef}(R) S(R) dR = \quad (1.50)$$

$$= \int_0^{\infty} S^*(R) E_{int} S(R) dR$$

Ao integrar por partes a primeira integral, do lado esquerdo da igualdade, da Eq.(1.50) e considerando a função de onda $S(R)$ ortonormalizada, a seguinte relação pode ser obtida:

$$\frac{1}{2\mu} \int_0^{\infty} \frac{dS^*(R)}{dR} \frac{dS(R)}{dR} dR + \int_0^{\infty} S^*(R) V_{ef}(R) S(R) dR = E_{int}. \quad (1.51)$$

A integral por partes, realizada na Eq.(1.50) para obter a Eq.(1.51), só é válida se as condições de contorno do problema forem consideradas, ou seja, $S(R)$ é igual a zero quando a distância entre os núcleos for $R = 0$ e $R = \infty$.

Para aplicarmos o método variacional Rayleigh-Ritz, a seguinte consideração deve ser interposta: a função de onda radial $S(R)$ pode ser expandida como uma combinação de n -funções de base $f(R)$ linearmente independentes:²⁶

$$S^*(R) \approx \sum_{i=1}^n c_i^* f_i^*(R) \quad (1.52)$$

$$S(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(R). \quad (1.53)$$

Neste sentido, os termos c_i^* e c_j são os coeficientes da expansão em série (os quais deverão ser determinados), e $f_i^*(R)$ e $f_j(R)$ são as funções de base previamente conhecidas.^{25,26} Substituindo os termos da Eq.(1.52) e Eq.(1.53) na Eq.(1.51), encontramos a seguinte relação:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\mu} \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \frac{df_i^*(R)}{dR} \frac{df_j(R)}{dR} dR \\ & + \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j f_i^*(R) V_{ef}(R) f_j(R) dR = E_{int} \end{aligned} \quad (1.54)$$

Reescrevendo a Eq.(1.54) como uma soma de integrais:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \int_0^{\infty} \frac{df_i^*(R)}{dR} \frac{df_j(R)}{dR} dR \\ + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \int_0^{\infty} f_i^*(R) V_{ef}(R) f_j(R) dR = E_{int} \end{aligned} \quad (1.55)$$

Representando a Eq.(1.55) na forma matricial, temos:

$$[c_1^* \quad c_2^* \quad \dots \quad c_n^*] \mathbf{K} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} + [c_1^* \quad c_2^* \quad \dots \quad c_n^*] \mathbf{V} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int}. \quad (1.56)$$

Na qual, \mathbf{K} e \mathbf{V} representam a matriz energia cinética e potencial, respectivamente. As quais podem ser obtidas através de:

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_0^{\infty} \frac{df_1^*(R)}{dR} \frac{df_1(R)}{dR} dR & \dots & \frac{1}{2\mu} \int_0^{\infty} \frac{df_1^*(R)}{dR} \frac{df_n(R)}{dR} dR \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_0^{\infty} \frac{df_n^*(R)}{dR} \frac{df_1(R)}{dR} dR & \dots & \frac{1}{2\mu} \int_0^{\infty} \frac{df_n^*(R)}{dR} \frac{df_n(R)}{dR} dR \end{bmatrix} \quad (1.57)$$

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \int_0^{\infty} f_1^*(R) V_{ef}(R) f_1(R) dR & \dots & \int_0^{\infty} f_1^*(R) V_{ef}(R) f_n(R) dR \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^{\infty} f_n^*(R) V_{ef}(R) f_1(R) dR & \dots & \int_0^{\infty} f_n^*(R) V_{ef}(R) f_n(R) dR \end{bmatrix} \quad (1.58)$$

A matriz hamiltoniana (\mathbf{H}) é o resultado da soma entre a matriz energia cinética e a potencial ($\mathbf{H} = \mathbf{K} + \mathbf{V}$). Assim sendo, a Eq.(1.56) pode ser modelada na forma:

$$[c_1^* \quad c_2^* \quad \cdots \quad c_n^*] \mathbf{H} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int} \quad (1.59)$$

ou

$$c^\dagger \mathbf{H} c = E_{int}. \quad (1.60)$$

O termo c representa a matriz dos coeficientes c_j e c^\dagger caracteriza a dos coeficientes c_i^* , isto é, c^\dagger é a transposta conjugada da matriz c . Desta forma, a função de onda da equação de Schrödinger nuclear resume em determinar os coeficientes c_j otimizados.

Multiplicando a esquerda da Eq.(1.60) pela matriz c , inferimos a seguinte expressão:

$$c c^\dagger \mathbf{H} c = c E_{int}. \quad (1.61)$$

Considerando que a multiplicação da matriz c por sua transposta conjugada c^\dagger resulta na matriz identidade (isto é, $c c^\dagger = I$), a Eq.(1.61) pode ser reescrita na forma:

$$\mathbf{H} c = c E_{int}. \quad (1.62)$$

Esta equação fornece uma única solução para a função de onda $S(R)$. Assumindo que c^α corresponda ao autovalor E_{int}^α (valor previsto para o hamiltoniano do estado $S_\alpha(R)$) e inserindo as matrizes \mathbf{C} e \mathbf{E} dos autovalores a Eq.(1.62) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E} \mathbf{C} \quad (1.63)$$

As matrizes \mathbf{C} e \mathbf{E} são definidas como $C_{i\alpha} = c_i^\alpha$ para $i, \alpha = 1, 2, 3, \dots, n$ e $E_{\alpha\beta} = E_{int}^\alpha \delta_{\alpha\beta}$ para $\alpha, \beta = 1, 2, 3, \dots, n$, respectivamente. Desta forma, a Eq.(1.63) possibilita determinar a solução de n -soluções $S_\alpha(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j^\alpha f_j(R)$ ortonormais. O método de resolução da equação de Schrödinger na forma matricial foi o da representação da variável discreta e é apresentado com maiores detalhes no Apêndice deste trabalho.

1.4 Cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais

Como descrito em seções anteriores, a equação Schrödinger através da aproximação de Born-Oppenheimer pode ser separada em uma parte eletrônica e outra nuclear. Possibilitando o desacoplamento do movimento translacional do rovibracional e, conseqüentemente, o particionamento da energia interna em:

$$E_{interna} = E_{eletrônica} + E_{rotacional} + E_{vibracional}. \quad (1.64)$$

Normalmente associa-se, como uma aproximação, o movimento de vibração ao oscilador harmônico e de um rotor rígido para o movimento de rotação. Estas aproximações são embasadas, experimentalmente, ao se observar o espectro vibracional na região do infravermelho e o espectro rotacional na região das microondas.^{27,28} Considerando que o Hamiltoniano do sistema diatômico seja composto pela contribuição do movimento rotacional e vibracional, temos:

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}. \quad (1.65)$$

Nesse sentido, os autovalores do sistema é a soma dos autovalores oriundos de cada Hamiltoniano que descreve os movimentos separadamente:

$$\varepsilon_{rov}(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1); \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2Ihc}; \quad v, J = 0, 1, 2, \dots \quad (1.66)$$

ω_e é denominado de frequência vibracional fundamental e B_e é a constante rotacional de equilíbrio.^{28,29}

Dizemos que há um acoplamento rovibracional quando a estrutura molecular realiza o movimento de rotação, enquanto ocorrem oscilações na distância internuclear dos dois corpos $R - R_e$ – em que R_e é denominado de distância de equilíbrio entre os núcleos. Essas oscilações dependem da função de onda vibracional e do número quântico v .

Como a constante rotacional de equilíbrio deve considerar as oscilações na distância internuclear ao se descrever o momento de inércia, dizemos que o termo B_e apresenta uma

dependência com a relação v .²⁸ Essa relação de dependência pode ser caracterizada como uma perturbação expandida em torno de $(v + 1/2)$:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (1.67)$$

Os termos α_e e γ_e na Eq.(1.67) são as constantes de acoplamento rovibracionais e B_v é constante rotacional com correção centrífuga.²⁸ Desta forma, para cada nível (v, J) a sua energia deve ser obtida considerando toda a dinâmica rovibracional: vibrações harmônicas, vibrações anarmônicas, rotações rígidas e não-rígidas. Logo $E_{rov}(v, J)$ dever ser definido como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rov}(v, J) = & \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots + \\ & + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J + 1) + \dots \end{aligned} \quad (1.68)$$

As constantes espectroscópicas são computadas através da combinação entre a Eq.(1.68) e os autovalores da equação de Schrödinger nuclear radial. Conforme discorrido anteriormente, a resolução desta equação exige o uso aproximações e técnicas analíticas. Portanto, combinando os autovalores da equação de Schrödinger nuclear radial (Eq.(1.49)) e a Eq.(1.68) obtém-se:

$$\begin{aligned} \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{0,1}) + 4(\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{0,1}) + (\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e] \\ \omega_e &= \frac{1}{24} [141(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 93(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) + 23(\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 11(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) + 3(\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{1,0})] \end{aligned} \quad (1.69)$$

$$\omega_e y_e = \frac{1}{6} [3(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 3(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) + (\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{1,0})]$$

Todas as expressões relacionadas em Eq.(1.69) são as equações fechadas das constantes espectroscópicas rovibracionais usando o método da representação da variável discreta (ver Apêndice).

1.5 Teoria de Perturbação da Simetria Adaptada – SAPT

Interações intermoleculares, também denominadas de interações de van der Waals, são umas das principais forças que governam um grande repertório de fenômenos físicos e químicos. Apesar de não estarem relacionadas de forma direta com ligações químicas entre espécies interagentes, as interações intermoleculares determinam as propriedades físicas de sólidos, líquidos e gases; além de, estarem diretamente interligadas com o extenso número de líquidos e cristais existentes.³⁰ Sabe-se que as forças de van der Waals apresentam um elevado nível de abrangência (está presente em diferentes espécies/sistemas químicos) e relevância.³¹ Por exemplo, essas forças são fatores cruciais na elaboração e construção de fármacos, no enovelamento de proteínas, na estrutura do DNA e RNA¹³, são diretamente responsáveis pela locomoção e aderência entre as patas de répteis e as superfícies que estes ascendem,³² tal como a composição dos corpos celestes.

As superfícies de energias potenciais (SEP), obtidas a partir dos potenciais intermoleculares, fornecem um importante conjunto de dados (principalmente, no que tange a dados espectroscópicos) que possibilitam compreender, prever e descrever a física do fenômeno de interação intermolecular. Os potenciais intermoleculares, de monômeros simples, podem ser contabilizados a partir de métodos de estrutura eletrônica que incluam correlação eletrônica. Desta forma, a energia de interação é registrada para cada configuração de núcleo fixo (aproximação de Born-Oppenheimer) utilizando uma aproximação supermolecular. Uma das vantagens, em utilizar esse método, é à simplificação conceitual e a possibilidade de empregar vários métodos *ab initio* sofisticados, tais como: teoria do funcional de densidade (DFT, *density-functional theory*), teoria da perturbação *Moller-Plesset* (MP), teoria da perturbação de simetria adaptada (SAPT, *symmetry-adapted perturbation theory*), entre outros.³⁰ Entretanto,

aproximações supermoleculares não estão livres de problemas e podem, normalmente, apresentar erros significativos quando as componentes da equação

$$E_{int} = E_{AB}^{complexo} - E_A^{complexo} - E_B^{complexo} \quad (1.70)$$

evidenciam ordem de magnitudes muito superiores a da componente de interação ϵ ; somente se ocorrer o cancelamento desses erros, o método fornece resultados mais precisos.^{30,33} Na Eq. (1.70), os sobrescritos indicam que a energia é computada na geometria do complexo, isto é, sem relaxação geométrica.

O principal gargalo para a descrição acurada em estudos teóricos de sistemas com interação intermolecular é a necessidade de implementar efeitos de correlação eletrônica; estes efeitos exigem recursos computacionais que, normalmente, limitam drasticamente o tamanho da molécula investigada. Uma alternativa seria o uso do DFT, infelizmente, apesar de possibilitar uma abordagem geralmente mais rápida (quando comparado a métodos aproximativos que contabilizam os efeitos de correlação eletrônica), não é capaz de fornecer resultados coerentes sobre os efeitos da dispersão na energia de interações não-covalentes. Nesse aspecto, a SAPT consegue fornecer, tanto no quesito conceitual quanto em técnicas computacionais, excelentes resultados de cálculos de forças intermoleculares, além de permitir uma boa descrição da energia de dispersão.^{33,34}

Neste trabalho, dos métodos supracitados, será empregado o método SAPT, o qual considera cada espécie química do sistema interagente, como um monômero isolado (ou seja, um sistema não-perturbado) e modela as funções de onda e interações intermoleculares como consequência da interação de forças Coulombicas (perturbação) entre dois monômeros. A teoria SAPT, sendo um método aproximativo, contabiliza diretamente as energias de interação como uma perturbação do Hamiltoniano dos monômeros individuais. Uma de suas principais características (ou vantagem) é a possibilidade de decompor a interação em termos das componentes com significado físico: eletrostática, troca-repulsão, indução e dispersão. A energia eletrostática, representa a energia de interação entre as distribuições de cargas dos monômeros não perturbados (também conhecida como polarização de primeira ordem). Em regiões assintóticas, a energia eletrostática comporta-se simplesmente como a soma das interações elétricas clássicas entre momentos de multipolo permanentes.¹⁰ A energia de troca (essencialmente de natureza repulsiva), é oriunda da antissimetria da função de onda com

relação à troca de elétrons entre os monômeros, ou seja, esta componente energética é reflexo do Princípio de Exclusão de Pauli. A energia de indução é a interação entre os momentos de multipolo permanentes de um monômero com os momentos induzidos no outro monômero. A energia de dispersão é resultado das interações entre os dipolos instantâneos, sendo um efeito puramente de correlação eletrônica. Desta forma, a dispersão não é incluída no cálculo HF e mal descrito pela maioria dos funcionais da Teoria do Funcional da Densidade.

A distinção entre as quatro componentes interação não-covalente citadas, também denominadas de interações de van der Waals, tem como base a origem dos efeitos dominantes da interação. Por exemplo, efeitos de dispersão (que é um resultado das interações entre flutuações de cargas instantâneas) são preponderantes em sobreposições $\pi - \pi$, enquanto que efeitos eletrostáticos dominam as ligações de hidrogênio;¹² além disso, temos a dispersão, a qual governa as forças de London. Interações eletrostáticas, entre moléculas, podem ser descritas como uma relação entre os momentos de dipolos permanentes dos monômeros interagentes.

A aproximação SAPT parte do princípio que a equação Schrödinger para os monômeros é obtida de forma exata ou próximo disso. Entretanto, em sistemas de dois corpos interagentes polieletrônicos as soluções não são exatas e o particionamento do Hamiltoniano total na forma

$$H = F + V + W \quad (1.71)$$

é, geralmente, utilizado.^{12,30} Para tanto, o termo V engloba todos os termos de atração e repulsão de Coulomb entre todas as partículas presentes em ambos os monômeros – este termo é denominado de operador de interação intermolecular. O símbolo F representa a soma do operador de Fock dos monômeros e W é operador de correlação intramolecular, ou seja o potencial de flutuação de cada espécie. Neste contexto, a função de onda de ordem-zero é descrita como um produto de determinantes de Slater

$$\Psi_i^{(0)} = \Psi_A \Psi_B \quad (1.72)$$

na qual a função $\Psi_i^{(0)}$ é entendida como sendo uma autofunção do operador F .

As correções das energias, com base na teoria de simetria de Rayleigh-Schrödinger (SRS), são obtidas a partir da expressão

$$E_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} (E_{pol}^{(nk)} + E_{troc}^{(nk)}). \quad (1.73)$$

Na qual n caracteriza a ordem no operador de interação intermolecular V , e k denota a ordem de W .^{13,34,35} A antissimetria da função de onda, com relação a troca de elétrons entre os monômeros, é caracterizada pelos termos E_{pol} – os quais, podem ser entendidos como uma descrição física das interações intermoleculares provenientes da expansão da energia de interação em regiões de longo alcance – e E_{troc} – o qual, está diretamente ligado aos efeitos de repulsão.

As correções de primeira ordem $E_{pol}^{(1k)}$ fornecem as interações eletrostáticas, representadas por $E_{elst}^{(1k)}$, da distribuição de carga não perturbada

$$E_{pol}^{(1k)} \equiv E_{elst}^{(1k)} = E_{elst} = E_{elst}^{(10)} + E_{elst,resp}^{(12)} + E_{elst,resp}^{(13)}. \quad (1.74)$$

Correções de segunda ordem em V , evidenciam as contribuições das componentes de indução ($E_{ind}^{(2k)}$) e dispersão ($E_{disp}^{(2k)}$), separadamente:

$$E_{disp}^{(2k)} = E_{disp} = E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(23)} \quad (1.75)$$

$$E_{ind}^{(2k)} = E_{ind} = E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)}, \quad (1.76)$$

sendo que, ${}^tE_{ind}^{(22)}$ representa a parte da correção de correlação intramonômeros, de segunda ordem, para a indução. Não obstante, as energias de troca ($E_{troc}^{(1k)}$), também, podem ser descritas pelos termos de polarização correspondentes

$$E_{exch} = E_{troc}^{(10)} + \epsilon_{troc}^{(1)}(CCSD) + E_{troc-ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{troc-ind}^{(22)} + E_{troc-disp}^{(20)}. \quad (1.77)$$

Neste contexto, $\epsilon_{troc}^{(1)}(CCSD)$ é a contribuição, de primeira ordem, da correlação intramonômeros para energia de troca – contabilizada utilizando a correlação monomérica

coupled-cluster com simples e dupla excitação (CCSD) – e ${}^tE_{troc-ind}^{(22)}$ caracteriza a correção de segunda ordem. A partir do truncamento da série de potência, Eq.(1.73), as equações Eq.(1.74), Eq.(1.75) e Eq.(1.76) podem ser definidas.^{13,30,34,35} E os termos com o sobrescrito “*resp*”, presentes nessas equações, são contabilizados através de orbitais monoméricos distorcidos no campo de interação associado.

O método SAPT de ordem zero, SAPT0, utiliza o nível de cálculo Hartree-Fock para tratar os monômeros e adiciona de forma explícita, nas componentes eletrostática, troca e indução, termos de dispersão provenientes da teoria de perturbação de segunda ordem. Desta forma, na maioria das aplicações, é adicionado ao conjunto de correções do SAPT o termo^{13,34}

$$E^{HF} \equiv \delta E_{int,resp}^{HF} = E_{int}^{HF} - \left(E_{elst}^{(10)} + E_{troc}^{(10)} + E_{ind,resp}^{(20)} + E_{troc-ind,resp}^{(20)} \right), \quad (1.78)$$

no qual contém interações de indução e troca-indução de ordem superior ($\delta E_{int,resp}^{HF}$ é a energia de interação Hartree-Fock supermolecular); uma vez que, $\delta E_{int,resp}^{HF}$ é definido como a diferença entre a energia de interação Hartree-Fock e os termos SAPT que o caracterizam. Além disso, em sistemas (dímeros) com moléculas polares o termo $\delta E_{int,resp}^{HF}$ dever ser utilizado, tendo em vista que, para esses dímeros, os efeitos de indução de ordem-superior dominam o termo interação Hartree-Fock supermolecular.¹³ Em contrapartida, para estudos envolvendo dímeros com moléculas apolares é aconselhado a omissão deste termo de correção.^{10,13} Portanto, a energia de interação SAPT0 pode ser definida como^{10,33,34}

$$E_{SAPT0} = E^{HF} + E_{disp}^{(20)} + E_{troc-disp}^{(20)} \quad (1.79)$$

Neste trabalho, as energias de interação entre os cátions monovalentes e a folha de grafeno serão estudadas utilizando o método SAPT0, para atender o compromisso entre precisão e custo computacional associado a um sistema molecular relativamente grande.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

2.1 Curvas de Energia Potencial e Energia de interação

A construção do potencial efetivo $V_{ef}(R)$ (Eq. 1.48) foi feito realizando um ajuste dos pontos *ab initio* utilizando a função analítica Rydberg de grau 6 (Eq. (1.21)). A metodologia de ajuste foi uma combinação dos métodos GSA,³⁶ Gradiente Simplex³⁷ e Levenberg-Marquardt.^{38,39}

Admitindo que a folha de grafeno seja um corpo “monoatômico” o qual interage com um íon (Li^+ ou Na^+) – o segundo corpo monoatômico do sistema –, e seguindo o procedimento usual do modelo de dois corpos, podemos reduzir o número de coordenadas utilizando a massa reduzida do complexo $[(Li\ ou\ Na)\ @grafeno]$ como:

$$\mu_{[ion@grafeno]} = \frac{m_{graf}m_{ion}}{m_{graf} + m_{ion}} \quad (2.1)$$

ou

$$\frac{1}{\mu_{[ion@grafeno]}} = \frac{1}{m_{ion}} + \frac{1}{m_{graf}}. \quad (2.2)$$

As curvas de energia potencial foram obtidas realizando uma varredura rígida na distância entre o hexágono central da folha de grafeno e o íon em estudo (Figura 2.1) de 1 Å até 5 Å com incrementos de 0,1 Å, ou seja, uma malha de 50 pontos. Nessa perspectiva, dentro da aproximação supermolecular, a energia de interação foi calculada como $E_{int} = E_{comp} - (E_{graf} + E_{ion})$, onde E_{comp} , E_{graf} , E_{ion} representam a energia do complexo, da folha de grafeno e a do íon (ambos livres), respectivamente. É importante ressaltar que, embora o sistema grafeno/íon seja aproximado por um pseudo-modelo de dois corpos, tal aproximação é beneficiada quando se extrapola para um limite “infinito” de anéis fundidos na folha de grafeno. Como bem notado por Gal e colaboradores, estudando o efeito do aumento no número de anéis fundidos em

complexos Li^+/π , os autores concluem que “...quando o tamanho do sistema aumenta, os anéis tendem a perder suas peculiaridades, de tal maneira que no limite de uma folha de grafite todos os anéis exibem características e reatividades idênticas.”⁴⁰ Isto indica que uma vez que o cátion se aproxima de um determinado centro π -conjugado (centro benzênico) é completamente indistinguível de se aproximar de um outro centro mais afastado no limite de uma folha macroscópica. Em outras palavras, a dependência angular é mitigada e a aproximação aqui empregada, torna-se fisicamente adequada.

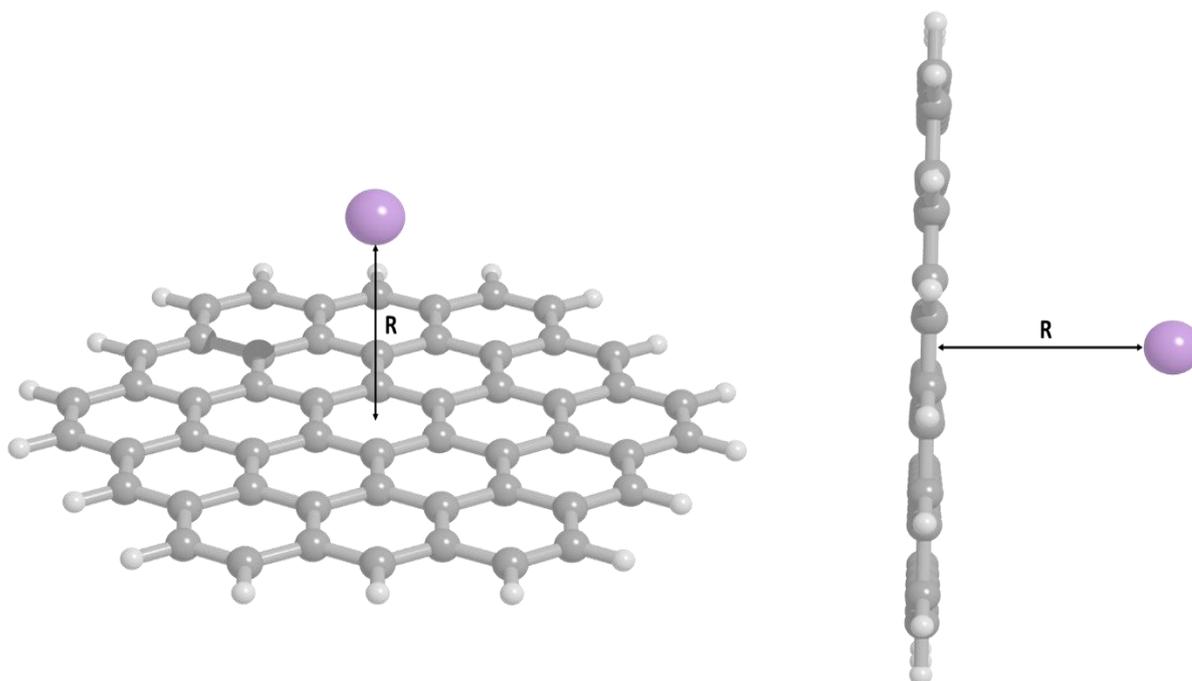


Figura 2. 1: Coordenada utilizada na varredura rígida para construção da curva de energia potencial de interação [íon@grafeno].

As CEPs foram obtidas de duas maneiras: (i) através da aproximação supramolecular baseado na teoria do funcional de densidade (DFT) de Kohn-Sham com o funcional de correlação de troca BLYP associado ao pseudopotencial LANL2DZ. A escolha do funcional BLYP e o conjunto de base LANL2DZ é razoável devido ao tamanho relativamente grande do sistema em estudo e o seu baixo custo operacional.³ (ii) através do método SAPT0 utilizando o programa PSI4.⁴¹ A geometria molecular da folha de grafeno foi previamente otimizada no nível de cálculo BLYP/6-31G(d).

Para o caso da aproximação supermolecular, cálculos quânticos de estruturas carbônicas, como o grafeno, normalmente apresentam problemas de convergência nos cálculos de campo autoconsistente (SCF),³ em virtude dessa peculiaridade foi utilizado

o procedimento SCF de convergência quadrática (QC). Além disso, todos os resultados numéricos foram obtidos ajustando o critério de convergência da função de onda em 10^{-8} *Hartree*. Adicionalmente, corrigiu-se o erro advindo da superposição do conjunto de função de base entre as espécies interagentes utilizando o método *counterpoise* implementado no pacote de química computacional Gaussian 09.⁴²

2.2 Estudo de Caso da Interação Cátion/ π

Para o método SAPT0 primeiramente se avaliou qual função de base seria mais adequada considerando variáveis como disponibilidade computacional e tempo de execução para realização desta dissertação. É importante ressaltar o fato de que o método SAPT0 é livre de erros BSSE. Para atender este objetivo, inicialmente investigamos um outro sistema molecular mais simples, mas que mantivesse a natureza física da interação entre cátions e sistemas π -conjugados: benzeno interagindo com cátions de lítio e sódio. Desta forma temos um sistema protótipo, que nos permite avaliar o custo computacional e a precisão necessária para estudo levando em conta as idiosincrasias computacionais ao se trabalhar com um monômero formado por 72 átomos e 342 elétrons (folha de grafeno). No sistema protótipo de interação cátion- π , avaliamos por inspeção, a performance de funções de diferentes tipos: de Pople, 6-31G, 6-311G, 6-311G(d), de Dunning jun-cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, bem como funções de base de Karlsruhe def2-QZVPP. Na Figura 2.2 e 2.3 são apresentados os resultados para a curva de energia de interação $[\text{Li@benzeno}]^+$ e $[\text{Na@benzeno}]^+$, respectivamente.

Comparando as Figura 2.2 e 2.3 nota-se um decréscimo superior à 10kcal/mol na energia de interação quando se desce no grupo 1A da tabela periódica resultado do aumento de tamanho do íon, que invariavelmente irá aumentar a separação entre os monômeros. Com o intuito de não proliferar figuras nesta seção, as componentes SAPT0 individuais são reservadas ao Apêndice C. Analisando as componentes SAPT0 individualmente para os sistemas $[\text{Li@benzeno}]^+$ e $[\text{Na@benzeno}]^+$, Figura A1 até A12, nota-se claramente, que a interação cátion-benzeno é predominantemente controlada pela energia de indução (interação íon-dipolo induzido).

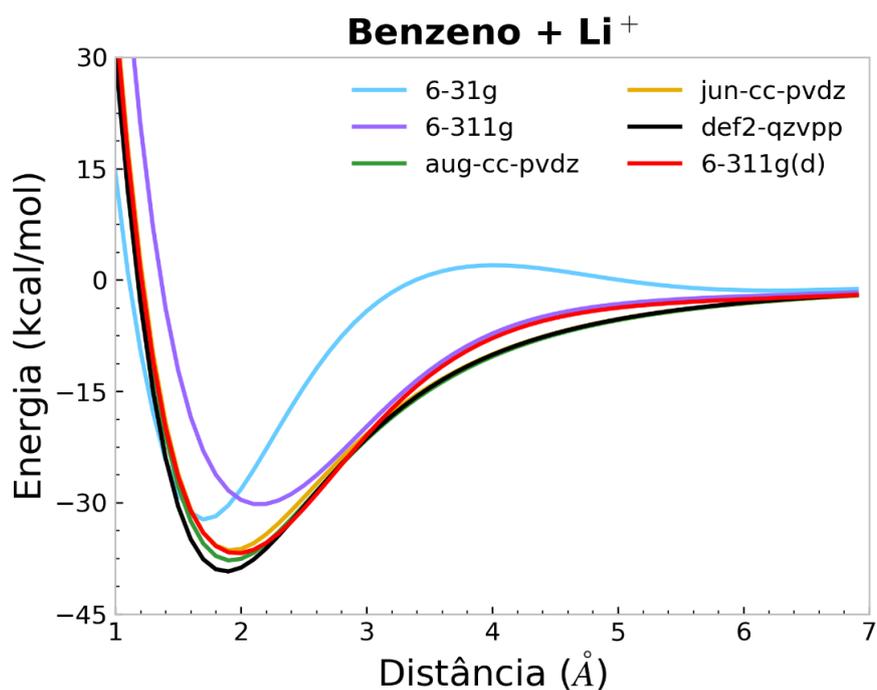


Figura 2. 2: Energia de interação SAPT0 para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

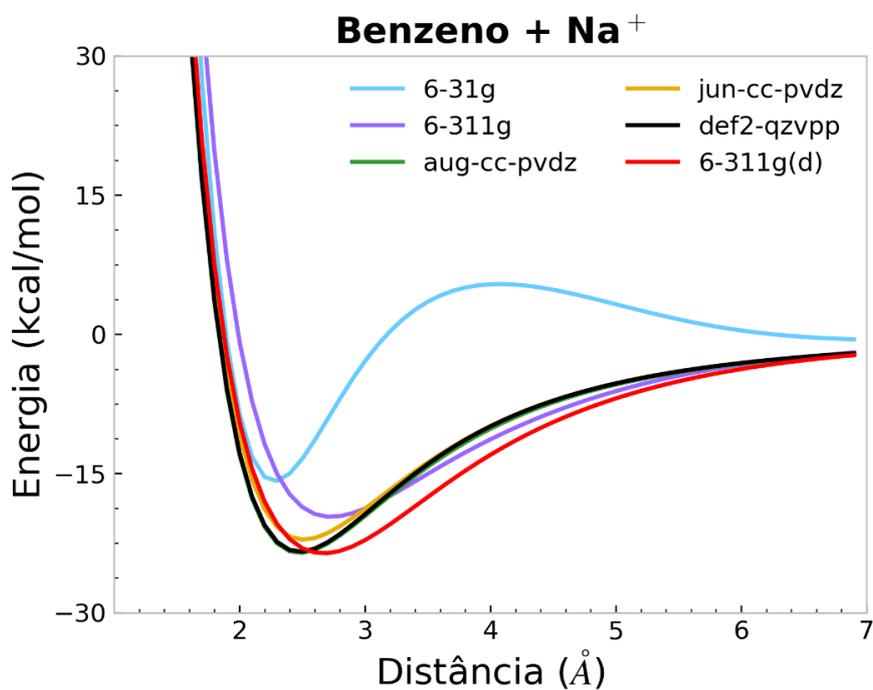


Figura 2. 3: Energia de interação SAPT0 para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

Para estabelecer um critério quantitativo para avaliar a performance dos cálculos SAPT0 para o sistema protótipo, são apresentados na Tabela 2.1 os resultados para a energia de interação entre benzeno e os cátions de Li⁺ e Na⁺ obtidos tanto experimental quanto teoricamente na literatura.

Do ponto de vista da acurácia, o método SAPT0 apresentou resultados bastante satisfatórios na descrição da energia de interação para o benzeno com os cátions de lítio e sódio. Observa-se da Tabela 2.1 que os métodos SAPT0/jun-cc-pVDZ e SAPT0/aug-cc-pVDZ são os que melhores descrevem a energia de interação cátion/benzeno. Entretanto, outro aspecto a ser levado em consideração é o custo computacional, pois o mesmo é fundamental no planejamento dos experimentos computacionais necessários para que o projeto de mestrado seja viável. Com isto em mente, apresentamos na Figura 2.4 o tempo de processamento médio (a média do tempo de CPU levando em conta todas as distâncias entre cátion e grafeno) e sua dependência com o número de funções de base empregados na construção da CEP a partir do método SAPT0. Na Figura 2.4 é mostrado os resultados apenas para o cátion de sódio, pois o mesmo apresenta mais elétrons que o caso do lítio.

Tabela 2.1: Energia de interação (em $kcal \cdot mol^{-1}$) experimental e calculada na literatura comparado com o método SAPT0 para os sistemas [Li@benzeno]⁺ e [Na@benzeno]⁺.

	Método	[Li@benzeno] ⁺	[Na@benzeno] ⁺
Experimento	^a	38,66	22,08
	^b	36,46	27,79
Teoria	MP2 ^c	34,44 (1,86)	21,69 (2,43)
	SVWN ^d	38,25 (1,80)	26,49 (2,30)
	BP86 ^e	33,14 (1,88)	20,88 (2,42)
	CBS ^f	36,24 (1,88)	24,50 (2,4)
	SAPT0/6-31G	32,27 (1,7)	15,81 (2,3)
Este trab.	SAPT0/6-311G	30,19 (2,1)	19,67 (2,7)
	SAPT0/6-311G(d)	36,81 (2,0)	23,60 (2,7)
	SAPT0/jun-cc-pVDZ	36,42 (1,9)	22,16 (2,5)
	SAPT0/aug-cc-pVDZ	37,79 (1,8)	23,56 (2,5)
	def2-QZVPP	39,27 (1,9)	23,43 (2,5)

^cRef. [43], MP2(FC)/6-311+G(d) corrigido com BSSE. ^dRef. [43], SVWN/TZ94p sem correção BSSE. ^eRef. [43], BP86/TZ94p sem correção BSSE. ^fRef. [44], MP2 com extrapolação de funções de base completa (CBS) usando aug-cc-pVxZ, x = D, T e Q, com correções CCSD(T) para os elétrons de valência e caroço.

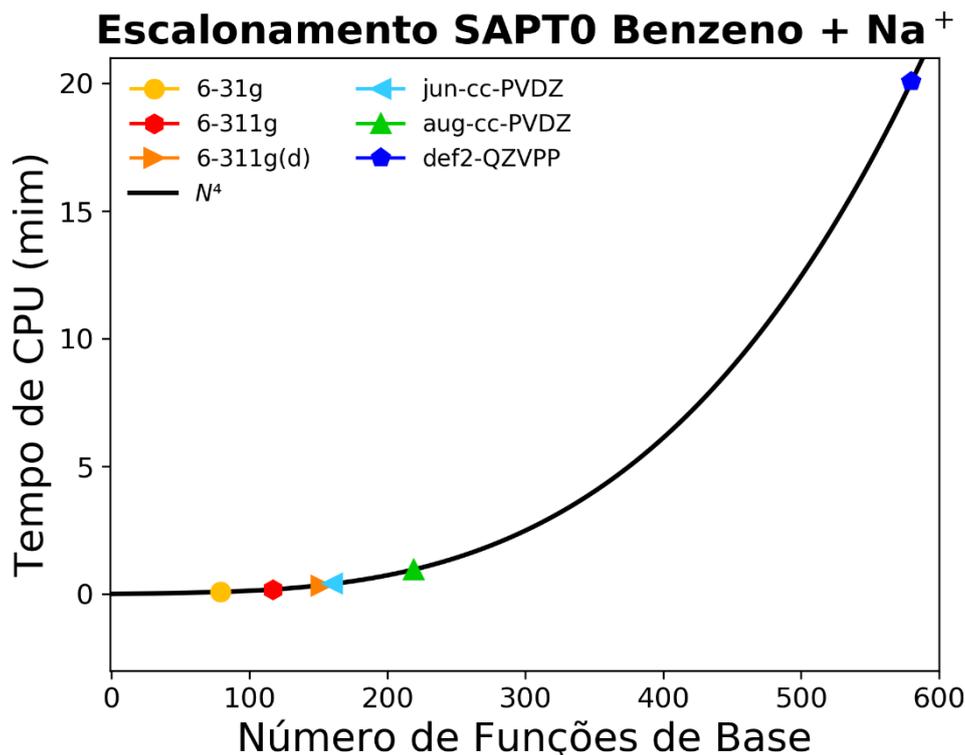


Figura 2. 4: Escalonamento do tempo computacional médio em função do número de funções de base para os monômeros de grafeno e Na⁺ calculados através do método SAPT0.

Os resultados obtidos na Figura 2.4 confirma que o método SAPT0 escala com $\mathcal{O}(N^4)$ no número de funções de base quando se usa a técnica de ajuste da densidade (*Density Fitting- DF*).⁴⁵ Pesando a precisão necessária para estimar as CEPs entre os sistemas de interação cátion/ π para uma folha de grafeno de 72 átomos e os recursos computacionais disponíveis, optou-se por utilizar o nível de cálculo SAPT0/6-311G(d) para os sistemas de interesse desta dissertação, [Li@grafeno]⁺ e [Na@grafeno]⁺. Estes resultados serão apresentados em detalhes na seção de Resultados e Discussões.

2.3 Função de Partição Rovibracional

Para os cálculos das funções termodinâmicas modelamos a função de partição para as espécies separadas como sendo $Q_{graf} = Q_{ion} = q_{trans}q_{ele}$, pois ambos os sistemas isolados foram tratados como espécies monoatômicas. A pressão padrão utilizada foi de 1 bar e as espécies foram tratadas como gases ideais na parte

translacional q_{trans} . Para o complexo grafeno-cátion a função de partição foi modelada como $Q_{comp} = q_{trans}q_{vib}q_{rot}q_{ele}$, a qual será descrito nos próximos parágrafos. Desta maneira, a função de partição vibracional inclui efeitos anarmônicos e rotor não-rígido no modo normal da interação grafeno-íon utilizando a expansão de Dunham (Eq. (1.68)).

A forma do funcional de cada contribuição foi retirada da ref.⁴⁶ considerando este modelo minimalista para a interação grafeno-íon. Além disso, a função de partição incluindo as energias rotacionais, vibracionais – englobando também os efeitos anarmônicos e de rotor não rígido – é definida por $g(v, J) = 2J + 1$ e as energia rovibracionais são aquelas mostradas na Eq. (1.68) (expansão de Dunham). Para definir $v_{máx}$ fazemos $J = 0$ na Eq. (1.68) de modo que

$$\begin{aligned} \varepsilon_{v,0} = & \left(\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e \right) v - \omega_e x_e v^2 + \omega_e y_e v^3 \\ & + \left(\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e \right), \end{aligned} \quad (2.3)$$

tenha um significado físico, $\varepsilon_{v,0} < D_e$, isto é, $v_{máx}$ é o maior inteiro que satisfaz esta desigualdade. Como a função de partição q_{vib} não é muito sensível a este limite superior no somatório, devido ao sinal negativo no argumento da função exponencial, podemos, por conseguinte, aproximar o valor de $v_{máx}$. Na seção Resultados e Discussão, são apresentados os valores de $v_{máx}$ encontrado seguindo este critério.

O valor máximo do somatório na função de partição $Q_{vib,rot}(T)$ foram 53 e 101, para o complexo com Li^+ e Na^+ , respectivamente. A definição do valor máximo do número quântico rotacional $J(v)_{máx}$, para um determinado $v \leq v_{máx}$, o procedimento é bastante similar: $J(v)_{máx}$ é o maior inteiro em que $\varepsilon_{v,J} < D_e$. Portanto, cada nível vibracional terá um valor particular para $J(v)_{máx}$. Com o intuito de contornar a trabalhosa tarefa de se contar $J(v)_{máx}$ para cada nível, é possível aproximar a contribuição rotacional para a função de partição aproveitando-se da massa relativamente grande do complexo “diatômico”. Quando as massas são elevadas, os níveis de energia rotacional aproximam-se uns aos outros. Para tal, seguiu-se a sugestão de Allison,⁴⁷ em que é $J(v)_{máx} = \infty$ ao se transformar $Q_{vib,rot}(T)$ em

$$\begin{aligned}
Q_{vib,rot}(T) &= e^{-\left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e\right)/k_B T} \times \\
&\sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-\left[\left(\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e\right)v - \omega_e x_e v^2 + \omega_e y_e v^3\right]/k_B T} \times \\
&\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\left[B_e - \frac{\alpha_e}{2} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right]/k_B T}.
\end{aligned} \tag{2.4}$$

As massas atômicas no estado isotópico mais comum foram extraídas do banco de dados do NIST *Chemistry Webbook* (*National Institute of Standards and Technology*). Adotando a formula para somatórios de Euler–Mac Laurin para função contínua (de maneira aproximada) $f(J)$,

$$\begin{aligned}
\sum_{J=0}^{\infty} f(J) &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\left[B_e - \frac{\alpha_e}{2} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right]/k_B T} \\
&= \int_0^{\infty} f(J) dJ + \frac{1}{2} \{f(\infty) + f(0)\} + \\
&- \frac{1}{12} \left[\left. \frac{df}{dJ} \right|_{J=0} - \left. \frac{df}{dJ} \right|_{J=\infty} \right] + \frac{1}{720} \left[\left. \frac{d^3 f}{dJ^3} \right|_{J=0} - \left. \frac{d^3 f}{dJ^3} \right|_{J=\infty} \right] + \dots
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Desta forma obtém-se uma função de partição aproximada para o modelo de um rotor vibrante:

$$\begin{aligned}
Q_{vib,rot}(T) &= e^{-\left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e\right)/k_B T} \cdot \\
&\sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-\left[\left(\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e\right)v + \left(-\omega_e x_e + \frac{3}{2}\omega_e y_e\right)v^2 + \omega_e y_e v^3\right]/k_B T}
\end{aligned} \tag{2.6}$$

$$\left\{ \frac{1}{3} + \frac{k_B T}{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2 \right)} + \frac{1}{15} \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2 \right)}{k_B T} + \frac{1}{720} \left[12 \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2 \right)^2}{(k_B T)^2} - \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2 \right)^3}{(k_B T)^3} \right] \right\}.$$

A aplicação da Eq.(2.6) será válida somente para valores de v que satisfaçam a seguinte desigualdade

$$\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2 \right) > 0, \quad (2.7)$$

caso contrário, a integral da formula de Euler–MacLaurin seria infinita. Precisamos, portanto, ajustar os limites do somatório para adequar a validade da Eq. (2.6).

2.4 Gap de Energia HOMO-LUMO

Para estimar o *gap* de energia HOMO-LUMO (E_{H-L}) e como esta quantidade é afetada pela presença de um cátion alcalino, empregaremos a DFT considerando o tamanho do sistema molecular estudado. Entretanto, é importante ressaltar que a quantidade que é medida experimentalmente é o chamado *gap fundamental*, isto é, a diferença entre o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (EA), $E_{fund} = IP - EA$.⁴ Esta quantidade é obtida em laboratório *via* combinação de espectroscopia eletrônica no ultravioleta e a chamada *electron attachment spectroscopy*.⁴⁸ A partir de cálculos de estrutura eletrônica, pode-se estimar E_{fund} comparando-se a energia do sistema molecular N -eletrônico no estado fundamental com seus respectivos estados aniônicos $N+1$ (para obter EA) e catiônicos $N-1$ (para obter IP). Desta forma, o que

pretendemos calcular aqui é $E_{HOMO-LUMO}$, que é apenas uma aproximação para E_{fund} . Esta aproximação torna-se melhor a depender da natureza do funcional de troca-correlação empregado no cálculo DFT e da quantidade de troca Hartree-Fock que o funcional híbrido inclui.⁴ O teorema de Koopmans, no contexto da teoria Hartree-Fock, afirma que a energia do orbital molecular HOMO pode ser igualado ao potencial de ionização vertical, a menos de um sinal, $\varepsilon_H = -IP$, isto é, a diferença de energia entre as formas neutra e catiônica com a geometria constante.⁴⁹ Como o Teorema de Koopmans só seria obedecido pelo funcional da densidade exato, os funcionais de troca-correlação usuais não são capazes de estimar o gap E_{H-L} corretamente, e, conseqüentemente, o gap E_{fund} é frequentemente subestimado em cálculos DFT.⁵⁰ Estas falhas das aproximações DFT usuais (*Generalized Gradient Approximations-GGA*, *Local Spin Density Approximations-LSDA*, etc) são geralmente atribuídas ao problema da espúria auto-interação de cada elétron do sistema.^{51,52} Neste contexto, uma remediação para o problema da auto-interação foi a introdução de funcionais híbridos com um parâmetro de separação (*Tuned range-separated hybrid (LC-RSH) functionals*), onde para regiões assintóticas da interação intereletrônica o funcional de troca é descrito completamente por um termo análogo à integral de troca na teoria HF. A premissa central dos funcionais híbridos LC-RSH é incluir uma fração de troca Hartree-Fock dependente da distância através do particionamento do operador de Coulomb em um termo de longo (LR) e curto (SR) alcance e é dado por:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}, \quad (2.8)$$

onde ω é o parâmetro de separação. A contribuição SR (primeiro termo do lado direito da Eq. (2.8)) é descrito por um funcional local ou semi-local e a contribuição LR (segundo termo do lado direito da Eq. (2.8)) inclui completamente a troca exata HF.

Embora os funcionais LC-RSH tenham se mostrado como uma boa alternativa na descrição de propriedades ópticas, em muitos exemplos, o parâmetro de separação ω padronizado é inadequado, superestimando as energias de estados de transferência de carga (a indução entre cátion e grafeno pode ser encarada como um tipo de transferência de carga) e também, apresenta dependência com o sistema molecular. Nesta linha, a otimização do parâmetro ω tem sido uma alternativa relativamente simples, do ponto de vista computacional, de aliviar estas deficiências, melhorando a descrição DFT do gap $E_{HOMO-LUMO}$ de moléculas orgânicas.⁷

Neste trabalho, será utilizado o esquema de otimização denominado de *gap-fitting*,^{53,54} que consiste em minimizar a função $J_{gap}(\omega)$ (Eq. (2.8)) variando o valor do parâmetro ω de modo que o teorema de Koopmans torne-se mais adequado para um determinado sistema molecular.

$$J_{gap}(\omega) = \sqrt{(J_{IP}(\omega))^2 + (J_{EA}(\omega))^2}, \quad (2.9)$$

com

$$J_{IP}(\omega) = |\varepsilon_H^\omega(N) + E_\omega(N-1) - E_\omega(N)| \quad (2.10)$$

$$J_{EA}(\omega) = |\varepsilon_H^\omega(N+1) + E_\omega(N) - E_\omega(N+1)|, \quad (2.11)$$

onde ε_H^ω é a energia do HOMO e $E_\omega(N)$ a energia total do sistema molecular N -eletrônico.

Para manter consistência entre as diferentes etapas deste trabalho selecionamos a contraparte LC-RSH do funcional BLYP utilizado na aproximação supermolecular (ver seção 2.1) para estudar o efeito dos cátions na estrutura do band gap da folha de grafeno: LC-BLYP. A função de base escolhida para este estudo, foi pelos mesmos motivos citados acima neste parágrafo, o pseudopotencial LANL2DZ. Em relação à otimização do parâmetro ω , foi feita uma varredura dentro da faixa de $\omega(\text{bohr}^{-1}) = 0,1 - 0,6$, com incrementos de $0,1 \text{ bohr}^{-1}$, selecionando como valor ótimo aquele que minimizasse a Eq (2.9). A malha de incrementos em ω foi assim escolhida, pois as propriedades moleculares se mostram invariantes às mudanças da ordem de $\pm 0.01 \text{ bohr}^{-1}$.⁵⁴ Esta varredura foi realizada tanto para a folha de grafeno isolada como também para os sistemas cátion+grafeno em distâncias intermoleculares de $R(\text{Å}) = 1,0 - 7,0$, com incrementos de $0,5 \text{ Å}$ para avaliar se os cátions modificam a quantidade de troca HF mais adequada na descrição das propriedades eletrônicas do grafeno. É importante deixar claro que, por ser um sistema carregado $[\text{metal@grafeno}]^+$, as formas “catiônicas” e “aniônicas” empregados nas Eqs. (2.10) e (2.11), são na verdade $[\text{metal@grafeno}]^{+2}$ e $[\text{metal@grafeno}]^0$, porém sem perda de generalidade da Eq. (2.9).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da Aproximação do Cátion no Gap HOMO-LUMO

O ajuste não-empírico do funcional LC-BLYP usando o método J_{gap} (Eq. (2.9)) foi realizado para o intervalo de separação entre os monomérica de 1 Å até 7 Å. Na Figura 3.1 é mostrado o resultado para a função de otimização $J_{gap}(\omega)$ para o sistema $[\text{Li@grafeno}]^+$ em função do parâmetro de separação ω . Claramente, observa-se a invariância da função $J_{gap}(\omega)$ com a aproximação do cátion Li^+ , pois independentemente da distância entre os monômeros, o valor ótimo para o funcional LC-BLYP foi de $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$. Este valor obtido é substancialmente menor do que os valores padronizados para moléculas pequenas, $\omega = 0,47 \text{ bohr}^{-1}$ e $\omega = 0,33 \text{ bohr}^{-1}$.^{55,56} Como ω^{-1} reflete a distância característica entre os termos SR e LR, isto é, a distância efetiva de blindagem eletrônica (deslocalização), nota-se que para o sistema $[\text{Li@grafeno}]^+$ essa distância característica é maior do que os valores padrão. Em geral, quando se aumenta o tamanho do sistema molecular há uma tendência em diminuir o valor ótimo de ω .⁵ Logo, o valor menor de ω indica que não é necessário incluir muita troca HF na região de longo-alcance do operador de Coulomb. Com o aumento do sistema molecular, ele se torna cada vez mais distante de um sistema “monoeletrônico”, sendo assim menos necessário a correção de troca HF,⁵ tornando o funcional LC-BLYP mais parecido com seu correspondente GGA (BLYP) do que sua versão padronizada. Contudo, uma fração de troca HF ainda é indispensável para a boa descrição do band gap. Os resultados para a otimização do funcional LC-BLYP para o caso do sistema $[\text{Na@grafeno}]^+$, pois os resultados foram qualitativamente os mesmos, de modo que todas as discussões para o cátion de lítio podem ser transladadas. Denominaremos aqui, OT-LC-BLYP, como sendo o funcional LC-BLYP com o valor otimizado do parâmetro de separação ω através do esquema *gap fitting*.

Nas Figuras 3.2 e 3.3 são mostrados, respectivamente, a localização espacial dos orbitais de fronteira para os complexos de $[\text{Li@grafeno}]^+$ e $[\text{Na@grafeno}]^+$ para algumas distâncias

intermoleculares. As distâncias selecionadas cobrem regiões repulsivas $R \sim 1,0 \text{ \AA}$, de equilíbrio $R \sim 2,0 \text{ \AA}$ e assintóticas $R \sim 7,0 \text{ \AA}$, permitindo que seja feita uma análise do efeito da aproximação do cátion na distribuição dos orbitais moleculares de fronteira. Qualitativamente, ao se comparar o formato e localização dos orbitais moleculares, nota-se a partir de inspeção das Figs. 3.2 e 3.3, que o HOMO localiza-se sempre na folha de grafeno mesmo em regiões de alta aproximação; O LUMO, por outro lado, localiza-se no cátion para regiões mais distantes, voltando a se localizar no grafeno quando os cátions vão se aproximando da folha carbônica.

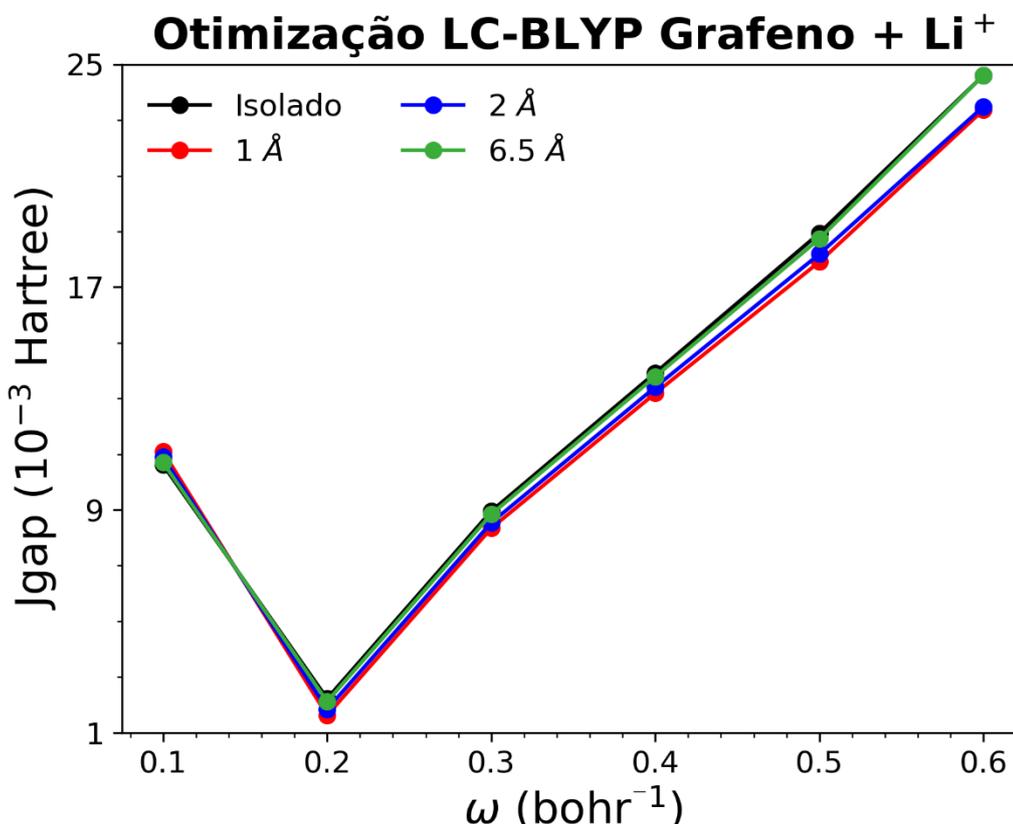


Figura 3. 1: Dependência da função $J_{gap}(\omega)$, Eq. (2.90), com o parâmetro de separação ω para o funcional LC-BLYP/LANL2DZ para o sistema $[Li@grafeno]^+$. O valor padrão típicos para o funcional híbrido LC-BLYP são $\omega = 0,47bohr^{-1}$ e $\omega = 0,33bohr^{-1}$.

Para melhor apreciar o efeito da aproximação dos cátions na estrutura eletrônica da folha de grafeno, é reservado à Figura 3.4 e 3.5, os autovalores dos orbitais de fronteira, respectivamente, para os complexos de $[Li@grafeno]^+$ e $[Na@grafeno]^+$. Notavelmente, quando os cátions se aproximam da folha de grafeno, ambos orbitais HOMO e LUMO do grafeno são fortemente estabilizados, porém por um valor razoavelmente constante. Isto indica que o efeito primário do cátion na estrutura eletrônica do grafeno, por ser uma carga permanente

é de polarizar a distribuição eletrônica no grafeno, minimizando assim a energia de seus orbitais. A polarização de sistemas π -eletrônicos por cátions, reconhecidamente desempenham papel significativo na formação de complexos cátion/ π , enquanto que o efeito reverso, sistema π polarizando o cátion, é sensivelmente menor.⁵⁷

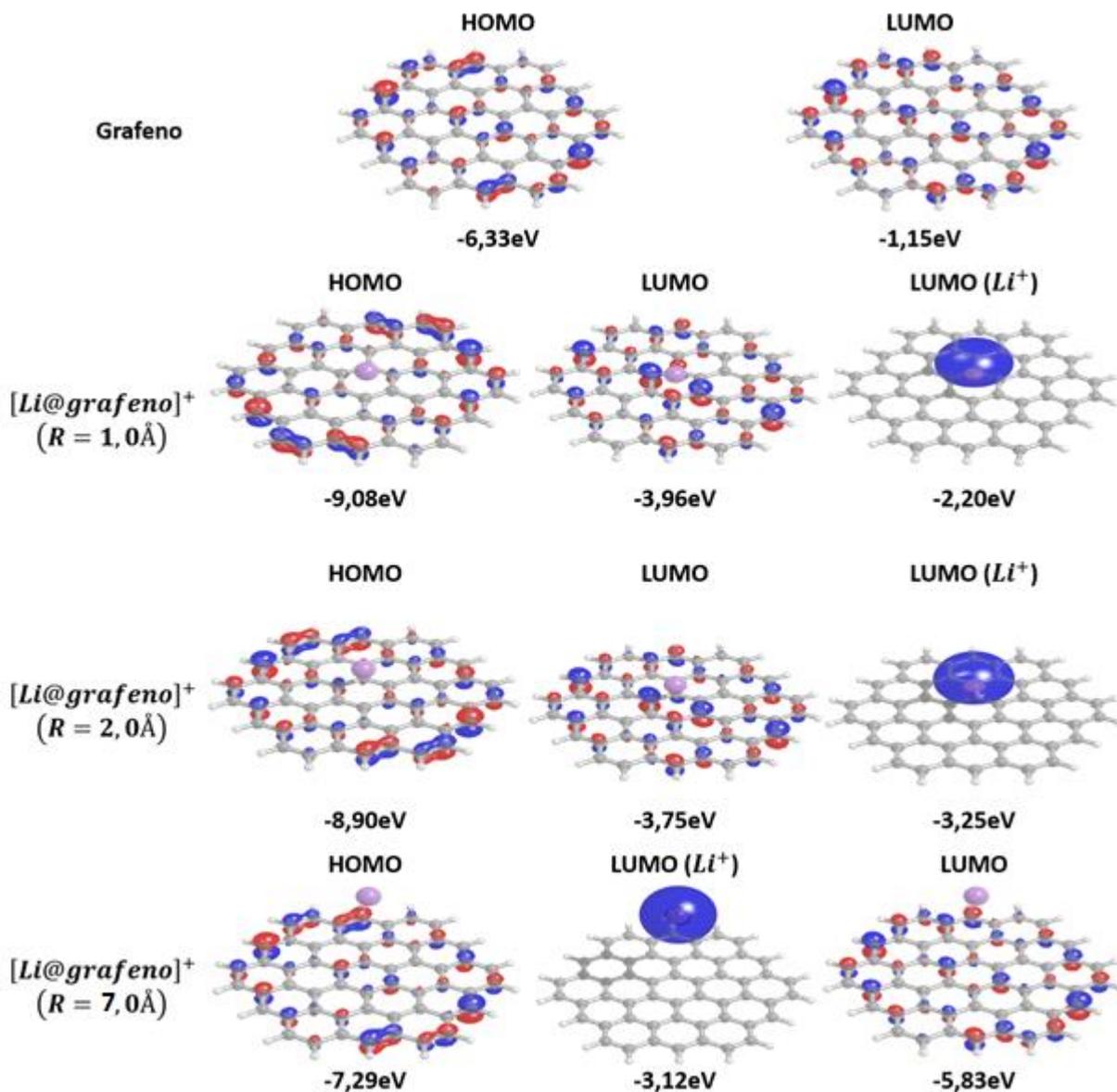


Figura 3. 2: Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO para diferentes separações entre Li^+ e grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. As distâncias selecionadas cobrem regiões repulsivas $R \sim 1,0 \text{ \AA}$, de equilíbrio $R \sim 2,0 \text{ \AA}$ e assintóticas $R \sim 7,0 \text{ \AA}$. O valor ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$. O orbital HOMO é invariavelmente localizado no grafe, ao passo que o LUMO está localizado no cátion Li^+ em regiões mais distantes do equilíbrio.

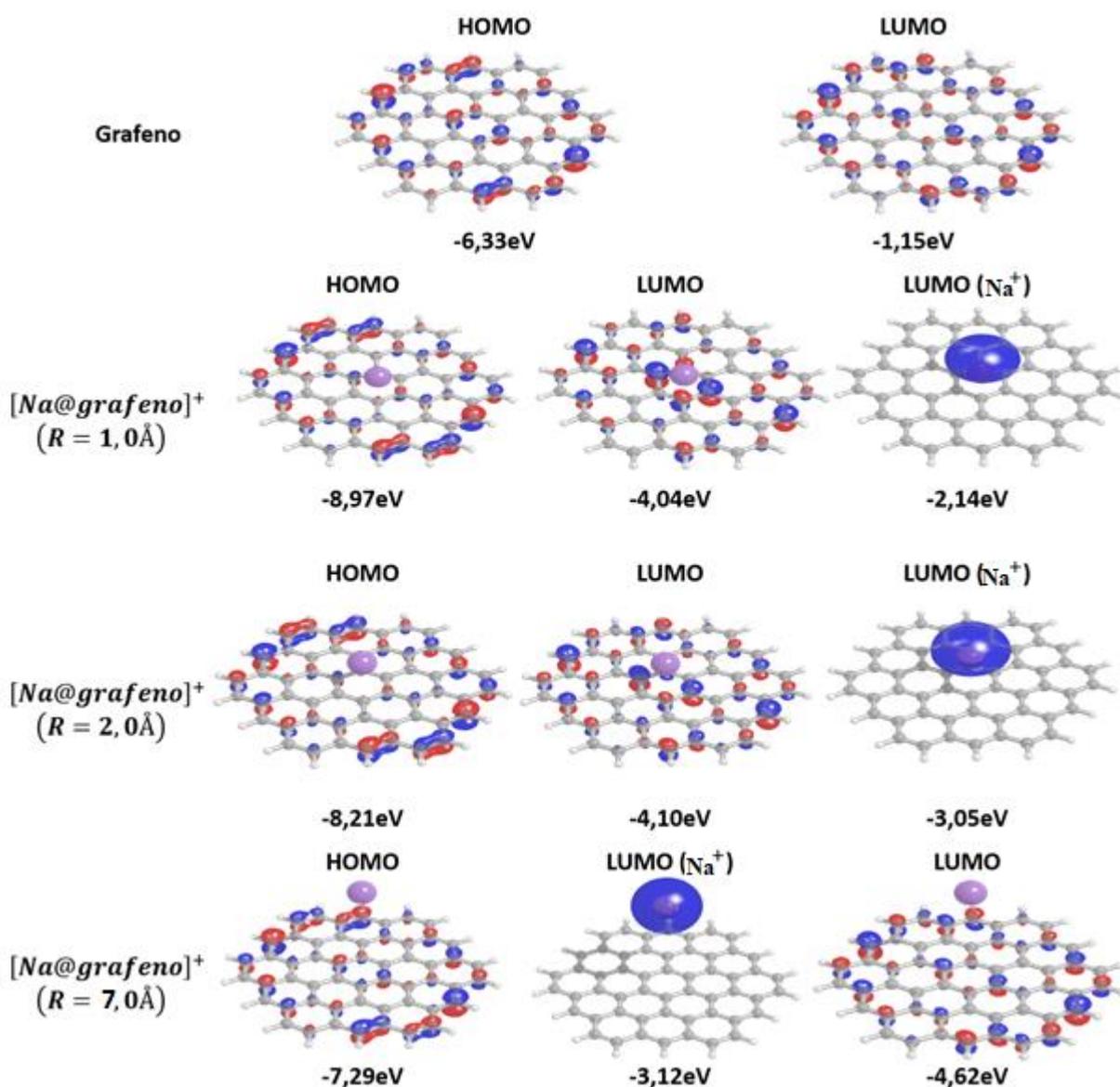


Figura 3. 3: Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO para diferentes separações entre Na⁺ e grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. As distâncias selecionadas cobrem regiões repulsivas $R \sim 1,0 \text{ \AA}$, de equilíbrio $R \sim 2,0 \text{ \AA}$ e assintóticas $R \sim 7,0 \text{ \AA}$. O valor ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$. O orbital HOMO é invariavelmente localizado no grafe, ao passo que o LUMO está localizado no cátion Na⁺ em regiões mais distantes do equilíbrio.

Mantendo atenção nas Figuras. 3.4 e 3.5, observa-se que o orbital LUMO dos cátions de sódio e lítio estão localizados entre o HOMO e LUMO do grafeno para separações mais afastadas $R > 2,0 \text{ \AA}$, mostrando que o controle da separação entre os monômeros introduz um novo mínimo na banda de condução do grafeno. Entretanto, devido às repulsões eletrônicas

aproximações inferiores a 3,0 Å não traz benefício quando a separação dos níveis HOMO e LUMO quando comparado ao grafeno isolado. Neste ponto é que chamamos a atenção para a necessidade de se analisar qual a separação mais confortável entre os cátions e a folha de grafeno, de modo que seja possível racionalizar como a distância intermolecular amplifica o efeito de dopagem não-covalente por simples adsorção de cátions nas bandas de condução e de valência do semicondutor. A separação intermolecular poderia ser controlada, por exemplo, ajustando a pressão sobre o sistema. Na próxima seção voltaremos a essa discussão através do levantamento da CEP para os complexos de [Li@grafeno]⁺ e [Na@grafeno]⁺.

Para ilustrar o efeito dos cátions no gap HOMO-LUMO de maneira mais clara, é apresentado na Figura 3.6 a diferença entre as energias dos orbitais HOMO-LUMO para o sistema interagente, ou seja, incluindo os orbitais introduzidos pela aproximação dos cátions. Quando o grafeno se encontra isolado, o gap do material é de característica isolante, $E_{H-L} = 5,18 \text{ eV}$ (obviamente os cálculos realizados tratam o grafeno de maneira finita e extrapolando para um material macroscópico o grafeno apresenta característica metálica⁵⁸). Nota-se também, que o gap começa a apresentar características semicondutoras quando os cátions se encontram em distâncias próximas a 7,0 Å, especialmente para o complexo de [Li@grafeno]⁺, com o gap HOMO-LUMO chegando a $E_{H-L} = 1,45 \text{ eV}$. Portanto, o que se tira como conclusão sobre os efeitos da interação cátion/ π no gap de folhas de grafeno é que esta interação leva à efeitos similares à dopantes de semicondutores, porém que a aproximação deve ser controlada para que o efeito seja maximizado. Outro aspecto muito importante a ser observado, é comparar o gap HOMO-LUMO obtido no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ é o efeito da otimização do funcional LC-RSH através da função de otimização $J_{gap}(\omega)$. A título de comparação, vamos focar no valor do gap HOMO-LUMO para o grafeno isolado, onde foi obtido um valor de $E_{H-L} = 5,18 \text{ eV}$. Quando se compara este com o resultado obtido por Colherinhas e colaboradores,³ utilizando somente a contraparte GGA do funcional LC-RSH, BLYP/LANL2DZ, o resultado foi $E_{H-L} < 2 \text{ eV}$, ou seja, subestima o gap HOMO-LUMO em mais de 150 %, típico de funcionais GGA e LDA.⁵⁴

As próximas duas seções serão dedicadas à avaliação das regiões de estabilidade dos complexos e, também, como do ponto de vista termodinâmico a proposta de modificar o gap do grafeno por cátions monovalentes é viável.

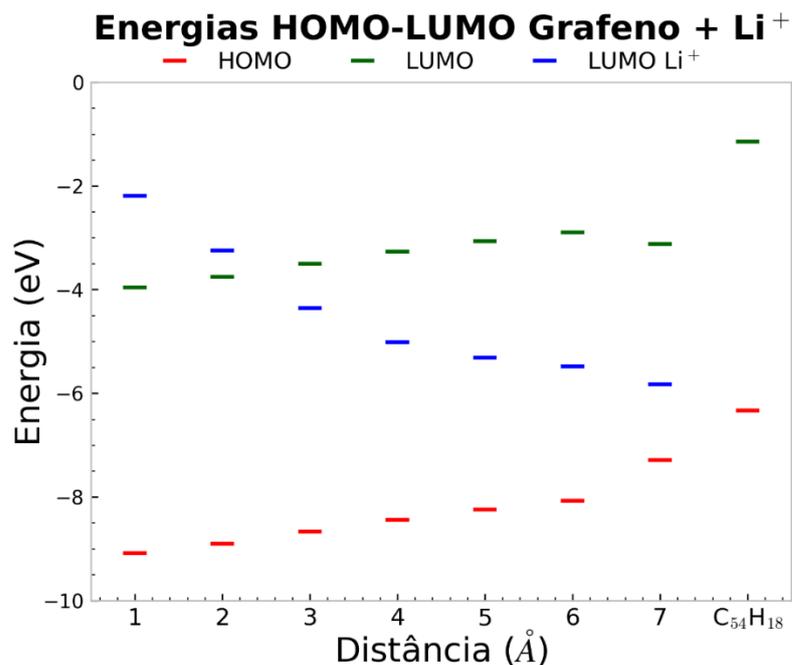


Figura 3. 4: Energias dos orbitais HOMO e LUMO em função da separação entre Li⁺ e grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. O valor ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20bohr^{-1}$.

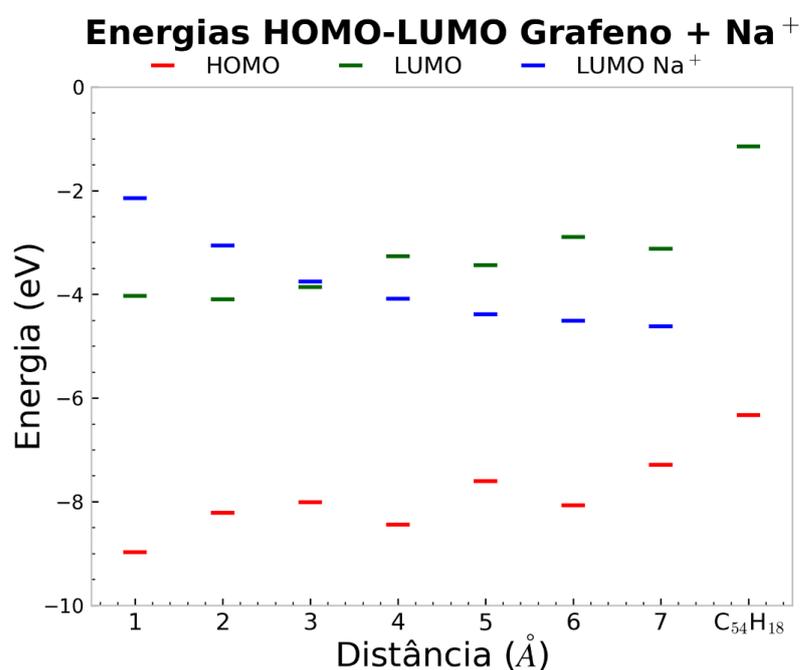


Figura 3. 5: Energias dos orbitais HOMO e LUMO em função da separação entre Na⁺ e grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. O valor ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20bohr^{-1}$.

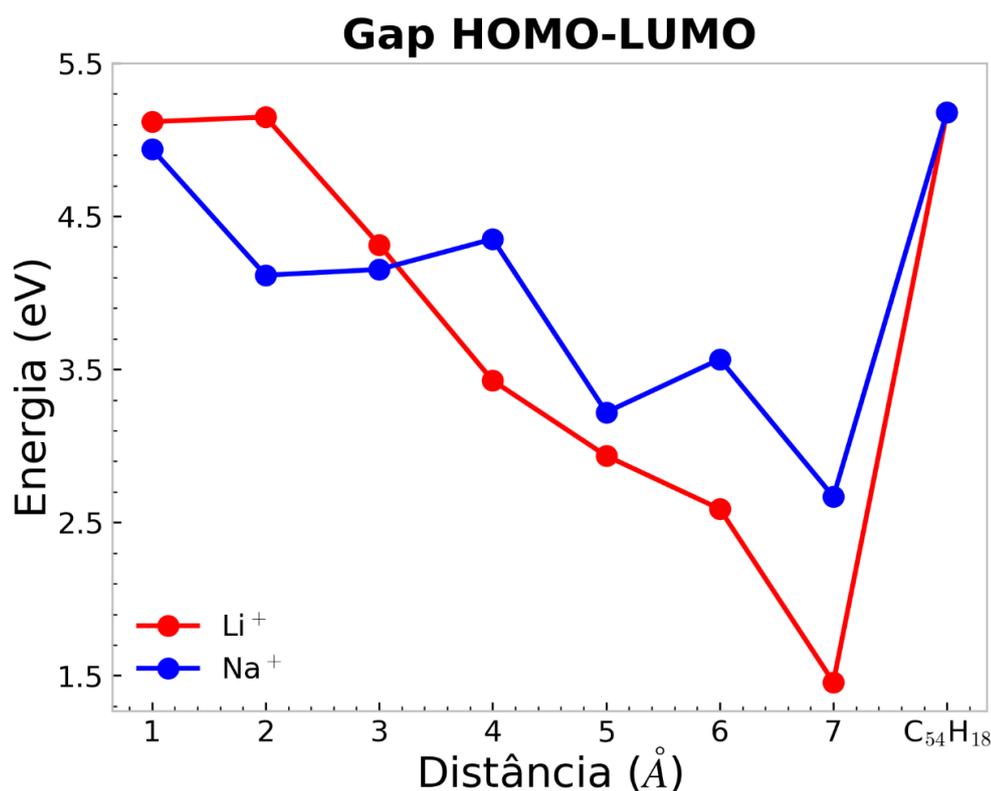


Figura 3. 6: Evolução do gap de energia HOMO-LUMO (E_{H-L}) em função da separação entre o cátion Li^+ e Na^+ com a folha de grafeno obtidas no nível OT-LC-BLYP/LANL2DZ. O valor ótimo do parâmetro de separação obtido para este sistema interagente foi de $\omega = 0,20\text{bohr}^{-1}$. O grafeno isolado é denotado através de sua fórmula molecular $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$.

3.2 Energia de Interação

Para estudar a interação íon-grafeno, considerou-se, apenas, a interação dos cátions com o centro do hexágono central de grafeno (Figura 2.1) de maneira similar ao estudo de Colherinhas e colaboradores.³ Esta escolha é considerada apropriada devido à simetria hexagonal em que os átomos de carbono estão dispostos no grafeno, não havendo assim, sítio preferencial de interação que não seja como o centro da face. Como foi utilizado duas abordagens distintas para computar a energia de interação cátion/grafeno, é importante abrirmos este capítulo apresentando as diferenças entre os métodos empregados; a primeira abordagem foi baseada na aproximação supermolecular, onde a energia de interação é computada utilizando a Eq. (1.70), e analogamente ao estudo de Colherinhas e colaboradores utilizamos o nível de cálculo BLYP/LANL2DZ; a segunda se baseia no método SAPT0/6-311G(d) que foi

desenvolvido exatamente para computar interações não-covalentes. Na Figura 3.7 e 3.8 compara-se a diferença entre os dois métodos apresentando desempenho similar em aspectos como o formato da curva e a distância de equilíbrio, porém diferindo na energia de interação para formação dos complexos. O método SAPT0/6-311G(d) levou a energias de interação significativamente mais estáveis do o método supermolecular baseado em cálculos DFT BLYP/LANL2DZ.

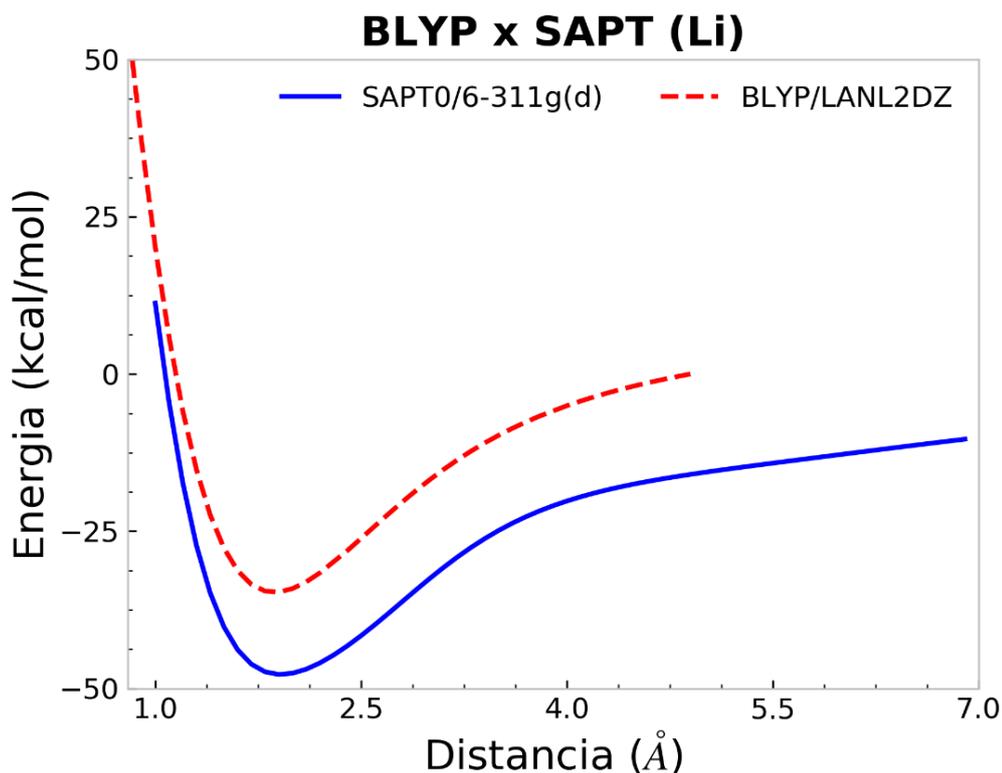


Figura 3. 7: Curvas de energia potencial para a interação entre Li^+ e grafeno obtidas no nível SAPT0/6-311G(d) e BLYP/LANL2DZ (incluindo correção BSSE).

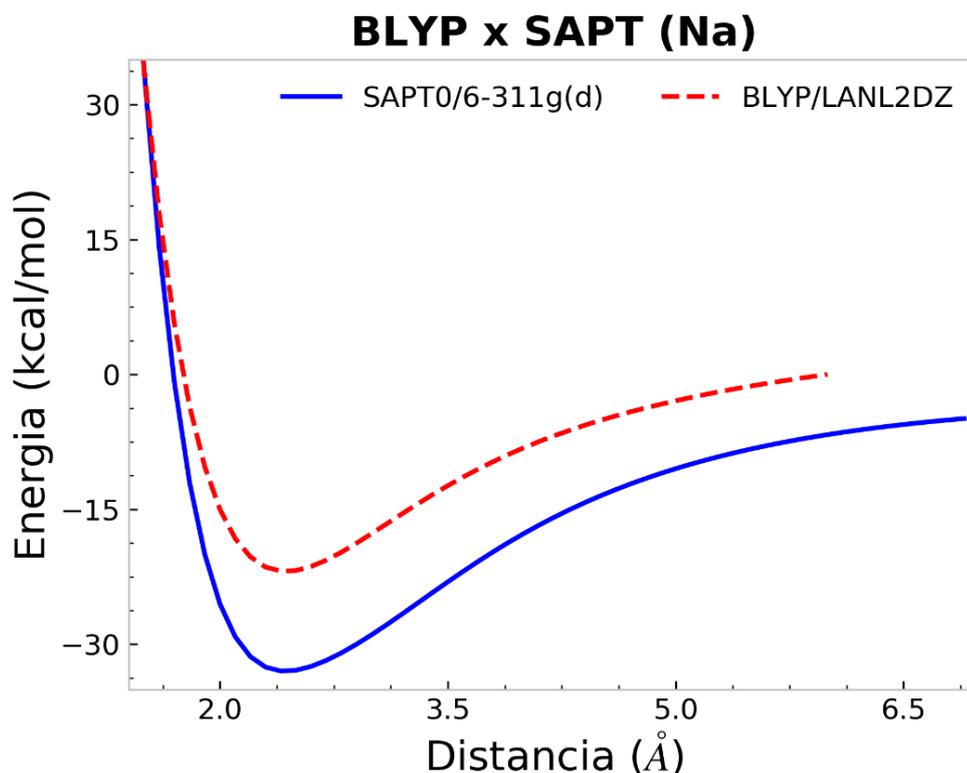


Figura 3. 8: Curvas de energia potencial para a interação entre Na^+ e grafeno obtidas no nível SAPT0/6-311G(d) e BLYP/LANL2DZ (incluindo correção BSSE).

Através do método SAPT0/6-311G(d) foi construído o perfil energético de interação [íon@grafeno] e estes resultados são apresentados nas Figuras 3.9 e 3.10 para os complexos de $[\text{Li@grafeno}]^+$ e $[\text{Na@grafeno}]^+$, respectivamente. As Figs. 3.9 e 3.10 evidenciam a grande vantagem do método SAPT que é a decomposição da energia total de interação em termos fisicamente compreensíveis. Por exemplo, no caso do complexo de $[\text{Li@grafeno}]^+$, o resultado SAPT0/6-311G(d) indica que a contribuição eletrostática para este sistema não é dominante; pelo contrário, a energia eletrostática é bastante inferior à energia total. Basicamente, a força motriz para estabilização do complexo de $[\text{Li@grafeno}]^+$ é a energia de indução por se tratar de uma carga permanente em um íon pequeno, este induz um dipolo elétrico na folha de grafeno tornando os monômeros mutuamente atrativos. Para o complexo de $[\text{Na@grafeno}]^+$, a componente eletrostática possui efeito adicional à indução, porém em menor magnitude levando a um complexo ligado mais fracamente. Ainda dando enfoque as Figs. 3.9 e 3.10 nota-se que a componente de dispersão afeta somente cerca de $\sim 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ a CEP SAPT0/6-311G(d), pois os cátions são pouco polarizáveis e os complexos são dominados por efeitos de

indução/transfêrência de carga. Isto é traduzido quando se compara as CEPS Total SAPT e Total HF, que difere como esperado, somente na energia dispersão, ausente na teoria Hartree-Fock (energia de dispersão é um efeito de correlação eletrônica). As CEPs obtidas pelo método supermolecular BLYP/LANL2DZ são reservadas ao Apêndice B nas Figuras B1 e B2.

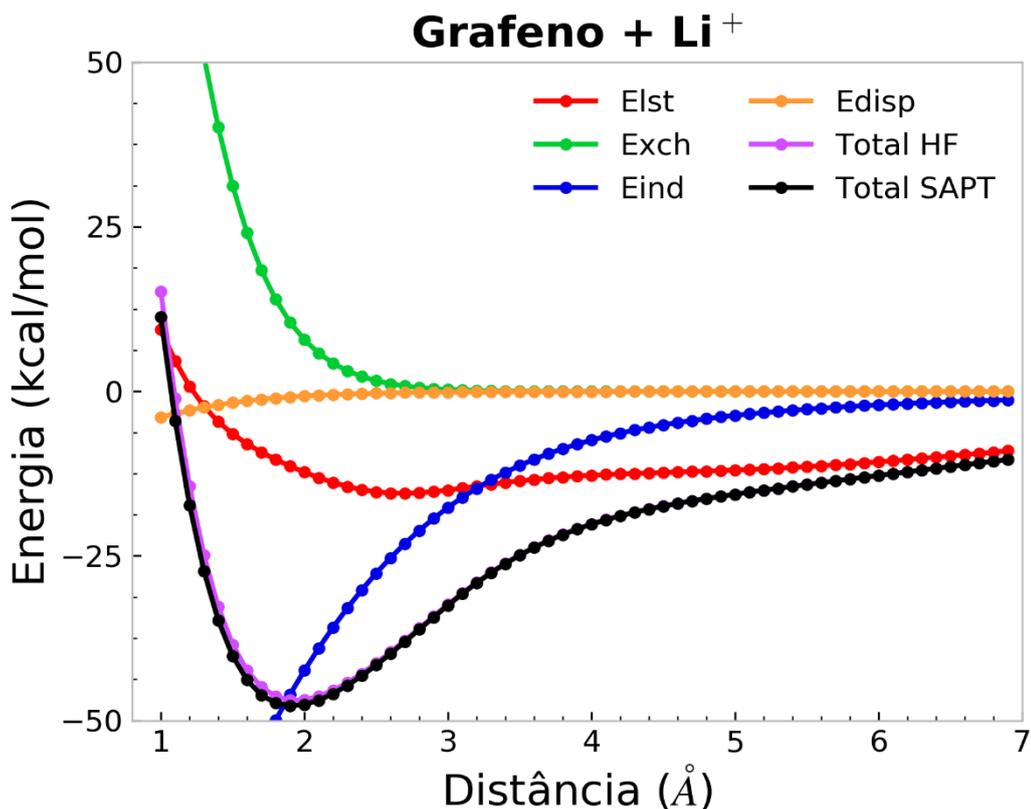


Figura 3. 9: Decomposição energética SAPT0/6-311G(d) para a interação $[Li@grafeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do grafeno na linha perpendicular ao plano do grafeno passando por seu centro de massa.

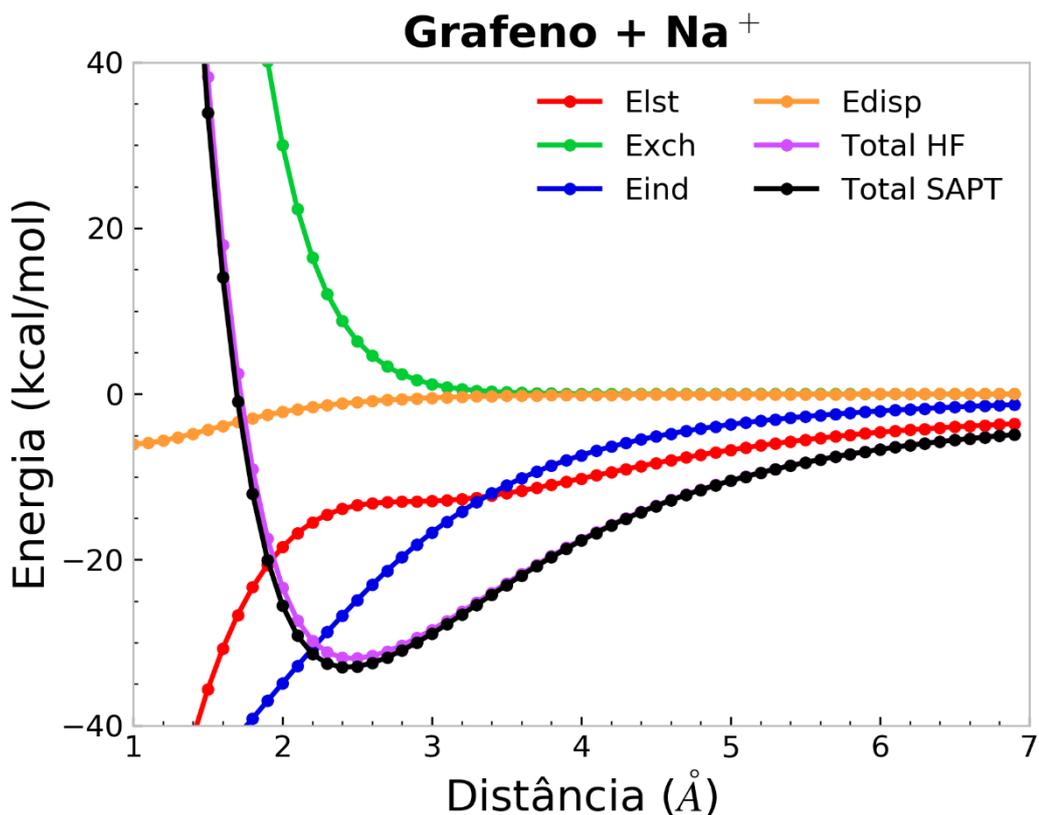


Figura 3. 10: Decomposição energética SAPT0/6-311G(d) para a interação $[Na@grafeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do grafeno na linha perpendicular ao plano do grafeno passando por seu centro de massa.

Com o perfil energético de interação estabelecido, as CEPs foram ajustadas utilizando a forma analítica Rydberg de grau 6 e os parâmetros que melhor descreveram os pontos *ab initio* estão dispostos na Tabela 3.1. No caso do método SAPT, a CEP que foi ajustada foi a cura Total SAPT mostradas nas Figs. 3.9 e 3.10.

O íon Li^+ é o que interage mais fortemente com a folha de grafeno quando se compara a energia necessária para separar o complexo, verificando-se uma estabilidade extra de $15,01 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($12,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) em relação ao complexo com Na^+ ($D_e = 46,92 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($34,67 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para o $[Li@grafeno]^+$ e $D_e = 31,90 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($21,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) para o $[Na@grafeno]^+$) obtido via método SAPT0/6-311G(d)(BLYP/LANL2DZ). Além disto, o cátion Li^+ está $0,5 \text{ \AA}$ mais próximo da folha de grafeno do que o Na^+ . Este resultado é esperado, pois a energia de interação entre um íon e uma molécula apolar pode ser descrita, em primeira aproximação desprezando a contribuição repulsiva, como

$$w(r) = -\alpha E^2 = -\alpha (ze)^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^4,$$

em que α é a polarizabilidade da molécula apolar (no caso presente, o grafeno) e E é o campo elétrico irradiado pela carga do íon.⁵⁹ Logo, se o íon Li^+ está mais próximo do grafeno em 0,5 Å, espera-se que energia de interação seja da ordem de ~47 % mais forte do que a interação $[\text{Na@grafeno}]^+$.

Os cálculos SAPT0/6-311G(d)(BLYP/LANL2DZ) mostram que a interação é cerca de 47 % (58 %) mais forte com Li^+ em relação ao complexo com Na^+ . Na Tabela 3.1, estão listados os erros globais χ^2 que dá uma medida da qualidade do ajuste. Pode-se notar, desta tabela, que tanto para o complexo $[\text{Li@grafeno}]^+$ quanto para o $[\text{Na@grafeno}]^+$ os erros foram muito pequenos, da ordem de $0,05 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, o que evidencia a boa qualidade dos ajustes.

Tabela 3. 1: Parâmetros de ajuste das CEPs $[\text{Li@grafeno}]^+$ e $[\text{Na@grafeno}]^+$. Os coeficientes da função analítica e o erro global χ^2 estão em $\text{Hartree} \cdot a_0^{-i}$. Valores fora (dentro) dos parênteses obtidos no nível SAPT0/6-311G(d)(BLYP/LANL2DZ).

Parâmetros Ryd6	$[\text{Li@grafeno}]^+$	$[\text{Na@grafeno}]^+$
c_1	0,794250 (0,784510)	0,905600 (0,894490)
c_2	0,127370 (0,012630)	0,196670 (0,073630)
c_3	0,028910 (-0,037840)	0,087480 (0,034480)
c_4	0,003640 (0,002210)	0,010790 (0,012840)
c_5	-0,001300 (0,003300)	-0,005510 (-0,003060)
$c_6(10^{-3})$	0,557077 (-0,630000)	1,110000 (-0,0012157)
$R_e(\text{Å})$	1,90 (1,90)	2,40 (2,40)
$R_e(a_0)^*$	(3,590479) (3,590479)	(4,535342) (4,535342)
$D_e(\text{hartree})$	0,076130 (0,055250)	0,052540 (0,034840)
$\chi^2(10^{-7})$	1,060760 (2,040160)	0,819813 (1,165250)
R^2	0,999770 (0,999550)	0,999710 (0,999380)

* $a_0 = 5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$ é o raio de Bohr.

As CEPs *ab initio* e a curva de ajuste são mostradas nas Figuras B.1 e B.2 para o complexo $[Li@grafeno]^+$ e $[Na@grafeno]^+$, respectivamente, obtidos pela aproximação supermolecular BLYP/LANL2DZ. Estas figuras estão apresentadas em unidades atômicas, em razão de ser a unidade utilizada na resolução da parte radial da equação de Schrödinger nuclear. Em consequência dos erros desprezíveis nos ajustes, verifica-se, através das Figuras B.1 e B.2, que as curvas se ajustaram coerentemente nas regiões: harmônicas ($R \approx R_e$), repulsivas ($R \ll R_e$) e assintóticas ($R \gg R_e$) do potencial. Figuras mostrando o ajuste das curvas SAPT0/6-311G(d) são omitidas, porém as observações feitas neste paragrafo também são válidas para o método SAPT.

Após os ajustes, obtêm-se as CEPs na forma funcional que compõe o potencial efetivo, $V_{ef}(R)$ (Eq. 1.48), completando, assim, o operador hamiltoniano da Eq. (1.47). Com o hamiltoniano construído, a equação de Schrödinger nuclear (ESN) foi resolvida através do método DVR. As massas reduzidas foram determinadas a partir da Eq. (2.1) usando as massas atômicas experimentais, que em unidades atômicas foram 12520,5193 *u. a.* e 40510,9123 *u. a.*, para os complexos $[Li@grafeno]^+$ e $[Na@grafeno]^+$, respectivamente. A resolução da ESN fornece um conjunto de autovalores que produzem as constantes espectroscópicas de interesse substituindo certos autovalores do espectro da Eq. (1.47) no sistema de equações (1.69). Os autovalores da ESN, Eq. (1.47), são apresentados na Tabela 3.2 obtidas pelo método SAPT0/6-311G(d) (BLYP/LANL2DZ em parênteses). Definiu-se uma malha de 500 quadraturas gaussianas na resolução das integrais envolvidas na matriz energia potencial e cinética (Equações (A20), (A26) e (A27)), uma vez que a variante do método DVR utilizado é voltado para quadraturas com pontos igualmente espaçados.

Tabela 3. 2: Energias vibracionais ($J = 0$) e rovibracionais ($J = 1$) (em cm^{-1}) para os primeiros 7 níveis calculadas via método DVR para os complexos $[\text{Li@grafeno}]^+$ e $[\text{Na@grafeno}]^+$. Valores fora (dentro) dos parênteses obtidos no nível SAPT0/6-311G(d)(BLYP/LANL2DZ).

v	$E_{v,0}$	$E_{v,1}$
$[\text{Li@grafeno}]^+$		
0	165,4269 (176,4671)	166,7799 (177,8239)
1	493,0430 (526,8274)	494,3825 (528,1778)
2	816,4348 (873,3015)	817,7611 (874,6454)
3	1135,6523 (1215,8342)	1136,9654 (1217,1711)
4	1450,7414 (1554,3683)	1452,0413 (1555,6978)
5	1761,7434 (1888,8453)	1763,0303 (1890,1671)
6	2068,6955 (2219,2052)	2069,9695 (2220,5189)
$[\text{Na@grafeno}]^+$		
0	81,3226 (81,9046)	81,5846 (82,1668)
1	241,9086 (243,9823)	242,1676 (244,2421)
2	399,8946 (403,6952)	400,1507 (403,9526)
3	555,3872 (561,0585)	555,6405 (561,3135)
4	708,4926 (716,0889)	708,7430 (716,3415)
5	859,3154 (868,8045)	859,5631 (869,0547)
6	1007,9581 (1019,2248)	1008,2033 (1019,4726)

Na Tabela 3.2 é possível avaliar o efeito do acoplamento rotação-vibração comparando o deslocamento dos autovalores vibracionais $E_{v,0}$ e o efeito de distorção centrífuga considerado $E_{v,1}$. Para o complexo $[\text{Li@grafeno}]^+$, a distorção centrífuga afeta as energias vibracionais em não mais que $1,35 \text{ cm}^{-1} = 3,86 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por outro lado, para o complexo $[\text{Na@grafeno}]^+$ este efeito é menos importante: a distorção centrífuga desloca os níveis vibracionais em no máximo $0,26 \text{ cm}^{-1} = 0,74 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este resultado é reflexo da maior massa reduzida do complexo $[\text{Na@grafeno}]^+$, o qual acarreta em um maior momento de inércia ($I = \mu R^2$), o que torna os efeitos rotacionais desprezíveis na análise vibracional. Outro aspecto importante sobre a Tabela 3.2 é a análise do espaçamento entre os níveis vibracionais adjacentes. Para o complexo $[\text{Li@grafeno}]^+$ a diferença entre os níveis adjacentes são: 327,61(350,36), 323,39(346,47), 319,22(342,53), 311,00(338,53), e 306,95(334,47) cm^{-1} , calculado pelo método SAPT0/6-311G(d)(BLYP/LANL2DZ). Para o complexo $[\text{Na@grafeno}]^+$ a separação entre níveis adjacentes são: 160,59(162,07), 157,93(159,71), 155,49(157,36) e 153,1054(155,03) cm^{-1} , calculado pelo método SAPT0/6-311G(d)(BLYP/LANL2DZ). Estes resultados evidenciam o grau de importância das correções anarmônicas ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$) para os complexos estudados, em especial para o $[\text{Li@grafeno}]^+$. Neste complexo, a separação entre os níveis são as que mais são afetadas, isto é, maior é a falha do modelo de um oscilador harmônico, no qual prevê um espaçamento constante entre os níveis. Como a diferença entre os níveis vibracionais adjacentes (regras de seleção para o oscilador harmônico prediz que as transições permitidas são aquelas que satisfazem $\Delta v \pm 1$, embora sobretons ocorram com intensidade muito menor)⁴⁶ fornece o espectro vibracional, espera-se que para o espectro IR dos complexos surja um pico no infravermelho longo ($< 400 \text{ cm}^{-1}$).

3.2.1 Erro de Superposição de Funções de Base

Quando átomos de moléculas distintas se aproximam, o conjunto de funções de base dos monômeros se sobrepõe. Cada monômero passa a contabilizar as funções de base dos átomos das proximidades, provocando um aumento do seu conjunto de funções de base, tornando as energias na região de curto alcance bem diferentes da região de longo alcance, o que leva ao erro de superposição do conjunto de funções de base (BSSE – *basis set superposition error*), levando à diminuição artificial da energia de interação do dímero.⁶⁰ Para

o método supermolecular (Eq. (1.70)), este erro é bastante comum, e o erro BSSE é bastante problemático para complexos dominados por efeitos de dispersão.⁴⁵ Os resultados SAPT0/6-311G(d) mostrados nas Figs. 3.9 e 3.10, mostram que a contribuição da energia de dispersão para os complexos [Li@grafeno]⁺ e [Na@grafeno]⁺, é a menor componente para a estabilização do complexo. Este fato não poderia ser evidenciado através da aproximação supramolecular. Deve-se, portanto, esperar que o erro BSSE seja pouco importante para o estudo da interação cátion/ π . Ainda assim, optamos por computar a energia de interação dos complexos [Li@grafeno]⁺ e [Na@grafeno]⁺ levando em conta correções para o erro BSSE. Neste trabalho, utilizamos o método *counterpoise* para prevenir a mistura da base das espécies interagentes.

Nas Figuras 3.11 e 3.12 são apresentados o erro BSSE para a interação nos complexos [Li@grafeno]⁺ e [Na@grafeno]⁺, respectivamente, calculados no nível BLYP/LANL2DZ. Em ambas as figuras é notório como o erro introduzido pela mistura do conjunto de funções de base não supera $1,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o complexo [Li@grafeno]⁺ e $0,96 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o [Na@grafeno]⁺ nas regiões repulsivas, as quais são as mais suscetíveis a este tipo de erro. Como esperado, o erro BSSE decai suavemente para as regiões de longo alcance indicando que correções BSSE não são demasiadamente importantes para o presente estudo, e não deve afetar significativamente as CEPs para os monômeros estudados (complexos são dominados por efeitos de indução-ver Figs. 3.9 e 3.10). Isto fica ainda mais evidente ao analisar a Figura 3.13, onde as curvas com e sem BSSE estão praticamente sobrepostas, permitindo que as análises sejam feitas sem incluir os efeitos BSSE.

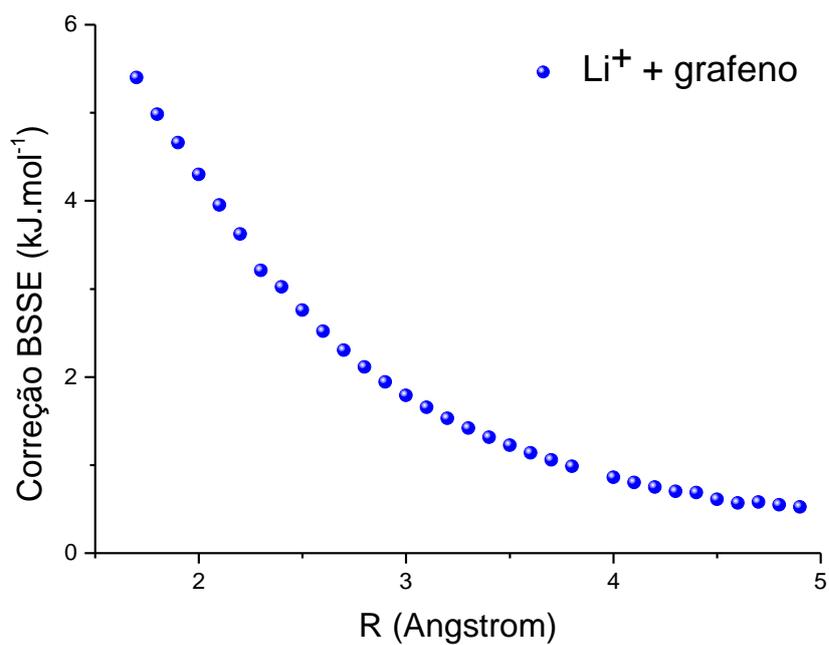


Figura 3. 11: Correção BSSE referente à interação do íon Li^+ com a folha de grafeno.

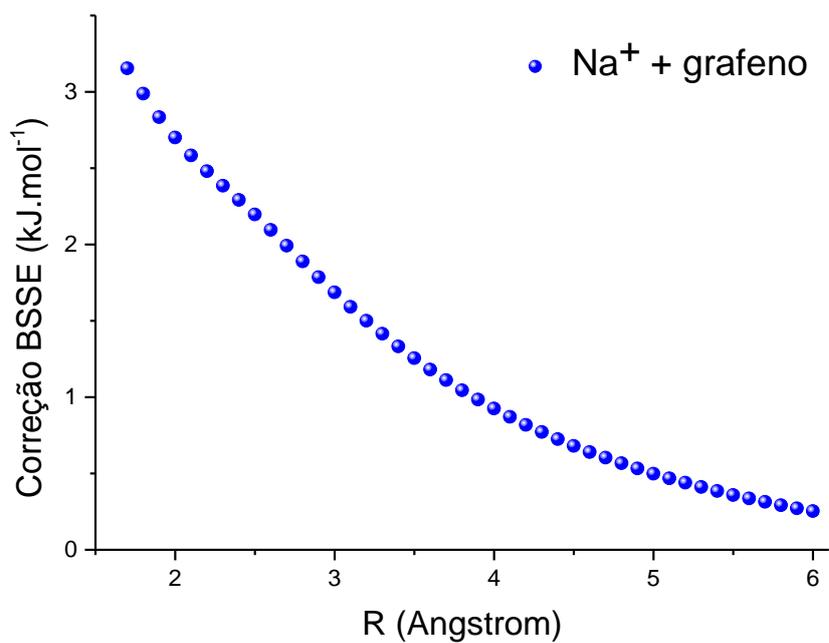


Figura 3. 12: Correção BSSE referente à interação do íon Na^+ com a folha de grafeno.

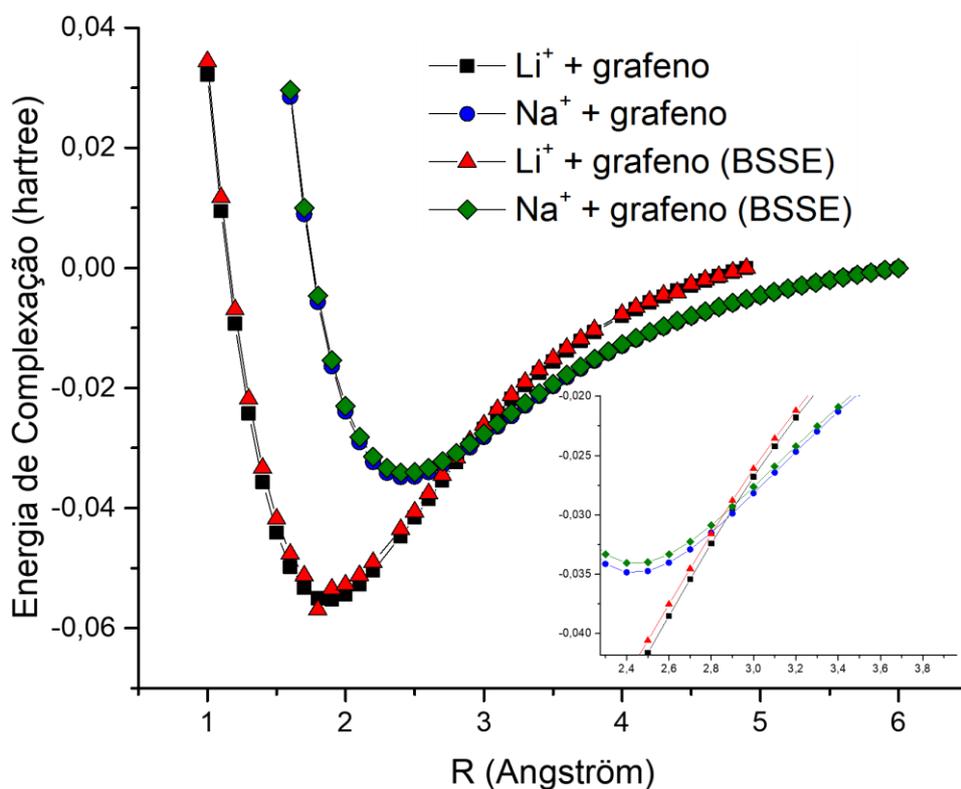


Figura 3. 13: Efeito da correção BSSE nas CEPs BLYP/LANL2DZ dos complexos $[Li@grafeno]^+$ e $[Na@grafeno]^+$.

Como os erros BSSE podem ser desconsiderados, a partir das energias rovibracionais da Tabela 3.1, as constantes espectroscópicas dos complexos $[Li@grafeno]^+$ e $[Na@grafeno]^+$ foram determinadas – os valores são apresentados na Tabela 3.3. Qualitativamente, os resultados para as constantes espectroscópicas apresentaram tendências similares para os métodos SAPT0/6-311G(d) e supermolecular BLYP/LANL2DZ. Como esperado, a interação mais forte no complexo $[Li@grafeno]^+$ resultou em frequências vibracionais do tipo harmônica (ω_e) mais de duas vezes mais intensa do que para o complexo $[Na@grafeno]^+$. A anarmocidade se mostrou mais importante para o $[Li@grafeno]^+$, (resultado já antecipado na análise do espaçamento entre os níveis rovibracionais), o que levou a valores maiores $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ para o complexo com Li^+ . A constante rotacional $B_e = h/8\pi^2 cI$ foi maior para o complexo $[Li@grafeno]^+$ devido ao seu menor momento de inércia, conseqüentemente as constantes de acoplamento rotação-vibração (α_e e γ_e) serão maiores (em módulo) para o mesmo complexo.

Tabela 3. 3: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) calculadas via método DVR para os complexos $[Li@grafeno]^+$ e $[Na@grafeno]^+$. Valores fora (dentro) de parênteses obtidos a partir das CEPs SAPT0/6-311G(d)(BLYP/LANL2DZ).

Constantes espectroscópicas	$[Li@grafeno]^+$	$[Na@grafeno]^+$
ω_e	331,89 (354,19)	163,29 (164,46)
$\omega_e x_e$	2,15 (1,90)	1,38 (1,19)
$\omega_e \gamma_e \times 10^{-3}$	8,33 (-9,25)	0,18 (2,53)
B_e	0,68 (0,68)	0,13 (0,13)
$\alpha_e \times 10^{-3}$	6,76 (2,95)	1,49 (1,19)
$\gamma_e \times 10^{-5}$	2,72 (-8,83)	1,22 (-0,24)

3.3 Função de Partição Rovibracional e Termodinâmica de Adsorção

Com as constantes espectroscópicas calculadas, torna-se possível aplicá-las nas funções de partição obtidas para os sistemas interagentes. Porém, é preciso primeiramente averiguar qual o limite superior envolvido no somatório da Eq. (2.6). Graficamente, os valores de $\nu_{máx}$ estão apresentados nas Figuras 3.14 e 3.15 para os complexos $[Li@grafeno]^+$ e $[Na@grafeno]^+$, respectivamente. Os valores encontrados para os complexos com Li^+ e Na^+ foram, seguindo a ordem, $\nu_{máx} = 53$ e $\nu_{máx} = 101$, isto é, representam o número de estados vibracionais que o estado ligado dos complexos suporta.

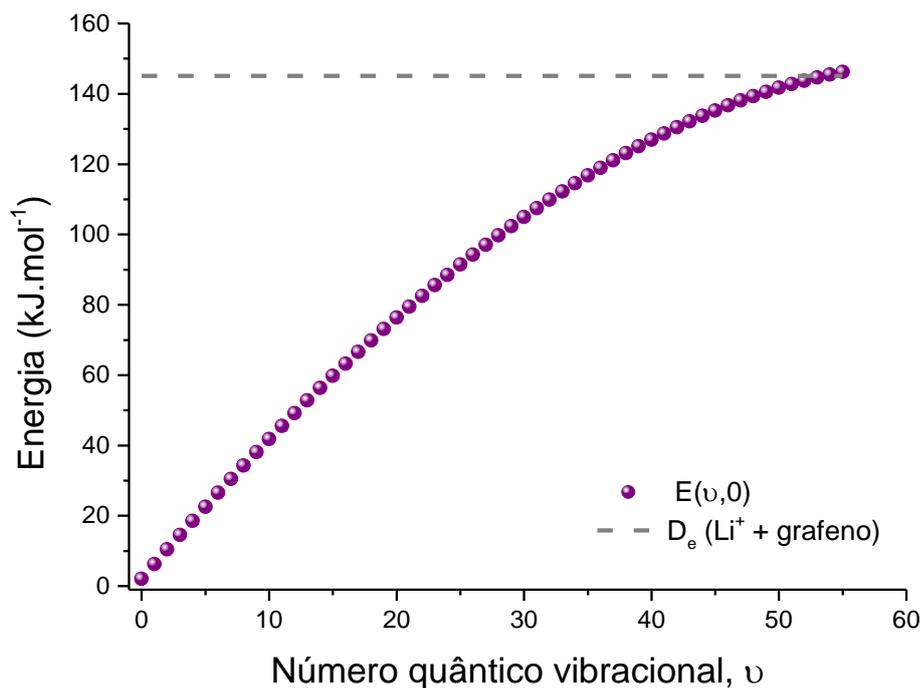


Figura 3. 14: Energia rovibracional (em kJ.mol^{-1}) da interação $[\text{Li@grafeno}]^+$, quando $J = 0$, para diferentes números quânticos vibracionais v .

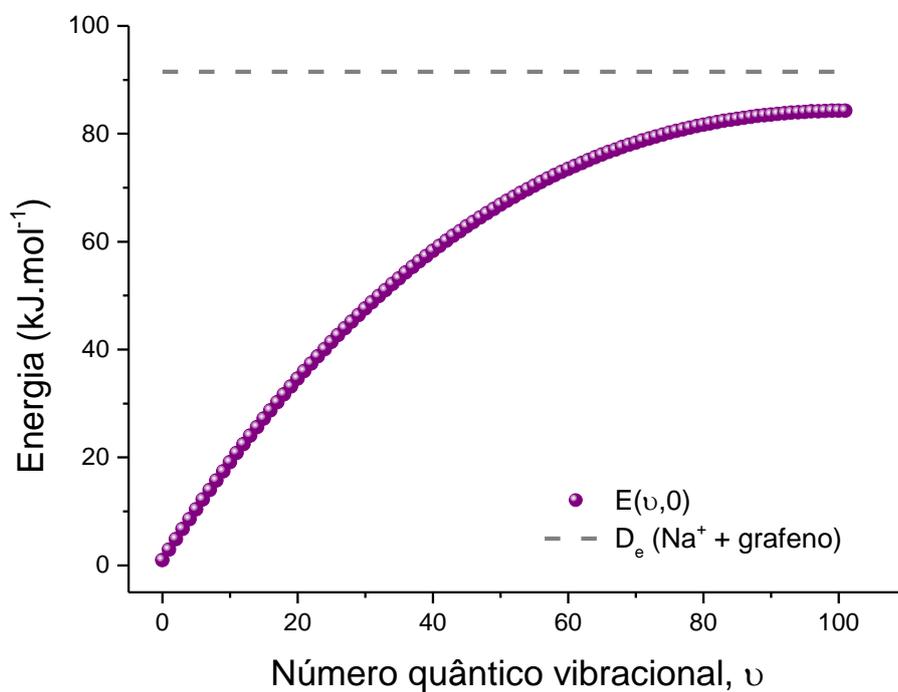


Figura 3. 15: Energia rovibracional (em kJ.mol^{-1}) da interação $[\text{Na@grafeno}]^+$, quando $J = 0$, para diferentes números quânticos vibracionais v .

A partir das constantes espectroscópicas e do número de níveis vibracionais procedemos à análise do impacto destas constantes nas variáveis termodinâmicas que governam a interação íon-grafeno. Nas Figuras 3.16 e 3.17 são apresentadas as populações rovibracionais relativas dos complexos $[\text{Li@grafeno}]^+$ e $[\text{Na@grafeno}]^+$, respectivamente. Estas figuras foram calculadas utilizando as funções de partição vibracional $Q_{vib,rot}(T)$ para os primeiros níveis vibracionais em três temperaturas diferentes, usando ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ da Tabela 3.3. Resultados para a população vibracional obtida a partir do método BLYP/LANL2DZ são reservados ao Apêndice B, nas Figuras B3 e B4.

Notadamente, para o complexo $[\text{Li@grafeno}]^+$, praticamente todas as moléculas em uma amostra devem estar no mais baixo nível vibracional quando a temperatura está em 200 K. Ainda que folhas de grafeno sejam tratadas com íons Li^+ na temperatura de 300 K, cerca de 80% dos complexos estarão no nível vibracional fundamental. Somente em temperaturas mais elevadas, os próximos níveis ($v > 1$) passariam a contribuir significativamente para a interação de cátions de Li^+ com o modelo de grafeno estudado. Estes resultados indicam que, a menos que a interação íon-grafeno ocorra em temperaturas elevadas, os níveis vibracionais acima de $v = 3$ têm, na prática, pouca influência. Para o complexo $[\text{Na@grafeno}]^+$ o quadro é diferente: mesmo na menor temperatura considerada (200 K), apenas ~50% dos complexos estão no nível vibracional mais baixo e mesmo na temperatura ambiente (300 K) os níveis acima passam a desempenhar um papel não-desprezível na análise termodinâmica deste sistema. Isto é reflexo da menor energia de interação e da maior curvatura da CEP para o complexo $[\text{Na@grafeno}]^+$ resultando em modos vibracionais que não podem ser previstos por um simples modelo de uma mola oscilando harmonicamente, demonstrando, assim, a importância da metodologia empregada neste estudo.

Outra observação de alta relevância que pode ser obtido a partir da população vibracional nas Figs. 3.16 e 3.17 é que como a aproximação excessiva dos cátions produz efeitos deletério para o *band gap* (ver Fig. 3.6), é importante controlar a aproximação dos cátions. Porém, como pode ser visto nas Figs 3.16 e 3.17 o complexo se estabelece confortavelmente em torno da região de equilíbrio ($R \approx 2,0 \text{ \AA}$) na temperatura ambiente, que é uma região que o *band gap* não é otimizado em relação ao grafeno isolado. Em outras palavras, termicamente não é viável controlar a separação entre os monômeros, pois mesmo em temperaturas tão altas quanto 900 K, a população dos complexos em níveis vibracionais mais elevados (que levaria o

complexo a separações de $R \approx 7,0 \text{ \AA}$, ótima para o *band gap*) seria insignificante. A melhor alternativa seria o controle não térmico, mas sim na pressão do sistema.

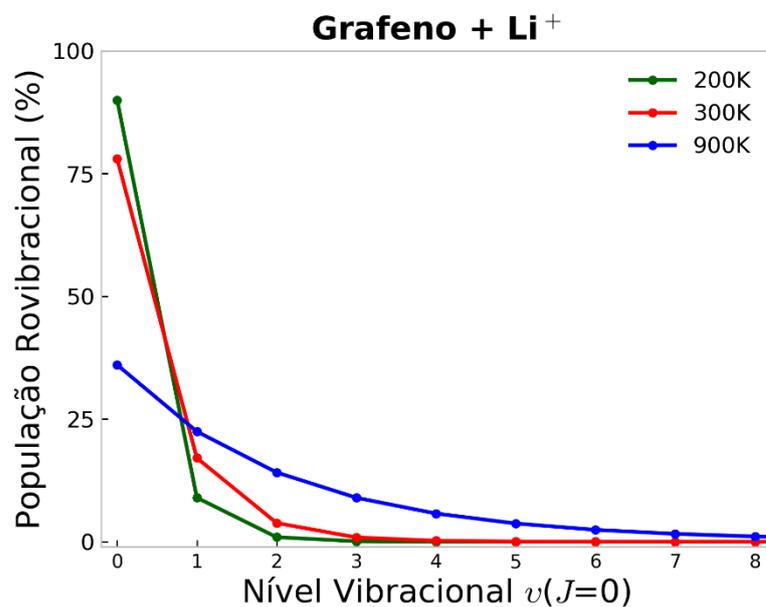


Figura 3. 16: População rovibracional, quando $J = 0$, da interação $[\text{Li@grafeno}]^+$ para diferentes níveis vibracionais (v) – nas temperaturas de 200 K, 300 K e 900 K. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível SAPT0/6-311G(d)

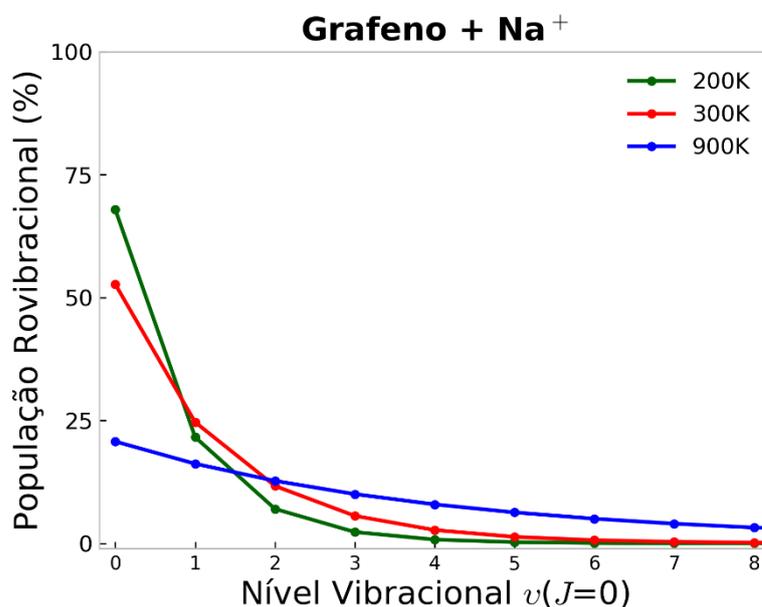


Figura 3. 17: População rovibracional, quando $J = 0$, da interação $[\text{Na@grafeno}]^+$ para diferentes níveis vibracionais (v) – nas temperaturas de 200 K, 300 K e 900 K. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível SAPT0/6-311G(d)

As propriedades termodinâmicas dos sistemas $[\text{Li@grafeno}]^+$ e $[\text{Na@grafeno}]^+$ estão apresentadas nas Figuras 3.18, 3.19 para a entalpia de complexação, nas Figuras 3.20 e 3.21 para a entropia de complexação, 3.22 e 3.23 para a energia livre de Gibbs do processo de complexação. A entalpia de complexação nas Figuras 3.18 e 3.19 mostram que o processo de complexação dos cátions de metais alcalinos é exotérmico e este efeito é acentuado com o aumento de temperatura. Embora a entalpia de um composto deva ser uma função crescente com a temperatura, $\bar{H}(T_2) = \bar{H}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_P(T) dT$, para um processo químico isso não é necessariamente verdade (descartando transições de fase). No estudo atual, as curvas decrescentes de $\Delta_{\text{compl}}H \times T$ são resultados das variações negativas das capacidades caloríficas, indicando que \bar{C}_P é maior para os monômeros separados do que na forma complexada.

As entropias de complexação apresentadas nas Figuras 3.20 e 3.21, como esperado, são negativas, especialmente devido à diminuição de graus de liberdade translacional (lembrando que o modelo utilizado considera os monômeros separados como sistemas pseudo-monoatômicos). Os resultados mostram que após a formação do complexo, o ganho entrópico rotacional e vibracional não é maior do que o da entropia translacional.

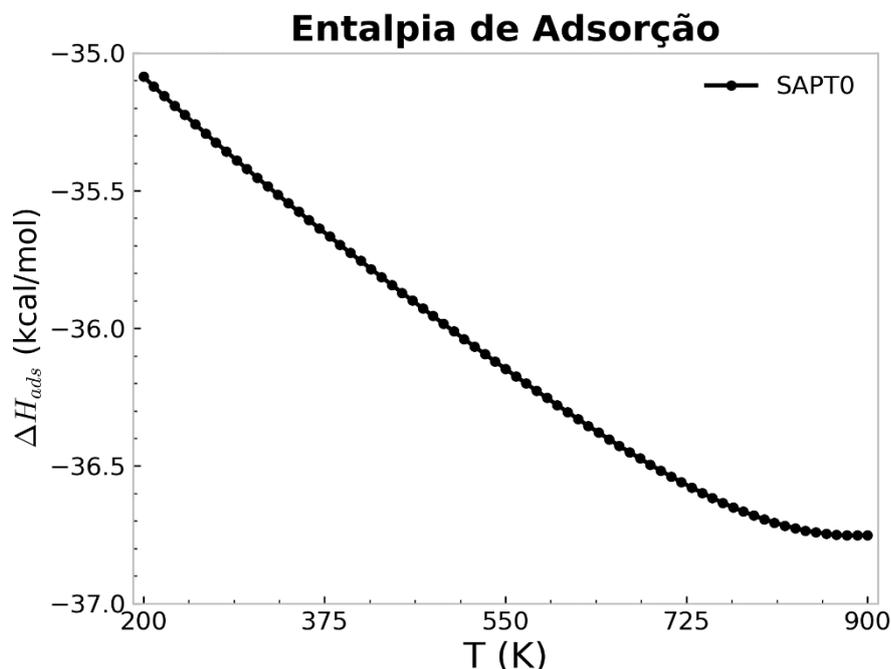


Figura 3. 18: Variação da entalpia de interação $[\text{Li@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.

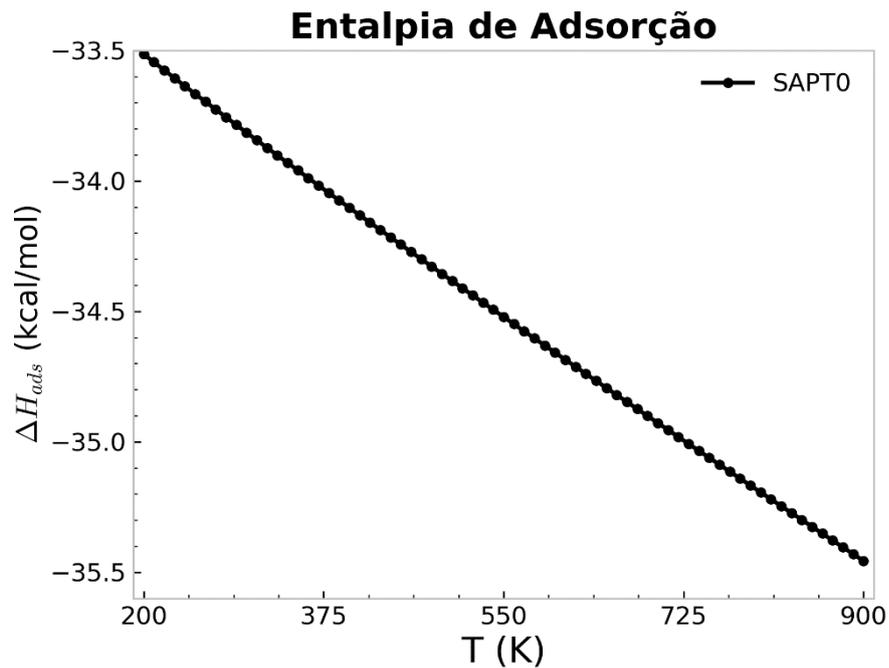


Figura 3. 19: Variação da entalpia de interação $[\text{Na@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPTO/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.

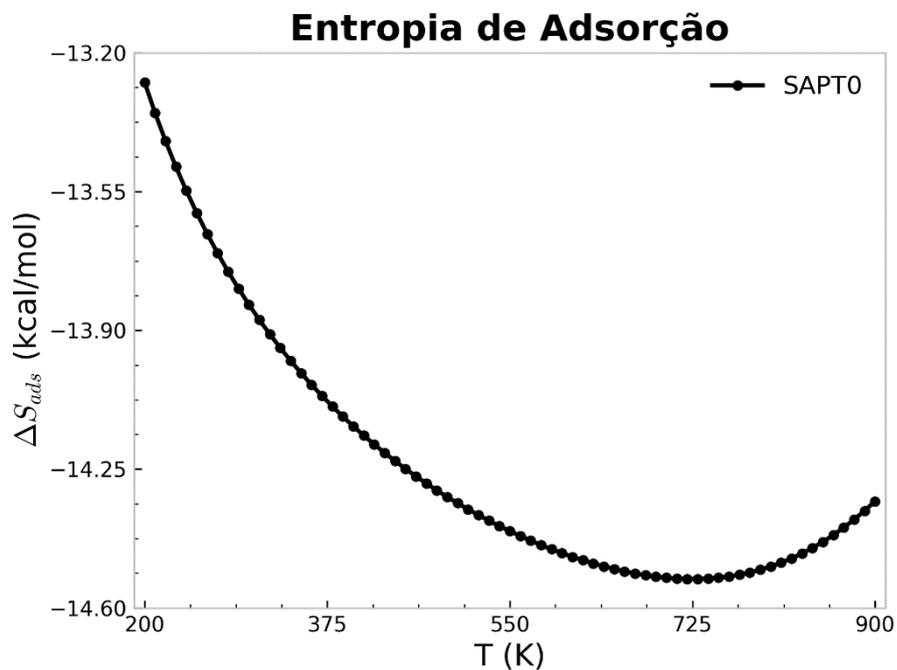


Figura 3. 20: Variação de entropia da interação $[\text{Li@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPTO/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.

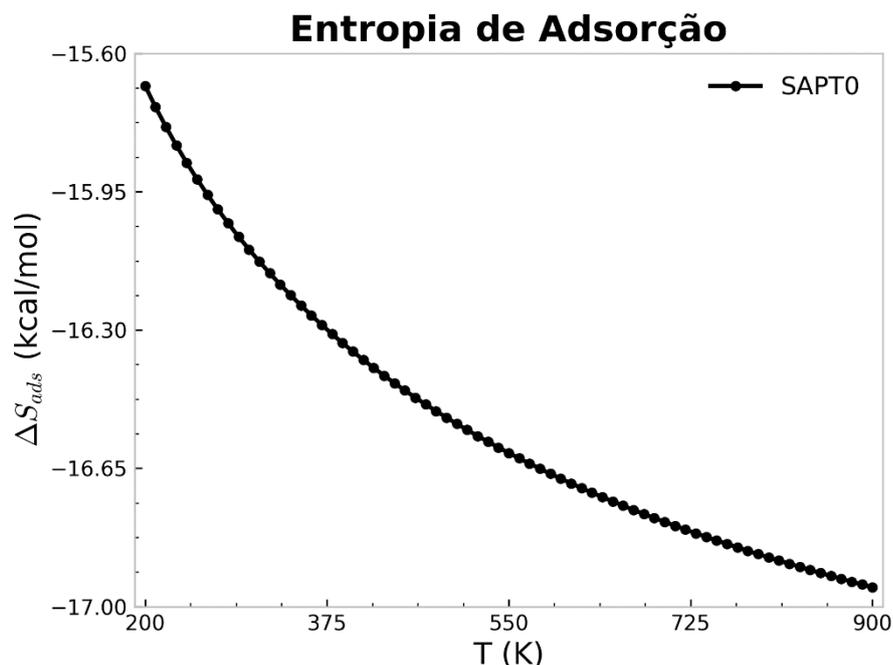


Figura 3. 21: Variação de entropia da interação $[\text{Na@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPTO/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.

Os resultados apresentados na Figura 3.22 e 3.23 mostram como a complexação entre os cátions alcalinos e o grafeno é espontânea em toda a faixa de temperatura estudada, mostrando que as estruturas catiônicas Li^+ e Na^+ podem ser utilizadas como agentes para modulação das propriedades ópticas de folhas de grafeno, como proposto originalmente por Colherinhas e colaboradores.³ Nossos resultados evidenciam que a adsorção dos cátions Li^+ e Na^+ são termodinamicamente irreversíveis. A energia livre de complexação pode trazer informações importantes sobre a constante de equilíbrio do processo através da famosa relação termodinâmica $\ln K(T) = -\Delta G^0/RT$. Nas Figuras 3.24 e 3.25 são apresentadas as variações das constantes de equilíbrio em função do recíproco da temperatura para os sistemas $[\text{Li@grafeno}]^+$ e $[\text{Na@grafeno}]^+$, respectivamente. Para estes dois sistemas, a constante de equilíbrio é sempre maior que a unidade, indicando que os complexos são favorecidos ao tratar grafeno com os íons Li^+ e Na^+ . É nítido o formato tipo van't Hoff das curvas apresentadas e que o comportamento crescente é reflexo de que $\Delta_{\text{compl}}H < 0$, tornando a interação mais favorável em temperaturas mais baixas – em acordo com o princípio de Le Chatelier.²⁹ Os resultados apresentados neste trabalho corroboram, do ponto de vista termodinâmico com os resultados obtidos por Colherinhas e colaboradores, que cátions monovalentes podem ser aplicados na

modulação do *band gap* de semicondutores baseados em grafenos apenas ajustando a distância entre os íons e a estrutura carbonácea supramolecular.

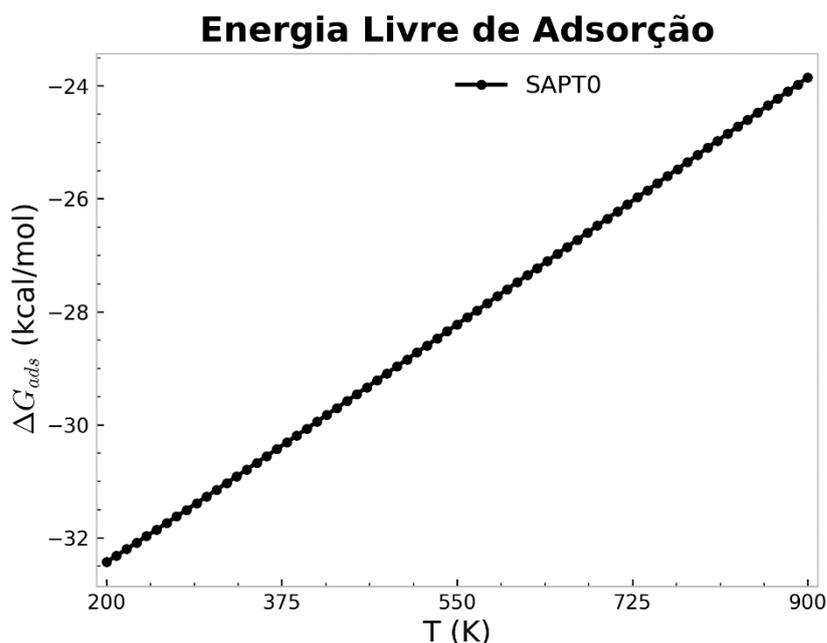


Figura 3. 22: Variação da energia livre de Gibbs da interação $[\text{Li@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPTO/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.

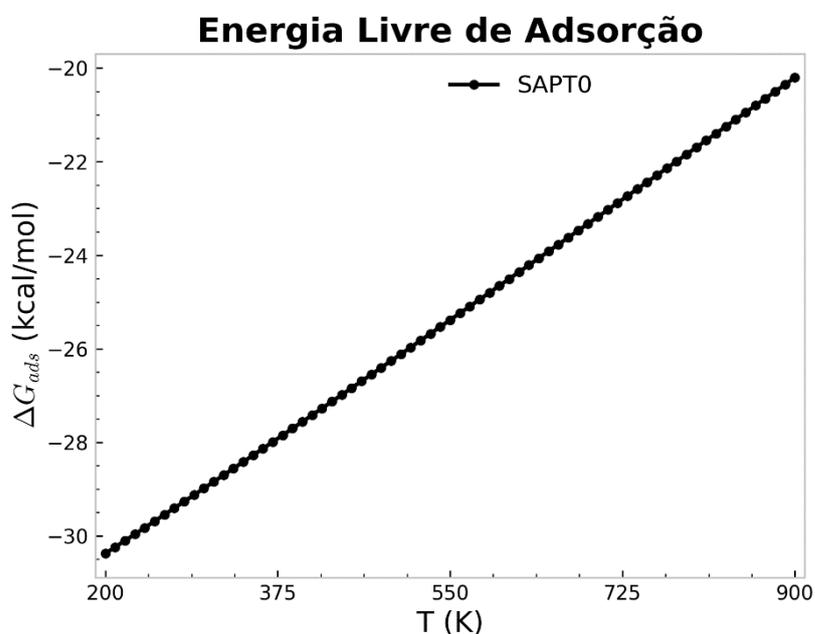


Figura 3. 23: Variação da energia livre de Gibbs da interação $[\text{Na@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPTO/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.

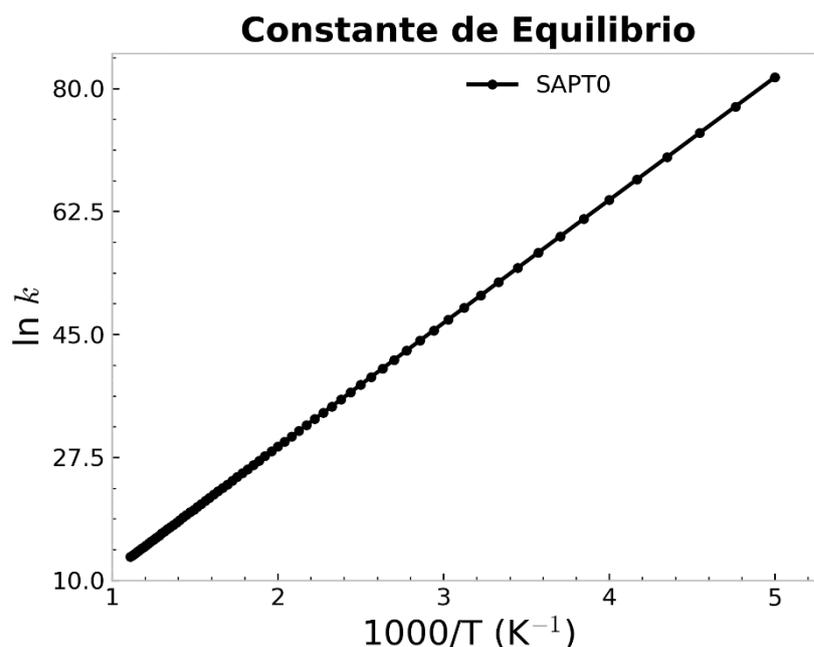


Figura 3. 24: Variação da constante de equilíbrio para o complexo $[\text{Li@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.

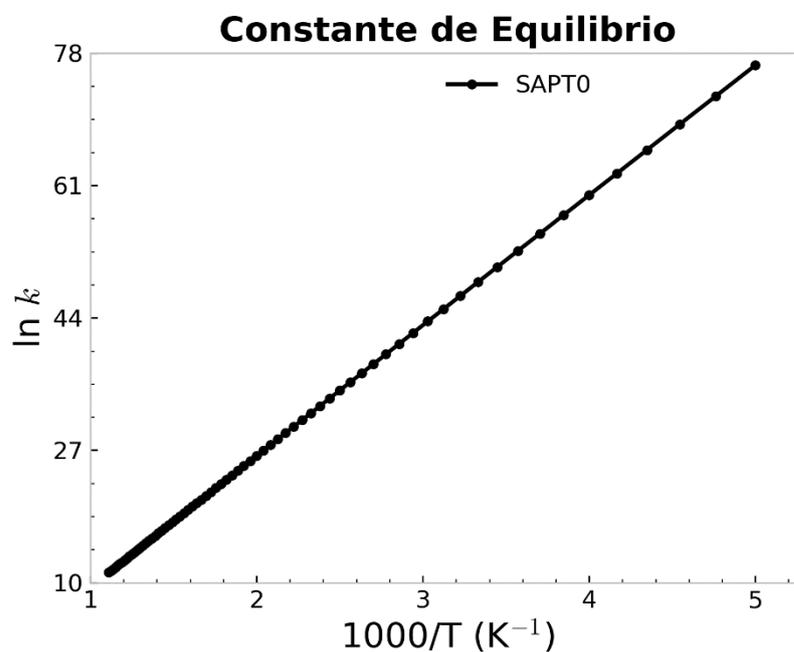


Figura 3. 25: Variação da constante de equilíbrio para o complexo $[\text{Na@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT0/6-311G(d) constituinte do operador hamiltoniano da Equação de Schrödinger Nuclear.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi proposto um modelo teórico baseado nas curvas de energia potencial, soluções da equação de Schrödinger nuclear e propriedades termodinâmicas de sistemas supramoleculares, composto por íons de metais alcalinos (Li^+ e Na^+) e uma estrutura tipo grafeno. O ponto chave do modelo foi considerar que o sistema interagente e os monômeros que o compõe são efetivamente um sistema “monoatômico”, levando em conta que a interação mais forte entre os íons e o sistema aromático se dá, em primeira aproximação, apenas com o centro do hexágono principal da folha de grafeno. Embora tal aproximação possa, à primeira vista, parecer extremamente minimalista, as energias de interação calculadas neste trabalho se assemelham com outros estudos entre estes cátions e o benzeno (que atua como uma espécie de precursor do grafeno). Como resultado prático, o tratamento da interação íon-grafeno pode ser reduzido a um problema de força central, isto é, um problema de natureza radial.

Devido à simetria reduzida do problema, curvas de energia potencial foram calculadas para interação entre as espécies mencionadas através de duas metodologias independentes. A primeira abordagem foi baseada na aproximação supermolecular, onde a energia de interação é computada subtraindo a energia do dímero da energia dos monômeros separados. Para este método realizamos o estudo analogamente ao trabalho de Colherinhas e colaboradores³ através do nível de cálculo BLYP/LANL2DZ; a segunda se baseia no método SAPT0/6-311G(d) que foi desenvolvido exatamente para computar interações não-covalentes, sendo um método capaz de desmembrar as forças intermoleculares em quantidades físicas de fácil interpretação. As curvas de energia potencial foram ajustadas através da função analítica de Rydberg de sexto grau (os ajustes se mostraram suficientemente satisfatórios). Estas curvas representaram o potencial do hamiltoniano da equação de Schrödinger nuclear que foi resolvida através do método da Representação da Variável Discreta, o qual emprega quadraturas gaussianas igualmente espaçadas na avaliação das integrais. As constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , γ_e e α_e foram, então, calculadas para o sistema pseudo-diatômico.

A determinação do gap HOMO-LUMO foi feita através de cálculos DFT empregando o funcional com correção assintótica do operador de Coulomb LC-BLYP. Para amenizar o fato

de que os funcionais DFT usuais subestimam demasiadamente o gap fundamental e o gap HOMO-LUMO, foi aplicado um método de otimização não-empírica deste funcional. No tocante a estrutura eletrônica do grafeno, a presença de cátions afeta significativamente as energias dos orbitais da folha de grafeno.

As principais conclusões foram:

- a otimização do funcional LC-BLYP através da função $J_{gap}(\omega)$ para o grafeno isolado ou na presença de cátions, foi o mesmo independentemente da separação entre os monômeros, onde obteve-se um valor ótimo de $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$. Este resultado mostra que para o caso do grafeno, a quantidade de troca Hartree-Fock (HF) na região de curto alcance é significativamente inferior ao valor padronizado para moléculas pequenas, $\omega = 0,33 \text{ bohr}^{-1}$ e $\omega = 0,47 \text{ bohr}^{-1}$. Entretanto, o valor de $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$ indica que a inclusão de troca HF ainda é importante.
- o gap HOMO-LUMO para o grafeno isolado foi de $E_{H-L} = 5,18 \text{ eV}$, obtido no nível de cálculo OT-LC-BLYP/LANL2DZ. Quando se compara este com o resultado obtido por Colherinhas e colaboradores, utilizando somente a contraparte GGA do funcional LC-RSH, BLYP/LANL2DZ, o resultado foi $E_{H-L} < 2 \text{ eV}$, ou seja, subestima o gap HOMO-LUMO em mais de 150 %, típico de funcionais sem correção assintótica.
- a presença de cátions monovalentes fez com que o gap apresentasse características semicondutoras quando os cátions se encontram em distâncias próximas a $7,0 \text{ \AA}$, especialmente para o complexo de $[\text{Li@grafeno}]^+$, com o gap HOMO-LUMO chegando a $E_{H-L} = 1,45 \text{ eV}$. Portanto, o que se tira como conclusão sobre os efeitos da interação cátion/ π no gap de folhas de grafeno é que esta interação leva à efeitos similares à dopantes de semicondutores, porém que a aproximação deve ser controlada para que o efeito seja maximizado.
- o método SAPT0/6-311G(d) revelou que a natureza do complexo $[\text{Li@grafeno}]^+$ é dominado pela energia de indução, ao passo que no caso do complexo $[\text{Na@grafeno}]^+$ a contribuição eletrostática também é importante. Como esperado, devido um dos monômeros serem cátion monoatômicos pouco

polarizáveis, a energia de dispersão contribui muito pouco para estabilização do complexo.

- para a aproximação supermolecular, as inclusões de correções do erro de superposição do conjunto de funções de base se mostraram negligenciáveis, pois não afetaram as curvas de energia potencial em mais que $1,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o complexo $[\text{Li@grafeno}]^+$ e $0,96 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o $[\text{Na@grafeno}]^+$ nas regiões repulsivas. Este resultado é esperado devido à natureza do complexo que é majoritariamente estabilizado por efeitos de indução;
- para os complexos $[\text{Li@grafeno}]^+$ e $[\text{Na@grafeno}]^+$ existem, respectivamente, 53 e 101 estados ligados, o que evidencia a real possibilidade de se utilizar estes íons para modificar as propriedades eletrônicas do grafeno, uma vez que eles estão efetivamente ligados com energia de dissociação da ordem de $46 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o complexo com Li^+ ;
- para o complexo $[\text{Na@grafeno}]^+$, o modelo de um oscilador harmônico não é mais válido para tratar o modo vibracional deste complexo, mesmo a temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$). Embora em menor intensidade, os efeitos anarmônicos também são relativamente importantes para o complexo $[\text{Li@grafeno}]^+$ pois, à 300 K , cerca de 20% dos complexos não estão no estado vibracional fundamental afetando de maneira não-desprezível as propriedades médias macroscópicas deste sistema;
- a aproximação excessiva dos cátions produz efeitos deletério para o *band gap*, indicando a importância de se controlar a aproximação dos cátions. Porém, como os resultados SAPT0/6-311G(d) indicam, os complexos se estabelecem confortavelmente em torno da região de equilíbrio ($R \approx 2,0 \text{ \AA}$) na temperatura ambiente, que é uma região que o band gap não é otimizado em relação ao grafeno isolado. Em outras palavras, termicamente não é viável controlar a separação entre os monômeros, pois mesmo em temperaturas tão altas quanto 900K , a população dos complexos em níveis vibracionais mais elevados (que levaria o complexo a separações de $R \approx 7,0 \text{ \AA}$, ótima para o *band gap*) seria insignificante. A melhor alternativa seria um controle não térmico, mas sim na pressão do sistema.

- a energia livre de Gibbs de complexação e a constante de equilíbrio mostram que os sistemas interagem espontaneamente, mesmo em temperaturas altas da ordem de 900 K.

Os resultados encontrados endossam a conclusão de Colherinhas e colaboradores que, do ponto de vista eletrônico, Li^+ e Na^+ podem ser utilizados para modular o *band gap* de estruturas baseadas em grafeno para sua aplicação tecnológica como semicondutor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dubois, S. M.-M.; Zanolli, Z.; Declerck, X.; Charlier, J.-C. ;*Eur. Phys. J. B* **2009**, *72*, 1.
2. Avouris, P.; Dimitrakopoulos, C. ;*Mater. Today* **2012**, *15*, 86.
3. Colherinhas, G.; Fileti, E. E.; Chaban, V. V. ;*J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 302.
4. Bredas, J.-L. ;*Mater. Horizons* **2014**, *1*, 17.
5. Stein, T.; Eisenberg, H.; Kronik, L.; Baer, R. ;*Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 266802.
6. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. ;*Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
7. Pereira, T. L.; Leal, L. A.; da Cunha, W. F.; Timóteo de Sousa Júnior, R.; Ribeiro Junior, L. A.; Antonio da Silva Filho, D. ;*J. Mol. Model.* **2017**, *23*, 71.
8. Baggio, A. R.; Machado, D. F. S.; Carvalho-Silva, V. H.; Paterno, L. G.; de Oliveira, H. C. B. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**.
9. Paura, E. N. C.; da Cunha, W. F.; de Oliveira Neto, P. H.; e Silva, G. M.; Martins, J. B. L.; Gargano, R. ;*J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2854.
10. Sokalski, W. A.; Moszynski, R. *Molecular Materials with Specific Interactions - Modeling and Design*; Sokalski, W. A., Ed.; Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics; volume 4.; Springer Netherlands, 2007.
11. Colherinhas, G.; Fileti, E. E.; Chaban, V. V. ;*J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 302.
12. Hohenstein, E. G. Implementation and applications of density-fitted symmetry-adapted

- perturbation theory, Georgia Institute of Technology, 2011.
13. Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 304.
 14. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Books on Chemistry; 1st ed.; Dover Publications: New York, 2012.
 15. Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*; 4th ed.; OUP Oxford: Nova York - E.U.A, 2011.
 16. Levine, I. N. *Molecular spectroscopy*; A Wiley-Interscience publication; 2nd ed.; Wiley: New Jersey, 1975.
 17. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Allyn and Bacon chemistry series; 5th ed.; Prentice Hall: New York, 2000.
 18. Boys, S. F. ;*Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **1950**, 200, 200.
 19. You, Y.; Yang, C.-L.; Wang, M.-S.; Ma, X.-G.; Liu, W.-W.; Wang, L.-Z. ;*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2015**, 165, 56.
 20. Truhlar, D. *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations: for Chemical Reactions and Molecular Energy Transfer*; Ilustrada.; Springer US: Minneapolis, Minnesota, 2013.
 21. Sheehan, W. F. ;*J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 923.
 22. Xie, R. H.; Gong, J. ;*Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95.
 23. Sakurai, J. J.; Napolitano, J. *Modern Quantum Mechanics*; 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2017.

24. Halliday, D.; Resnick, R. *Fundamentos de Física: Mecânica. Vol. 1 (9a. Ed.)*; 9th ed.; Grupo Gen - LTC: Rio de Janeiro, 2000.
25. Leissa, A. W. ;*J. Sound Vib.* **2005**, 287, 961.
26. Merzbacher, E. *Quantum Mechanics*; 3rd ed.; Wiley: New York, 1998.
27. Mundim, K. C.; Tsallis, C. ;*Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 58, 373.
28. Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure -*; 2nd ed.; Read Books Limited, 2013.
29. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Molecular Thermodynamics*; Illustrate.; University Science Books: California, 1999.
30. Szalewicz, K.; Patkowski, K.; Jeziorski, B. *Intermolecular Interactions via Perturbation Theory: From Diatoms to Biomolecules*; Wales, D. J., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2005.
31. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U. ;*Quim. Nova* **2012**, 35, 2002.
32. Hill, G. C.; Soto, D. R.; Peattie, A. M.; Full, R. J.; Kenny, T. W. ;*J. R. Soc. Interface* **2011**, 8, 926.
33. Korona, T.; Moszynski, R.; Jeziorski, B. **1997**, 28, 171.
34. Parker, T. M.; Burns, L. A.; Parrish, R. M.; Ryno, A. G.; Sherrill, C. D. ;*J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 94106.
35. Patkowski, K.; Jeziorski, B.; Szalewicz, K. ;*J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6849.
36. Tsallis, C.; Stariolo, D. A. ;*Phys. A Stat. Mech. its Appl.* **1996**, 233, 395.
37. Nelder, J. A.; Mead, R. ;*Comput. J.* **1965**, 7, 308.

38. Levenberg, K. ;*Quart. Appl. Math.* **1944**, 2, 164.
39. Marquardt, D. ;*SIAM J. Appl. Math.* **1963**, 11, 431.
40. Gal, J.-F.; Maria, P.-C.; Decouzon, M.; M6, O.; Y6ñez, M.; Abboud, J. L. M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10394.
41. Parrish, R. M.; Burns, L. A.; Smith, D. G. A.; Simmonett, A. C.; DePrince, A. E.; Hohenstein, E. G.; Bozkaya, U.; Sokolov, A. Y.; Di Remigio, R.; Richard, R. M.; Gonthier, J. F.; James, A. M.; McAlexander, H. R.; Kumar, A.; Saitow, M.; Wang, X.; Pritchard, B. P.; Verma, P.; Schaefer, H. F.; Patkowski, K.; King, R. A.; Valeev, E. F.; Evangelista, F. A.; Turney, J. M.; Crawford, T. D.; Sherrill, C. D. ;*J. Chem. Theory Comput.* **2017**.
42. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian 09, Revis. D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2009*.

43. Nicholas, J. B.; Hay, B. P.; Dixon, D. A. ;*J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1394.
44. Feller, D.; Dixon, D. A.; Nicholas, J. B. ;*J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11414.
45. Hohenstein, E. G.; Parrish, R. M.; Sherrill, C. D.; Turney, J. M.; Schaefer, H. F. ;*J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 174107.
46. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*; McGuire, A., Ed.; University Science Books, 1997; Vol. 1.
47. Dennis O. Allison Calculation of thermodynamic properties of arbitrary gas mixtures with modified vibrational-rotational corrections **1966**, 1–40.
48. Illenberger, E.; Momigny, J. Illenberger, E.; Momigny, J., Eds.; Steinkopff: Heidelberg, 1992; pp. 264–298.
49. Boruah, A.; Borpuzari, M. P.; Kawashima, Y.; Hirao, K.; Kar, R. ;*J. Chem. Phys.* **2017**.
50. Crowley, J. M.; Tahir-Kheli, J.; Goddard, W. A. ;*J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1198.
51. Tsuneda, T.; Hirao, K. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 375.
52. Autschbach, J. ;*ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1757.
53. Lima, I. T.; Prado, A. da S.; Martins, J. B. L.; de Oliveira Neto, P. H.; Ceschin, A. M.; da Cunha, W. F.; da Silva Filho, D. A. ;*J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4944.
54. Garza, A. J.; Osman, O. I.; Asiri, A. M.; Scuseria, G. E. ;*J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 1202.
55. Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. ;*J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425.
56. Song, J.-W.; Hirose, T.; Tsuneda, T.; Hirao, K. ;*J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154105.

57. Cubero, E.; Luque, F. J.; Orozco, M. ;*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, 95, 5976.
58. Novoselov, K. S. ;*ECS Trans.* **2009**, 19, 3.
59. Israelachvili, J. N.; Israelachvili, J. N. In *Intermolecular and Surface Forces*; 2011; pp. 91–106.
60. Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry : theories and models*; 2nd ed.; J. Wiley: Chichester Sussex UK, 2002.
61. Light, J. C.; Hamilton, I. P.; Lill, J. V. ;*J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 1400.
62. Andrianov, I. Simulations of ultrafast photoinduced wave packets dynamics in three dimensions, Universität Berlin, 1999.
63. Soares Neto, J. J.; Costa, L. S. ;*Brazilian J. Phys.* **1998**, 28, 1.
64. Murrell, J. N., Fernandes, S. C., Huxley, P., Varandas, A. J. C. *Molecular potential energy functions*; A Wiley-Interscience publication; J. Wiley: California, 1984.

APÊNDICE A

Método da Representação da Variável Discreta

Cada elemento da matriz Hamiltoniana pode ser computado através do Método da Representação da Variável Discreta (DVR). Inicialmente proposto por Light *et al.* o método DVR consiste em uma técnica numérica capaz de determinar, de forma concisa, soluções para equações quantum-mecânicas para estados estacionários ou dependentes do tempo.⁶¹

Como resolver a equação de Schrödinger radial de sistemas com mais de uma partícula é demasiadamente complicado e o uso de técnicas de aproximações faz-se necessário.¹⁷ Tendo em vista essa dificuldade, o método DVR será empregado, neste trabalho, na obtenção dos autovalores e autofunções obedecendo ao princípio variacional da referida equação.

Utilizar o método DVR significa expandir a função de onda em conjunto de base ortonormal $\Phi_i(R_i)$ (para $i = 1, 2, 3, \dots, N$) e apropriar-se das regras de quadratura para determinar a solução das integrais contidas no problema. Logo estas funções de base apresentaram a seguinte propriedade:

$$\Phi_j(R_k) = \delta_{jk}, \text{ para } j, k = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (\text{A1})$$

Desenvolvendo a solução de $S(R)$ como uma combinação de funções de base $\Phi_j(\mathbf{R})$:

$$S(R) \approx \sum_{j=1}^N c_j \Phi_j(R) \quad (\text{A2})$$

Na Eq.(A2) o termo c_j corresponde aos coeficientes da expansão e as funções representam a discretização da variável R . As funções de base são contínuas e indexadas em valores discretos das variáveis numa grade de pontos no espaço das coordenadas R – este último termo representa os pontos da quadratura gaussiana.⁶²

Escrevendo $\Phi_j(R)$ como uma projeção da função de base Φ_j sobre os pontos da quadratura gaussiana (R) na notação de Dirac:

$$\Phi_j(R) = \langle R | \Phi_j \rangle. \quad (\text{A3})$$

Definindo o projetor das funções de base como $\hat{P}_{f_i} = |f_i\rangle\langle f_i|$ – no qual apresenta a relação de completeza, descrita imediatamente abaixo:

$$\sum_i \hat{P}_{f_i} = \sum_i |f_i\rangle\langle f_i| = \mathbf{I}. \quad (\text{A4})$$

Neste contexto \mathbf{I} é denominado de operado identidade. Acrescentando a relação de completeza explicitada na Eq.(A4) na Eq.(A3), encontramos:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R | f_i \rangle \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (\text{A5})$$

Assumindo a seguinte relação $\langle R | f_i \rangle = f_i(R)$ a Eq.(A5) pode ser reescrita na forma:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (\text{A6})$$

Os elementos da matriz podem ser computados utilizando quadraturas gaussianas, através da relação:

$$\langle f_i | \Phi_j \rangle \approx \sum_{k=1}^n \varpi_k f_i^*(R_k) \Phi_j, \quad (\text{A7})$$

onde ϖ_k são os pesos relacionados ao ponto R_k na rede de pontos da quadratura gaussiana.^{61,62} Substituindo a Eq.(A7) no termo da Eq.(A6), temos:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) \varpi_k f_i^*(R_k) \Phi_j(R_k) \quad (\text{A8})$$

Em virtude das funções $\Phi_j(R_k)$ serem ortogonais a Eq.(A8) pode ser reescrita na forma:

$$\Phi_j(R) = \varpi_j \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_k). \quad (\text{A9})$$

Adotando um ponto R_j qualquer da quadratura gaussiana, a Eq.(A9), assume a seguinte forma:

$$\Phi_j(R) = \varpi_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (\text{A10})$$

Desta forma, se as funções de base estiverem normalizadas $\Phi_j(R_j) = 1$, o peso associado a cada ponto da quadratura será fornecido por:

$$\varpi_j = 1 / \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_j^*(R_j). \quad (\text{A11})$$

Porém, para qualquer ponto inserido na quadratura da gaussiana as funções de base $\Phi_j(R)$ não estão normalizadas. Problema este que pode ser contornado inserindo uma constante de normalização λ_j na função,^{62,63} como descrito abaixo:

$$\bar{\Phi}_j(R) = \lambda_j \Phi_j(R). \quad (\text{A12})$$

A função de base $\bar{\Phi}_j(R)$ é dita normalizada quando satisfaz a seguinte propriedade $\langle \bar{\Phi}_j | \bar{\Phi}_j \rangle = 1$. Substituindo a Eq.(A12) dentro dessa relação de igualdade, obtém-se:

$$(\lambda_j)^2 \langle \Phi_j | \Phi_j \rangle = 1. \quad (\text{A13})$$

Aplicando a regra de quadratura na condição de normalização, apresentada na Eq.(A13), temos:

$$(\lambda_j)^2 \sum_{k=1}^n \varpi_k \Phi_j^*(R_k) \Phi_j(R_k) = 1. \quad (\text{A14})$$

Novamente, adotando um ponto R_j qualquer da quadratura gaussiana e assumindo a ortogonalidade das funções primitivas $\Phi_j(\mathbf{R}_k)$, a seguinte relação de igualdade é estabelecida:

$$(\lambda_j)^2 \varpi_j = 1, \quad (\text{A15})$$

onde facilmente encontramos a expressão que caracteriza a constante de normalização da função de base:

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{\varpi_j}}. \quad (\text{A16})$$

Permutando os termos da Eq.(A16) e Eq.(A9) dentro da Eq.(A12), obtém-se:

$$\bar{\Phi}_j(R) = \sqrt{\varpi_j} \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_j). \quad (\text{A17})$$

Logo, a expansão da função $S(R)$, Eq.(A2), reescrita utilizando a função de base normaliza será:

$$S(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\Phi}_j(R). \quad (\text{A18})$$

Substituindo na Eq.(1.51) a função de onda da Eq.(A18), e repetindo todo o procedimento descrito seção 1.3.3 de aplicação do método variacional Rayleigh-Ritz, é possível

obter a matriz energia potencial com relação à representação de variável discreta. Consequentemente, os elementos desta nova matriz podem ser computados utilizando quadraturas gaussianas:

$$V = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \varpi_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \varpi_k \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \varpi_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \varpi_k \end{bmatrix} \quad (\text{A19})$$

Além disso, as funções de base utilizadas no problema são ortogonais, isto é $\bar{\Phi}_j(R_k) = \delta_{jk}$. Portanto a matriz representada na Eq.(A19) é transformada em matriz diagonal:

$$V = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \varpi_k & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \varpi_k \end{bmatrix} \quad (\text{A20})$$

A resolução da matriz energia cinética (\mathbf{K}) pode ser realizada empregando, também, as regras de quadratura gaussiana com pontos igualmente espaçados.⁶³ Para tanto, devemos restringir o sistema quântico em um intervalo $[a, b]$ e assumir que a função de base seja nula nas extremidades. Desta forma cada ponto da quadratura gaussiana será fornecido por:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad n = 1, 2, 3, \dots, N-1. \quad (\text{A21})$$

Os elementos da matriz do operador energia cinética, podem ser inferidos a partir da seguinte relação:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (\text{A22})$$

onde \hat{T} é denominado de operador diferencial energia cinética. A relação de completude das autofunções da partícula confinada em uma caixa pode ser expressa como:

$$\sum_n \hat{P}_{f_n} = \sum_i |f_n\rangle\langle f_n| = \mathbf{I}, \quad (\text{A23})$$

onde \mathbf{I} é definido como operador identidade.⁶⁴ Inserindo a Eq.(A23) na Eq.(A22), obtém-se:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle \quad (\text{A24})$$

Substituindo os termos da Eq.(A21) na Eq.(A24) e explicitando o seu operador diferencial \hat{T} , temos:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{N-1} \left\{ \frac{d^2}{dR^2} \left[\sin \left(\frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \right) \right] \right\} \sin \left(\frac{n\pi(R_i - a)}{b-a} \right). \quad (\text{A25})$$

Primeiro realizando a soma analítica sobre todos os índices n quando $i \neq j$:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\pi(j-i)}{2N} \right)} - \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\pi(j+i)}{2N} \right)} \right]. \quad (\text{A26})$$

Quando $i = j$ a soma de todos os índices n resulta em:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{(2N^2 + 1)}{3} - \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\pi i}{N} \right)} \right]. \quad (\text{A27})$$

Em resumo, as duas principais vantagens em se utilizar o método DVR consistem em: diagonalizar a matriz energia potencial e no fato de que os elementos da matriz energia cinética são analíticos.

APÊNDICE B

Resultados Adicionais Obtidos no Nível BLYP/LANL2DZ^a

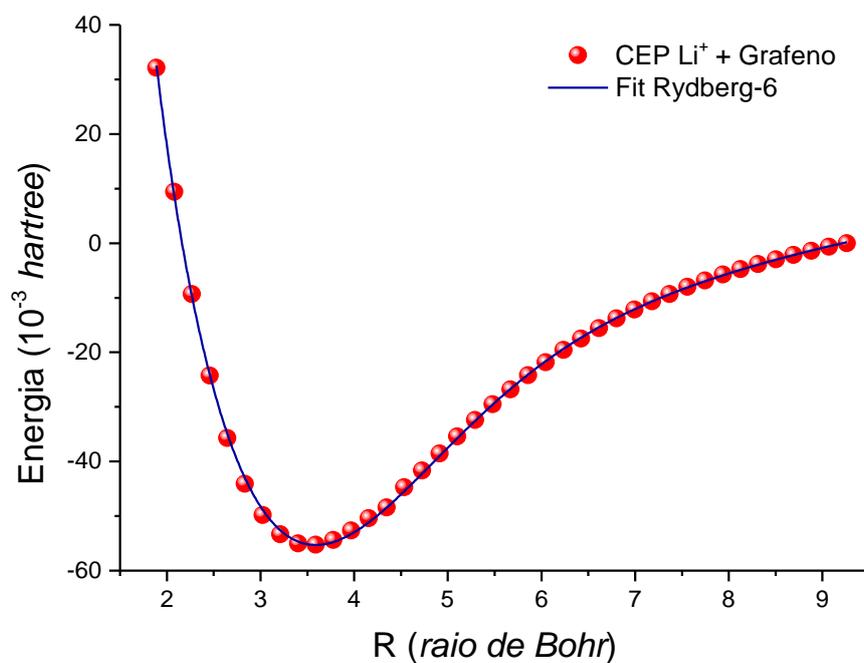


Figura B. 1: Curva de energia potencial calculada no nível BLYP/6-31G(d)/LANL2DZ do complexo $[Li@grafeno]^+$ e o ajuste através da função analítica Rydberg de grau 6.

^a Este nível de cálculo foi utilizado no trabalho original de Colherinhas e colaboradores (ver ref. [11]).

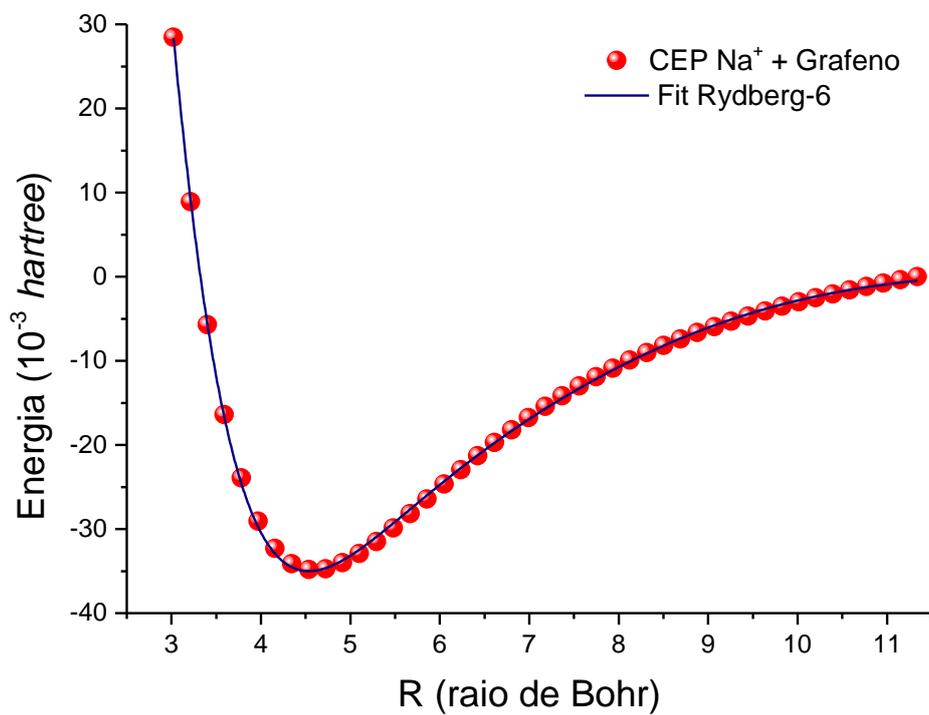


Figura B. 2: Curva de energia potencial calculada no nível BLYP/6-31G(d)/LANL2DZ do complexo $[Na@grafeno]^+$ e o ajuste através da função analítica Rydberg de grau 6.

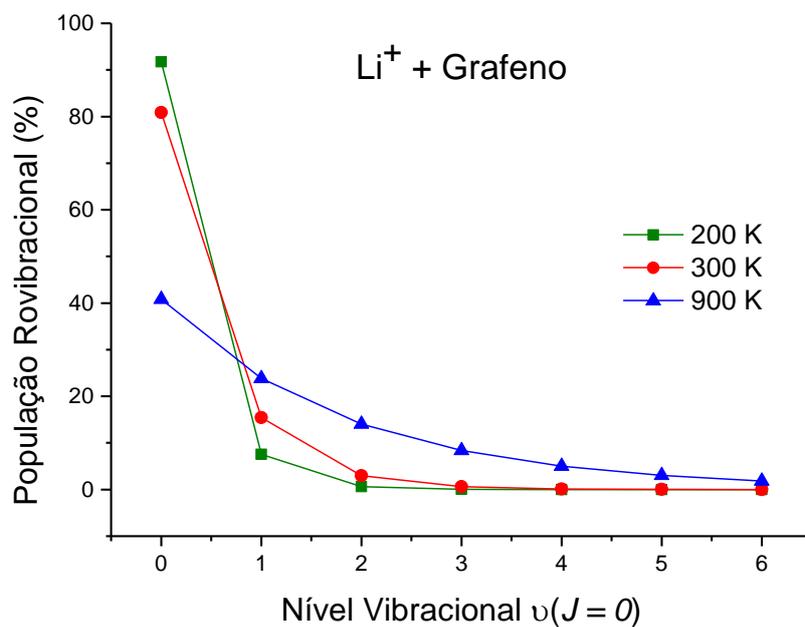


Figura B. 3: População rovibracional, quando $J = 0$, da interação $[\text{Li@grafeno}]^+$ para diferentes níveis vibracionais (ν) – nas temperaturas de 200 K, 300 K e 900 K. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ.

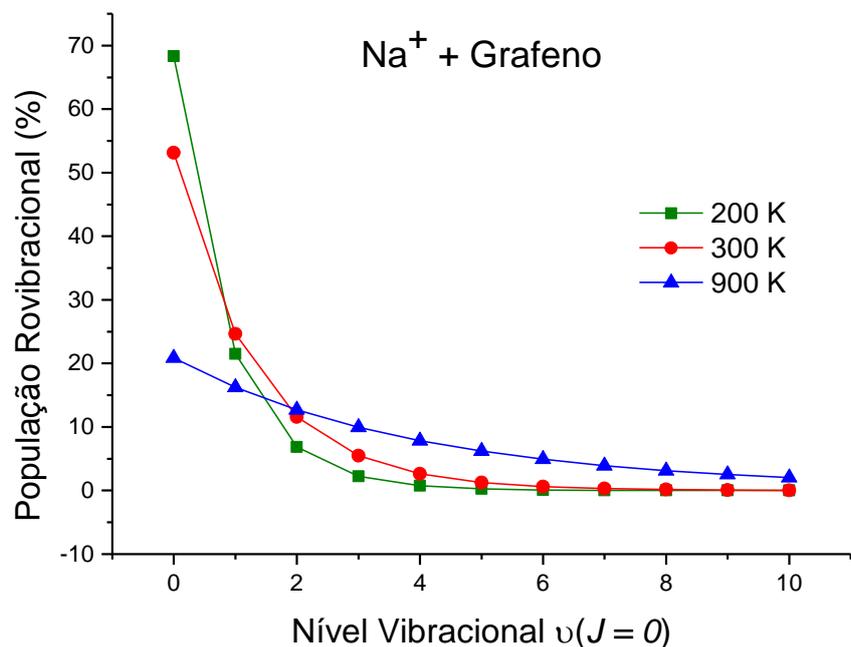


Figura B. 4: População rovibracional, quando $J = 0$, da interação $[\text{Na@grafeno}]^+$ para diferentes níveis vibracionais (v) – nas temperaturas de 200 K, 300 K e 900 K. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ.

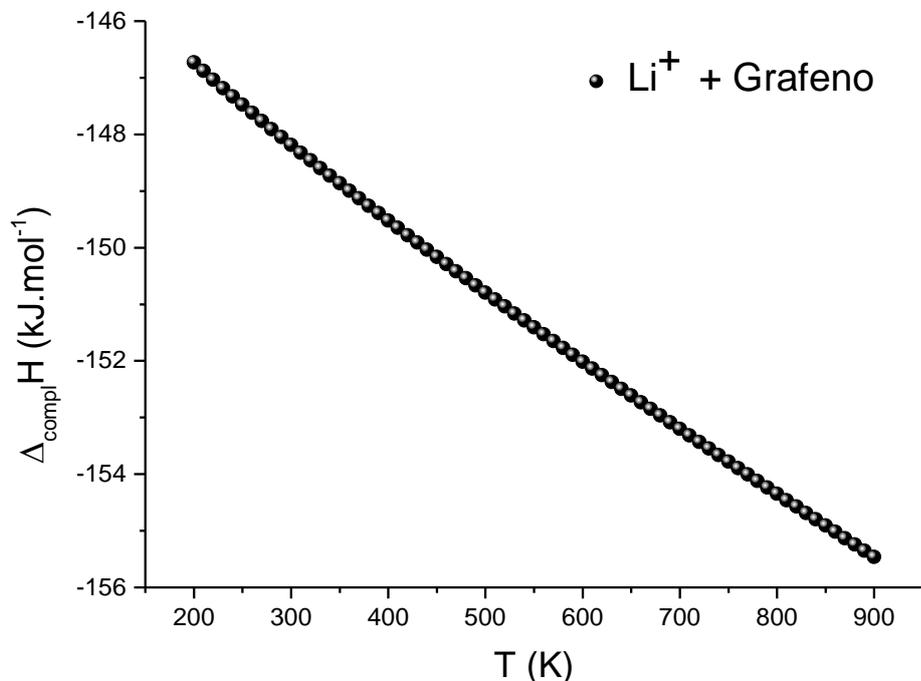


Figura B. 5: Variação de Entalpia (*em* $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) da interação $[\text{Li@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ.

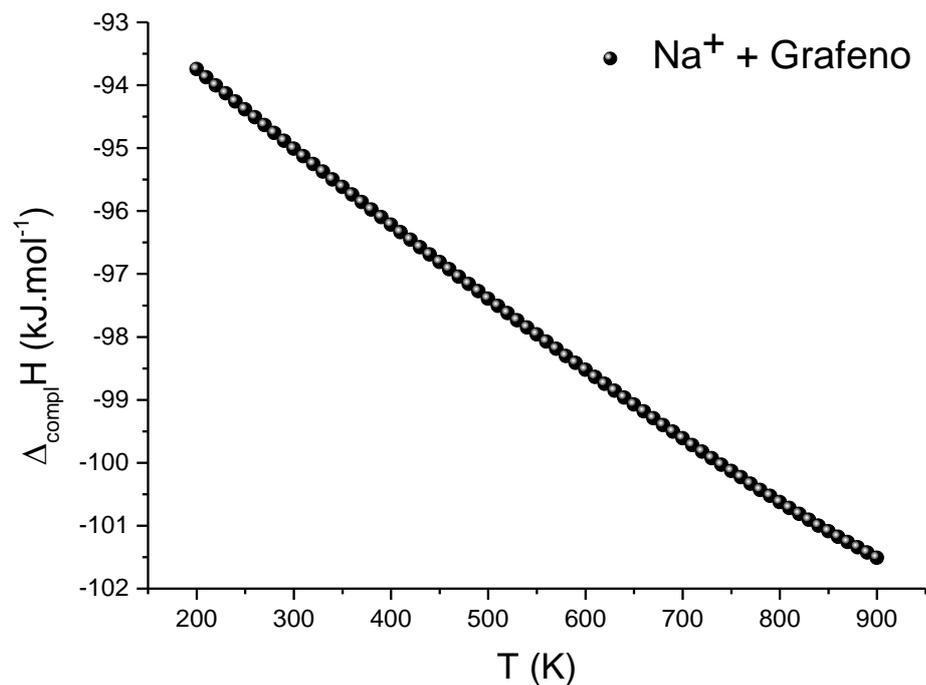


Figura B. 6: Variação de Entalpia (em $kJ.mol^{-1}$) da interação $[Na@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ.

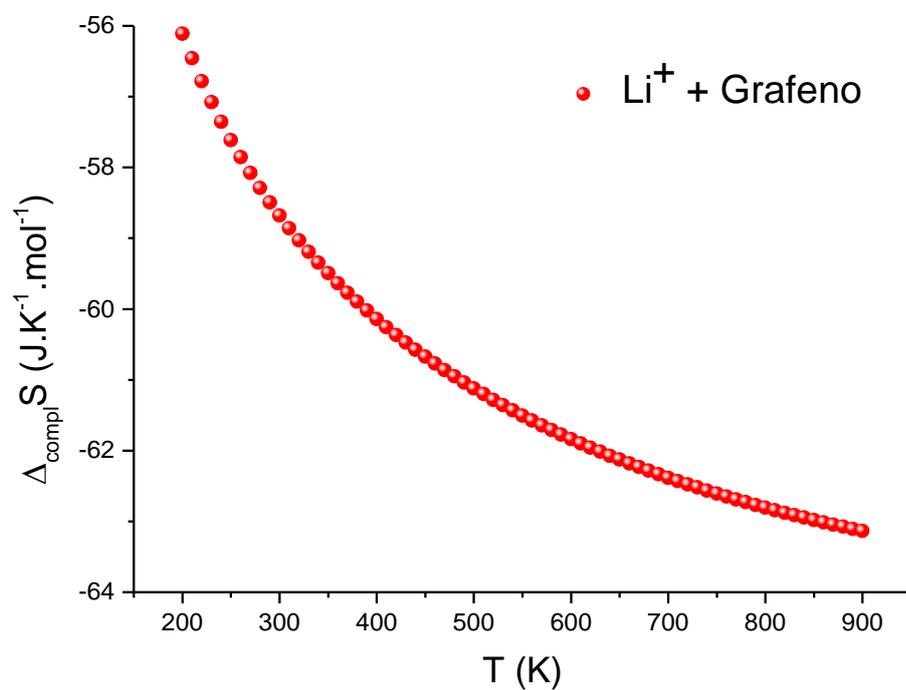


Figura B. 7: Variação de entropia (em $kJ.mol^{-1}$) da interação $[Li@grafeno]^+$ em função da temperatura. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ.

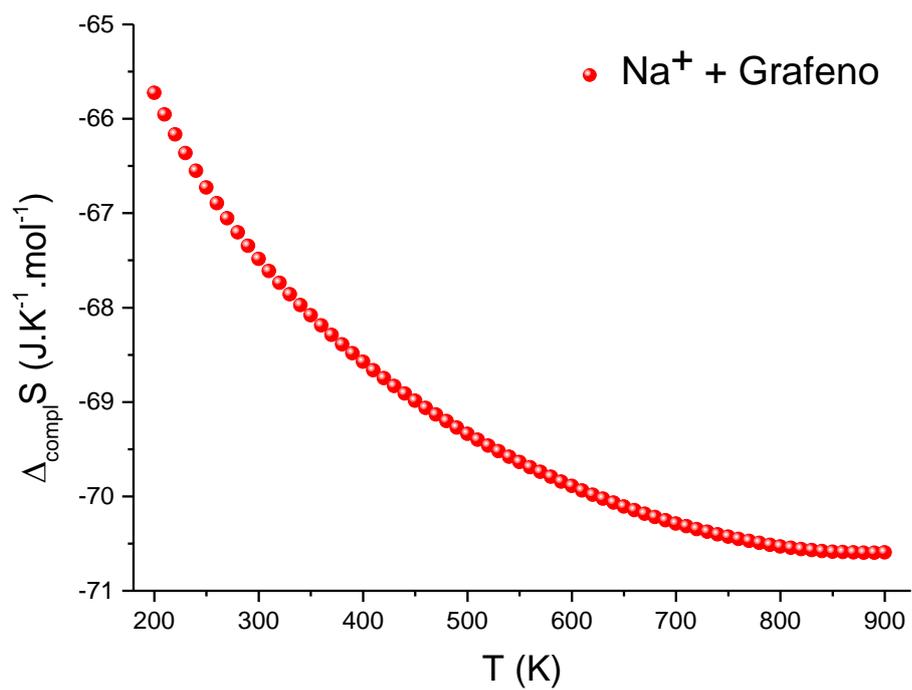


Figura B. 8: Variação de entropia (*em* $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) da interação $[\text{Na@grafeno}]^+$ em função da temperatura. Resultados obtidos a partir da CEP calculada no nível BLYP/LANL2DZ.

APÊNDICE C

Resultados SAPT0 para a Interação do Benzeno com os Cátions de Lítio e Sódio

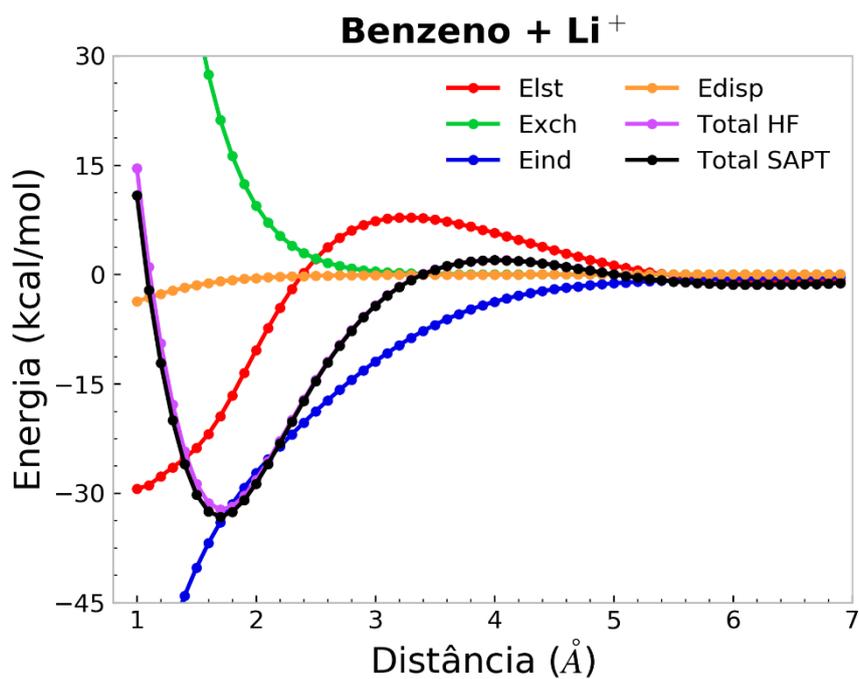


Figura C. 1: Decomposição energética SAPT0/6-31G para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

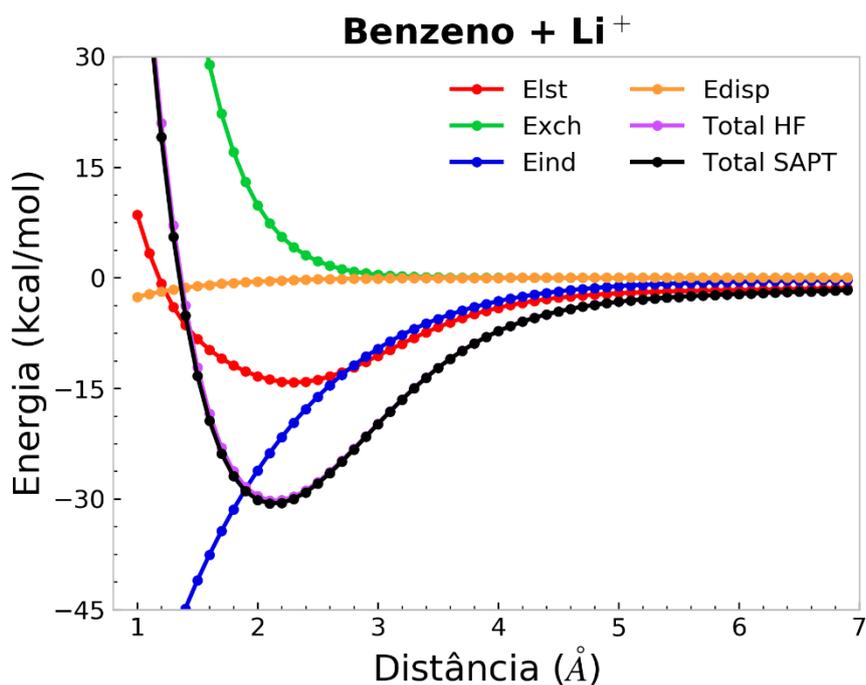


Figura C. 2: Decomposição energética SAPT0/6-311G para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

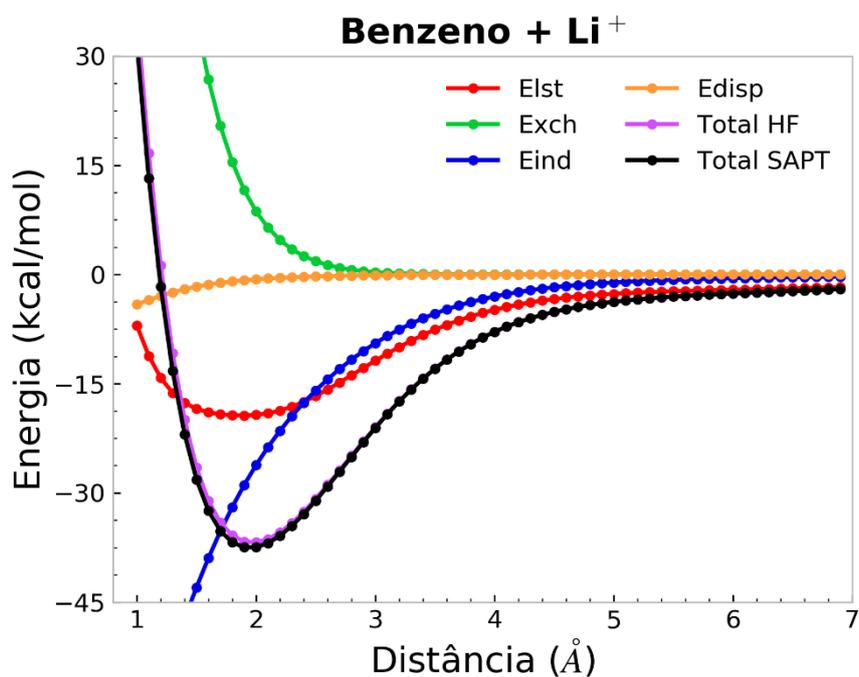


Figura C. 3: Decomposição energética SAPT0/6-311G(d) para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

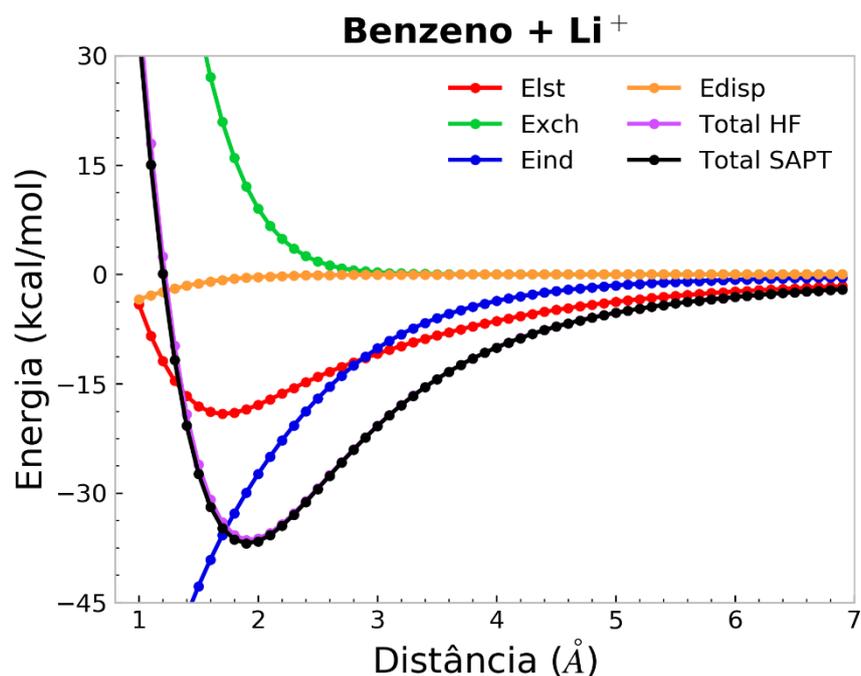


Figura C. 4: Decomposição energética SAPT0/jun-cc-pVDZ para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

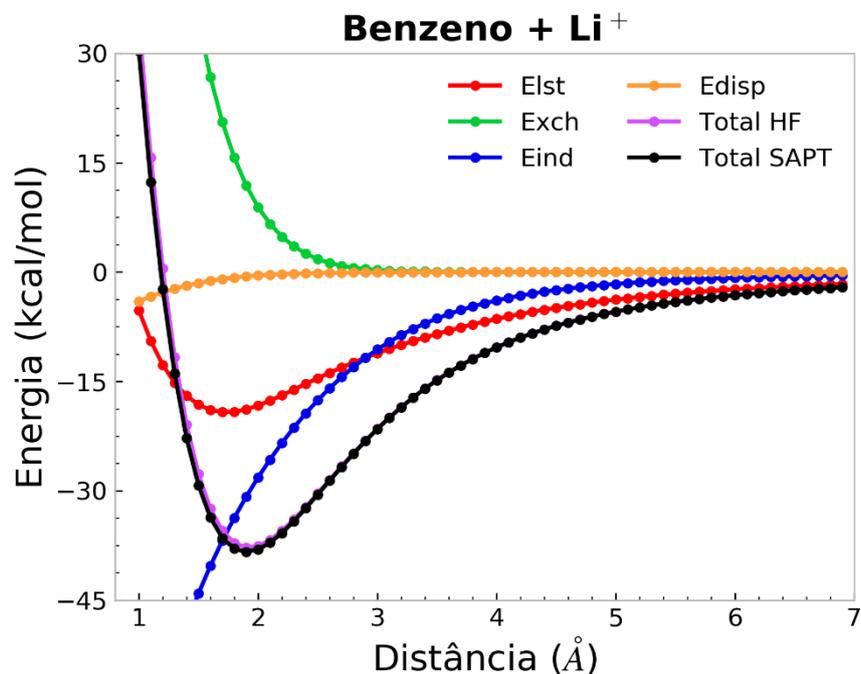


Figura C. 5: Decomposição energética SAPT0/aug-cc-pVDZ para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

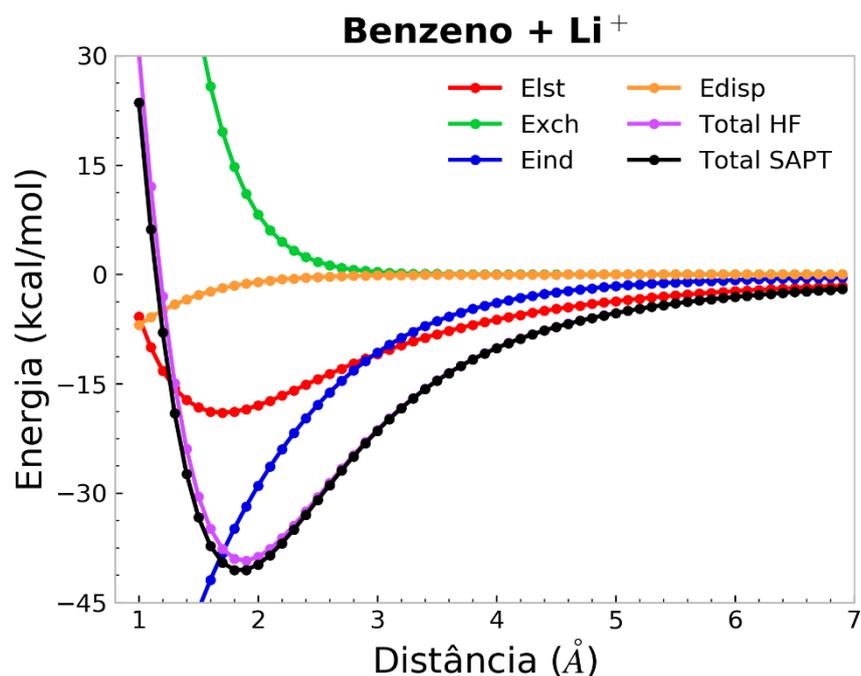


Figura C. 6: Decomposição energética SAPT0/6-31G para a interação $[Li@benzeno]^+$. O cátion Li^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

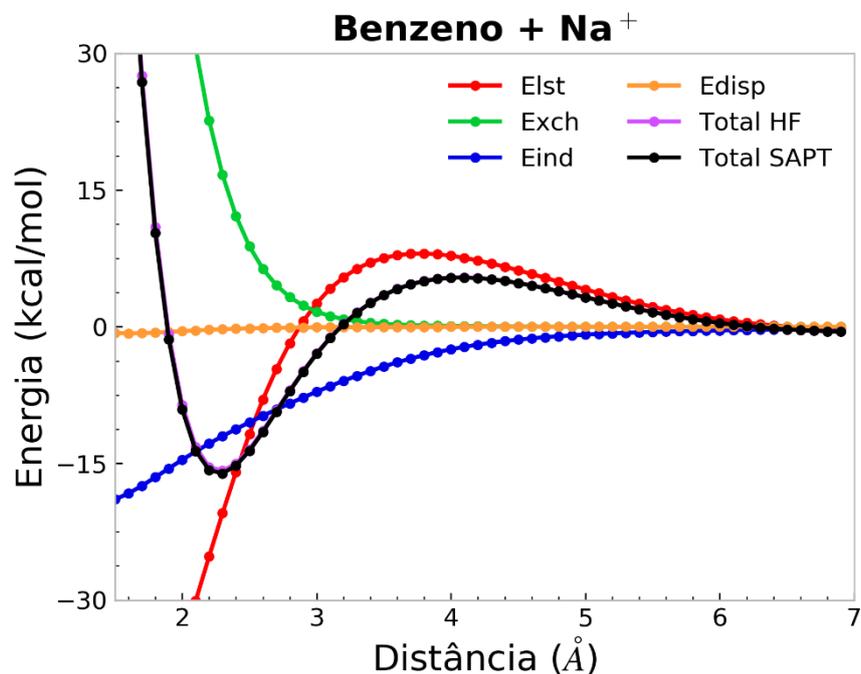


Figura C. 7: Decomposição energética SAPT0/6-31G para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

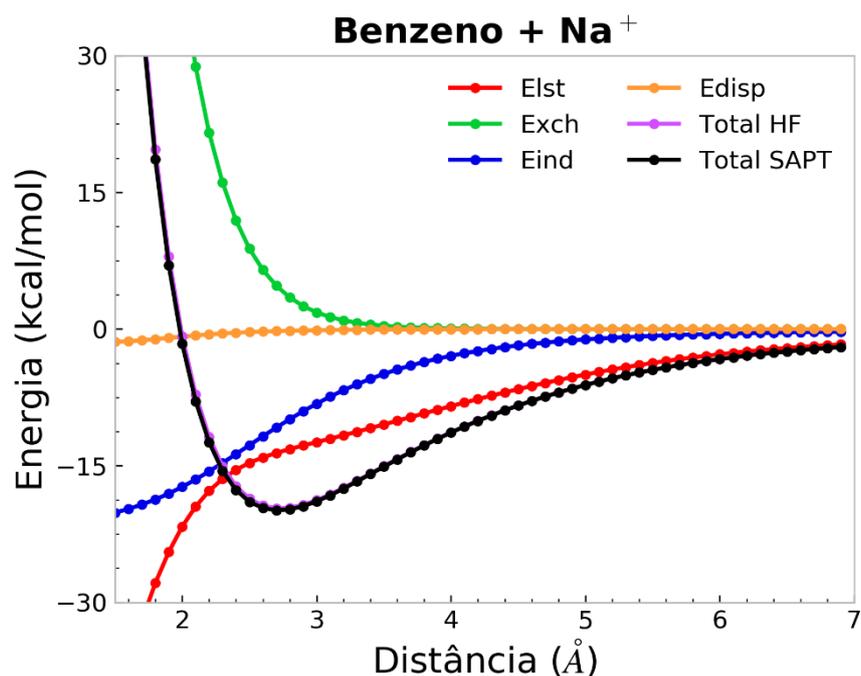


Figura C. 8: Decomposição energética SAPT0/6-311G para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

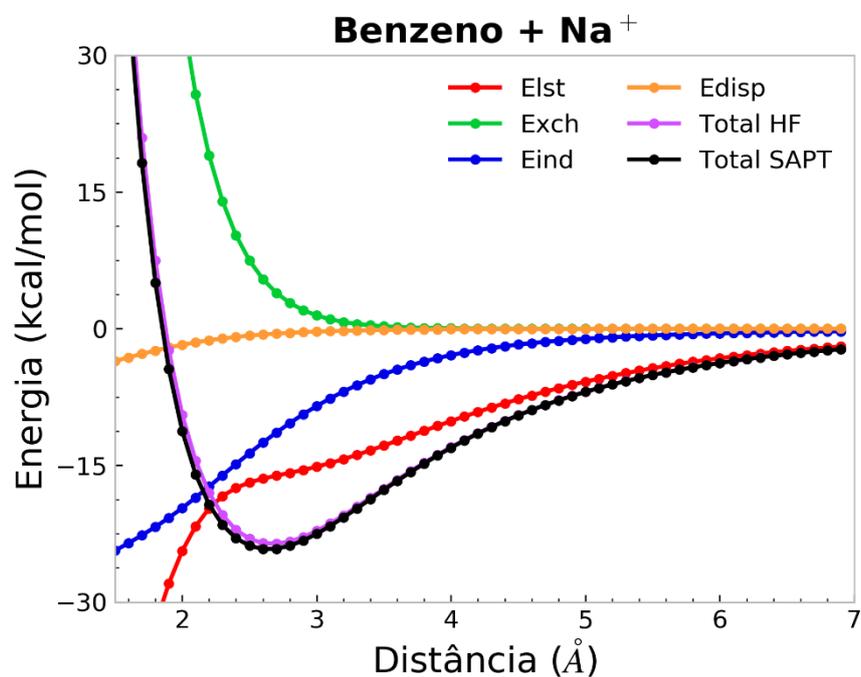


Figura C. 9: Decomposição energética SAPT0/6-311G(d) para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

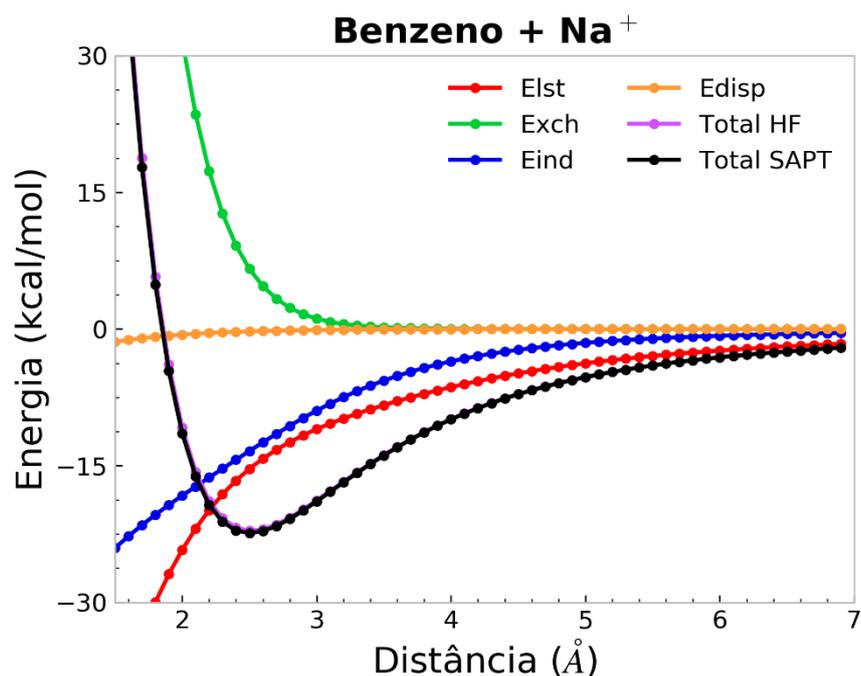


Figura C. 10: Decomposição energética SAPT0/jun-cc-pVDZ para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

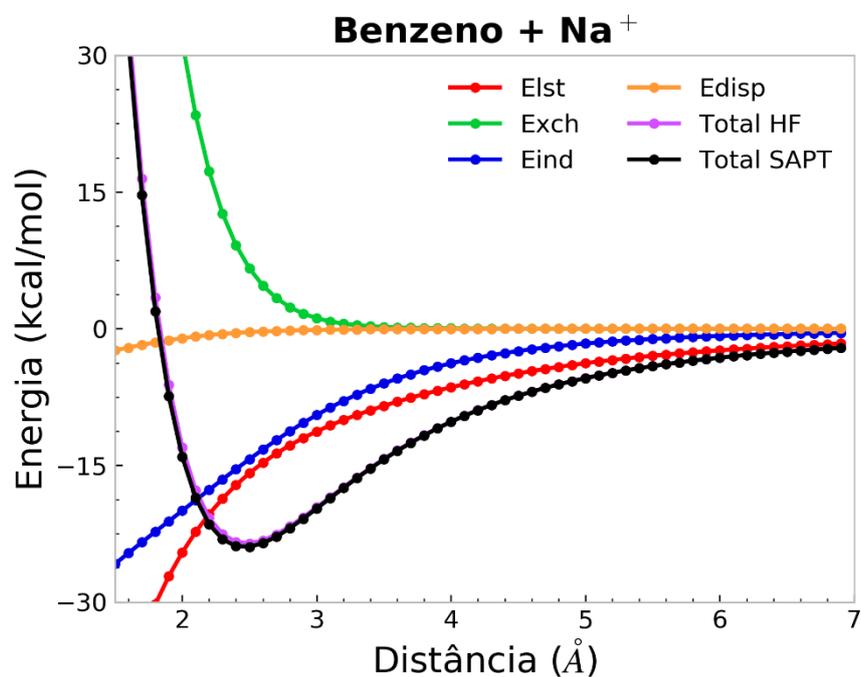


Figura C. 11: Decomposição energética SAPT0/aug-cc-pVDZ para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.

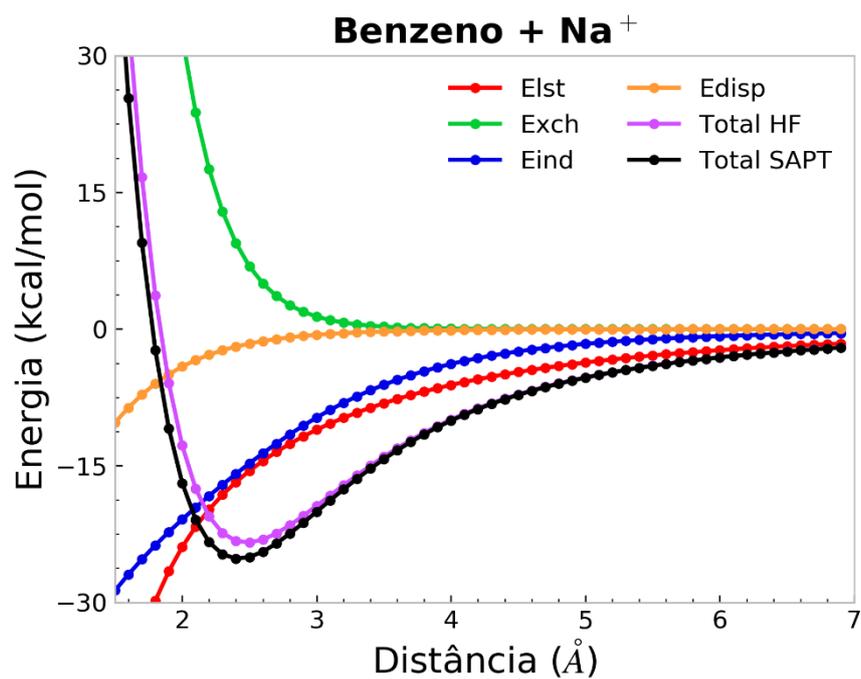


Figura C. 12: Decomposição energética SAPT0/def2-QZVPP para a interação $[Na@benzeno]^+$. O cátion Na^+ se aproxima do centro de massa do benzeno na linha perpendicular ao plano do benzeno passando por seu centro de massa.