



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Pós-Graduação em Física

Adsorção de CO₂ por Nanocamadas de Grafeno

João Paulo Caminha Cascudo Rodrigues

Tese de Doutorado

Brasília - DF

11 de outubro de 2019

Universidade de Brasília
Instituto de Física

João Paulo Caminha Cascudo Rodrigues

Adsorção de CO₂ por Nanocamadas de Grafeno

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: *Prof. Dr. William Ferreira da Cunha*
Co-orientador: *Prof. Dr. Ricardo Gargano*

Brasília - DF
11 de outubro de 2019

Agradecimentos

À minha família.

Ao orientador Prof. Dr. Wiliam da Cunha, co-orientador Prof. Dr. Ricardo Gargano e colaborador Prof. Dr. Pedro Neto, sem os quais este trabalho não teria sido feito, gratidão.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio financeiro no programa CAPES-Fulbright.

"Per aspera ad astra"

—

Resumo

O interesse crescente da comunidade científica em sistemas baseados em grafeno se baseia nos inúmeros usos em potencial de tais compostos. O presente trabalho investigou o processo de adsorção do CO_2 em pontos quânticos de grafeno (PQG) sob uma perspectiva da estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas. Foi discutido como um processo de dopagem do PQG pode ser utilizado para aumentar sua capacidade de adsorção. Tal análise foi feita considerando a profundidade do poço de potencial, as constantes espectroscópicas e o tempo de vida dos compostos. Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados no arcabouço da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), enquanto que a Representação da Variável Discreta (DRV) e o método de Dunham foram utilizados para se obter as constantes espectroscópicas e os tempos de vida dos sistemas. Os resultados indicam que PQG dopados com Nitrogênio são estruturas promissoras em sensores de gás CO_2 .

Palavras-chave: pontos quânticos de grafeno, adsorção de gás, nanoestruturas.

Abstract

The increasing interest of the scientific community in graphene-based systems relies upon many potential uses of such compounds. In this work, we investigate the adsorption process of CO₂ in graphene quantum dots from the electronic structure and spectroscopic properties point of view. We discuss how a specific doping scheme could be employed to further enhance the adsorbing properties of the quantum dots. This is evaluated by considering the depth of the potential well, the spectroscopic constants and the lifetime of the compound. Electronic structure calculations are carried out in the scope of the Density Functional Theory (DFT), whereas Discrete Variable Representation (DVR) and Dunham methodologies are employed to obtain spectroscopic constants and hence the lifetimes of the systems. Our results suggest that Nitrogen-doped graphene quantum dots are promising structure as far as sensing applications of CO₂ are concerned.

Keywords: graphene quantum dots, gas adsorption, nanostructure sensing.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Grafeno	1
1.2	Siliceno	4
1.3	Adsorção	5
1.4	Grafeno como sensor de gás	6
1.5	Proposta e estrutura do trabalho	7
2	Metodologia	8
2.1	O Problema Eletrônico	8
2.1.1	O formalismo de Hartree-Fock	11
2.1.2	As equações de Hartree-Fock-Roothaan	15
2.1.3	DFT - Teoria do Funcional de Densidade	17
2.1.4	Conjunto de funções de base - Pople	19
2.2	O Problema Nuclear	21
2.2.1	O Problema de Dois Corpos	21
2.2.2	A Força Central	24
2.2.3	Método Variacional	26
2.3	Método da Representação da Variável Discreta (DVR)	28
2.3.1	Expansão da Solução $F(R_{12})$ em Funções de Base	29
2.3.2	Representação da Variável Discreta com Pontos Igualmente Espaçados	32
3	Resultados e Discussões	35
3.1	Mecanismo de Adsorção	35
3.2	Curvas de Energia Potencial (CEPs)	36
3.3	Constantes espectroscópicas rovibracionais	42
3.4	Tempo de Vida e estabilidade do complexo	45
4	Conclusões e Perspectivas	47

Lista de Figuras

1.1	Estrutura hexagonal do grafeno capturada por microscópio de transmissão eletrônica. Cortesia de Sarah Haigh, Universidade de Manchester e Quentin Ramasse, EPSRC SuperSTEM Laboratory, Daresbury.	2
1.2	Propriedades do grafeno [1].	3
1.3	Métodos de obtenção do grafeno [1].	4
1.4	Estrutura geométrica do Siliceno: Esq.: geometria visualizada no software Avogadro. Dir.: Valores obtidos experimentalmente para o parâmetro de flambagem (0,075 nm) e distância de ligação Si -Si (0,232 nm) do siliceno sobre substrato Ag(111) [2]	5
1.5	Adsorção de O_2 em grafeno dopado com Mn [3].	6
2.1	Ansatz de Kohn-Sham [4].	17
2.2	Esquema de construção das contrações de primitivas do conjunto de bases 6-31G. [5]	21
2.3	Representação de dois núcleos, M_1 e M_2 , em coordenadas cartesianas.	22
2.4	O' é a origem do sistema, onde está fixado o centro de massa, θ e ϕ representam a orientação em relação à $O'XYZ$ do vetor \mathbf{R}_{12} .	24
3.1	Mecanismo de adsorção de CO_2 em PQG puro i) e dopado (par de N) ii) .	35
3.2	CEPs ajustadas para os casos de PQG puro (curva preta) e dopado com 2 átomos de N, tanto no regime relaxado (curva azul) quanto rígido (curva vermelha). As energias foram normalizadas em função da energia obtida para $R = 4,96\text{\AA}$: $(1 - E(R)/E(4,96\text{\AA})) * 10^{-3}$.	39
3.3	Variação de energia em função do ângulo de rotação do CO_2 no plano paralelo à monocamada de grafeno.	40
3.4	Curva de energia potencial que descreve a interação entre a molécula CO_2 e a monocamada de siliceno.	41
3.5	Energia (Hartree) vs ângulo ($^\circ$) e distância (\AA) do CO_2 em relação à monocamada de grafeno.	41
3.6	Tempo de vida τ do complexo em função da temperatura. O limite mostrado é a convenção aceita para considerar o sistema estável ($> 1\text{ps}$) [6].	46

Lista de Tabelas

3.1	Distância-energia eletrônica, PQG dopado, regime relaxado.	38
3.2	Coeficientes C_i (em \AA^{-1}) e distância de equilíbrio R_e (em \AA) obtidos no ajuste, no regime relaxado do PQG dopado. O desvio padrão do ajuste foi apenas $6,43 \mu\text{Ha}$.	38
3.3	Níveis vibracionais em cm^{-1} para $J = 0$ and $J = 1$.	45
3.4	Constantes espectroscópicas obtidas pelos métodos DVR and Dunham, em cm^{-1} .	45

Introdução

Acreditava-se que cristais bidimensionais não poderiam existir na forma estável, por serem termodinamicamente instáveis. Landau argumentava que uma contribuição divergente de flutuações térmicas em redes cristalinas de baixa dimensão ocasionaria deslocamento dos átomos comparáveis a distâncias interatômicas em qualquer temperatura finita [7,8]. Tal argumento foi corroborado por todo século XX por inúmeras observações experimentais, até que no início do século XXI apareceu uma nova classe de cristais de monocamadas que supostamente não deveriam existir, com propriedades fantásticas e inúmeras aplicações em potencial [9]: grafeno [10], siliceno [11], nitreto de boro, dicalcogenetos e óxidos complexos [12], bem como chumbeno [13], estaneno [14], germaneno [15] e borofeno [16].

1.1 Grafeno

Em 2004, Kostya Novoselov, Andre Geim *et al*, ao limpar um bloco de grafite com fitas colantes, isolaram acidentalmente pela primeira vez um cristal bidimensional estável de grafite, conhecido teoricamente como grafeno [10]. Ambos os autores ganharam o prêmio Nobel em 2010, "*for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene*". A estrutura do grafeno é uma rede hexagonal de átomos de C em estrutura de "colmeia", em que cada ligação C - C possui distância de 0,142 nm [17]. (vide figura 1.1)

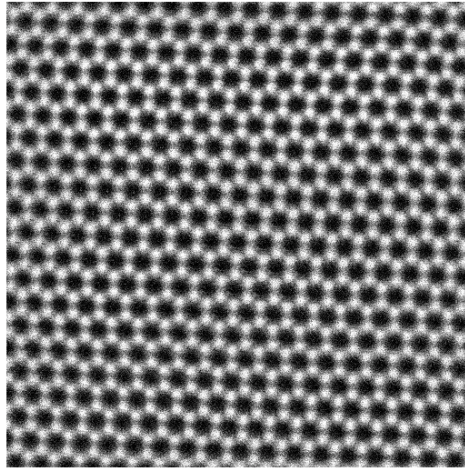


Figura 1.1: Estrutura hexagonal do grafeno capturada por microscópio de transmissão eletrônica. Cortesia de Sarah Haigh, Universidade de Manchester e Quentin Ramasse, EPSRC SuperSTEM Laboratory, Daresbury.

O Grafeno é o material mais fino existente (camada de apenas 1 átomo de espessura), colecionando uma variedade de superlativos, como o que possui a maior razão superfície por massa, o mais forte material (força de tensão 42 N/m), o mais rígido (módulo de Young 1 TPa), e o cristal mais elástico [18, 19]. É extremamente leve, transparente e possui a maior condutividade em temperatura ambiente, sendo também o material mais impermeável.

Ele pode ser preparado com pureza singular e devido à sua alta condutividade associada com transporte de cargas rápido, e sua dureza, inúmeras aplicações futuras são previstas, como baterias de alta capacidade, painéis solares, tratamento de água, chips de computador, circuitos integrados, transistores de único elétron, tratamentos anticorrosão (vide figura 1.2).

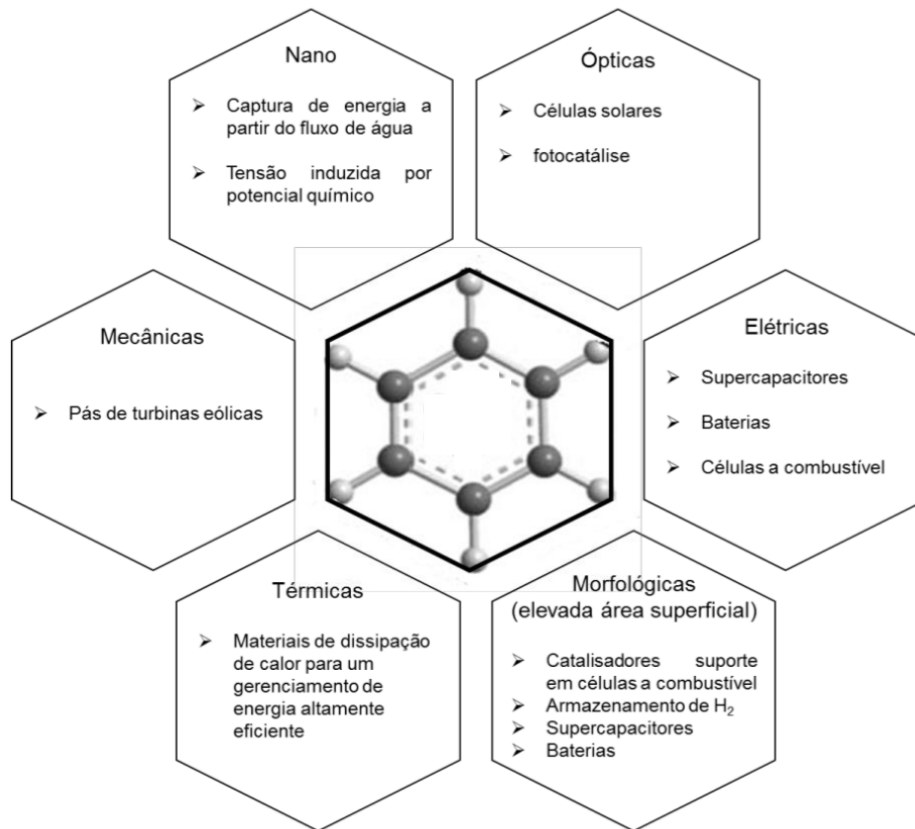


Figura 1.2: Propriedades do grafeno [1].

Similarmente a uma superfície de grafite, uma camada de grafeno pode adsorver e desadsorver vários átomos e moléculas [19], por exemplo NO_2 , NH_3 , K and OH. Alguns agem como doadores ou receptores de cargas elétricas e ocasionam mudanças na concentração de portadores, de modo que o grafeno permanece altamente condutor. Por outro lado, a adsorção de H^+ ou OH^- cria estados localizados próximos do ponto de neutralidade de carga, resultando em derivados do grafeno com baixa condutividade, como óxido de grafeno.

Em uma década, diversos métodos para produção de grafeno foram desenvolvidos e continuamente aperfeiçoados. O método a ser escolhido em sua produção depende da qualidade do produto desejado e da aplicação desejada. A figura 1.3 compila os métodos mais comuns na obtenção do grafeno, incluindo as peculiaridades de cada um, destacando-se a redução química e o crescimento CVD (Chemical Vapor Deposition) [1]. PQG

Métodos de Preparação	Materiais de partida	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens	Sugestões
Esfoliação mecânica	HOPG (grafite pirolítico altamente orientado)	Scotch-tape	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento	Pesquisa fundamental
Crescimento epitaxial sobre SiC	4H-/6H - SiC wafer	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura (>1000°C) e UHV (<i>ultrahigh</i> vácuo)	Produção em larga-escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Crescimento epitaxial CVD	Hidrocarbonetos (tal como CH ₄)	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, subsequente redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno	Compósitos, eletrônicos, optico-eletrônicos e potenciais dispositivos tecnologicamente viáveis
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro	Dispositivos eletrônicos, eletrodos transparentes e compósitos condutores
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento	Eletrônicos e compósitos

Figura 1.3: Métodos de obtenção do grafeno [1].

1.2 Siliceno

Desde a descoberta do grafeno, estudos teóricos [17, 20, 21] e experimentais [2, 22] investigaram com sucesso a existência de uma estrutura 2D similar ao grafeno composta de átomos de Silício, chamada de siliceno¹ em 2007 [11]. Apesar da rede hexagonal em forma de colmeia, o siliceno difere do grafeno estruturalmente por possuir átomos distribuídos alternadamente em dois planos paralelos (vide figura 1.4). Tal característica é evidenciada pelo chamado parâmetro de flambagem (buckling), da ordem de 0,044 nm, que representa a altura entre os átomos de Si do plano superior em relação aos do plano inferior. A distância de ligação Si - Si no siliceno é da ordem de 0,224 - 0,235 nm [2], sendo o valor 0,225 nm usado como referência [21].

Outra peculiaridade do siliceno é o fato de não existir na natureza, ao contrário do grafeno, nem mesmo em fase sólida análoga ao grafite. Assim, camadas puras de siliceno não podem ser obtidas por métodos de esfoliação utilizadas inicialmente no caso do grafeno, sendo necessários métodos mais sofisticados para crescimento ou síntese do siliceno. Um método consiste em depositar silício em superfícies metálicas que não interagem fortemente com átomos de Si. Recentemente, superfícies de prata têm sido usadas como substrato na síntese do siliceno, mais especificamente no plano Ag(111). Há de se notar que, no caso de camadas de siliceno depositadas sobre o substrato de prata, o

¹Os autores cunharam o termo siliceno para a estrutura de silício não estável totalmente plana, análoga ao grafeno, enquanto que chamaram de Si (111) o composto que atualmente é conhecido como siliceno, estável, e de estrutura 2D.

parâmetro de flambagem aumenta para valores da ordem 0,075 - 0,083 nm devido interação com a superfície de Ag [2, 22].

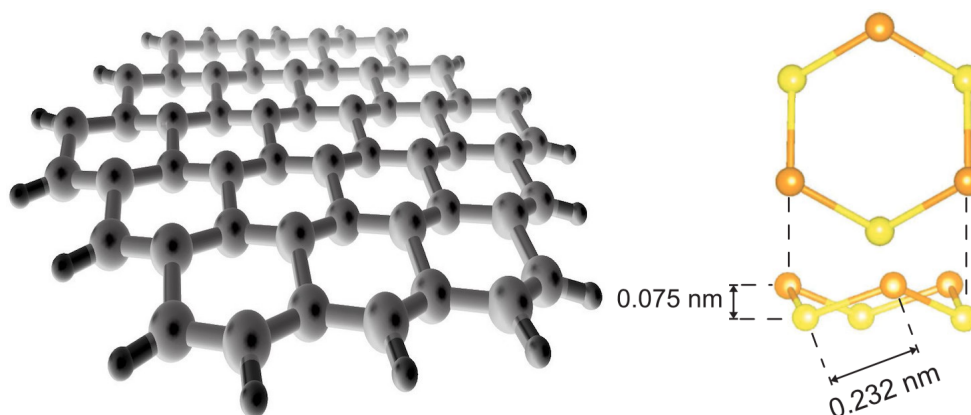


Figura 1.4: Estrutura geométrica do Siliceno: Esq.: geometria visualizada no software Avogadro. Dir.: Valores obtidos experimentalmente para o parâmetro de flambagem (0,075 nm) e distância de ligação Si -Si (0,232 nm) do siliceno sobre substrato Ag(111) [2]

1.3 Adsorção

Adsorção é adesão de átomos e moléculas de um fluido em uma superfície. As propriedades especiais do grafeno, como real superfície 2D, maximiza a interação dos adsorventes nas camadas, tornando-o propício para adsorção de gases e, portanto, seu uso como sensor de gases. Estudos vem demonstrando que a sensibilidade do grafeno para adsorção de várias moléculas gasosas aumenta com dopantes em suas estruturas e que a energia de ligação se baseia principalmente em interações de van der Waals [3, 23–26] (vide figura 1.5).

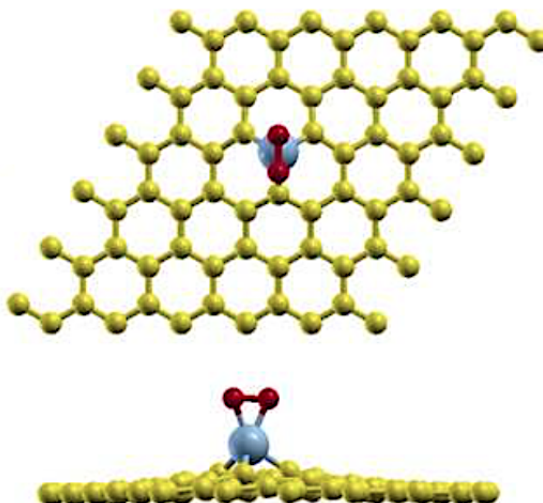


Figura 1.5: Adsorção de O_2 em grafeno dopado com Mn [3].

1.4 Grafeno como sensor de gás

Uma das aplicações mais promissoras de materiais derivados do grafeno é o sensoriamento de gases. Tal capacidade é compartilhada por outros materiais nanoestruturados, como nanotubos de carbono [27] e grafite [28], que têm sido considerados candidatos a materiais de adsorção de gases. Recentemente, outra alternativa tem sido considerada, o uso de Pontos Quânticos de Grafeno (PQG) para adsorver pequenas moléculas [29].

Os PQG são um tipo particular de pontos quânticos (partículas semicondutoras da ordem de nm) obtidas de fragmentos de grafeno nessa escala. Tais sistemas podem ser constituídos por uma ou mais camadas de grafeno e são conhecidos por apresentarem propriedades elétricas similares à nanoestrutura original. A principal vantagem dos pontos quânticos com relação às demais nanoestruturas é que suas propriedades podem ser ajustadas de acordo com seu tamanho e também por meio de dopagem, aumentando ainda mais o leque de aplicações diretas de tais estruturas.

Tem sido demonstrado que PQG dopados apresentam de fato mudanças significativas em suas propriedades físico-químicas [30–33]. Um dos métodos de dopagem mais promissores é utilizando átomos Nitrogênio [34], pois estes possuem tamanho similares aos átomos de carbono e, portanto, não alteram significativamente o caráter plano de uma camada do PQG. Na prática, são usados dois átomos de Nitrogênio, pois cada um possui cinco elétrons de valência em comparação aos quatro do carbono, preservando assim a carga e multiplicidade em relação a um PQG puro.

1.5 Proposta e estrutura do trabalho

O presente trabalho tem como objetivo determinar a eficácia de camadas de grafeno (PQG) como um sensor de gás, analisando propriedades eletrônicas e vibracionais ao interagir com uma molécula de CO_2 no processo de adsorção. Pode-se elencar três aspectos cruciais que devem ser examinados ao se propor um sensor de gás:

1. Investigação da estrutura eletrônica do complexo, para se verificar que de fato há uma ligação entre o adsorvente e o gás candidato a ser adsorvido. Curvas de Energia Potencial (CEP) são ferramentas úteis em tal análise.
2. Estudo das constantes espectroscópicas para o complexo adsorvente-adsorvido, que funcionam como assinaturas do processo de adsorção.
3. Estabilidade do complexo, relacionada ao seu tempo de vida e diretamente ligada a efetividade do PQG como sensor de gás.

Já se encontram na literatura trabalhos abordando separadamente os aspectos enumerados acima a respeito de adsorção por diversos sistemas de pontos quânticos, porém há a necessidade de um estudo teórico que abranja os três itens simultaneamente, que é a motivação desse trabalho. Para tal fim, considerou-se no estudo uma monocamada de grafeno dopado com um par de átomos de Nitrogênio e se comparou com monocamadas puras de grafeno, no tocante à adsorção de moléculas gasosas (CO_2).

O presente trabalho é dividido na seguinte forma:

- No Capítulo 2, é mostrada a revisão teórica e metodologia utilizada: o problema eletrônico no formalismo de Hartree-Fock, no escopo da DFT, e uso da metodologia DVR para solução da parte nuclear da equação de Schrödinger.
- No Capítulo 3, são mostrados resultados obtidos ao empregar a metodologia descrita no capítulo anterior. Ajuste analítico *ab initio* dos pontos de uma função de Rydberg generalizada. Utilizando o potencial efetivo V (3.1) com as constantes da tabela 3.2, as constantes espectroscópicas foram calculadas usando ambos os métodos, DVR (3.3) e Dunham (3.5) (*c.f.* tabela 3.4). Por fim, o tempo de vida τ (3.7) do complexo foi determinado e sua estabilidade analisada (figura 3.6). Por fim, é discutida a efetividade do ponto quântico de grafeno dopado com Nitrogênio como sensor de gás.
- No Capítulo 4, as considerações finais são feitas, bem como resumo dos resultados alcançados e uma breve discussão das perspectivas futuras.

Metodologia

Neste capítulo são apresentadas a fundamentação teórica e computacional utilizadas neste trabalho. Inicialmente é formulado o problema eletrônico, sendo construído por meio de algumas aproximações. Em seguida é apresentada uma solução da equação de Schrödinger eletrônica por meio do formalismo de Hartree-Fock e consequente formulação da equação de Hartree-Fock-Roothaan. Posteriormente apresentamos os conjuntos de funções de base e o nível de cálculo que são empregados nos cálculos computacionais neste trabalho.

2.1 O Problema Eletrônico

O principal objetivo de qualquer problema molecular em mecânica quântica é resolver a equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo [35]. Para um sistema molecular composto de N elétrons com localizações representadas por um conjunto de coordenadas $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ e M núcleos com localizações representadas por um conjunto de coordenadas $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M\}$ a equação de Schrödinger independente do tempo é [35]

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} representa o operador hamiltoniano, E a energia e $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ a autofunção de onda do respectivo sistema molecular. Precisamente, este hamiltoniano é

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde m_A é a massa do núcleo M e m_e a massa do elétron N ; e $\nabla_i^2 \equiv \sum_{k=1}^3 \partial^2/\partial r_k^2$ e $\nabla_A^2 \equiv \sum_{k=1}^3 \partial^2/\partial R_k^2$. Na equação (2.2) o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo a energia cinética dos núcleos, o terceiro a atração coulombiana entre elétrons-núcleos, o quarto a repulsão coulombiana entre os núcleos e o quinto a repulsão

coulombiana entre os elétrons. Os termos cinéticos são obtidos a partir da definição canônica de operador de energia cinética $\hat{T} \equiv \hat{p}^2/2m$, onde $\hat{p} \equiv -i\hbar\nabla$ [36]. O potencial coulombiano é obtido por meio da definição usual de interação coulombiana entre cargas elétricas $U = q_1q_2/4\pi\epsilon_0r_{12}$ [37]. Tradicionalmente é comum utilizar *unidades atômicas* [35], onde $e = m_e = \hbar = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$ e $M_A \equiv m_A/m_e$, de forma que (2.2) é reescrita na forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \\ & + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Em razão do acoplamento elétrons-núcleos a equação (2.1) com o operador (2.3) se torna extremamente difícil de ser resolvida tanto analítica quanto numericamente. Desta forma, algumas aproximações devem ser realizadas para obter uma solução conveniente. Uma primeira aproximação que pode ser feita é supor que a autofunção de onda pode ser separada em uma autofunção de onda que descreve a parte eletrônica Ψ_e e outra que descreve a parte nuclear Ψ_N . De tal forma que

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}), \quad (2.4)$$

onde a autofunção de onda eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares \mathbf{R} . Essa aproximação é realizada fazendo uso da denominada *expansão adiabática* [38], a qual assume que se a perturbação realizada no sistema for suficientemente lenta então o sistema deve reconfigurar-se de forma que seu auto-estado (a autofunção de onda) é conservado.

O uso da expansão adiabática leva a uma outra aproximação, denominada de *aproximação de Born-Oppenheimer* [39, 40]. A reconfiguração do sistema implica que os elétrons ao se moverem são afetados interativamente de forma mais drástica que os núcleos na mesma situação. Isso decorre do fato da massa de um núcleo ser muito maior que a de um elétron (da ordem de duas mil vezes), de forma que $m_A \gg m_e$ e, conseqüentemente, $M_A \gg m_e$. Isso permite supor que o operador de energia cinética da parte nuclear ∇_A^2 não atua sobre a autofunção de onda eletrônica $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$. Isto é,

$$\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}) \approx \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_N(\mathbf{R}). \quad (2.5)$$

A partir de (2.5), e definindo $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \equiv \Psi_e$ e $\Psi_N(\mathbf{R}) \equiv \Psi_N$, pode-se reescrever a equação (2.1) como

$$\begin{aligned}
& - \Psi_N \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_e - \Psi_e \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_N - \Psi_e \Psi_N \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \\
& + \Psi_e \Psi_N \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \Psi_e \Psi_N \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = E \Psi_e \Psi_N
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Dividindo a equação (2.6) por $\Psi_e \Psi_N$ obtém-se

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} \frac{1}{\Psi_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_e - \frac{1}{2} \frac{1}{\Psi_N} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_N - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \\
& + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = E.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Separando a parte eletrônica da parte nuclear

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} \frac{1}{\Psi_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_e - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \\
& + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = E - \frac{1}{2} \frac{1}{\Psi_N} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_N - \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = E(\mathbf{R}),
\end{aligned} \tag{2.8}$$

onde $E(\mathbf{R})$ é a constante de separação. De forma que obtém-se uma *equação de Schrödinger eletrônica*

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_e = E(\mathbf{R}) \Psi_e \tag{2.9}$$

e uma *equação de Schrödinger nuclear*

$$\left[E(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \Psi_N = E \Psi_N. \tag{2.10}$$

O termo $E(\mathbf{R})$ é interpretado como sendo o potencial devido ao movimento dos núcleos e corresponde as energias eletrônicas [35]. Pode-se assim definir um *potencial efetivo* $V(\mathbf{R})$ [35], dado por

$$V(\mathbf{R}) \equiv E(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \tag{2.11}$$

Assim, (2.10) pode ser escrita como

$$\left[V(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \right] \Psi_N = E \Psi_N. \tag{2.12}$$

A equação (2.12) descreve o movimento translacional, rotacional e vibracional do sistema molecular. Desta forma o problema molecular está devidamente caracterizado. Resolvendo a equação de Schrödinger eletrônica (2.9) obtém-se a energia E e, conseqüentemente, obtém-se $V(\mathbf{R})$. Com isso, pode-se resolver a equação de Schrödinger nuclear (2.12) [35].

2.1.1 O formalismo de Hartree-Fock

Um dos primeiros modelos que alcançou relativo sucesso em resolver a equação eletrônica de Schrödinger e representar a estrutura eletrônica de um sistema microscópico foi o de Hartree-Fock (HF), proposto pelos físicos Douglas Rayner Hartree [41] e Vladimir Aleksandrovich Fock [42]. Este modelo teve tamanha eficácia na época que tornou-se referência no estudo de representação de sistemas atômicos e moleculares, constituindo uma primeira aproximação para modelos posteriores de maior eficácia. Para resolver a equação de Schrödinger eletrônica recorre-se a teoria dos orbitais moleculares [35]. Tal teoria supõe que a autofunção de onda de um sistema de N elétrons é composta pelo produto direto das autofunções de onda eletrônicas de cada um dos N elétrons. Essa construção é usualmente denominada de *produto de Hartree*. Cada orbital molecular é caracterizado pela sua respectiva autofunção de onda representada por $\psi_j(r_i)$, onde $j = a, b, \dots, Z$ representa o estado eletrônico (ou orbital molecular) e r a coordenada cartesiana do elétron $i = 1, 2, \dots, N$, de modo que $N = 2Z$ ao se considerar o spin posteriormente. Assim,

$$\Psi_N = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2)\cdots\psi_Z(r_N). \quad (2.13)$$

A autofunção de onda (2.13) não leva em consideração o *spin* de cada elétron. Para adicioná-lo é conveniente observar o caso de um sistema de 2 elétrons [35]. Supondo que o elétron 1 ocupe o orbital a com autofunção de onda de *spin* $\alpha(\omega)$, que corresponde ao *spin up*, e o elétron 2 ocupe o mesmo orbital a com função de *spin* $\beta(\omega)$, que corresponde ao *spin down*. Estas funções de *spin* são ortonormalizadas de tal forma que

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (2.14)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0. \quad (2.15)$$

Assim, a autofunção de onda $\psi_a(r_1)$ é agora representada por $\psi_a^\alpha(r_1)$ e é dada pelo produto da autofunção de onda antiga com o *estado de spin* α , isto é,

$$\psi_a^\alpha(r_1) = \psi_a(r_1)\alpha(\omega_1). \quad (2.16)$$

Analogamente, para o segundo elétron a autofunção de onda deve ser $\psi_a^\beta(r_2) = \psi_a(r_2)\beta(\omega)$. Estas novas autofunções de onda são denominadas de *spin orbital* [35]. Assim,

uma autofunção de onda típica total para dois elétrons Ψ_2 ocupando o orbital a é dada por

$$\Psi_2 = \psi_a(r_1)\alpha(\omega_1)\psi_a(r_2)\beta(\omega_2). \quad (2.17)$$

A autofunção de onda total eletrônica deve contemplar todas as possibilidades, isto é, cada elétron pode estar com *spin* α ou β . De forma que a autofunção de onda total para 2 elétrons deve ser da forma

$$\Psi_2 = \psi_a(r_1)\alpha(\omega_1)\psi_a(r_2)\beta(\omega_2) + \psi_a(r_2)\alpha(\omega_2)\psi_a(r_1)\beta(\omega_1) \quad (2.18)$$

ou, simplesmente,

$$\Psi_2 = \psi_a^\alpha(r_1)\psi_a^\beta(r_2) + \psi_a^\alpha(r_2)\psi_a^\beta(r_1), \quad (2.19)$$

a menos de uma constante de normalização.

Essa formulação, contudo, não satisfaz o *princípio da exclusão de Pauli*, onde o sinal da autofunção de onda deve ser trocado para cada mudança de posição de pares de elétrons. Para contornar este problema modifica-se a autofunção de onda de tal forma que ela seja uma soma convenientemente construída com sinais positivos e negativos ao longo do somatório [35]. Assim, a autofunção de onda total do sistema para N elétrons passa a ser:

$$\begin{aligned} \Psi_N &= \psi_a^\alpha(r_1)\psi_a^\beta(r_2) \dots \psi_Z^\alpha(r_{N-1})\psi_Z^\beta(r_N) - \psi_a^\alpha(r_2)\psi_a^\beta(r_1) \dots \psi_Z^\alpha(r_{N-1})\psi_Z^\beta(r_N) + \dots \\ &+ \psi_a^\alpha(r_N)\psi_a^\beta(r_2) \dots \psi_Z^\alpha(r_{N-1})\psi_Z^\beta(r_1). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Notavelmente há $N!$ termos nesta somatória, de forma que ela pode ser representada por um determinante, denominado de *determinante de Slater* [43] para férmions, dado por

$$\Psi_N = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \det \begin{bmatrix} \psi_a^\alpha(r_1) & \psi_a^\beta(r_1) & \dots & \psi_Z^\alpha(r_1) & \psi_Z^\beta(r_1) \\ \psi_a^\alpha(r_2) & \psi_a^\beta(r_2) & \dots & \psi_Z^\alpha(r_2) & \psi_Z^\beta(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_a^\alpha(r_N) & \psi_a^\beta(r_N) & \dots & \psi_Z^\alpha(r_N) & \psi_Z^\beta(r_N) \end{bmatrix}. \quad (2.21)$$

O fator $1/(N!)^{1/2}$ representa a normalização. O método de Hartree-Fock é um método conhecido como do tipo variacional [44]. Segundo o *princípio variacional*, se uma autofunção de onda arbitrária Ψ_N é escolhida para calcular a energia $E_{\text{variacional}}$ do sistema molecular, então o valor obtido para esta energia nunca será menor que o valor a energia exata E_{exata} [44]. A melhor forma da autofunção de onda é aquela correspondente à menor energia possível e, portanto, é aquela que minimiza o valor esperado do hamiltoniano do sistema, isto é,

$$E_{\text{variacional}} = \frac{\langle \Psi_N | \hat{H} | \Psi_N \rangle}{\langle \Psi_N | \Psi_N \rangle} \geq E_{\text{exata}}. \quad (2.22)$$

Os elétrons interagem eletronicamente uns com os outros, de forma que a variação da autofunção de onda de um elétron provoca uma variação nas autofunções de onda de todos os outros $N - 1$ elétrons. Para lidar com isso Hartree e Fock demonstraram que a melhor autofunção de onda, que corresponde à menor energia possível, é aquela dada [45] por:

$$\hat{f}(x_i)\psi_j(x_i) = \epsilon_i\psi_j(x_i), \quad (2.23)$$

onde o operador $\hat{f}(r_i)$ é denominado *operador de Fock*, representando o hamiltoniano de \hat{H} que minimiza a energia ϵ de (2.22), e

$$x_i = \{r_i, \omega_i\} \quad (2.24)$$

é a variável que inclui a parte spin orbital e

$$\psi_j(x_i) = \psi_j^\alpha(r_i) = \psi_j(r_i)\alpha(\omega_i). \quad (2.25)$$

A equação (2.23) é similar a equação de Schrödinger e, analogamente, o operador de Fock é da forma [45]

$$\hat{f}(x_i) = \hat{h}(r_i) + v^{HF}(x_i), \quad (2.26)$$

onde $\hat{h}(r_i)$ é o denominado *operador de uma partícula* dado por

$$\hat{h}(r_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.27)$$

e $v^{HF}(x_i)$ é o denominado *potencial de Hartree-Fock* dado por

$$v^{HF}(x_i) = \sum_a [\hat{J}_a(x_i) - \hat{K}_a(x_i)]. \quad (2.28)$$

Este potencial representa o potencial médio que um elétron x_i sente devido à presença dos outros $N - 1$ elétrons. Por sua vez os operadores $\hat{J}_a(x_i)$ e $\hat{K}_a(x_i)$ são os respectivos *operadores de Coulomb e troca*, dados por [45]

$$\hat{J}_a(x_i) = \int dx_j \psi_a^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(x_j) \quad (2.29)$$

e

$$\hat{K}_a(x_i) = \int dx_j \psi_a^*(x_j) \frac{\hat{P}_{ij}}{r_{ij}} \psi_a(x_j). \quad (2.30)$$

O sinal negativo em (2.28) indica que a correlação de *spin* mantém os elétrons separados e, dessa forma, reduz a repulsão clássica de Coulomb. De forma que uma

equação genérica de (2.23) é escrita como

$$\left\{ \hat{h}(r_i) + \sum_m \left[\hat{J}_m(x_i) - \hat{K}_m(x_i) \right] \right\} \psi_a(x_i) = \epsilon_a \psi_a(x_i). \quad (2.31)$$

A equação (2.31) é outra forma da *equação de Hartree-Fock* [45]. Para cada elétron uma equação dessa é construída, de forma que estas formam um conjunto de equações de spin orbitais $\psi_a(x_i)$ com auto-valores sendo suas respectivas energias ϵ_i . O potencial de Hartree-Fock $v^{HF}(x_i)$ sentido pelo elétron i , conforme apresentado em (2.28), depende dos spins orbitais de outros elétrons j que deseja-se obter. Desta forma a equação de Hartree-Fock, mesmo não-linear, pode ser resolvida iterativamente. Além disso, vale ressaltar que a equação (2.31) é aplicada para todos os orbitais moleculares a, b, \dots, z , embora a soma seja estendida somente sobre os N orbitais ocupados [45].

A equação de Hartree-Fock indica que ao invés do elétron i responder às posições instantâneas dos outros elétrons j no sistema molecular através dos termos da forma $1/r_{ij}$, ele responde a uma localização média dos outros elétrons através de integrais do tipo que aparecem em (2.31). Desta forma o método de Hartree-Fock ignora a *correlação eletrônica*, isto é, a tendência instantânea dos elétrons em evitar uns aos outros para minimizar repulsões [44]. Esta é a principal razão para imprecisões nos cálculos e leva a energias calculadas, E_{HF} (limite de Hartree-Fock), que são superiores aos valores exatos, E_{exata} . Matematicamente, a energia de correlação E_{corr} é dada por [44]

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (2.32)$$

A equação (2.31) deve ser resolvida para obter ψ_a , mas isso implica que é necessário conhecer todas as outras autofunções de onda ocupadas para, assim, configurar operadores \hat{J} e \hat{K} e, portanto, obter ψ_a . Uma forma de solucionar este problema é adivinhar a forma inicial de todas as autofunções de onda de um elétron e usá-las na definição dos operadores de Coulomb e de troca e resolver as equações de Hartree-Fock. Esse processo é então continuado usando as novas autofunções de onda até que cada ciclo de cálculo deixe as energias ϵ_m e as autofunções de onda ψ_m inalteradas dentro de um critério escolhido. Esta é a origem do termo *campo auto-consistente* (SCF) para este tipo de procedimento em geral e do *campo auto-consistente Hartree-Fock* (HF-SCF) para a abordagem baseada na aproximação orbital [44]. Entretanto, ainda há algumas dificuldades que devem ser contornadas, sendo estas apresentadas na seção que segue. Assim, o método HF-SCF é especificado com maiores detalhes ao final da seção seguinte.

2.1.2 As equações de Hartree–Fock–Roothaan

As equações de Hartree-Fock por meio do método SCF fornecem uma boa metodologia para o estudo da estrutura eletrônica de um sistema molecular. Entretanto, para sistemas grandes, tais como moléculas poliatômicas, o cálculo pode se tornar demasiadamente exaustivo. Uma solução para este problema foi obtida pelo físico John C. Slater [46] e apresentada de maneira mais formal e independente pelos físicos Clemens C. J. Roothaan [47] e George G. Hall [48]. A solução consiste em expandir a parte espacial dos *spins* orbitais moleculares $\psi_\nu(r)$ em termos de um conjunto k de funções conhecidas $g_\mu(r)$, denominadas de *funções de base*. Como consequência, o problema de resolver as equações integro-diferenciais acopladas é substituído pelo de resolver um problema algébrico matricial.

A ideia central é escrever os orbitais moleculares espaciais na forma [45]

$$\psi_a(r_i) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_\nu(r_i), \quad (2.33)$$

onde $C_{\nu a}$ são coeficientes a serem determinados. Inicialmente as funções de base utilizadas eram as denominadas funções de base tipo Slater (STOs - do inglês *Slater Type Orbital*), entretanto tais funções são demasiadamente trabalhosas de serem integradas [45]. Dessa forma, uma aproximação realizada foi propor a utilização de *funções de base tipo gaussianas* (GTOs - do inglês *Gaussian Type Orbital*), contornando essa dificuldade [45]. Em coordenadas cartesianas uma função tipo gaussiana é da forma [44]

$$g(x, y, z) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r_i^2}, \quad (2.34)$$

onde $l, m, n \in \mathbb{Z}$, N uma constante de normalização e $r_i = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}$. Estes números inteiros são tais que $l + m + n = 0, 1, 2, 3$, sendo igual a 0 para orbitais do tipo s , 1 para tipo p , 2 para tipo d e 3 para tipo f . Substituindo a função gaussiana (2.33) na equação de Hartree-Fock (2.23)

$$\hat{f}(r_i) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_\nu(r_i) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_\nu(r_i). \quad (2.35)$$

Multiplicando a esquerda por $g_\mu^*(r_i)$ e integrando

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \int dr_i g_\mu^*(r_i) \hat{f}(r_i) g_\nu(r_i) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \int dr_i g_\mu^*(r_i) g_\nu(r_i). \quad (2.36)$$

A integral do lado esquerdo e direito da equação (2.36) podem ser interpretadas como elementos de matrizes, a primeira é denominada *matriz de Fock* e representada por $F_{\mu\nu}$ e

a segunda de *overlap* e representada por $S_{\mu\nu}$. Assim,

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} F_{\mu\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu}. \quad (2.37)$$

Na forma matricial tem-se que

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (2.38)$$

Esta equação matricial é a denominada *equação de Hartree-Fock-Roothaan* [47]. De forma análoga ao operador de Fock, os elementos de matriz de Fock são definidos como [45]

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (2.39)$$

onde o primeiro termo do lado direito é a *integral de um elétron*

$$H_{\mu\nu} = \int dr_i g_{\mu}(r_i) h(r_i) g_{\nu}(r_i) \quad (2.40)$$

e o segundo é a *integral de dois elétrons*

$$\begin{aligned} G_{\mu\nu} = & P_{\omega\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left[\int \int dr_i dr_j g_{\mu}(r_i) g_{\nu}(r_i) \frac{1}{r_{ij}} g_{\lambda}(r_j) g_{\omega}(r_j) + \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \int \int dr_i dr_j g_{\mu}(r_i) g_{\lambda}(r_i) \frac{1}{r_{ij}} g_{\nu}(r_j) g_{\omega}(r_j) \right]. \end{aligned} \quad (2.41)$$

O termo $P_{\omega\lambda}$ é denominado de matriz densidade • e é dado por [45]

$$P_{\omega\lambda} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i} C_{\omega i}. \quad (2.42)$$

Os elementos de matriz de $P_{\omega\lambda}$ são interpretados como a densidade eletrônica total na região de sobreposição das funções de base g_{ω} e g_{λ} .

De forma geral o método HF-SCF é dividido nas seguintes etapas: (1) especificar as coordenadas nucleares da molécula \mathbf{R} , cargas nucleares e conjunto de base $g_{\nu}(r_i)$. (2) Formular o conjunto inicial de coeficientes $C_{\nu a}$ da expansão (2.33). (3) Calcular as integrais $S_{\mu\nu}$ de (2.36), $H_{\mu\nu}$ e $G_{\mu\nu}$ de (2.39). (4) Diagonalizar a matriz densidade, com elementos de matriz $P_{\omega\lambda}$. (5) Calcular a matriz de Fock a partir de (2.39). (6) Resolver a equação de Hartree-Fock-Roothaan (2.38) e determinar os novos conjuntos de coeficientes $C_{\nu a}$ e as novas energias ϵ_i . (7) Repetir os procedimentos de 4 a 6 até que o critério de convergência seja atingido e a matriz densidade $P_{\omega\lambda}$ permaneça praticamente inalterada [44].

2.1.3 DFT - Teoria do Funcional de Densidade

A DFT (Teoria do Funcional de Densidade) do inglês “*Density Functional Theory*” nos proporciona uma forma de solucionar o problema de muitos elétrons ao utilizar a densidade eletrônica total $\rho(r)$ ao invés de N autofunções de onda $\psi(r)$. Esta teoria tornou-se bastante difundida e atraente por solucionar o problema multieletrônico e exigir um menor custo computacional ao se comparar com outros métodos *ab initio* tradicionais, baseados nas equações de Hartree-Fock-Rootham [49].

Os primeiros a utilizar a densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável fundamental na descrição de um sistema eletrônico foram Thomas e Fermi, em 1927, na aproximação de Thomas-Fermi para a solução da equação de Schrödinger. Para desenvolver a teoria da condução térmica e elétrica, Drude, em 1900, também utilizou a densidade eletrônica. Em 1964, Hohenberg e Kohn apresentaram a solução exata para o problema eletrônico com o uso da densidade eletrônica, resultando no Prêmio Nobel de 1998 dado a Kohn [50].

A eficácia da DFT em cálculos de estrutura eletrônica se deve ao formalismo de Kohn-Sham. Ao se considerar que a densidade do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes pode ser expressa como a exata densidade do estado fundamental do sistema de elétrons não interagentes, o problema de muitos corpos correlacionados é substituído por um problema auxiliar de partículas independentes, *c.f.* figura 2.1.

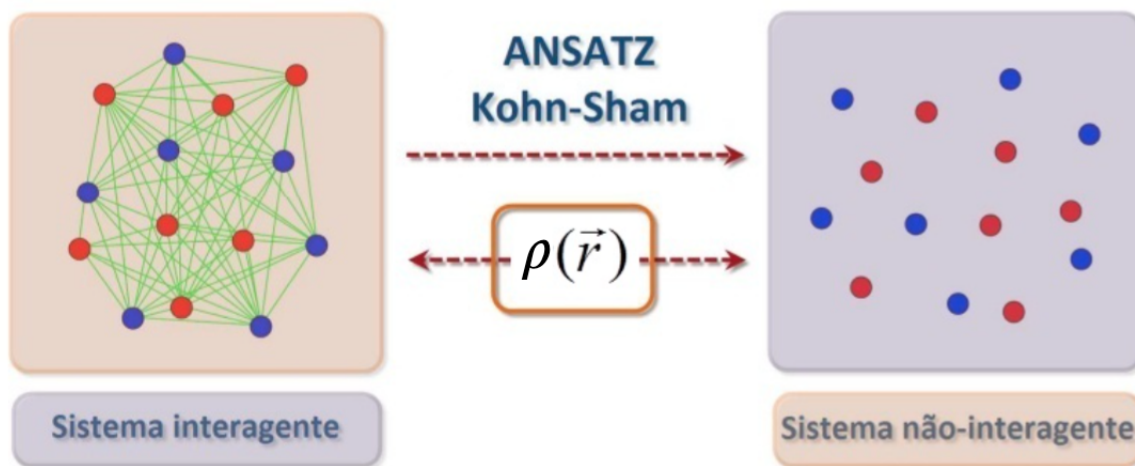


Figura 2.1: Ansatz de Kohn-Sham [4].

No DFT, a densidade eletrônica $\rho(r)$ é a principal variável e, portanto, os observáveis são descritos como funcionais da densidade eletrônica - assim, tanto a energia quanto o potencial externo são funcionais de $\rho(r)$. O **Teorema 1 de HK (Hohenberg e Kohn)**: *o potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$* . Pode-se escrever a energia do sistema da equação eletrônica como um único funcional da densidade eletrônica, $E = E_v[\rho]$. **Teorema 2 de HK**: *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para densidade exata*. Garante que a energia do estado fundamental ($E_0[\rho]$)

satisfaz o princípio variacional [51, 52],

$$E_v[\rho] > E_0[\rho]. \quad (2.43)$$

No modelo de Khon e Sham, composto por partículas não interagentes entre si, o funcional energia é

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + U_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (2.44)$$

sendo $T_0[\rho]$ a energia cinética média de um sistema não interagente de elétrons, cuja densidade é igual a de um sistema interagente, $U_H[\rho]$ é a interação coulombiana média entre os elétrons, $V_{ext}[\rho]$ é o potencial efetivo externo, geralmente a interação coulombiana entre elétrons e núcleos e $V_{XC}[\rho]$ é a interação elétron-elétron não-clássica (troca e correlação) [53, 54].

As equações de Khon-Sham que descrevem o estado do sistema são obtidas ao se minimizar o funcional energia em relação à densidade eletrônica com o uso do método dos multiplicadores de Lagrange:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}[\rho]\right)\psi_i = \epsilon_i \quad (2.45)$$

sendo que ϵ_i e ψ_i são, respectivamente, os autovalores e as autofunções. O potencial efetivo V_{ef} é um funcional da densidade, dado por:

$$V_{ef} = \int \frac{\rho(\vec{r}^j)}{|\vec{r} - \vec{r}^j|} d\vec{r}^j + v(\vec{r}) + \frac{\delta V_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.46)$$

o qual V_{XC} é o potencial de troca-correlação que inclui os efeitos de correlação eletrônica sobre todas as partículas [51, 55].

Como a dependência da densidade eletrônica se estende até o potencial efetivo, as equações de Kohn-Sham (2.45) podem ser solucionadas por um procedimento iterativo similar ao HF. A densidade eletrônica pode ser dada em termos dos orbitais moleculares ϕ_i :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.47)$$

A etapa mais desafiadora na descrição do DFT é determinar o funcional de troca-correlação, o qual não possui forma analítica exceto no modelo de gás de elétrons homogêneo. Contudo, existem metodologias para obter os termos de troca e correlação. De forma simplificada podem ser resumidas como:

- A Aproximação de densidade local (LDA), do inglês *Local Density Approximation*, no qual o funcional de troca-correlação é dependente do valor da densidade eletrônica

em cada ponto do espaço $V_{XC} \propto \rho(r)$;

- A Aproximação Gradiente Generalizado (GGA), do inglês *Generalized Gradient Approximation*, a qual é uma aproximação não-local via gradiente, sendo $V_{XC}[\rho] \propto \nabla\rho(r)$.
- Aproximação *meta*-GGA, sendo também não-local, na qual $V_{XC}[\rho] \propto \nabla^2\rho(r)$. Os funcionais *meta*-GGA são adequados para complexos de transferência de carga e a sistemas fracamente ligados [50, 56, 57].

2.1.4 Conjunto de funções de base - Pople

Há vários conjuntos de base de que podem ser empregados, cada um sendo utilizado de acordo com o sistema molecular estudado e as propriedades de interesse a serem obtidas. Uma melhor escolha do conjunto de funções de base resulta em qualidade melhor dos cálculos nos métodos de estrutura eletrônica [5].

A escolha de qual função de base utilizar depende de três condições: se fornecem resultados cujas propriedades físico-químicas sejam compatíveis com os resultados experimentais, se a quantidade de funções de base deve corresponder a uma série completa e se a determinação das integrais necessárias para o cálculo da propriedade desejada é obtida com custo computacional relativamente baixo [58]. A abordagem cujo custo computacional é mais econômico é aquela na qual utiliza-se uma *base mínima*, que consiste em uma única função de base para representar cada um dos orbitais atômicos ocupados [59]. Um cálculo mais aprimorado visando melhor concordância com os dados experimentais é realizado aumentando o número de funções de base. Neste caso pode-se utilizar *bases estendidas*, que duplicam, triplicam, quadruplicam,... a quantidade de funções de base utilizadas para orbital atômico ocupado.

Em um sistema molecular, cada átomo adjacente ao outro polariza ou distorce seu orbital atômico e vice versa. Funções adicionais aos conjuntos de base, denominadas de *funções de polarização*, corrigem o cálculo levando em conta estas polarizações ou distorções. As funções de polarização descrevem orbitais atômicos por meio de momentos angulares superiores aos de valência. Por exemplo, para um átomo que requer apenas funções tipo *s*, tal como o átomo de hidrogênio, pode-se ser adicionadas funções tipo *p*, *d*, *f*, entre outras. Isso permite calcular com maior acurácia propriedades moleculares tais como energia de dissociação e momento de dipolo [59].

Embora as funções de Slater descrevam os orbitais monoelétrônicos de forma precisa, suas integrais são de difícil resolução, tornando a aplicabilidade dos orbitais do tipo Slater (STO) restrita apenas à sistemas monoatômicos e diatômicos. Para moléculas maiores, geralmente, utiliza-se um conjunto de funções gaussianas (GTO). Apesar de ser necessário combinar várias GTO para descrever um orbital atômico com formato aproximado ao de uma STO, as integrais de dois elétrons e vários centros calculadas para sistemas moleculares

são feitas mais rapidamente por GTO. Isso ocorre devido à combinação de duas gaussianas formarem uma terceira gaussiana, o que simplifica as integrais.

Outra aproximação muito empregada na maioria dos conjuntos de bases para poupar recursos computacionais é a combinação linear de gaussianas primitivas. A essa combinação dá-se o nome de contração de gaussianas ou contração de orbitais do tipo gaussiana (CGTO). Apesar dessa aproximação diminuir a flexibilidade das gaussianas primitivas, apenas as integrais das contrações (CGTO) são calculadas. Outra vantagem é o menor espaço em disco necessário para o cálculo, pois apenas as contrações são armazenadas na memória do computador a cada ciclo SCF.

A principal utilidade de CGTO está na descrição dos elétrons de camada interna, pois eles possuem coeficientes menos difusos, logo, menor participação na formação de interações químicas, podendo ser tratados por apenas uma contração de várias gaussianas primitivas. Geralmente 6 contrações são suficientes para uma boa descrição dos orbitais internos. Em contrapartida, orbitais de valência, por serem mais difusos e mais afetados pelo ambiente molecular, necessitam ser tratados por duas ou mais contrações.

A esses conjuntos de bases que utilizam apenas uma CGTO para orbitais de camada interna e várias CGTOS para descrever os orbitais de camada de valência, dá-se o nome de conjuntos de bases de valência dividida (Split-valence basis set), de modo que ao empregar duas CGTOs para descrever a valência dá-se o nome de duplo zeta (DZ), ao se utilizar três CGTOs dá-se o nome de triplo-zeta (TZ) e assim por diante.

Dentro dessa aproximação se destacam os conjuntos de bases 6-31G e 6-311G criados pelo grupo de Pople e os conjuntos de bases consistentes com métodos correlacionados desenvolvidos por Dunning e colaboradores [60]. Para este trabalho foi escolhido um conjunto de funções de base de Pople:

- Valência dupla (DZ): esses conjuntos de bases são nomeados como n-ijG em que n é o número de gaussianas contraídas em uma única gaussiana, utilizadas para descrever os elétrons de camada interna e i,j são referentes a duas gaussianas utilizadas para descrever os elétrons de valência de forma que os índices i e j dão o número de contrações de cada gaussiana.

- Conjunto de bases 6-31G: Para cada átomo de Li-Ne na molécula, que possui os orbitais 1s de camada interna e os orbitais 2s, 2p de valência, o orbital s de camada interna é dado por uma CGTO formada por 6 gaussianas primitivas, e cada orbital do tipo s e p de valência é representado por duas CGTOs, a primeira formada por 3 primitivas e a segunda por apenas 1 primitiva, conforme ilustrado no esquema da figura 2.2.

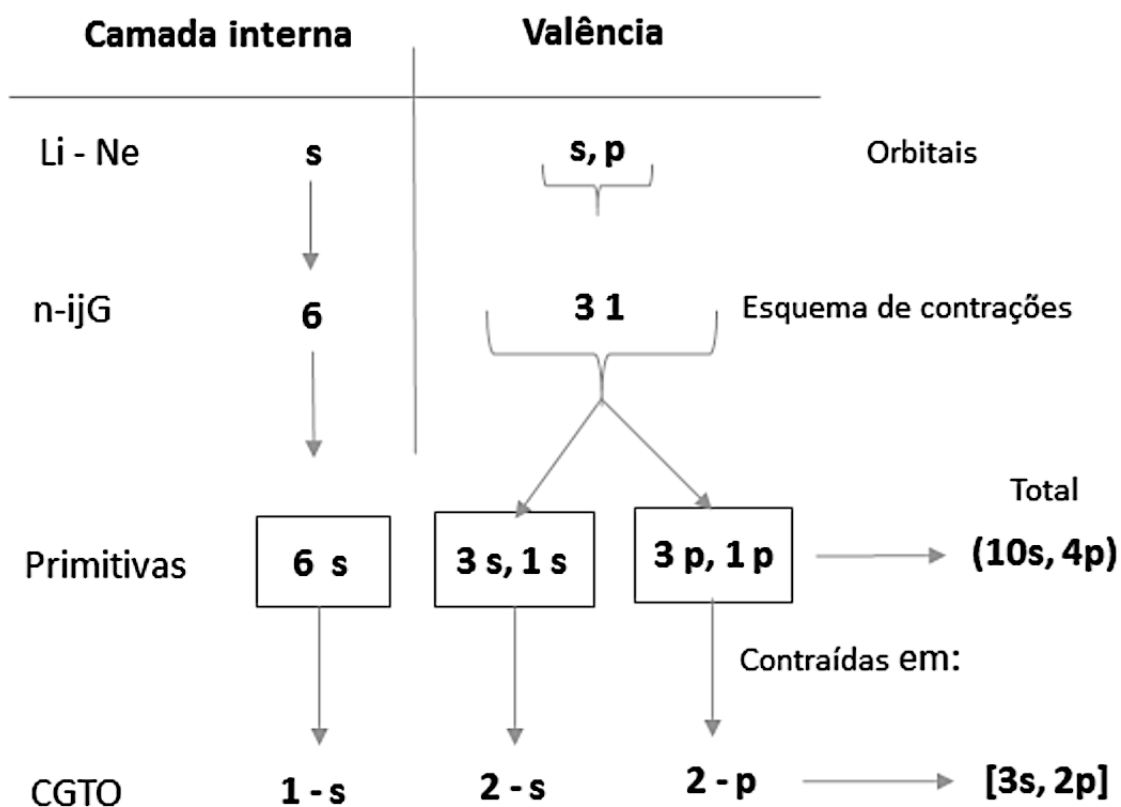


Figura 2.2: Esquema de construção das contrações de primitivas do conjunto de bases 6-31G. [5]

2.2 O Problema Nuclear

Para encontrarmos as propriedades de interesse e analisarmos a dinâmica dos sistemas propostos precisamos solucionar a equação de Schrödinger nuclear. Para tanto, vamos representar o sistema diatômico por meio de coordenadas mais adequadas à situação estudada.

2.2.1 O Problema de Dois Corpos

A figura a seguir mostra o sistema de dois corpos de massa M_1 e M_2 . As distâncias \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 são as distâncias em relação à origem do sistema de coordenadas e \mathbf{R}_{12} a distância relativa entre M_1 e M_2 .

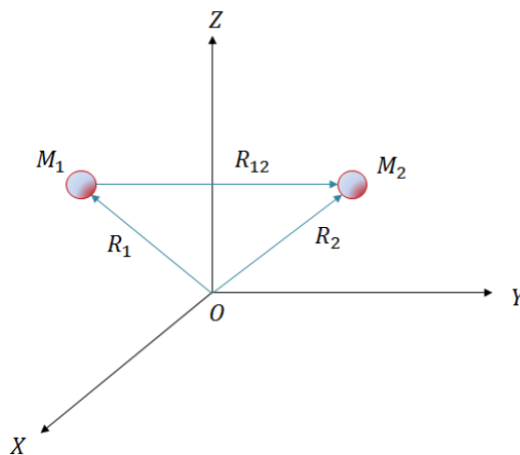


Figura 2.3: Representação de dois núcleos, M_1 e M_2 , em coordenadas cartesianas.

O Hamiltoniano clássico para o sistema pode ser representado por:

$$H = \frac{1}{2M_1} \mathbf{P}_1^2 + \frac{1}{2M_2} \mathbf{P}_2^2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (2.48)$$

sendo $\mathbf{P}_1 = M_1 \dot{\mathbf{R}}_1$ e $\mathbf{P}_2 = M_2 \dot{\mathbf{R}}_2$ os momentos lineares de M_1 e M_2 , respectivamente. Considerando as coordenadas do Centro de Massa \mathbf{R}_{CM} e da posição relativa entre os dois corpos, tem-se:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2}, \quad (2.49)$$

e

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1. \quad (2.50)$$

Colocando as posições dos núcleos, \mathbf{R}_{12} , em termos da posição do centro de massa chegamos em:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12} \quad (2.51)$$

e

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12}. \quad (2.52)$$

Assim, pode-se expressar a energia cinética (T) do hamiltoniano por:

$$T = \frac{1}{2} M_1 \dot{\mathbf{R}}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{\mathbf{R}}_2^2. \quad (2.53)$$

Considerando μ a massa reduzida do sistema e substituindo as expressões de \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 na expressão de energia cinética, obtém-se:

$$T = \frac{1}{2M_1 + 2M_2} \mathbf{P}_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12}^2. \quad (2.54)$$

O operador hamiltoniano total do sistema fica:

$$\hat{H} = - \frac{\overbrace{1}^{\hat{H}_{CM}}}{2M_1 + 2M_2} \nabla_{CM}^2 - \underbrace{\frac{1}{\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12})}_{\hat{H}_{int}}. \quad (2.55)$$

Dessa forma, pode-se escrever a equação de Schrödinger nuclear como:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}). \quad (2.56)$$

Separando a autofunção de onda nuclear no produto de duas autofunções independentes entre si nas coordenadas internuclear e do centro de massa, chega-se em:

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (2.57)$$

Substituindo (2.57) em (2.56), obtém-se:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}) = E\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (2.58)$$

Usando a propriedade distributiva, tem-se:

$$\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\hat{H}_{CM}\phi(\mathbf{R}_{CM}) + \phi(\mathbf{R}_{CM})\hat{H}_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (2.59)$$

Dividindo por $\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM})$, obtém-se:

$$\frac{\overbrace{1}^{E_{trans}}}{\phi(\mathbf{R}_{CM})} \hat{H}_{CM}\phi(\mathbf{R}_{CM}) + \underbrace{\frac{1}{\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})} \hat{H}_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})}_{E_{int}} = E. \quad (2.60)$$

Para essa igualdade ser verdadeira os termos do primeiro membro precisam se igualar a uma constante que ao serem somadas forneçam como resultado a energia, ou seja, $E = E_{trans} + E_{int}$. Onde o termo E_{trans} é a energia do movimento de translação da molécula e E_{int} representa a energia do movimento de um núcleo em relação ao outro.

Através de (2.60), obtém-se outras duas equações:

$$\hat{H}_{CM}\phi(\mathbf{R}_{CM}) = E_{trans}\phi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (2.61)$$

e

$$\hat{H}_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.62)$$

Para resolver a equação de Schrödinger nuclear (2.58) deve-se encontrar as soluções das eqs. (2.61) e (2.62). A (2.61) se assemelha à equação de Schrödinger de uma partícula

livre, onde deve-se confinar esta partícula em uma caixa de tamanho L com potencial nulo exceto nas extremidades. Suas soluções são conhecidas e dadas por [61]:

$$\phi(\mathbf{R}_{CM}) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (2.63)$$

e

$$E_{trans} = \frac{n^2\pi^2}{8ML^2}, \quad (2.64)$$

em que $n=1,2,3,\dots$

Considerando que a molécula diatômica não experimenta nenhuma força externa e a energia de translação é constante, então pode-se escrever $E_{trans}=0$. Portanto, a energia total só irá depender dos movimentos internos, isto é, $E=E_{int}$.

2.2.2 A Força Central

Até o presente momento tratamos somente da translação da molécula. Com essa parte elucidada, pode-se, pensar na parte rotacional do problema de dois corpos. Para tanto o nosso sistema não irá ter translação no espaço, e o centro de massa será fixado na origem de um novo sistema de coordenadas representado na figura abaixo:

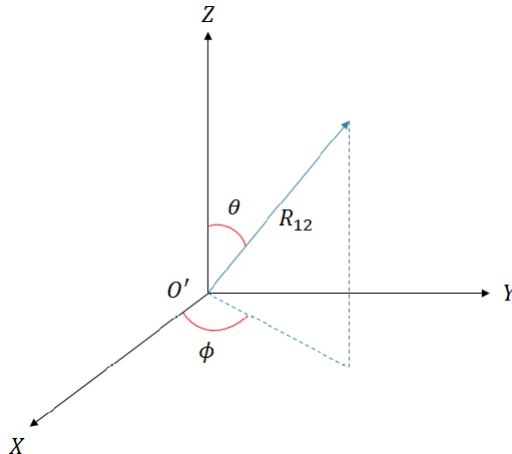


Figura 2.4: O' é a origem do sistema, onde está fixado o centro de massa, θ e ϕ representam a orientação em relação à $O'XYZ$ do vetor \mathbf{R}_{12} .

Nessa nova representação, a equação (2.62) pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) + V(R_{12}) \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.65)$$

À medida que o potencial de interação dos núcleos é dependente apenas da distância entre eles, vamos ao encontro de um problema de força central, cujo módulo só é função da distância entre as partículas [62]. Por conseguinte, o potencial V_{12} apresenta simetria esférica, e portanto vamos tratar o problema em coordenadas esféricas:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.66)$$

onde

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}. \quad (2.67)$$

Além disso, o potencial $V(R_{12})$ independe das variáveis angulares, por isso o hamiltoniano pode ser dividido entre uma parte com dependência radial, R_{12} e outra com dependência angular, θ e ϕ . Desta forma, a função $\phi_{int}(\mathbf{R}_{12})$ pode ser expressa por:

$$\phi_{int}(\mathbf{R}_{12}) = \psi(R_{12}) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.68)$$

de modo que $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos, autofunções do operador \hat{L}^2 , e a equação (2.66) torna-se:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \psi(R_{12}) Y_l^m(\theta, \phi) \\ = E_{int} \psi(R_{12}) Y_l^m(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.69)$$

Distribuindo o operador,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2\psi(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{R_{12}} \frac{d\psi(R_{12})}{dR_{12}} - \psi(R_{12}) \frac{\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi)}{R_{12}^2} \right. \\ \left. - 2\mu Y_l^m(\theta, \phi) V(R_{12}) \psi(R_{12}) \right] = E_{int} \psi(R_{12}) Y_l^m(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.70)$$

Como $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = J(J+1) Y_l^m(\theta, \phi)$, tem-se:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2\psi(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{R_{12}} \frac{d\psi(R_{12})}{dR_{12}} - \psi(R_{12}) \frac{J(J+1) 2Y_l^m(\theta, \phi)}{R_{12}^2} \right. \\ \left. - 2\mu Y_l^m(\theta, \phi) V(R_{12}) \psi(R_{12}) \right] \psi(R_{12}) Y_l^m(\theta, \phi) = E_{int} \psi(R_{12}) Y_l^m(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.71)$$

Dividindo a equação acima por $Y_l^m(\theta, \phi)$, obtém-se:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{d^2\psi(R_{12})}{dR_{12}^2} - \frac{2}{R_{12}^2} \frac{d\psi(R_{12})}{dR_{12}} - \frac{J(J+1)\psi(R_{12})}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12})\psi(R_{12}) \right] \\
& = E_{int}\psi(R_{12}).
\end{aligned} \tag{2.72}$$

É perceptível que a equação de Schrödinger nuclear se resumiu a um problema unidimensional, que depende somente da separação internuclear R_{12} . Salienta-se ainda que se a autofunção de onda depende somente da parte radial, $\psi = \psi(R_{12})$, pode-se realizar a substituição $F(R_{12}) = R_{12}\psi(R_{12})$ na equação acima:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2F(R_{12})}{dR_{12}^2} + \overbrace{\left[\frac{J(J+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(R_{12}) \right]}^{V_{ef}} F(R_{12}) = E_{int}F(R_{12}). \tag{2.73}$$

Onde V_{ef} é o potencial efetivo. Nele tem-se a curva de energia potencial e o potencial determinado pelo estado rotacional. Para cada molécula diatômica a expressão é a mesma, em que J é o número quântico rotacional e μ a massa reduzida.

A (2.73) é a equação de Schrödinger nuclear que precisa ser resolvida para determinarmos completamente a autofunção de onda nuclear, $\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12})$ da (2.57). Porém essa equação não possui solução analítica, então é preciso usar métodos de aproximação para acharmos a resolução e, no caso, vamos usar o método variacional.

2.2.3 Método Variacional

Para aplicar o método variacional vamos multiplicar a equação 2.73 por $F^*(R_{12})$ e integrar em dR_{12} :

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty F^*(R_{12}) \frac{d^2F(R_{12})}{dR_{12}^2} dR_{12} + \int_0^\infty F^*(R_{12}) V_{ef} F(R_{12}) dR_{12} \\
& = \int_0^\infty F^*(R_{12}) E_{int} F(R_{12}) dR_{12},
\end{aligned} \tag{2.74}$$

que nos leva a

$$-\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty F^*(R_{12}) \frac{d^2F(R_{12})}{dR_{12}^2} dR_{12} + \int_0^\infty F^*(R_{12}) V_{ef} F(R_{12}) dR_{12} = E_{int}. \tag{2.75}$$

Expandindo a autofunção de onda nuclear $F(R_{12})$ como uma combinação linear de funções $f_j(R_{12})$, linearmente independentes, tem-se:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(R_{12}), \quad (2.76)$$

onde c_j são os coeficientes da expansão e $f_j(R_{12})$ são funções de bases conhecidas. Substituindo a equação (2.75), obtém-se:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \frac{df_i^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_j(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} + \int_0^\infty c_i^* c_j f_i^*(R_{12}) V_{ef} f_j(R_{12}) dR_{12} \\ & = E_{int}. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Assim, considerando que as séries sejam convergentes, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \int_0^\infty \frac{df_i^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_j(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} + c_i^* c_j \int_0^\infty f_i^*(R_{12}) V_{ef} f_j(R_{12}) dR_{12} \\ & = E_{int}. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* \end{bmatrix} \mathbf{T} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* \end{bmatrix} \mathbf{V} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int},$$

reescrevendo a matriz acima e de forma condensada [35]:

$$\begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* \end{bmatrix} \mathbf{H} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int}$$

ou

$$\mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c} = E_{int} \quad (2.79)$$

onde H é o operador hamiltoniano, $H = T + V$. T e V são as matrizes energia cinética e potencial, respectivamente:

$$T = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_1(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_n(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_1(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_n(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} \end{bmatrix},$$

e

$$V = \begin{bmatrix} \int_{R_1}^{R_2} f_1^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_1(R_{12}) dR_{12} & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_1^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_n(R_{12}) dR_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_1(R_{12}) dR_{12} & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_n(R_{12}) dR_{12} \end{bmatrix}.$$

Por meio do método variacional, encontrar a autofunção de onda $F(R_{12})$ da parte radial da equação de Schrödinger nuclear converteu-se em um problema de achar um conjunto otimizado de coeficientes c_j .

Agora, multiplicando c na equação 2.79 tem-se:

$$\mathbf{c}\mathbf{c}^\dagger\mathbf{H}\mathbf{c} = E_{int}\mathbf{c}, \quad (2.80)$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E_{int}\mathbf{c}. \quad (2.81)$$

Representando por c^α o autovetor do autovalor E_{int}^α , que é o valor esperado do hamiltoniano do estado $F_\alpha(R_{12})$, e introduzindo a matriz \mathbf{C} dos autovetores, definida como $C_{i\alpha} = c_i^\alpha$ ($i, \alpha = 1, 2, \dots, n$), e a matriz \mathbf{E} dos autovalores, definida como $E_{\alpha\beta} = E_{int}^\alpha \sigma_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, n$), pode-se reescrever a eq. 2.81 como:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{C} \quad (2.82)$$

A (2.81) nos dá uma única solução $F(R_{12})$, em contrapartida (2.82) fornece n soluções $F_\alpha(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j^\alpha f_j(R_{12})$ [63]. Por fim, o problema se reduz a uma equação de autovalores e autovetores, possibilitando o cálculo computacional dos coeficientes c_{ij} .

2.3 Método da Representação da Variável Discreta (DVR)

Quando trabalhamos com a equação de Schrödinger para mais de uma partícula precisamos lançar mão de aproximações numéricas, pois não é possível resolvê-la de forma exata. Um dos métodos de que se pode fazer uso é o método da representação da variável discreta (DVR - Discrete Variable Representation), sendo este uma ferramenta

para solucionar problemas quânticos não só para estados estacionários como também para sistemas com dependência temporal [64]. A idéia deste método consiste em expandir a autofunção de onda nuclear em um conjunto de base ortonormal em que métodos de quadratura podem ser usados pra solucionar as integrais.

2.3.1 Expansão da Solução $F(\mathbf{R}_{12})$ em Funções de Base

O DVR é fundamentado na expansão da autofunção de onda em um conjunto de base ortonormal e no uso de regra de quadratura para calcular as integrais envolvidas [65, 66]. As funções de base em questão tem a propriedade a seguir:

$$\Phi_j(R_k) = \delta_{jk}(j, k = 1, 2, \dots, n). \quad (2.83)$$

As funções de base contínuas são indexadas com valores discretos das variáveis em uma grade de pontos no espaço das coordenadas R_k , que são os pontos de quadratura gaussiana onde as funções de base serão avaliadas.

Agora vamos expandir a solução $F(\mathbf{R}_{12})$ como uma combinação de funções de base $\Phi_j(R)$. Por uma questão de notação faz-se $R_{12} = R$:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^N c_j \Phi_j(R) \quad (2.84)$$

na qual c_j são os coeficientes da expansão a serem definidos, e as funções são a discretização da variável R .

Essas funções são obtidas por intermédio de um conjunto de funções primitivas contínuas conhecidas, e a elas são associadas uma quadratura gaussiana. Elas podem ser escritas com a seguinte notação:

$$\Phi_j(R) = \langle R | \phi_j \rangle. \quad (2.85)$$

Inserindo a relação de fechamento $\sum_{i=1}^n |f_i\rangle\langle f_i| = \mathbf{I}$, onde \mathbf{I} é o operador identidade, na equação acima, chega-se em:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R | f_i \rangle \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (2.86)$$

ou

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (2.87)$$

Os elementos de matriz $\langle f_i | \Phi_j \rangle$ podem ser calculados utilizando-se quadraturas gaussianas:

$$\langle f_i | \Phi_j \rangle \approx \sum_{k=1}^n \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j. \quad (2.88)$$

Substituindo a equação acima na anterior,

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j(R_k). \quad (2.89)$$

Levando em consideração que as funções de base $\Phi_j(R_k)$ são ortogonais, a equação acima fica:

$$\Phi_j(R) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_k). \quad (2.90)$$

Escolhendo um ponto R_j qualquer da quadratura gaussiana, encontramos:

$$\Phi_j(R_j) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (2.91)$$

Se as funções de base estiverem normalizadas, segue que:

$$1 = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j), \quad (2.92)$$

sendo ω_k os pesos correspondentes aos pontos R_k da quadratura gaussiana. Esse peso é obtido através de:

$$\omega_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j)}. \quad (2.93)$$

Haja vista que as funções de base $\Phi_j(R)$ dadas pela (2.90) não são normalizadas, vamos normalizá-las com a seguinte substituição:

$$\bar{\Phi}_j(R) = \lambda_j \Phi_j(R) \quad (2.94)$$

em que λ_j são as constantes de normalização [63].

As funções $\bar{\Phi}_j(R)$ precisam satisfazer a condição:

$$\langle \bar{\Phi}_j | \bar{\Phi}_j \rangle = 1. \quad (2.95)$$

Desse modo, substituindo (2.94) em (2.95), tem-se:

$$\lambda_j^2 \langle \Phi_j | \Phi_j \rangle = 1 \quad (2.96)$$

Fazendo uso da regra de quadratura na equação acima:

$$\lambda_j^2 \sum_{k=1}^n \omega_k \Phi_j^*(R_k) \Phi_j(R_k) = 1; \quad (2.97)$$

Utilizando mais uma vez a equação 2.83, tem-se:

$$\lambda_j^2 \omega_j = 1. \quad (2.98)$$

Diante disso, a constante de normalização das funções de base é dada por:

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{\omega_j}}. \quad (2.99)$$

Substituindo as equações 2.90 e 2.99 em 2.94, obtém-se a representação da variável discreta normalizada $\bar{\Phi}_j(R)$:

$$\bar{\Phi}_j = \sqrt{\omega_j} \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_j). \quad (2.100)$$

Usando as representações da variável discreta normalizadas para expandir a auto-função de onda $F(R_{12})$, a equação 2.84 pode ser reformulada:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\Phi}_j(R). \quad (2.101)$$

Substituindo a equação acima em (2.74) e repetindo o tratamento adotado, encontramos a matriz de energia potencial em termos das representações da variável discreta:

$$V = \begin{bmatrix} \int_0^\infty \bar{\Phi}_1^*(R) V_{ef}(R_{12}) \bar{\Phi}_1(R) dR & \cdots & \int_0^\infty \bar{\Phi}_1^*(R) V_{ef}(R_{12}) \bar{\Phi}_n(R) dR \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^\infty \bar{\Phi}_n^*(R) V_{ef}(R_{12}) \bar{\Phi}_1(R) dR & \cdots & \int_0^\infty \bar{\Phi}_n^*(R) V_{ef}(R_{12}) \bar{\Phi}_n(R) dR \end{bmatrix}.$$

Empregando quadraturas gaussianas no cálculo dos elementos da matriz de energia potencial, expressa pela equação acima, obtém-se:

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

Visto que $\bar{\Phi}_j(R_k) = \delta_{jk}$, a matriz acima se transforma em:

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

Ademais, o fato da matriz de energia potencial ser diagonal é uma das principais características do método DVR, no qual os pontos R_k da quadratura gaussiana são seus autovalores, cujos elementos são dados por:

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | f_j \rangle. \quad (2.102)$$

2.3.2 Representação da Variável Discreta com Pontos Igualmente Espaçados

Após o cálculo da matriz de energia potencial, vamos obter a matriz do operador de energia cinética por meio da quadratura gaussiana com pontos igualmente espaçados [63]. Devido ao nosso sistema ser apenas a parte radial da equação de Schrödinger nuclear, o problema possui natureza unidimensional, então pode-se considerar um intervalo $[a, b]$, onde cada ponto da quadratura gaussiana é descrito por:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N}i, \quad (2.103)$$

em que $i = 1, 2, \dots, N-1$. Se considerarmos que a função de base é nula nas extremidades, pode-se inferir que as funções de base a serem usadas são as autofunções de onda de uma partícula em uma caixa [67]:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (2.104)$$

na qual $n = 1, 2, \dots, N-1$.

Para encontrar os elementos da matriz do operador de energia cinética deve-se fazer:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (2.105)$$

sendo \hat{T} o operador diferencial energia cinética, expresso por:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}. \quad (2.106)$$

Inserindo a relação de fechamento na equação 2.105:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle, \quad (2.107)$$

a partir disso, segue:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2 f_n(R_i)}{dR^2} f_n(R_j). \quad (2.108)$$

Usando a equação 2.104 na equação acima:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2}{dR^2} \text{sen} \frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \text{sen} \frac{n\pi(R_i - a)}{b-a}, \quad (2.109)$$

onde a derivada segunda da função $f_n(R_i)$ é descrita como:

$$\frac{d^2}{dR^2} \text{sen} \left(\frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \right) = - \left(\frac{n\pi}{b-a} \right)^2 \text{sen} \left(\frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \right). \quad (2.110)$$

Inserindo a equação acima na anterior,

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left(\frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi(R_i - a)}{b-a} \right). \quad (2.111)$$

Pela (2.103), $(R_i - a) = \frac{(b-a)}{N}i$ (análogo para R_j), então tem-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left(\frac{n\pi j}{N} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi i}{N} \right). \quad (2.112)$$

que é a representação da variável discreta da matriz de energia cinética.

Vamos fazer, agora, a soma analítica sobre o índice n da equação acima. Para tanto, considera-se o caso em que $i \neq j$, escrevendo o produto dos senos como:

$$\text{sen} \left(\frac{n\pi j}{N} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi i}{N} \right) = \frac{1}{2} [\cos(nA) - \cos(nB)], \quad (2.113)$$

A e B são

$$A = \frac{\pi(j-i)}{N} \quad (2.114)$$

$$B = \frac{\pi(j+i)}{N}. \quad (2.115)$$

Reescrevendo a soma dos cossenos chegamos em:

$$\sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos(nA) = -\frac{\partial^2}{\partial A^2} \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}, \quad (2.116)$$

sendo i o número imaginário. Nesse caso, considera-se apenas a parte real da soma. Assim, sabendo que $\sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}$, e que somando de n até $N-1$ ficamos com $\frac{e^{iNA} - e^{iA}}{e^{iA} - 1}$, desse modo:

$$\text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\text{sen}(NA - \frac{A}{2})}{\text{sen} \frac{A}{2}}. \quad (2.117)$$

Juntando tudo, pode-se escrever:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi(j-i)}{2N}\right)} - \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi(j+i)}{2N}\right)} \right]. \quad (2.118)$$

sen Na situação em que $i = j$, obtém-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{(2N^2 + 1)}{3} 2N - \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi i}{N}\right)} \right]. \quad (2.119)$$

Em suma, o método DVR é uma metodologia que considera o espaço discretizado e usa funções de base que diagonalizam a representação matricial do operador energia potencial. Paralelamente, os elementos da diagonal são os valores da energia potencial nos pontos que discretizam o espaço. Além disso, a representação matricial do operador energia cinética pode ser calculada analiticamente [68].

Resultados e Discussões

3.1 Mecanismo de Adsorção

Iniciando a discussão com os complexos considerados, tem-se na figura 3.1 o mecanismo de adsorção do CO_2 pelo PQG, tanto no caso puro **i)** quanto dopado com par de Nitrogênio **ii)**. É mostrado o caso em que foi atingida a distância de equilíbrio entre os componentes, pois nessa situação os efeitos da interação devem ser mais pronunciados. No caso **ii)**, a dopagem foi feita colocando-se dois átomos de N geometricamente opostos na estrutura de colméia do ponto quântico, com intuito de preservar a multiplicidade de spin da rede pura. Ainda na figura 3.1 é mostrado o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para cada caso. Foi adotado um procedimento sistemático de crescimento das camadas, e o tamanho dos PQG foi escolhido de modo que fosse grande o suficiente para que não houvesse mudanças significativas na distribuição espacial dos orbitais HOMO no centro do PQG, ao se aproximar a molécula de CO_2 e os efeitos de borda fossem insignificativos.

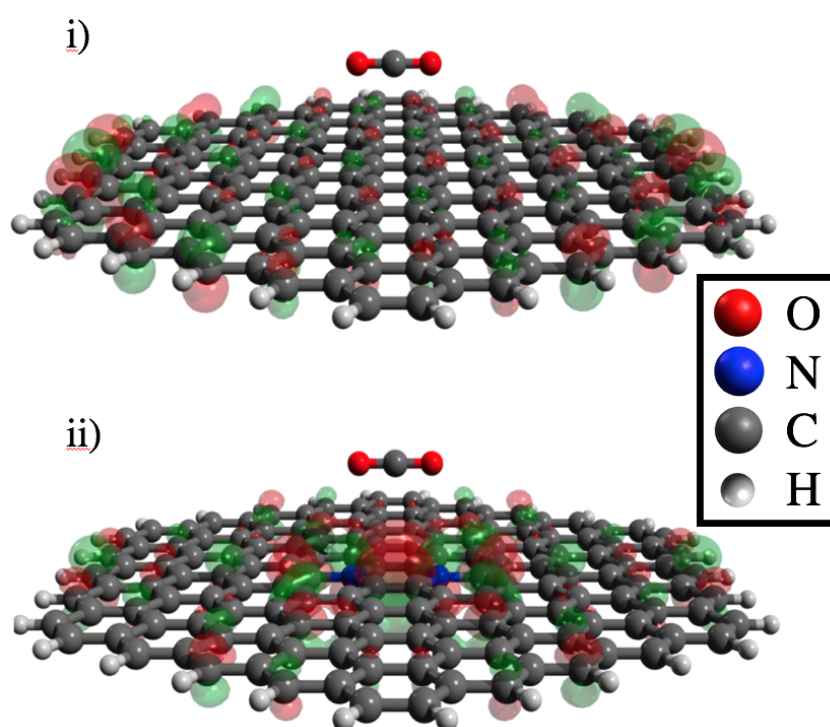


Figura 3.1: Mecanismo de adsorção de CO_2 em PQG puro **i)** e dopado (par de N) **ii)**.

A Análise dos orbitais HOMO na figura 3.1 indica que no caso puro **i)** os orbitais HOMO se localizam nas bordas da nanocamada, de maneira semelhante se não houvesse a presença do CO₂. Tal característica é um indicativo inicial que o PQG puro não é um bom candidato ao processo de adsorção do gás, pois se comporta de maneira semelhante à um PQG sem a presença do CO₂. Tal situação muda ao se considerar o caso dopado **ii)**, onde se percebe que os orbitais HOMO estão agora concentrados no centro do PQG, que contém o par de N. Considerando essa caracterização da estrutura eletrônica do sistema, a dopagem com N se mostra até então eficaz e promissora no processo de adsorção do gás.

3.2 Curvas de Energia Potencial (CEPs)

Conforme visto, por meio da aproximação de Born-Oppenheimer, é possível separar a equação de Schrödinger independente do tempo em duas partes, eletrônica e nuclear, sendo a primeira parte a que descreve os movimentos dos elétrons para qualquer tipo de configuração nuclear. Essa separação permite obter um conjunto de soluções da equação de Schrödinger eletrônica, cujas soluções são, em geral, funções analíticas com parâmetros ajustados para melhor reproduzir o estado eletrônico do sistema molecular. Assim, com as devidas aproximações para a equação de Schrödinger eletrônica, sua solução gera, para algumas configurações nucleares, um conjunto finito de energias eletrônicas.

Ajustando-se tais energias a uma forma analítica, constrói-se a função $E(R)$, solução do problema eletrônico. Somando-se esta função ao termo de interação nuclear, dá-se origem ao potencial efetivo (2.11), que rege o movimento dos núcleos. No caso do potencial efetivo em relação a uma única coordenada, obtém-se a chamada Curva de Energia Potencial (CEP), que é uma função representativa do potencial efetivo para o movimento vibracional molecular que depende das coordenadas internucleares, possibilitando portanto resolver a equação de Schrödinger nuclear.

Para se descrever corretamente os fenômenos de interesse, deve-se garantir que a função analítica utilizada para representar a CEP tenha flexibilidade adequada para representar o comportamento do sistema em diferentes regiões, através uma grande quantidade de parâmetros ajustáveis, uma vez que a CEP apresenta diferentes características no espaço de configurações nucleares. A escolha do tipo de função analítica empregada no ajuste da curva *ab initio* para cada estudo é feita através de testes, comparando-se as funções à curva de energia potencial do sistema e verificando qual fornece os menores erros globais e erros ponto a ponto no ajuste final. Foi escolhida a forma analítica de Rydberg generalizada [69], dada por:

$$V_{Ryd}(R - R_e) = -D_e \left[1 + \sum_{i=1}^N C_i (R - R_e)^i \right] \times \exp[-C_1(R - R_e)], \quad (3.1)$$

em que $D_e = 9,2446 \times 10^{-4}$ hartree é a energia de dissociação do sistema, C_i são os coeficientes a serem ajustados, R é a separação para uma dada configuração nuclear e R_e a posição de equilíbrio do sistema.

Os cálculos da estrutura eletrônica foram feitos utilizando-se o *single point* Gaussian 16 [70], utilizando-se o funcional B3LYP e a função de base de Pople 6-31G(d,p). Para se obter as curvas de energia potencial, variou-se sistematicamente a distância entre a molécula de CO_2 e a monocamada de grafeno. Foram obtidos 99 pares de distância-energia eletrônica, cada um resultante de um cálculo de *single-point*, com passo $0,02 \text{ \AA}$ (*c.f.* tabela 3.1). Dois regimes foram considerados:

- Regime Rígido: cálculos de *single-point* realizados sem permitir uma re-otimização da estrutura ao se variar a distancia entre a molécula e a monocamada.
- Regime Relaxado: permitiu-se a relaxação da estrutura de carbono próxima ao CO_2 e apenas após a otimização da geometria foi realizado o cálculo de *single-point* para cada distância considerada.

Utilizou-se neste trabalho uma função de Rydberg de grau $N = 10$ (3.1) para ajustar as CEP's dos sistemas em estudo, tendo em vista a maior flexibilidade oferecida no ajuste das derivadas de ordem maior do potencial e a capacidade de reproduzir corretamente as regiões assintóticas. O método de Powell [71] é utilizado para o ajuste dos coeficientes C_i , que consiste numa varredura sobre os parâmetros da função de Rydberg, minimizando a distância entre os valores discretos e os pontos em si da curva. A tabela 3.2 apresenta os coeficientes do polinômio de Rydberg de grau 10 obtidos no ajuste.

Uma melhor compreensão do uso dos PQG como sensores de gás é obtidas ao se levantar e analisar as Curvas de Energia Potencial (CEP), bem como o tamanho do poço do potencial. Os ajustes obtidos são mostrados na figura 3.2, que contém três casos distintos. A curva preta foi obtida no caso do PQG puro, conforme mostrado na figura 3.1 i). As demais curvas se referem ao caso do PQG dopado com par de N (vide figura 3.1 ii)), no regime relaxado (curva azul) e no rígido (curva vermelha).

R(Å)	E(mHa)	R(Å)	E(mHa)	R(Å)	E(mHa)
3.00	-0.96040638	3.66	-0.96214442	4.32	-0.96145010
3.02	-0.96060560	3.68	-0.96212192	4.34	-0.96143969
3.04	-0.96078983	3.70	-0.96209770	4.36	-0.96143051
3.06	-0.96095970	3.72	-0.96207207	4.38	-0.96142232
3.08	-0.96111581	3.74	-0.96204545	4.40	-0.96141492
3.10	-0.96125870	3.76	-0.96201844	4.42	-0.96140795
3.12	-0.96138893	3.78	-0.96199175	4.44	-0.96140128
3.14	-0.96150704	3.80	-0.96196600	4.46	-0.96139479
3.16	-0.96161361	3.82	-0.96194150	4.48	-0.96138849
3.18	-0.96170925	3.84	-0.96191811	4.50	-0.96138235
3.20	-0.96179458	3.86	-0.96189561	4.52	-0.96137627
3.22	-0.96187024	3.88	-0.96187378	4.54	-0.96137030
3.24	-0.96193684	3.90	-0.96185247	4.56	-0.96136455
3.26	-0.96199500	3.92	-0.96183164	4.58	-0.96135914
3.28	-0.96204534	3.94	-0.96181117	4.60	-0.96135414
3.30	-0.96208845	3.96	-0.96179086	4.62	-0.96134954
3.32	-0.96212495	3.98	-0.96177053	4.64	-0.96134527
3.34	-0.96215543	4.00	-0.96175010	4.66	-0.96134117
3.36	-0.96218049	4.02	-0.96172951	4.68	-0.96133711
3.38	-0.96220067	4.04	-0.96170876	4.70	-0.96133311
3.40	-0.96221653	4.06	-0.96168786	4.72	-0.96132935
3.42	-0.96222855	4.08	-0.96166684	4.74	-0.96132622
3.44	-0.96223712	4.10	-0.96164577	4.76	-0.96132388
3.46	-0.96223813	4.12	-0.96162473	4.78	-0.96132197
3.48	-0.96224084	4.14	-0.96160380	4.80	-0.96132017
3.50	-0.96224065	4.16	-0.96158300	4.82	-0.96131837
3.52	-0.96223765	4.18	-0.96156233	4.84	-0.96131662
3.54	-0.96223194	4.20	-0.96154203	4.86	-0.96131511
3.56	-0.96222358	4.22	-0.96152272	4.88	-0.96131397
3.58	-0.96221263	4.24	-0.96150505	4.90	-0.96131343
3.60	-0.96219915	4.26	-0.96148918	4.92	-0.96131361
3.62	-0.96218319	4.28	-0.96147482	4.94	-0.96131429
3.64	-0.96216490	4.30	-0.96146181	4.96	-0.96131537

Tabela 3.1: Distância-energia eletrônica, PQG dopado, regime relaxado.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	R _e
Valor	3,5090	1,8560	-2,6775	-3,1721	5,7343	-2,0489	-11,70992	15,0603	-5,3434	0,2185	3,48 Å

Tabela 3.2: Coeficientes C_i (em Å⁻¹) e distância de equilíbrio R_e (em Å) obtidos no ajuste, no regime relaxado do PQG dopado. O desvio padrão do ajuste foi apenas 6,43 μHa.

A análise das CEPs na figura 3.2 indica que o PQG puro de fato não serve como sensor de gás, pois a interação de van der Waals entre a rede e o gás CO₂ é negligível, considerando o tamanho do poço obtido ao redor da distância de equilíbrio. Já no caso o PQG dopado, observa-se a presença de um poço pronunciado, evidenciando a ligação e,

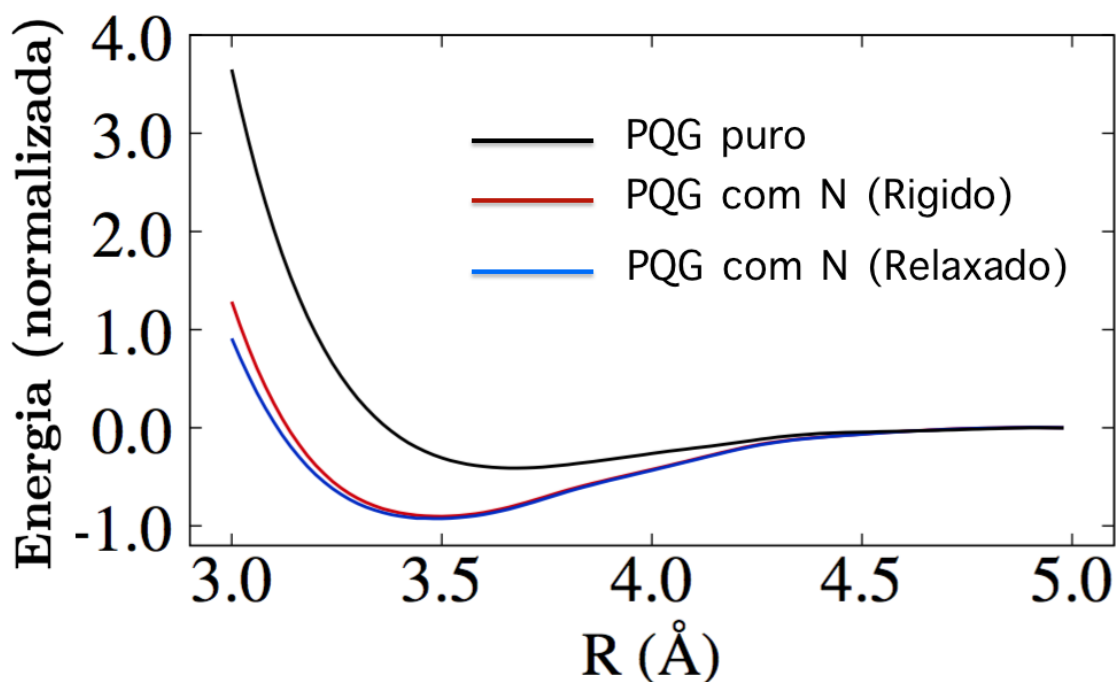


Figura 3.2: CEPs ajustadas para os casos de PQG puro (curva **preta**) e dopado com 2 átomos de N, tanto no regime relaxado (curva **azul**) quanto rígido (curva **vermelha**). As energias foram normalizadas em função da energia obtida para $R = 4,96\text{\AA}$: $(1 - E(R)/E(4,96\text{\AA})) * 10^{-3}$.

portanto, adsorção do gás pela rede dopada. As diferenças entre os regimes rígido e relaxado são mínimos, porém não nulos. O regime relaxado pode ser indicado se propriedades muito sensíveis necessitam ser calculadas a partir desses dados.

Os efeitos da rotação da molécula CO₂ no plano paralelo à monocamada do grafeno são mostrados na figura 3.3, em que a distância entre o carbono do CO₂ e o PQG foi mantida fixa na posição de equilíbrio do sistema. Percebe-se uma dependência quase nula do ângulo de rotação do gás na energia de ligação com o PQG, devido à simetria da monocamada.

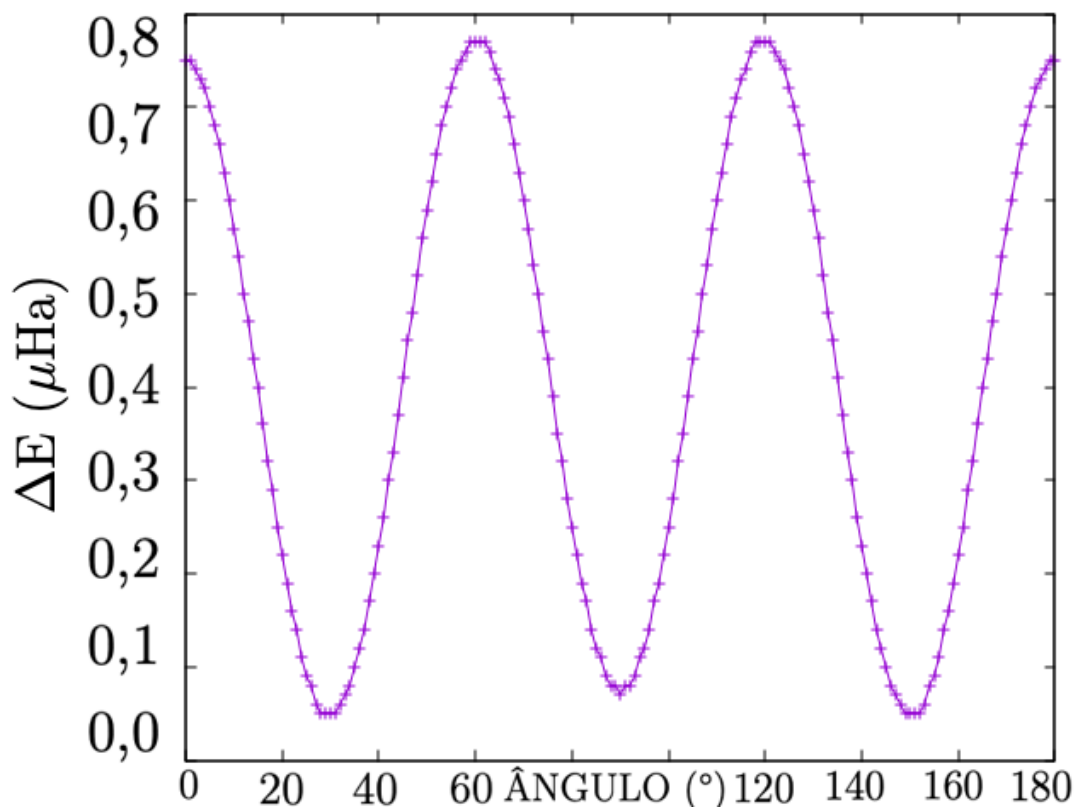


Figura 3.3: Variação de energia em função do ângulo de rotação do CO_2 no plano paralelo à monocamada de grafeno.

Para efeito de comparação do grafeno com siliceno, na figura 3.4 são mostrados os pontos *ab initio* da energia em função da distância de interação da molécula de CO_2 e a superfície do siliceno. A molécula foi considerada sempre num plano paralelo ao dos átomos de Si, podendo apenas rotacionar neste plano. Cada curva foi feita para diferentes fatores de escala da camada. O número N se refere aos anéis concêntricos, N = 2 significa dois anéis de Si em torno do centro da monocamada de siliceno, e assim por diante. As curvas para N = 3 e N = 4 foram normalizadas pela energia de equilíbrio do caso N = 2 para efeitos de comparação. (Não foram feitos ajustes com a função de Rydberg no caso do siliceno).

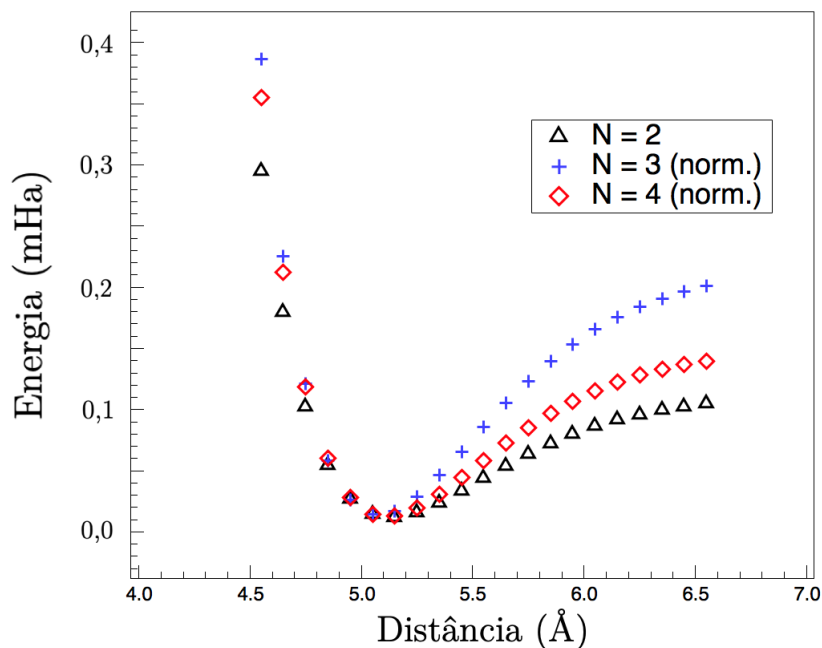


Figura 3.4: Curva de energia potencial que descreve a interação entre a molécula CO_2 e a monocamada de siliceno.

A dependência da energia de ligação no complexo CO_2 -PQG com a distância e o ângulo é mostrada de forma combinada na figura 3.5. Os dois gráficos anteriores podem ser interpretados como curvas de nível desta figura e se confirma novamente a dependência nula com relação à orientação da molécula de CO_2 no plano paralelo à monocamada.

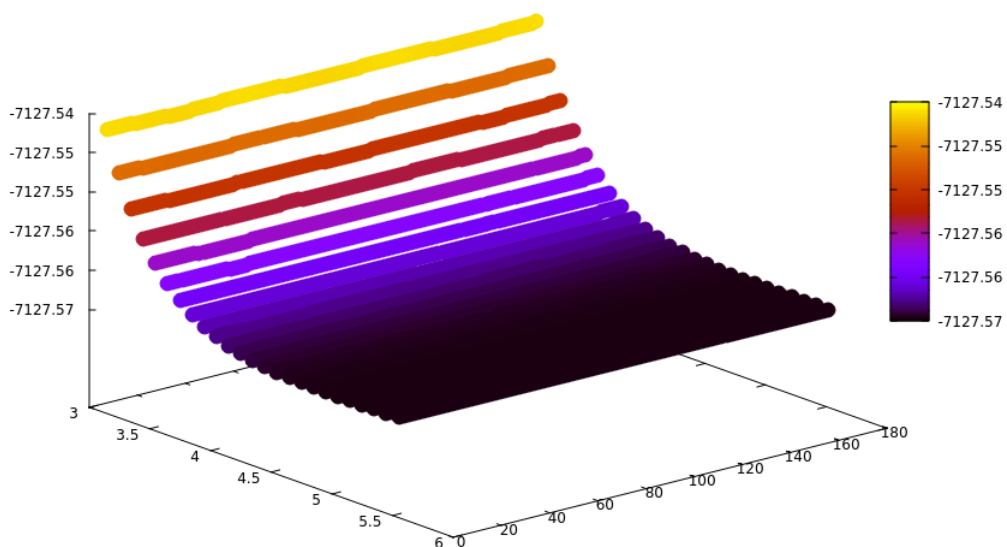


Figura 3.5: Energia (Hartree) vs ângulo ($^\circ$) e distância (\AA) do CO_2 em relação à monocamada de grafeno.

3.3 Constantes espectroscópicas rovibracionais

Após obtidas as devidas CEPs, utilizou-se o ajuste analítico da curva azul da figura 3.2 (regime relaxado), por ter apresentado o maior poço potencial, conforme discutido, além de ser o cenário mais realista num processo de adsorção. O próximo passo foi verificar se tal poço comporta um número suficiente de níveis vibracionais que se espera de um complexo estável.

A energia rovibracional de um nível (ν, J) [72] pode ser obtida por meio de todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas) e rotacionais (rígidas e não rígidas,) através da seguinte equação [73]:

$$E_{(\nu,j)} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2\omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3\omega_e y_e + \dots + [B_e - \alpha_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots]J(J+1) + \dots \quad (3.2)$$

Desse modo, para o cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais, substituem-se os valores das energias rovibracionais $E_{(\nu,j)}$ obtidas pela resolução da equação de Schrödinger nuclear via método DVR (*c.f.* seção 2.3), e monta-se o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24}[14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4}[13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6}[3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8}[-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4}[-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

As equações 3.3 constituem a primeira metodologia utilizada nesse trabalho para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais. O segundo modelo para o cálculo das constantes será o método de Dunham [74], que utiliza as derivadas de segunda até a oitava ordem da energia potencial em torno da posição de equilíbrio R_e .

Sendo $f_n = \left(\frac{d^n V}{dR^n}\right)$ a n -ésima derivada do potencial V , e definindo-se as seguintes

constantes,

$$\begin{aligned} B_e &= \frac{h}{8\pi^2\mu R_e^2 c} & (3.4) \\ a_1 &= \frac{R_e f_3}{12\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_2 &= \frac{R_e^2 f_4}{48\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_3 &= \frac{R_e^3 f_5}{240\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_4 &= \frac{R_e^4 f_6}{1440\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_5 &= \frac{R_e^5 f_7}{10080\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_6 &= \frac{R_e^6 f_8}{80640\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}, \end{aligned}$$

demonstra-se [72, 74] que as constantes espectroscópicas são aproximadamente dadas por:

$$\begin{aligned}
\omega_e &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{m}} \quad (3.5) \\
\omega_e x_e &\approx \left(\frac{B_e}{2}\right) \left[3 \left(a_2 - \frac{5a_1^2}{4}\right) + \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e^2}\right) \left(245a_6 - \frac{1365a_1a_5}{2} - \frac{885a_2a_4}{2} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{1085a_3^2}{4} + \frac{8535a_1^2a_4}{8} + \frac{1707a_2^3}{8} + \frac{7335a_1a_2a_3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{23865a_1^3a_3}{16} - \frac{62013a_1^2a_2^2}{32} + \frac{239985a_1^4a_2}{128} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{209055a_1^6}{512} \right) \right] \\
\omega_e y_e &\approx \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e}\right) \left(10a_4 - 35a_1a_3 - \frac{17a_2^2}{2} + \frac{225a_1^2a_2}{4} - \frac{705a_1^4}{32} \right) \\
\alpha_e &\approx - \left(\frac{B_e^2}{\omega_e}\right) \left[6(1 + a_1) + \left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2}\right) \left(175 + 285a_1 - \frac{335a_2}{2} + 175a_5 + \frac{2295a_1^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 459a_1a_2 + \frac{1425a_1a_3}{4} - \frac{7955a_1a_4}{2} + \frac{1005a_2^2}{8} - \frac{715a_2a_3}{2} + \frac{1155a_1^3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{9639a_1^2a_2}{16} + \frac{5145a_1^2a_3}{8} + \frac{4677a_1a_2^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{14259a_1^3a_2}{16} + \frac{31185(a_1^4 + a_1^5)}{128} \right) \right] \\
\gamma_e &\approx \left(\frac{6B_e^3}{\omega_e^2}\right) \left(5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1a_2 + 15\frac{(a_1^2 + a_1^3)}{2} \right).
\end{aligned}$$

Usando a metodologia DVR, na tabela 3.3 têm-se os sete níveis de energia vibracional e rotacional que se encontram dentro do poço potencial, indicando que o PQG dopado é eficaz na coleta de moléculas de CO₂. São mostrados os níveis vibracionais para os casos rotacionais J = 0 e J = 1, sendo que este último apresenta energias levemente superiores ao caso J = 0 (vibracional puro), conforme esperado.

A tabela 3.4 mostra a comparação entre as metodologias DVR e Dunham no tocante às constantes rovibracionais DVR (3.3) e Dunham (3.5). É sabido que essas metodologias coincidem nos resultados quando os cálculos são consistentes, refletindo a confiabilidade dos dados e resultados obtidos.

ν	J=0 (cm ⁻¹)	J=1 (cm ⁻¹)
0	18,002	18,065
1	52,719	52,7798
2	85,286	85,3454
3	115,424	115,4822
4	142,821	142,8211
5	167,052	167,1052
6	187,338	187,3869

Tabela 3.3: Níveis vibracionais em cm⁻¹ para J = 0 and J = 1.

	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
DVR	36,60	0,86	0,047	$5,34 \cdot 10^{-4}$	$6,54 \cdot 10^{-5}$
Dunham	36,56	0,88	0,030	$5,28 \cdot 10^{-4}$	$7,23 \cdot 10^{-5}$
Diferença	0,11%	2,27%	36,17%	1,12%	9,54%

Tabela 3.4: Constantes espectroscópicas obtidas pelos métodos DVR and Dunham, em cm⁻¹.

3.4 Tempo de Vida e estabilidade do complexo

Um processo de adsorção precisa ser estável para que possa ter utilidade prática. Nessa linha, um alto tempo de vida de um complexo significa que o processo químico que une o adsorvente ao adsorvido é efetivo. O tempo de vida do complexo grafeno - dióxido de Carbono pode ser analisado fazendo-se uso da teoria de Slater [75, 76]. A constante de equilíbrio do sistema é dada por

$$K(T) = \omega_e \times \exp\left(-\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}\right), \quad (3.6)$$

em que ω_e é a frequência de vibração do estado fundamental, D_e é a energia de dissociação do sistema, $E_{0,0}$ é a energia vibracional do estado fundamental do sistema, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

Logo, o tempo de vida τ e sua dependência funcional com a temperatura é dada pelo recíproco de K(T):

$$\tau = \frac{1}{\omega_e} \times \exp\left(\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}\right) \quad (3.7)$$

O critério de estabilidade considerado é tempo de vida τ superior a 1 ps [6], que atesta a usabilidade de um sistema de grafeno como sensor de CO₂.

Obtidas as constantes espectroscópicas e energia vibracional pura do estado fundamental, determinou-se o tempo de vida τ do complexo em função da temperatura, de

acordo com a equação 3.7, com resultados mostrados na figura 3.6. Em temperatura ambiente, obteve-se $\tau(T_{amb}) = 2,21$ ps, sendo portanto estável. Com aumento da temperatura, mesmo em regimes muito altos, nos quais os sistemas tendem a se desestabilizar, o tempo de vida do complexo permanece próximo do critério de estabilidade (1ps), evidenciando a adequação de PQG dopados com N em sensores de CO₂.

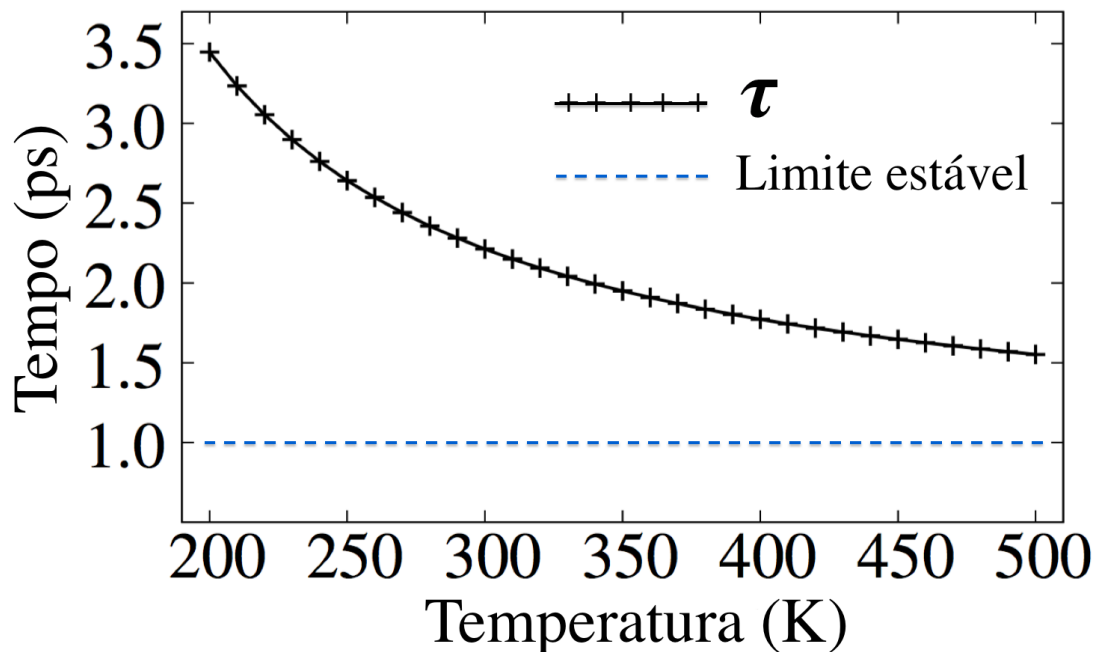


Figura 3.6: Tempo de vida τ do complexo em função da temperatura. O limite mostrado é a convenção aceita para considerar o sistema estável (> 1 ps) [6].

Conclusões e Perspectivas

O presente trabalho investigou a performance de monocamadas de grafeno como sensores de CO₂. Dentro do escopo da DFT, foram levantadas Curvas de Energia Potencial (CEP) para o complexo adsorvente-adsorvido, o que permitiu obter as energias rovibracionais e as constantes espectroscópicas. O comportamento desse complexo foi analisado em relação à sua estabilidade e à dependência do seu tempo de vida com a temperatura. Os resultados foram obtidos por duas metodologias distintas, DVR e Dunham, havendo concordância entre elas.

Descobriu-se que PQG puro não é um bom adsorvente, mas um sistema de grafeno dopado com Nitrogênio e moléculas de CO₂ formam um complexo estável, ou seja, a configuração de ligação é energeticamente favorável. Logo, o dióxido de carbono próximo às monocamadas dopadas de grafeno são efetivamente adsorvidas. Tal ligação, regida por interações de Wan der Waals, se mantém estável para um grande intervalo de temperaturas.

Tais resultados indicam que o uso de camadas de grafeno dopadas com Nitrogênio como sensores de gás tem um futuro promissor, a ser continuamente estudado e implementado por trabalhos futuros. Espera-se que o trabalho aqui desenvolvido possa servir de motivação para novas investigações, como um estudo aprofundado de demais elementos químicos que possam ser usados na dopagem dos PQG, a fim de se determinar a dopagem que maximiza o processo de adsorção. Outra linha possível é o aprofundamento no uso de superfícies de Siliceno, que foi marginalmente abordado neste trabalho. Pode-se ampliar, também, o tipo do gás a ser adsorvido, a depender do sensor considerado, bem como novas aplicações.

Os materiais bidimensionais, definidos por camadas de átomos que são empilhadas na formação das estruturas tridimensionais, a exemplo das camadas de grafeno que constituem o grafite, têm sido muito estudados por exibirem novas propriedades e fenômenos em relação aos sólidos usuais, indicando potencial para novas aplicações ou aperfeiçoamento da tecnologia atual.

Com as propriedades elétricas do silício tendo sido levadas até seus limites, a busca por outros materiais com características parecidas ao grafeno revigorou a pesquisa teórica, fenomenológica e experimental dos chamados semicondutores de monocamada, como flakes de dicalcogenetos de metais de transição, tal qual o dissulfeto de molibdênio (MoS₂) [77].

Por fim, vislumbra-se o estudo dos materiais bidimensionais para catálise e fotossíntese artificial, decorrentes do tema e metodologia abordados no presente trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] J. E. D. V. SEGUNDO e E. O. VILAR. *Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 11(2), 54 (2016).
- [2] P. VOGT et al. *Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon*. Phys. Rev. Lett., 108, 155501 (2012).
- [3] J. DAI et al. *Adsorption of molecular oxygen on doped graphene: atomic, electronic and magnetic properties*. Phys. Rev. B, 81, 165414 (2010).
- [4] E. N. C. PAURA. *Estudo da Interação de Nanotubos de Carbono e Nitreto de Boro Funcionalizados com a Molécula de CO₂*. Tese de doutorado, Universidade de Brasília (2014).
- [5] V. P. OLIVEIRA. *Estudo teórico das contribuições energéticas envolvidas na formação dos complexos: [Mg(H₂O)_n-base nucleica]²⁺*. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília (2013).
- [6] R. WOLFGANG. *Energy and chemical reaction. ii. intermediate complexes vs. direct mechanisms*. Acc. Chem. Res., 3(2), 48 (1970).
- [7] L. D. LANDAU. *Zur theorie der phasenumwandlungen ii*. Phys. Z. Sowjetunion,, 11, 26 (1937).
- [8] L. D. LANDAU e E. M. LIFSHITZ. *Statistical Physics, Part I*. Pergamon Press, Oxford (1980).
- [9] W. F. CUNHA, P. H. O. NETO, A. TERAÍ e G. SILVA. *Dynamics of charge carriers on hexagonal nanoribbons with vacancy defects*. Phys. Rev. B, 94, 014301 (2016).
- [10] K. S. NOVOSELOV, A. GEIM et al. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 306(5696), 666 (2004).
- [11] G. GUZMÁN-VERRI et al. *Electronic structure of silicon-based nanostructures*. Phys. Rev. B, 76, 075131 (2007).
- [12] K. S. NOVOSELOV et al. *Two-dimensional atomic crystals*. PNAS, 102(30), 10451 (2005).
- [13] J. YUHARA, B. HE e G. LE LAY. *Graphene's latest cousin: Plumbene epitaxial growth on a "nano watercube"*. Advanced Materials, 1901017 (2019).
- [14] S. SAXENA, R. P. CHAUDHARY e S. SHUKLA. *Stanene: Atomically thick free-standing layer of 2d hexagonal tin*. Sci Rep., 6, 31073 (2016).
- [15] M. E. DÁVILA. *Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene*. New Journal of Physics, 16(9), 095002 (2014).

- [16] A. J. E. A. MANNIX. *Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs*. Science, 350(6267), 1513 (2015).
- [17] H. ŞAHİN et al. *Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds: First-principles calculations*. Phys. Rev. B, 80, 155453 (2009).
- [18] A. K. GEIM e K. S. NOVOSELOV. *The rise of graphene*. Nature Materials, 6, 183 (2007).
- [19] A. GEIM. *Graphene: Status and prospects*. Science, 324(5934), 1530 (2009).
- [20] E. DURGUN et al. *Silicon and iii-v compound nanotubes: Structural and electronic properties*. Phys. Rev. B, 72, 075420 (2005).
- [21] S. CAHANGIROV et al. *Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium*. Phys. Rev. Lett., 102, 236804 (2009).
- [22] Y. FUKAYA et al. *Structure of silicene on a $ag(111)$ surface studied by reflection high-energy positron diffraction*. Phys. Rev. B, 88, 205413 (2013).
- [23] W. WANG et al. *Adsorption of co molecules on doped graphene: A first-principles study*. AIP ADVANCES, 6, 025317 (2016).
- [24] H. GUREL et al. *Dissociative adsorption of molecules on graphene and silicene*. J. Phys. Chem. C, 118, 27574 (2014).
- [25] A. RUDENKO. *Adsorption of diatomic halogen molecules on graphene: A van der waals density functional study*. Phys. Rev. B, 82, 035427 (2010).
- [26] B. C. WOOD et al. *Methane and carbon dioxide adsorption on edge-functionalized graphene: A comparative dft study*. The Journal of Chemical Physics, 137, 054702 (2012).
- [27] E. N. C. PAURA, W. F. CUNHA, P. H. O. NETO, R. GARGANO et al. *Vibrational and electronic structure analysis of a carbon dioxide interaction with functionalized single-walled carbon nanotubes*. Journal of Physical Chemistry A, 117, 2854 (2013).
- [28] A. MANZOLI, C. STEFFENS, R. PASCHOALIN, A. A. CORREA, W. F. ALVES et al. *Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness*. Sensors, 11, 6425 (2011).
- [29] D. RAEYANI, S. SHOJAEI, S. A. KANDJANI e W. WŁODARSKI. *Synthesizing graphene quantum dots for gas sensing applications*. Procedia Engineering, 168, 1312 (2016).
- [30] Y. C. LIN et al. *Controllable graphene n-doping with ammonia plasma*. Appl. Phys. Lett., 96, 133110 (2010).
- [31] H. LIU et al. *Chemical doping of graphene*. J. Mater. Chem, 21, 3335 (2011).
- [32] L. MA et al. *Boron and nitrogen doping induced half-metallicity in zigzag triwing graphene nanoribbons*. J. Phys. Chem. C, 115(6195) (2011).
- [33] K. P. GONG et al. *Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction*. Science, 323(760) (2009).

- [34] Y. LI et al. *Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups*. JACS, 134, 15 (2012).
- [35] A. SZABO e N. OSTLUND. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications (1989).
- [36] J. SAKURAI e J. NAPOLITANO. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley (2011).
- [37] J. JACKSON. *Classical electrodynamics*. Wiley (1975).
- [38] W. KOLOS. *Adiabatic Approximation and Its Accuracy*, volume 5 de *Advances in Quantum Chemistry*. Academic Press (1970).
- [39] M. BORN e R. OPPENHEIMER. *On the quantum theory of molecules, translated by s. m. blinder*. Annalen der Physik, 389(20), 457 (1927).
- [40] H. KUPKA. *Transitions in Molecular Systems*. Wiley (2011).
- [41] D. R. HARTREE. *The calculation of atomic structures*. Reports on Progress in Physics, 11(1), 113 (1947).
- [42] V. FOCK. *Selected Works - V.A. Fock: Quantum Mechanics and Quantum Field Theory*. CRC Press (2004).
- [43] J. C. SLATER. *The theory of complex spectra*. Phys. Rev., 34, 1293 (1929).
- [44] S. BACHRACH. *Computational Organic Chemistry*. Wiley (2007).
- [45] P. ATKINS, J. DE PAULA e R. FRIEDMAN. *Physical Chemistry: Quanta, Matter, and Change*. OUP Oxford (2013).
- [46] J. C. SLATER. *Analytic atomic wave functions*. Phys. Rev., 42, 33 (1932).
- [47] C. C. J. ROOTHAAN. *New developments in molecular orbital theory*. Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- [48] G. G. HALL. *The molecular orbital theory of chemical valency viii. a method of calculating ionization potentials*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 205(1083), 541 (1951).
- [49] T. HELGAKER, P. JORGENSEN e J. OLSEN. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons (2014).
- [50] E. K. GROSS e R. M. DREIZLER. *Density functional theory*, volume 337. Springer Science & Business Media (2013).
- [51] J. D. M. VIANNA. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física (2004).
- [52] B. DELLEY. *Modern density functional theory: a tool for chemistry*. Theoretical and computational chemistry, 2 (1995).
- [53] W. KOHN e L. J. SHAM. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 140(4A), A1133 (1965).
- [54] D. SHOLL e J. A. STECKEL. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons (2011).
- [55] R. M. DREIZLER e E. ENGEL. *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Springer (2011).

- [56] H. DUARTE, W. ROCHA e K. MORGON, N.H. e COUTINHO. *Métodos de química teórica e modelagem molecular* (2007).
- [57] R. M. MARTIN. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press (2004).
- [58] N. MORGON e R. CUSTODIO. *Funções de base: O ajuste variacional*. Cyhemkes (2001).
- [59] P. M. ARRUDA. *Algumas Considerações Sobre Conjuntos de Base para Cálculos de Propriedades Elétricas*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo (2009).
- [60] T. H. D. JR. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen*. The Journal of Chemical Physics, 90(2), 1007 (1989).
- [61] R. EISBERG e R. RESNICK. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Campus (1979).
- [62] K. R. SYMON. *Mecânica*. Campus, Rio de Janeiro (1996).
- [63] L. R. SALVIANO. *Geração de Representações da Variável Discreta Otimizadas para a Solução de Problemas Unidimensionais*. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília (2004).
- [64] J. J. S. NETO e L. S. COSTA. *Numerical generation of optimized discrete variable representations*. Braz. J. Phys., 28(1) (1998).
- [65] I. ANDRIANOV. *Simulations of ultrafast photoinduced wave packets dynamics in three dimensions*. Tese de doutorado, Universitat Berlin (1999).
- [66] J. C. LIGHT, I. P. HAMILTON e J. V. LILL. *Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics*. J. Chem. Phys., 82 (1985).
- [67] D. T. COLBERT e W. H. MILLER. *A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the s-matrix kohn method*. J. Chem. Phys., 96, 1982 (1992).
- [68] F. V. PRUDENTE. *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*. Tese de doutorado, Universidade de Brasília (1999).
- [69] R. RYDBERG. *Graphische darstellung einiger ban-denspe-ktroskopischer ergebnisse*. Z Physik, 73, 376 (1931).
- [70] M. J. FRISCH et al. *Gaussian 16* (2016).
- [71] M. J. D. POWELL. *A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives*. Comput J, 7(4), 303 (1965).
- [72] C. D. B. SILVA. *Dinâmica e Espectroscopia de Complexos de van der Waals Formados pela Amônia e Gases Nobres*. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília (2016).
- [73] J. MURELL et al. *Molecular Potencial Energy Functions*. John Wiley and Sons (1984).

- [74] J. L. DUNHAM. *The energy levels of a rotating vibrator*. Phys. Rev., 41, 721 (1932).
- [75] N. B. SLATER. *The rates of unimolecular reactions in gases*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 35(1), 56 (1939).
- [76] K. L. LAIDLER. *Theories of chemical reaction rates*. McGraw-Hill, New York (1969).
- [77] D. S. OLIVEIRA. *Estrutura Eletrônica, Espectro de Absorção Óptica e Propriedades Magneto Ópticas dos Anéis Quânticos de Dissulfeto de Molibdênio*. Dissertação de mestrado, UnB. (2017).