

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

NELSON BRETANHA NETO

MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS
PRINCÍPIOS BÁSICOS E APLICAÇÕES

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos

Rio Claro – SP
2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Departamento de Física
Campus de Rio Claro

NELSON BRETANHA NETO

MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS
PRINCÍPIOS BÁSICOS E APLICAÇÕES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos

Rio Claro – SP
2015

*À Inteleância Suprema e Causa Primeira de Todas as Coisas.
À Humanidade, em especial, à minha Família.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação. Não apenas a formação acadêmica, mas a formação plena, enquanto ser humano e espírito imortal.

Aos professores do departamento de física pela acolhida e excelente curso ministrado. Em especial, ao Prof. Paupitz, que, além de orientar o presente trabalho, proporcionou discussões muito interessantes, mostrando como pensar “fisicamente”, de maneira extremamente habilidosa e bem humorada.

À minha esposa e filho pela inspiração, compreensão e apoio. Foram muitos os momentos em que precisei me debruçar sobre livros, textos e anotações com o intuito de me tornar um Físico. Nos momentos de cansaço e dificuldade pude contar com apoio e incentivo, que me fizeram sempre “seguir em frente”, aprendendo a superar as dificuldades com alegria e gratidão à vida. E a presença de meu filho que ilumina a existência e faz com que eu seja melhor a cada dia

Aos meus pais e irmã, por toda base, orientação e incentivo. Sempre pude (e poderei) contar com a presença deles nos momentos de alegria e de dificuldade. Agradeço por me apoiarem nos momentos de decisão, por fortalecerem minha coragem e autoconfiança. Mas, sobretudo, por proporcionarem uma educação libertadora, pautada na busca pelo conhecimento e na compreensão da finalidade precípua da existência.

Aos físicos de todos os tempo por fazerem da Física esta ciência deslumbrante, beneficiando a humanidade das mais diversas maneiras.

Ao espiritismo pela magnificência em apresentar, de maneira clara e contundente, o significado da vida, a finalidade da existência e os preceitos cristãos, em todas as suas nuances. Desvela, por meio da razão e da lógica, a constituição humana e as leis naturais, revelando a suprema perfeição do Criador.

Aos companheiros de outrora pela marca indelével de paz e sabedoria. Mesmo despidos do corpo material nos prestam inestimável e imprescindível auxílio fraterno. Lembro-me, dentre outros, do senhor Geraldo Mendes.

Para finalizar, agradeço à Jesus pelo exemplo e mensagem imorredouros e à Inteligência Suprema e Causa Primeira de Todas as Coisas, fonte inesgotável de Vida.

*“A contemplação do firmamento é a inspiração dos corações libertos da
mediocridade.
Eleva o seu pensamento à paisagens nunca dantes vislumbradas.
E, então, quando começar a ouvir a música celeste entoada pela vida e chegar ao
êxtase,
saberá o que o próprio pensamento não pode conceber. Verás um caminho.
Então dirá a seu amigo: Vamos, vamos em frente, deixe suas coisas e traga a si
mesmo. Estávamos aqui só de passagem.”*

RESUMO

Neste trabalho investigamos os efeitos decorrentes da presença de heteroátomos numa folha de “supercoroneno” (molécula $C_{58}H_{18}$ utilizada como uma primeira aproximação para o grafeno). Mais especificamente, utilizando método semi-empírico PM6, implementado no pacote computacional MOPAC2012®, estudamos as diferentes curvas de energia (calor de formação). As curvas estudadas foram obtidas pela passagem de um átomo de carbono sobre uma folha de supercoroneno na qual existe um heteroátomo (foram utilizadas três diferentes estruturas: $C_{57}H_{18}Si$, $C_{57}H_{18}Ge$ e $C_{57}H_{18}Sn$). Nesse contexto, estudamos também o efeito destes heteroátomos sobre a densidade eletrônica e os orbitais HOMO e LUMO das diferentes estruturas.

Palavras Chave: Métodos Semi-Empíricos, Simulação Computacional, Calor de Formação.

ABSTRACT

In this work we investigate the effects of the presence of heteroatoms on a “supercoronene” sheet ($C_{58}H_{18}$ molecule used as a molecular model for graphene). Specifically, we used the semiempirical method PM6 as implemented in MOPAC2012® software to study several (formation) energy curves. The energy curves were obtained by positioning a carbon atom over a “supercoronene” sheet in which there is a heteroatom (this was done for three different structures: $C_{57}H_{18}Si$, $C_{57}H_{18}Ge$ and $C_{57}H_{18}Sn$). In this context, the effect of these heteroatoms on the electronic density distributions, as well as their effect on HOMO and LUMO orbitals were also investigated.

Keywords: Semi-Empirical Methods, Computer Simulation, Heat of Formation.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. CONCEITO INICIAIS.....	02
1.2. REPRESENTAÇÃO MATRICIAL E NOTAÇÃO DE DIRAC.....	03
1.3. EQUAÇÕES DE AUTOVALORES.....	06
1.4. PRINCÍPIO VARIACIONAL.....	07
1.4.1. MÉTODO VARIACIONAL LINEAR.....	09
 II. FUNÇÃO DE ONDA E OPERADORES (SISTEMAS MULTIELETRÔNICOS).....	12
2.1. UNIDADE ATÔMICA.....	12
2.2. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	14
2.3. ASSIMETRIA DA FUNÇÃO DE ONDA MULTIELETRÔNICA.....	15
2.4. SPIN-ORBITAL MOLECULAR E DETERMINANTE DE SLATER.....	16
2.4.1. DETERMINANTE DE SLATER.....	17
 III. APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK.....	20
3.1. OPERADOR DE FOCK.....	21
3.2. HARTREE-FOCK RESTRITO (CAMADA FECHADA).....	22
3.2.1. EQUAÇÕES DE ROOHTAAN.....	24
3.2.2. DENSIDADE DE CARGA.....	25
3.3. HARTREE-FOCK NÃO RESTRITO (CAMADA ABERTA).....	27
3.3.1. EQUAÇÕES DE POPLER-NESBET.....	30
 IV. MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS.....	33
 V. RESULTADOS.....	41
5.1. INTRODUÇÃO.....	41

5.2. DADOS.....	46
5.2.1. SUPERCORONENO (C ₅₈ H ₁₈).....	46
5.2.2. SUBSTITUIÇÃO DE UM CARBONO POR SILÍCIO (C ₅₇ SiH ₁₈).....	48
5.2.3. SUBSTITUIÇÃO DE UM CARBONO POR GERMÂNIO (C ₅₇ GeH ₁₈).....	56
5.2.4. SUBSTITUIÇÃO DE UM CARBONO POR ESTANHO (C ₅₇ SnH ₁₈).....	64
5.3. REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL.....	72
5.4. REPRESENTAÇÃO DA FUNÇÃO DE ONDA DO ORBITAL HOMO.....	76
5.5. REPRESENTAÇÃO DA FUNÇÃO DE ONDA DO ORBITAL LUMO.....	80
 VI. CONCLUSÃO.....	 87
 VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 01

I. INTRODUÇÃO

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono formado por uma rede bidimensional hexagonal, onde os átomos de carbono estão ligados via orbitais hibridizados sp^2 (ligação sigma). Desde a sua “descoberta” experimental, em 2004, o grafeno tem sido um dos materiais mais estudados [25]. Isso ocorre devido a sua enorme aplicação prática nas mais diversas situações: o grafeno apresenta uma estrutura de banda não usual, com dispersão linear de energia dos elétrons ao redor do ponto K da zona de Brillouin – tais características permitem o surgimento de fenômenos interessantes como a exibição do efeito Hall quântico; o grafeno é transparente; apresenta alta estabilidade química e alta resistência mecânica (módulo de Young da ordem de 10^{12} Pa e tensão de resistência máxima da ordem de 10^{11} Pa, cerca de 3 ordens de grandeza maior do que o aço). Contudo, a despeito de suas características interessantes, o grafeno é um semicondutor de *gap* zero, o que traz dificuldades para algumas aplicações em componentes eletrônicos. Para tornar viável o uso deste material em dispositivos reais, seria conveniente obter a abertura do *gap*. Esta abertura pode ser obtida por diversos métodos, incluindo deformação mecânica, confinamento geométrico (*nanoribbons*), hidrogenação, fluoração, etc. Neste contexto, uma possível estratégia para modificar as propriedades do grafeno seria a substituição de átomos específicos da rede por outros elementos químicos.

A motivação para o estudo apresentado aqui vem de resultados experimentais obtidos recentemente [23]. Neste estudo os autores reportam medidas relativas à formação de nano partículas de Co intercaladas entre camadas de grafeno epitaxial.

A formação do grafeno epitaxial é iniciada pelo aquecimento de carbetto de silício (SiC), o que provoca a sublimação de átomos de Si da superfície, deixando átomos de carbono que se recombinam formando uma camada na superfície, denominada “camada de proteção” (BL – BufferLayer). Posteriormente, inicia-se a formação do grafeno (segunda camada). Desta maneira, a BL fica entre o substrato e o grafeno [23].

Conforme descrito no artigo, a BL desempenha um papel fundamental na ordenação azimutal e formação do grafeno [23]. Nesse trabalho, foi realizado o estudo da formação de nanopartículas de Co/CoO sobre a camada de grafeno por exposição ao oxigênio. Então, verificou-se que, após o aquecimento e completa desoxidação do cobalto para seu estado metálico, ocorreu a intercalação do cobalto entre o grafeno e o BL. Os átomos de cobalto intercalados formaram um padrão bidimensional quase-periódico de clusters [23]. Verificou-

se, também, que os clusters de cobalto não eram reoxidados pela exposição ao O₂, portanto, a camada de grafeno age como uma camada de proteção.

Uma explicação completa do fenômeno observado, intercalação dos átomos de cobalto, ainda não foi obtida. Tão pouco os estudos sobre a deposição de diferentes elementos sobre o grafeno e a passagem de elementos por vacâncias/defeitos no grafeno estão completos. Portanto, aprofundar tal estudo é de extrema importância para a compreensão e domínio do fenômeno e para posteriores aplicações tecnológicas.

No presente trabalho analisamos os efeitos da presença de um heteroátomo no grafeno (em uma primeira aproximação, utilizamos uma estrutura mais simples para representar o grafeno), mais especificamente no que se refere às curvas de energia (calor de formação) e aos orbitais HOMO e LUMO.

A dissertação está organizada como segue: No Capítulo I é apresentada uma breve introdução dos fundamentos da mecânica quântica. Posteriormente, no Capítulo II, discutimos o uso da mecânica quântica na descrição de sistemas multieletrônicos, com intuito de apresentar (Capítulo III) a aproximação de Hartree-Fock (Hartree-Fock Restrito e Não-Restrito). No Capítulo IV, finalizamos a discussão mais conceitual com a apresentação dos Métodos Semi-Empíricos (com enfoque no método PM6, utilizado no presente trabalho).

No Capítulo V, apresentamos o procedimento utilizado e os resultados obtidos. Por fim, no Capítulo VI há uma discussão sucinta dos resultados obtidos e a conclusão do trabalho.

1.1. CONCEITOS INICIAIS

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação para descrever o comportamento de uma partícula (massa m) com energia E , movendo-se em uma região com potencial V :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = \hat{H}\psi ; \text{ onde } \hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right). \quad (1.11)$$

Essa equação (dependente do tempo) pode ser reduzida a uma equação independente do tempo quando o operador $\hat{H}$ (denominado operador hamiltoniano) não depende explicitamente do tempo. De fato, nosso maior interesse é encontrar as soluções (muitas vezes aproximadas) dessa equação (denominada Equação de Schrödinger Independente do Tempo):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + V\varphi = \hat{H}\varphi = E\varphi, \quad (1.12)$$

De forma que,

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \cdot \chi(t); \text{ onde } \chi(t) = \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right).$$

A equação (1.11) define os Estados Estacionários da partícula. Lembremos que Born [1], postulou que $|\varphi(\vec{r})|^2$ define a densidade de probabilidade de encontrar a partícula. Assim [1],

$$\int_V |\varphi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1 \text{ (denominado fator de normalização)} \quad (1.13)$$

Sabemos que o operador $\hat{H}$ é um operador linear, dessa forma, a equação (1.11) é uma equação de autovalores. A função $\varphi(\vec{r})$ é a autofunção do operador hamiltoniano e E o correspondente autovalor. Em outras palavras, os valores de energia permitidos são os autovalores do hamiltoniano [1].

1.2. REPRESENTAÇÃO MATRICIAL E NOTAÇÃO DE DIRAC

Neste tópico vamos apresentar uma discussão formal (mas, não completa) da estrutura matemática da Teoria Quântica. A equação de autovalores nos remonta ao formalismo da Álgebra Linear. Entretanto, ao invés de um espaço vetorial tridimensional, a Mecânica Quântica é construída em um espaço vetorial complexo N-dimensional, munido de um produto escalar hermitiano, denominado Espaço de Hilbert [1, 5].

Para representar os vetores desse espaço complexo vamos utilizar uma notação muito conveniente, desenvolvida por Dirac. Segundo essa notação, os vetores são genericamente representados pelo símbolo $|\ \rangle$, denominado *ket*.

No espaço tridimensional utilizamos uma base $\{\vec{e}_i\}$ ortonormal, composta por 3 vetores linearmente independentes, para representar todo e qualquer vetor pertencente a esse espaço como uma combinação linear dos vetores da base. Dessa forma, o vetor é univocamente

definido pelas suas componentes, ou seja, os coeficientes que multiplicam cada vetor da base na combinação linear. Analogamente, N vetores linearmente independentes $|i\rangle$, formam a base (assumida uma base completa) do nosso espaço vetorial complexo. Assim,

$$|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |i\rangle. \quad (1.21)$$

Conforme dito anteriormente, o vetor $|\varphi\rangle$ é completamente descrito pelas suas componentes com respeito à base $\{|i\rangle\}$,

$$\varphi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}, \quad (1.22)$$

onde φ é a representação matricial do vetor $|\varphi\rangle$ na base $\{|i\rangle\}$. Por sua vez, a matriz adjunta $\varphi^\dagger$ é dado por

$$\varphi^\dagger = (c_1^* \quad c_2^* \quad \cdots \quad c_N^*) \quad (1.23)$$

Portanto, podemos definir um vetor pertencente ao espaço vetorial complexo cuja representação matricial seja dada por $\varphi^\dagger$. Tal vetor, pertencente ao espaço dual (espaço vetorial definido pelo conjunto de funções lineares sobre o espaço vetorial de partida) [5], simbolizado por $\langle\varphi|$, é denominado *bra*.

Assim,

$$\langle\varphi| = \sum_{i=1}^N c_i^* \langle i|. \quad (1.24)$$

O produto escalar entre um *bra* $\langle a|$ e um *ket* $|b\rangle$ (um número complexo) é, então, definido como

$$\langle a|b\rangle = a^\dagger b = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i . \quad (1.25)$$

Evidentemente,

$$\langle a|a\rangle = a^\dagger a = \sum_{i=1}^N a_i^* a_i = \sum_{i=1}^N |a_i|^2 . \quad (1.26)$$

Para a coerência das equações acima é condição *sine qua non* que os vetores da base sejam ortonormais.

$$\langle a|b\rangle = \sum_{i,j} a_i^* \langle i|j\rangle b_j = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i \Leftrightarrow \langle i|j\rangle = \delta_{ij} . \quad (1.27)$$

Comentamos, anteriormente, a respeito da completeza da base. Para definirmos de forma sistematizada a completeza da base (analogamente à álgebra matricial tridimensional) vamos determinar a projeção de um vetor $|\varphi\rangle$ nos vetores da base, ou seja, determinar seus coeficientes c_j :

$$\langle j|\varphi\rangle = \sum_i \langle j|i\rangle c_i = \sum_i \delta_{ji} c_i = c_j , \quad (1.28)$$

$$\langle \varphi|j\rangle = \sum_i c_i^* \langle i|j\rangle = \sum_i c_i^* \delta_{ji} = c_j^* . \quad (1.29)$$

Podemos notar que,

$$\langle j|\varphi\rangle = \langle \varphi|j\rangle^* . \quad (1.30)$$

Usando o resultado acima podemos reescrever as equações (1.21) e (1.24),

$$|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle c_i = \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i|\varphi\rangle.$$

$$\langle\varphi| = \sum_{i=1}^N c_i^* \langle i| = \sum_{i=1}^N \langle\varphi|i\rangle \langle i|.$$

Isso implica que

$$\sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i| = 1. \quad (1.31)$$

Essa é a definição de completeza de uma base. Além disso, tal relação mostrar-se-á muito útil na derivação de propriedades importantes.

1.3. EQUAÇÃO DE AUTOVALORES

Como dito no início do tópico anterior estamos interessados na solução de uma equação de autovalores (Equação de Schrödinger independente do tempo), ou seja, situação em que operador $\mathcal{O}$ atuando sobre um vetor $|\varphi\rangle$ produz um vetor $\alpha|\varphi\rangle$, onde α é uma constante.

Assim, α e $|\varphi\rangle$ são denominados, respectivamente, de autovalor e autovetor de $\mathcal{O}$:

$$\mathcal{O}|\varphi\rangle = \alpha|\varphi\rangle^1, \quad (1.32)$$

Por sua vez, utilizando a representação matricial do operador $\mathcal{O}$,

$$\mathbf{O} = \begin{pmatrix} O_{11} & \cdots & O_{1j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ O_{i1} & \cdots & O_{ij} \end{pmatrix}, \quad (1.33)$$

onde,

¹ Sem perda de generalidades vamos assumir que $\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$

$$(\mathbf{O})_{ij} = O_{ij} \equiv \langle i | \mathbf{O} | j \rangle, \quad (1.34)$$

é fácil notar que os autovetores constituem uma base que diagonaliza a matriz $\mathbf{O}$.

No presente trabalho estamos interessados nos autovalores e autovetores de operadores hermitianos (pois o operador hamiltoniano $\hat{H}$ é um operador hermitiano), ou seja, $\mathbf{O} = \mathbf{O}^\dagger$.

Onde $\mathbf{O}^\dagger$ é o adjunto do operador $\mathbf{O}$:

$$\mathbf{O}^\dagger = \begin{pmatrix} O_{11}^\dagger & \cdots & O_{1j}^\dagger \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ O_{i1}^\dagger & \cdots & O_{ij}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (1.35)$$

sendo,

$$\langle i | \mathbf{O}^\dagger | j \rangle = O_{ij}^\dagger = \langle j | \mathbf{O} | i \rangle^* = O_{ji}^*. \quad (1.36)$$

Portanto, no caso de operadores hermitianos temos a condição

$$\langle i | \mathbf{O} | j \rangle = \langle i | \mathbf{O}^\dagger | j \rangle = \langle j | \mathbf{O} | i \rangle^* \Rightarrow O_{ij} = O_{ji}^*.$$

Vamos assumir, sem demonstração, duas propriedades fundamentais dos operadores hermitianos:

- (i) Os autovalores de operadores hermitianos são números reais;
- (ii) Os autovetores de um operador hermitiano são ortogonais.

1.4. MÉTODO VARIACIONAL

A equação de autovalores de Schrödinger (1.12) só apresenta soluções exatas para casos muito simples. Desse modo, precisamos de um método que nos permita obter soluções aproximadas. Uma importante abordagem para esse fim é o Método Variacional [3].

Vamos considerar um conjunto infinito de soluções exatas para a equação de autovalores $|\varphi_i\rangle$,

$$\hat{H}|\varphi_i\rangle = E|\varphi_i\rangle, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.41)$$

sendo,

$$E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_i \leq \dots$$

Assumimos, por simplicidade, que o conjunto de autovalores $\{E_i\}$ seja discreto.

Como o operador hamiltoniano $\hat{H}$ é hermitiano os autovalores são reais e as autofunções são ortonormais

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.42)$$

Assim, multiplicando a equação (1.4.1) por $\langle \varphi_j |$, podemos escrever

$$\langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_j | E_i | \varphi_i \rangle = E_i \delta_{ij}. \quad (1.43)$$

E, considerando que os autovetores formam um conjunto completo (base), sabemos que qualquer vetor do espaço $|\Phi\rangle$ pode ser escrito como uma combinação linear dos vetores base:

$$|\Phi\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle c_i = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \Phi \rangle, \quad (1.44)$$

$$\langle \Phi | = \sum_i c_i^* \langle \varphi_i | = \sum_i \langle \Phi | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i |. \quad (1.45)$$

Posto isso, podemos enunciar um importante teorema [7]:

“Dado um vetor de estado $|\Phi\rangle$ de um sistema físico descrito pelo hamiltoniano $\hat{H}$, o valor médio de sua

energia será igual ou maior do que a energia do estado fundamental (E_0).”

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1, \quad (1.46)$$

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0, \quad (1.47)$$

Portanto, o método variacional consiste em tomarmos uma função teste (normalizada) $|\Phi\rangle$, a qual depende de certos parâmetros e, então, variarmos esses parâmetros de forma a minimizar o valor médio da energia $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$.

1.4.1. MÉTODO VARIACIONAL LINEAR

Na grande maioria dos casos não é simples determinar os valores dos parâmetros que minimizam $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$. Entretanto, se considerarmos apenas variações lineares da função teste $|\Phi\rangle$,

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Psi_i\rangle, \quad (1.48)$$

onde $\{|\Psi_i\rangle\}$ é um conjunto fixo de N funções da base, o problema de encontrarmos os parâmetros que minimizam a energia é reduzido ao problema de diagonalizar uma matriz.

Para a demonstração [7], vamos assumir que as funções da base são reais e ortonormais. Então, a representação matricial do operador hamiltoniano na base $\{|\Psi_i\rangle\}$ é uma matriz $N \times N$ cujos elementos são dados por:

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle; \quad H_{ij} = H_{ji}. \quad (1.49)$$

Assim, o valor esperado é uma função dos coeficientes da expansão.

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij}. \quad (1.50)$$

Dessa forma, a questão é determinar os parâmetros que fazem $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ ser um mínimo. Entretanto, os N parâmetros não são independentes. Desde que a função teste é normalizada os coeficientes da expansão são relacionados pela equação

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_i c_i^2 = 1. \quad (1.51)$$

Portanto, apenas $N-1$ coeficientes são independentes. Então, para minimizarmos o valor esperado do hamiltoniano (função com vínculos) devemos recorrer aos Multiplicadores de Lagrange.

Seja a função

$$L(c_1, \dots, c_N, E) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - E (\langle \Phi | \Phi \rangle - 1) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - E \left(\sum_{ij} c_i c_j - 1 \right). \quad (1.52)$$

Como a função teste é normalizada os valores dos coeficientes que minimizam a energia são os mesmos que minimizam a função L . Se escolhermos apenas c_N para ser determinado a partir da condição de normalização (ou seja, assumirmos $c_1, \dots, c_{N-1}$ como parâmetros independentes), nós temos

$$\frac{\partial L}{\partial c_k} = 0; \quad k = 1, 2, \dots, N-1. \quad (1.53)$$

Entretanto, nada garante que $\frac{\partial L}{\partial c_N} = 0$. Contudo, ainda há o multiplicador E arbitrário,

o qual será exatamente escolhido de forma que $\frac{\partial L}{\partial c_N} = 0$. Logo,

$$\frac{\partial L}{\partial c_k} = 0; \quad k = 1, 2, \dots, N-1, N \quad . \quad (1.54)$$

Então,

$$0 = \sum_i c_i H_{ik} + \sum_j c_j H_{kj} - 2Ec_k \quad . \quad (1.55)$$

Mas,

$$H_{ij} = H_{ji} \quad .$$

Finalmente,

$$0 = 2 \sum_i H_{ij} c_i - 2Ec_i \Rightarrow \sum_i (H_{ij} c_i - Ec_i) = 0 \quad . \quad (1.56)$$

Na forma matricial,

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{E}\mathbf{c} \quad . \quad (1.57)$$

Como $\mathbf{H}$ é simétrico, a equação acima pode ser resolvida de forma a obtermos N autovetores (ortonormais) $\mathbf{c}^\alpha$ e seus correspondentes autovalores E_α (os quais são convenientemente ordenados $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{N-1}$).

Assim, generalizando,

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E} \quad , \quad (1.58)$$

onde, $\mathbf{E}$ é uma matriz diagonal que contém os autovalores E_α e $\mathbf{C}$ é a matriz dos autovetores ($C_{i\alpha} = c_i^\alpha$).

Em suma, o método variacional linear é o um procedimento que visa encontrar a melhor solução para a equação de autovalor, dado um conjunto fixo de funções ortonormais.

II. FUNÇÃO DE ONDA E OPERADORES PARA SISTEMAS MULTIELETRÔNICOS

Nosso objetivo é encontrar soluções aproximadas para a equação de autovalor do operador hamiltoniano de um sistema de núcleos e elétrons, descritos pelos respectivos vetores posição R_A e r_i .

2.1. UNIDADE ATÔMICA

Antes de estudarmos a Equação de Autovalores para Sistemas Multieletrônicos, convém reescrevermos a Equação de Schrödinger em unidades atômicas [2 e 7].

Vamos assumir como ponto de partida a Equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio (no Sistema Internacional de Unidades):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\varphi + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\varphi = E\varphi . \quad (2.11)$$

Com o intuito de tornar a equação adimensional proceder a seguinte substituição,

$$\begin{aligned} x &\rightarrow \lambda x' \\ y &\rightarrow \lambda y' \\ z &\rightarrow \lambda z' \end{aligned}$$

Dessa forma, obtêm-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2}\nabla'^2\varphi + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda r'}\right)\varphi = E\varphi . \quad (2.12)$$

Para fatorarmos as constantes devemos encontrar um λ tal que,

$$\frac{\hbar^2}{m_e\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda} . \quad (2.13)$$

Os termos acima naturalmente têm dimensão de energia. De fato, correspondem à unidade atômica de energia, denominada Hartree (E_H).

Assim,

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e^2 e^2} \equiv a_0 \text{ (Raio de Bohr)}^2. \quad (2.14)$$

Então,

$$E_H \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r'} \right] \varphi = E \varphi. \quad (2.15)$$

Definido $E' = \frac{E}{E_H}$, podemos escrever:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r'} \right] \varphi = E' \varphi. \quad (2.16)$$

(Equação de Schrödinger em Unidades Atômicas)

Assim, em unidades atômicas, o Hamiltoniano para N elétrons e M núcleos pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.17)$$

$r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A| \rightarrow$ distância entre o i-ésimo elétron e o A-ésimo núcleo

$r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \rightarrow$ distância entre o i-ésimo elétron e o j-ésimo elétron

$R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B| \rightarrow$ distância entre o A-ésimo núcleo e o B-ésimo núcleo

$M_A \rightarrow$ massa do núcleo A em unidades atômicas

² O Raio de Bohr corresponde, portanto, a unidade atômica de comprimento.

2.2.APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER³

Como a Equação de Schrödinger (1.11) não tem solução analítica para a descrição de moléculas precisamos recorrer ao uso de aproximações. A aproximação mais utilizada em física atômica e molecular consiste, basicamente, em separar o hamiltoniano nuclear do hamiltoniano dos elétrons (hamiltoniano eletrônico). Tal aproximação é denominada aproximação de Born-Oppenheimer.

Uma vez que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, eles movem-se mais vagarosamente. Dessa forma, em uma primeira aproximação, podemos desprezar o segundo termo da equação (2.17) (energia cinética dos núcleos) e o último termo (repulsão columbiana entre os núcleos) pode ser tratado como uma constante. Os termos restantes compõem o denominado hamiltoniano eletrônico (hamiltoniano descrevendo o movimento de N elétrons em uma região com um potencial efetivo dado por M partículas eletricamente carregadas e fixas) [7 e 8].

$$\hat{H}_{\text{eletrônico}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \Rightarrow \hat{H}_{\text{eletrônico}} = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1}, \quad (2.18)$$

$$\hat{H}_{\text{eletrônico}} \Phi_{\text{eletrônico}} = E_{\text{eletrônico}} \Phi_{\text{eletrônico}}. \quad (2.19)$$

De modo que a função de onda eletrônica (solução de equação de autovalores) é uma função que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas dos núcleos (ou seja, diferentes arranjos dos núcleos produzem diferentes funções das coordenadas dos elétrons).

$$\Phi_{\text{eletrônico}} = \Phi_{\text{eletrônico}}(\{r_i\}; \{R_A\}) \text{ e } E_{\text{eletrônico}} = E_{\text{eletrônico}}(\{R_A\})$$

Para obtermos a energia total (núcleos fixos) devemos considerar a constante de repulsão nuclear:

³ No presente texto vamos fazer apenas uma discussão qualitativa deste tópico.

$$E_{total} = E_{eletrônica} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.20)$$

Como nosso foco recai sobre o problema eletrônico, não vamos apresentar o hamiltoniano nuclear (descreve o movimento dos núcleos).

Simplificadamente, podemos dizer que os núcleos movem-se em um campo médio gerado pelos elétrons (ou seja, a energia total $E_{total}(\{R_A\})$ fornece a função potencial para podermos descrever o movimento dos núcleos).

Apesar da maioria dos estudos teóricos utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, deve-se levar sempre em consideração as condições de validade dessa aproximação. Assim, para que a aproximação de Born-Oppenheimer seja válida não deve haver um acoplamento significativo entre os estados eletrônicos. Como exemplo, podemos citar o cruzamento entre curvas de potencial (estado eletrônico e vibracional eletrônico degenerados) [2].

2.3.ANTISSIMETRIA DA FUNÇÃO DE ONDA MULTIELETRÔNICA

Notamos que o hamiltoniano eletrônico depende unicamente das coordenadas espaciais dos elétrons, entretanto sabemos que para descrever completamente um elétron precisamos especificar seu spin. No contexto da mecânica quântica não relativística fazemos isso definindo duas funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, correspondendo, respectivamente, ao spin up e ao spin down.

Não precisamos especificar a variável de spin ω , do ponto de vista prático, apenas devemos garantir que as duas funções formem uma base (sejam ortonormais).

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad (2.31)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (2.32)$$

Portanto, o elétron é descrito por 4 coordenadas (3 coordenadas espaciais e 1 coordenada de spin). Vamos denotar esse conjunto de quatro coordenadas pela variável $\mathbf{x}$.

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}. \quad (2.33)$$

Assim, a função de onda para um sistema multieletrônico (N elétrons) é uma função que depende de $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$.

Sabemos que o vetor de estado tem que ser simétrico ou antissimétrico com relação à permutação de partículas indistinguíveis. Como estamos descrevendo elétrons (estatística de Fermi-Dirac), devemos exigir que a função de onda multieletrônica seja antissimétrica com relação à permutação das coordenadas $\mathbf{x}$ de quaisquer dois elétrons. Ou seja, além de satisfazer a equação de Schrödinger, a função de onda multieletrônica deve ser antissimétrica [2, 7 e 8].

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.34)$$

2.4. SPIN-ORBITAL MOLECULAR E DETERMINANTE DE SLATER

Antes de considerarmos funções de onda para muitos elétrons vamos discutir brevemente a função de onda para um elétron (com intuito de especificar nomenclaturas e convenções úteis).

Um *orbital* é a denominação da função de onda para um elétron. Assim, um spin-orbital $\chi(\mathbf{x})$ é uma função de onda que descreve simultaneamente a distribuição espacial $\psi(\mathbf{r})$ e o estado de spin $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$ de um elétron [1, 2, 7 e 8]:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}. \quad (2.35)$$

Como tanto o orbital espacial $\psi(\mathbf{r})$ e o spin são funções ortonormais, o spin-orbital também deve ser ortonormal.

2.4.1. DETERMINANTE DE SLATER

Se considerarmos o hamiltoniano do sistema multieletrônico como a soma dos hamiltonianos de cada elétron (ou seja, desconsiderarmos termo de repulsão entre os elétrons no hamiltoniano eletrônico), a função de onda multieletrônica (autofunção do operador H) será o produto do spin-orbital de cada elétron. Tal função de onda multieletrônica é denominada Produto de Hartree [2, 7 e 8]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i); \text{ onde } h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i \chi_j(\mathbf{x}_i). \quad (2.36)$$

Logo,

$$\hat{H}\Psi^{HP} = E\Psi^{HP}; \text{ tal que } E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k, \quad (2.37)$$

onde,

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N). \quad (2.38)$$

Entretanto, ainda há uma questão fundamental: o produto de Hartree não satisfaz o princípio da antissimetria. Para entendermos melhor essa questão vamos analisar o caso de um sistema de 2 elétrons.

$$\Psi_{12}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \rightarrow \text{elétron 1 no spin-orbital } \chi_i \text{ e elétron 2 no spin orbital } \chi_j$$

$$\Psi_{21}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1) \rightarrow \text{elétron 1 no spin-orbital } \chi_j \text{ e elétron 2 no spin orbital } \chi_i$$

Evidentemente, as funções acima distinguem entre os elétrons 1 e 2. Contudo, podemos obter uma função de onda que, além de não distinguir os elétrons, é antissimétrica. Para tal, basta escrevermos a conveniente combinação linear (uma vez que as funções acima formam uma base):

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2)]. \quad (2.39)$$

Verificamos, facilmente, que

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$$

Também podemos notar que se ambos os elétrons ocuparem o mesmo spin-orbital a função de onda se anula (Princípio de Exclusão de Pauli).

A equação (2.39) pode ser reescrita através de um determinante:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (2.40)$$

Esse determinante é denominado Determinante de Slater. Generalizando para N elétrons, podemos escrever,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.41)$$

É bastante comum nos textos acadêmicos utilizar uma notação mais prática para o determinante de Slater normalizado:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle. \quad (2.42)$$

Uma observação interessante é que o determinante de Slater incorpora uma correlação de exchange, ou seja, o movimento de dois elétrons com o mesmo estado de spin está correlacionado (efeito que surge quando exigimos que $|\Psi|^2$ seja invariante com relação à troca de coordenada de quaisquer dois elétrons).

Para ilustrar melhor, vamos analisar novamente o caso de 2 elétrons.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\rangle$$

- Spins antiparalelos (movimento não correlacionado)

$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)$$

Então,

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \left[|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \right]$$

- Spins paralelos (Correlação de Exchange)

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)$$

Então,

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \left[|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \right] \\ - \left[\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_1^*(\mathbf{r}_2) \right]$$

III. APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

No presente trabalho, vamos apresentar a teoria de Hartree-Fock para sistemas monodeterminantis (ou seja, escrever a função eletrônica como um único determinante de Slater⁴). Portanto, estamos interessados em encontrar um conjunto de spin-orbitais $\{\chi_\alpha\}$ tal que o determinante de Slater $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_\alpha\cdots\chi_N\rangle$ seja a melhor aproximação para o estado fundamental de um sistema de N elétrons descrito pelo hamiltoniano eletrônico. Conforme o princípio variacional, o melhor conjunto de spin-orbital é aquele que minimiza a energia.

$$E_0^{HF} = \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle = \sum_a \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab||ab\rangle, \quad (3)$$

sendo utilizadas as seguintes convenções:

$$\langle i|h|j\rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1)$$

$$\langle ij||kl\rangle = \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle, \quad \langle ij|kl\rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2)$$

Assim, variando os spin-orbital até minimizarmos a energia (unicamente exigindo que os spin-orbital continuem ortonormais), obtemos uma equação que define o melhor conjunto de spin-orbital (Equação integro-diferencial de Hartree-Fock):

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1). \quad (3.1)$$

Os últimos dois termos (os termos que envolvem soma sobre b) são aqueles que representam a interação elétron-elétron. Vamos analisa-los mais detalhadamente. O primeiro desses termos é denominado termo de Coulomb. Esse termo representa o potencial local médio em $\mathbf{x}_1$ devido ao elétron no orbital χ_b . Portanto, somando sobre todo $b \neq a$ obtemos o potencial médio total agindo sobre o elétron no orbital χ_a . Dessa forma, definimos o operador de Coulomb:

⁴ A consequência direta dessa escolha é que não se levará em consideração os efeitos de correlação eletrônica, ou seja, o movimento dos elétrons será considerado independentemente uns dos outros.

$$j_b(1) = \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1}, \quad (3.2)$$

Por sua vez, o segundo termo, denominado termo de Exchange, não tem uma interpretação clássica e decorre da antissimetria do determinante de Slater. Podemos, analogamente, definir um operador de Exchange, tal que

$$k_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1). \quad (3.3)$$

Dessa forma, a equação de Hartree-Fock pode ser escrita como uma equação de autovalores.

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} j_b(1) - \sum_{b \neq a} k_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1). \quad (3.4)$$

Os valores esperados dos potenciais de Coulomb e Exchange são denominados, respectivamente, de integrais de Coulomb e Exchange. Assim, considerando um elétron no spin-orbital χ_a :

$$\langle \chi_a(1) | j_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) = \langle ab | ab \rangle, \quad (3.5)$$

$$\langle \chi_a(1) | k_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) = \langle ab | ba \rangle. \quad (3.5)$$

3.1. OPERADOR DE FOCK

Desde que:

$$[j_b(1) - k_b(1)] \chi_a(1) = 0. \quad (3.11)$$

Podemos eliminar a restrição no somatório da equação de Hartree-Fock e definir o operador de Fock.

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} j_b(1) - \sum_{b \neq a} k_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \Rightarrow \left[h(1) + \sum_b j_b(1) - \sum_b k_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1), \quad (3.12)$$

$$f(1) = \left[h(1) + \sum_b j_b(1) - \sum_b k_b(1) \right]. \quad (3.13)$$

Assim,

$$f(1) \chi_a = \varepsilon_a \chi_a. \quad (3.14)$$

A equação de Hartree-Fock é, portanto, uma equação de autovalores com os spin-orbital como autofunções e suas respectivas energias como autovalores.

Devemos lembrar que a energia obtida pela aproximação de Hartree-Fock possui um erro intrínseco, denominado erro de correlação. A energia obtida, de fato, representa a melhor aproximação para a aplicação do método variacional baseado em um único determinante de Slater. Nesse caso, as interações eletrônicas são substituídas pela interação média (desprezando-se o movimento correlacionado entre as partículas). Assim, para obtermos a energia exata E_0 devemos levar em consideração a energia de correlação. Existem muitos métodos teóricos para a determinação dessa energia de correlação, entre eles, citamos o método CI.

Contudo, no presente trabalho, vamos nos limitar ao estudo do método de Hartree-Fock. Uma vez que tal método ocupa um papel central em física atômica e molecular, sendo o ponto de partida tanto para abordagens mais completas e sofisticadas quanto para abordagens mais práticas (métodos semi-empíricos).

3.2. HARTREE-FOCK RESTRITO (CAMADA FECHADA)

Neste tópico vamos desenvolver os procedimentos para estudar os spin-orbitais restritos, ou seja, que apresentam o mesmo orbital espacial para os spin α e β .

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_i(\mathbf{r}) \alpha(\omega) = \psi_i \\ \psi_i(\mathbf{r}) \beta(\omega) = \bar{\psi}_i \end{cases}. \quad (3.21)$$

Além de especificar a forma dos spin-orbitais, consideraremos apenas os cálculos envolvidos na situação de camada fechada. Portanto, os estados moleculares devem conter um número N par de elétrons, de tal forma que $n = \frac{N}{2}$ orbitais espaciais são duplamente ocupados.

Assim, nosso foco será discutir o estado fundamental na condição de camada fechada.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle. \quad (3.22)$$

Para isso, precisamos converter a equação geral $f(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1)$ para uma equação de autovalores espacial (sendo cada orbital espacial molecular duplamente ocupado).

Conforme demonstrado [7],

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1) \Rightarrow f(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (3.23)$$

onde,

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1). \quad (3.24)$$

Lembrando que,

$$J_a(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2), \quad (3.25)$$

$$K_a(1)\psi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) \right] \psi_a(1). \quad (3.26)$$

Por sua vez, nessa transição para orbitais espaciais, a energia do estado fundamental E_0 e a energia orbital ε_i são, respectivamente,

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_a h_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_a - K_{ab}, \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle = h_{ii} + \sum_b^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib}. \quad (3.28)$$

3.2.1. AS EQUAÇÕES DE Roothaan

A contribuição de Roothaan foi mostrar como é possível converter a equação integro-diferencial (3.1) em um conjunto de equações algébricas, introduzindo um conjunto específico de funções espaciais (ou seja, introduzindo uma base).

Definindo um conjunto de k funções da base, podemos escrever um orbital molecular desconhecido como uma combinação linear das funções da base (orbitais atômicos).

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_{\mu}; \quad i = 1, 2, \dots, k. \quad (3.29)$$

Dessa forma, o problema de encontrar o orbital molecular se reduz ao problema de obter o conjunto de coeficientes da expansão.

Ao substituírmos a expansão acima na equação de Hartree-Fock [7] podemos obter uma equação matricial para os coeficientes $C_{\mu i}$:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (3.30)$$

Sendo,

- a)** $\mathbf{F} \equiv$ Matriz de Fock (matriz $k \times k$ hermitiana): representação matricial do operador de fock nas funções da base $\{\phi_{\mu}\}$, cujos elementos são, portanto, dados por

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1). \quad (3.31)$$

- b)** $\mathbf{S} \equiv$ Matriz de Overlap: matriz $k \times k$ hermitiana, cujos elementos são dados por

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1). \quad (3.32)$$

Como, em geral, as funções da base não são ortogonais a matriz de overlap não é unitária. Entretanto, por se tratar de uma matriz hermitiana, pode-se diagonalizar a matriz **S**.

c)
$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{k1} & \cdots & C_{kk} \end{pmatrix},$$
 onde cada coluna descreve um orbital molecular.

d) $\boldsymbol{\varepsilon} \equiv$ Matriz Diagonal das Energias Orbitais

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \varepsilon_k \end{pmatrix}$$

3.2.2. DENSIDADE DE CARGA

A densidade total de carga de uma molécula descrita por um único determinante de Slater com cada orbital molecular ocupado por dois elétrons é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2. \quad (3.33)$$

Assim, substituindo a expansão do orbital molecular, obtemos

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}). \quad (3.34)$$

Onde definimos a Matriz Densidade **P**, cujos elementos são dados por

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* . \quad (3.35)$$

Ao escrevermos o operador de Fock em termos da Matriz Densidade, podemos compreender melhor o método de Hartree-Fock.

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + v^{HF}(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\int d\mathbf{r}_2 \phi_\sigma^*(\mathbf{r}_2) (2 - P_{12}) r_{12}^{-1} \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \right]. \quad (3.36)$$

Portanto, em poucas palavras, podemos analisar que o método consiste em escolher uma densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ que descreva a posição dos elétrons (definindo uma Matriz Densidade), para, então, calcularmos um potencial efetivo $v^{HF}(\mathbf{r}_1)$ para os elétrons. Assim, resolvemos uma equação de autovalores para encontrarmos os estados $\{\psi_i\}$ para um elétron no potencial efetivo. A partir dos novos orbitais moleculares obtemos aproximações melhores para a densidade de carga, que por sua vez nos permitem obter novos orbitais moleculares e assim sucessivamente. Repetimos esse procedimento até o potencial efetivo não variar significativamente.

Por isso, as equações de Hartree-Fock são conhecidas como equações de campo auto consistentes (SCF).

Agora, com intuito de continuarmos com um procedimento algébrico, precisamos obter uma expressão para a matriz de Fock em função da Matriz Densidade.

A matriz de Fock é a representação matricial do operador de Fock na base $\{\phi_\mu\}$.

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1), \quad (3.37)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2 \langle \mu\nu | aa \rangle - \langle \mu a | a\nu \rangle. \quad (3.38)$$

Agora, considerando a expansão linear para os orbitais moleculares no segundo termo,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2\langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle - \langle\mu\lambda|\sigma\nu\rangle]. \quad (3.39)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle - \frac{1}{2} \langle\mu\lambda|\sigma\nu\rangle \right] = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}. \quad (3.40)$$

Evidentemente, pelo fato da matriz de Fock depender da matriz densidade (ou dos coeficientes da expansão), as equações de Roothaan não são lineares.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (3.41)$$

Se a matriz $\mathbf{S}$ for unitária (ou seja, se tivermos uma base ortonormal), as equações de Roothaan representariam um problema de autovalores (determinaríamos os autovetores $\mathbf{C}$ e os autovalores $\boldsymbol{\varepsilon}$ diagonalizando a matriz $\mathbf{F}$).

Assim, visando escrever as equações de Roothaan na forma de um problema de autovalores faz-se necessário ortogonalizar os vetores da base.

Utilizando-se a matriz transformação $\mathbf{X}$ tal que $\mathbf{XSX}^\dagger = \mathbf{1}$, podemos escrever

$$\mathbf{FXC}' = \mathbf{SXC}'\boldsymbol{\varepsilon}; \quad \mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{C} \Leftrightarrow \mathbf{C} = \mathbf{XC}' . \quad (3.42)$$

$$(\mathbf{X}^\dagger \mathbf{FX})\mathbf{C}' = (\mathbf{X}^\dagger \mathbf{SX})\mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon} . \quad (3.43)$$

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon} . \quad (3.44)$$

3.3. HARTREE-FOCK NÃO RESTRITO (CAMADA ABERTA)

Nessa seção vamos generalizar o formalismo anterior para descrevermos moléculas com camadas abertas, ou seja, que apresentam elétrons desemparelhados. Portanto, precisaremos considerar funções de onda do tipo

$$|\Psi_{UHF}\rangle = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \dots\rangle. \quad (3.45)$$

Em geral, existem duas abordagens para os problemas de “camada aberta”: Hartree-Fock Restrito para camadas abertas (cuja, principal vantagem é que as funções de onda continuam autofunções do operador spin $\hat{S}^2$) e o Hartree-Fock Não Restrito para camadas abertas.

Entretanto, seguindo a mesma justificativa [7] (simplicidade e generalidade), vamos tratar os problemas de Camada Aberta utilizando o formalismo de spin-orbitais não restritos.

Um conjunto de spin-orbitais não restrito pode ser expresso como

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.46)$$

Assim, elétrons de spin α e os elétrons de spin β são descritos por um conjunto de orbitais-espaciais diferente.

Para obtermos $\{\psi_j^\alpha\}$ e $\{\psi_j^\beta\}$ devemos integrar a equação geral de Hartree-Fock em relação à variável de spin. Por simplicidade [7], vamos definir $\{\psi_j^\alpha\}$ e, a partir da simetria entre α e β , deduzimos $\{\psi_j^\beta\}$.

$$f(1)\psi_j^\alpha(1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_i^\alpha\psi_j^\alpha(1)\alpha(\omega_1). \quad (3.47)$$

Ao multiplicarmos ambos os lados por $\alpha^*(\omega_1)$ e integrarmos em relação a ω_1 obtemos

$$f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = \varepsilon_i^\alpha\psi_j^\alpha(1), \quad (3.48)$$

definindo,

$$f^\alpha(1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{r}_1, \omega_1) \alpha(\omega_1). \quad (3.49)$$

Analogamente,

$$f^\beta(1)\psi_j^\beta(1) = \varepsilon_i^\beta \psi_j^\beta(1), \quad (3.50)$$

O operador $f^\alpha(1)$ (ou $f^\beta(1)$) corresponde à energia cinética, à atração nuclear e ao potencial efetivo de um elétron de spin α . Sabemos que as interações de um elétron de spin α incluem uma interação de Coulomb e de Exchange com todos os outros elétrons de spin α mais uma interação de Coulomb com os elétrons de spin β .

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1), \quad (3.51)$$

Consequentemente,

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{N^\beta} [J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1)] + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1), \quad (3.52)$$

Os operadores de Coulomb e Exchange, para a situação não restrita, podem ser definidos analogamente ao apresentado no caso restrito.

$$J_a(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^{\alpha*}(2) r_{12}^{-1} \psi_a^\alpha(2), \quad (3.53)$$

$$K_a^\alpha(1) \psi_i^\alpha(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^{\alpha*}(2) r_{12}^{-1} \psi_i^\alpha(2) \right] \psi_a^\alpha(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^{\alpha*}(2) r_{12}^{-1} P_{12} \psi_a^\alpha(2) \right] \psi_i^\alpha(1). \quad (3.54)$$

Nota-se, pelas definições (3.51 e 3.52), que as equações de autovalor (3.48 e 3.50) estão acopladas e, portanto, não podem ser resolvidas independentemente. Assim, elas devem ser resolvidas por um processo iterativo simultâneo.

Agora, podemos encontrar os parâmetros desejados, como a energia orbital e a energia total. Para tal, vamos definir os seguintes termos:

- O termo referente à energia cinética e à atração nuclear de um elétron em um orbital não-restrito é definido por

$$h_{ii}^\alpha = \langle \psi_i^\alpha | h | \psi_i^\alpha \rangle \text{ ou } h_{ii}^\beta = \langle \psi_i^\beta | h | \psi_i^\beta \rangle \quad (3.53)$$

- A interação coulombiana de um elétron em ψ_i^α com um elétron em ψ_j^β é dada por

$$J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ji}^{\beta\alpha} = \langle \psi_i^\alpha | J_j^\beta | \psi_i^\alpha \rangle = \langle \psi_j^\beta | J_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle = \langle \psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \psi_j^\beta \rangle \quad (3.54)$$

- Interação coulombiana entre elétrons de mesmo spin,

$$J_{ij}^{\alpha\alpha} = \langle \psi_i^\alpha | J_j^\alpha | \psi_i^\alpha \rangle = \langle \psi_j^\alpha | J_i^\alpha | \psi_j^\alpha \rangle = \langle \psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_j^\alpha \rangle \quad (3.55)$$

$$J_{ij}^{\beta\beta} = \langle \psi_i^\beta | J_j^\beta | \psi_i^\beta \rangle = \langle \psi_j^\beta | J_i^\beta | \psi_j^\beta \rangle = \langle \psi_i^\beta \psi_i^\beta | \psi_j^\beta \psi_j^\beta \rangle \quad (3.56)$$

- Interação de Exchange entre elétrons de spin paralelo,

$$K_{ij}^{\alpha\alpha} = \langle \psi_i^\alpha | K_j^\alpha | \psi_i^\alpha \rangle = \langle \psi_j^\alpha | K_i^\alpha | \psi_j^\alpha \rangle = \langle \psi_i^\alpha \psi_j^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_i^\alpha \rangle \quad (3.57)$$

$$K_{ij}^{\beta\beta} = \langle \psi_i^\beta | K_j^\beta | \psi_i^\beta \rangle = \langle \psi_j^\beta | K_i^\beta | \psi_j^\beta \rangle = \langle \psi_i^\beta \psi_j^\beta | \psi_j^\beta \psi_i^\beta \rangle \quad (3.58)$$

A energia total, então, será escrita como a soma de todas as contribuições,

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_a^{N^\beta} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_a^{N^\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha} \sum_a^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta}. \quad (3.59)$$

3.3.1. AS EQUAÇÕES DE POPLE-NESBET

Para resolvermos as equações (3.48 e 3.50) devemos escolher uma base, convertendo, assim, as equações integro-diferenciais em equações matriciais. Da mesma forma feita para a derivação das equações de Roothaan, vamos definir as funções da base $\{\phi_\mu; \mu=1,2,\dots,k\}$ e expandir os orbitais moleculares nessa base.

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad (3.60)$$

$$\psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad (3.61)$$

Dessa forma, substituindo na equação (3.48 e 3.50) obtemos as seguintes equações matriciais [7]:

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S}^\alpha \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\varepsilon}^\alpha \quad (3.62)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S}^\beta \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\varepsilon}^\beta \quad (3.63)$$

Onde,

$$F_{\mu\nu}^\alpha = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f^\alpha(1) \phi_\nu(1) - \text{s\~{a}o os elementos da matriz } \mathbf{F}^\alpha$$

$$F_{\mu\nu}^\beta = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f^\beta(1) \phi_\nu(1) - \text{s\~{a}o os elementos da matriz } \mathbf{F}^\beta$$

$\mathbf{S}$ - matriz de overlap (3.32)

Para determinarmos as soluções para essas duas equações (acopladas), vamos definir a matriz densidade para a situação não restrita.

Em analogia ao procedimento desenvolvido para a equação de Hartree-Fock restrito, podemos escrever:

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2. \quad (3.64)$$

$$\rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\beta} |\psi_a^\beta(\mathbf{r})|^2. \quad (3.65)$$

Podemos definir ,

$$\rho^T(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) - \text{densidade total de cargas.} \quad (3.66)$$

$$\rho^S(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r}) \text{ - densidade de spin.} \quad (3.67)$$

Assim, substituindo a expansão dos spin-orbitais na base encontramos as representações matriciais para as densidades de carga:

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_a^{N^\alpha} C_{\mu a}^\alpha (C_{\nu a}^\alpha)^*, \quad (3.68)$$

$$P_{\mu\nu}^\beta = \sum_a^{N^\beta} C_{\mu a}^\beta (C_{\nu a}^\beta)^*, \quad (3.69)$$

Logo,

$$\mathbf{P}^T = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta, \quad (3.70)$$

$$\mathbf{P}^S = \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta, \quad (3.71)$$

Utilizando essas matrizes densidade obtemos uma expressão explícita para os $F_{\mu\nu}^\alpha$ e $F_{\mu\nu}^\beta$:

$$F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma}^T \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle - P_{\lambda\sigma}^\alpha \langle \mu\lambda | \sigma\lambda \rangle. \quad (3.72)$$

$$F_{\mu\nu}^\beta = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma}^T \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle - P_{\lambda\sigma}^\beta \langle \mu\lambda | \sigma\lambda \rangle. \quad (3.73)$$

IV. MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

A partir dos tópicos anteriores, notamos que a grande dificuldade para determinarmos a energia e a função de onda do estado fundamental utilizando os métodos *Ab Initio* consiste em resolver um grande número de integrais de dois corpos $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$, o que implica em um alto custo computacional. Assim, com o intuito de contornar essas dificuldades, foram propostas diversas aproximações e parametrizações para determinar os elementos da matriz de Fock.

Entre as propostas, as denominadas “métodos semi-empíricos” são de extrema importância. Nesse contexto, junta-se ao formalismo autoconsistente da teoria do orbital molecular certos parâmetros experimentais, possibilitando o cálculo de propriedades físicas e químicas de um sistema constituído por muitos átomos [2]. Por isso, tais métodos são denominados semi-empíricos, parte da sua estrutura está fundamentada, em algum nível, na teoria *ab initio* e outra parte é determinada empiricamente.

Contudo, as aproximações e as limitações inerentes à otimização dos parâmetros implicam em erros. Enquanto os erros nos métodos *ab initio* são mais fáceis de identificar e corrigir (pois, em geral são erros sistemáticos e previsíveis) os erros presentes nos métodos semi-empíricos são aleatórios e não podem ser corrigidos, pois dependem de cada parametrização em particular. Dessa forma, não existe um método semi-empírico de aplicação geral (ou seja, capaz de produzir resultados satisfatórios para uma ampla gama de propriedades físicas e químicas). Portanto, os métodos semi-empíricos estão em constante aperfeiçoamento.

Diversos métodos semi-empíricos, de grande relevância atualmente, são baseados na aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap Approximation*). [7, 11]: CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*).

Em linhas gerais, a aproximação ZDO consiste em desprezar as sobreposições entre os orbitais atômicos, de modo a considerar apenas as integrais de dois corpos. Matematicamente,

$$d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \equiv 0 ; S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) = \delta_{\mu\nu} . \quad (4.1)$$

Assim, as integrais de dois elétrons (repulsão entre 2 elétrons) ficam,

$$\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle = \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \delta_{\mu\sigma} \delta_{\nu\lambda} ; \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_\mu^*(\mathbf{x}_1) \chi_\nu^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_\sigma(\mathbf{x}_1) \chi_\lambda(\mathbf{x}_2) . \quad (4.2)$$

Consequentemente, escrevemos os elementos da matriz de Fock:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \nu\mu \rangle. \quad (4.3)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \nu\mu \rangle; \quad \mu \neq \nu. \quad (4.4)$$

Com o intuito de resolver o inconveniente de aproximação ZDO não ser invariante sob uma rotação do sistema de coordenadas [2], Pople *et al* desenvolveram as propostas CNDO, INDO e NDDO.

A aproximação CNDO é a abordagem mais simples dos métodos semi-empíricos. Nessa aproximação, o efeito devido aos elétrons que ocupam as camadas mais internas é considerado como um ajuste no potencial nuclear no Hamiltoniano, por sua vez os elétrons que ocupam as camadas mais externas (elétrons de valência) constituem o objeto de estudo em si (hamiltoniano eletrônico).

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}; \quad \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle = \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = \gamma_{\mu\nu}. \quad (4.5)$$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma} \langle \mu\mu | \sigma\sigma \rangle. \quad (4.6)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle; \quad \mu \neq \nu. \quad (4.7)$$

O termo $\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$ representa integrais que dependem apenas dos átomos nos quais estão centrados os orbitais moleculares, independentemente da forma dos orbitais atômicos considerados. Assim,

$$\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{AB}, \quad (4.8)$$

para todo ϕ_{μ} pertencente ao átomo A e ϕ_{ν} pertencente ao átomo B.

Desse modo, os elementos diagonais da matriz do caroço, $H_{\mu\mu}$, são fracionados em um termo atômico e em um termo que representa a interação do elétron no orbital ϕ_μ com o centro de outros átomos da molécula.

$$H_{\mu\mu} = \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A \right| \mu \right\rangle - \sum_{B \neq A} \left\langle \mu | V_B | \mu \right\rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} . \quad (4.9)$$

$U_{\mu\mu} \rightarrow$ energia do elétron descrito por ϕ_μ no campo do caroço do seu próprio átomo⁵.

$V_{AB} \rightarrow$ a interação do elétron no orbital ϕ_μ com o centro de outros átomos da molécula.

Para os elementos não diagonais [2],

$$H_{\mu\nu} = 0 \Leftrightarrow \phi_\mu, \phi_\nu \in A, \quad (4.9)$$

$$H_{\mu\nu} = -\beta_{AB} S_{\mu\nu} \Leftrightarrow \phi_\mu \in A, \phi_\nu \in B, \quad (4.10)$$

onde o termo β_{AB} (depende da natureza dos átomos A e B – parâmetro determinado semi-empiricamente), denominado *integral de ressonância*, é responsável pelo abaixamento de energia devido ao compartilhamento de elétrons no campo eletrostático de dois átomos [2].

A maior limitação desse método é a exclusão de integrais de *exchange* de um centro [2]. O método INDO foi desenvolvido com o intuito de resolver essa dificuldade. Nessa aproximação, os produtos $d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1)$ envolvendo diferentes orbitais atômicos são considerados apenas para as integrais de um centro [2].

No entanto, nosso maior interesse é discutir a aproximação NDDO (introduzida por Pople, Santry e Segal em 1965), uma vez que a aproximação usada no presente trabalho (PM6 – Parametric Method Number 6, Stewart *et al*) pertence à família NDDO. Nesse método as dificuldades apresentadas acima não aparecem, entretanto um número grande de integrais de dois centros precisam ser calculados.

⁵ Note que $U_{\mu\mu}$ terá valores diferentes para diferentes orbitais.

Na aproximação NDDO desprezamos somente a sobreposição dos orbitais localizados em átomos diferentes, escrevendo os elementos da matriz de Fock como [4],

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\sigma}^A P_{\sigma\sigma} \langle \mu\mu | \sigma\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \mu\sigma \rangle + \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle. \quad (4.11)$$

Para $\phi_{\mu}, \phi_{\nu} \in A$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \frac{3}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \frac{1}{2} \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle. \quad (4.12)$$

Para $\phi_{\mu} \in A, \phi_{\nu} \in B$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle. \quad (4.13)$$

Entretanto, foram propostos novos procedimentos quanto as integrais de repulsão elétron-elétron do NDDO, permitindo assim reparametrizações que constituem o MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*). Embora os métodos MINDO e MNDO reproduzam resultados satisfatórios às propriedades do estado fundamental de vários sistemas, o que representa um avanço da teoria de orbital molecular, ambos os métodos apresentam algumas falhas. O método MNDO falha na descrição das ligações de hidrogênio e superestima as repulsões entre átomos não ligados. Desta forma foi necessário corrigir a forma de repulsão caroço-caroço, dando origem ao método denominado AM1. E finalmente, uma terceira parametrização, desenvolvida por Stewart, para o método MNDO culminou no método PM3. Dentre os vários métodos desenvolvidos, estes dois últimos apresentados, têm sido frequentemente utilizados pela Química Quântica e pela Física Teórica, com o objetivo de determinar propriedades químicas e físicas de diversos sistemas moleculares no estado fundamental. Contudo, ambos ainda apresentam erros⁶. Como dito anteriormente os métodos semi-empíricos estão em constante aprimoramento. Apesar da aparente complexidade dos métodos semi-empíricos, pode-se resumir as fontes de erro em três categorias: dados de referência⁷ imprecisos e/ou inadequados;

⁶ Uma lista dos erros conhecidos para cada parametrização pode ser encontrada no manual do Mopac [24].

⁷ Dados obtido pela consulta a compêndio (WebBook) ou usando métodos *ab initio* (para o PM6 utilizou-se Hartree-Fock e B3LYP density functional ambos com base 6-31G(d)).

o conjunto de aproximações pode incluir pressupostos irrealistas e/ou muito inflexíveis e os processos de otimização dos parâmetros podem estar incompletos.

Evidentemente, nos métodos semi-empíricos, os parâmetros necessitam ser determinados por algum processo independente, não existindo uma única forma de determiná-los, é justamente isso que constitui o que denominamos parametrização do método. Quanto melhor esses parâmetros, maior a eficácia do método na obtenção de propriedades moleculares.

A reparametrização do PM3, culminando no PM6, envolveu dados teóricos e experimentais de, aproximadamente, 9000 compostos⁸. Muitos anos de trabalho foram necessários no desenvolvimento desse método, sendo utilizados os conhecimentos e experiências obtidas a partir do desenvolvimento dos métodos anteriores. Os dados indicam que o PM6 fornece calor de formação mais preciso, melhores geometrias e descreve melhor as ligações de hidrogênio [17].

Dessa forma, optamos por utilizar o método PM6 (Parametric method Number 6, Stewart *et al*) [22], que representa uma evolução do método PM3. A maior diferença entre esses métodos está no cálculo da repulsão caroço-caroço [17]⁹.

No método MNDO, a expressão original para a repulsão núcleo-núcleo foi aperfeiçoada, levando-se em consideração dois pontos: além de cerca de 5 Å a interação de dois átomos neutros deve ser insignificante, portanto o termo $1/R_{AB}$ deve ser substituído pelo termo usado nas integrais $\langle S_A S_A | S_B S_B \rangle$; adicionar um termo para representar o aumento da repulsão núcleo-núcleo a pequenas distâncias devido a não polarização do núcleo. Assim,

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle \left[1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}} \right]. \quad (4.14)$$

Entretanto, apesar de funcionar para a maioria dos átomos do grupo principal, Voityuk identificou situações em que o erro no calor de formação e na geometria são inaceitavelmente altos [17]. Ele obteve bons resultados adicionando o termo diatômico na aproximação núcleo-núcleo. Dessa forma,

⁸ Para o MNDO foram usados 39 compostos, cerca de 200 compostos para o AM1 e cerca de 500 compostos para o PM3 [24].

⁹ O método foi denominado PM6 com intuito de evitar qualquer correspondência aos métodos anteriores PM4 e PM5 que não foram publicados. De fato, o método mais recente disponível no pacote computacional Mopac2012® é o PM7. Entretanto, em função do maior tempo disponível para uso e as confirmações da sua precisão, optamos pelo método PM6.

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle \left[1 + x_{AB} e^{-\alpha_{AB} R_{AB}} \right]. \quad (4.15)$$

Por sua vez, no método PM6, após aprimoramentos advindos da busca por maior precisão, chegou-se a uma função com um termo adicional, tratado como uma perturbação.

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle \left[1 + x_{AB} e^{-\alpha_{AB} (R_{AB} + 0,0003 R_{AB}^6)} \right]. \quad (4.16)$$

Para um pequeno grupo de interações diatômicas a expressão geral para interação núcleo-núcleo (4.16) é alterada com intuito de corrigir falhas muito específicas [17]:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle \left[1 + x_{AB} e^{-\alpha_{AB} R_{AB}^2} \right]. \quad (4.17)$$

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle \left[1 + x_{AB} e^{-\alpha_{AB} (R_{AB} + 0,0003 R_{AB}^6)} + 9,28 e^{-5,98 R_{AB}} \right]. \quad (4.18)$$

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle \left[1 + x_{AB} e^{-\alpha_{AB} (R_{AB} + 0,0003 R_{AB}^6)} + 0,0007 e^{-(R_{AB} - 2,9)^2} \right]. \quad (4.19)$$

A equação 4.17 é aplicada para as interações O-H e N-H, a equação 4.18 é usada para a interação C-C e a equação 4.19 é usada para a interação Si-O [17].

Outro aspecto importante refere-se aos orbitais d. Nos estágios preliminares do desenvolvimento do PM6 os orbitais d dos átomos do grupo principal foram excluídos e, então, os parâmetros foram otimizados. Thiel and Voityuk mostraram que a precisão do método aumentaria significativamente considerando-se os orbitais d. Desse modo, a otimização dos parâmetros foi refeita levando-se em consideração os orbitais d de vários átomos do grupo principal [17]. A inclusão dos orbitais d trouxe um efeito importante no que se refere a comparação entre resultados para átomos do grupo principal e para os metais de transição. Notadamente, para os átomos do grupo principal os orbitais d configuram apenas uma perturbação visto que os orbitais s e p são os fundamentais para a maioria dos estudos. Por sua vez, para os metais de transição os orbitais d são primordiais.

Conforme discutimos anteriormente, no método NDDO a interação núcleo-núcleo é uma função do número de elétrons de valência. Contudo, para elementos da parte esquerda da tabela periódica esse número é pequeno, havendo uma tendência de subestimar o tamanho dos elementos. Isso foi parte da justificativa para a adoção do termo diatômico da aproximação núcleo-núcleo apresentado por Voityuk. Porém, mesmo essa aproximação falha durante a otimização dos parâmetros quando um par de átomos fica muito próximo. Ao examinarmos esse problema identificamos que a causa é a total desconsideração da não polarização dos núcleos envolvidos. Para corrigir essa falha a interação núcleo-núcleo foi modificada pela adição de uma simples função f_{AB} baseada no primeiro termo do potencial de Lennard-Jones [17].

$$f_{AB} = c \left[\frac{(Z_A^{1/3} + Z_B^{1/3})^{12}}{R_{AB}} \right]; \quad c \approx 10^{-8}. \quad (4.20)$$

Assim, para distâncias usuais o valor da função deve ser desprezível e para distâncias interatômicas muito pequenas a função deve ser fortemente repulsiva, ou seja, representar a não polarização do núcleo.

A base NDDO de muitos elementos parametrizados no método PM6 não havia sido previamente descrita. Para todos os elementos, com exceção do hidrogênio (a base é formada por um orbital s), a base consiste de um orbital s, 3 orbitais p e 5 orbitais d. São usados exclusivamente orbitais atômicos do tipo Slater.

$$\varphi = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{((2n)!)^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi). \quad (4.21)$$

Onde n é o número quântico principal, ξ é o expoente orbital e $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos normalizados.

De fato, existem muitas pesquisas visando melhorias no método PM6, inclusive atualmente contamos com o método PM7 (presente no Mopac2012®). Contudo, optamos pelo método PM6 pela sua consolidação no meio acadêmico¹⁰.

¹⁰ Para consultar as tabelas que apresentam a precisão do método PM6 em comparação com outros métodos, bem como para uma discussão completa vide referências [17] e [24]

V. RESULTADOS

5.1. INTRODUÇÃO

Particularmente, estamos interessados nos efeitos decorrentes da presença de um heteroátomo no que diz respeito a curva de energia (calor de formação). Queremos analisar, por meio de métodos semi-empíricos, como diferentes heteroátomos alteram as curvas de energia favorecendo a deposição de carbono (ou outros elementos) ou mesmo favorecendo a passagem de átomos através de defeitos (ou vacâncias) no grafeno [23].

Portanto, o objetivo do presente trabalho é analisar e comparar as diversas curvas do Calor de Formação¹¹ (ΔH) em função da posição relativa (figuras 4 a 17) de um átomo de carbono sobre uma folha de coroneno ampliada ($C_{58}H_{18}$) - denominaremos tal estrutura de supercoroneno (supercoroneno foi utilizado como uma primeira aproximação para uma folha de grafeno, visando reduzir o custo computacional nessa primeira abordagem).

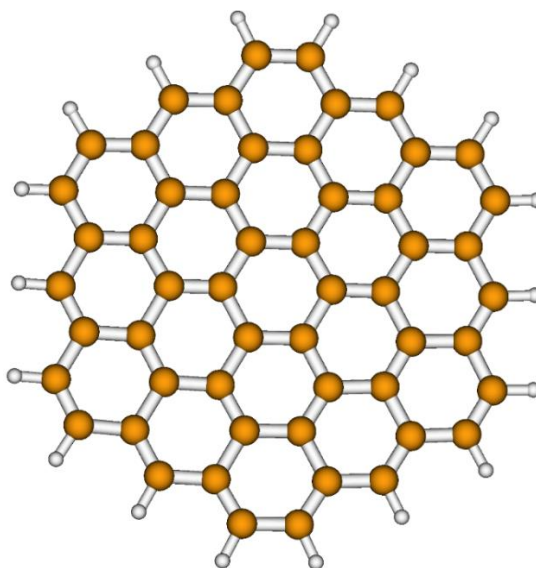


Figura 1: Molécula $C_{58}H_{18}$, essa estrutura será denominada Supercoroneno.

A estrutura do supercoroneno foi construída através dos softwares de interface gráfica Avogadro® e Molden®. Por sua vez, a estrutura otimizada foi obtida através o pacote computacional Mopac2012® (Método PM6). Por padrão, na otimização de geometria o Mopac2012® utiliza o método “EigenFollowing”. Esse método é baseado em uma expansão

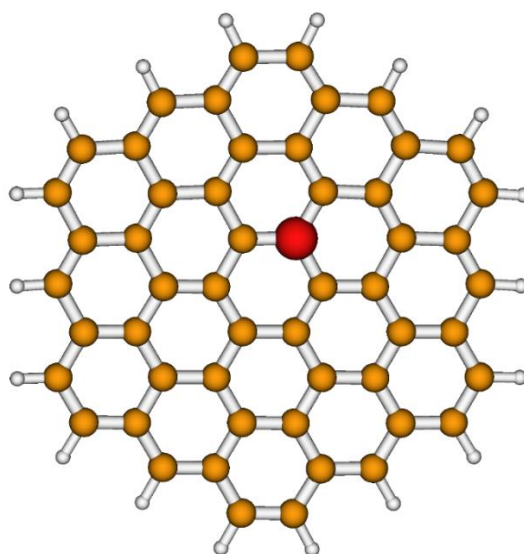
¹¹ O calor de formação representa a variação de entalpia associada a formação de um mol de moléculas de um composto.

de Taylor de segunda ordem em torno do ponto atual. Nesse ponto, a energia, o gradiente e algumas estimativas da matriz Hessiana são calculados. Três etapas são fundamentais para a determinação do próximo passo na otimização da geometria:

- Encontrar o melhor “passo” dentro ou sobre a hipersfera com o atual “raio de confiança”
- Rejeitar esse passo com base em vários critérios
- Atualizar o raio de confiança e repetir o procedimento.

Dessa forma, utilizando os passos acima descritos a nova energia e o novo gradiente são avaliados. Dois critérios são utilizados para determinar se o passo é apropriado: a razão entre a atual energia e a predição da mudança de energia deve ser, idealmente, 1 (R_{MIN} e $R_{MÁX}$ determinam os limites para quão diferente de 1 essa razão pode ser, por definição adota-se $R_{MIN} = 1$ e $R_{MÁX} = 4$ – se a razão estiver fora desses limites o passo é rejeitado e o “raio de confiança é reduzido por um fator 2, então o passo recomeça); o segundo critério é que o autovetor correspondente a energia que está sendo maximizada não deve mudar significativamente entre duas iterações (essa comparação é estabelecido por um parâmetro denominado O_{MIN} relacionado com a sobreposição dos autovetores, assim, a mínima sobreposição do atual autovetor com o da iteração anterior deve ser maior do que O_{MIN} , por padrão $O_{MIN} = 0,8$).

Diferentes curvas (calor de formação em função da posição relativa do carbono) foram obtidas pela substituição de um dos átomos da estrutura pelos seguintes átomos (Figura 2): Silício (Si), Germânio (Ge) e Estanho (Sn)¹².



¹² Também testamos metais de transição como heteroátomos na estrutura, contudo obtivemos problemas na convergência e os dados obtidos por meio do método PM6 não foram confiáveis.

Figura 2: Em destaque o átomo da estrutura que foi substituído pelo Silício, Germânio e Estanho.

Elemento Químico	Propriedades Atômicas
Silício (Si) – Z = 14	Massa Atômica – 28,0855 u Raio Atômico – 111 pm Configuração Eletrônica – [Ne] 3s ² 3p ² Eletronegatividade (Pauling) – 1,90
Germânio (Ge) – Z = 32	Massa Atômica – 72,64 u Raio Atômico – 122 pm Configuração Eletrônica – [Ne] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ² Eletronegatividade (Pauling) – 1,96
Estanho (Sn) – Z = 50	Massa Atômica – 118,710 u Raio Atômico – 140 pm Configuração Eletrônica – [Ne] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² Eletronegatividade (Pauling) – 2,01

Tabela 1: Elementos químicos utilizados e algumas propriedades de interesse.

Após a inserção dos heteroátomos a folha foi novamente otimizada utilizando-se o pacote computacional Mopac2012® (Método PM6) já descrito anteriormente. Os heteroátomos foram, então, afastados do plano da folha (**direção:** perpendicular à folha e **sentido:** “penetrando a folha”), a cada 0,5 Å, desde a posição inicial (no plano da folha) até a posição final de 1,5 Å da folha (portanto, foram analisadas 4 distâncias para cada heteroátomo). Para cada um dos três átomos, em cada uma das 4 distâncias, foram construídas duas trajetórias (compostas por 500 passos, sendo que cada passo corresponde a 0,05 Å) para um átomo de carbono movendo-se sobre a folha de supercoroneno a uma distância de 2 Å. Dessa forma, foram obtidas 24 curvas do calor de formação (ΔH) em função da posição do átomo de carbono em relação à folha.

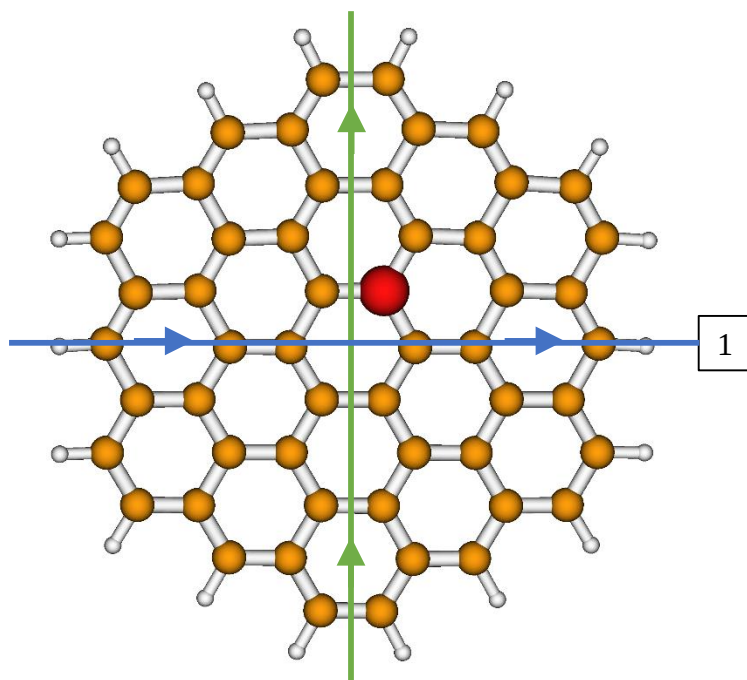
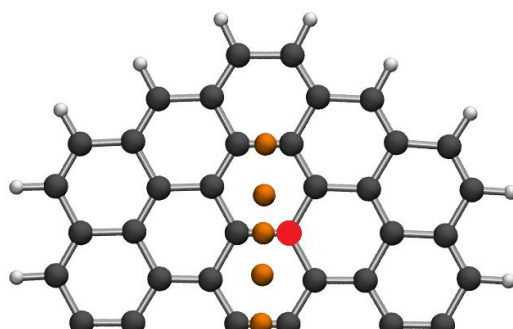


Figura 3: Indicação, nas cores azul e verde, das duas diferentes trajetórias utilizadas no presente trabalho. Nosso interesse recai sobre algumas posições relativas específicas, as quais são apresentadas nas figuras 4 e 5.

O mapeamento da energia (calor de formação ΔH) foi desenvolvido utilizando-se o pacote computacional Mopa2012®. O método escolhido foi o PM6 (já apresentado no tópico Métodos Semi-empíricos). O critério de convergência, ou seja, a interrupção das iterações do campo autoconsistente (SCF), envolve dois testes: (1) a energia eletrônica, em eV, entre quaisquer duas iterações deve ser menor do que um parâmetro ajustável, e a diferença entre três iterações consecutivas deve ser menor do que dez vezes esse parâmetro; (2) a diferença nos elementos da matriz densidade em duas iterações sucessivas deve estar abaixo de um limite predeterminado, o qual é um múltiplo do parâmetro (0,05 vezes) [11].

O valor padrão para esse parâmetro é 0,0001 kcal/mol ($\sim 4,34 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$) entretanto, como foi utilizado o comando *precise*, aumentou-se em 100 vezes a precisão. Portanto, o valor do parâmetro passou a ser $\sim 4,34 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. É importante lembrar que o teste do campo autoconsistente é realizado usando a energia calculada a partir da matriz de Fock, a qual é obtida a partir da matriz densidade e não na ordem inversa, ou seja, utilizando a energia calculada a partir da matriz densidade, obtida a partir da matriz de Fock. Apesar das duas energias poderem ser iguais, o primeiro método converge mais rápido, sem perda de precisão [11].

Como referência para a análise foram escolhidas três diferentes posições para a trajetória (1) e cinco diferentes posições para a trajetória (2).



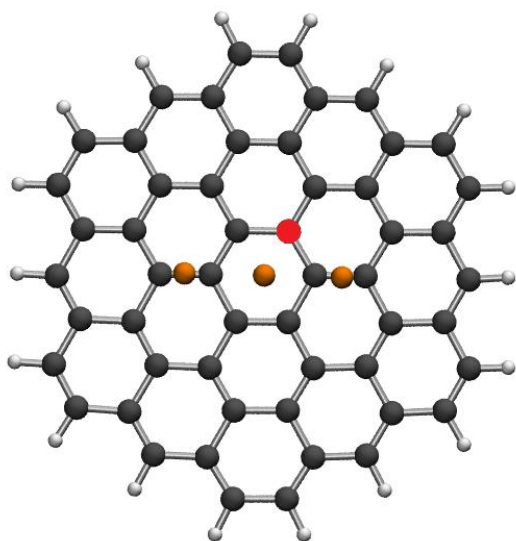


Figura 4: Em destaque as três posições de referência do átomo de carbono na trajetória 1 – vide figura 3. Tais posições serão denominadas respectivamente de Posição 1 (à esquerda, tomada como origem – 0 Å), Posição 2 (centro – 2,15 Å) e Posição 3 (à direita – 4,35 Å). Em vermelho destacamos a posição do heteroátomo.

Figura 5: Em destaque as três posições de referência do átomo de carbono na trajetória 2 – vide figura 3. Tais posições serão denominadas respectivamente de Posição 1 (extremo inferior, tomada como origem – 0 Å), Posição 2 (1,35 Å), Posição 3 (2,50 Å), Posição 4 (3,55 Å), Posição 5 (extremo superior – 4,95 Å). Em vermelho destacamos a posição do heteroátomo.

Utilizando o mesmo método semi-empírico (PM6) obtivemos a densidade eletrônica e os orbitais HOMO e LUMO das diferentes estruturas construídas. Os orbitais HOMO e LUMO, conhecidos como orbitais de fronteira, representam respectivamente o orbital molecular ocupado de mais alta energia (Highest Occupied Molecular Orbital) e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Estes orbitais têm papel fundamental na determinação da reatividade dos compostos e das suas bandas eletrônicas. A energia de HOMO é diretamente relacionada ao Potencial de Ionização, grandeza que caracteriza a suscetibilidade da molécula ao ataque eletrofílico. A energia do LUMO é relacionada a afinidade eletrônica, e caracteriza a suscetibilidade ao ataque nucleofílico. O orbital molecular do nucleófilo mais propenso a perder seus elétrons é

Figura 5: Em destaque as três posições de referência do átomo de carbono na trajetória 2 – vide figura 3. Tais posições serão denominadas respectivamente de Posição 1 (extremo inferior, tomada como origem – 0 Å), Posição 2 (1,35 Å), Posição 3 (2,50 Å), Posição 4 (3,55 Å), Posição 5 (extremo superior – 4,95 Å). Em vermelho destacamos a posição do heteroátomo.

elétrons doado e o orbital mais acessível é o que apresenta menor energia entre os orbitais desocupados, ou seja, o LUMO. Portanto, em uma primeira aproximação podemos entender a reação S_N2 (substituição nucleofílica bimolecular) como sendo a transferência de elétrons do HOMO do nucleófilo para o LUMO do eletrófilo [21].

Assim, espera-se que a maioria das reações químicas aconteça na posição em que as densidades eletrônicas dos orbitais moleculares HOMO e LUMO dos respectivos reagentes tenham a maior sobreposição. No caso de um nucleófilo, a densidade eletrônica do HOMO é crítica para a transferência de elétrons. Analogamente, para um eletrófilo, a densidade eletrônica do LUMO é importante.

O mapa da distribuição espacial de um dado orbital molecular possibilita plotar uma superfície, que delimita a região onde a probabilidade de se encontrar um elétron que ocupe esse orbital não é desprezível. Desse modo, o HOMO mostra as regiões onde a população de elétrons é maior, por sua vez o LUMO mostra as regiões de uma molécula onde a população de elétrons é menor [21].

5.2. DADOS

5.2.1. SUPERCORONENO (C₅₈H₁₈)

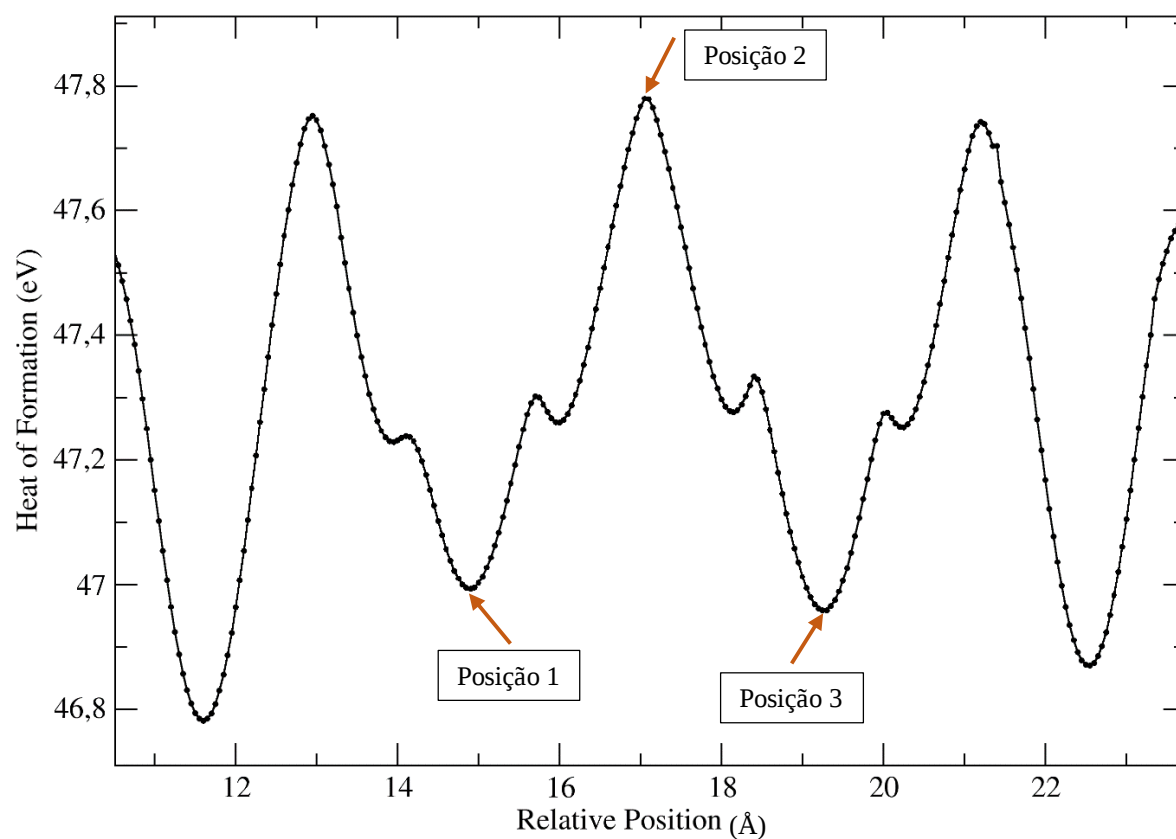


Gráfico 1: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3.

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
Posição 1 (0 Å) → Posição 2 (2,15 Å)	0,79
Posição 2 (2,15 Å) → Posição 3 (4,35 Å)	- 0,83

Tabela 2: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 1.

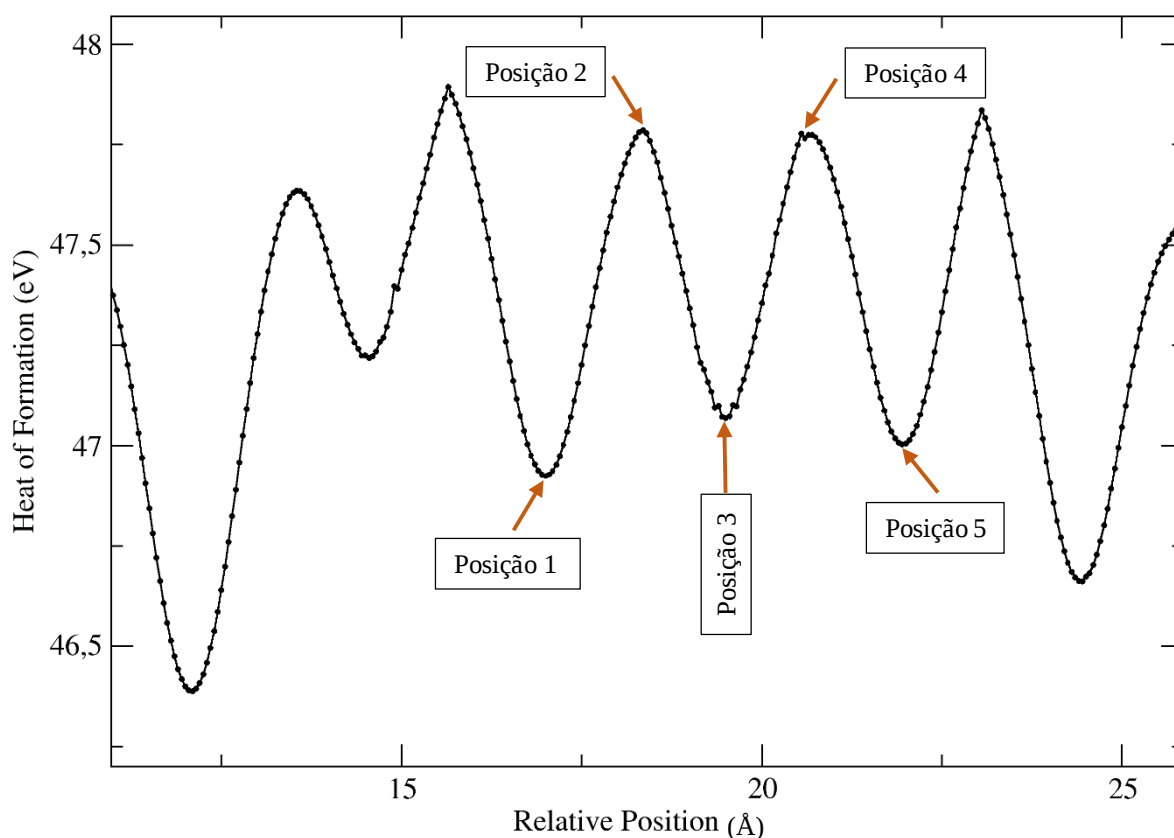


Gráfico 2: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3.

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
Posição 1 (0 Å) → Posição 2 (1,35 Å)	0,86
Posição 2 (1,35 Å) → Posição 3 (2,50 Å)	- 0,71
Posição 3 (2,50 Å) → Posição 4 (3,55 Å)	0,71
Posição 4 (3,55 Å) → Posição 5 (4,95 Å)	- 0,78

Tabela 3: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos descolamentos estão indicadas no Gráfico 2.

5.2.2. SUBSTITUIÇÃO DE UM CARBONO POR SILÍCIO (C₅₇SiH₁₈)

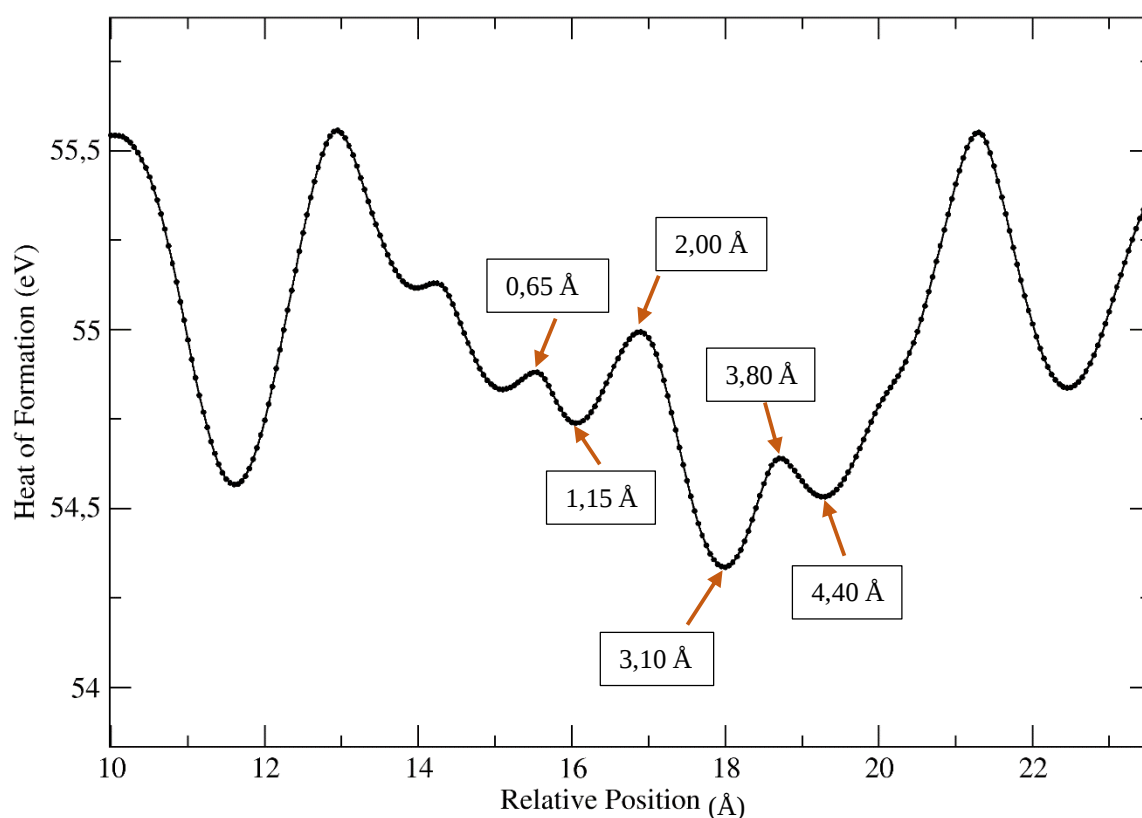


Gráfico 3: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Silício (Si) localizado no plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,65 Å → 1,15 Å	- 0,14
1,15 Å → 2,00 Å	0,25
2,00 Å → 3,10 Å	- 0,66
3,10 Å → 3,80 Å	0,31
3,80 Å → 4,40 Å	- 0,11

Tabela 4: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 3 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

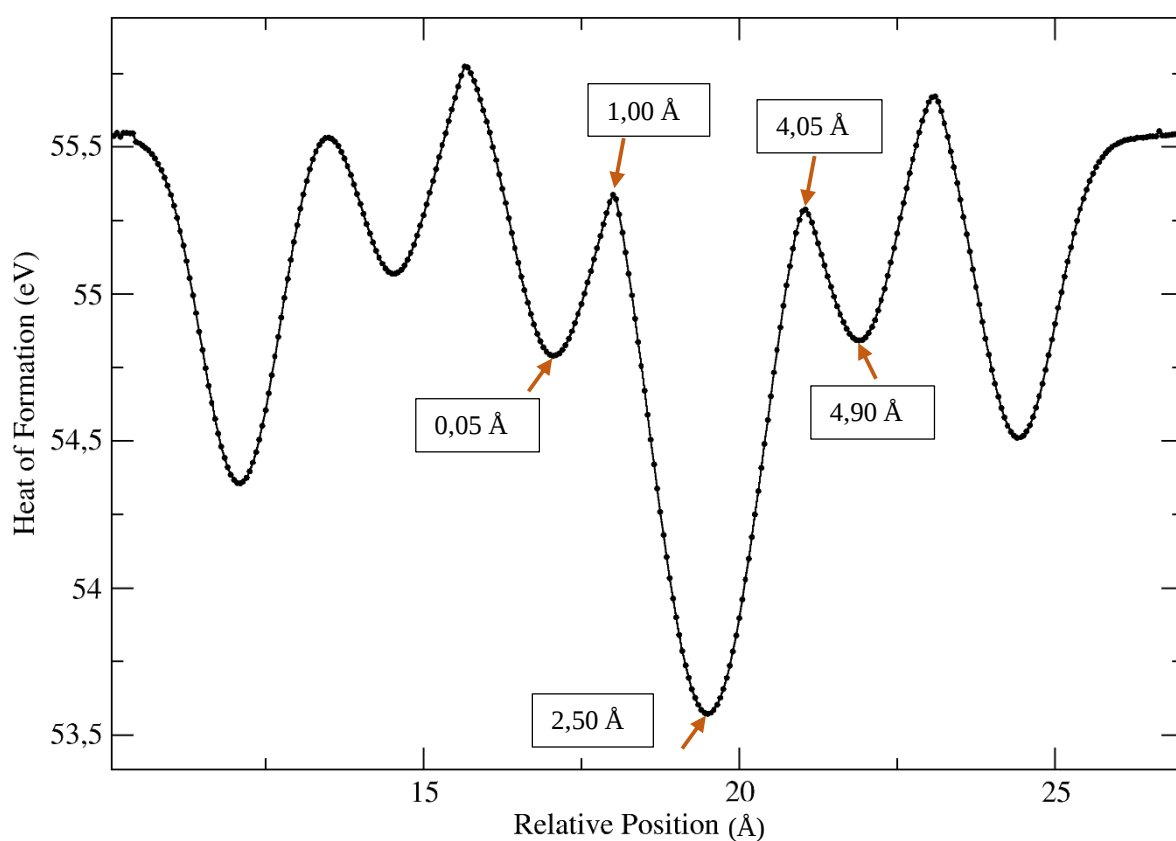


Gráfico 4: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Silício (Si) localizado no plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,05 Å $\rightarrow$ 1,00 Å	0,55
1,00 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	- 1,75
2,50 Å $\rightarrow$ 4,05 Å	1,52
4,05 Å $\rightarrow$ 4,90 Å	- 0,45

Tabela 5: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 4 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

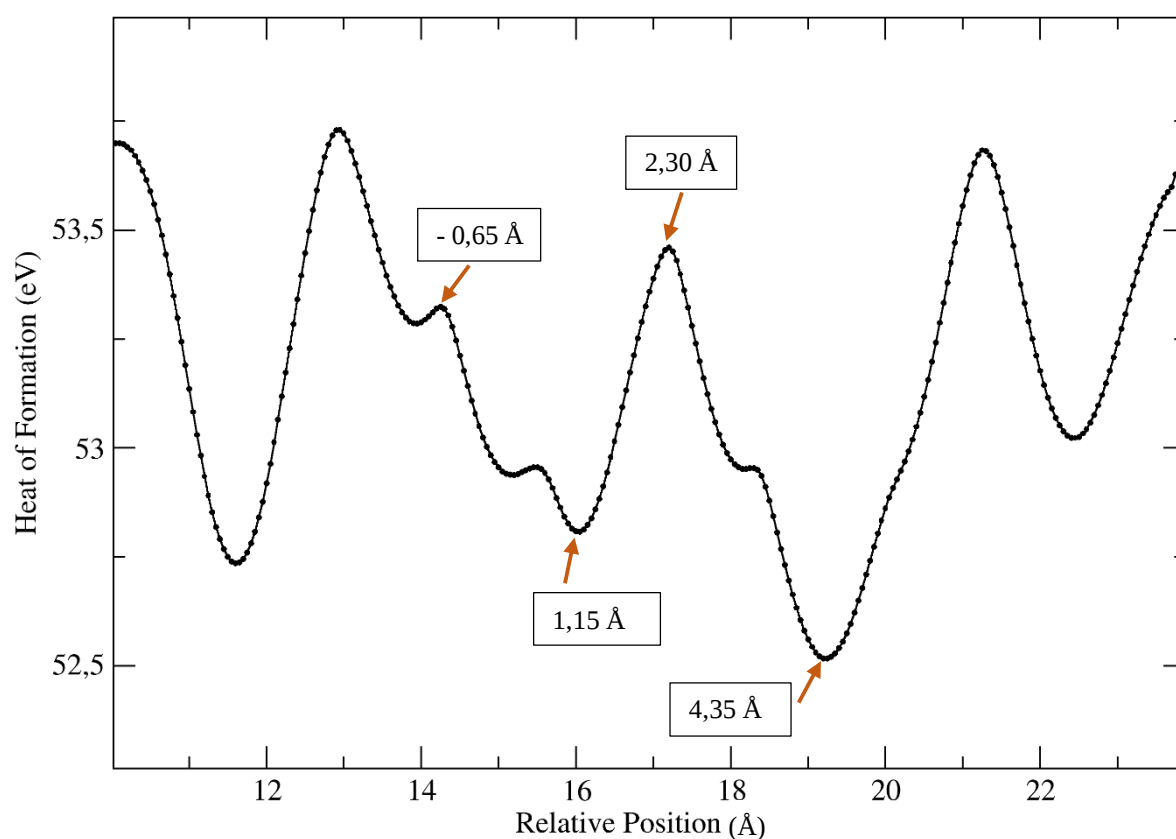


Gráfico 5: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Silício (Si) localizado a 0,5 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
- 0,65 Å $\rightarrow$ 1,15 Å	- 0,51
1,15 Å $\rightarrow$ 2,30 Å	0,65
2,30 Å $\rightarrow$ 4,35 Å	-0,94

Tabela 6: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 5 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

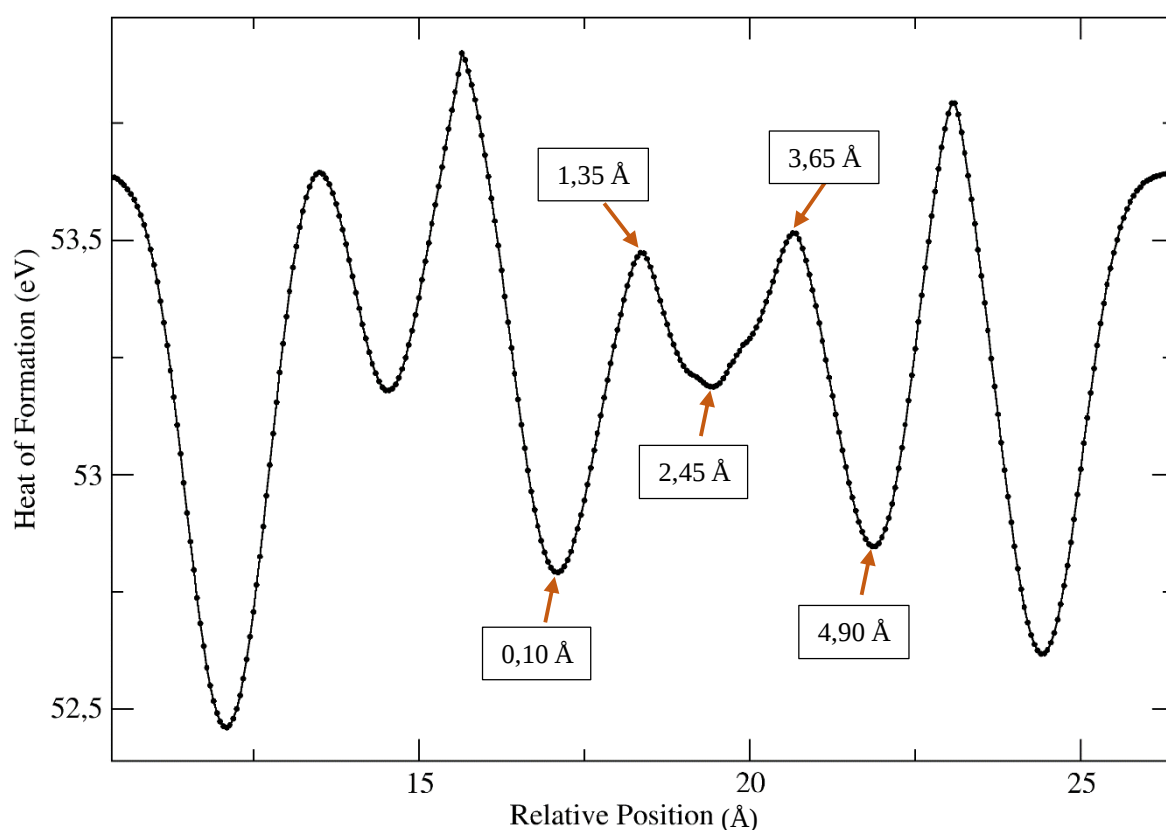


Gráfico 6: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Silício (Si) localizado a 0,5 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,10 Å $\rightarrow$ 1,35 Å	0,68
1,35 Å $\rightarrow$ 2,45 Å	- 0,28
2,45 Å $\rightarrow$ 3,65 Å	0,32
3,65 Å $\rightarrow$ 4,90 Å	- 0,66

Tabela 7: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 6 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

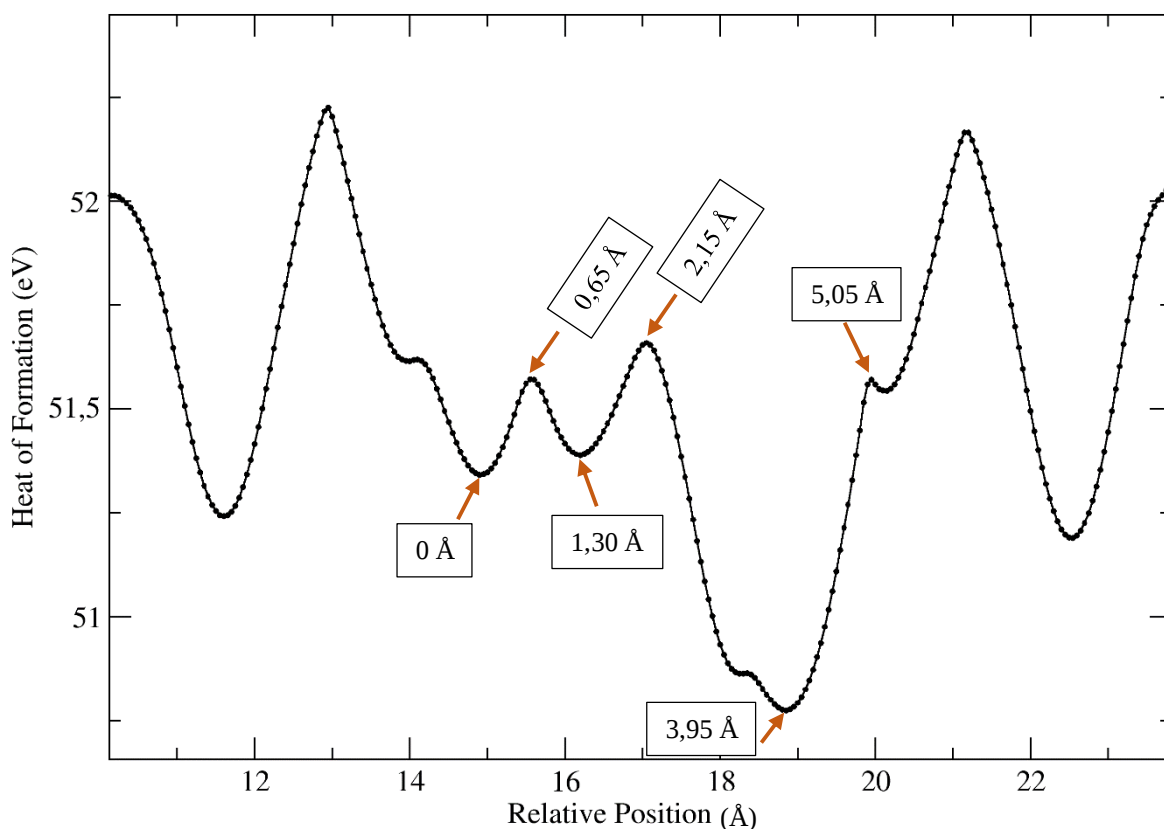


Gráfico 7: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Silício (Si) localizado a 1,0 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0 Å $\rightarrow$ 0,65 Å	0,23
0,65 Å $\rightarrow$ 1,30 Å	- 0,18
1,30 Å $\rightarrow$ 2,15 Å	0,27
2,15 Å $\rightarrow$ 3,95 Å	- 0,89
3,95 Å $\rightarrow$ 5,05 Å	0,80

Tabela 8: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 7 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

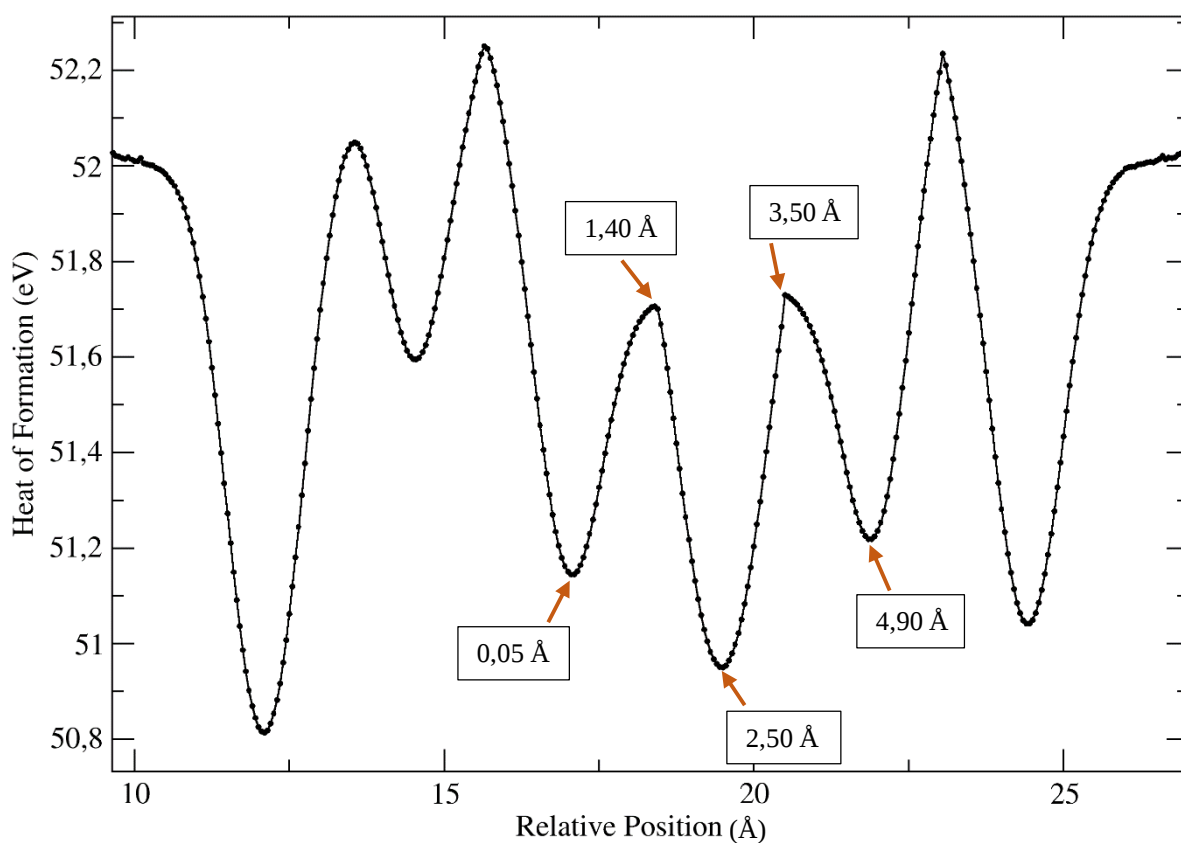


Gráfico 8: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Silício (Si) localizado a 1,0 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,05 Å $\rightarrow$ 1,40 Å	0,57
1,40 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	- 0,76
2,50 Å $\rightarrow$ 3,50 Å	0,78
3,50 Å $\rightarrow$ 4,90 Å	- 0,52

Tabela 9: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 8 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

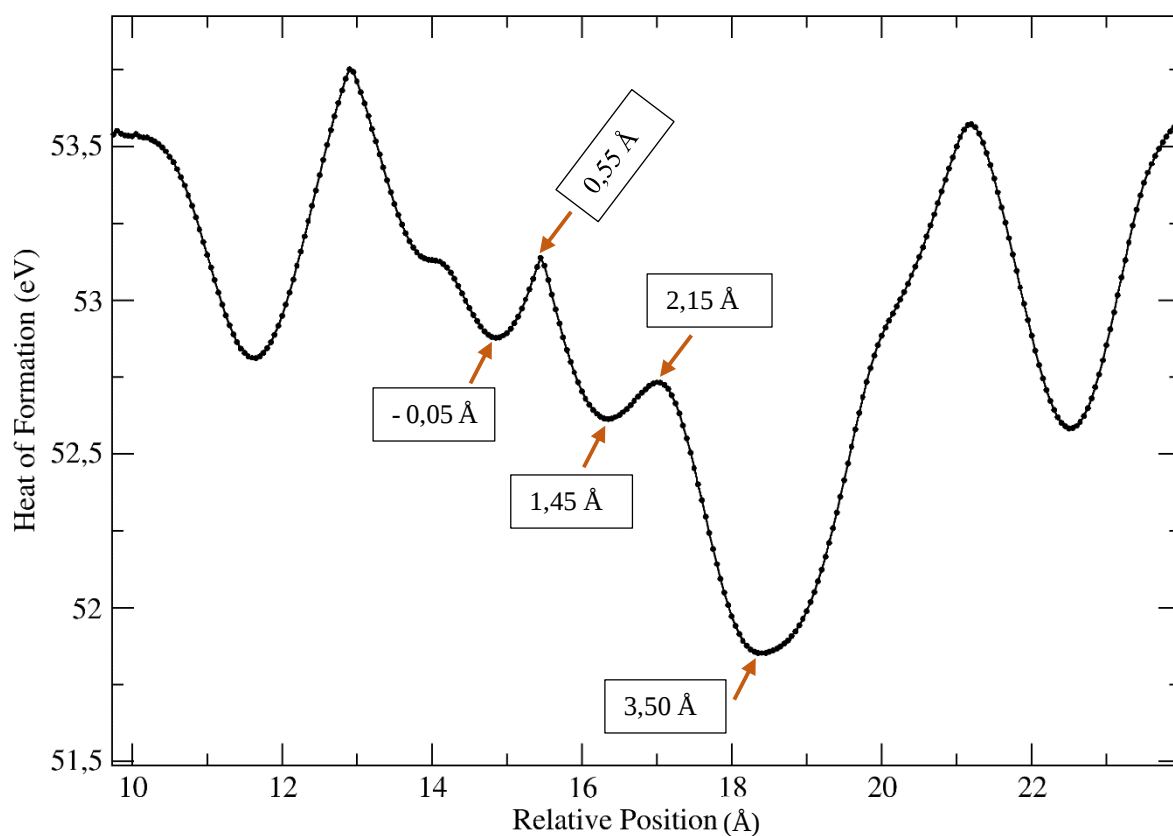


Gráfico 9: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Silício (Si) localizado a 1,5 Angstroms do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
- 0,05 Å $\rightarrow$ 0,55 Å	0,26
0,55 Å $\rightarrow$ 1,45 Å	- 0,53
1,45 Å $\rightarrow$ 2,15 Å	0,12
2,15 Å $\rightarrow$ 3,50 Å	- 0,88

Tabela 10: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 9 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

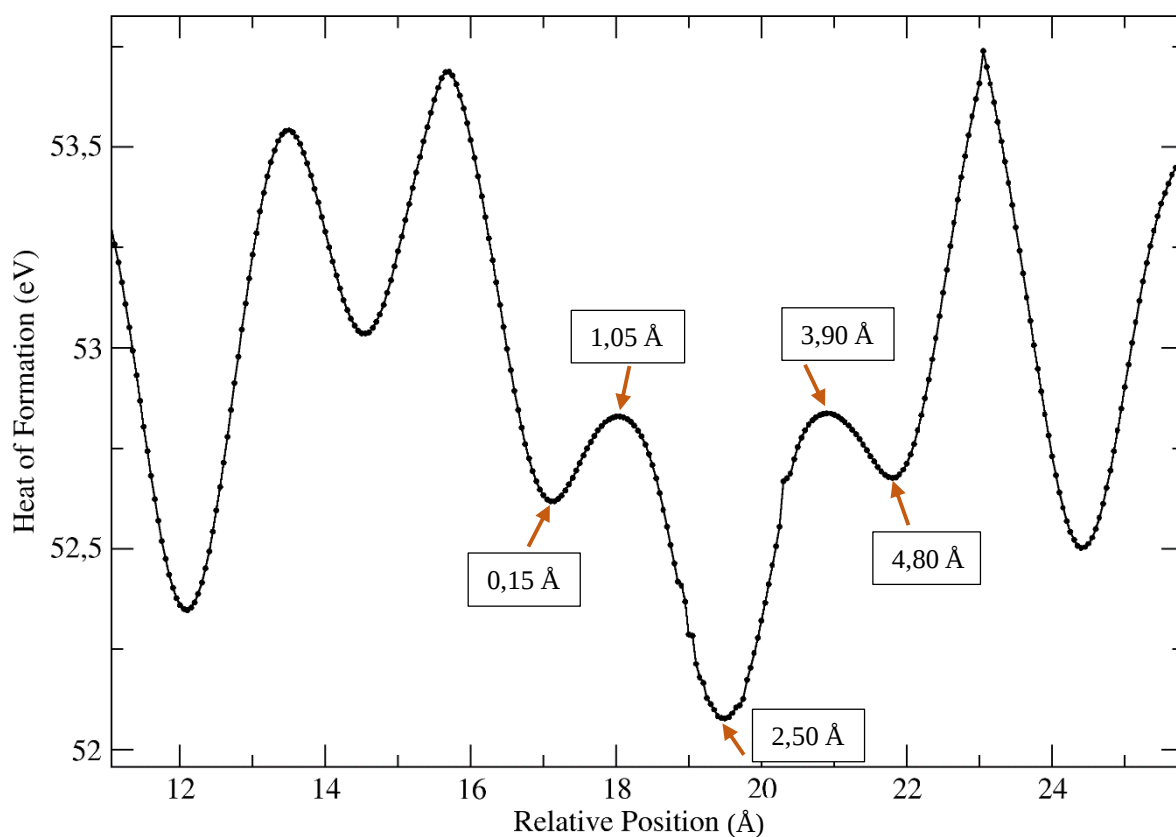


Gráfico 10: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Silício (Si) localizado a 1,5 Angstrons do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,15 Å $\rightarrow$ 1,05 Å	0,21
1,05 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	- 0,75
2,50 Å $\rightarrow$ 3,90 Å	0,76
3,90 Å $\rightarrow$ 4,80 Å	- 0,16

Tabela 11: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 10 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

5.2.3. SUBSTITUIÇÃO DE UM CARBONO POR GERMÂNIO (C₅₇GeH₁₈)

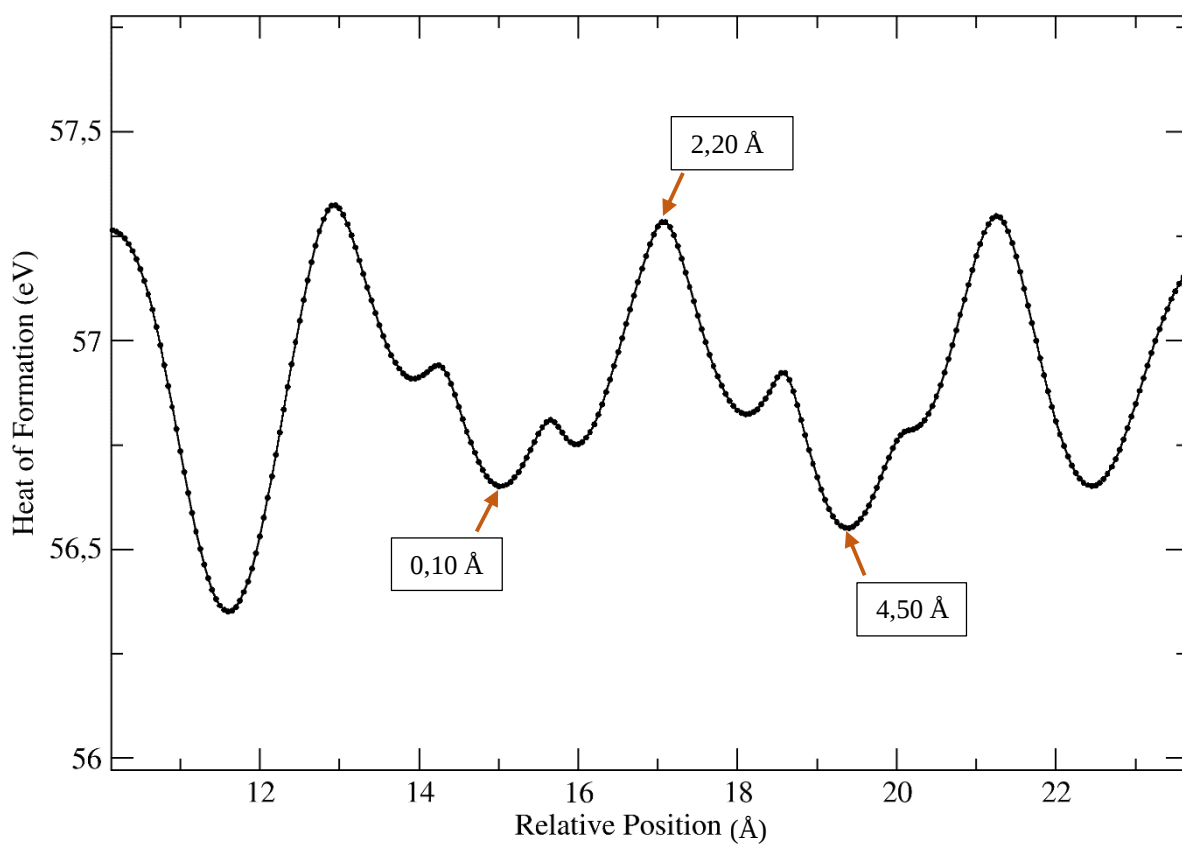


Gráfico 11: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Germânio (Ge) localizado no plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,10 Å $\rightarrow$ 2,20 Å	0,63
2,20 Å $\rightarrow$ 4,50 Å	- 0,73

Tabela 12: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 11 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

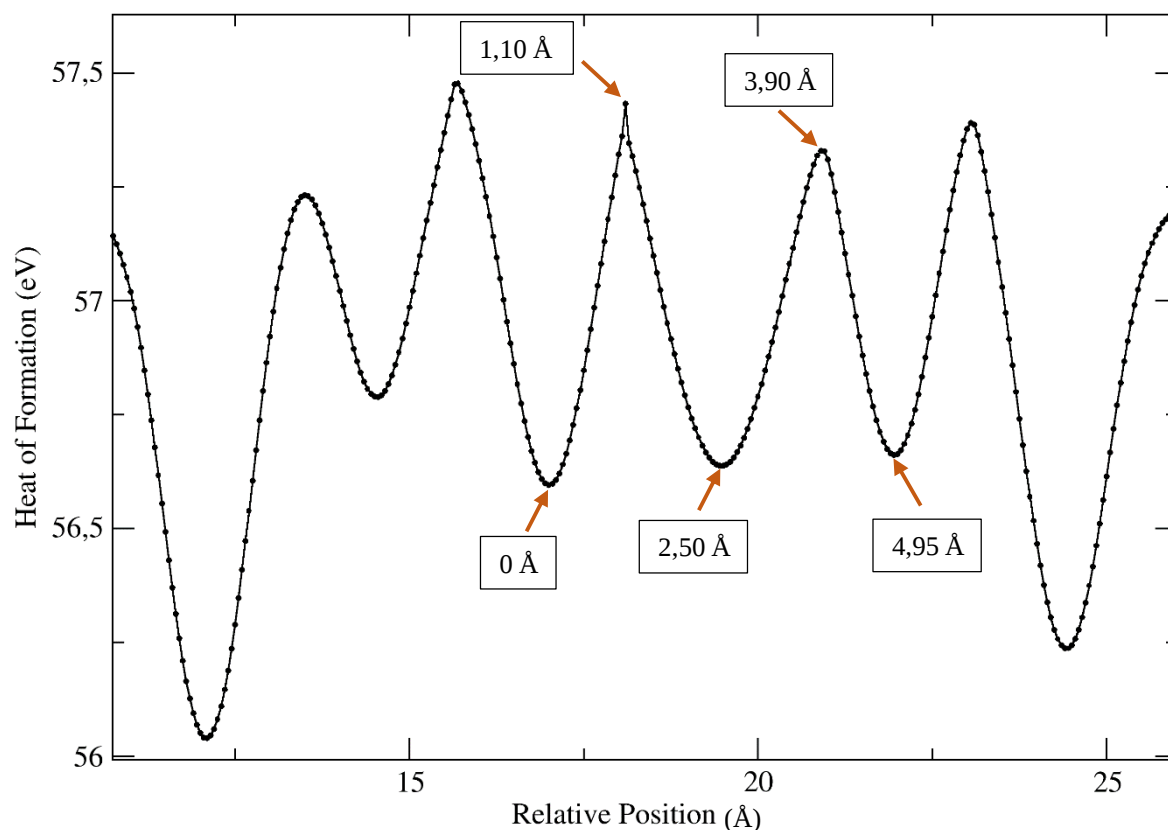


Gráfico 12: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Germânio (Ge) localizado no plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0 Å $\rightarrow$ 1,10 Å	0,84
1,10 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	- 0,79
2,50 Å $\rightarrow$ 3,90 Å	0,69
3,90 Å $\rightarrow$ 4,95 Å	- 0,67

Tabela 13: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 12 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

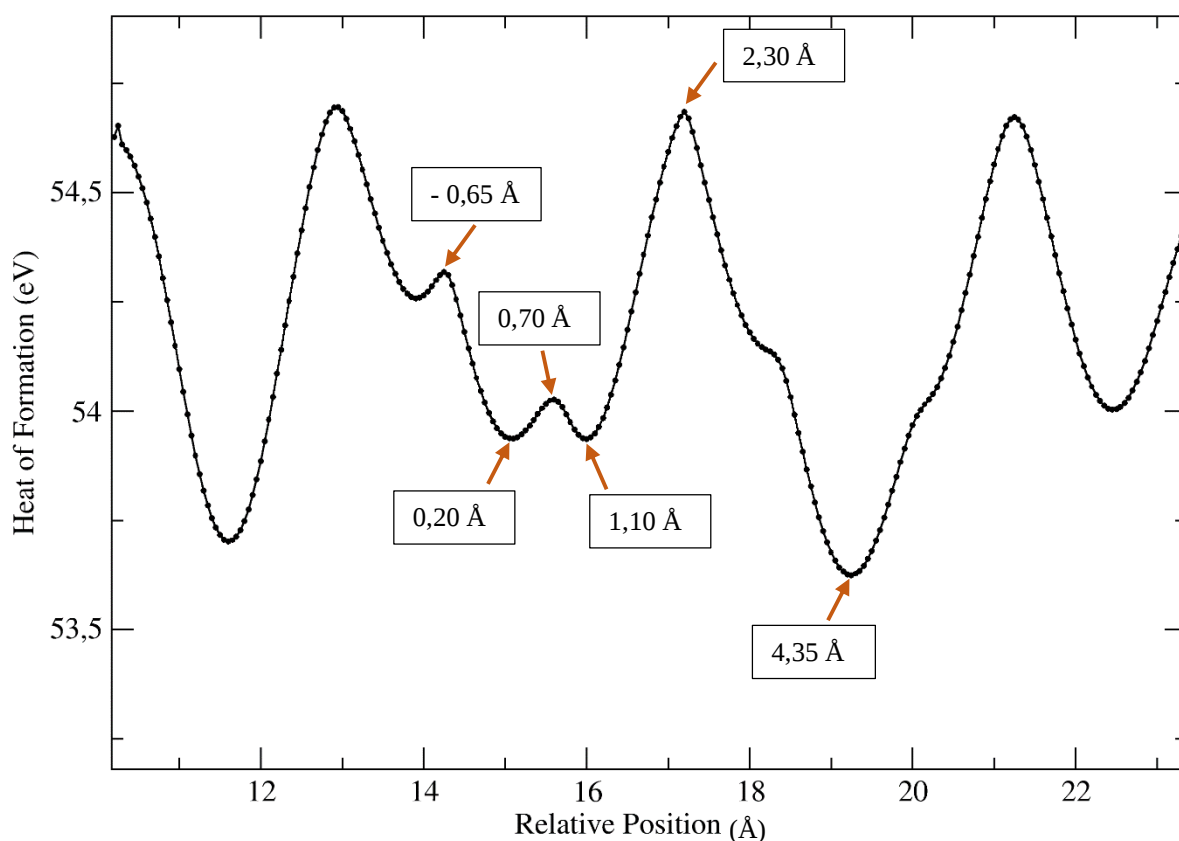


Gráfico 13: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Germânio (Ge) localizado a 0,5 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
- 0,65 Å $\rightarrow$ 0,20 Å	- 0,38
0,20 Å $\rightarrow$ 0,70 Å	0,09
0,70 Å $\rightarrow$ 1,10 Å	- 0,09
1,10 Å $\rightarrow$ 2,30 Å	0,74
2,30 Å $\rightarrow$ 4,35 Å	- 1,06

Tabela 14: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 13 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

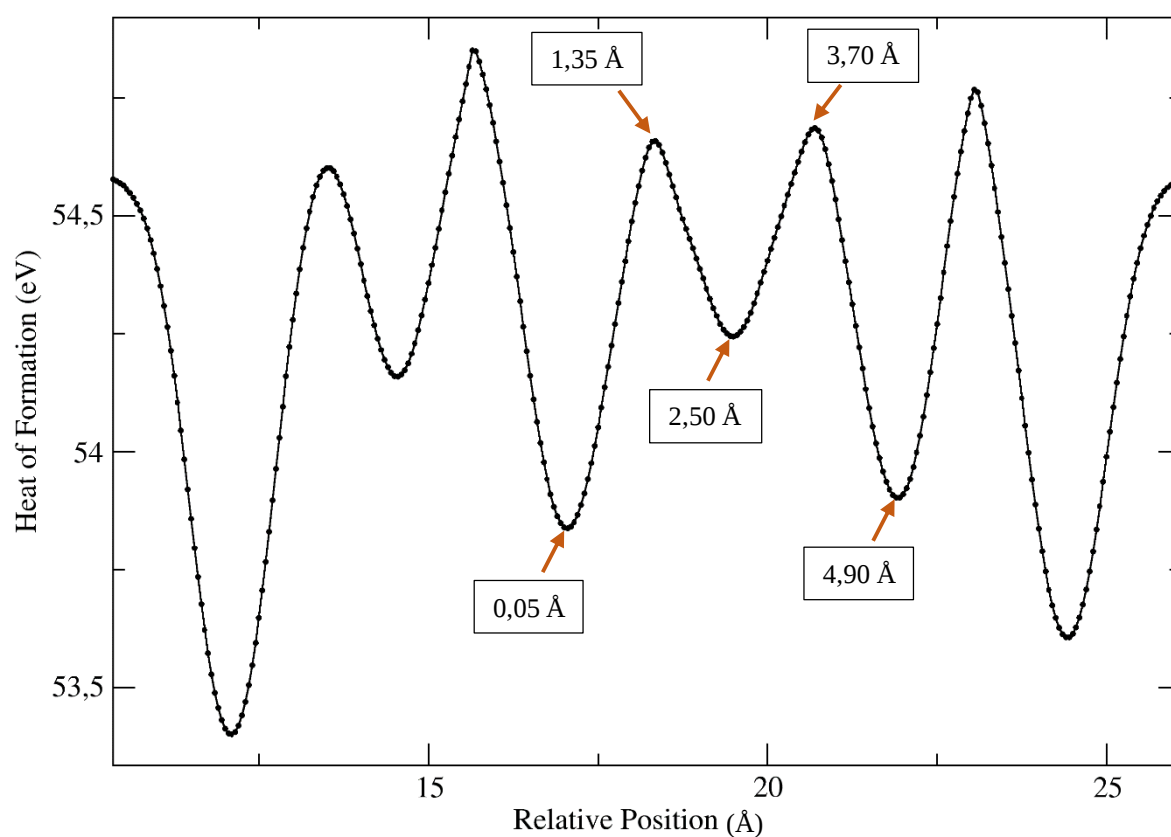


Gráfico 14: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Germânio (Ge) localizado a 0,5 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,05 Å $\rightarrow$ 1,35 Å	0,82
1,35 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	- 0,42
2,50 Å $\rightarrow$ 3,70 Å	0,45
3,70 Å $\rightarrow$ 4,90 Å	- 0,79

Tabela 15: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 14 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

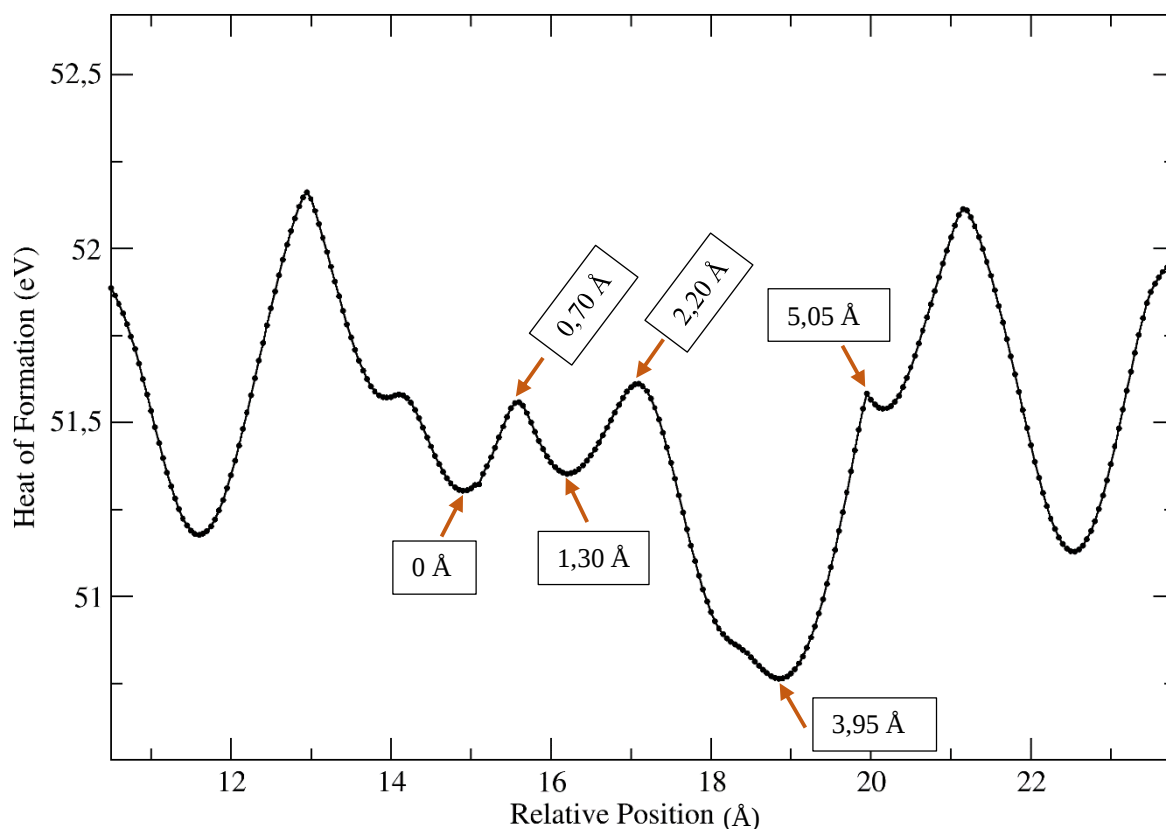


Gráfico 15: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Germânio (Ge) localizado a 1,0 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0 Å $\rightarrow$ 0,70 Å	0,26
0,70 Å $\rightarrow$ 1,30 Å	- 0,21
1,30 Å $\rightarrow$ 2,20 Å	0,26
2,20 Å $\rightarrow$ 3,95 Å	- 0,85
3,95 Å $\rightarrow$ 5,05 Å	0,82

Tabela 16: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos descolamentos estão indicadas no Gráfico 15 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

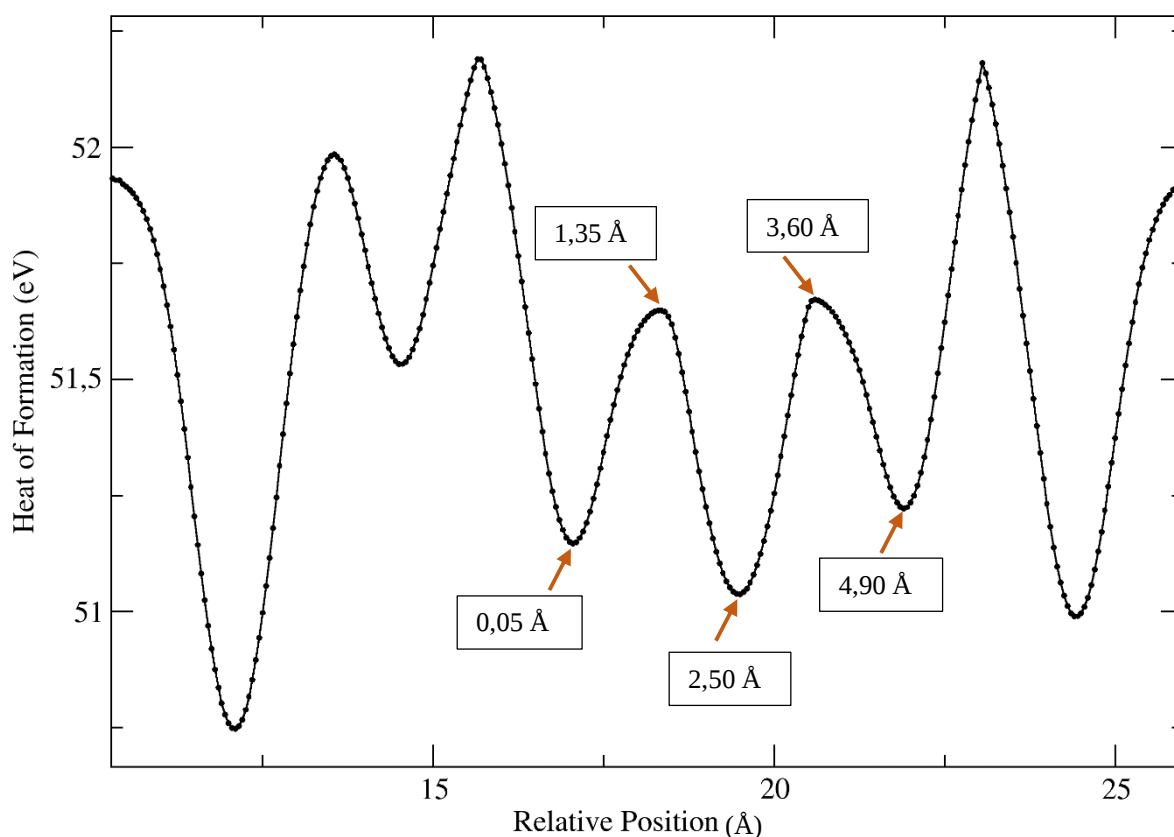


Gráfico 16: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Germânio (Ge) localizado a 1,0 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,05 Å $\rightarrow$ 1,35 Å	0,50
1,35 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	- 0,61
2,50 Å $\rightarrow$ 3,60 Å	0,63
3,60 Å $\rightarrow$ 4,90 Å	0,45

Tabela 17: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 16 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

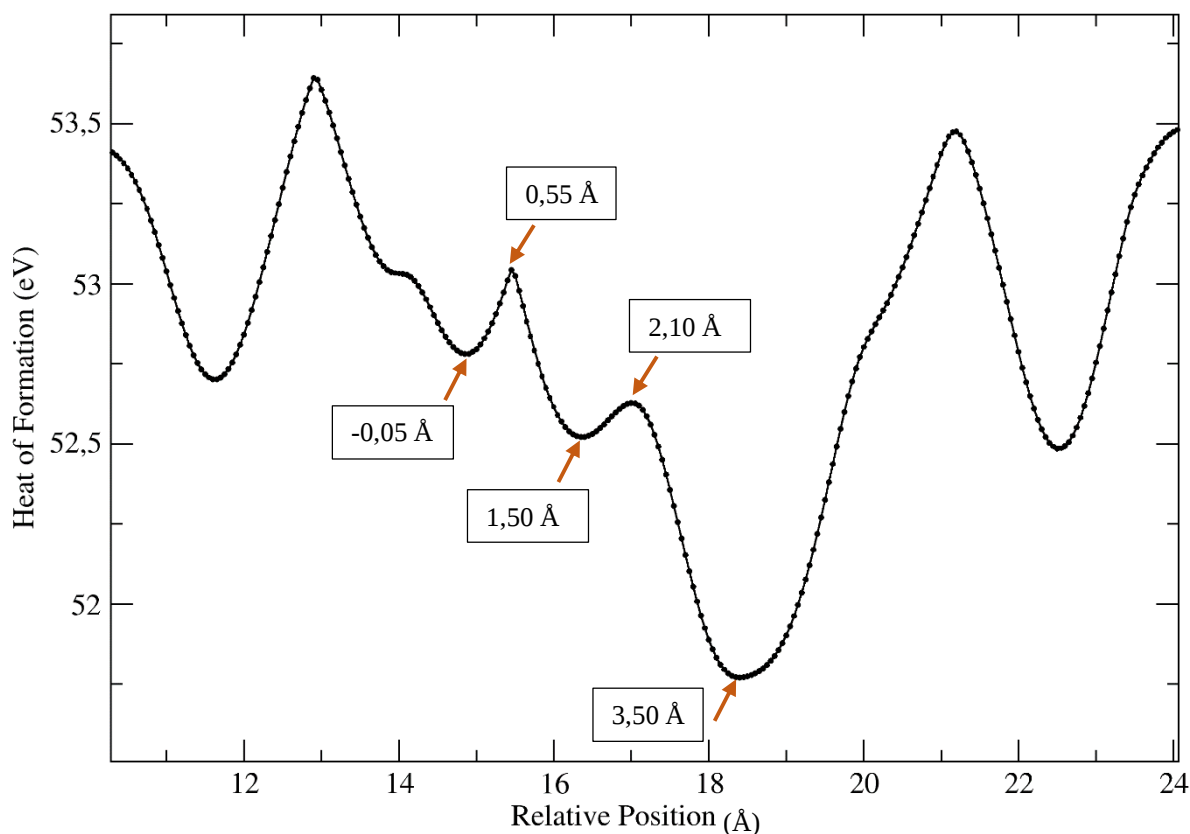


Gráfico 17: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Germânio (Ge) localizado a 1,5 Angstroms do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
- 0,05 Å $\rightarrow$ 0,55 Å	0,26
0,55 Å $\rightarrow$ 1,50 Å	- 0,52
1,50 Å $\rightarrow$ 2,10 Å	0,11
2,10 Å $\rightarrow$ 3,50 Å	- 0,86

Tabela 18: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 17 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

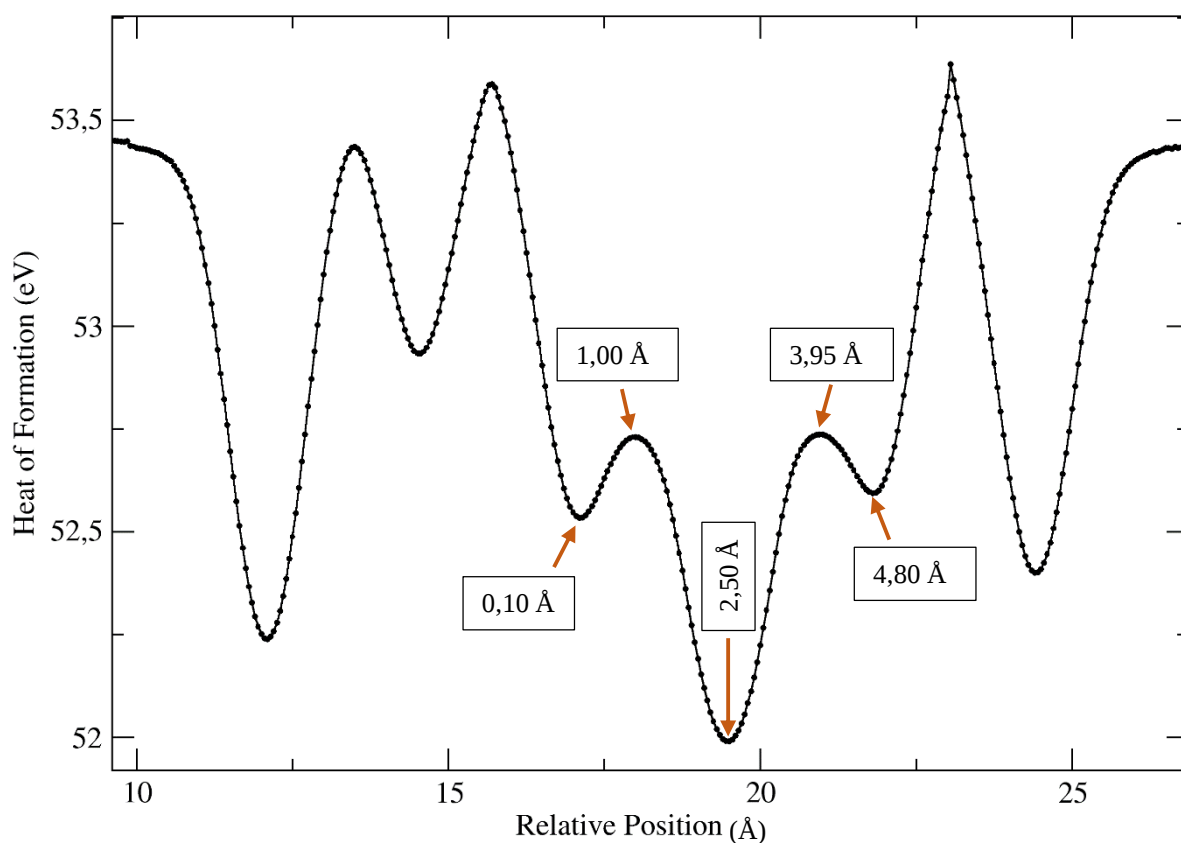


Gráfico 18: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Germânio (Ge) localizado a 1,5 Angstroms do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,10 Å $\rightarrow$ 1,00 Å	0,20
1,00 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	- 0,74
2,50 Å $\rightarrow$ 3,95 Å	0,75
3,95 Å $\rightarrow$ 4,80 Å	- 0,15

Tabela 19: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 18 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

5.2.4. SUBSTITUIÇÃO DE UM CARBONO POR ESTANHO ($C_{57}SnH_{18}$)

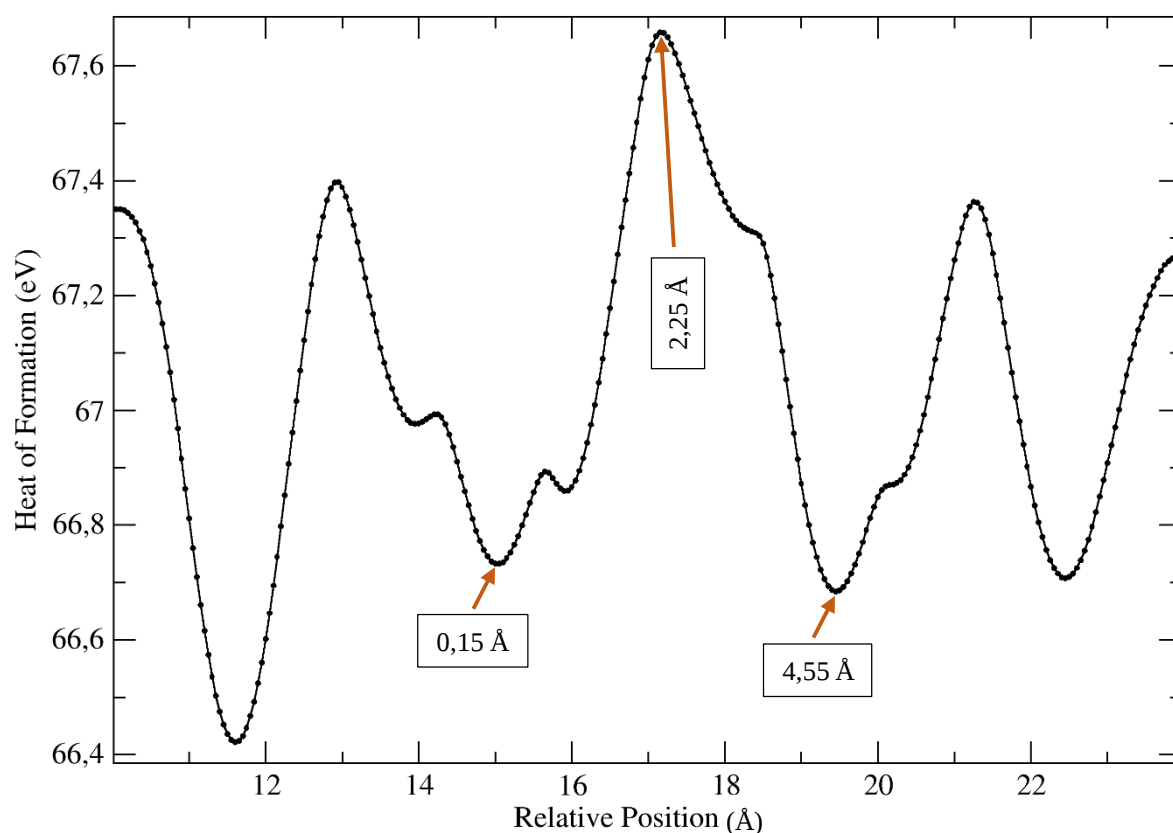


Gráfico 19: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Estanho (Sn) localizado no plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,15 Å $\rightarrow$ 2,25 Å	0,93
2,25 Å $\rightarrow$ 4,55 Å	- 0,98

Tabela 20: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 19 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

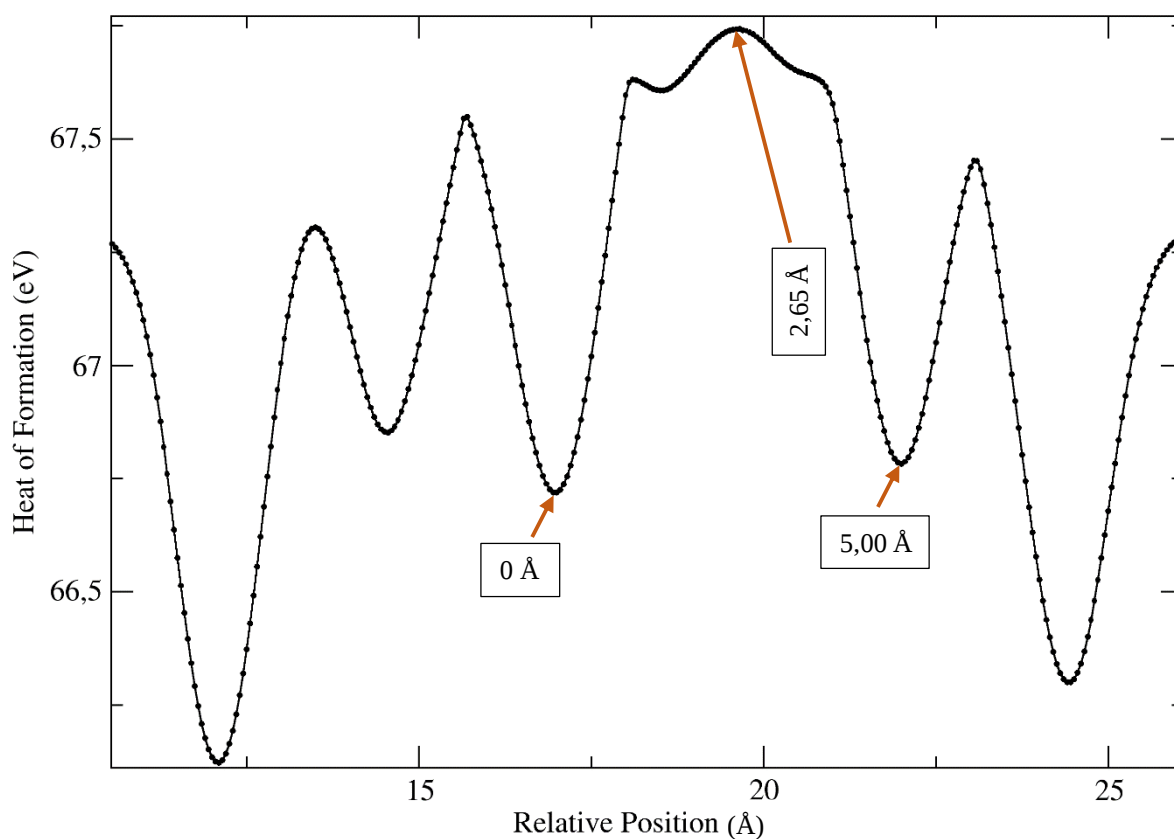


Gráfico 20: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Estanho (Sn) localizado no plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0 Å $\rightarrow$ 2,65 Å	1,02
2,65 Å $\rightarrow$ 5,00 Å	- 0,96

Tabela 21: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 20 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

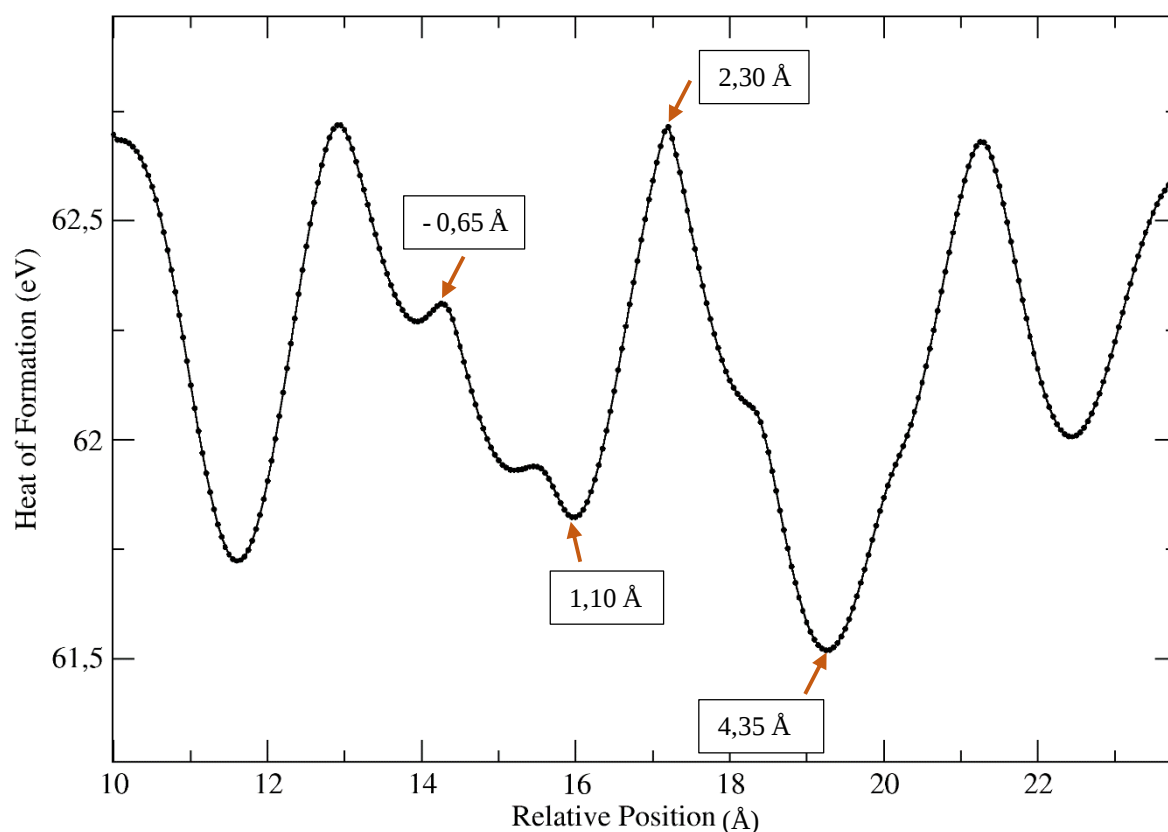


Gráfico 21: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Estanho (Sn) localizado a 0,5 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
- 0,65 Å $\rightarrow$ 1,10 Å	- 0,49
1,10 Å $\rightarrow$ 2,30 Å	0,89
2,30 Å $\rightarrow$ 4,35 Å	- 1,19

Tabela 22: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos descolamentos estão indicadas no Gráfico 21 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

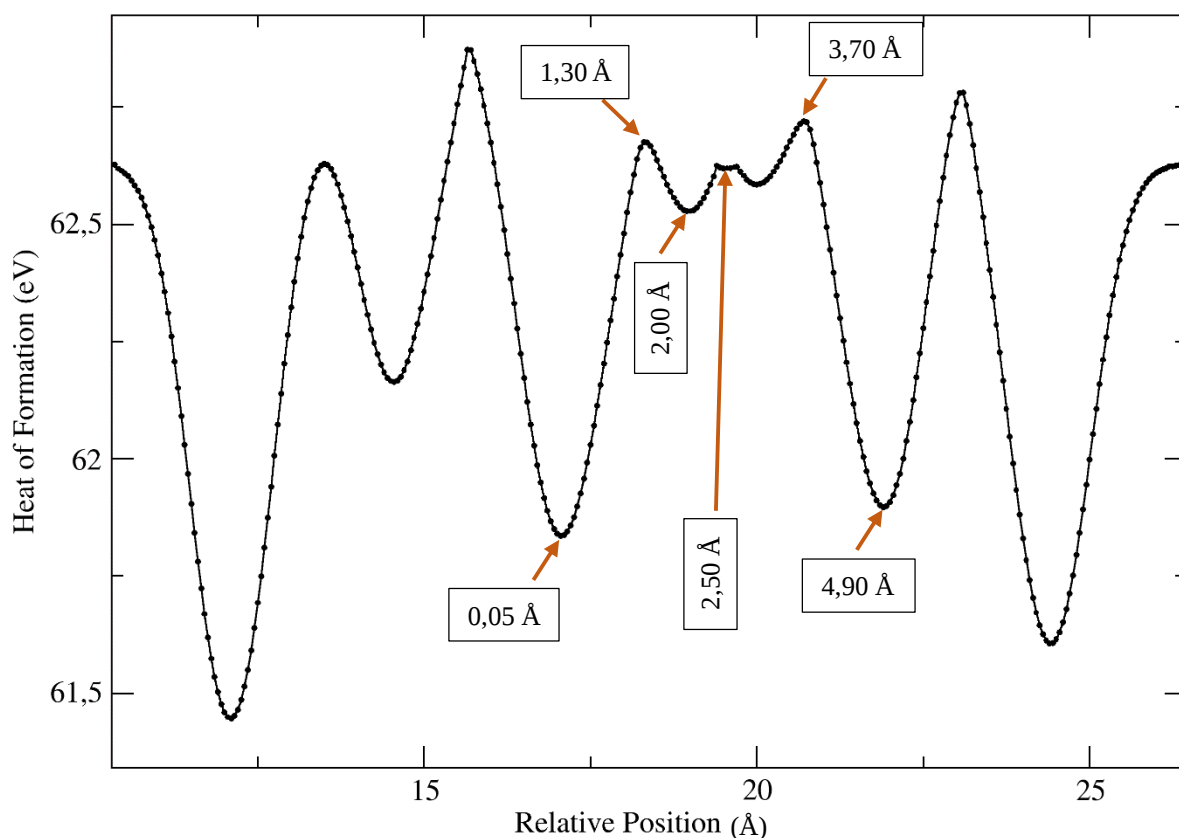


Gráfico 22: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Estanho (Sn) localizado a 0,5 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,05 Å $\rightarrow$ 1,30 Å	0,84
1,30 Å $\rightarrow$ 2,00 Å	- 0,15
2,00 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	0,10
2,50 Å $\rightarrow$ 3,70 Å	0,11
3,70 Å $\rightarrow$ 4,90 Å	- 0,82

Tabela 23: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos descolamentos estão indicadas no Gráfico 22 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

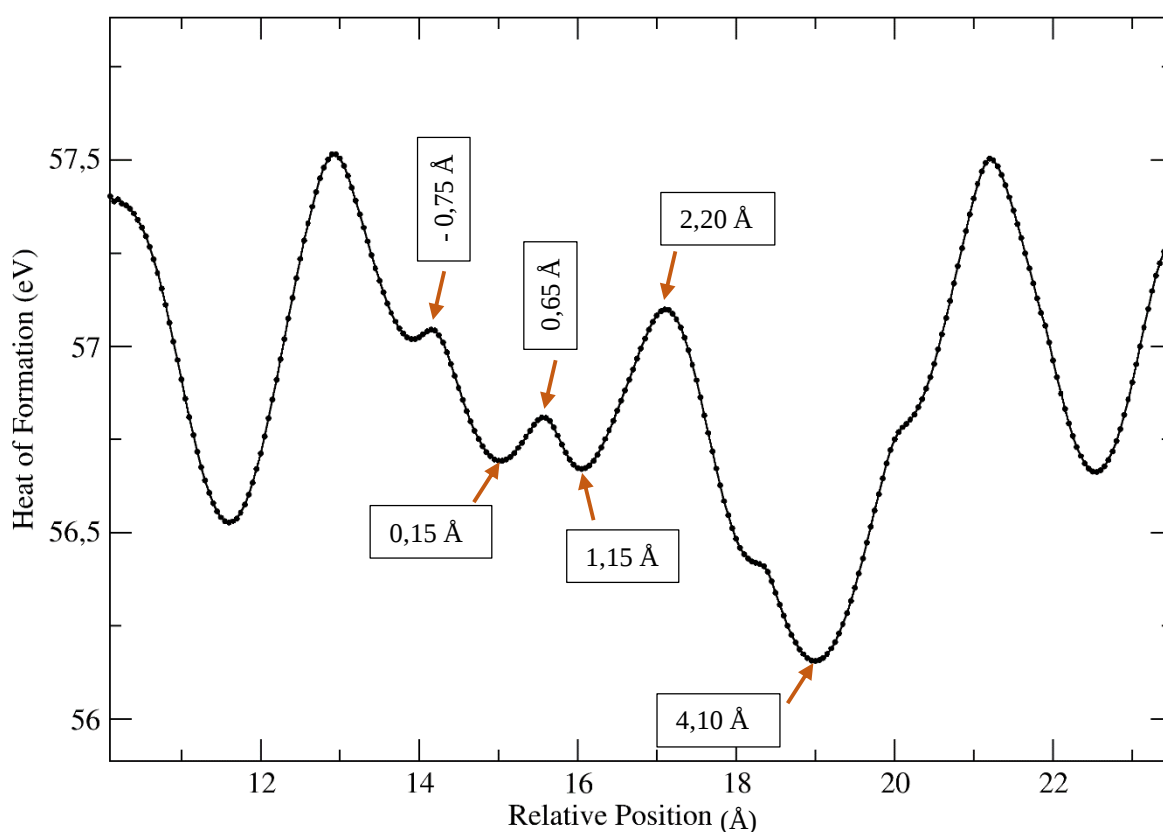


Gráfico 23: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Estanho (Sn) localizado a 1,0 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
- 0,75 Å $\rightarrow$ 0,15 Å	- 0,35
0,15 Å $\rightarrow$ 0,65 Å	0,12
0,65 Å $\rightarrow$ 1,15 Å	- 0,14
1,15 Å $\rightarrow$ 2,20 Å	0,43
2,20 Å $\rightarrow$ 4,10 Å	- 0,95

Tabela 24: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 23 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

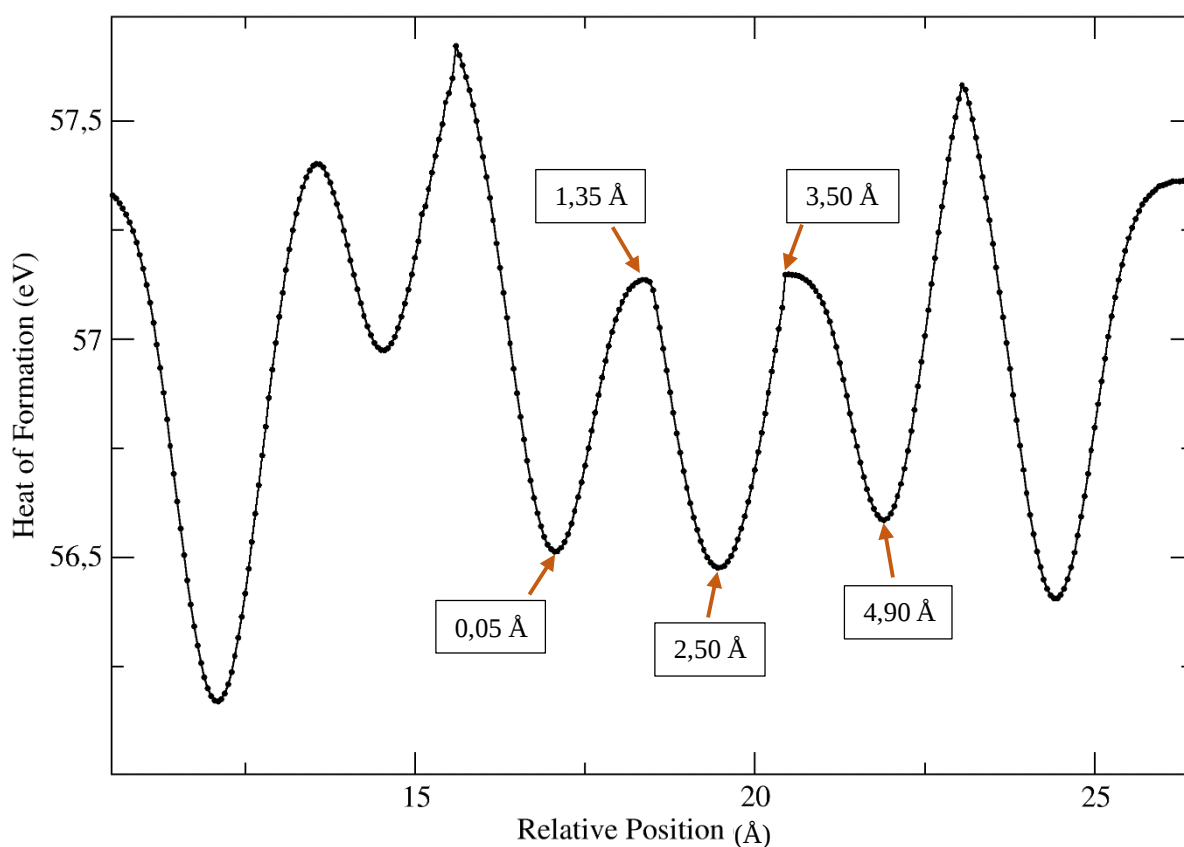


Gráfico 24: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (2) – vide figura 3 – com o átomo de Estanho (Sn) localizado a 1,0 Angstrom do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,05 Å $\rightarrow$ 1,35 Å	0,63
1,35 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	- 0,66
2,50 Å $\rightarrow$ 3,50 Å	0,67
3,50 Å $\rightarrow$ 4,90 Å	- 0,57

Tabela 25: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 24 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

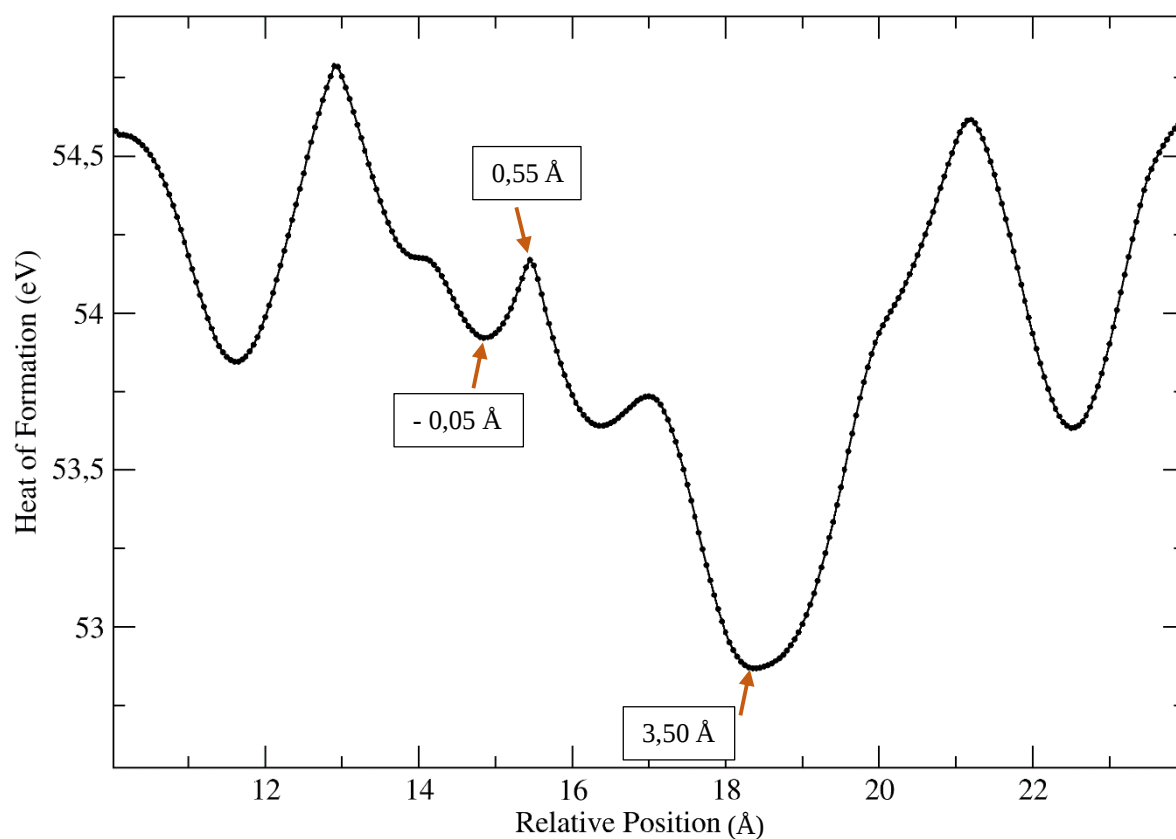


Gráfico 25: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Estanho (Sn) localizado a 1,5 Angstrons do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
- 0,05 Å $\rightarrow$ 0,55 Å	0,25
0,55 Å $\rightarrow$ 3,50 Å	- 1,30

Tabela 26: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 4). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 25 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 4).

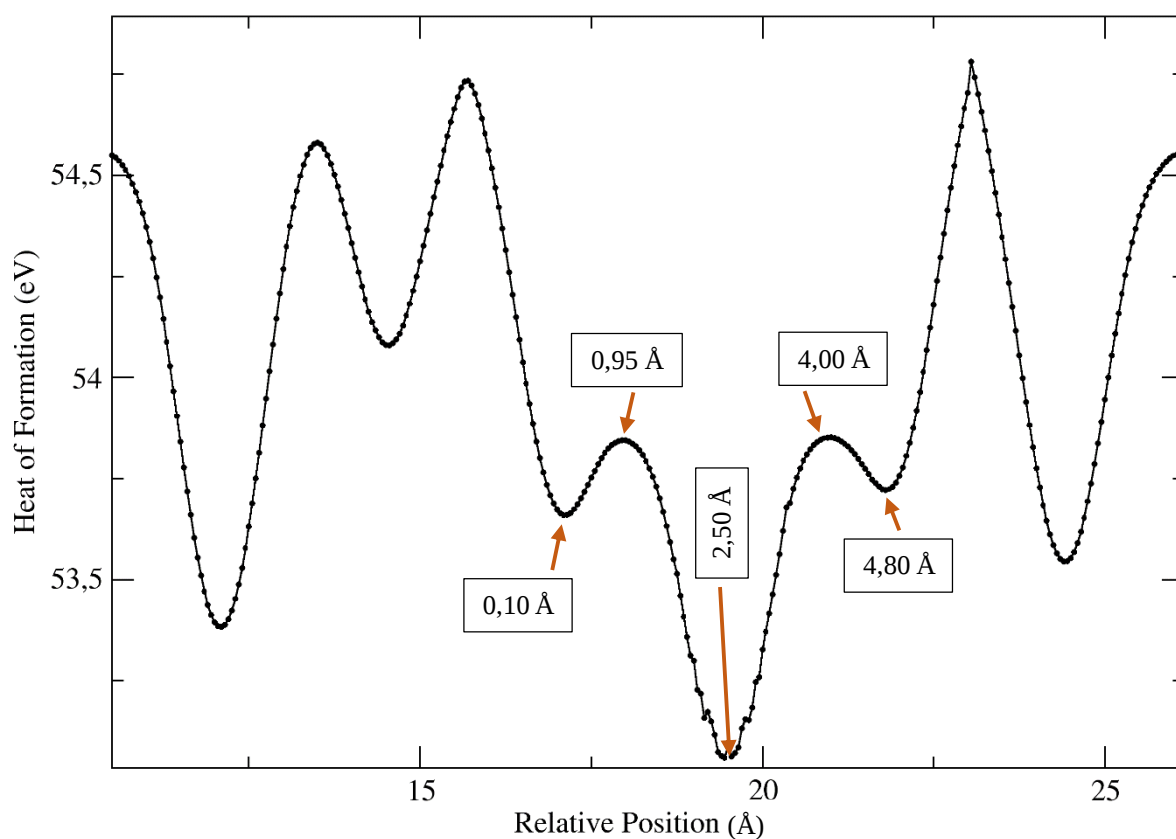


Gráfico 26: Curva do Calor de Formação em função da posição do átomo de carbono em relação a folha de supercoroneno para a trajetória (1) – vide figura 3 – com o átomo de Estanho (Sn) localizado a 1,5 Angstroms do plano da folha (vide figura 2).

Deslocamento do Átomo de Carbono	Variação do Calor de Formação ΔH (eV)
0,10 Å $\rightarrow$ 0,95 Å	0,18
0,95 Å $\rightarrow$ 2,50 Å	- 0,79
2,50 Å $\rightarrow$ 4,00 Å	0,80
4,00 Å $\rightarrow$ 4,80 Å	- 0,13

Tabela 27: Variação do Calor de Formação para cada deslocamento do átomo de carbono sobre a folha de supercoroneno (Vide figura 5). As posições referentes aos deslocamentos estão indicadas no Gráfico 26 (os valores foram obtidos assumindo a Posição 1 como origem – vide figura 5).

5.3. REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL

A densidade eletrônica total também foi obtida pelo pacote MOPAC®2012, utilizando o método PM6, e, posteriormente, visualizada através do software Molden®. Após gerarmos o arquivo binário .gpt (por meio do comando *graph* no arquivo de input do Mopac®), que contém a função de onda eletrônica da estrutura final, utilizamos a função *Space* do Molden® para plotar a superfície de contorno escolhida (valor 2,0 Å).

Apresentamos, abaixo, a Densidade Eletrônica Total obtida para as diferentes estruturas.

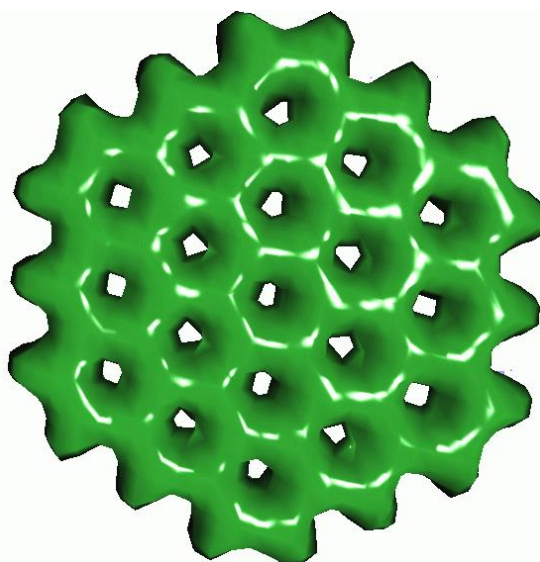


Figura 6: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno.

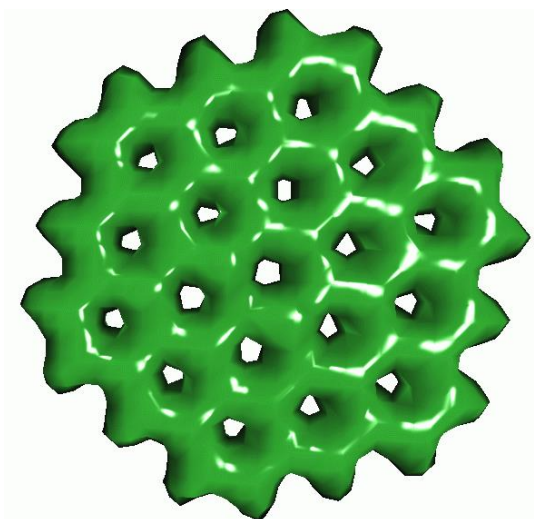


Figura 7: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Si (no plano da folha).

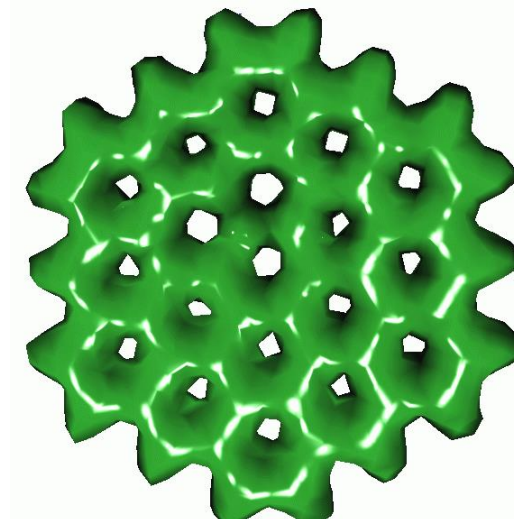


Figura 8: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Si (distante 0,5 Å do plano da folha).

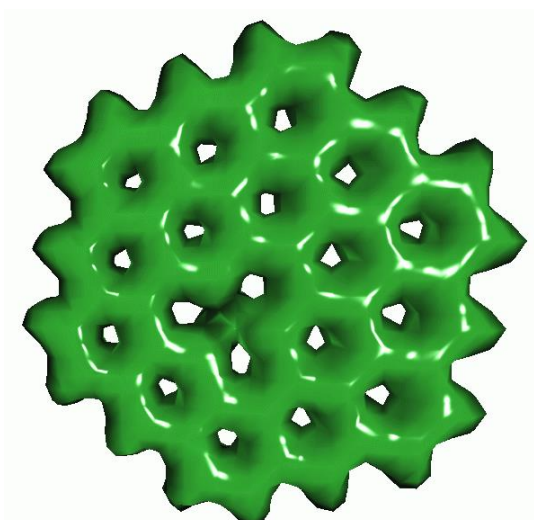


Figura 9: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Si (distante 1,0 Å do plano da folha).

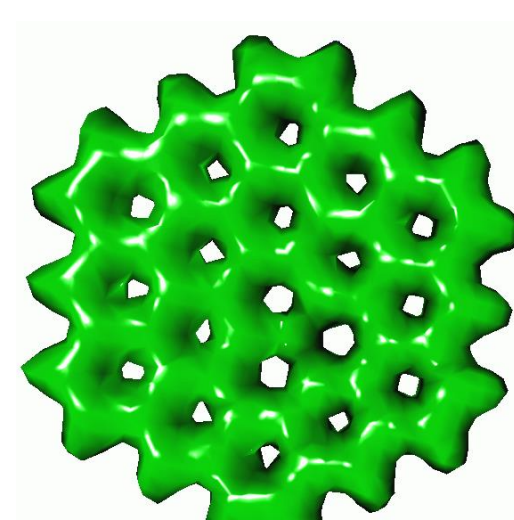


Figura 10: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Si (distante 1,5 Å do plano da folha).

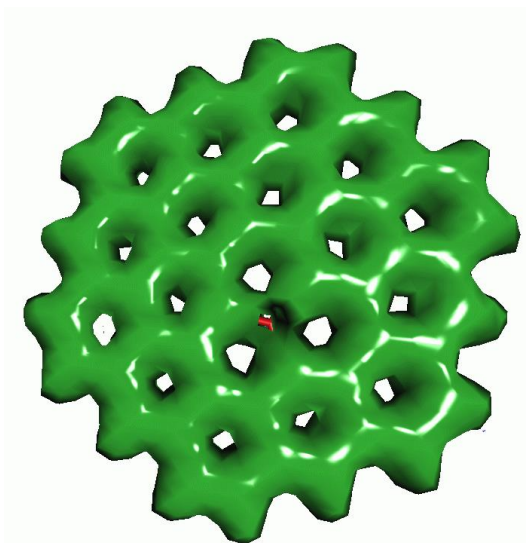


Figura 11: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Ge (no plano da folha).

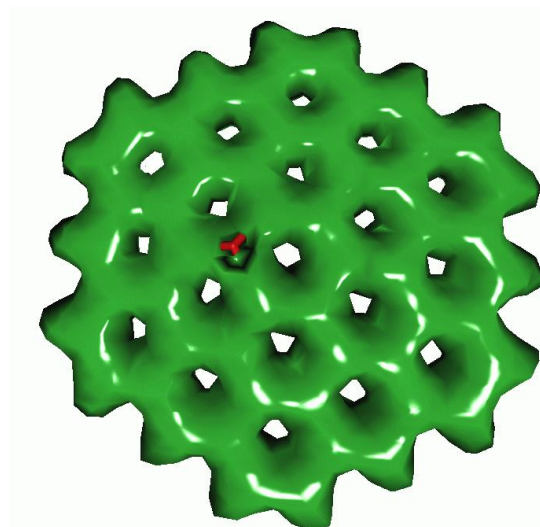


Figura 12: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Ge (distante 0,5 Å do plano da folha).

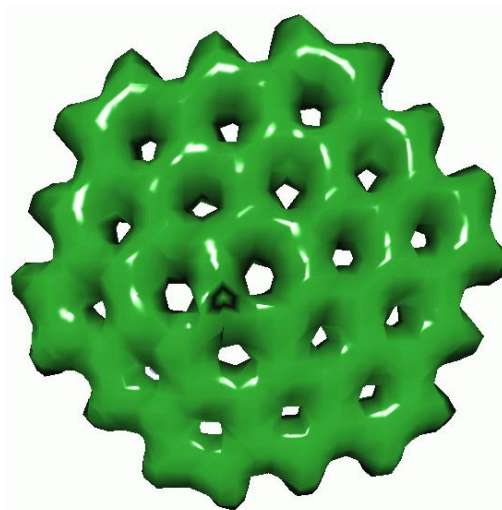


Figura 13: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Ge (distante 1,0 Å do plano da folha).

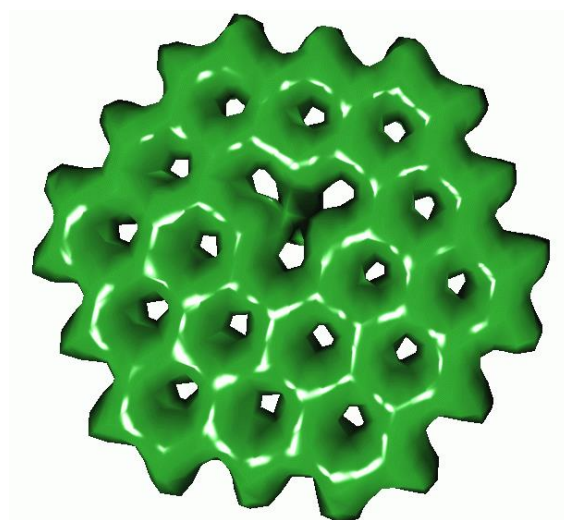


Figura 14: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Ge (distante 1,5 Å do plano da folha).

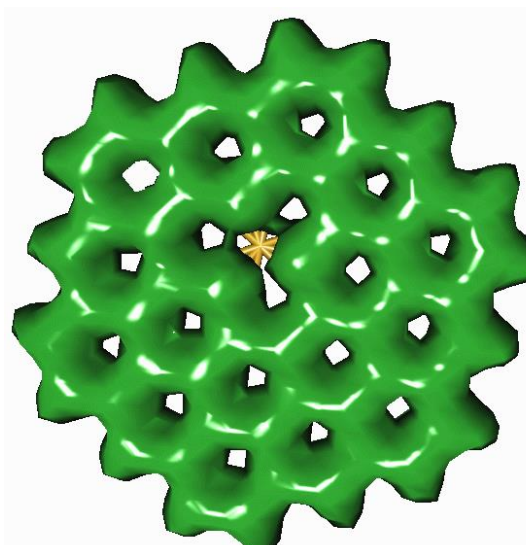


Figura 15: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Sn (no plano da folha).

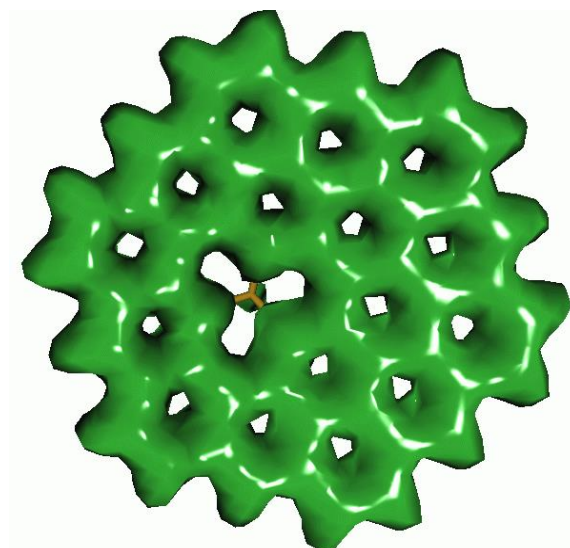


Figura 16: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Sn (distante 0,5 Å do plano da folha).

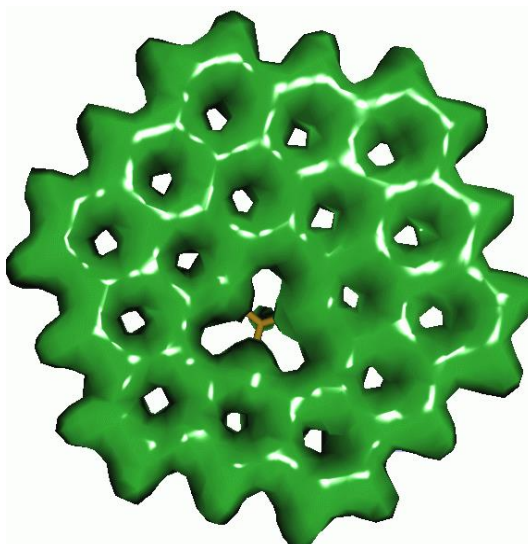


Figura 17: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Sn (distante 1,0 Å do plano da folha).

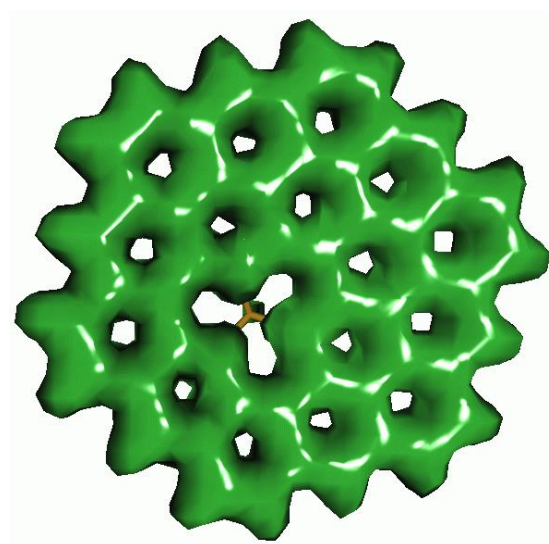


Figura 18: Mapeamento da densidade eletrônica total do supercoroneno com heteroátomo Sn (distante 1,5 Å do plano da folha).

5.4. REPRESENTAÇÃO DO ORBITAIS HOMO

Assim como a Densidade Eletrônica Total, a função de onda do orbital HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) foi obtida pelo pacote MOPAC®2012, utilizando o método PM6, e, posteriormente, visualizada através do software Molden®. Por meio do mesmo arquivo binário .gpt, que contém a função de onda eletrônica da estrutura final, plotamos um gráfico tridimensional da função de onda do orbital HOMO (a superfície de contorno escolhida foi de 0,5 Å).

Abaixo apresentamos, a representação tridimensional dos orbital HOMO das diferentes estruturas.

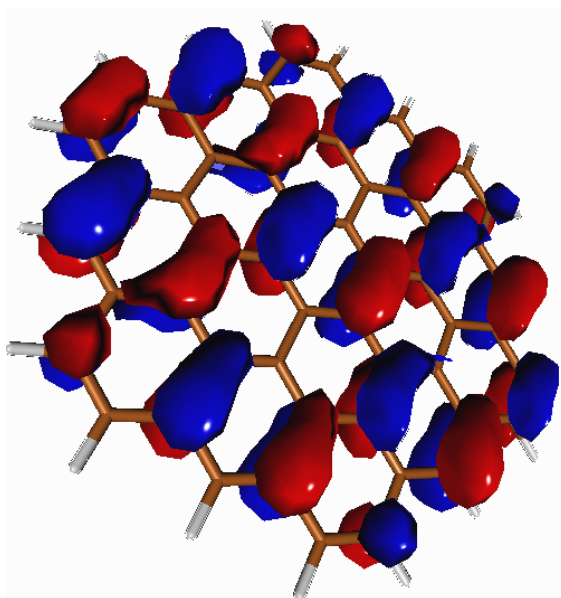


Figura 19: Representação tridimensional da função de onda do orbital HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno.

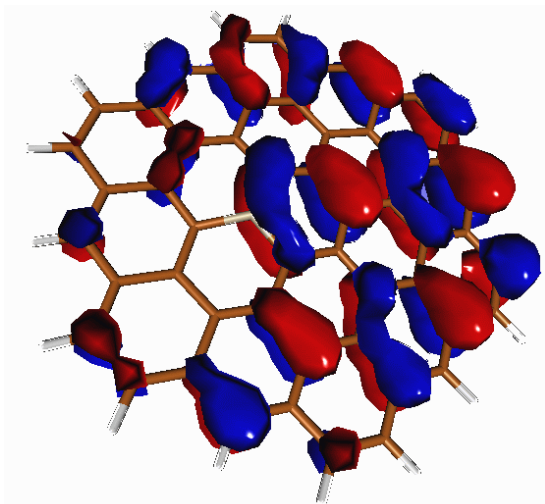


Figura 20: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Si (no plano da folha).

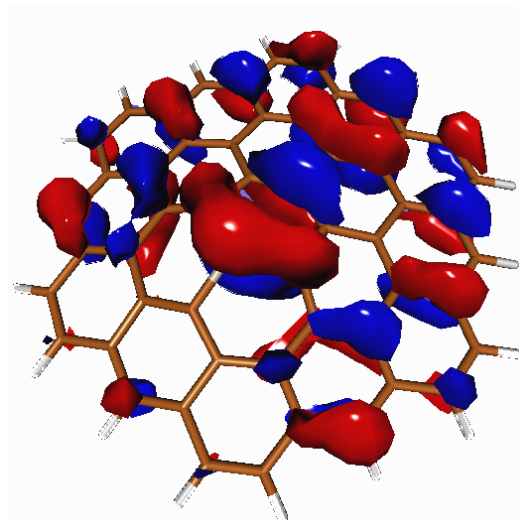


Figura 21: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Si (distante 0,5 Å do plano da folha).

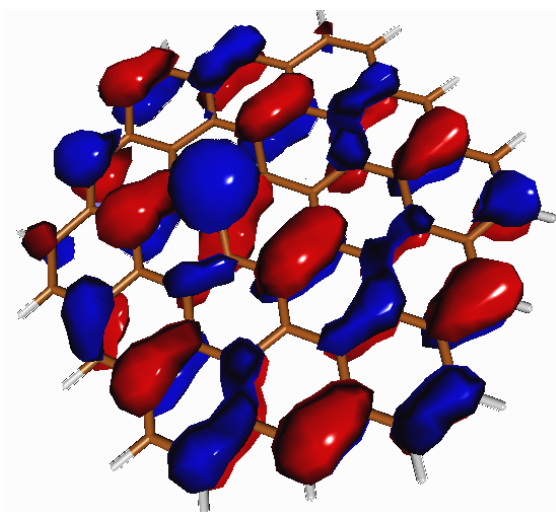


Figura 22: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Si (distante 1,0 Å do plano da folha).

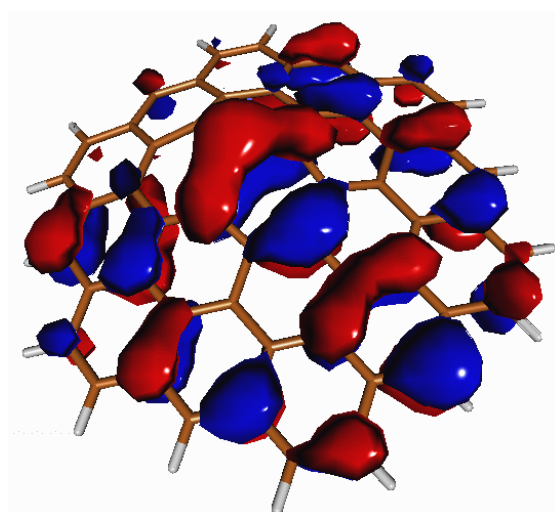


Figura 23: Representação tridimensional da função de onda do orbital (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Si (distante 1,5 Å do plano da folha).

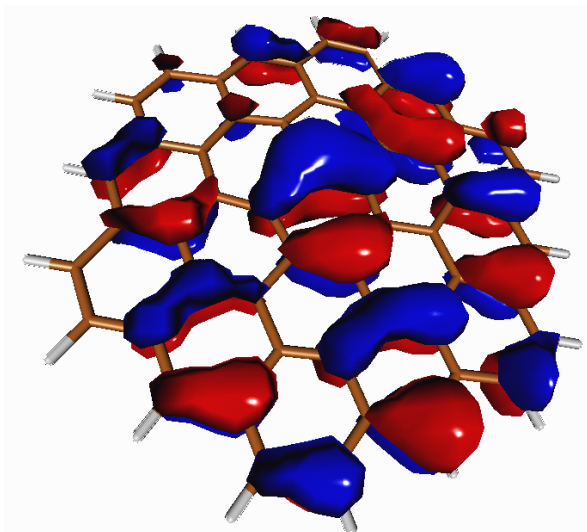


Figura 24: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Ge (no plano da folha).

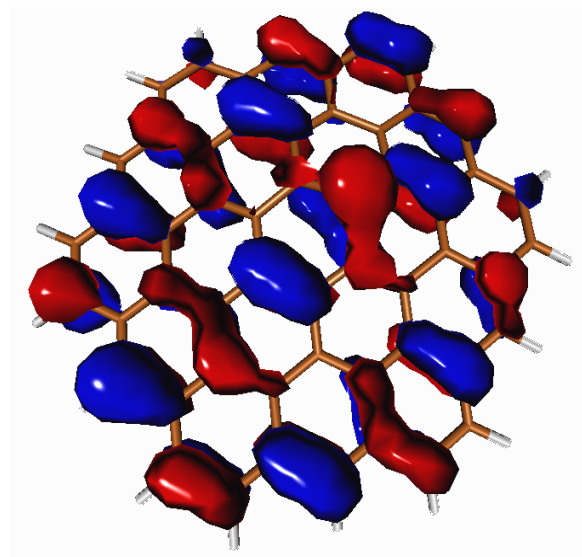


Figura 25: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Ge (distante 0,5 Å do plano da folha).

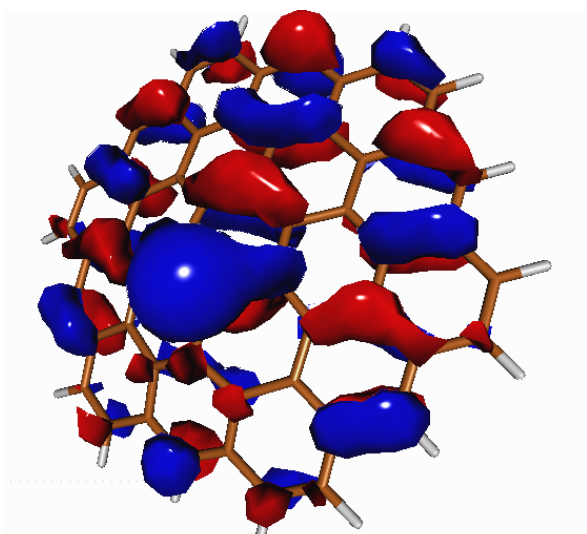


Figura 26: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Ge (distante 1,0 Å do plano da folha).

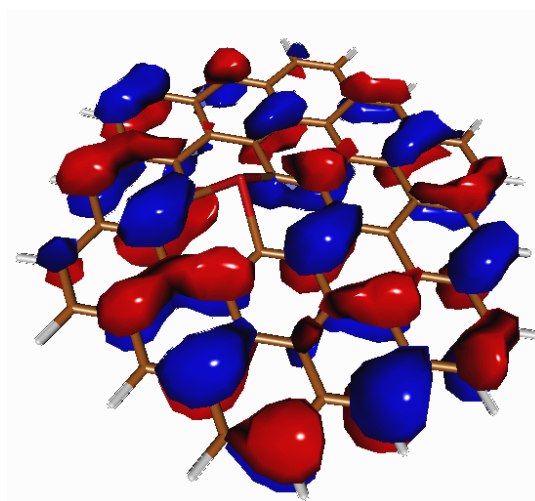


Figura 27: Representação tridimensional da função de onda do orbital (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Ge (distante 1,5 Å do plano da folha).

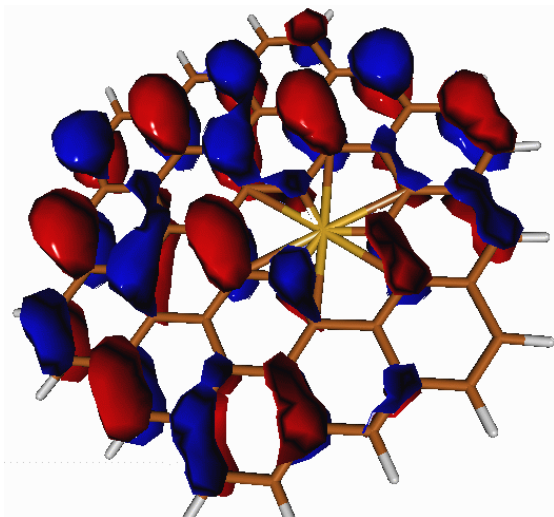


Figura 28: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Sn (no plano da folha).

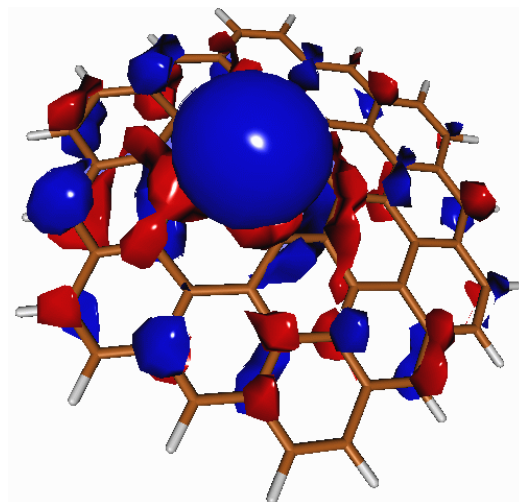


Figura 29: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Sn (distante 0,5 Å do plano da folha).

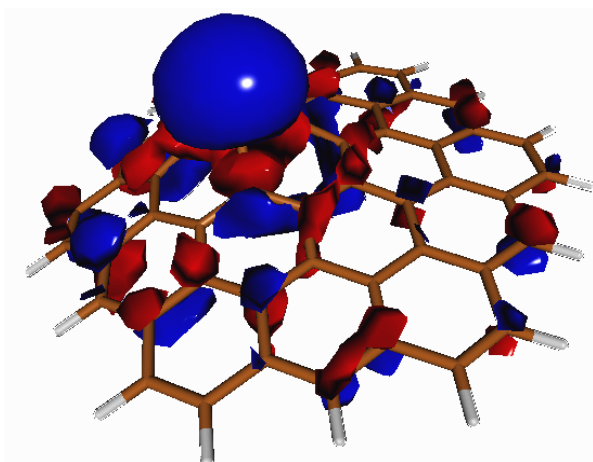


Figura 30: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Sn (distante 1,0 Å do plano da folha).

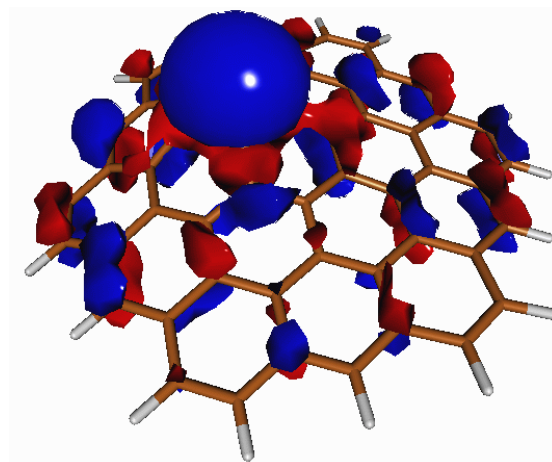


Figura 31: Representação tridimensional da função de onda do orbital (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Sn (distante 1,5 Å do plano da folha).

5.5. REPRESENTAÇÃO DOS ORBITAIS LUMO

Analogamente ao orbital HOMO, a função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) foi obtida pelo pacote MOPAC®2012, utilizando o método PM6, e, posteriormente, visualizada através do software Molden®. Por meio do mesmo arquivo binário .gpt, que contém a função de onda eletrônica da estrutura final, plotamos um gráfico tridimensional da função de onda do orbital LUMO (a superfície de contorno escolhida foi de 0,5 Å).

Abaixo apresentamos, a representação tridimensional dos orbital LUMO das diferentes estruturas.

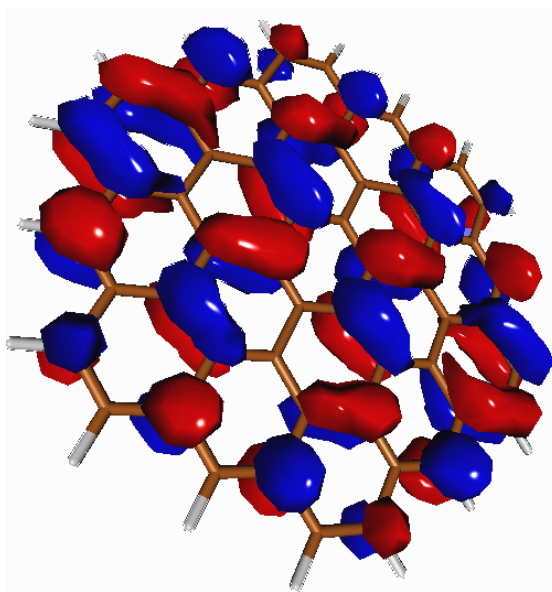


Figura 32: Representação tridimensional da função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno.

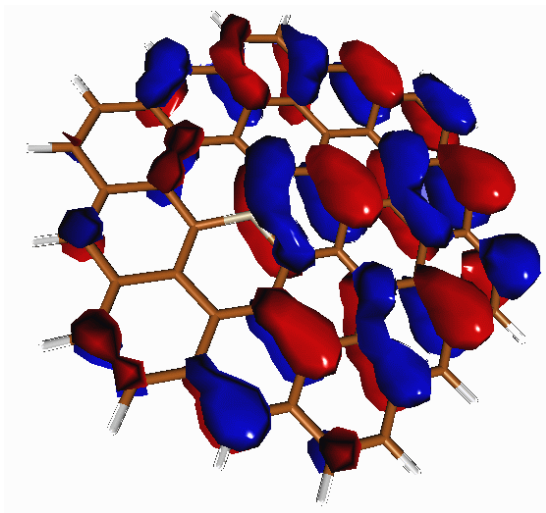


Figura 33: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Si (no plano da folha).

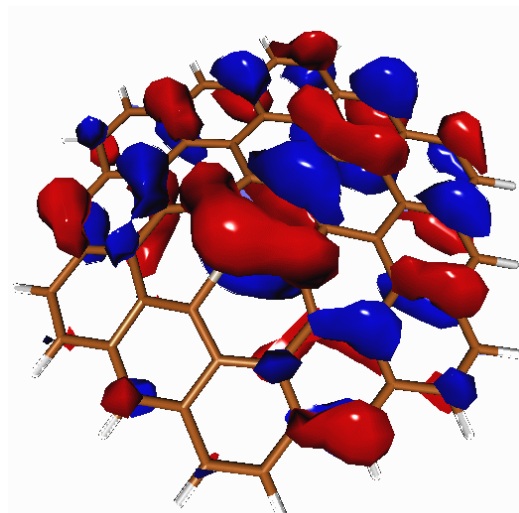


Figura 34: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Si (distante 0,5 Å do plano da folha).

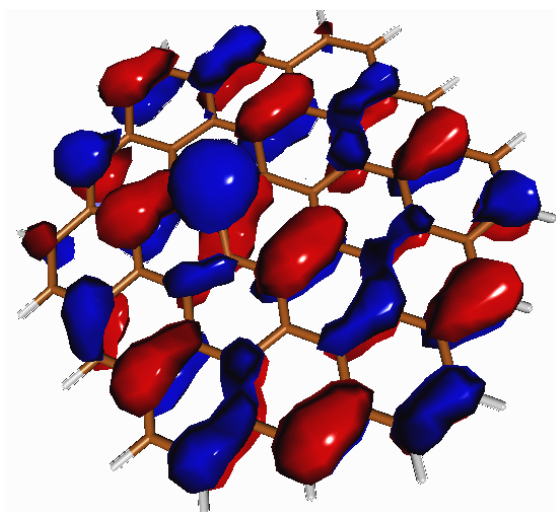


Figura 35: Representação tridimensional da função de onda do orbital Homo (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Si (distante 1,0 Å do plano da folha).

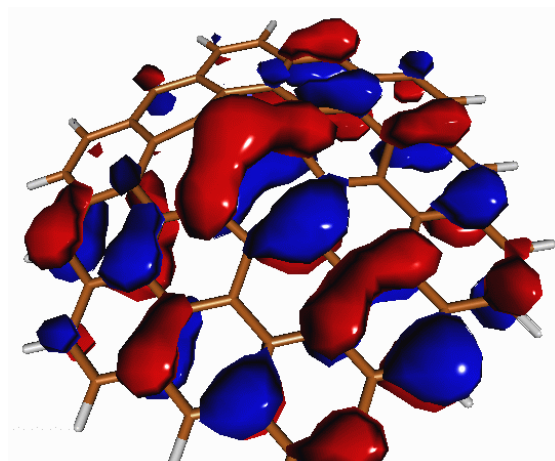


Figura 36: Representação tridimensional da função de onda do orbital (Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Si (distante 1,5 Å do plano da folha).

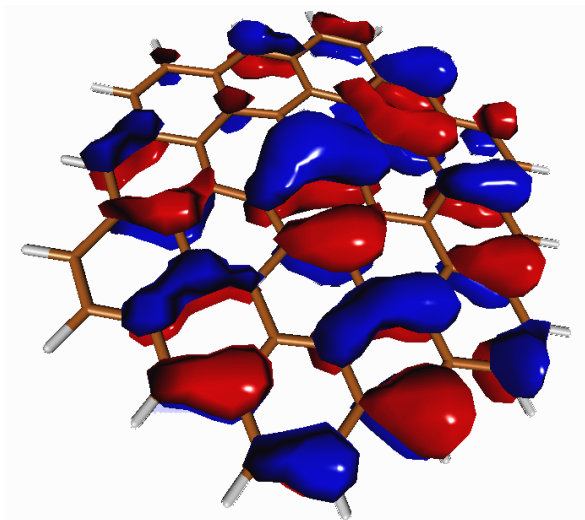


Figura 37: Representação tridimensional da função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Ge (no plano da folha).

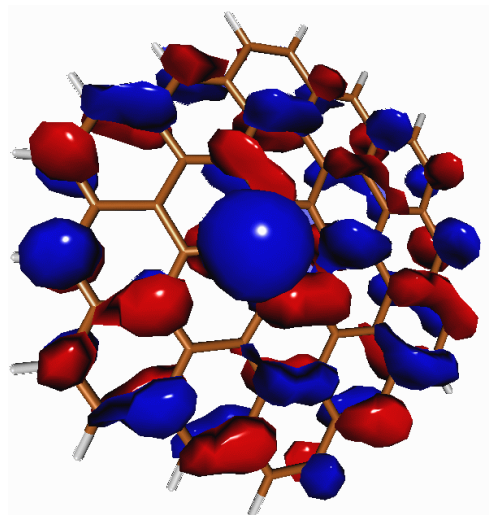


Figura 38: Representação tridimensional da função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Ge (distante 0,5 Å do plano da folha).

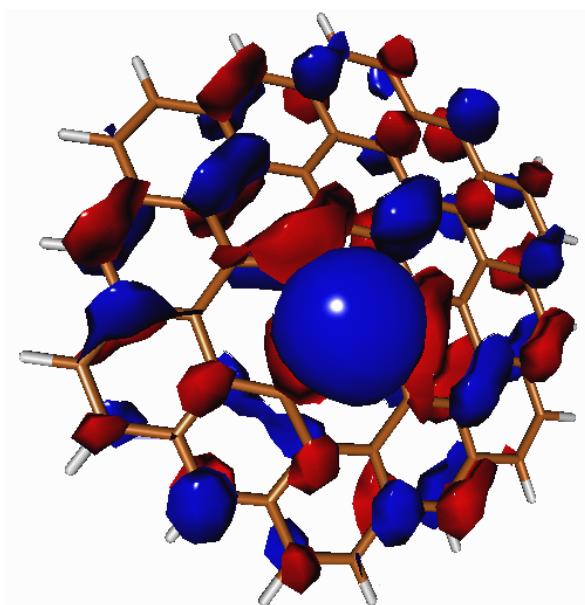


Figura 39: Representação tridimensional da função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Ge (distante 1,0 Å do plano da folha).

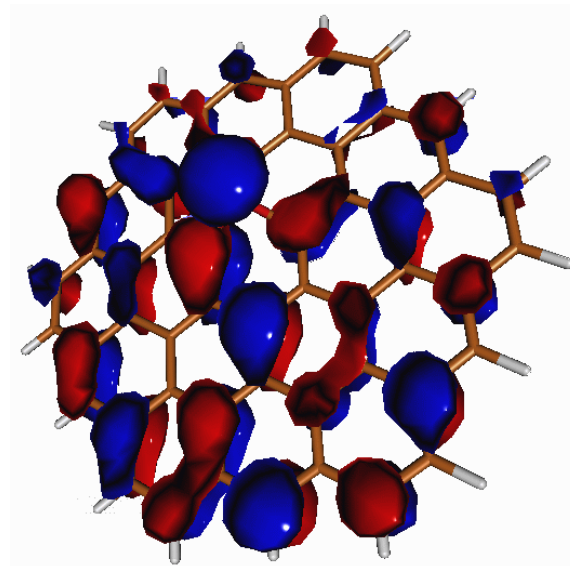


Figura 40: Representação tridimensional da função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Ge (distante 1,5 Å do plano da folha).

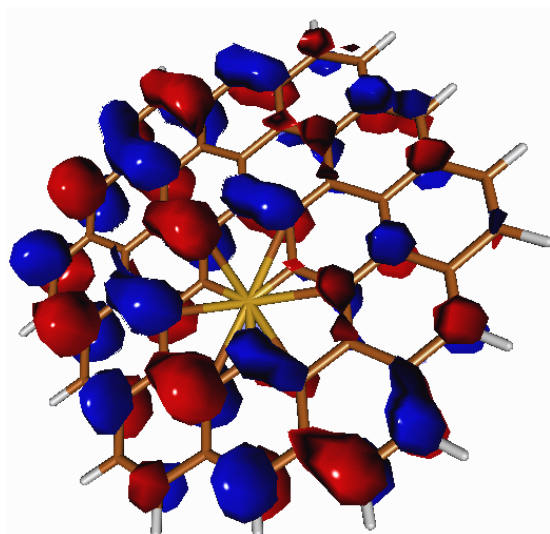


Figura 41: Representação tridimensional da função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Sn (no plano da folha).

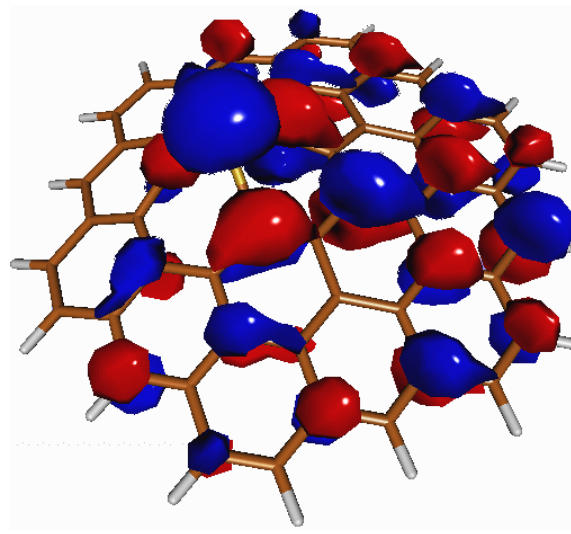


Figura 42: Representação tridimensional da função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Sn (distante 0,5 Å do plano da folha).

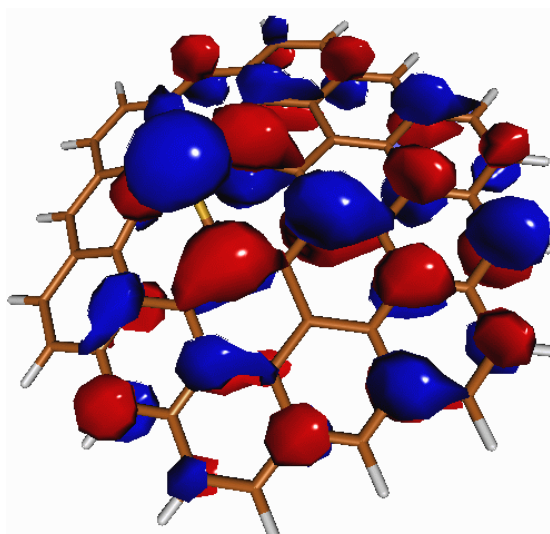


Figura 43: Representação tridimensional da função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Sn (distante 1,0 Å do plano da folha).

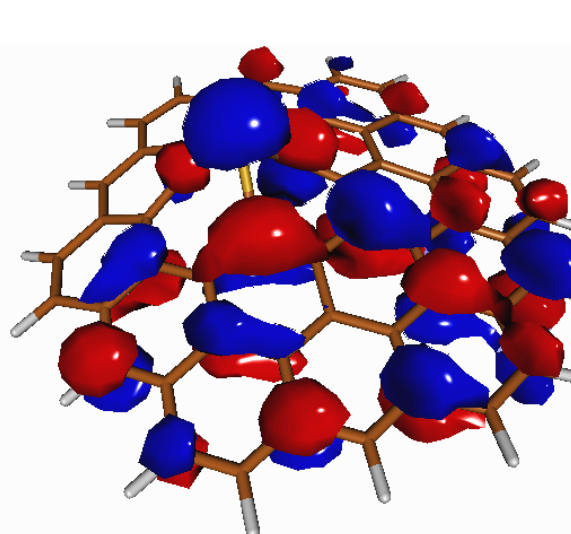


Figura 44: Representação tridimensional da função de onda do orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) da molécula de supercoroneno com heteroátomo Sn (distante 1,5 Å do plano da folha).

VI. CONCLUSÃO

Notamos que a presença do heterátomo alterou significativamente as curvas de energia. Contudo, a posição do heteroátomo relativa a folha e a trajetória (1 ou 2) mostram-se relevante para as diferentes características das curvas. Assim, no caso do átomo de estanho, trajetória 2, verificamos que na posição correspondente a um mínimo obtivemos um ponto de máximo quando este se encontra no plano da estrutura e distante 0,5 Å da mesma. Entretanto, para as distâncias de 1,0 Å e 1,5 Å a configuração de mínimo foi retomada.

Outra característica interessante refere-se à simetria das curvas de energia. Na trajetória 1 a simetria dos mínimos e máximos se alternando foi perdida com a inserção do heteroátomo. Por sua vez, a simetria da curva de energia para a trajetória 2 foi mais preservada (com exceção do átomo de estanho, já comentado no parágrafo anterior).

Analisando a trajetória 2, verificamos que a presença do átomo de silício apresentou um aumento da variação do calor de formação nas posições mais próximas ao heteroátomo (posições $2 \rightarrow 3$ e $3 \rightarrow 4$), quando localizado no plano da folha. Posteriormente, afastando-se o átomo do silício do plano da estrutura houve uma queda significativa nos valores dessa variação (silício distante 0,5 Å da folha). Ao afastarmos mais o heteroátomo (1,0 Å e 1,5 Å) os valores aumentaram e se estabilizaram em valores muito próximos ao do supercoroneno (cerca de 0,71 eV). Já a variação de energia entre as posições mais afastadas do heteroátomo (posições $1 \rightarrow 2$ e $4 \rightarrow 5$) teve seu valor reduzido com a presença do silício, apresentando os menores valores para o silício distante 1,5 Å do plano da estrutura.

Dessa forma, temos indícios de que a adsorção do carbono é favorecida pelo átomo de silício, notadamente quando este se encontra no plano da estrutura e afastado 1,5 Å da folha.

Analisando, também a trajetória 2, notamos que a presença do germânio teve um efeito diferente na curva de energia. Nas quatro distâncias, os valores da variação do calor de formação nas posições mais próximas ao heteroátomo (posições $2 \rightarrow 3$ e $3 \rightarrow 4$) foi menor ou próximo do valor do supercoroneno. E a energia entre as posições mais afastadas do heteroátomo (posições $1 \rightarrow 2$ e $4 \rightarrow 5$) teve seu valor reduzido com a presença do germânio, apresentando os menores valores para o germânio distante 1,5 Å do plano da estrutura (assim como ocorreu com a presença do silício).

Dessa forma, temos indícios de que a adsorção do carbono não é favorecida pelo átomo de germânio presente no plano da estrutura. Contudo, quando sua distância é de 1,5 Å do plano da

estrutura o seu comportamento se assemelha ao do silício, apresentando um favorecimento para deposição do carbono nas posições mais próximas ao heteroátomo em questão.

Por sua vez, a presença do átomo de estanho apresentou um efeito interessante no mapeamento da energia da trajetória 2. Com o átomo de estanho no plano da folha e afastado 0,5 Å do plano da folha a posição 3 que representa um ponto de mínimo tornou-se um ponto de máximo, demonstrando que essa posição não é mais favorável para a deposição do carbono. Entretanto, afastando-se mais o heteroátomo a simetria original foi retomada e a variação do calor de formação das posições mais próximas ao estanho (posições $2 \rightarrow 3$ e $3 \rightarrow 4$) apresentou valores mais próximos ao obtido para os demais heteroátomos. Já a variação da energia entre as posições mais afastadas do heteroátomo (posições $1 \rightarrow 2$ e $4 \rightarrow 5$) também teve seu valor reduzido com a presença do estanho, apresentando os menores valores para o estanho distante 1,5 Å do plano da estrutura (assim como ocorreu com a presença do silício e do germânio).

Dessa forma, temos indícios de que a adsorção do carbono não é favorecida pelo átomo de estanho presente no plano da estrutura. Contudo, quando sua distância é de 1,5 Å do plano da estrutura o seu comportamento se assemelha ao do silício e germânio, apresentando um favorecimento para deposição do carbono nas posições mais próximas ao heteroátomo em questão.

A trajetória 1 apresentou maior quebra de simetria (conforme já comentado), ou seja, a inserção dos heteroátomos, em geral, fez surgir mínimos e máximos secundários, dificultando a estabelecimento de um padrão para a análise. Contudo, podemos verificar um aumento no calor de formação em torno da última posição de referência (posição 3), principalmente para o estanho (atingindo um máximo com o heteroátomo distante 1,5 Å do plano da estrutura). Dessa forma, para os heteroátomos em certas posições houve o favorecimento da deposição carbono em torno da última posição de referência do caminho 1 (posição 3): Sn (distante 1,5 Å e 1,0 Å do plano da estrutura); Ge (distante 1,5 Å, 1,0 Å e 0,5 Å do plano da estrutura) e Si (distante 1,5 Å e 1,0 Å do plano da estrutura).

Portanto, em geral, destacamos para a trajetória 1 o heteroátomo de Estanho localizado a uma distância de 1,5 Å do plano da folha (vide Gráfico 25) e para o caminho 2 o heteroátomo de Silício localizado no plano da folha (vide Gráfico 4) como sendo os melhores resultados com relação a adsorção do carbono.

Por sua vez, as representações da densidade eletrônica, demonstram, notadamente, uma concentração dos elétrons sobre as ligações deixando vacâncias nos centros dos anéis. Destacamos o Germânio (localizado no plano da folha e distante 0,5 Å do plano da folha) e o

Estanho (em todas as posições) que alteraram a distribuição eletrônica mais significativamente produzindo uma vacância de elétrons sobre si mesmos em um dos lados da estrutura, apresentando na outra face (correspondente ao sentido de afastamento do heteroátomo em relação à estrutura) uma concentração de elétrons.

Com relação aos orbitais HOMO, houve uma significativa variação devido a presença dos heteroátomos, dependendo da posição dos mesmo há um aumento ou uma diminuição na contribuição para os orbitais HOMO da estrutura. Em geral, ocorreu uma grande contribuição dos heteroátomos. Destacamos o Germânio, com uma pequena contribuição quando distante 0,5 Å do plano da estrutura (Figura 25) e não contribuindo para o orbital HOMO quando distante 1,5 Å do plano da estrutura (Figura 27) e o Estanho não contribuindo para o orbital HOMO quando localizado no plano da estrutura (Figura 28) e, posteriormente, com uma grande contribuição nas demais posições.

Para os orbitais LUMO, notamos que praticamente todos os heteroátomos, em todas as distância (em relação ao plano da estrutura), contribuíram para os orbitais LUMO. Destacamos a exceção que foi o átomo de Estanho localizado no plano da estrutura (portanto, não contribuindo para o orbital LUMO – vide figura 41) e o átomo de Germânio distante 1,0 Å do plano da estrutura com uma grande contribuição para o orbital LUMO (Figura 39).

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cohen, T. D., B. Laloë, F. **Quantum Mechanics (Vol. I e II)**. John Wiley, 1977.
- [2] Dawer, M.J.S. & Thiel, W. **J. Am. Chem. Soc.** **99**, 4899-4, 1985
- [3] Dawer, M.J.S. Zebisch, E.G. Healy, E.F. & Stewart, J.J.P. **J. Am. Chem.**, 1985.
- [4] Dewar, M. J. S. Zebisch, E. G. Healy, E. F. & Stewart, J. J. P. **J. Am. Chem. Soc.**, **v.107**, p. 3902.1985.
- [5] Dewar, M. J. S & Thiel, W. Ground States of Molecules, 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters. **J. Am. Chem. Soc.**, **99**: 4899-4907, 1977.
- [6] Dewar, M. J. S. Zebisch, E. G. Healy, E. F. & Stewart, J. J. P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model. **J. Am. Chem. Soc.**, **107**: 3902-3909, 1985
- [7] Fazzio, A. Canuto, S. & Vianna, D. M. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Editora livraria da Física, 2004.
- [8] Lemos, N. A. **Mecânica Analítica**. 2 ed. – São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [9] Lima, L. H., Landers, R. & Siervo, A. Patterning Quasi-Periodic Co 2D-Clusters underneath Graphene on SiC(0001). **Chem. Mater.**, **26**, 4172–4177, 2014.
- [10] Manual Mopac, <http://openmopac.net/manual/index.html>
- [11] MOPAC2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2012).
- [12] Moller, C. & Plesset, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Physica Review**, **vol. 46**, 1934.

- [13] Piza, A. F. R. **Mecânica Quântica**. São Paulo: Editora da universidade de São Paulo, 2ed. Ver. – 2009.
- [14] Pople, J.A. & Segal, G.A. **J. Chem. Phys.** **43**, 5136-5149, 1965.
- [15] Pople, J. A. Beveridge, D. & Dobosh, P. **J. Chem. Phys.** **47**, 2026-2033, 1967
- [16] Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. **Physical Review**, vol. **81**, n. **3**, 1951.
- [17] Stewart J. J. P., Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. **J. Mol. Modeling** **13**, p. 1173-1213. 2007.
- [18] Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods IV: Extension of MNDO, AM1, and PM3 to more Main Group Elements, **J. Mol. Model.** **10**, 155-164 (2004).
- [19] Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods I-Method. **J. Comp. Chem.**, **10**: 209-220, 1989.
- [20] Stewart. J.J.P. **J.Comput. Chem.**, **10**, 209-220, 1989.
- [21] Szabo, A. & Ostlund, Neil S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory**. New York: McGraw-Hill, 1989.
- [22] Weissbluth, M. **Atoms and Molecules**. New York: Academic Press, 1978.
- [23] De Lima, L. H *et al.* Patterning Quasi-Periodic Co 2D-Clusters underneath Graphene on SiC(0001). **Chem. Mater.**, **26**, 4172–4177, 2014.
- [24] <http://openmopac.net/Manual/>
- [25] Castro Neto, A. H. *et al.* The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, Vol. **81**, 2009.