

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

RAFAEL FERREIRA DE MENEZES

**ADSORÇÃO DE CO, NO₂, SO₂ E NH₃ EM PONTOS
QUÂNTICOS DE GRAFENO: UMA BUSCA POR
SENSORES DE GASES POLUENTES**

BRASÍLIA

5 DE OUTUBRO DE 2021

Rafael Ferreira de Menezes

Adsorção de CO, NO₂, SO₂ e NH₃ em Pontos Quânticos de Grafeno: uma Busca por Sensores de Gases Poluentes

Monografia apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Ricardo Gargano

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Brasília

5 de outubro de 2021

Rafael Ferreira de Menezes

Adsorção de CO, NO₂, SO₂ e NH₃ em Pontos Quânticos de Grafeno: uma Busca por Sensores de Gases Poluentes/ Rafael Ferreira de Menezes. – Brasília, 5 de outubro de 2021-

130 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Ricardo Gargano

Monografia – Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física, 5 de outubro de 2021.

1. Grafeno. 2. Adsorção de Gás. 3. Sensores de Gases Poluentes. 4. Curvas de Energia Potencial. 5. Propriedades Espectroscópicas. I. Ricardo Gargano. II. Universidade de Brasília. III. Instituto de Física. IV. Adsorção de CO, NO₂, SO₂ e NH₃ em Pontos Quânticos de Grafeno: Uma Busca por Sensores de Gases Poluentes.

CDU 02:141:005.7

Rafael Ferreira de Menezes

Adsorção de CO, NO₂, SO₂ e NH₃ em Pontos Quânticos de Grafeno: uma Busca por Sensores de Gases Poluentes

Monografia apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Trabalho aprovado. Brasília, 5 de outubro de 2021:

Ricardo Gargano
Orientador

William Ferreira da Cunha
Professor Convidado

Cecilia Coletti
Professora Convidada

Brasília
5 de outubro de 2021

Dedico este trabalho a todas as pessoas que vieram antes de mim e tornaram este trabalho possível. Dedico-o também às próximas gerações que virão e darão continuidade à essa infinita investigação da realidade.

Agradecimentos

Este trabalho só foi possível graças à influência de muitas pessoas importantes na minha vida. Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha família, principalmente à minha avó Luiza, à minha mãe Luciana e à minha tia Luciene. Tive a honra de ser criado por três pessoas maravilhosas que fizeram tudo para me dar oportunidades que elas nunca tiveram. Vovó, mamãe e tia, vocês foram e sempre serão minhas heroínas e espero que vocês estejam orgulhosas.

Também gostaria de agradecer às minhas professoras e aos meus professores, todos sem exceção, desde professores do ensino fundamental até professores universitários. O conhecimento que tenho hoje foi compartilhado comigo por pessoas incríveis que dedicam suas vidas para compartilhar seus conhecimentos. Enquanto crescia, meus professores sempre foram uma fonte de inspiração para mim, e carrego todas as suas memórias com carinho em meu coração.

Um professor em especial merece destaque, o professor Ricardo Gargano, grande inspiração e querido amigo. Obrigado por todo o apoio que você me deu nos últimos anos. Você me ajudou a evoluir de estudante de física para cientista. Sua paixão pelo que você faz é notável e deixa um impacto positivo em todos os lugares que você vai e em todas as aulas que você ministra. Espero continuar colaborando com você e publicando artigos juntos por muito tempo.

Tive muita sorte de ter amigos incríveis em minha vida, com quem sempre pude contar. Ricardo Venturini e Victor Vendramini, obrigado por fazerem parte da minha jornada e me deixar fazer parte das jornadas de vocês. Vocês me ajudaram a superar muitos obstáculos e me ensinaram a importância de manter uma visão positiva das coisas. Rica e Venda, obrigado!

Esses agradecimentos jamais estariam completos sem uma pessoa. Essa é a pessoa em cujos ombros eu choro quando estou triste, a pessoa com quem mais gosto de dar risada, a pessoa que está sempre ao meu lado, a pessoa que mudou minha vida para sempre, o amor da minha vida. Beatrice Irene Neal de Souza, não há palavras suficientes em nenhuma língua para expressar o quanto eu sou grato por tê-la conhecido. Obrigado a você e a sua família por me aceitar e me acolher. Já se passaram 7 anos e muitos mais por vir. Compartilhar minha vida com você é a melhor coisa que poderia ter acontecido comigo. Eu amo você!

*“Somewhere, something incredible
is waiting to be known.”
(Carl Sagan)*

Resumo

O desenvolvimento de sensores mais sensíveis e precisos é essencial para monitorar os níveis de gases poluentes que estão causando grandes danos à biosfera. Um dos materiais mais promissores para essa aplicação é o grafeno, que, por seu extenso acervo de propriedades, tem se mostrado capaz de adsorver moléculas de gases. Assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar a adsorção de monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂) e amônia (NH₃) em pontos quânticos de grafeno (*Graphene Quantum Dots* - GQD) através de cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular. Os dados obtidos sugerem que dopar GQDs com boro, nitrogênio ou alumínio pode melhorar muito suas capacidades de adsorção. Tanto para CO quanto para NH₃, as funcionalizações com Al são as mais eficazes, enquanto a adsorção de SO₂ não foi muito afetada por nenhum dos projetos de dopagem. Notavelmente, os pontos quânticos dopados com B ou Al são extremamente promissores no que diz respeito à aplicação em sensores de gás NO₂. Desse modo, os resultados indicam que sensores de gás precisos e resilientes baseados em GQDs dopados podem ser um bom substituto para os sensores presentes atualmente no mercado.

Palavras-chaves: Grafeno. Adsorção de Gases. Sensor de Gases Poluentes. Curvas de Energia Potencial. Propriedades Espectroscópicas.

Abstract

The development of more sensitive and accurate sensors is essential to monitor the levels of pollutant gases that are causing high damage to the biosphere. One of the most promising materials for such application is graphene, which, due to its extensive collection of properties, has shown itself capable of adsorbing gas molecules. Thus, the present work aims at investigating the adsorption of carbon monoxide (CO), nitrogen dioxide (NO₂), sulfur dioxide (SO₂), and ammonia (NH₃) in Graphene Quantum Dots (GQD) through electronic structure and molecular dynamics calculations. The data suggest that doping GQDs with boron, nitrogen, or aluminum can greatly improve their adsorbing capabilities. For both CO and NH₃, functionalizations with Al are the most effective, while the adsorption of SO₂ was not very affected by any of the doping designs. Notably, quantum dots doped with either B or Al are extremely promising with respect to application in NO₂ gas sensors. Thereby, the results indicate that accurate, and resilient gas sensors based on doped GQDs may be a good substitute for the current sensors in the market.

Key-words: Graphene. Gas Adsorption. Pollutant Gas Sensors. Potential Energy Curves. Spectroscopic Properties.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura hexagonal do grafeno capturada por microscópio de transmissão eletrônica.	27
Figura 2 – Representação de um sistema molecular em coordenadas cartesianas. . .	33
Figura 3 – Fluxograma do método de campo autoconsistente no contexto da aproximação de Hartree-Fock.	46
Figura 4 – Fluxograma do método de campo autoconsistente no contexto da Teoria do Funcional da Densidade.	48
Figura 5 – Representação de um sistema de dois corpos em coordenadas cartesianas.	51
Figura 6 – Posição relativa entre dois corpos no sistema de coordenadas que acompanha o centro de massa.	54
Figura 7 – Movimento rovibracional de um sistema de dois corpos.	63
Figura 8 – Representação esquemática do ponto quântico de grafeno (composto por 54 carbonos e 18 hidrogênios) e os adsorvatos CO, NH ₃ , NO ₂ e SO ₂ . As cores cinza, vermelho, branco, azul e amarelo representam carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, respectivamente. . .	79
Figura 9 – Densidade eletrônica do sistema mais promissor para cada adsorvato. .	80
Figura 10 – Curvas de energia potencial de todos os sistemas.	85

Lista de tabelas

Tabela 1 – Coeficientes de ajuste das CEPs e desvio quadrático médio (DQM) associado.	86
Tabela 2 – Distância de equilíbrio R_e (Å), energias de dissociação D_e (mHa) e massa reduzida (μ) dos sistemas estudados.	86
Tabela 3 – Constantes espectroscópicas (cm^{-1}) de cada sistema.	87
Tabela 4 – Tempo de vida (em segundos) em função da temperatura dentro da teoria de Slater.	88
Tabela 5 – Principais doações populacionais NBO no nível $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G}(\text{d,p})$. E^2 representa energias de perturbação de segunda ordem obtidas através da análise NBO.	89
Tabela 6 – Percentuais de cada contribuição das energias de interação calculadas no nível $\text{SAPT0}/\text{cc-pVDZ}$. E_{elst} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos de atração, indução e dispersão atrativa da energia de interação, respectivamente.	90
Tabela 7 – Energias eletrônicas (em Hartree) dos sistemas CO-GQD , CO-GQD@2B , CO-GQD@2N e CO-GQD@2Al calculadas no nível $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G}(\text{d,p})$	97
Tabela 8 – Energias eletrônicas (em Hartree) dos sistemas $\text{NH}_3\text{-GQD}$, $\text{NH}_3\text{-GQD@2B}$, $\text{NH}_3\text{-GQD@2N}$, and $\text{NH}_3\text{-GQD@2Al}$ calculadas no nível $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G}(\text{d,p})$	100
Tabela 9 – Energias eletrônicas (em Hartree) dos sistemas $\text{NO}_2\text{-GQD}$, $\text{NO}_2\text{-GQD@1B}$, $\text{NO}_2\text{-GQD@1N}$, and $\text{NO}_2\text{-GQD@1Al}$ calculadas no nível $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G}(\text{d,p})$	103
Tabela 10 – Energias eletrônicas (em Hartree) dos sistemas $\text{SO}_2\text{-GQD}$, $\text{SO}_2\text{-GQD@2B}$, $\text{SO}_2\text{-GQD@2N}$, and $\text{SO}_2\text{-GQD@2Al}$ calculadas no nível $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G}(\text{d,p})$	106
Tabela 11 – Energias rovibracionais $E_{v,j}$ (cm^{-1}) dos sistemas CO-GQD , CO-GQD@2B , CO-GQD@2N , and CO-GQD@2Al	109
Tabela 12 – Energias rovibracionais $E_{v,j}$ (cm^{-1}) dos sistemas $\text{NH}_3\text{-GQD}$, $\text{NH}_3\text{-GQD@2B}$, $\text{NH}_3\text{-GQD@2N}$, and $\text{NH}_3\text{-GQD@2Al}$	112
Tabela 13 – Energias rovibracionais $E_{v,j}$ (cm^{-1}) dos sistemas $\text{NO}_2\text{-GQD}$, $\text{NO}_2\text{-GQD@1B}$, $\text{NO}_2\text{-GQD@1N}$, and $\text{NO}_2\text{-GQD@1Al}$	115
Tabela 14 – Energias rovibracionais $E_{v,j}$ (cm^{-1}) dos sistemas $\text{SO}_2\text{-GQD}$, $\text{SO}_2\text{-GQD@2B}$, $\text{SO}_2\text{-GQD@2N}$, and $\text{SO}_2\text{-GQD@2Al}$	127

Lista de abreviaturas e siglas

GQD	Ponto Quântico de Grafeno (<i>Graphene Quantum Dot</i>)
CEP	Curva de Energia Potencial
SEP	Superfície de Energia Potencial
SAPT	Teoria de Perturbação Adaptada à Simetria (<i>Symmetry Adapted Perturbation Theory</i>)
NBO	Orbital de Ligação Natural (<i>Natural Bond Orbital</i>)
ABO	Aproximação de Born Oppenheimer
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
HF	Hartree-Fock
SCF	Campo Autoconsistente (<i>Self Consistent Field</i>)
DVR	Representação da Variável Discreta (<i>Discrete Variable Representation</i>)
WBK	Método de Wentzel-Brillouin-Kramers
DQM	Desvio Quadrático Médio

Sumário

	Introdução	23
I	PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO	25
1	GRAFENO	27
2	GRAFENO COMO SENSOR DE GASES	29
II	METODOLOGIAS	31
3	O PROBLEMA MOLECULAR	33
3.1	Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)	34
4	MÉTODO VARIACIONAL	39
5	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER ELETRÔNICA	41
5.1	Aproximação de Hartree-Fock	41
5.2	Teoria do Funcional da Densidade	47
6	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER NUCLEAR	51
6.1	Problema de Dois Corpos	51
6.2	A Força Central	53
6.3	Método da Representação da Variável Discreta (DVR)	55
6.4	Expansão da Solução $\xi(R_{12})$ em Funções de Base	56
6.5	Obtenção dos Elementos da Matriz Cinética	58
7	CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS	61
7.1	Espectro Rotacional Puro	61
7.2	Espectro Vibracional Puro	62
7.3	Espectro Rovibracional	63
7.4	Método de Dunham	65
7.5	Tempo de Vida	67
8	ANÁLISE DO ORBITAL NATURAL DE LIGAÇÃO	69
9	TEORIA DE PERTURBAÇÃO ADAPTADA À SIMETRIA	71

III	DETALHES COMPUTACIONAIS	73
10	NÍVEL DE CÁLCULO	75
11	FUNÇÕES DE BASE	77
12	FUNCIONALIZAÇÕES DO PONTO QUÂNTICO	79
13	FORMA ANALÍTICA DE RYDBERG	81
IV	RESULTADOS	83
14	CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL	85
15	PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS	87
16	DESLOCAMENTO DE CARGA E DECOMPOSIÇÃO DA ENER- GIA DE INTERAÇÃO	89
	Conclusão	91
	REFERÊNCIAS	93
	APÊNDICE A – ENERGIAS ELETRÔNICAS	97
	APÊNDICE B – ENERGIAS ROVIBRACIONAIS	109

Introdução

Atualmente, existe uma grande demanda por sensores de gás mais precisos e seletivos devido às inúmeras aplicações em monitoramento ambiental, medicina, indústria e até mesmo em missões espaciais (HUANG et al., 2008). A detecção de gases poluentes como o monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂) e amônia (NH₃) é de extrema importância em razão dos efeitos nocivos que essas moléculas causam nos ecossistemas quando presentes em altas quantidades por conta de atividades humanas (KRUPA, 2003; PEEL et al., 2005; BIGGERI; BELLINI; TERRACINI, 2004).

O grafeno, em razão de suas propriedades, despertou o interesse da comunidade científica para estudos de nanossensores a base desse extraordinário material. Investigações experimentais apontaram que tais sistemas de fato podem ser usados como excelentes sensores de gás (FOWLER et al., 2009). Dessa forma, essas descobertas encorajam estudos teóricos a respeito do mecanismo de adsorção de moléculas de gás pelo grafeno.

Neste trabalho, a adsorção das moléculas CO, NO₂, SO₂ e NH₃ em Pontos Quânticos de Grafeno (*Graphene Quantum Dots* - GQDs) será investigada por meio de um estudo de primeiros princípios. Serão avaliados os sistemas formados por cada uma dessas moléculas com o GQD puro, e também com GQDs funcionalizados por três diferentes dopantes: boro (B), nitrogênio (N) e alumínio (Al). Boro e nitrogênio constituem os dopantes mais comuns devido a sua proximidade com o carbono. O alumínio pertence a mesma família do Boro e, portanto, possui propriedades similares com a diferença de ser um átomo mais massivo do que o boro, fator esse que pode ser fundamental para ampliar a energia de adsorção das moléculas de interesse.

Para avaliar a eficácia desses sistemas será empregada a seguinte estratégia:

- Investigação da estrutura eletrônica de cada sistema avaliada por meio de curvas de energia potencial (CEP) com o objetivo de determinar se há de fato adsorção;
- Caracterização da interação entre o GQD e o adsorvente feita por meio do SAPT (*Symmetry Adapted Perturbation Theory*) (JEZIORSKI; MOSZYNSKI; SZALEWICZ, 1994) e NBO (*Natural Bond Orbital*) (WEINHOLD, 2012);
- Estudo das constantes espectroscópicas de modo a possibilitar a compreensão da dinâmica do processo de adsorção;
- Determinação do tempo de vida do complexo adsorvente-adsorvido com o intuito de avaliar a estabilidade do sistema.

A literatura é rica em trabalhos que buscam compreender o processo de adsorção em grafeno, entretanto, há uma carência de um estudo que avalie todos os aspectos simultaneamente, principalmente a caracterização do tipo de interação. Além disso, muitos trabalhos estudam apenas um complexo e implementam o uso de diferentes softwares, o que dificulta a comparação entre os trabalhos. Em vista disso, é de extremo interesse uma investigação completa de vários sistemas com diferentes funcionalizações sob a ótica de um mesmo nível de cálculo e base.

Parte I

Pontos Quânticos de Grafeno

1 Grafeno

O carbono é a matéria prima da vida e a base de toda a química orgânica. Devido à flexibilidade de suas ligações, sistemas a base de carbono possuem uma grande gama de estruturas com uma imensa variedade de propriedades. Essas propriedades são, em grande parte, resultado da dimensionalidade dessas estruturas.

Em 2004, Konstantin Novoselov, Andre Geim *et al.* isolaram pela primeira vez um cristal bidimensional estável do grafite nomeado de grafeno (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Em 2010, ambos os autores foram laureados com o prêmio Nobel de Física pelos estudos deste material.

O grafeno é constituído de carbonos dispostos em uma estrutura hexagonal (Figura 1) que coleciona um conjunto de propriedades de extremo interesse. Devido à sua estrutura bidimensional, é o material mais fino existente com apenas um átomo de espessura, também é o material mais forte apresentando uma força de tensão de 42 N/m, o material mais rígido com módulo de Young igual a 1 TPa, e o cristal mais elástico conhecido (GEIM, 2009; GEIM; NOVOSELOV, 2010).

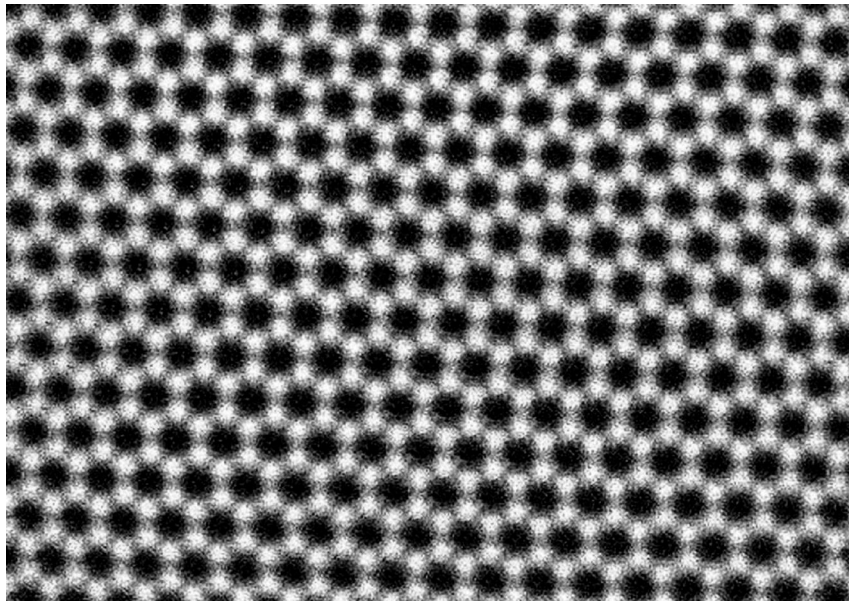


Figura 1 – Estrutura hexagonal do grafeno capturada por microscópio de transmissão eletrônica.

2 Grafeno como sensor de gases

A viabilidade de um sensor de gás está associada com a capacidade de adsorver as moléculas de interesse. Uma vez que o grafeno é o material com a maior razão superfície por massa, ele maximiza a interação com os adsorventes tornando-o extremamente apropriado para aplicação em sensores. Um grande limitante para o seu uso como sensor de gás é o fato do grafeno puro ser quimicamente inerte devido a forte ligação do tipo sp^2 que se dá entre os átomos de carbono, o que implica em baixas energias de adsorção. Contudo, estudos recentes apontam que as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser adaptadas por meio da funcionalização com outros átomos de modo a ampliar a sensibilidade e, assim, desenvolver sensores mais precisos e seletivos (LIU; LIU; ZHU, 2011; DAI; YUAN; GIANNOZZI, 2009; ZHANG et al., 2009).

A maioria dos sensores de gás comerciais são baseados em óxidos de metais semicondutores ou em materiais poliméricos. Esses sensores, em geral, apresentam pelo menos uma das seguintes limitações: alto custo de produção, baixa seletividade, tempo de vida curto, reutilização limitada e alto consumo de energia. Desse modo, sensores de gás baseados em nanomateriais ganharam um impulso significativo almejando superar essas limitações.

Reduzindo o tamanho do grafeno até a escala nano, obtém-se os chamados pontos quânticos de grafeno (*Graphene Quantum Dot* - GQD). Os GQD apresentam propriedades eletrônicas únicas que vem atraindo grande interesse científico (TIAN et al., 2018; RAEYANI; SHOJAEI; AHMADI-KANDJANI, 2020), o que aumentou ainda mais o entusiasmo em aplicações do grafeno como sensor de gás.

Parte II

Metodologias

3 O Problema Molecular

O objetivo fundamental de um problema molecular em mecânica quântica é solucionar a equação Schrödinger dependente ou independente do tempo. Um sistema formado por M núcleos, cujas posições são descritas pelo conjunto de coordenadas $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M\}$, e N elétrons, cujas posições são descritas pelo conjuntos de coordenadas $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$, está representado na figura 2:

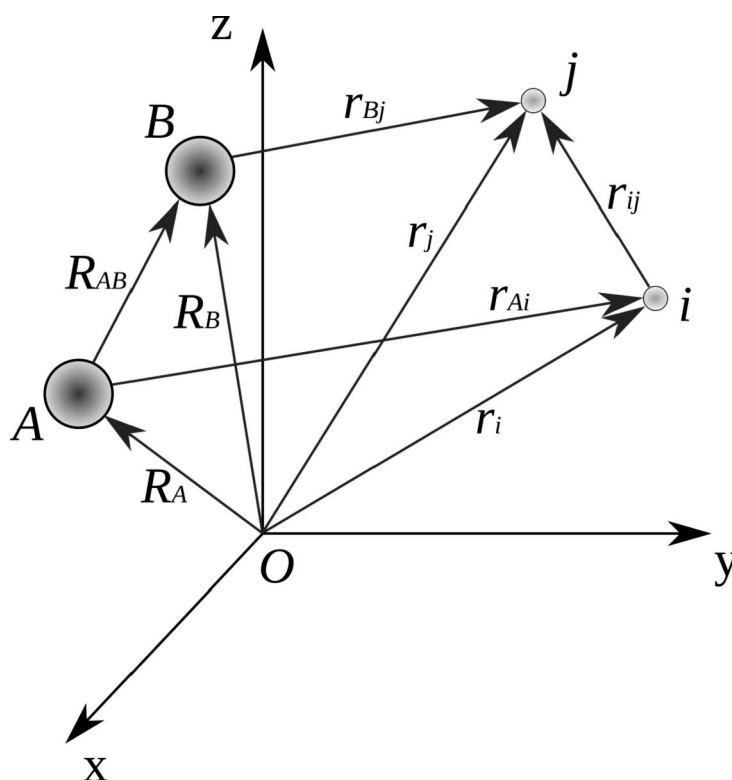


Figura 2 – Representação de um sistema molecular em coordenadas cartesianas.

Para descrever a estrutura eletrônica e a dinâmica de sistemas como esse, necessita-se resolver a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo dada por:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

onde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda do sistema molecular, E é a energia e \hat{H} é o operador Hamiltoniano, o qual é descrito por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3.2)$$

onde:

$\hat{T}_e \equiv$ operador energia cinética dos elétrons;

$\hat{T}_n \equiv$ operador energia cinética dos núcleos;

$\hat{V}_{en} \equiv$ operador energia potencial devido à atração coulombiana elétron-núcleo;

$\hat{V}_{ee} \equiv$ operador energia potencial devido à repulsão coulombiana elétron-elétron;

$\hat{V}_{nn} \equiv$ operador energia potencial devido à repulsão coulombiana núcleo-núcleo.

Os termos cinéticos são obtidos no espaço das configurações a partir da definição canônica do operador de energia cinética $\hat{T} \equiv \hat{p}^2/2m$, onde $\hat{p} \equiv -i\hbar\nabla$ (SZABO; OSTLUND, 2012), enquanto que os termos potenciais coulombianos são obtidos da expressão usual $U = kq_1q_2/r_{12}$, onde $k = 1/4\pi\epsilon_0$ (JACKSON, 1999). Desse modo, o operador Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N k \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N k \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M k \frac{(Z_A e)(Z_B e)}{R_{AB}} \quad (3.3)$$

onde M_A é a massa do núcleo atômico A , Z_A é o número atômico do núcleo A , e é a carga do elétron e m_e é a massa do elétron.

Em Física Atômica e Molecular é usual trabalhar no sistema de unidades atômicas: $\hbar = c = m_e = e = k = 1$. Neste sistema, a energia é dada em Hartree (Ha). Em vista disso, o tratamento matemático em grande parte deste trabalho se dará nesse sistema de unidades. Desse modo, passando o operador Hamiltoniano (3.3) para unidades atômicas e substituindo-o na equação (3.1), obtém-se a equação de Schrödinger independente do tempo que descreve um sistema molecular:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \Psi = E\Psi \quad (3.4)$$

A equação (3.4) é extremamente complexa de modo que resolvê-la, tanto analiticamente quanto numericamente, é uma tarefa difícil em razão do acoplamento entre elétrons e núcleos. Para sistemas com $N > 2$ essa equação sequer possui solução analítica. Dessa forma, faz-se necessário o uso de algumas aproximações. A aproximação central a ser utilizada é a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) (BORN; OPPENHEIMER, 2000).

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)

Primeiramente, faz-se uso da expansão adiabática (KOLSO, 1970), a qual assume que se a perturbação num sistema for lenta o suficiente, o sistema é capaz de ajustar-se a nova configuração de forma que o seu autoestado é conservado. Em vista disso, pode-se fazer uma separação de variáveis de maneira que a função de onda do sistema molecular

é separada em uma função de onda que descreve a parte nuclear Ψ_N , e outra função de onda que descreve a parte eletrônica Ψ_e :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (3.5)$$

onde $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja, para diferentes configurações nucleares, Ψ_e é uma função distinta das coordenadas eletrônicas. Já $\Psi_N(\mathbf{R})$ depende apenas das coordenadas nucleares. Dessa forma, substituindo a equação (3.5) em (3.4), encontra-se:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 (\Psi_e \Psi_N) - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} (\Psi_e \Psi_N) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \Psi_e \Psi_N + \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \Psi_e \Psi_N + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \Psi_e \Psi_N = E \Psi_e \Psi_N \end{aligned} \quad (3.6)$$

Recordando que o laplaciano é o divergente do gradiente, pode-se desenvolver o laplaciano presente no segundo termo da equação acima da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \nabla_A^2 (\Psi_e \Psi_N) &= \nabla_A \cdot \nabla_A (\Psi_e \Psi_N) \\ &= \nabla_A (\Psi_N \nabla_A \Psi_e + \Psi_e \nabla_A \Psi_N) \\ &= \Psi_N \nabla_A \cdot \nabla_A \Psi_e + \nabla_A \Psi_N \cdot \nabla_A \Psi_e + \nabla_A \Psi_e \cdot \nabla_A \Psi_N + \Psi_e \nabla_A \cdot \nabla_A \Psi_N \\ &= \Psi_N \nabla_A^2 \Psi_e + 2 \nabla_A \Psi_e \cdot \nabla_A \Psi_N + \Psi_e \nabla_A^2 \Psi_N \end{aligned} \quad (3.7)$$

Desse modo, o segundo termo da equação (3.6) pode ser reescrito como:

$$-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} (\Psi_e \Psi_N) = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\Psi_N \nabla_A^2 \Psi_e + 2 \nabla_A \Psi_e \cdot \nabla_A \Psi_N + \Psi_e \nabla_A^2 \Psi_N}{M_A} \quad (3.8)$$

Uma vez que os núcleos são consideravelmente mais massivos que os elétrons, eles se movem mais lentamente e, portanto, pode-se fazer a aproximação para um sistema em que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Desse modo, os termos $\nabla_A^2 \Psi_e$ e $\nabla_A \Psi_e$ presentes em (3.8) são desprezíveis. Essa aproximação é a famosa aproximação de Born-Oppenheimer:

$$-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} [\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R})] \approx -\frac{1}{2} \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (3.9)$$

A partir da aplicação da ABO, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser desacoplada em uma parte eletrônica e uma parte nuclear. Para tanto, substitui-se a equação (3.9) na equação (3.6):

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\Psi_e \Psi_N] - \frac{1}{2} \Psi_e \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \Psi_N - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \Psi_e \Psi_N + \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \Psi_e \Psi_N + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \Psi_e \Psi_N = E \Psi_e \Psi_N \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dividindo a equação (3.10) por $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R})$ e, em seguida, separando os termos com $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\Psi_N(\mathbf{R})$, ou seja, separando a parte eletrônica da parte nuclear, obtém-se:

$$-\frac{1}{2\Psi_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_e - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2\Psi_N} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \Psi_N - \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E \quad (3.11)$$

Para que a igualdade acima seja verdadeira, é necessário que ambos os lados sejam iguais a uma constante de separação $\varepsilon(\mathbf{R})$:

$$-\frac{1}{2\Psi_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_e - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \varepsilon(\mathbf{R}) \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{2\Psi_N} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \Psi_N - \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E = \varepsilon(\mathbf{R}) \quad (3.13)$$

Multiplicando a equação (3.12) por $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ encontra-se a equação de Schrödinger eletrônica:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.14)$$

Dessa forma, o operador Hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.15)$$

Multiplicando a equação (3.13) por $\Psi_N(\mathbf{R})$ e rearranjando os termos, encontra-se a equação de Schrödinger nuclear:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(\mathbf{R}) \right) \Psi_N(\mathbf{R}) = E \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (3.16)$$

O termo $\varepsilon(\mathbf{R})$ pode ser interpretado como a energia potencial eletrônica que atua sobre os núcleos dada uma configuração nuclear \mathbf{R} . Desse modo, pode-se definir um potencial total ao qual os núcleos estão submetidos somando $\varepsilon(\mathbf{R})$ com o potencial devido a repulsão coulombiana núcleo-núcleo:

$$V(\mathbf{R}) \equiv \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(\mathbf{R}) \quad (3.17)$$

Dessa maneira, o operador Hamiltoniano nuclear é dado por:

$$\hat{H}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + V(\mathbf{R}) \quad (3.18)$$

Assim, o problema molecular está devidamente caracterizado. Resolvendo a equação de Schrödinger eletrônica (3.14) para diferentes configurações nucleares obtém-se a curva de energia potencial (CEP), para um sistema constituído por dois corpos, ou superfície de energia potencial (SEP), para sistemas moleculares compostos por mais de dois corpos. Desse modo, a equação de Schrödinger nuclear (3.16) pode então ser resolvida.

4 Método Variacional

O princípio variacional é um método para aproximar as energias de um sistema para o qual o Hamiltoniano é conhecido. É baseado na simples observação de que para qualquer função de onda normalizada, o valor esperado da energia é maior do que a energia do estado fundamental E_0 . Sem grandes pormenores, isto ocorre pois uma função de onda normalizada, que não seja a função de onda do estado fundamental, será uma combinação linear de outras funções de onda, que desviam o valor esperado da energia para cima. Dessa forma, o método consiste em escolher uma função teste com parâmetros ajustáveis, encontrar o valor esperado da energia e, então, minimizar esse resultado com relação aos parâmetros de ajuste.

No estudo de sistemas moleculares, é comum utilizar a função teste dada pela combinação linear de n funções linearmente independentes:

$$|\psi_{\text{teste}}\rangle = \sum_{j=1}^n c_j |\phi_j\rangle; \quad \langle\psi_{\text{teste}}| = \sum_{j=1}^n a_j^* \langle\phi_j| \quad (4.1)$$

Desse modo, a energia variacional é obtida pelo valor esperado da hamiltoniana do sistema:

$$E_{\text{teste}} = \frac{\langle\psi_{\text{teste}}|\hat{H}|\psi_{\text{teste}}\rangle}{\langle\psi_{\text{teste}}|\psi_{\text{teste}}\rangle} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \langle\phi_i|\phi_j\rangle} \quad (4.2)$$

Considerando a representação matricial, o termo $\langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle$ corresponde ao elemento H_{ij} da matriz hamiltoniana enquanto que $\langle\phi_i|\phi_j\rangle$ corresponde ao elemento S_{ij} da matriz de sobreposição. Logo:

$$E_{\text{teste}} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij}} \quad (4.3)$$

Rearranjando a equação (4.3):

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j H_{ij} = E_{\text{teste}} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij} \quad (4.4)$$

Os coeficientes c_i são parâmetros variáveis que devem ser otimizados de maneira a fornecer uma função teste que se aproxima da verdadeira. Para tanto, minimiza-se a energia variacional em relação aos coeficientes lineares c_i :

$$\frac{\partial E_{\text{teste}}}{\partial c_i} = 0 \quad (4.5)$$

Diferenciando ambos os lados da equação (4.4) em relação ao k -ésimo coeficiente, obtém-se:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial c_i^*}{\partial c_k} c_j + \frac{\partial c_j}{\partial c_k} c_i^* \right] H_{ij} = \frac{\partial E_{\text{teste}}}{\partial c_k} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij} + E_{\text{teste}} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial c_i^*}{\partial c_k} c_j + \frac{\partial c_j}{\partial c_k} c_i^* \right] S_{ij} \quad (4.6)$$

No mínimo tem-se que $\frac{\partial E_{\text{teste}}}{\partial c_k} = 0$, logo:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial c_i^*}{\partial c_k} c_j + \frac{\partial c_j}{\partial c_k} c_i^* \right] H_{ij} = E_{\text{teste}} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial c_i^*}{\partial c_k} c_j + \frac{\partial c_j}{\partial c_k} c_i^* \right] S_{ij} \quad (4.7)$$

Uma vez que os coeficientes são independentes, tem-se que $\frac{\partial c_i^*}{\partial c_k} = \delta_{ik}$. Além disso, sabe-se da definição de S_{ij} que $S_{ij} = S_{ji}$, e que o operador Hamiltoniano é hermitiano. Dessa maneira, a equação (4.7) se reduz a:

$$\sum_{j=1}^n H_{kj} c_j = E_{\text{teste}} \sum_{j=1}^n S_{kj} c_j \quad (4.8)$$

A equação (4.8) é chamada de equação secular.

Caso as funções de base sejam ortonormais, ou seja, $S_{kj} = \delta_{kj}$, a equação (4.8) simplifica para o conhecido problema de autovetor autovalor:

$$\sum_{j=1}^n H_{kj} c_j = E_{\text{teste}} c_k \quad (4.9)$$

Escrevendo em notação matricial:

$$\mathbf{HC} = E_{\text{teste}} \mathbf{C} \quad (4.10)$$

onde \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes.

Dessa forma, a equação acima pode ser resolvida de maneira a gerar n autovetores ortonormais \mathbf{C}^α associados aos seus autovalores E_α , que por conveniência são indexadas de modo que $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{n-1}$. Então, o autovetor \mathbf{C}^0 fornece uma aproximação para o estado fundamental, \mathbf{C}^1 fornece uma aproximação para o primeiro estado excitado e assim sucessivamente.

5 Equação de Schrödinger Eletrônica

A equação de Schrödinger eletrônica, expressa na equação (3.14), descreve o movimento dos elétrons para uma dada configuração nuclear, de modo que $\varepsilon(\mathbf{R})$ corresponde à energia eletrônica do sistema. Dessa maneira, as soluções de (3.14) para diferentes configurações nucleares permite obter uma CEP ou uma SEP, as quais podem ser ajustadas por uma forma analítica.

Encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger eletrônica tem sido uma das maiores preocupações de físicos e químicos quânticos desde o nascimento da Mecânica Quântica. No centro de toda essa problemática está a aproximação de Hartree-Fock, a qual constituiu o alicerce para o desenvolvimento de aproximações mais acuradas. Dessa maneira, o entendimento dessa aproximação é fundamental para compreender os métodos atuais, como a teoria do funcional da densidade (DFT), o qual será empregado neste trabalho para determinar as propriedades eletrônicas dos sistemas formados pelo ponto quântico de grafeno e as moléculas CO, NO₂, SO₂ e NH₃.

5.1 Aproximação de Hartree-Fock

Um dos primeiros modelos que alcançou relativo sucesso em resolver a equação eletrônica de Schrödinger e representar a estrutura eletrônica de um sistema microscópico foi o de Hartree-Fock (HF), proposto pelos físicos Douglas Rayner Hartree (HARTREE, 1957) e Vladimir Aleksandrovich Fock (FOCK, 2004). Este modelo teve tamanha eficácia na época que tornou-se referência no estudo de representação de sistemas atômicos e moleculares, constituindo uma primeira aproximação para modelos posteriores de maior acurácia.

O Hamiltoniano eletrônico (3.15) depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. Entretanto, para descrever completamente um elétron é necessário especificar seu spin. Para tanto, são introduzidas as funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ que correspondem a spin $+\frac{1}{2}$ e spin $-\frac{1}{2}$ respectivamente. Estas funções de spin são ortonormais de modo que:

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1 \quad (5.1)$$

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0 \quad (5.2)$$

Dessa forma, além das três coordenadas espaciais \mathbf{r} , é necessária uma coordenada de spin ω para descrever o elétron. O conjunto das coordenadas espaciais com a coordenada

de spin é denotada por \mathbf{x} :

$$\mathbf{x} \equiv \{\mathbf{r}, \omega\} \quad (5.3)$$

Logo, a função de onda de um sistema de N elétrons pode ser escrita como $\Psi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$.

Contudo, para descrever satisfatoriamente um sistema eletrônico, a função de onda Ψ_e , além de satisfazer a equação de Schrödinger eletrônica (3.14), deve respeitar o Princípio de Exclusão de Pauli: “dois ou mais férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente”. Este princípio implica que a função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica com respeito a uma troca de coordenadas \mathbf{x} de quaisquer dois elétrons do sistema:

$$\Psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (5.4)$$

Um orbital é definido como a função de onda para um elétron. Um orbital espacial $\psi_i(\mathbf{r})$ é a função de onda que descreve a distribuição espacial de um elétron de tal forma que $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ é a probabilidade de encontrar o elétron em um elemento infinitesimal de volume $d\mathbf{r}$ em torno de \mathbf{r} . Usualmente, assume-se que orbitais espaciais formam um conjunto ortonormal:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (5.5)$$

Por outro lado, a função de onda de um elétron que descreve tanto sua distribuição espacial quanto seu spin é chamado de orbital de spin $\chi(\mathbf{x})$. Dessa forma, a partir de um orbital espacial, pode-se formar dois orbitais de spin distintos, um correspondendo a spin $\frac{1}{2}$ e o outro a spin $-\frac{1}{2}$:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{Ou} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (5.6)$$

Dado um conjunto de K orbitais espaciais $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_K\}$, é possível gerar um conjunto de $2K$ orbitais de spin $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{2K}\}$ onde:

$$\begin{aligned} \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) &= \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) \\ \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) &= \chi_{2i}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Uma primeira tentativa de se construir uma função de onda de muitos elétrons veio na forma do produto de Hartree, que é uma função de onda obtida do produto dos orbitais de spin de cada elétron do sistema:

$$\Psi^{HP}(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1) \times \chi_2(\mathbf{x}_2) \times \dots \times \chi_N(\mathbf{x}_N) \quad (5.8)$$

O produto de Hartree claramente não satisfaz o princípio de antissimetria. Entretanto, é possível obter uma função de onda antissimétrica aplicando o operador de antissimetização. Este processo é equivalente a calcular o determinante de Slater (SLATER, 1929):

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (5.9)$$

onde $1/\sqrt{N!}$ é o fator de normalização.

É conveniente escrever o determinante de Slater usando uma notação mais simples e que já inclui o termo de normalização:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (5.10)$$

Desse modo, o determinante de Slater fornece a função de onda antissimétrica mais simples que pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de N elétrons.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (5.11)$$

A partir do princípio variacional, tem-se que o determinante de Slater que melhor descreve o estado fundamental é aquele para o qual a energia é mínima:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \quad (5.12)$$

onde \hat{H}_e é o hamiltoniano eletrônico (3.15).

A flexibilidade variacional de (5.11) está na escolha dos orbitais de spin. Dessa maneira, ao minimizar E_0 com relação a escolha desses orbitais encontra-se a equação de Hartree-Fock (SZABO; OSTLUND, 2012):

$$\hat{f}_i \chi_a(\mathbf{x}_i) = \varepsilon \chi_a(\mathbf{x}_i) \quad (5.13)$$

onde \hat{f}_i é o operador efetivo de um elétron, chamado de operador Fock:

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + V_i^{HF} \quad (5.14)$$

$\hat{h}(\mathbf{r}_i)$ é o operador de uma partícula:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (5.15)$$

O potencial de Hartree-Fock, V^{HF} , é o potencial médio percebido pelo i -ésimo elétron devido à presença dos demais elétrons:

$$V_i^{HF} = \sum_{b \neq a}^N [\hat{J}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_b(\mathbf{x}_i)] \quad (5.16)$$

onde os operadores \hat{J} e \hat{K} são respectivamente o operador de Coulomb e o operador de troca, dados por:

$$\hat{J}_b(\mathbf{x}_i)\chi_a(\mathbf{x}_i) = \left[\int \chi_b^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right] \chi_a(\mathbf{x}_i) \quad (5.17)$$

$$\hat{K}_b(\mathbf{x}_i)\chi_a(\mathbf{x}_i) = \left[\int \chi_b^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right] \chi_b(\mathbf{x}_i) \quad (5.18)$$

Uma vez que o potencial percebido pelo i -ésimo elétron depende dos orbitais de spin dos demais elétrons, a equação de Hartree-Fock (5.13) é não linear e portanto será resolvida iterativamente. O procedimento para resolver a equação de Hartree-Fock é chamado de método de campo auto consistente (*Self Consistent Field* - SCF).

A ideia básica por trás do método SCF é que a partir de um chute inicial dos spins orbitais, pode-se calcular o campo médio, V^{HF} , percebido por cada elétron, e assim resolver (5.13) de modo a obter um novo conjunto de orbitais. Usando esses novos orbitais obtém-se um novo campo de modo que esse procedimento é repetido até que a mudança em V^{HF} seja ínfima, ou seja, até alcançar auto consistência.

A partir da solução da equação de Hartree-Fock, é obtido um conjunto ortonormal $\{\chi_k\}$ de orbitais de spin com energias $\{\varepsilon_k\}$. Os N orbitais de spin com menores energias são denominados orbitais ocupados. Dessa forma, o determinante de Slater formado a partir desses orbitais ocupados constitui a função de onda de Hartree-Fock para o estado fundamental, de modo que representa a melhor aproximação variacional para o estado fundamental do sistema.

Os orbitais de spin não ocupados são denominados orbitais virtuais. No tratamento matemático feito neste trabalho, esses orbitais serão indexados com os índices (r, s, t, \dots) enquanto que os orbitais ocupados são indexados por (a, b, c, \dots) .

A princípio, existem infinitas soluções para a equação de Hartree-Fock e, consequentemente, infinitos orbitais virtuais. Contudo, na prática, a equação (5.13) é resolvida introduzindo um conjunto finito de funções espaciais $\{\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots, \phi_{2K}(\mathbf{r})\}$. Quanto maior for esse conjunto, maior será a flexibilidade variacional e, consequentemente, menor será o valor esperado $E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$.

Dessa forma, as partes espaciais dos orbitais de spin com spin $+\frac{1}{2}$ podem ser expandidas por esse conjunto de funções. Analogamente, as partes espaciais dos orbitais de spin com spin $-\frac{1}{2}$ também podem ser expandidas.

Desse modo, os orbitais espaciais em (5.13) são aproximados por uma combinação linear de funções espaciais conhecidas:

$$\psi_a(\mathbf{r}_i) = \sum_{\nu=1}^K c_{\nu a} \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \quad (5.19)$$

Pode-se substituir essa expansão na equação de Hartree-Fock de maneira que o método variacional produz a seguinte equação secular:

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} c_{\nu a} = \varepsilon \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} c_{\nu a} \quad (5.20)$$

Essa equação pode ser escrita usando a representação matricial:

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC} \quad (5.21)$$

onde \mathbf{F} é a representação matricial do operador de Fock, \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes e \mathbf{S} é a matriz de sobreposição. Essa equação é denominada equação de Hartree-Fock-Roothaan (ROOTHAAN, 1951). Os elementos de matriz da matriz de Fock são dados por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (5.22)$$

onde H_{ij} é a integral de um elétron:

$$H_{ij} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i) \hat{h} \phi_{\nu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r} \quad (5.23)$$

e $G_{\mu\nu}$ é a integral de dois elétrons:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\int \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_j) \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j - \frac{1}{2} \int \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_j) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \right] \quad (5.24)$$

onde $P_{\lambda\sigma}$ é um elemento da matriz densidade definida por:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} c_{\lambda a}^* c_{\sigma a} \quad (5.25)$$

A matriz \mathbf{P} especifica completamente densidade eletrônica:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \phi_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (5.26)$$

Em suma, o método SCF no contexto da aproximação de Hartree-Fock (Figura 3) consiste das seguintes etapas:

1. Especificar coordenadas e cargas nucleares, e um conjunto de base $\phi_{\nu}(\mathbf{r}_i)$;
2. Determinar os coeficientes da expansão (5.19);
3. Calcular os elementos de matriz de \mathbf{F} e \mathbf{S} ;
4. Diagonalizar a matriz de Fock;

5. Resolver a equação de Roothaan (5.21) de maneira a determinar um novo conjunto de coeficientes;
6. Repetir as etapas de 2 a 5 até que o critério de convergência seja atingido.

Em posse dos resultados finais, pode-se prosseguir para cálculos de propriedades eletrônicas. É possível também ajustar a CEP ou SEP obtida para uma forma analítica que será substituída na equação de Schrödinger nuclear e, então, continuar com estudos das propriedades dinâmicas do sistema, como rotação e vibração.

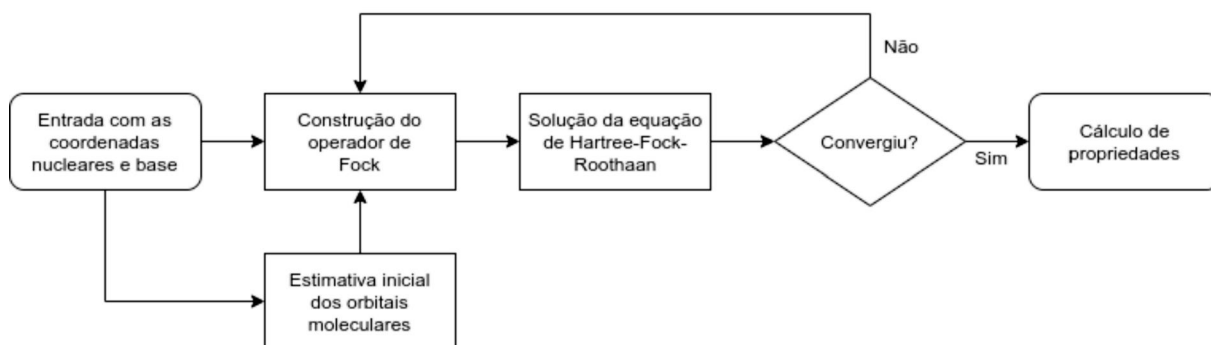


Figura 3 – Fluxograma do método de campo autoconsistente no contexto da aproximação de Hartree-Fock.

Descrever o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons considerando apenas um determinante de Slater origina uma diferença entre a energia exata (não relativística) e a energia encontrada pela aproximação de Hartree-Fock. Essa diferença é chamada de energia de correlação eletrônica:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (5.27)$$

Isso ocorre pois na aproximação de Hartree-Fock o i -ésimo elétron responde a uma localização média dos demais elétrons, fato esse que ignora a tendência instantânea dos elétrons em evitar uns aos outros para minimizar as repulsões, ou seja, ignora a correlação eletrônica. A aproximação de Hartree-Fock serviu como fundamento para muitos métodos que incluem efeitos de correlação eletrônica. Dentre esses métodos pós-HF se destacam: *Møller-plesset* (MØLLER; PLESSET, 1934), *Configuration Interaction* (FANO, 1961) e *Couple Cluster* (III; BARTLETT, 1982).

Uma forma alternativa de resolver o problema de muitos elétrons é utilizar a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ ao invés de N autofunções de onda $\psi(\mathbf{r})$, de modo que a correlação eletrônica não é ignorada. Essa metodologia recebe o nome de Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) e será discutida em mais detalhes na próxima seção.

5.2 Teoria do Funcional da Densidade

Em 1927, Llewellyn Thomas e Enrico Fermi foram os primeiros a utilizar a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ como variável fundamental na descrição de um sistema de muitos elétrons por meio de uma aproximação que ficou conhecida como aproximação de Thomas-Fermi. Contudo, foi só em 1968 que W. Kohn e L. J. Sham apresentaram uma solução exata para o problema de muitos elétrons utilizando a densidade eletrônica, fato esse que lhes rendeu o prêmio Nobel de Química em 1998.

A teoria do Funcional da Densidade fornece uma abordagem para solucionar o problema de muitos elétrons na qual a energia do sistema é descrita como um funcional da densidade eletrônica. Essa teoria se tornou extremamente popular principalmente pelo fato de demandar menos custo computacional quando comparada com os métodos pós-HF.

A grande ideia por trás do formalismo de Kohn-Sham foi considerar que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons pode ser expressa como a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons não interagentes.

A DFT foi construída a partir de dois teoremas estabelecidos por Hohenberg e Kohn (KOHN; SHAM, 1965):

Teorema 1: *O potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, sob o qual um sistema de muitos elétrons interage, é um funcional único da densidade eletrônica, a menos de uma constante aditiva.*

Teorema 2: *Pode-se definir um funcional universal $F[\rho(\mathbf{r})]$ em termos da densidade, tal que energia do estado fundamental corresponde ao mínimo global desse funcional.*

Desse modo, o primeiro teorema diz que a densidade eletrônica do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda associada ao mesmo sistema. Já o segundo teorema diz que a energia do estado fundamental pode ser obtido pelo método variacional, ou seja, $E_{KS}[\rho_0] \geq E_0$, onde ρ_0 é a densidade que minimiza o funcional da energia.

No modelo proposto Kohn e Sham, composto por partículas não interagentes entre si, o funcional de energia é dado por:

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (5.28)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética média de um sistema de elétrons não interagentes, cuja densidade é igual a de um sistema interagente, $E_H[\rho] \equiv \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ é a energia de Hartree e E_{XC} é a energia de troca e correlação. Dessa maneira, o funcional universal é dado por:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = E_{KS}[\rho] - \lambda \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \quad (5.29)$$

onde λ é um multiplicador de Lagrange. Então, para minimizar esse funcional faz-se:

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (5.30)$$

Desse modo, usando a definição de densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ na minimização acima, obtém-se:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}} + \underbrace{\frac{\delta E_H[\rho]}{\delta\rho}}_{V_H(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho}}_{V_{XC}(\mathbf{r})} \right] \psi_a(\mathbf{r}) = \varepsilon_a \psi_a(\mathbf{r}) \quad (5.31)$$

onde pode-se definir um potencial efetivo dado pela soma do potencial externo, potencial de Hartree e potencial de troca e correlação:

$$V_{\text{ef}} = V_{\text{ext}} + V_H + V_{XC} \quad (5.32)$$

A equação (5.31) é a chamada equação de Kohn-Sham, a qual pode ser resolvida iterativamente por um método SCF (Figura 4) de forma similar ao método de Hartree-Fock. O método SCF no contexto da Teoria do Funcional da Densidade consiste das seguintes etapas:

1. Especificar coordenadas e cargas nucleares, e um conjunto de base $\phi_\nu(r_1)$;
2. Determinar a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$;
3. Construir o potencial efetivo V_{ef} ;
4. Solucionar a equação de Kohn-Sham de maneira a determinar um novo valor para a densidade eletrônica;
5. Repetir as etapas de 2 a 5 até que o critério de convergência seja atingido.

Após obter os resultados finais pode-se prosseguir para o cálculo de propriedades da mesma maneira que na aproximação de Hartree-Fock.

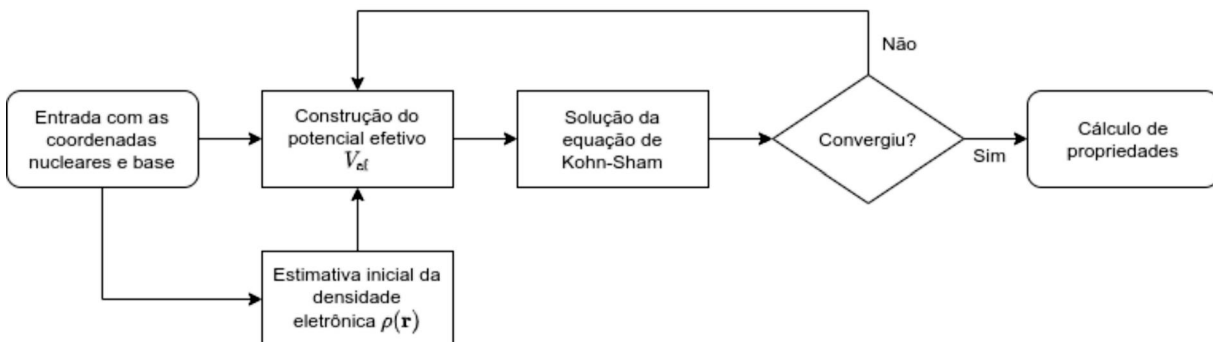


Figura 4 – Fluxograma do método de campo autoconsistente no contexto da Teoria do Funcional da Densidade.

A etapa mais desafiadora na descrição do DFT é determinar o funcional de troca-correlação, o qual não possui forma analítica exceto no modelo de gás de elétrons homogêneo. Contudo, esse termo pode ser determinado por meio de aproximações locais, não locais ou combinação de ambas. As principais classes de aproximações são (GROSS; DREIZLER, 2013):

- Aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* - LDA): nessa aproximação, o funcional de troca e correlação depende apenas da densidade eletrônica em cada ponto do espaço. O LDA assume que a densidade é a mesma em todos os pontos, conseqüentemente, essa classe de aproximação tem a tendência de subestimar a energia de troca e superestimar a energia de correlação. Em sistemas regidos por interações de van der Waals, nos quais termos de dispersão são dominantes, aproximações dessa classe tendem a superestimar energias de ligações;
- Aproximação de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA): nessa aproximação, a não homogeneidade da densidade eletrônica é levada em conta de modo que o funcional de troca e correlação depende não só da densidade em cada ponto, mas também do gradiente da densidade. Em sistemas regidos por interações de van der Waals, aproximações dessa classe tendem a subestimar a energia de ligação, sendo necessário o uso de correções de dispersão;
- Aproximação meta-GGA: Assim como a GGA, essa classe de aproximações também é não local, com a diferença que o termos de troca e correlação passa a depender também do laplaciano da densidade eletrônica.

6 Equação de Schrödinger Nuclear

O primeiro passo para resolver a equação de Schrödinger nuclear (3.16) é substituir a forma analítica ajustada para a CEP ou SEP, obtida a partir da solução da equação de Schrödinger eletrônica.

Neste trabalho, o sistema formado pelo ponto quântico de grafeno e a molécula a ser adsorvida será aproximado por um problema de dois corpos, no qual o GQD será tratado como um corpo e a molécula adsorvida será tratado como um segundo corpo.

6.1 Problema de Dois Corpos

Para avaliar o problema de dois corpos, considera-se um corpo de massa M_1 , cuja posição em relação à origem é R_1 , e um segundo corpo de massa M_2 , cuja posição em relação à origem é R_2 , de forma que a posição relativa é dada por R_{12} como ilustrado na figura 5.

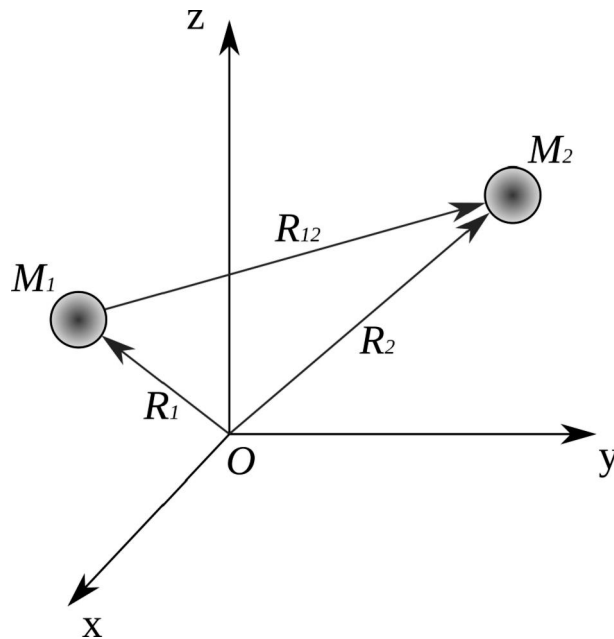


Figura 5 – Representação de um sistema de dois corpos em coordenadas cartesianas.

O operador Hamiltoniano que descreve esse sistema é justamente a Hamiltoniana nuclear (3.18) com $M = 2$. Contudo, é de interesse descrever esse sistema a partir da coordenada do centro de massa \mathbf{R}_{CM} e da posição relativa \mathbf{R}_{12} . O Hamiltoniano clássico para esse problema é dado por:

$$H = \frac{1}{2M_1} \mathbf{P}_1^2 + \frac{1}{2M_2} \mathbf{P}_2^2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (6.1)$$

onde $\mathbf{P}_1 = M_1 \dot{\mathbf{R}}_1$ e $\mathbf{P}_2 = M_2 \dot{\mathbf{R}}_2$ são os momentos lineares de M_1 e M_2 , respectivamente. A coordenada do centro de massa \mathbf{R}_{CM} e a posição relativa \mathbf{R}_{12} são descritas por:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} \quad (6.2)$$

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1 \quad (6.3)$$

A partir dessas definições, as posições \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 podem ser reescritas como:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12} \quad (6.4)$$

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12} \quad (6.5)$$

Dessa maneira, substituindo as equações (6.4) e (6.5) na equação (6.1) obtém-se a Hamiltoniana em função do centro de massa e da coordenada relativa

$$H = \frac{1}{2(M_1 + M_2)} \mathbf{P}_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12}^2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (6.6)$$

onde $\mu \equiv M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ é a massa reduzida do sistema, $\mathbf{P}_{CM} \equiv (M_1 + M_2) \dot{\mathbf{R}}_{CM}$ é o momento linear do centro de massa e , $\mathbf{P}_{12} \equiv \mu \dot{\mathbf{R}}_{12}$ é o momento linear associado ao movimento relativo dos corpos.

Logo, no contexto da mecânica quântica, o operador Hamiltoniano que descreve o sistema de dois corpos em função de R_{CM} e R_{12} é:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2(M_1 + M_2)} \nabla_{CM}^2}_{\hat{H}_{CM}} - \underbrace{\frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}_{12})}_{\hat{H}_{rel}} \quad (6.7)$$

Percebe-se que esse operador pode ser separado em uma parte referente ao movimento do centro de massa, \hat{H}_{CM} , e outra parte referente ao movimento relativo dos corpos, \hat{H}_{rel} . Dessa forma, a equação de Schrödinger nuclear no contexto de dois corpos pode ser escrita como:

$$(\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{rel}) \Psi_N(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E \Psi_N(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) \quad (6.8)$$

Com o objetivo de desacoplar a equação acima, pode-se fazer uma separação de variáveis de modo que a função de onda nuclear pode ser separada em uma parte dependente de \mathbf{R}_{CM} e outra parte dependente de \mathbf{R}_{12}

$$\Psi_N(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM}) \Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12}) \quad (6.9)$$

Substituindo (6.9) na equação (6.8):

$$(\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{rel})\Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12}) = E\Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12}) \quad (6.10)$$

Aplicando, agora, a propriedade distributiva:

$$\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12})\hat{H}_{CM}\Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM}) + \Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\hat{H}_{rel}\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12}) = E\Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12}) \quad (6.11)$$

Dividindo (6.11) por $\Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12})$:

$$\underbrace{\frac{1}{\Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})}\hat{H}_{CM}\Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})}_{=E_{trans}} + \frac{1}{\underbrace{\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12})\hat{H}_{rel}\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12})}_{=E_{rov}}} = E \quad (6.12)$$

Dessa maneira, nota-se que a energia total é dada pela soma da energia translacional, E_{trans} , associada ao movimento do centro de massa, e da energia rovibracional, E_{rov} , associado ao movimento relativo entre os corpos:

$$E = E_{trans} + E_{rov} \quad (6.13)$$

Obtém-se, assim, as seguintes equações desacopladas:

$$\hat{H}_{CM}\Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM}) = E_{trans}\Phi_{CM}(\mathbf{R}_{CM}) \quad (6.14)$$

$$\hat{H}_{rel}\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12}) = E_{rov}\Phi_{rel}(\mathbf{R}_{12}) \quad (6.15)$$

Dessa forma, para resolver a equação de Schrödinger nuclear para dois corpos (6.8), basta resolver as equações (6.14) e (6.15) separadamente.

Nota-se que a equação (6.14) possui uma forma análoga à equação de Schrödinger de uma partícula livre. Considerando que o sistema não está sujeito à forças externas, então a energia de translação é constante. Dessa forma, a partir de um referencial que acompanha o centro de massa, a energia translacional é nula, $E_{trans} = 0$, de modo que a energia total será dada somente por E_{rov} .

6.2 A Força Central

Dado um sistema de coordenadas cuja origem é fixada no centro de massa dos dois corpos, o problema é simplificado à acompanhar a posição relativa \mathbf{R}_{12} (Figura 6).

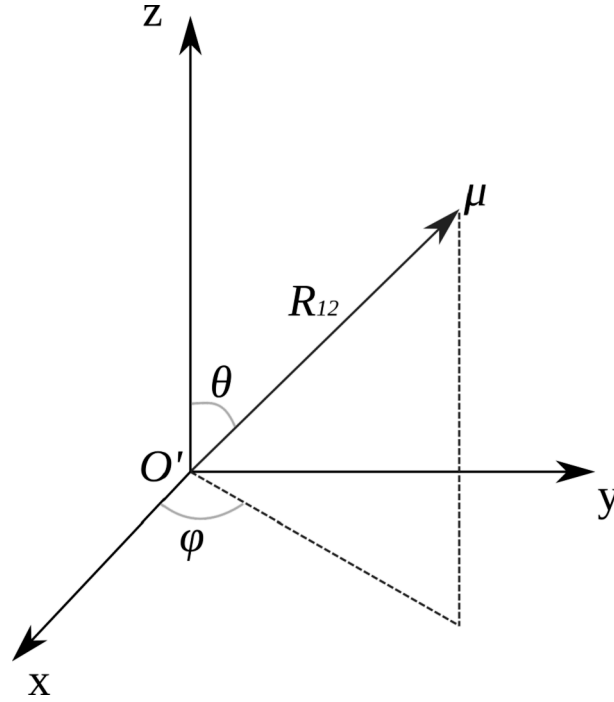


Figura 6 – Posição relativa entre dois corpos no sistema de coordenadas que acompanha o centro de massa.

Desse modo, escrevendo o operador \hat{H}_{rel} explicitamente na equação (6.15), encontra-se a equação que descreve o sistema nesse referencial:

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2\Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12}) + V(R_{12})\Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12}) = E_{\text{rov}}\Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12}) \quad (6.16)$$

Uma vez que o potencial de interação depende apenas da coordenada relativa R_{12} , o problema de acompanhar o movimento da massa reduzida, no sistema de coordenadas fixo no centro de massa, corresponde exatamente a um problema de força central. Por essa razão, o tratamento matemático da equação (6.16) se dará em coordenadas esféricas devido à simetria do sistema. Expandindo o laplaciano em coordenadas esféricas na equação (6.16):

$$-\frac{1}{2\mu}\left[\frac{1}{R_{12}^2}\frac{\partial}{\partial R_{12}}\left(R_{12}^2\frac{\partial}{\partial R_{12}}\right) + \frac{1}{R_{12}^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{R_{12}^2\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12}) + V(R_{12})\Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12}) = E_{\text{rov}}\Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12}) \quad (6.17)$$

É de interesse separar a parte radial da parte angular. Para tanto, faz-se uso operador momento angular ao quadrado \hat{J}^2 em unidades atômicas:

$$\hat{J}^2 \equiv -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

A partir dessa definição, a equação (6.17) pode ser reescrita como:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{J}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12}) = E_{\text{rov}} \Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12}) \quad (6.18)$$

Uma vez que o potencial efetivo $V(R_{12})$ independe das variáveis angulares, pode-se separar a função de onda $\Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12})$ em uma parte radial e outra parte angular:

$$\Phi_{\text{rel}}(\mathbf{R}_{12}) = \zeta(R_{12}) Y_j^m(\theta, \varphi) \quad (6.19)$$

onde $Y_j^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos, que por sua vez são autofunções do operador \hat{J}^2 :

$$\hat{J}^2 Y_j^m(\theta, \varphi) = j(j+1) Y_j^m(\theta, \varphi) \quad (6.20)$$

Dessa forma, aplicando o operador em (6.18), obtém-se:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[Y_j^m(\theta, \varphi) \frac{d^2 \zeta(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2Y_j^m(\theta, \varphi)}{R_{12}} \frac{d\zeta(R_{12})}{dR_{12}} - \zeta(R_{12}) \frac{j(j+1)Y_j^m(\theta, \varphi)}{R_{12}^2} \right] + \quad (6.21)$$

$$+ Y_j^m(\theta, \varphi) V(R_{12}) \zeta(R_{12}) = E_{\text{rov}} \zeta(R_{12}) Y_j^m(\theta, \varphi)$$

Dividindo (6.21) por $Y_j^m(\theta, \varphi)$:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{d^2 \zeta(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{d\zeta(R_{12})}{dR_{12}} - \frac{j(j+1)}{R_{12}^2} \zeta(R_{12}) \right] + V(R_{12}) \zeta(R_{12}) = E_{\text{rov}} \zeta(R_{12}) \quad (6.22)$$

Definindo $\xi(R_{12}) \equiv R_{12} \zeta(R_{12})$, a equação acima pode ser reescrita como:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \xi(R_{12})}{dR_{12}^2} + U(R_{12}) \xi(R_{12}) = E_{\text{rov}} \xi(R_{12}) \quad (6.23)$$

onde $U \equiv \frac{j(j+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(R_{12})$ é o potencial efetivo do sistema.

A equação (6.23) compensa todo tratamento matemático feito para chegar até ela, uma vez que foi possível reduzir a equação de Schrödinger Nuclear a um problema unidimensional que depende somente da posição relativa R_{12} . Dessa maneira, basta resolver essa equação unidimensional para determinar completamente a função de onda nuclear $\Psi_N(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12})$. Entretanto, não é possível resolver a equação (6.23) analiticamente de maneira que deve-se recorrer à métodos aproximativos. Neste trabalho, a equação (6.23) será resolvida empregando o método variacional em conjunto com o Método da Representação da variável Discreta (*Discrete Variable Representation* - DVR).

6.3 Método da Representação da Variável Discreta (DVR)

No caso em questão, deseja-se encontrar uma função teste que possa aproximar $\xi(R_{12})$ de modo que a energia variacional se aproxima da verdadeira, $E_{\text{teste}} \approx E_{\text{rov}}$.

Como visto no método variacional linear, para resolver a equação de Schrödinger $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, pode-se expandir o vetor de estado $|\psi\rangle$ em funções de base ortonormais $\{|\phi\rangle\}$ de modo que:

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |\phi_i\rangle \quad (6.24)$$

Para Hamiltonianas não integráveis, como é o caso da hamiltoniana de (6.23), é necessário recorrer a métodos numéricos. Isso significa que seria necessário um número infinito de funções de base para resolver o sistema de forma exata. Dessa forma, a solução $\xi(R_{12})$ deve ser aproximada por uma expansão de base finita, o que equivale a truncar a matriz de representação, de modo que os parâmetros a_i podem ser obtidos por meio de diagonalização. (SCHWEIZER, 2001).

Na representação de base finita, os elementos da matriz são calculados por quadratura numérica, e não por integração contínua. Se uma regra de quadratura, que consiste em um conjunto de pontos de quadratura e pesos, é usada para calcular os elementos da matriz, existe um isomorfismo entre a representação de base finita e uma representação discreta das autofunções baseadas nos pontos de quadratura, sendo essa última a representação de variável discreta. Essa equivalência foi apontada pela primeira vez por Dickinson e Certain (DICKINSON; CERTAIN, 1968).

Em resumo, o método da variável discreta é aplicável a um sistema quântico sob a condição de que exista uma expansão do conjunto de base e que uma regra de quadratura possa ser usada para calcular os elementos da matriz nessa expansão. O intuito deste método é determinar, a partir de um conjunto de funções de base conhecido, um novo conjunto de funções de base que satisfazem:

$$f_i(R_l) = \delta_{il} \quad (6.25)$$

onde R_l ($l = 1, 2, \dots, n$) são pontos de uma quadratura.

Um conjunto de funções de base que satisfaz (6.25) é chamado de representação de variável discreta. Essa representação diagonaliza a matriz do potencial.

6.4 Expansão da Solução $\xi(R_{12})$ em Funções de Base

Primeiramente, a solução $\xi(R_{12})$ é aproximada por uma combinação linear de funções de base quadrado integráveis $\{\phi_j\}$:

$$\xi(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \phi_j(R_{12}) \quad (6.26)$$

Para simplificar a notação, o índice de R será subtendido ao longo dessa seção, ou seja, $R_{12} = R$.

O conjunto de funções $\{\phi_j(R)\}$ obedece a relação de fechamento $\sum_{j=1}^n |\phi_j\rangle \langle \phi_j| = 1$. Dessa maneira, pode-se escrever:

$$f_i(R) = \sum_{j=1}^n \langle R|\phi_j\rangle \langle \phi_j|f_i\rangle = \sum_{j=1}^n \phi_j(R) \langle \phi_j|f_i\rangle \quad (6.27)$$

A integral $\langle \phi_i|f_i\rangle$ pode ser avaliada por meio de uma quadratura com pontos R_l e pesos ω_l :

$$\langle \phi_j|f_i\rangle \approx \sum_{l=1}^n \omega_l \phi_j^*(R_l) f_i(R_l) \quad (6.28)$$

Substituindo (6.28) em (6.27):

$$f_i(R) = \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n \phi_j(R) \omega_l \phi_j^*(R_l) f_i(R_l) \quad (6.29)$$

Usando a propriedade (6.25) a equação acima se reduz a:

$$f_i(R) = \omega_i \sum_{j=1}^n \phi_j^*(R_i) \phi_j(R) \quad (6.30)$$

Para um determinado ponto da quadratura R_l , o peso ó dado por:

$$\omega_l = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \phi_j(R_l) \phi_j^*(R_l)} \quad (6.31)$$

Os pontos R_l da quadratura correspondem aos autovalores da matriz das posições cujos elementos são dados por:

$$R_{ij} = \langle \phi_i|\hat{R}|\phi_j\rangle \quad (6.32)$$

onde \hat{R} é o operador posição. Expandindo a solução $\xi(R_{12})$ em função da representação da variável discreta:

$$\xi(R) \approx \sum_{i=1}^n c_i f_i(R) \quad (6.33)$$

Dessas maneira, a representação matricial da parte potencial da hamiltoniana da equação de Schrödinger para o problema de dois corpos (6.23) é:

$$U = \begin{bmatrix} \int_a^b f_1^*(R)U(R)f_1(R)dr & \dots & \int_a^b f_1^*(R)U(R)f_n(R)dr \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_a^b f_n^*(R)U(R)f_1(R)dr & \dots & \int_a^b f_n^*(R)U(R)f_n(R)dr \end{bmatrix} \quad (6.34)$$

onde “a” representa a posição de forte interação nuclear e “b” a posição onde a curva de energia potencial assintota, ou seja, onde já não existe mais interação entre os núcleos. Empregando o método de quadratura pra calcular os elementos de matriz, obtém-se:

$$U = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \omega_k f_1^*(R_k)U(R_k)f_1(R_k) & \dots & \sum_{k=1}^n \omega_k f_1^*(R_k)U(R_k)f_n(R_k) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{k=1}^n \omega_k f_n^*(R_k)U(R_k)f_1(R_k) & \dots & \sum_{k=1}^n \omega_k f_n^*(R_k)U(R_k)f_n(R_k) \end{bmatrix} \quad (6.35)$$

Agora, usando a propriedade (6.25) a representação matricial da parte potencial pode ser enfim diagonalizada:

$$U = \begin{bmatrix} \omega_1 f_1^*(R_1) U(R_1) f_1(R_1) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \omega_n f_n^*(R_n) U(R_n) f_n(R_n) \end{bmatrix} \quad (6.36)$$

Dessa forma, o método DVR permitiu diagonalizar a parte potencial da hamiltoniana.

6.5 Obtenção dos Elementos da Matriz Cinética

Os elementos de matriz do operador energia cinética serão finalmente calculados. Para tanto, pode-se escolher pontos igualmente espaçados num intervalo $[a, b]$ de maneira a possibilitar o uso de métodos de quadratura:

$$R_i = a + \frac{b-a}{N} i \quad (6.37)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N$.

Considerando que as funções de base se anulam fora desse intervalo, tem-se um problema análogo ao poço de potencial infinito, de maneira que as funções de base podem ser descritas por:

$$\phi_n(R_i) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left[\frac{n\pi(R_i - a)}{b-a} \right] \quad (6.38)$$

onde $n = 1, 2, \dots, N-1$.

Os elementos da matriz energia cinética são calculados encontrando os valores esperados da energia cinética nos pontos R_i :

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle \quad (6.39)$$

onde $\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}$. Inserindo a relação de fechamento do espaço expandido pelas funções de base, obtém-se:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | R_j \rangle \quad (6.40)$$

Resolvendo $\langle R_i | \hat{T} | \phi_n \rangle$ por meio de um método de quadratura:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{b-a}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2 \phi_n(R_i)}{dR_i^2} \phi_n^*(R_j) \quad (6.41)$$

Substituindo (6.38) em (6.41):

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \sin \left(\frac{n\pi i}{N} \right) \sin \left(\frac{n\pi j}{N} \right) \quad (6.42)$$

Resolvendo o somatório sobre n na equação acima encontra-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{(-1)^{i-j}}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\sin^{-2} \left(\frac{\pi(i-j)}{N} \right) - \sin^{-2} \left(\frac{\pi(i+j)}{N} \right) \right], \text{ para } i \neq j \quad (6.43)$$

$$T_{ii} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{2N^2 + 1}{3} - \sin^{-2} \left(\frac{\pi i}{N} \right) \right], \text{ para } i = j \quad (6.44)$$

Dessa maneira, a equação (6.43) fornece os elementos fora da diagonal enquanto que (6.44) fornece os elementos da diagonal da matriz de energia cinética.

7 Constantes Espectroscópicas

Os núcleos de um sistema molecular realizam basicamente dois tipos de movimento interno: rotação e vibração. Uma vez que as escalas de tempo e, conseqüentemente, de energia para esses tipos de movimento são distintas, a rotação e a vibração podem ser tratadas separadamente.

7.1 Espectro Rotacional Puro

O movimento rotacional de um sistema de dois corpos pode ser aproximado por meio de uma abordagem quântica do sistema clássico de um rotor rígido simples. Nesta aproximação, a distância entre os corpos é considerada constante e o tratamento é todo feito no referencial do centro de massa de maneira que a matemática é reduzida a um problema de um corpo simbolizado pela própria massa reduzida. Desse modo, o hamiltoniano que descreve o movimento rotacional é:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} \hat{J}^2 \quad (7.1)$$

onde $I \equiv \mu R_{eq}^2$ é o momento de inércia, $\mu \equiv M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ é a massa reduzida, R_{eq} é a distância de equilíbrio e \hat{J}^2 é o operador quadrado do momento angular que satisfaz a equação de autovalor:

$$\hat{J}^2 \psi_j = \hbar^2 j(j+1) \psi_j \quad (7.2)$$

onde $j = 0, 1, 2, \dots$ é número quântico rotacional.

Aplicando esse hamiltoniano na função de onda nuclear encontra-se a seguinte expressão para a energia rotacional:

$$E_{\text{rot}} = B j(j+1) \quad (7.3)$$

onde, $B \equiv \frac{\hbar^2}{2I}$ é a constante rotacional.

Um sistema de dois corpos, ao sofrer transições de um estado rotacional para outro, obedece regras de seleção para transições induzidas por dipolo elétrico, de modo que apenas transições entre estados adjacentes são permitidas, $\Delta j = \pm 1$. Dessa maneira, a diferença de energia entre dois níveis rotacionais consecutivos é:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{j+1} - E_j \\ &= \hbar^2 \frac{(j+1)(j+2)}{2I} - \hbar^2 \frac{j(j+1)}{2I} \\ &= \hbar^2 \frac{j+1}{I} \end{aligned} \quad (7.4)$$

A equação (7.4) revela que o espaçamento entre níveis consecutivos aumenta com a ordem j .

Estudos em espectroscopia são feitos, em geral, em unidades de cm^{-1} . Dessa maneira, a constante rotacional B , em cm^{-1} é dada por:

$$B = \frac{\hbar^2}{2Ihc} \quad (7.5)$$

Substituindo o momento de inércia e considerando o sistema na configuração de equilíbrio, obtém-se a constante rotacional de equilíbrio:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_{eq}^2 hc} \quad (7.6)$$

7.2 Espectro Vibracional Puro

Como feito para o espectro rotacional, o referencial é fixo no centro de massa do sistema, de modo a recair em um problema de um corpo de massa reduzida. Dessa forma, um sistema de dois corpos pode ser aproximado por um oscilador harmônico quântico.

As energias de um oscilador harmônico, em unidades de inverso de comprimento, quântico tem o conhecido formato:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e \quad (7.7)$$

onde $v = 0, 1, 2, \dots$ é o número quântico vibracional e ω_e é a frequência harmônica e tem unidades de inverso de comprimento.

Analogamente ao caso rotacional, um sistema de dois corpos, ao sofrer transições de um estado vibracional para outro, obedece regras de seleção para transições induzidas por dipolo elétrico, as quais permitem apenas transições entre estados adjacentes, $\Delta v = \pm 1$. Dessa maneira, a diferença de energia entre dois níveis vibracionais consecutivos é:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{v+1} - E_v \\ &= \left(v + \frac{3}{2}\right) hc\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e \\ &= hc\omega_e \end{aligned} \quad (7.8)$$

Percebe-se que o espaçamento entre os níveis adjacentes é sempre constante, isto é, independe do valor de v . Contudo, essa aproximação só é eficiente para os estados vibracionais mais baixos, pois para distâncias internucleares muito maiores que distância de equilíbrio o espaço entre os níveis diminui progressivamente devido à anarmonicidade da curva de energia potencial. Para descrever tanto a parte harmônica quanto anarmônica da CEP, pode-se recorrer ao uso do potencial de Morse (PRUDENTE, 1999), o qual é um potencial empírico. Este potencial é descrito por:

$$V(R) = D_e(1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2 \quad (7.9)$$

onde D_e é a energia de dissociação, β é um parâmetro que determina se o potencial é de curto ou longo alcance. Expandindo (7.9) em série de Taylor em torno de $R = R_e$, obtém-se em primeira ordem que:

$$V(R) \approx D_e \beta^2 (R - R_e)^2 \quad (7.10)$$

Inserindo esse potencial na equação de Schrödinger do oscilador harmônico, encontra-se as energias com correções devido a anarmonicidade:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 hc\omega_e y_e + \dots \quad (7.11)$$

onde $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são constantes anarmônicas de vibração. Reescrevendo (7.11) em cm^{-1} :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (7.12)$$

7.3 Espectro Rovibracional

Apesar de nas seções anteriores o tratamento dos movimentos rotacional e vibracional terem sido feitos separadamente, eles ocorrem simultaneamente, o que ocasiona o aparecimento de uma estrutura fina nas bandas vibracionais. Portanto, agora será feita a descrição desses movimentos acoplados (Figura 7), pois o formalismo apresentado até aqui não descreve esses movimentos em conjunto.

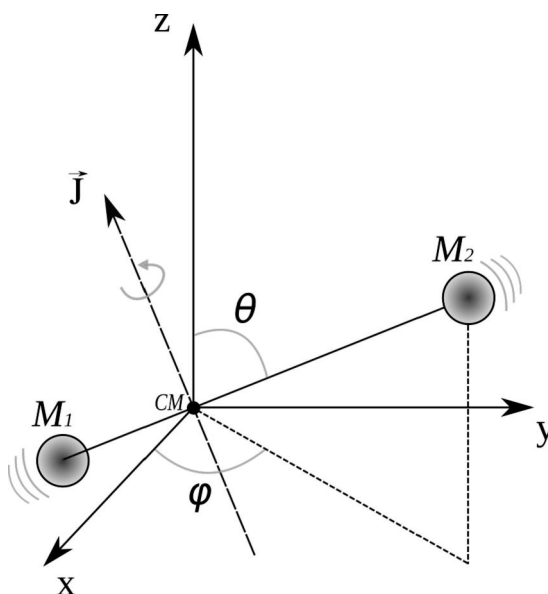


Figura 7 – Movimento rovibracional de um sistema de dois corpos.

Para estudar o espectro rovibracional, pode-se unir o modelo do oscilador harmônico com o modelo do rotor rígido, assim o hamiltoniano do sistema também será a junção

dessas contribuições:

$$\hat{H}_{\text{rov}} = \hat{H}_{\text{rot}} + \hat{H}_{\text{vib}} \quad (7.13)$$

Entretanto, existe um acoplamento rovibracional que aparece devido à dependência vibracional da constante rotacional, visto que concomitante ao movimento rotacional ocorrem vibrações que provocam oscilações na distância internuclear, sendo que essas oscilações são dependentes da função de onda vibracional e do número quântico v . Consequentemente, a constante rotacional B leva em conta essas oscilações na definição de momento de inércia. Desse modo, a constante rotacional apresenta uma dependência em ν . Assim, fazendo uma expansão em torno de $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ obtém-se:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (7.14)$$

onde B_v representa a constante rotacional com a correção rovibracional, α_e e γ_e são denominadas constantes espectroscópicas rovibracionais.

Dessa forma, a energia rovibracional de um nível (v, j) pode ser obtida por meio de todas as contribuições vibracionais, harmônicas e anarmônicas, e rotacionais rígidas e não rígidas:

$$\begin{aligned} E_{v,j} = & \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \\ & \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] j(j+1) + \dots \end{aligned} \quad (7.15)$$

Os níveis rovibracionais descritos pela equação (7.15) podem ser encontrados a partir da solução da equação (6.23), com $V(R)$ dado pelo Potencial de Morse. Desse modo, para o cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais, pode-se substituir os valores das energias rovibracionais $E_{v,j}$ obtidas pela resolução da equação de Schrödinger nuclear de maneira que o seguinte sistema de equações é obtido:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [141 (E_{1,0} - E_{0,0}) - 93 (E_{2,0} - E_{0,0}) + 23 (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13 (E_{1,0} - E_{0,0}) - 11 (E_{2,0} - E_{0,0}) + 3 (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3 (E_{1,0} - E_{0,0}) - 3 (E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12 (E_{1,1} - E_{0,1}) + 4 (E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2 (E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e], \end{aligned} \quad (7.16)$$

A equação (7.16) constitui a primeira metodologia utilizada nesse trabalho para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais.

7.4 Método de Dunham

Dunham resolveu a equação (6.23) usando o método Wentzel-Brillouin-Kramers (WBK) (DUNHAM, 1932). Contudo, ao invés de usar o potencial de Morse para descrever o potencial $V(R)$ sob o qual os núcleos do sistema diatômico se movem, Dunham assumiu que $V(R)$ é uma função analítica que pode ser descrita pela série (DUNHAM, 1932; MITIN, 1998):

$$V(R) = c_0 \left(\frac{R - R_e}{R_e} \right)^2 \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left(\frac{R - R_e}{R_e} \right)^n \right] \quad (7.17)$$

onde $c_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e}$, sendo B_e a constante rotacional de equilíbrio dada pela equação (7.6).

Dessa maneira, ele foi capaz de expressar os níveis energéticos rovibracionais da seguinte forma:

$$E_{v,j} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} Y_{kl} \left(v + \frac{1}{2} \right)^k [j(j+1)]^l \quad (7.18)$$

onde Y_{kl} são coeficientes que dentro do contexto do método de Dunham podem ser chamados de parâmetros de Dunham.

Comparando essa expansão com a equação (7.15), percebe-se que os coeficientes Y_{kl} se relacionam com as constantes espectroscópicas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} Y_{10} &\approx \omega_e & Y_{20} &\approx -\omega_e x_e & Y_{30} &\approx \omega_e y_e \\ Y_{01} &\approx B_e & Y_{11} &\approx -\alpha_e & Y_{21} &\approx \gamma_e \end{aligned}$$

Assim, Dunham pôde expressar os coeficientes Y_{kl} em termos dos parâmetros c_n .

Os primeiros seis coeficientes Y_{kl} são expressos por:

$$\begin{aligned}
Y_{10} &= \omega_e \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \right) \left(25c_4 - \frac{95}{2}c_1c_3 - \frac{67}{4}c_2^2 + \frac{459}{8}c_1^2c_2 - \frac{1155}{64}c_1^4 \right) \right] \\
Y_{20} &= \left(\frac{B_e}{2} \right) \left[3 \left(c_2 - \frac{5}{4}c_1^2 \right) + \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \right) \left(245c_6 - \frac{1365}{2}c_1c_5 - \frac{885}{2}c_2c_4 - \frac{1085}{4}c_3^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{8535}{8}c_1^2c_4 + \frac{1707}{8}c_2^3 + \frac{7335}{4}c_1c_2c_3 - \frac{23865}{16}c_1^3c_3 - \frac{62013}{32}c_1^2c_2^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{239985}{128}c_1^4c_2 - \frac{209055}{512}c_1^6 \right) \right] \\
Y_{30} &= \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e} \right) \left(10c_4 - 35c_1c_3 - \frac{17}{2}c_2^2 + \frac{225}{4}c_1^2c_2 - \frac{705}{32}c_1^4 \right) \\
Y_{01} &= B_e \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \right) \left(15 + 14c_1 - 9c_2 + 15c_3 - 23c_1c_2 + \frac{21}{2}(c_1^2 + c_1^3) \right) \right] \\
Y_{11} &= \left(\frac{B_e^2}{\omega_e} \right) \left[6(1 + c_1) + \left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right) \left(175 + 285c_1 - \frac{335}{2}c_2 + 175c_3 + \frac{2295}{8}c_1^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 459c_1c_2 + \frac{1425}{4}c_1c_3 - \frac{7955}{2}c_1c_4 + \frac{1005}{8}c_2^2 - \frac{715}{2}c_2c_3 + \frac{1155}{4}c_1^3 - \frac{9639}{16}c_1^2c_2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{5145}{8}c_1^2c_3 + \frac{4677}{8}c_1c_2^2 - \frac{14259}{16}c_1^3c_2 + \frac{31185}{128}(c_1^4 + c_1^5) \right) \right] \\
Y_{21} &= \left(\frac{6B_e^3}{\omega_e^2} \right) \left(5 + 10c_1 - 3c_2 + 5c_3 - 13c_1c_2 + \frac{15}{2}(c_1^2 + c_1^3) \right)
\end{aligned} \tag{7.19}$$

Desse modo, a abordagem para calcular os níveis energéticos rovibracionais pelo método de Dunham consiste de três etapas: definir os limites dos somatórios em (7.18), determinar a curva de energia potencial do sistema e, por fim, determinar os coeficientes Y_{kl} usando as equações (7.19).

As duas últimas etapas estão intimamente relacionadas. Dentro do método de Dunham, o cálculo dos coeficientes Y_{kl} se reduz a encontrar os parâmetros c_n do potencial $V(R)$ em (7.17). Por sua vez, o problema de determinar c_n leva ao cálculo de derivadas no ponto de mínimo da CEP uma vez que a série (7.17) nada mais é que a expansão em Taylor de $V(R)$ em torno do ponto R_e . Dessa forma, tem-se que:

$$c_0 = \frac{R_e}{2} \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right) \tag{7.20}$$

$$c_n = \frac{R_e^{n+1}}{c_0(n+2)!} \left(\frac{d^{n+2}V(R)}{dR^{n+2}} \right) \tag{7.21}$$

No método de Dunham, o cálculo das derivadas do potencial não representa um problema uma vez que se assume que o potencial $V(R)$ pertence ao espaço das funções $C^\infty(0, +\infty)$, as quais são infinitamente diferenciáveis dentro dos limites. Entretanto, no caso de cálculos *ab initio*, como os que serão realizados neste trabalho, esta suposição não pode ser feita, uma vez que nesse tipo de cálculo a CEP será obtida na forma de uma

tabela com pares de pontos associando energias e distâncias. Dessa maneira, para calcular a derivada de funções tabuladas, como é o caso da CEP obtida por cálculos *ab initio*, a curva de energia potencial é ajustada por uma função analítica, que nesse trabalho será a Rydberg generalizada.

7.5 Tempo de Vida

Em posse das constantes espectroscópicas, da energia de dissociação, D_e , e da energia do nível rovibracional fundamental $E_{0,0}$, é possível determinar o tempo de vida do sistema. A taxa térmica dentro da teoria de Slater (SLATER, 1929; MENEZES et al., 2021) fornece:

$$k(T) = \omega_e e^{-\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}} \quad (7.22)$$

Dessa maneira, o inverso da equação acima expressa o tempo de vida em função da temperatura:

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}} \quad (7.23)$$

É importante notar que o tempo de vida para a dissociação dos complexos é uma descrição puramente dinâmica com uma análise vibracional dos compostos e, portanto, refere-se à baixa ou alta taxa de decaimento unimolecular. Conforme esta formulação, a dissociação unimolecular do agregado deve ocorrer quando a coordenada de interação atinge o limite de dissociação definido pelo parâmetro potencial D_e . Além disso, a aplicabilidade desta abordagem é adequada para regiões de pressão intermediária devido ao comportamento cinético do sistema..

8 Análise do Orbital Natural de Ligação

Para melhor compreender a origem dos rearranjos eletrônicos que ocorrem durante o processo de adsorção das moléculas poluentes, a distribuição da densidade de elétrons nos átomos e nas ligações entre os átomos foram calculadas pela Análise do Orbital Natural de Ligação (*Natural Bond Orbital Analysis - NBO*) (REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985; WEINHOLD, 2012) implementado pelo pacote computacional Gaussian09 (FRISCH et al., 2009), que contém o programa NBO de F. Weinhold *et al.* (GLENDE-NING; LANDIS; WEINHOLD, 2013).

O método NBO usa a matriz de densidade de elétrons para construir a forma de orbitais atômicos em um ambiente molecular. A matriz de densidade pode ser escrita em termos de blocos de funções básicas pertencentes a um centro específico:

$$\begin{bmatrix} D^{AA} & D^{AB} & D^{AC} & \dots \\ D^{BA} & D^{BB} & D^{BC} & \dots \\ D^{CA} & D^{CB} & D^{CC} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (8.1)$$

O orbital atômico natural para o átomo X é definido como aquele que diagonaliza o bloco D^{XX} no ambiente molecular. Geralmente, esses orbitais atômicos naturais não são ortogonais, o que resulta em um número total de elétrons que não corresponde ao número de orbitais ocupados.

Para dividir completamente os elétrons, os orbitais devem ser ortogonalizados mantendo a forma dos orbitais fortemente ocupados, o que é possível usando uma ortogonalização simétrica ponderada pela ocupação (*Occupancy-Weighted Symmetric Orthogonalization*). Como resultado, os doadores e receptores de carga podem ser identificados.

9 Teoria de Perturbação Adaptada à Simetria

Teoria de Perturbação Adaptada à Simetria (*Symmetry-adapted perturbation theory* - SAPT) fornece um meio de calcular diretamente a interação não covalente entre duas partes que compõem um dímero. Em outras palavras, a energia de interação é determinada sem computar a energia total dos monômeros ou do dímero. Além disso, SAPT fornece uma decomposição da energia de interação em componentes fisicamente significativos, *ie*, eletrostática (E_{elst}), indução (E_{ind}), dispersão (E_{disp}), e termos de troca (E_{exch}).

Dentro da metodologia SAPT, o Hamiltoniano do dímero é particionado em contribuições de cada monômero e da interação:

$$H = F_A + W_A + F_B + W_B + V \quad (9.1)$$

onde F_A e F_B são os operadores Fock de cada monômero. W_A e W_B são os potenciais de flutuação de cada monômero, e V é o potencial de interação.

Os operadores Fock dos monômeros, $F_A + F_B$, são tratados como um Hamiltoniano de ordem zero e a energia de interação é avaliada por meio de uma expansão perturbativa de V , W_A e W_B . Por meio de primeira ordem em V , as interações eletrostáticas e de troca são incluídas; indução e dispersão aparecem pela primeira vez na expansão de segunda ordem em V (JEZIORSKI; MOSZYNSKI; SZALEWICZ, 1994). O truncamento mais simples de SAPT é denotado SAPT0 e é definido como:

$$E_{SAPT0} = E_{elst}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)} + \delta_{HF}^{(2)}. \quad (9.2)$$

onde $E^{v,w}$ define a ordem em V e em $W_A + W_B$. O subscrito “*resp*” indica que os efeitos de relaxamento orbital estão incluídos.

Parte III

Detalhes Computacionais

10 Nível de Cálculo

Para a obtenção dos CEPs, a distância entre o GQD e a molécula foi variada com um passo de 0,1 Å, realizando um cálculo *single point* a cada iteração. Após determinar a distância de equilíbrio R_e , dez pontos únicos adicionais, com um passo de 0,01 Å, foram calculados em torno do valor de equilíbrio buscando melhorar a precisão dos resultados. As curvas de energia potencial foram ajustadas pela função de Rydberg estendida de dez coeficientes (Equação 13.1) usando o método de Powell (POWELL, 1965).

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados por meio do software Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009) utilizando o funcional ω B97XD. Esse é o funcional mais recente de Head-Gordon e colaboradores (CHAI; HEAD-GORDON, 2008), o qual inclui uma versão do modelo de dispersão empírica de Grimme D2 (GRIMME et al., 2010). O ω B97XD é um funcional híbrido capaz de descrever interações tanto de curto quanto de longo alcance, o fato de já incluir correções de dispersão é essencial para descrever o sistema formado pelo GQD e a molécula adsorvida (CO, NO₂, SO₂, NH₃). Estudos comparando este funcional com outros funcionais de DFT populares, indicam que o ω B97XD é o funcional que apresenta os valores mais compatíveis com resultados experimentais para sistemas regidos por interações do tipo van der Waals (MINENKOV et al., 2012).

11 Funções de Base

A escolha das funções de base em cálculos de estrutura eletrônica tem um grande impacto na qualidade dos resultados. Embora as funções de Slater forneçam uma boa descrição dos orbitais monoelétrônicos, suas integrais são de difícil resolução, consequentemente, a aplicabilidade dos orbitais do tipo Slater (*Slater-type Orbitals* - STO) se restringe à sistemas monoatômicos e diatômicos. No caso de moléculas maiores, costuma-se utilizar um conjunto de funções gaussianas (*Gaussian-type Orbitals* - GTO). Apesar de ser necessário combinar várias GTO para descrever um orbital atômico com formato aproximado ao de uma STO, as integrais são mais facilmente resolvidas gerando um alto ganho de performance computacional.

Outra forma de melhorar a eficiência computacional, é utilizar uma combinação linear de gaussianas primitivas, tal aproximação é chamada de contração de orbitais do tipo gaussiana (*Contracted Gaussian-type Orbitals* - CGTO). Essa aproximação reduz o espaço em disco necessário para o cálculo, tendo em vista que apenas as contrações são armazenadas na memória do computador a cada ciclo SCF. A principal utilidade de utilizar CGTO está na descrição dos elétrons de camada interna. Tais elétrons tem menor participação na formação de interações químicas, de maneira que podem ser tratados por apenas uma contração de várias gaussianas primitivas. Por outro lado, os orbitais de valência, por serem mais difusos e, consequentemente, mais afetados pelo ambiente molecular, necessitam ser tratados por duas ou mais contrações.

Dentro dos conjuntos de base CGTO, destaca-se os conjunto de bases 6-31G criado pelo grupo de Pople (HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972). Nessa base, os elétrons de camada interna são descrito por uma CGTO formada por 6 gaussianas primitivas, já os orbitais de valência são representados por duas CGTOs cada um, a primeira composta por 3 primitivas e a segunda por 1 primitiva. O nome 6-31G reflete justamente essa estrutura. Essa base é aplicável na descrição de sistemas envolvendo átomos com número atômico menor ou igual a 36, ou seja, do H até o Kr.

Em um sistema molecular, átomos adjacentes distorcem os orbitais atômicos um do outro. Desse modo, além do conjunto de base, funções adicionais de polarização podem ser adicionadas de modo a corrigir o cálculo levando em conta o efeito das polarizações. Essas funções adicionais descrevem orbitais atômicos por meio de momentos angulares superiores aos de valência. Para um átomo de hidrogênio, por exemplo, que requer apenas funções tipo s, pode-se adicionar funções do tipo p, d e f. Isso permite melhorar a acurácia das propriedades moleculares como a energia de dissociação e o momento de dipolo (ARRUDA, 2009).

Dada essas informações, a base escolhida para realizar os cálculos de estrutura eletrônica neste trabalho foi a base 6-31G(d,p) (RASSOLOV et al., 2001), onde o termo (d,p) indica a adição de funções de polarização.

12 Funcionalizações do Ponto Quântico

Para os adsorvatos CO, SO₂ e NH₃, a abordagem de dopagem dos GQDs consistiu em trocar o 22^o e o 44^o carbonos do ponto quântico de grafeno (ver Figura 8) três vezes, uma vez com cada heteroátomo (B, N e Al). Por outro lado, para os sistemas com NO₂, apenas o 44^o carbono (C44) foi trocado pelos heteroátomos. Conseqüentemente, a multiplicidade dos sistemas seria igual a um. CO, NH₃ e SO₂ exibem um par de elétrons isolados nos átomos C, N e S, respectivamente, enquanto NO₂ é um radical livre com um elétron desemparelhado no átomo N. Uma série de abordagens diferentes também foram testadas, mas nenhuma foi tão eficaz quanto a relatada neste documento. A seguinte notação foi usada para identificar cada sistema:

$$\text{Adsorvato} - \underbrace{\text{Adsorvente}}_{\text{GQD}} @nX \quad (12.1)$$

onde n é o número de heteroátomos e X é o símbolo químico do dopante.

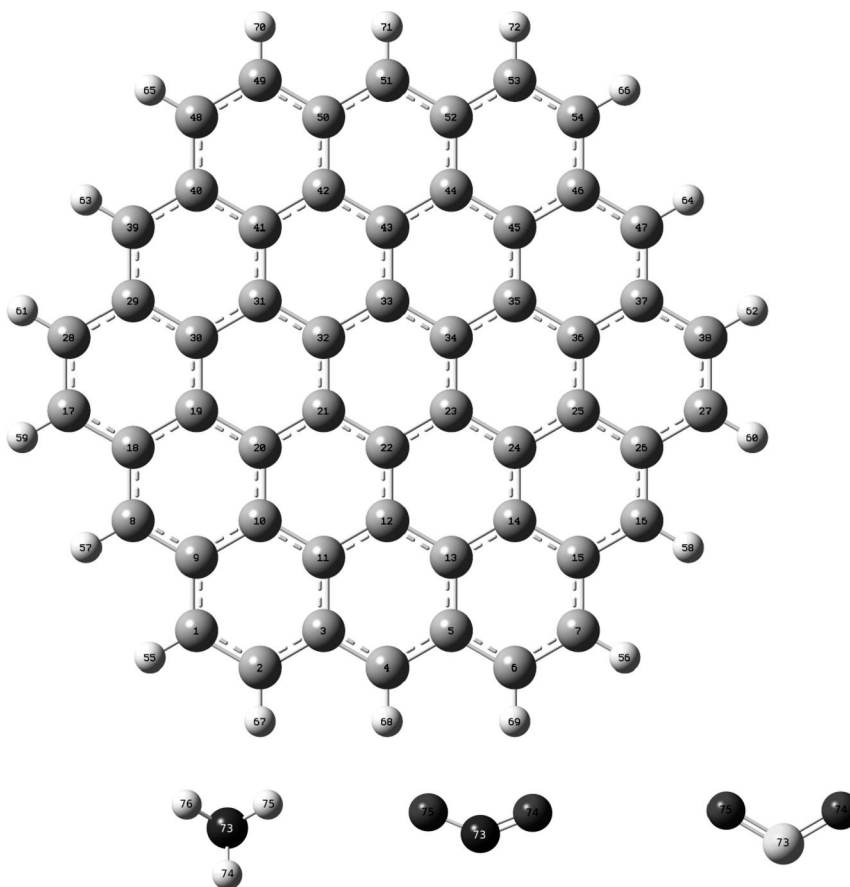


Figura 8 – Representação esquemática do ponto quântico de grafeno (composto por 54 carbonos e 18 hidrogênios) e os adsorvatos CO, NH₃, NO₂ e SO₂. As cores cinza, vermelho, branco, azul e amarelo representam carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, respectivamente.

Além disso, os adsorvatos podem se aproximar do ponto quântico de várias maneiras. Por exemplo, o monóxido de carbono pode se aproximar do GQD com sua ligação C-O sendo paralela, perpendicular ou qualquer com ângulo intermediário em relação ao plano do ponto quântico. Neste trabalho, os adsorvatos se aproximaram do quantum por meio de seu 22º átomo, o qual é trocado por heteroátomos, portanto, dependendo da funcionalização, o adsorvato irá se aproximar de um carbono, um boro, um nitrogênio ou um alumínio. As geometrias que apresentaram os resultados mais promissores, e portanto relatadas neste trabalho, foram as seguintes: o CO aproximando-se do GQD perpendicularmente com seu carbono voltado para o ponto quântico; o NH₃ se aproximando com seu nitrogênio voltado para o ponto quântico, o NO₂ com seu nitrogênio voltado para o ponto quântico e o SO₂ com seu enxofre voltado para o ponto quântico (ver Figura 9).

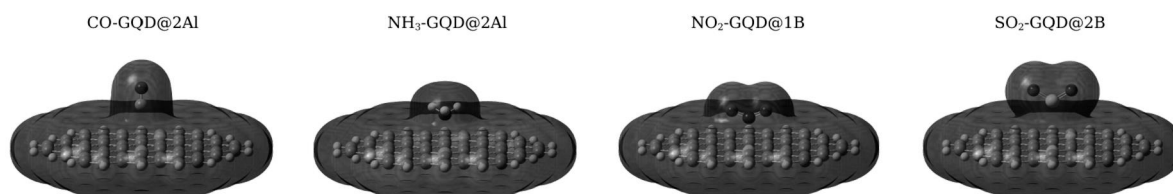


Figura 9 – Densidade eletrônica do sistema mais promissor para cada adsorvato.

13 Forma Analítica de Rydberg

Após obter as curvas de energia potencial, elas foram ajustadas à forma analítica de Rydberg (RYDBERG, 1932):

$$V(R) = -D_e \left[1 + \sum_{i=1}^k c_i (R - R_e)^i \right] e^{-c_1 (R - R_e)} \quad (13.1)$$

onde D_e é a energia de dissociação, R é a distância entre GQD e a molécula adsorvida, e R_{eq} é a distância de equilíbrio do sistema. O ajuste dos pontos *ab initio* será feito por uma programa em Fortran que emprega o método de Powell (POWELL, 1965), o qual consiste em uma busca sobre os parâmetros c_i de maneira a minimizar o desvio entre os valores *ab initio* e os valores gerados pela forma analítica.

O próximo passo consiste em usar a forma analítica obtida para construir o hamiltoniano nuclear e, então, resolver a equação de Schrödinger nuclear. Em seguida, as constantes espectroscópicas são obtidas tanto pelo método de Dunham quanto por meio das equações (7.16), de maneira a possibilitar o cálculo do tempo de vida do sistema. Todas essas etapas foram realizadas utilizando programas escritos em Fortran pelos professores do Núcleo de Física Atômica e Molecular. Esses programas seguem os passos descritos nas seções 6 e 7.

Parte IV

Resultados

14 Curvas de Energia Potencial

As energias eletrônicas para um conjunto de diferentes distâncias internucleares, que vão desde a região de interação forte até a região assintótica (interação fraca), foram calculadas no nível de ω B97XD/6-31G(d,p) para cada sistema investigado e eles estão evidenciados no Apêndice A (Tabelas 7, 8, 9, e 10). Essas energias foram ajustadas à forma analítica dada pela Equação 13.1 e os parâmetros ajustados (c_i) são apresentados na Tabela 1. As energias de dissociação D_e , as distâncias de equilíbrio R_e e a massa reduzida para cada sistema estão presentes na Tabela 2. Conclui-se das CEPs (Figura 10) que os esquemas de dopagem foram eficazes em aumentar a profundidade do poço e, conseqüentemente, aumentar a D_e .

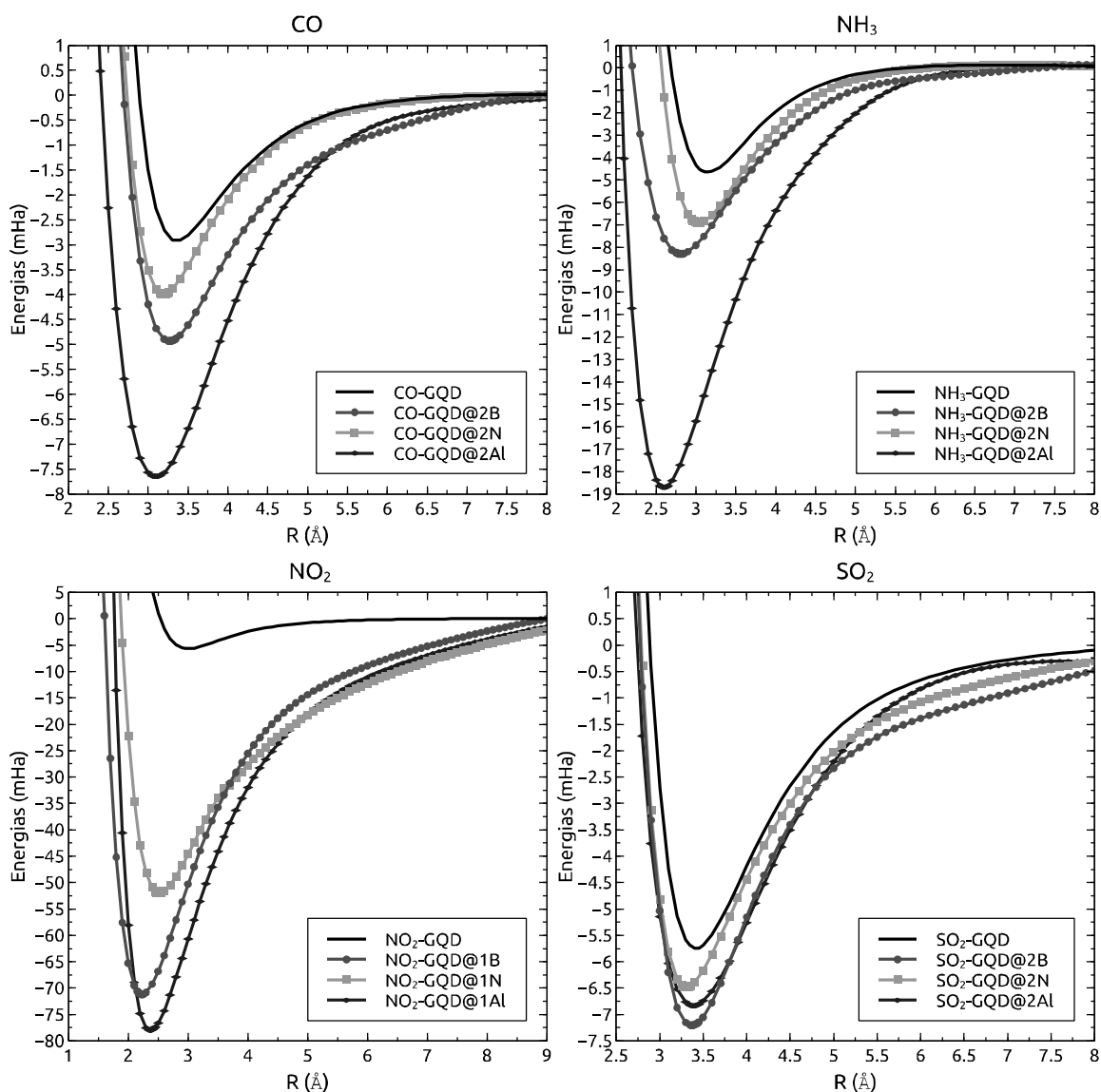


Figura 10 – Curvas de energia potencial de todos os sistemas.

Em relação aos sistemas com CO, a funcionalização mais efetiva foi aquela feita com dois átomos de Al, mais que dobrando a energia de dissociação quando comparada a um sistema com o GQD puro. Além disso, analisando os sistemas com NH₃ depreende-se que a maior melhora na profundidade do poço foi mais uma vez devido à dopagem com dois átomos de Al, que acarretou em um ganho de aproximadamente 14mHa na energia de dissociação. Além disso, os sistemas com NO₂ foram os mais impactados pelas funcionalizações, com as dopagem com boro e alumínio aumentando em mais de doze vezes a energia de dissociação do sistema não funcionalizado, o que indica um grande ganho na força de interação. Por outro lado, os sistemas com SO₂ tiveram os menores aumentos com as funcionalizações.

Tabela 1 – Coeficientes de ajuste das CEPs e desvio quadrático médio (DQM) associado.

Complexo	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	DQM (Ha)
CO-GQD	2.78	1.87	2.33×10^{-1}	-4.72×10^{-1}	6.32×10^{-1}	7.33×10^{-1}	-3.39×10^{-1}	-1.72×10^{-1}	1.10×10^{-1}	-1.49×10^{-2}	9.7×10^{-6}
CO-GQD@2B	1.79	3.94×10^{-3}	9.76×10^{-2}	2.97×10^{-1}	-5.35×10^{-2}	-4.45×10^{-2}	1.75×10^{-2}	9.26×10^{-3}	-4.48×10^{-3}	4.46×10^{-4}	9.9×10^{-6}
CO-GQD@2N	2.16	8.71×10^{-2}	1.58×10^{-1}	1.50×10^{-1}	3.16×10^{-2}	-2.48×10^{-2}	-7.17×10^{-3}	6.00×10^{-3}	-1.10×10^{-3}	4.76×10^{-5}	9.8×10^{-6}
CO-GQD@2Al	1.37	-1.76×10^{-1}	-1.56×10^{-1}	1.69×10^{-2}	8.83×10^{-2}	-2.29×10^{-2}	-1.77×10^{-2}	9.98×10^{-3}	-1.77×10^{-3}	1.07×10^{-4}	1.3×10^{-5}
NH ₃ -GQD	2.28	1.69×10^{-1}	-2.27×10^{-1}	-2.25×10^{-3}	4.00×10^{-2}	2.47×10^{-2}	-2.08×10^{-2}	-5.51×10^{-4}	-1.47×10^{-4}	1.07×10^{-4}	9.7×10^{-6}
NH ₃ -GQD@2B	1.83	1.42×10^{-1}	-2.00×10^{-1}	2.87×10^{-1}	1.83×10^{-1}	-1.80×10^{-1}	-4.66×10^{-2}	6.37×10^{-2}	-1.58×10^{-2}	1.18×10^{-3}	9.1×10^{-6}
NH ₃ -GQD@2N	2.01	-2.78×10^{-1}	6.99×10^{-2}	5.48×10^{-2}	1.69×10^{-2}	-3.95×10^{-2}	-1.90×10^{-2}	2.19×10^{-2}	-6.23×10^{-3}	5.45×10^{-4}	9.5×10^{-6}
NH ₃ -GQD@2Al	2.35	1.20	4.22×10^{-1}	5.99×10^{-2}	2.50×10^{-1}	4.85×10^{-2}	-4.70×10^{-2}	-5.96×10^{-3}	4.10×10^{-3}	-3.95×10^{-4}	1.9×10^{-5}
NO ₂ -GQD	1.73	-6.77×10^{-1}	2.69×10^{-1}	1.59×10^{-1}	-1.26×10^{-1}	3.76×10^{-2}	-6.24×10^{-3}	1.56×10^{-3}	-4.46×10^{-4}	4.30×10^{-5}	5.6×10^{-6}
NO ₂ -GQD@1B	1.72	3.22×10^{-1}	2.53×10^{-1}	1.19×10^{-1}	-3.03×10^{-2}	-1.97×10^{-2}	4.21×10^{-2}	-1.77×10^{-2}	3.35×10^{-3}	-2.33×10^{-4}	2.3×10^{-5}
NO ₂ -GQD@1N	1.56	7.09×10^{-2}	2.95×10^{-1}	2.71×10^{-1}	-6.31×10^{-2}	-1.76×10^{-2}	2.73×10^{-2}	-9.13×10^{-3}	1.60×10^{-3}	-1.03×10^{-4}	1.8×10^{-5}
NO ₂ -GQD@1Al	1.65	1.85×10^{-1}	3.78×10^{-1}	1.81×10^{-2}	-7.48×10^{-3}	-1.48×10^{-2}	3.19×10^{-2}	-1.32×10^{-2}	2.38×10^{-3}	-1.54×10^{-4}	6.8×10^{-5}
SO ₂ -GQD	1.88	1.41×10^{-1}	1.65×10^{-1}	9.82×10^{-3}	1.63×10^{-2}	4.07×10^{-2}	-1.21×10^{-2}	-3.77×10^{-3}	1.99×10^{-3}	-2.14×10^{-4}	2.2×10^{-5}
SO ₂ -GQD@2B	2.06	6.81×10^{-1}	1.04×10^{-1}	1.22×10^{-1}	1.25×10^{-1}	6.00×10^{-2}	-2.57×10^{-2}	-5.53×10^{-3}	6.20×10^{-3}	-8.30×10^{-4}	1.5×10^{-5}
SO ₂ -GQD@2N	2.08	4.31×10^{-1}	5.00×10^{-1}	3.22×10^{-1}	2.51×10^{-2}	-5.38×10^{-2}	3.21×10^{-3}	1.34×10^{-2}	-2.03×10^{-3}	9.67×10^{-9}	2.0×10^{-5}
SO ₂ -GQD@2Al	1.76	4.82×10^{-1}	1.26×10^{-1}	-1.59×10^{-1}	5.10×10^{-3}	9.41×10^{-2}	-1.22×10^{-2}	-1.88×10^{-2}	6.60×10^{-3}	-5.87×10^{-4}	2.8×10^{-5}

No geral, as CEPs sugerem que os sistemas mais promissores em relação às aplicações em sensores de gás são NO₂-GQD@1Al, NO₂-GQD@1B e NH₃-GQD@2Al.

Tabela 2 – Distância de equilíbrio R_e (Å), energias de dissociação D_e (mHa) e massa reduzida (μ) dos sistemas estudados.

Complexo	R_e (Å)	D_e (mHa)	μ (a.u)
CO-GQD	3.40	2.9104	48999.9678
CO-GQD@2B	3.26	4.9339	48992.8335
CO-GQD@2N	3.20	3.9922	49011.7306
CO-GQD@2Al	3.11	7.6454	49085.0247
NH ₃ -GQD	3.15	4.6374	30271.4659
NH ₃ -GQD@2B	2.81	8.2999	30268.7429
NH ₃ -GQD@2N	3.03	6.9029	30275.9549
NH ₃ -GQD@2Al	2.60	18.7071	30303.9071
NO ₂ -GQD	3.01	5.6512	78448.7861
NO ₂ -GQD@1B	2.23	71.1702	78439.6590
NO ₂ -GQD@1N	2.52	51.9858	78463.9056
NO ₂ -GQD@1Al	2.36	77.9882	78560.1536
SO ₂ -GQD	3.43	5.7452	106534.6981
SO ₂ -GQD@2B	3.37	7.2039	106500.9797
SO ₂ -GQD@2N	3.30	6.4794	106590.3176
SO ₂ -GQD@2Al	3.39	6.8354	106937.5883

15 Propriedades Espectroscópicas

Usando as CEPs ajustadas para cada sistema, as energias rovibracionais foram calculadas (Tabelas 11, 12, 13, e 14 do Apêndice B). Os dados revelam que o sistema NO₂-GQD@1B possui o maior número de níveis de energia com 221, representando um ganho de 183 níveis de energia em comparação com o sistema não funcionalizado. Por outro lado, o sistema NH₃-GQD tem o menor número de níveis de energia com 17. O maior número de níveis de energia para cada adsorvato foi obtido por uma funcionalização com boro ou alumínio, o que implica que esses são os dopantes mais promissores, especialmente para o NO₂.

Além disso, as constantes espectroscópicas de cada sistema estão presentes na Tabela 3. Comparando os valores numéricos obtidos pelos dois métodos, verifica-se que eles concordam entre si, sugerindo que os dados são confiáveis. Além disso, o tempo de vida dos sistemas foi calculado dentro da teoria de Slater (Equação 7.23) e indicou que a funcionalização pode melhorar muito a estabilidade dos sistemas (Tabela 4).

Tabela 3 – Constantes espectroscópicas (cm⁻¹) de cada sistema.

Complexo	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
CO-GQD	Equação (7.16)	56.40	0.78	3.85×10^{-2}	8.45×10^{-4}	4.13×10^{-5}
	Dunham	56.40	0.78	3.86×10^{-2}	8.50×10^{-4}	3.79×10^{-5}
CO-GQD@2B	Equação (7.16)	65.69	1.16	2.01×10^{-3}	9.73×10^{-4}	1.62×10^{-5}
	Dunham	65.68	1.16	3.45×10^{-3}	9.73×10^{-4}	1.60×10^{-5}
CO-GQD@2N	Equação (7.16)	70.10	1.44	3.11×10^{-3}	1.20×10^{-3}	1.78×10^{-5}
	Dunham	70.10	1.44	3.93×10^{-3}	1.20×10^{-3}	1.64×10^{-5}
CO-GQD@2Al	Equação (7.16)	68.58	0.53	4.72×10^{-3}	5.99×10^{-4}	9.05×10^{-6}
	Dunham	68.57	0.53	4.64×10^{-3}	6.00×10^{-4}	8.75×10^{-6}
NH ₃ -GQD	Equação (7.16)	100.07	2.06	1.57×10^{-2}	2.07×10^{-3}	4.08×10^{-5}
	Dunham	100.07	2.07	1.35×10^{-2}	2.08×10^{-3}	3.46×10^{-5}
NH ₃ -GQD@2B	Equação (7.16)	106.75	1.53	1.08×10^{-2}	1.77×10^{-3}	4.88×10^{-5}
	Dunham	106.73	1.53	1.26×10^{-2}	1.77×10^{-3}	4.80×10^{-5}
NH ₃ -GQD@2N	Equação (7.16)	118.94	2.23	4.51×10^{-3}	2.09×10^{-3}	2.59×10^{-5}
	Dunham	118.92	2.23	5.66×10^{-3}	2.09×10^{-3}	2.42×10^{-5}
NH ₃ -GQD@2Al	Equação (7.16)	161.70	1.51	1.02×10^{-2}	1.85×10^{-3}	1.49×10^{-5}
	Dunham	161.69	1.51	1.02×10^{-2}	1.85×10^{-3}	1.41×10^{-5}
NO ₂ -GQD	Equação (7.16)	65.11	0.90	9.43×10^{-4}	5.86×10^{-4}	5.62×10^{-6}
	Dunham	65.10	0.90	1.18×10^{-3}	5.84×10^{-4}	5.40×10^{-6}
NO ₂ -GQD@1B	Equação (7.16)	168.83	0.60	5.02×10^{-4}	3.71×10^{-4}	2.67×10^{-7}
	Dunham	168.82	0.60	4.80×10^{-4}	3.73×10^{-4}	2.99×10^{-7}
NO ₂ GQD@1N	Equação (7.16)	143.52	0.74	6.07×10^{-4}	3.52×10^{-4}	1.60×10^{-6}
	Dunham	143.51	0.74	6.79×10^{-4}	3.49×10^{-4}	1.60×10^{-6}
NO ₂ -GQD@2Al	Equação (7.16)	177.42	0.67	1.04×10^{-3}	3.58×10^{-4}	1.45×10^{-7}
	Dunham	177.40	0.67	1.02×10^{-3}	3.59×10^{-4}	1.21×10^{-7}
SO ₂ -GQD	Equação (7.16)	48.53	0.48	3.66×10^{-4}	2.56×10^{-4}	1.16×10^{-6}
	Dunham	48.52	0.48	2.42×10^{-4}	2.57×10^{-4}	1.05×10^{-6}
SO ₂ -GQD@2B	Equação (7.16)	51.41	0.41	2.11×10^{-3}	2.11×10^{-4}	1.95×10^{-6}
	Dunham	51.41	0.41	2.01×10^{-3}	2.10×10^{-4}	1.81×10^{-6}
SO ₂ -GQD@2N	Equação (7.16)	53.29	0.69	5.58×10^{-4}	3.12×10^{-4}	2.54×10^{-6}
	Dunham	53.28	0.69	9.06×10^{-5}	3.12×10^{-4}	2.60×10^{-6}
SO ₂ -GQD@2Al	Equação (7.16)	42.90	0.23	1.23×10^{-3}	2.16×10^{-4}	3.88×10^{-7}
	Dunham	42.89	0.23	9.58×10^{-4}	2.17×10^{-4}	7.04×10^{-7}

Tabela 4 – Tempo de vida (em segundos) em função da temperatura dentro da teoria de Slater.

Complexo	Tempo de Vida (s)			
	200 K	300 K	400 K	500 K
CO-GQD	4.8×10^{-11}	1.1×10^{-11}	5.3×10^{-12}	3.4×10^{-12}
CO-GQD@2B	9.7×10^{-10}	7.8×10^{-11}	2.2×10^{-11}	1.0×10^{-11}
CO-GQD@2N	2.0×10^{-10}	2.7×10^{-11}	9.8×10^{-12}	5.4×10^{-12}
CO-GQD@2Al	6.7×10^{-8}	1.3×10^{-9}	1.8×10^{-10}	5.5×10^{-11}
NH ₃ -GQD	3.5×10^{-10}	3.5×10^{-11}	1.1×10^{-11}	5.4×10^{-12}
NH ₃ -GQD@2B	1.0×10^{-7}	1.5×10^{-9}	1.8×10^{-10}	5.1×10^{-11}
NH ₃ -GQD@2N	9.9×10^{-9}	3.0×10^{-10}	5.3×10^{-11}	1.9×10^{-11}
NH ₃ -GQD@2Al	7.8×10^{-1}	5.0×10^{-5}	4.0×10^{-7}	2.2×10^{-8}
NO ₂ -GQD	3.0×10^{-9}	1.7×10^{-10}	4.0×10^{-11}	1.7×10^{-11}
NO ₂ -GQD@1B	6.8×10^{35}	4.5×10^{19}	3.7×10^{11}	5.1×10^6
NO ₂ -GQD@1N	6.2×10^{22}	9.6×10^{10}	1.2×10^5	3.4×10
NO ₂ -GQD@1Al	6.0×10^{40}	1.1×10^{23}	1.5×10^{14}	7.2×10^8
SO ₂ -GQD	5.0×10^{-9}	2.6×10^{-10}	5.9×10^{-11}	2.4×10^{-11}
SO ₂ -GQD@2B	4.7×10^{-8}	1.1×10^{-9}	1.7×10^{-10}	5.7×10^{-11}
SO ₂ -GQD@2N	1.4×10^{-8}	5.1×10^{-10}	9.5×10^{-11}	3.5×10^{-11}
SO ₂ -GQD@2Al	3.2×10^{-8}	9.3×10^{-10}	1.6×10^{-10}	5.5×10^{-11}

Desse modo, as propriedades de espectroscopia endossam a ideia de que os sistemas NO₂-GQD@1Al, NO₂-GQD@1B e NH₃-GQD@2Al são os mais promissores para aplicação em sensores de gás.

16 Deslocamento de Carga e Decomposição da Energia de Interação

Para entender melhor o processo de deslocamento de carga entre os adsorvatos (CO, NH₃, NO₂, SO₂) e o adsorvente, foram calculadas as energias usando perturbações de segunda ordem (E^2), obtidas através da análise NBO (ver Tabela5).

Tabela 5 – Principais doações populacionais NBO no nível ω B97XD/6-31G(d,p). E^2 representa energias de perturbação de segunda ordem obtidas através da análise NBO.

Complexo	Doador	Receptor	E^2 (mHa)
CO-GQD	BD (1) C73 - O74	RY* (3) C22	0.19
CO-GQD@2B	LP (1) C73	LP* (1) B22	5.47
CO-GQD@2N	LP (1) C73	BD* (1) N22 - C23	0.11
CO-GQD@2Al	LP (1) C73	LP* (4) Al22	21.66
NH ₃ -GQD	LP (1) N73	BD* (2) C21 - C22	0.49
NH ₃ -GQD@2B	LP (1) N73	LP* (1) B22	18.41
NH ₃ -GQD@2N	LP (1) N73	RY* (6) N22	0.30
NH ₃ -GQD@2Al	LP (1) N73	LP* (4) Al22	37.45
NO ₂ -GQD	BD (2) C21 - C22	LP* (2) N73	7.19
NO ₂ -GQD@1B	BD* (2) C11 - C12	BD* (1) B22 - N73	163.20
NO ₂ -GQD@1N	LP (2) O75	BD* (2) C21 - N22	4.49
NO ₂ -GQD@1Al	LP (1) N73	LP* (4) Al22	51.55
SO ₂ -GQD	BD (2) C11 - C12	LP* (2) S73	1.86
SO ₂ -GQD@2B	LP (1) S73	LP* (1) B22	5.08
SO ₂ -GQD@2N	LP (1) S73	RY* (1) N22	0.10
SO ₂ -GQD@2Al	LP (1) S73	LP* (4) Al22	14.20

Analisando os sistemas com CO, pode-se notar que quando a adsorção ocorre com o GQD puro ou o ponto quântico dopado com nitrogênio, o deslocamento de carga entre os componentes de interação é desprezível. Por outro lado, quando a interação ocorre com o GQD@2B ou GQD@2Al, um deslocamento de carga significativo ocorre do par de valência de um centro C73 (o carbono do CO) para o par de valência antiligante de um centro B22 ou Al22, quando dopado com boro ou alumínio, respectivamente.

Os deslocamentos de carga dentro do sistema com NH₃ seguem um padrão semelhante àqueles com monóxido de carbono, a diferença sendo que os deslocamentos de carga agora são maiores.

Mais uma vez, os sistemas com NO₂ apresentam resultados interessantes. A força da interação é tão alta entre o dióxido de nitrogênio e o ponto quântico dopado com boro, que um anti-ligação de dois centros é formada entre o nitrogênio do NO₂ e o boro usado

na funcionalização (BD*B22-N73). Essa anti-ligação recebe carga da anti-ligação de dois centros C11-C12.

Quando se trata dos sistemas com SO_2 , eles também seguem um padrão semelhante àqueles com monóxido de carbono e amônia, no entanto, o aumento do deslocamento de carga devido a funcionalizações com boro ou alumínio é o menor de todos os sistemas.

Em suma, a funcionalização com boro e alumínio implica um aumento apreciável no deslocamento de carga entre os adsorvatos e o adsorvente, principalmente na adsorção de NO_2 , mas quando dopado com nitrogênio, o deslocamento de carga tende a diminuir.

Os resultados obtidos pelo SAPT0 (Tabela 6) revelam a natureza das interações de cada sistema. Para a maioria dos sistemas, o termo de dispersão E_{disp} domina, expondo o caráter não covalente dessas interações. No entanto, as funcionalizações com boro e alumínio parecem diminuir a influência do termo de dispersão e aumentar a relevância do termo eletrostático E_{elst} . Nos sistemas $\text{NH}_3\text{-GQD@2B}$, $\text{NH}_3\text{-GQD@2Al}$ e $\text{NO}_2\text{-GQD@1B}$, esse aumento do termo eletrostático é tão grande que começa a dominar a interação.

Tabela 6 – Percentuais de cada contribuição das energias de interação calculadas no nível SAPT0/cc-pVDZ. E_{elst} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos de atração, indução e dispersão atrativa da energia de interação, respectivamente.

Systems	% E_{elst}	% E_{ind}	% E_{disp}
CO-GQD	23.2	5.0	71.8
CO-GQD@2B	30.4	7.6	62.0
CO-GQD@2N	28.6	4.5	66.9
CO-GQD@2Al	42.2	11.6	46.2
$\text{NH}_3\text{-GQD}$	22.3	18.9	58.8
$\text{NH}_3\text{-GQD@2B}$	40.7	21.5	37.8
$\text{NH}_3\text{-GQD@2N}$	36.0	14.5	49.5
$\text{NH}_3\text{-GQD@2Al}$	57.5	19.6	22.9
$\text{NO}_2\text{-GQD}$	26.4	10.4	63.2
$\text{NO}_2\text{-GQD@1B}$	42.1	17.1	40.8
$\text{NO}_2\text{-GQD@1N}$	27.2	35.1	37.7
$\text{NO}_2\text{-GQD@1Al}$	30.2	42.1	27.7
$\text{SO}_2\text{-GQD}$	33.3	9.6	57.1
$\text{SO}_2\text{-GQD@2B}$	35.9	10.6	53.5
$\text{SO}_2\text{-GQD@2N}$	27.3	10.5	62.2
$\text{SO}_2\text{-GQD@2Al}$	32.3	13.1	54.6

Conclusão

As capacidades de adsorção por pontos quânticos de grafeno (GQDs) foram investigadas juntamente com esquemas de funcionalizações com heteroátomos (boro, nitrogênio e alumínio). Consequentemente, propriedades eletrônicas e dinâmicas de sistemas compostos por um GQD e as moléculas de gases poluentes mais comuns (CO, NH₃, NO₂ e SO₂), cujo monitoramento das emissões é crucial para o desenvolvimento sustentável, foram calculadas.

As curvas de energia potencial revelaram que dopar o GQD com boro ou alumínio foi extremamente eficaz em aumentar a profundidade do poço e, assim, aumentar a energia de dissociação do sistema. Por exemplo, a energia de dissociação para o complexo com NO₂ aumentou mais de doze vezes devido a essas funcionalizações.

Além disso, o número de níveis de energia de cada sistema também aumentou como resultado da funcionalização, fornecendo ainda mais evidências de que a interação se torna mais forte. Portanto, as moléculas do gás poluente são mais facilmente capturadas pelo ponto quântico funcionalizado. Além disso, as constantes espectroscópicas foram calculadas por duas metodologias diferentes e independentes (Equação 7.16 e o Método de Dunham). A comparação dos resultados mostra que existe uma concordância entre eles, o que sugere a confiabilidade dos resultados.

Em relação à decomposição da energia em termos fisicamente significativos, os resultados do SAPT0 mostram que as funcionalizações induzem uma transição de sistemas dominados pelo termo dispersão para sistemas dominados pelo termo eletrostático. Consequentemente, dopar pontos quânticos de grafeno com heteroátomos fortalece a ligação com as moléculas de gás. Finalmente, a análise NBO elucidada o processo de deslocamento de carga. Essa análise sugere que os deslocamentos de carga têm um papel fundamental no fortalecimento da ligação entre o adsorvato e o adsorvente (GQD) funcionalizado.

Em suma, pontos quânticos de grafeno dopados com heteroátomos podem melhorar drasticamente suas capacidades de adsorção. Tanto para o monóxido de carbono quanto para a amônia, as funcionalizações com alumínio são as mais eficazes, enquanto a adsorção de dióxido de enxofre não foi muito afetada por nenhum dos esquemas de dopagem. Particularmente, a dopagem de pontos quânticos com alumínio ou boro é muito promissora em relação à aplicação em sensores de gás de dióxido de nitrogênio. Portanto, um estudo experimental sobre a adsorção de NO₂, NH₃ e CO é altamente encorajado devido à possibilidade de formulação de um sensor de gás preciso e resiliente para essas moléculas.

Referências

- ARRUDA, P. Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas. *Univerisadade Federal do Espírito Santo. Vitória*, p. 107, 2009. Citado na página 77.
- BIGGERI, A.; BELLINI, P.; TERRACINI, B. Meta-analysis of the italian studies on short-term effects of air pollution–misa 1996-2002. *Epidemiologia e prevenzione*, v. 28, n. 4-5 Suppl, p. 4–100, 2004. Citado na página 23.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. On the quantum theory of molecules. In: *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers*. [S.l.]: World Scientific, 2000. p. 1–24. Citado na página 34.
- CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008. Citado na página 75.
- DAI, J.; YUAN, J.; GIANNOZZI, P. Gas adsorption on graphene doped with b, n, al, and s: A theoretical study. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 95, n. 23, p. 232105, 2009. Citado na página 29.
- DICKINSON, A.; CERTAIN, P. Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 49, n. 9, p. 4209–4211, 1968. Citado na página 56.
- DUNHAM, J. The energy levels of a rotating vibrator. *Physical Review*, APS, v. 41, n. 6, p. 721, 1932. Citado na página 65.
- FANO, U. Effects of configuration interaction on intensitics and phasc shifts. *Physical Review*, APS, v. 124, n. 6, p. 1866, 1961. Citado na página 46.
- FOCK, V. A. *Selected works: quantum mechanics and quantum field theory*. [S.l.]: Chapman & Hall/CRC, 2004. Citado na página 41.
- FOWLER, J. D. et al. Practical chemical sensors from chemically derived graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 3, n. 2, p. 301–306, 2009. Citado na página 23.
- FRISCH, M. J. et al. *Gaussian~09 Revision A.02*. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 75.
- GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009. Citado na página 27.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19. Citado na página 27.
- GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. Nbo 6.0: Natural bond orbital analysis program. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 34, n. 16, p. 1429–1437, 2013. Citado na página 69.

- GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Citado na página 75.
- GROSS, E. K.; DREIZLER, R. M. *Density functional theory*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 337. Citado na página 49.
- HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. Wiley, 1957. Citado na página 41.
- HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLÉ, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. xii. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972. Citado na página 77.
- HUANG, B. et al. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 35, p. 13442–13446, 2008. Citado na página 23.
- III, G. D. P.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 76, n. 4, p. 1910–1918, 1982. Citado na página 46.
- JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 1999. Citado na página 34.
- JEZIORSKI, B.; MOSZYNSKI, R.; SZALEWICZ, K. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der waals complexes. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 94, n. 7, p. 1887–1930, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 71.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 47.
- KOŁSOS, W. Adiabatic approximation and its accuracy. In: *Advances in Quantum Chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 1970. v. 5, p. 99–133. Citado na página 34.
- KRUPA, S. Effects of atmospheric ammonia (nh₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental pollution*, Elsevier, v. 124, n. 2, p. 179–221, 2003. Citado na página 23.
- LIU, H.; LIU, Y.; ZHU, D. Chemical doping of graphene. *Journal of materials chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 10, p. 3335–3345, 2011. Citado na página 29.
- MENEZES, R. F. de et al. Investigation of strength and nature of the weak intermolecular bond in nh₂ radical-noble gas atom adducts and evaluation of their basic spectroscopic features. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 769, p. 138386, 2021. Citado na página 67.
- MINENKOV, Y. et al. The accuracy of dft-optimized geometries of functional transition metal compounds: a validation study of catalysts for olefin metathesis and other reactions in the homogeneous phase. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 18, p. 5526–5541, 2012. Citado na página 75.

MITIN, A. V. Calculation of rovibrational energy levels of diatomic molecules by dunham method with potential obtained from ab initio calculations. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 19, n. 1, p. 94–101, 1998. Citado na página 65.

MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical review*, APS, v. 46, n. 7, p. 618, 1934. Citado na página 46.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 27.

PEEL, J. L. et al. Ambient air pollution and respiratory emergency department visits. *Epidemiology*, JSTOR, p. 164–174, 2005. Citado na página 23.

POWELL, M. A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives. *The Computer Journal*, The British Computer Society, v. 7, n. 4, p. 303–307, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 75 e 81.

PRUDENTE, F. *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*. Tese (Doutorado) — Tese de Doutorado, Instituto de Física, UnB, 1999. Citado na página 62.

RAEYANI, D.; SHOJAEI, S.; AHMADI-KANDJANI, S. Optical graphene quantum dots gas sensors: Experimental study. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 7, n. 1, p. 015608, 2020. Citado na página 29.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31g* basis set for third-row atoms. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 22, n. 9, p. 976–984, 2001. Citado na página 78.

REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 83, n. 2, p. 735–746, 1985. Citado na página 69.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951. Citado na página 45.

RYDBERG, R. Graphische darstellung einiger bandenspektroskopischer ergebnisse. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 73, n. 5, p. 376–385, 1932. Citado na página 81.

SCHWEIZER, W. *Numerical quantum dynamics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2001. v. 9. Citado na página 56.

SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, APS, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 67.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 43.

TIAN, P. et al. Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Materials today chemistry*, Elsevier, v. 10, p. 221–258, 2018. Citado na página 29.

WEINHOLD, F. Natural bond orbital analysis: a critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 33, n. 30, p. 2363–2379, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 69.

ZHANG, Y.-H. et al. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, n. 18, p. 185504, 2009. Citado na página 29.

APÊNDICE A – Energias Eletrônicas

Tabela 7 – Energias eletrônicas (em Hartree) dos sistemas CO-GQD, CO-GQD@2B, CO-GQD@2N e CO-GQD@2Al calculadas no nível ω B97XD/6-31G(d,p).

CO-GQD		CO-GQD@2B		CO-GQD@2N		CO-GQD@2Al	
R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)
2.3	0.03226701	2.0	0.01482097	2.0	0.08061333	2.0	0.02211123
2.4	0.02212166	2.1	0.00985752	2.1	0.05654070	2.1	0.01444421
2.5	0.01449680	2.2	0.00567934	2.2	0.03857989	2.2	0.00852148
2.6	0.00881910	2.3	0.00234839	2.3	0.02534773	2.3	0.00398768
2.7	0.00470505	2.4	-0.00018335	2.4	0.01574625	2.4	0.00048537
2.8	0.00183803	2.5	-0.00204929	2.5	0.00887428	2.5	-0.00226173
2.9	-0.00016170	2.6	-0.00332364	2.6	0.00406669	2.6	-0.00428347
3.0	-0.00148996	2.7	-0.00419277	2.7	0.00078124	2.7	-0.00569087
3.1	-0.00227499	2.8	-0.00468034	2.8	-0.00139552	2.8	-0.00665096
3.2	-0.00270887	2.9	-0.00489400	2.9	-0.00274091	2.9	-0.00727948
3.3	-0.00290273	3.0	-0.00493230	3.0	-0.00351306	3.0	-0.00757062
3.4	-0.00291036	3.1	-0.00493388	3.1	-0.00390262	3.05	-0.00763481
3.5	-0.00280516	3.2	-0.00493373	3.15	-0.00397667	3.06	-0.00763964
3.6	-0.00264081	3.25	-0.00493195	3.16	-0.00398279	3.07	-0.00764238
3.7	-0.00244796	3.26	-0.00492865	3.17	-0.00398703	3.08	-0.00764367
3.8	-0.00224442	3.27	-0.00492389	3.18	-0.00398995	3.09	-0.00764431
3.9	-0.00203459	3.28	-0.00491779	3.19	-0.00399179	3.1	-0.00764491
4.0	-0.00183726	3.29	-0.00491045	3.2	-0.00399216	3.11	-0.00764537
4.1	-0.00164904	3.3	-0.00490200	3.21	-0.00399036	3.12	-0.00764474
4.2	-0.00147785	3.31	-0.00489255	3.22	-0.00398604	3.13	-0.00764187
4.3	-0.00132272	3.32	-0.00488216	3.23	-0.00397952	3.14	-0.00763612
4.4	-0.00118207	3.33	-0.00481566	3.24	-0.00397124	3.15	-0.00762778
4.5	-0.00105189	3.34	-0.00460984	3.25	-0.00396144	3.2	-0.00757314
4.6	-0.00092782	3.35	-0.00435155	3.3	-0.00389152	3.3	-0.00737088
4.7	-0.00081009	3.4	-0.00406741	3.4	-0.00368190	3.4	-0.00705186
4.8	-0.00070727	3.5	-0.00377599	3.5	-0.00342508	3.5	-0.00668867
4.9	-0.00062000	3.6	-0.00348005	3.6	-0.00313812	3.6	-0.00627555
5.0	-0.00054549	3.7	-0.00320031	3.7	-0.00284952	3.7	-0.00583484
5.1	-0.00047902	3.8	-0.00293924	3.8	-0.00257358	3.8	-0.00538769

5.2	-0.00041785	3.9	-0.00270212	3.9	-0.00231742	3.9	-0.00494176
5.3	-0.00036444	4.0	-0.00248453	4.0	-0.00208066	4.0	-0.00452200
5.4	-0.00031915	4.1	-0.00228662	4.1	-0.00185422	4.1	-0.00412076
5.5	-0.00027982	4.2	-0.00209961	4.2	-0.00165797	4.2	-0.00374240
5.6	-0.00024506	4.3	-0.00192621	4.3	-0.00148653	4.3	-0.00339858
5.7	-0.00021410	4.4	-0.00176967	4.4	-0.00132425	4.4	-0.00307705
5.8	-0.00018622	4.5	-0.00162982	4.5	-0.00116374	4.5	-0.00277852
5.9	-0.00016123	4.6	-0.00150571	4.6	-0.00101483	4.6	-0.00250196
6.0	-0.00013902	4.7	-0.00139464	4.7	-0.00088708	4.7	-0.00225146
6.1	-0.00011919	4.8	-0.00129278	4.8	-0.00077858	4.8	-0.00202452
6.2	-0.00010138	4.9	-0.00120129	4.9	-0.00068448	4.9	-0.00181592
6.3	-0.00008538	5.0	-0.00111889	5.0	-0.00060029	5.0	-0.00162296
6.4	-0.00007103	5.1	-0.00104582	5.1	-0.00052641	5.1	-0.00144401
6.5	-0.00005822	5.2	-0.00097957	5.2	-0.00046188	5.2	-0.00128422
6.6	-0.00004683	5.3	-0.00091802	5.3	-0.00040605	5.3	-0.00114268
6.7	-0.00003671	5.4	-0.00085953	5.4	-0.00035796	5.4	-0.00101729
6.8	-0.00002778	5.5	-0.00080359	5.5	-0.00031587	5.5	-0.00090526
6.9	-0.00001992	5.6	-0.00075051	5.6	-0.00027794	5.6	-0.00080537
7.0	-0.00001304	5.7	-0.00069940	5.7	-0.00024452	5.7	-0.00071728
7.1	-0.00000707	5.8	-0.00064970	5.8	-0.00021476	5.8	-0.00064056
7.2	-0.00000193	5.9	-0.00060114	5.9	-0.00018815	5.9	-0.00057390
7.3	0.00000241	6.0	-0.00055359	6.0	-0.00016423	6.0	-0.00051569
7.4	0.00000606	6.1	-0.00050703	6.1	-0.00014280	6.1	-0.00046424
7.5	0.00000901	6.2	-0.00046149	6.2	-0.00012356	6.2	-0.00041959
7.6	0.00001135	6.3	-0.00041703	6.3	-0.00010629	6.3	-0.00038040
7.7	0.00001309	6.4	-0.00037372	6.4	-0.00009086	6.4	-0.00034592
7.8	0.00001431	6.5	-0.00033165	6.5	-0.00007708	6.5	-0.00031538
7.9	0.00001501	6.6	-0.00029098	6.6	-0.00006479	6.6	-0.00028826
8.0	0.00001524	6.7	-0.00025183	6.7	-0.00005386	6.7	-0.00026407
8.3	0.00001337	6.8	-0.00021438	6.8	-0.00004414	6.8	-0.00024234
8.6	0.00000813	6.9	-0.00017878	6.9	-0.00003556	6.9	-0.00022272
8.9	0.00000000	7.0	-0.00014522	7.0	-0.00002799	7.0	-0.00020488
-	-	7.1	-0.00011382	7.1	-0.00002137	7.1	-0.00018849
-	-	7.2	-0.00008475	7.2	-0.00001563	7.2	-0.00017335
-	-	7.3	-0.00005813	7.3	-0.00001068	7.3	-0.00015934
-	-	7.4	-0.00003413	7.4	-0.00000646	7.4	-0.00014628
-	-	7.5	-0.00001282	7.5	-0.00000290	7.5	-0.00013397
-	-	7.6	0.00000563	7.6	0.00000005	7.6	-0.00012237
-	-	7.7	0.00002117	7.7	0.00000243	7.7	-0.00011141

-	-	7.8	0.00003371	7.8	0.00000432	7.8	-0.00010092
-	-	7.9	0.00004309	7.9	0.00000570	7.9	-0.00009093
-	-	8.0	0.00004932	8.0	0.00000669	8.0	-0.00008131
-	-	8.1	0.00005230	8.1	0.00000729	8.1	-0.00007204
-	-	8.2	0.00005197	8.2	0.00000750	8.2	-0.00006315
-	-	8.3	0.00004834	8.3	0.00000741	8.3	-0.00005450
-	-	8.4	0.00004132	8.4	0.00000701	8.4	-0.00004613
-	-	8.5	0.00003093	8.5	0.00000636	8.5	-0.00003797
-	-	8.6	0.00001716	8.6	0.00000546	8.6	-0.00003001
-	-	8.7	0.00000000	8.7	0.00000436	8.7	-0.00002227
-	-	8.8	-0.00001467	8.8	0.00000307	8.8	-0.00001467
-	-	8.9	-0.00000725	8.9	0.00000161	8.9	-0.00000725
-	-	9.0	0.00000000	9.0	0.00000000	9.0	0.00000000

Tabela 8 – Energias eletrônicas (em Hartree) dos sistemas $\text{NH}_3\text{-GQD}$, $\text{NH}_3\text{-GQD@2B}$, $\text{NH}_3\text{-GQD@2N}$, and $\text{NH}_3\text{-GQD@2Al}$ calculadas no nível $\omega\text{B97XD/6-31G(d,p)}$.

$\text{NH}_3\text{-GQD}$		$\text{NH}_3\text{-GQD@2B}$		$\text{NH}_3\text{-GQD@2N}$		$\text{NH}_3\text{-GQD@2Al}$	
R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)
2.0	0.06492704	2.0	0.00925466	2.0	0.07600202	2.0	0.00611630
2.1	0.04723605	2.1	0.00405607	2.1	0.05087327	2.1	-0.00404572
2.2	0.03290507	2.2	0.00008967	2.2	0.03234561	2.2	-0.01072401
2.3	0.02175199	2.3	-0.00294978	2.3	0.01896834	2.3	-0.01482646
2.4	0.01330116	2.4	-0.00512324	2.4	0.00951191	2.4	-0.01720696
2.5	0.00709667	2.5	-0.00665691	2.5	0.00302090	2.5	-0.01837970
2.6	0.00265740	2.6	-0.00760393	2.6	-0.00129559	2.55	-0.01862463
2.7	-0.00040525	2.7	-0.00813355	2.7	-0.00406970	2.56	-0.01865206
2.8	-0.00239449	2.75	-0.00824444	2.8	-0.00571884	2.57	-0.01867390
2.9	-0.00363072	2.76	-0.00825933	2.9	-0.00656187	2.58	-0.01869044
3.0	-0.00432902	2.77	-0.00827235	2.95	-0.00678042	2.59	-0.01870158
3.05	-0.00452077	2.78	-0.00828323	2.96	-0.00681044	2.6	-0.01870710
3.06	-0.00454793	2.79	-0.00829162	2.97	-0.00683598	2.61	-0.01870658
3.07	-0.00457117	2.8	-0.00829725	2.98	-0.00685717	2.62	-0.01869965
3.08	-0.00459051	2.81	-0.00829992	2.99	-0.00687408	2.63	-0.01868597
3.09	-0.00460609	2.82	-0.00829953	3.0	-0.00688683	2.64	-0.01866530
3.1	-0.00461807	2.83	-0.00829603	3.01	-0.00689563	2.65	-0.01863762
3.11	-0.00462674	2.84	-0.00828940	3.02	-0.00690084	2.7	-0.01840793
3.12	-0.00463249	2.85	-0.00827972	3.03	-0.00690291	2.8	-0.01771707
3.13	-0.00463584	2.9	-0.00819198	3.04	-0.00690226	2.9	-0.01678354
3.14	-0.00463733	3.0	-0.00790554	3.05	-0.00689915	3.0	-0.01576183
3.15	-0.00463740	3.1	-0.00751446	3.1	-0.00684777	3.1	-0.01462346
3.2	-0.00461455	3.2	-0.00702661	3.2	-0.00658423	3.2	-0.01350243
3.3	-0.00443917	3.3	-0.00650690	3.3	-0.00615633	3.3	-0.01240994
3.4	-0.00414773	3.4	-0.00598264	3.4	-0.00563014	3.4	-0.01136089
3.5	-0.00377920	3.5	-0.00547160	3.5	-0.00507588	3.5	-0.01033612
3.6	-0.00338169	3.6	-0.00498947	3.6	-0.00454252	3.6	-0.00941678
3.7	-0.00298765	3.7	-0.00453582	3.7	-0.00402290	3.7	-0.00855898
3.8	-0.00261107	3.8	-0.00411240	3.8	-0.00354689	3.8	-0.00777064
3.9	-0.00226340	3.9	-0.00372291	3.9	-0.00312186	3.9	-0.00704211
4.0	-0.00195462	4.0	-0.00335401	4.0	-0.00273780	4.0	-0.00637130
4.1	-0.00167925	4.1	-0.00301615	4.1	-0.00237685	4.1	-0.00577661
4.2	-0.00143381	4.2	-0.00269968	4.2	-0.00205107	4.2	-0.00523296

4.3	-0.00122036	4.3	-0.00240771	4.3	-0.00177205	4.3	-0.00472855
4.4	-0.00103332	4.4	-0.00214041	4.4	-0.00152434	4.4	-0.00426637
4.5	-0.00086920	4.5	-0.00189149	4.5	-0.00128997	4.5	-0.00383040
4.6	-0.00072342	4.6	-0.00166032	4.6	-0.00107841	4.6	-0.00342031
4.7	-0.00058942	4.7	-0.00145562	4.7	-0.00089877	4.7	-0.00303612
4.8	-0.00047584	4.8	-0.00127641	4.8	-0.00074729	4.8	-0.00267827
4.9	-0.00038094	4.9	-0.00112211	4.9	-0.00061957	4.9	-0.00234829
5.0	-0.00030151	5.0	-0.00099184	5.0	-0.00050677	5.0	-0.00204169
5.1	-0.00023333	5.1	-0.00088095	5.1	-0.00041047	5.1	-0.00175809
5.2	-0.00017214	5.2	-0.00078811	5.2	-0.00032680	5.2	-0.00150190
5.3	-0.00012058	5.3	-0.00070974	5.3	-0.00025602	5.3	-0.00127344
5.4	-0.00007687	5.4	-0.00064564	5.4	-0.00019515	5.4	-0.00107189
5.5	-0.00003966	5.5	-0.00059235	5.5	-0.00014229	5.5	-0.00089451
5.6	-0.00000795	5.6	-0.00054688	5.6	-0.00009619	5.6	-0.00073970
5.7	0.00001920	5.7	-0.00050653	5.7	-0.00005624	5.7	-0.00060670
5.8	0.00004256	5.8	-0.00047083	5.8	-0.00002162	5.8	-0.00049366
5.9	0.00006227	5.9	-0.00043811	5.9	0.00000828	5.9	-0.00039838
6.0	0.00007883	6.0	-0.00040722	6.0	0.00003395	6.0	-0.00031783
6.1	0.00009255	6.1	-0.00037734	6.1	0.00005590	6.1	-0.00025034
6.2	0.00010374	6.2	-0.00034777	6.2	0.00007452	6.2	-0.00019424
6.3	0.00011269	6.3	-0.00031801	6.3	0.00009012	6.3	-0.00014768
6.4	0.00011964	6.4	-0.00028775	6.4	0.00010301	6.4	-0.00010945
6.5	0.00012480	6.5	-0.00025678	6.5	0.00011344	6.5	-0.00007816
6.6	0.00012836	6.6	-0.00022506	6.6	0.00012166	6.6	-0.00005272
6.7	0.00013048	6.7	-0.00019262	6.7	0.00012787	6.7	-0.00003217
6.8	0.00013131	6.8	-0.00015962	6.8	0.00013227	6.8	-0.00001565
6.9	0.00013099	6.9	-0.00012630	6.9	0.00013505	6.9	-0.00000249
7.0	0.00012965	7.0	-0.00009298	7.0	0.00013635	7.0	0.00000789
7.1	0.00012739	7.1	-0.00006001	7.1	0.00013631	7.1	0.00001595
7.2	0.00012431	7.2	-0.00002782	7.2	0.00013507	7.2	0.00002202
7.3	0.00012052	7.3	0.00000317	7.3	0.00013273	7.3	0.00002650
7.4	0.00011608	7.4	0.00003249	7.4	0.00012942	7.4	0.00002958
7.5	0.00011107	7.5	0.00005973	7.5	0.00012521	7.5	0.00003155
7.6	0.00010556	7.6	0.00008443	7.6	0.00012022	7.6	0.00003256
7.7	0.00009961	7.7	0.00010620	7.7	0.00011450	7.7	0.00003276
7.8	0.00009325	7.8	0.00012465	7.8	0.00010812	7.8	0.00003227
7.9	0.00008656	7.9	0.00013947	7.9	0.00010117	7.9	0.00003122
8.0	0.00007957	8.0	0.00015032	8.0	0.00009369	8.0	0.00002967
8.1	0.00007232	8.1	0.00015694	8.1	0.00008574	8.1	0.00002771

8.2	0.00006484	8.2	0.00015911	8.2	0.00007737	8.2	0.00002540
8.3	0.00005717	8.3	0.00015664	8.3	0.00006864	8.3	0.00002281
8.4	0.00004933	8.4	0.00014933	8.4	0.00005956	8.4	0.00001997
8.5	0.00004133	8.5	0.00013709	8.5	0.00005019	8.5	0.00001691
8.6	0.00003324	8.6	0.00011982	8.6	0.00004057	8.6	0.00001373
8.7	0.00002504	8.7	0.00009746	8.7	0.00003071	8.7	0.00001043
8.8	0.00001675	8.8	0.00006999	8.8	0.00002063	8.8	0.00000701
8.9	0.00000841	8.9	0.00003748	8.9	0.00001040	8.9	0.00000353
9.0	0.00000000	9.0	0.00000000	9.0	0.00000000	9.0	0.00000000

Tabela 9 – Energias eletrônicas (em Hartree) dos sistemas NO₂-GQD, NO₂-GQD@1B, NO₂-GQD@1N, and NO₂-GQD@1Al calculadas no nível ω B97XD/6-31G(d,p).

NO ₂ -GQD		NO ₂ -GQD@1B		NO ₂ -GQD@1N		NO ₂ -GQD@1Al	
R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)
2.0	0.04473474	1.0	0.65809858	1.0	0.76492434	1.4	0.29372073
2.1	0.03090945	1.1	0.42411651	1.1	0.53508383	1.5	0.17101715
2.2	0.01997121	1.2	0.27045098	1.2	0.38361807	1.6	0.08576122
2.3	0.01165925	1.3	0.16551984	1.3	0.27732960	1.7	0.02677676
2.4	0.00546575	1.4	0.09164419	1.4	0.19869096	1.8	-0.01357214
2.5	0.00108317	1.5	0.03871239	1.5	0.13775086	1.9	-0.04055383
2.6	-0.00188070	1.6	0.00058160	1.6	0.08915472	2.0	-0.05808592
2.7	-0.00378714	1.7	-0.02643541	1.7	0.04998397	2.1	-0.06891742
2.8	-0.00491075	1.8	-0.04518363	1.8	0.01911263	2.2	-0.07484439
2.9	-0.00546660	1.9	-0.05757272	1.9	-0.00458729	2.3	-0.07753360
2.95	-0.00559687	2.0	-0.06527038	2.0	-0.02217678	2.35	-0.07797146
2.96	-0.00561328	2.1	-0.06950812	2.1	-0.03464157	2.36	-0.07798819
2.97	-0.00562665	2.15	-0.07057419	2.2	-0.04301085	2.37	-0.07798374
2.98	-0.00563707	2.16	-0.07071774	2.3	-0.04816326	2.38	-0.07795970
2.99	-0.00564459	2.17	-0.07084070	2.4	-0.05096322	2.39	-0.07791776
3.0	-0.00564928	2.18	-0.07094378	2.45	-0.05166249	2.4	-0.07785971
3.01	-0.00565118	2.19	-0.07102735	2.46	-0.05175217	2.41	-0.07778687
3.02	-0.00565037	2.2	-0.07109152	2.47	-0.05182614	2.42	-0.07770052
3.03	-0.00564703	2.21	-0.07113647	2.48	-0.05188510	2.43	-0.07760156
3.04	-0.00564141	2.22	-0.07116253	2.49	-0.05192987	2.44	-0.07749057
3.05	-0.00563384	2.23	-0.07117022	2.5	-0.05196123	2.45	-0.07736800
3.1	-0.00556768	2.24	-0.07116020	2.51	-0.05197976	2.5	-0.07658866
3.2	-0.00530638	2.25	-0.07113328	2.52	-0.05198585	2.6	-0.07428719
3.3	-0.00496432	2.3	-0.07077841	2.53	-0.05198000	2.7	-0.07130420
3.4	-0.00457672	2.4	-0.06925207	2.54	-0.05196310	2.8	-0.06791446
3.5	-0.00416070	2.5	-0.06680789	2.55	-0.05193621	2.9	-0.06435510
3.6	-0.00375177	2.6	-0.06382674	2.6	-0.05166391	3.0	-0.06069068
3.7	-0.00337765	2.7	-0.06052144	2.7	-0.05052909	3.1	-0.05708611
3.8	-0.00302849	2.8	-0.05708156	2.8	-0.04883909	3.2	-0.05359827
3.9	-0.00270573	2.9	-0.05366486	2.9	-0.04679783	3.3	-0.05024982
4.0	-0.00241534	3.0	-0.05030562	3.0	-0.04459410	3.4	-0.04706651
4.1	-0.00215412	3.1	-0.04704501	3.1	-0.04234801	3.5	-0.04409591
4.2	-0.00192121	3.2	-0.04396821	3.2	-0.04012557	3.6	-0.04131032

4.3	-0.00171215	3.3	-0.04105431	3.3	-0.03796052	3.7	-0.03870993
4.4	-0.00152211	3.4	-0.03831010	3.4	-0.03589685	3.8	-0.03629909
4.5	-0.00135124	3.5	-0.03575145	3.5	-0.03396491	3.9	-0.03406433
4.6	-0.00119849	3.6	-0.03336895	3.6	-0.03216795	4.0	-0.03200081
4.7	-0.00106542	3.7	-0.03117770	3.7	-0.03151926	4.1	-0.03007792
4.8	-0.00094849	3.8	-0.02914737	3.8	-0.03021103	4.2	-0.02829792
4.9	-0.00084492	3.9	-0.02726635	3.9	-0.02894913	4.3	-0.02665998
5.0	-0.00075295	4.0	-0.02553846	4.0	-0.02773041	4.4	-0.02514153
5.1	-0.00067165	4.1	-0.02395577	4.1	-0.02654867	4.5	-0.02372623
5.2	-0.00059971	4.2	-0.02251040	4.2	-0.02543289	4.6	-0.02241853
5.3	-0.00053560	4.3	-0.02118779	4.3	-0.02437705	4.7	-0.02120822
5.4	-0.00047806	4.4	-0.01996954	4.4	-0.02336564	4.8	-0.02008287
5.5	-0.00042631	4.5	-0.01884677	4.5	-0.02238695	4.9	-0.01903227
5.6	-0.00037956	4.6	-0.01781307	4.6	-0.02145902	5.0	-0.01805019
5.7	-0.00033724	4.7	-0.01685844	4.7	-0.02058584	5.1	-0.01713533
5.8	-0.00029890	4.8	-0.01597585	4.8	-0.01976116	5.2	-0.01628396
5.9	-0.00026414	4.9	-0.01516014	4.9	-0.01897702	5.3	-0.01548891
6.0	-0.00023260	5.0	-0.01440245	5.0	-0.01823197	5.4	-0.01474404
6.1	-0.00020400	5.1	-0.01369641	5.1	-0.01752157	5.5	-0.01404419
6.2	-0.00017807	5.2	-0.01303714	5.2	-0.01684502	5.6	-0.01338683
6.3	-0.00015457	5.3	-0.01242075	5.3	-0.01619980	5.7	-0.01276908
6.4	-0.00013330	5.4	-0.01184126	5.4	-0.01558218	5.8	-0.01218726
6.5	-0.00011408	5.5	-0.01129405	5.5	-0.01498974	5.9	-0.01163657
6.6	-0.00009674	5.6	-0.01077457	5.6	-0.01442057	6.0	-0.01111402
6.7	-0.00008115	5.7	-0.01028009	5.7	-0.01387291	6.1	-0.01061715
6.8	-0.00006718	5.8	-0.00980775	5.8	-0.01334489	6.2	-0.01014297
6.9	-0.00005467	5.9	-0.00935498	5.9	-0.01283534	6.3	-0.00968966
7.0	-0.00004353	6.0	-0.00891965	6.0	-0.01234273	6.4	-0.00925470
7.1	-0.00003368	6.1	-0.00849998	6.1	-0.01183569	6.5	-0.00883659
7.2	-0.00002502	6.2	-0.00809446	6.2	-0.01138182	6.6	-0.00843384
7.3	-0.00001746	6.3	-0.00770182	6.3	-0.01093970	6.7	-0.00804533
7.4	-0.00001093	6.4	-0.00732102	6.4	-0.01050893	6.8	-0.00766987
7.5	-0.00000534	6.5	-0.00695114	6.5	-0.01008914	6.9	-0.00730621
7.6	-0.00000064	6.6	-0.00659143	6.6	-0.00968001	7.0	-0.00695360
7.7	0.00000324	6.7	-0.00622504	6.7	-0.00928499	7.1	-0.00661131
7.8	0.00000632	6.8	-0.00589988	6.8	-0.00889471	7.2	-0.00627858
7.9	0.00000871	6.9	-0.00555853	6.9	-0.00851427	7.3	-0.00595494
8.0	0.00001042	7.0	-0.00524196	7.0	-0.00814328	7.4	-0.00563981
8.1	0.00001150	7.1	-0.00492457	7.1	-0.00778124	7.5	-0.00533274

8.2	0.00001203	7.2	-0.00461441	7.2	-0.00742779	7.6	-0.00503315
8.3	0.00001203	7.3	-0.00431113	7.3	-0.00708263	7.7	-0.00474074
8.4	0.00001151	7.4	-0.00401452	7.4	-0.00674535	7.8	-0.00445518
8.5	0.00001054	7.5	-0.00372425	7.5	-0.00641567	7.9	-0.00417599
8.6	0.00000914	7.6	-0.00344012	7.6	-0.00609327	8.0	-0.00390319
8.7	0.00000736	7.7	-0.00316187	7.7	-0.00577792	8.1	-0.00363621
8.8	0.00000521	7.8	-0.00288936	7.8	-0.00546936	8.2	-0.00337480
8.9	0.00000274	7.9	-0.00262229	7.9	-0.00516730	8.3	-0.00311897
9.0	0.00000000	8.0	-0.00236056	8.0	-0.00487156	8.4	-0.00286827
-	-	8.1	-0.00210395	8.1	-0.00458189	8.5	-0.00262255
-	-	8.2	-0.00185229	8.2	-0.00429806	8.6	-0.00238163
-	-	8.3	-0.00160544	8.3	-0.00401989	8.7	-0.00214531
-	-	8.4	-0.00136326	8.4	-0.00374721	8.8	-0.00191343
-	-	8.5	-0.00112558	8.5	-0.00347980	8.9	-0.00168581
-	-	8.6	-0.00089227	8.6	-0.00321756	9.0	-0.00146229
-	-	8.7	-0.00066317	8.7	-0.00296023	9.1	-0.00124275
-	-	8.8	-0.00043820	8.8	-0.00270772	9.2	-0.00102701
-	-	8.9	-0.00021718	8.9	-0.00245985	9.3	-0.00081492
-	-	9.0	0.00000000	9.0	-0.00221646	9.4	-0.00060637
-	-	-	-	9.1	-0.00197743	9.5	-0.00040119
-	-	-	-	9.2	-0.00174262	9.6	-0.00019931
-	-	-	-	9.3	-0.00151189	9.7	0.00000000
-	-	-	-	9.4	-0.00128511	-	-
-	-	-	-	9.5	-0.00106214	-	-
-	-	-	-	9.6	-0.00084289	-	-
-	-	-	-	9.7	-0.00062714	-	-
-	-	-	-	9.8	-0.00041481	-	-
-	-	-	-	9.9	-0.00020578	-	-
-	-	-	-	10.0	0.00000000	-	-

Tabela 10 – Energias eletrônicas (em Hartree) dos sistemas SO₂-GQD, SO₂-GQD@2B, SO₂-GQD@2N, and SO₂-GQD@2Al calculadas no nível ω B97XD/6-31G(d,p).

SO ₂ -GQD		SO ₂ -GQD@2B		SO ₂ -GQD@2N		SO ₂ GQD@2Al	
R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)	R(Å)	Energia (Ha)
2.0	0.13106745	2.0	0.06760929	2.0	0.13511567	2.0	0.08509949
2.1	0.09912208	2.1	0.05381456	2.1	0.09726547	2.1	0.06014532
2.2	0.07307073	2.2	0.04133833	2.2	0.06824394	2.2	0.04203414
2.3	0.05240822	2.3	0.03035899	2.3	0.04630398	2.3	0.02852276
2.4	0.03631708	2.4	0.02101692	2.4	0.03007407	2.4	0.01856354
2.5	0.02397769	2.5	0.01345378	2.5	0.01818023	2.5	0.01095192
2.6	0.01478422	2.6	0.00737089	2.6	0.00966318	2.6	0.00536166
2.7	0.00797230	2.7	0.00271068	2.7	0.00370916	2.7	0.00120285
2.8	0.00302855	2.8	-0.00079464	2.8	-0.00040613	2.8	-0.00172198
2.9	-0.00037024	2.9	-0.00331833	2.9	-0.00312158	2.9	-0.00376041
3.0	-0.00270580	3.0	-0.00503373	3.0	-0.00481710	3.0	-0.00514840
3.1	-0.00423987	3.1	-0.00619976	3.1	-0.00581481	3.1	-0.00602786
3.2	-0.00513422	3.2	-0.00687195	3.2	-0.00632420	3.2	-0.00652227
3.3	-0.00558467	3.3	-0.00715236	3.25	-0.00644496	3.3	-0.00676576
3.35	-0.00568774	3.35	-0.00720015	3.26	-0.00645875	3.35	-0.00682312
3.36	-0.00570185	3.36	-0.00720318	3.27	-0.00646884	3.36	-0.00682880
3.37	-0.00571391	3.37	-0.00720389	3.28	-0.00647537	3.37	-0.00683252
3.38	-0.00572406	3.38	-0.00720232	3.29	-0.00647867	3.38	-0.00683461
3.39	-0.00573215	3.39	-0.00719867	3.3	-0.00647940	3.39	-0.00683535
3.4	-0.00573832	3.4	-0.00719314	3.31	-0.00647824	3.4	-0.00683475
3.41	-0.00574256	3.41	-0.00718591	3.32	-0.00647582	3.41	-0.00683252
3.42	-0.00574486	3.42	-0.00717709	3.33	-0.00647214	3.42	-0.00682828
3.43	-0.00574520	3.43	-0.00716672	3.34	-0.00646682	3.43	-0.00682184
3.44	-0.00574360	3.44	-0.00715484	3.35	-0.00645951	3.44	-0.00681344
3.45	-0.00573995	3.45	-0.00714151	3.4	-0.00639429	3.45	-0.00680358
3.5	-0.00569098	3.5	-0.00705452	3.5	-0.00616338	3.5	-0.00674068
3.6	-0.00549075	3.6	-0.00677426	3.6	-0.00586295	3.6	-0.00656275
3.7	-0.00520860	3.7	-0.00641118	3.7	-0.00551739	3.7	-0.00630606
3.8	-0.00488507	3.8	-0.00600832	3.8	-0.00515101	3.8	-0.00598978
3.9	-0.00453776	3.9	-0.00558365	3.9	-0.00478436	3.9	-0.00563337
4.0	-0.00418514	4.0	-0.00515287	4.0	-0.00442949	4.0	-0.00525979
4.1	-0.00384675	4.1	-0.00474327	4.1	-0.00409971	4.1	-0.00489111
4.2	-0.00351753	4.2	-0.00435905	4.2	-0.00378281	4.2	-0.00452100

4.3	-0.00321136	4.3	-0.00400676	4.3	-0.00349115	4.3	-0.00416467
4.4	-0.00292938	4.4	-0.00368759	4.4	-0.00323333	4.4	-0.00382501
4.5	-0.00267549	4.5	-0.00340172	4.5	-0.00299813	4.5	-0.00350434
4.6	-0.00243956	4.6	-0.00314097	4.6	-0.00277065	4.6	-0.00320394
4.7	-0.00221677	4.7	-0.00290228	4.7	-0.00255271	4.7	-0.00292124
4.8	-0.00200542	4.8	-0.00268668	4.8	-0.00235317	4.8	-0.00266165
4.9	-0.00181387	4.9	-0.00249629	4.9	-0.00217677	4.9	-0.00242474
5.0	-0.00164307	5.0	-0.00233092	5.0	-0.00202112	5.0	-0.00220706
5.1	-0.00149399	5.1	-0.00218717	5.1	-0.00188086	5.1	-0.00200599
5.2	-0.00136180	5.2	-0.00205861	5.2	-0.00175452	5.2	-0.00181814
5.3	-0.00124006	5.3	-0.00194030	5.3	-0.00164020	5.3	-0.00164627
5.4	-0.00112822	5.4	-0.00183299	5.4	-0.00153569	5.4	-0.00149200
5.5	-0.00102771	5.5	-0.00173840	5.5	-0.00144067	5.5	-0.00135281
5.6	-0.00093825	5.6	-0.00165493	5.6	-0.00135603	5.6	-0.00122599
5.7	-0.00085912	5.7	-0.00158008	5.7	-0.00127922	5.7	-0.00111066
5.8	-0.00078771	5.8	-0.00151136	5.8	-0.00120785	5.8	-0.00100620
5.9	-0.00072265	5.9	-0.00144763	5.9	-0.00114222	5.9	-0.00091206
6.0	-0.00066297	6.0	-0.00138807	6.0	-0.00108143	6.0	-0.00082767
6.1	-0.00060835	6.1	-0.00133117	6.1	-0.00102417	6.1	-0.00075240
6.2	-0.00055838	6.2	-0.00127795	6.2	-0.00097044	6.2	-0.00068505
6.3	-0.00051254	6.3	-0.00122744	6.3	-0.00091919	6.3	-0.00062455
6.4	-0.00047044	6.4	-0.00117880	6.4	-0.00087069	6.4	-0.00057074
6.5	-0.00043161	6.5	-0.00113165	6.5	-0.00082452	6.5	-0.00052351
6.6	-0.00039567	6.6	-0.00108574	6.6	-0.00078052	6.6	-0.00048213
6.7	-0.00036241	6.7	-0.00104085	6.7	-0.00073844	6.7	-0.00044597
6.8	-0.00033168	6.8	-0.00099679	6.8	-0.00069803	6.8	-0.00041493
6.9	-0.00030330	6.9	-0.00095332	6.9	-0.00065906	6.9	-0.00038827
7.0	-0.00027714	7.0	-0.00091023	7.0	-0.00062138	7.0	-0.00036591
7.1	-0.00025291	7.1	-0.00086729	7.1	-0.00058486	7.1	-0.00034776
7.2	-0.00023042	7.2	-0.00082440	7.2	-0.00054943	7.2	-0.00033335
7.3	-0.00020959	7.3	-0.00078152	7.3	-0.00051510	7.3	-0.00032239
7.4	-0.00019030	7.4	-0.00073858	7.4	-0.00048180	7.4	-0.00031451
7.5	-0.00017237	7.5	-0.00069557	7.5	-0.00044951	7.5	-0.00030938
7.6	-0.00015579	7.6	-0.00065246	7.6	-0.00041821	7.6	-0.00030657
7.7	-0.00014031	7.7	-0.00060918	7.7	-0.00038780	7.7	-0.00030569
7.8	-0.00012596	7.8	-0.00056577	7.8	-0.00035827	7.8	-0.00030626
7.9	-0.00011252	7.9	-0.00052222	7.9	-0.00032960	7.9	-0.00030770
8.0	-0.00009991	8.0	-0.00047862	8.0	-0.00030180	8.0	-0.00030936
8.1	-0.00008808	8.1	-0.00043513	8.1	-0.00027491	8.1	-0.00031067

8.2	-0.00007681	8.2	-0.00039177	8.2	-0.00024885	8.2	-0.00031082
8.3	-0.00006604	8.3	-0.00034874	8.3	-0.00022364	8.3	-0.00030908
8.4	-0.00005574	8.4	-0.00030631	8.4	-0.00019941	8.4	-0.00030469
8.5	-0.00004578	8.5	-0.00026468	8.5	-0.00017612	8.5	-0.00029690
8.6	-0.00003617	8.6	-0.00022410	8.6	-0.00015386	8.6	-0.00028487
8.7	-0.00002669	8.7	-0.00018472	8.7	-0.00013254	8.7	-0.00026774
8.8	-0.00001734	8.8	-0.00014683	8.8	-0.00011223	8.8	-0.00024485
8.9	-0.00000794	8.9	-0.00011054	8.9	-0.00009279	8.9	-0.00021557
9.0	0.00000197	9.0	-0.00007584	9.0	-0.00007393	9.0	-0.00017957
9.1	0.00001271	9.1	-0.00004293	9.1	-0.00005543	9.1	-0.00013716
9.2	0.00002471	9.2	-0.00001191	9.2	-0.00003700	9.2	-0.00008949
9.3	0.00003800	9.3	0.00001667	9.3	-0.00001859	9.3	-0.00003875
9.4	0.00005209	9.4	0.00004201	9.4	-0.00000034	9.4	0.00001163
9.5	0.00006503	9.5	0.00006218	9.5	0.00001649	9.5	0.00005679
9.6	0.00007373	9.6	0.00007453	9.6	0.00002991	9.6	0.00009055
9.7	0.00007432	9.7	0.00007597	9.7	0.00003714	9.7	0.00010619
9.8	0.00006339	9.8	0.00006419	9.8	0.00003566	9.8	0.00009749
9.9	0.00003860	9.9	0.00003820	9.9	0.00002342	9.9	0.00006114
10.0	0.00000000	10.0	0.00000000	10.0	0.00000000	10.0	0.00000000

APÊNDICE B – Energias Rovibracionais

Tabela 11 – Energias rovibracionais $E_{v,j}$ (cm^{-1}) dos sistemas CO-GQD, CO-GQD@2B, CO-GQD@2N, and CO-GQD@2Al.

v	j	CO-GQD	CO-GQD@2B	CO-GQD@2N	CO-GQD@2Al
0	0	27.99	32.51	34.67	34.14
1	0	82.71	95.87	101.88	101.65
2	0	135.52	156.88	166.16	168.06
3	0	186.19	215.53	227.51	233.36
4	0	234.49	271.82	285.90	297.50
5	0	280.20	325.74	341.32	360.47
6	0	323.09	377.30	393.78	422.22
7	0	362.99	426.52	443.27	482.74
8	0	399.75	473.41	489.81	541.99
9	0	433.35	518.01	533.42	599.95
10	0	463.86	560.34	574.12	656.58
11	0	491.50	600.46	611.98	711.87
12	0	516.56	638.39	647.03	765.77
13	0	539.32	674.18	679.35	818.27
14	0	559.97	707.89	709.02	869.33
15	0	578.58	739.53	736.12	918.94
16	0	595.08	769.16	760.72	967.07
17	0	609.28	796.82	782.90	1013.70
18	0	620.88	822.55	802.74	1058.80
19	0	629.75	846.41	820.27	1102.38
20	0	636.45	868.48	835.53	1144.41
21	0	-	888.89	848.55	1184.88
22	0	-	907.81	859.31	1223.78
23	0	-	925.44	867.81	1261.13
24	0	-	942.00	874.06	1296.91
25	0	-	957.69	-	1331.12
26	0	-	972.68	-	1363.78
27	0	-	987.09	-	1394.90
28	0	-	1000.98	-	1424.46
29	0	-	1014.40	-	1452.48
30	0	-	1027.36	-	1478.96

31	0	-	1039.83	-	1503.86
32	0	-	1051.78	-	1527.18
33	0	-	1063.13	-	1548.85
34	0	-	1073.77	-	1568.82
35	0	-	-	-	1586.99
36	0	-	-	-	1603.22
37	0	-	-	-	1617.35
38	0	-	-	-	1629.26
39	0	-	-	-	1639.11
40	0	-	-	-	1647.51
41	0	-	-	-	1655.14
42	0	-	-	-	1662.43
43	0	-	-	-	1669.82
44	0	-	-	-	1677.84
0	1	28.10	32.62	34.79	34.27
1	1	82.82	95.98	102.00	101.78
2	1	135.62	156.99	166.28	168.19
3	1	186.29	215.64	227.62	233.48
4	1	234.59	271.92	286.01	297.63
5	1	280.29	325.84	341.43	360.59
6	1	323.19	377.40	393.89	422.34
7	1	363.08	426.62	443.38	482.86
8	1	399.84	473.51	489.91	542.11
9	1	433.43	518.10	533.51	600.07
10	1	463.94	560.44	574.22	656.70
11	1	491.57	600.55	612.07	711.98
12	1	516.63	638.48	647.12	765.88
13	1	539.39	674.27	679.44	818.38
14	1	560.04	707.97	709.10	869.44
15	1	578.65	739.61	736.19	919.04
16	1	595.14	769.24	760.79	967.17
17	1	609.33	796.90	782.97	1013.80
18	1	620.93	822.62	802.80	1058.91
19	1	629.79	846.48	820.33	1102.48
20	1	636.49	868.55	835.59	1144.50
21	1	-	888.96	848.60	1184.97
22	1	-	907.87	859.35	1223.88
23	1	-	925.50	867.85	1261.22

24	1	-	942.05	874.10	1296.99
25	1	-	957.74	-	1331.21
26	1	-	972.73	-	1363.87
27	1	-	987.14	-	1394.98
28	1	-	1001.03	-	1424.54
29	1	-	1014.45	-	1452.56
30	1	-	1027.40	-	1479.03
31	1	-	1039.87	-	1503.93
32	1	-	1051.82	-	1527.25
33	1	-	1063.18	-	1548.92
34	1	-	1073.82	-	1568.89
35	1	-	-	-	1587.05
36	1	-	-	-	1603.27
37	1	-	-	-	1617.40
38	1	-	-	-	1629.31
39	1	-	-	-	1639.15
40	1	-	-	-	1647.55
41	1	-	-	-	1655.18
42	1	-	-	-	1662.47
43	1	-	-	-	1669.85
44	1	-	-	-	1677.88

Tabela 12 – Energias rovibracionais $E_{v,j}$ (cm^{-1}) dos sistemas $\text{NH}_3\text{-GQD}$, $\text{NH}_3\text{-GQD@2B}$, $\text{NH}_3\text{-GQD@2N}$, and $\text{NH}_3\text{-GQD@2Al}$.

v	j	$\text{NH}_3\text{-GQD}$	$\text{NH}_3\text{-GQD@2B}$	$\text{NH}_3\text{-GQD@2N}$	$\text{NH}_3\text{-GQD@2Al}$
0	0	49.48	52.88	58.89	80.48
1	0	145.38	156.53	173.34	239.12
2	0	237.02	257.02	283.29	394.63
3	0	324.30	354.27	388.71	546.95
4	0	407.13	448.24	489.57	696.03
5	0	485.38	538.87	585.85	841.81
6	0	558.96	626.16	677.55	984.23
7	0	627.73	710.07	764.66	1123.24
8	0	691.58	790.64	847.19	1258.79
9	0	750.37	867.89	925.14	1390.85
10	0	804.00	941.88	998.55	1519.38
11	0	852.37	1012.69	1067.42	1644.35
12	0	895.42	1080.43	1131.80	1765.73
13	0	933.17	1145.19	1191.71	1883.53
14	0	965.75	1207.07	1247.17	1997.73
15	0	993.34	1266.17	1298.22	2108.36
16	0	1016.21	1322.56	1344.83	2215.42
17	0	-	1376.28	1387.01	2318.97
18	0	-	1427.34	1424.68	2419.05
19	0	-	1475.72	1457.76	2515.73
20	0	-	1521.31	1486.12	2609.08
21	0	-	1563.98	1509.62	2699.20
22	0	-	1603.51	-	2786.18
23	0	-	1639.55	-	2870.13
24	0	-	1671.63	-	2951.16
25	0	-	1699.14	-	3029.39
26	0	-	1721.59	-	3104.90
27	0	-	1739.72	-	3177.82
28	0	-	1755.82	-	3248.22
29	0	-	1771.35	-	3316.19
30	0	-	1786.58	-	3381.80
31	0	-	1801.53	-	3445.10
32	0	-	1816.05	-	3506.13
33	0	-	-	-	3564.92
34	0	-	-	-	3621.47

35	0	-	-	-	3675.78
36	0	-	-	-	3727.81
37	0	-	-	-	3777.53
38	0	-	-	-	3824.87
39	0	-	-	-	3869.73
40	0	-	-	-	3912.01
41	0	-	-	-	3951.54
42	0	-	-	-	3988.13
43	0	-	-	-	4021.50
44	0	-	-	-	4051.29
45	0	-	-	-	4076.94
46	0	-	-	-	4097.51
0	1	49.68	53.14	59.11	80.78
1	1	145.58	156.78	173.56	239.41
2	1	237.21	257.26	283.50	394.92
3	1	324.49	354.51	388.91	547.24
4	1	407.31	448.48	489.77	696.31
5	1	485.56	539.11	586.05	842.09
6	1	559.13	626.39	677.74	984.50
7	1	627.90	710.30	764.85	1123.51
8	1	691.74	790.86	847.37	1259.06
9	1	750.53	868.10	925.32	1391.11
10	1	804.15	942.09	998.72	1519.64
11	1	852.51	1012.90	1067.59	1644.60
12	1	895.55	1080.63	1131.96	1765.98
13	1	933.30	1145.38	1191.86	1883.77
14	1	965.86	1207.26	1247.32	1997.97
15	1	993.45	1266.35	1298.36	2108.59
16	1	1016.31	1322.74	1344.97	2215.65
17	1	-	1376.45	1387.13	2319.20
18	1	-	1427.51	1424.80	2419.27
19	1	-	1475.88	1457.87	2515.94
20	1	-	1521.47	1486.23	2609.29
21	1	-	1564.13	1509.72	2699.40
22	1	-	1603.65	-	2786.38
23	1	-	1639.68	-	2870.33
24	1	-	1671.76	-	2951.36
25	1	-	1699.26	-	3029.58

26	1	-	1721.69	-	3105.09
27	1	-	1739.81	-	3178.00
28	1	-	1755.91	-	3248.40
29	1	-	1771.43	-	3316.36
30	1	-	1786.67	-	3381.97
31	1	-	1801.61	-	3445.27
32	1	-	1816.13	-	3506.29
33	1	-	-	-	3565.08
34	1	-	-	-	3621.63
35	1	-	-	-	3675.93
36	1	-	-	-	3727.96
37	1	-	-	-	3777.67
38	1	-	-	-	3825.00
39	1	-	-	-	3869.87
40	1	-	-	-	3912.14
41	1	-	-	-	3951.66
42	1	-	-	-	3988.24
43	1	-	-	-	4021.61
44	1	-	-	-	4051.39
45	1	-	-	-	4077.03
46	1	-	-	-	4097.59

Tabela 13 – Energias rovibracionais $E_{v,j}$ (cm^{-1}) dos sistemas $\text{NO}_2\text{-GQD}$, $\text{NO}_2\text{-GQD@1B}$, $\text{NO}_2\text{-GQD@1N}$, and $\text{NO}_2\text{-GQD@1Al}$.

v	j	$\text{NO}_2\text{-GQD}$	$\text{NO}_2\text{-GQD@1B}$	$\text{NO}_2\text{-GQD@1N}$	$\text{NO}_2\text{-GQD@1Al}$
0	0	32.31	84.26	71.54	88.55
1	0	95.62	251.90	213.57	264.64
2	0	157.10	418.36	354.11	439.40
3	0	216.77	583.63	493.15	612.84
4	0	274.62	747.73	630.69	784.96
5	0	330.64	910.64	766.72	955.77
6	0	384.82	1072.38	901.25	1125.29
7	0	437.18	1232.95	1034.27	1293.51
8	0	487.70	1392.35	1165.78	1460.43
9	0	536.39	1550.59	1295.77	1626.08
10	0	583.26	1707.67	1424.26	1790.45
11	0	628.30	1863.59	1551.22	1953.55
12	0	671.53	2018.35	1676.67	2115.39
13	0	712.95	2171.96	1800.60	2275.98
14	0	752.58	2324.43	1923.01	2435.31
15	0	790.44	2475.75	2043.91	2593.41
16	0	826.53	2625.94	2163.29	2750.27
17	0	860.89	2774.98	2281.16	2905.90
18	0	893.52	2922.89	2397.52	3060.31
19	0	924.46	3069.68	2512.38	3213.50
20	0	953.73	3215.33	2625.72	3365.49
21	0	981.37	3359.87	2737.57	3516.27
22	0	1007.40	3503.28	2847.93	3665.86
23	0	1031.86	3645.58	2956.79	3814.26
24	0	1054.78	3786.77	3064.17	3961.48
25	0	1076.20	3926.85	3170.08	4107.53
26	0	1096.15	4065.82	3274.51	4252.41
27	0	1114.68	4203.70	3377.49	4396.12
28	0	1131.82	4340.47	3479.02	4538.68
29	0	1147.62	4476.15	3579.11	4680.09
30	0	1162.12	4610.74	3677.77	4820.36
31	0	1175.39	4744.24	3775.02	4959.49
32	0	1187.46	4876.66	3870.86	5097.49
33	0	1198.39	5007.99	3965.32	5234.37
34	0	1208.25	5138.25	4058.40	5370.12

35	0	1217.08	5267.43	4150.12	5504.77
36	0	1224.91	5395.54	4240.49	5638.30
37	0	1231.75	5522.58	4329.55	5770.74
38	0	1237.54	5648.56	4417.29	5902.07
39	0	-	5773.47	4503.74	6032.32
40	0	-	5897.33	4588.93	6161.49
41	0	-	6020.12	4672.86	6289.57
42	0	-	6141.87	4755.56	6416.58
43	0	-	6262.56	4837.06	6542.51
44	0	-	6382.20	4917.36	6667.39
45	0	-	6500.80	4996.50	6791.20
46	0	-	6618.35	5074.49	6913.96
47	0	-	6734.86	5151.37	7035.67
48	0	-	6850.34	5227.14	7156.33
49	0	-	6964.78	5301.83	7275.95
50	0	-	7078.18	5375.47	7394.53
51	0	-	7190.56	5448.08	7512.08
52	0	-	7301.91	5519.68	7628.60
53	0	-	7412.23	5590.30	7744.10
54	0	-	7521.52	5659.95	7858.57
55	0	-	7629.80	5728.65	7972.03
56	0	-	7737.05	5796.44	8084.47
57	0	-	7843.29	5863.33	8195.91
58	0	-	7948.51	5929.34	8306.34
59	0	-	8052.71	5994.50	8415.76
60	0	-	8155.91	6058.82	8524.19
61	0	-	8258.10	6122.32	8631.62
62	0	-	8359.27	6185.03	8738.06
63	0	-	8459.45	6246.96	8843.51
64	0	-	8558.61	6308.13	8947.98
65	0	-	8656.78	6368.56	9051.46
66	0	-	8753.95	6428.26	9153.97
67	0	-	8850.12	6487.25	9255.49
68	0	-	8945.29	6545.55	9356.05
69	0	-	9039.47	6603.18	9455.63
70	0	-	9132.65	6660.14	9554.25
71	0	-	9224.85	6716.46	9651.90
72	0	-	9316.06	6772.15	9748.59
73	0	-	9406.29	6827.21	9844.32

74	0	-	9495.53	6881.67	9939.10
75	0	-	9583.79	6935.54	10032.92
76	0	-	9671.07	6988.82	10125.80
77	0	-	9757.38	7041.53	10217.73
78	0	-	9842.71	7093.68	10308.72
79	0	-	9927.07	7145.29	10398.76
80	0	-	10010.47	7196.35	10487.87
81	0	-	10092.90	7246.89	10576.05
82	0	-	10174.37	7296.90	10663.30
83	0	-	10254.88	7346.41	10749.62
84	0	-	10334.44	7395.41	10835.02
85	0	-	10413.04	7443.92	10919.50
86	0	-	10490.70	7491.94	11003.06
87	0	-	10567.41	7539.48	11085.72
88	0	-	10643.19	7586.55	11167.46
89	0	-	10718.03	7633.16	11248.31
90	0	-	10791.94	7679.31	11328.25
91	0	-	10864.93	7725.00	11407.30
92	0	-	10937.00	7770.26	11485.46
93	0	-	11008.15	7815.07	11562.73
94	0	-	11078.39	7859.45	11639.13
95	0	-	11147.73	7903.40	11714.65
96	0	-	11216.18	7946.93	11789.30
97	0	-	11283.73	7990.04	11863.09
98	0	-	11350.40	8032.74	11936.02
99	0	-	11416.19	8075.03	12008.09
100	0	-	11481.11	8116.92	12079.33
101	0	-	11545.17	8158.40	12149.72
102	0	-	11608.38	8199.50	12219.27
103	0	-	11670.73	8240.20	12288.01
104	0	-	11732.25	8280.52	12355.92
105	0	-	11792.94	8320.45	12423.02
106	0	-	11852.81	8360.01	12489.31
107	0	-	11911.86	8399.19	12554.81
108	0	-	11970.12	8438.00	12619.51
109	0	-	12027.57	8476.44	12683.44
110	0	-	12084.24	8514.52	12746.59
111	0	-	12140.14	8552.24	12808.97
112	0	-	12195.27	8589.61	12870.59

113	0	-	12249.64	8626.62	12931.47
114	0	-	12303.27	8663.28	12991.60
115	0	-	12356.16	8699.59	13051.01
116	0	-	12408.32	8735.56	13109.68
117	0	-	12459.77	8771.19	13167.65
118	0	-	12510.51	8806.49	13224.90
119	0	-	12560.56	8841.45	13281.46
120	0	-	12609.92	8876.09	13337.33
121	0	-	12658.61	8910.40	13392.52
122	0	-	12706.63	8944.38	13447.03
123	0	-	12754.00	8978.05	13500.89
124	0	-	12800.72	9011.41	13554.09
125	0	-	12846.81	9044.45	13606.64
126	0	-	12892.27	9077.19	13658.56
127	0	-	12937.12	9109.63	13709.85
128	0	-	12981.37	9141.76	13760.52
129	0	-	13025.02	9173.60	13810.58
130	0	-	13068.09	9205.15	13860.03
131	0	-	13110.58	9236.41	13908.89
132	0	-	13152.50	9267.39	13957.16
133	0	-	13193.87	9298.09	14004.85
134	0	-	13234.69	9328.51	14051.97
135	0	-	13274.98	9358.66	14098.52
136	0	-	13314.73	9388.55	14144.52
137	0	-	13353.97	9418.18	14189.96
138	0	-	13392.70	9447.54	14234.86
139	0	-	13430.93	9476.66	14279.23
140	0	-	13468.67	9505.53	14323.06
141	0	-	13505.93	9534.15	14366.37
142	0	-	13542.72	9562.53	14409.17
143	0	-	13579.04	9590.68	14451.45
144	0	-	13614.91	9618.60	14493.23
145	0	-	13650.33	9646.30	14534.51
146	0	-	13685.32	9673.77	14575.29
147	0	-	13719.88	9701.03	14615.59
148	0	-	13754.03	9728.07	14655.41
149	0	-	13787.76	9754.91	14694.76
150	0	-	13821.10	9781.54	14733.63
151	0	-	13854.05	9807.98	14772.04

152	0	-	13886.62	9834.22	14809.99
153	0	-	13918.82	9860.27	14847.49
154	0	-	13950.65	9886.13	14884.54
155	0	-	13982.13	9911.81	14921.14
156	0	-	14013.27	9937.31	14957.32
157	0	-	14044.07	9962.64	14993.06
158	0	-	14074.54	9987.80	15028.37
159	0	-	14104.70	10012.79	15063.27
160	0	-	14134.55	10037.62	15097.76
161	0	-	14164.10	10062.28	15131.84
162	0	-	14193.35	10086.79	15165.51
163	0	-	14222.32	10111.15	15198.80
164	0	-	14251.02	10135.35	15231.69
165	0	-	14279.44	10159.40	15264.20
166	0	-	14307.61	10183.31	15296.34
167	0	-	14335.52	10207.08	15328.11
168	0	-	14363.18	10230.71	15359.51
169	0	-	14390.60	10254.20	15390.56
170	0	-	14417.79	10277.55	15421.27
171	0	-	14444.75	10300.77	15451.63
172	0	-	14471.49	10323.86	15481.66
173	0	-	14498.02	10346.81	15511.36
174	0	-	14524.33	10369.64	15540.75
175	0	-	14550.44	10392.34	15569.82
176	0	-	14576.35	10414.92	15598.59
177	0	-	14602.06	10437.38	15627.06
178	0	-	14627.59	10459.71	15655.24
179	0	-	14652.92	10481.93	15683.14
180	0	-	14678.07	10504.04	15710.77
181	0	-	14703.05	10526.07	15738.14
182	0	-	14727.84	10548.09	15765.27
183	0	-	14752.47	10570.21	15792.26
184	0	-	14776.92	10592.57	15819.24
185	0	-	14801.20	10615.31	15846.48
186	0	-	14825.32	10638.53	15874.25
187	0	-	14849.27	10662.28	15902.75
188	0	-	14873.07	10686.56	15932.09
189	0	-	14896.70	10711.35	15962.26
190	0	-	14920.17	10736.62	15993.21

191	0	-	14943.49	10762.36	16024.92
192	0	-	14966.65	10788.53	16057.31
193	0	-	14989.66	10815.11	16090.36
194	0	-	15012.51	10842.08	16124.03
195	0	-	15035.20	10869.43	16158.28
196	0	-	15057.74	10897.14	16193.09
197	0	-	15080.13	10925.20	16228.44
198	0	-	15102.36	10953.60	16264.31
199	0	-	15124.44	10982.33	16300.67
200	0	-	15146.36	11011.38	16337.53
201	0	-	15168.13	11040.74	16374.85
202	0	-	15189.74	11070.40	16412.64
203	0	-	15211.20	11100.36	16450.88
204	0	-	15232.50	11130.62	16489.55
205	0	-	15253.65	11161.16	16528.65
206	0	-	15274.69	11191.99	16568.18
207	0	-	15295.68	11223.09	16608.11
208	0	-	15316.74	11254.46	16648.45
209	0	-	15338.06	11286.11	16689.20
210	0	-	15359.79	11318.01	16730.33
211	0	-	15382.04	11350.18	16771.85
212	0	-	15404.85	11382.61	16813.76
213	0	-	15428.20	-	16856.04
214	0	-	15452.09	-	16898.69
215	0	-	15476.47	-	16941.70
216	0	-	15501.31	-	16985.08
217	0	-	15526.59	-	17028.82
218	0	-	15552.29	-	17072.91
219	0	-	15578.39	-	-
220	0	-	15604.87	-	-
0	1	32.40	84.42	71.67	88.62
1	1	95.70	252.06	213.70	264.70
2	1	157.19	418.52	354.23	439.46
3	1	216.86	583.79	493.27	612.90
4	1	274.70	747.88	630.81	785.03
5	1	330.72	910.79	766.84	955.84
6	1	384.90	1072.53	901.37	1125.35
7	1	437.25	1233.10	1034.39	1293.57

8	1	487.78	1392.50	1165.90	1460.50
9	1	536.47	1550.74	1295.89	1626.15
10	1	583.33	1707.82	1424.37	1790.52
11	1	628.37	1863.73	1551.33	1953.62
12	1	671.60	2018.50	1676.78	2115.46
13	1	713.02	2172.11	1800.71	2276.04
14	1	752.65	2324.58	1923.12	2435.38
15	1	790.50	2475.90	2044.02	2593.47
16	1	826.60	2626.08	2163.41	2750.33
17	1	860.95	2775.13	2281.27	2905.96
18	1	893.58	2923.04	2397.63	3060.37
19	1	924.52	3069.82	2512.48	3213.56
20	1	953.79	3215.47	2625.83	3365.55
21	1	981.43	3360.01	2737.68	3516.33
22	1	1007.46	3503.42	2848.03	3665.92
23	1	1031.91	3645.72	2956.89	3814.32
24	1	1054.83	3786.91	3064.27	3961.54
25	1	1076.25	3926.99	3170.18	4107.59
26	1	1096.20	4065.96	3274.62	4252.47
27	1	1114.72	4203.83	3377.59	4396.18
28	1	1131.86	4340.61	3479.12	4538.74
29	1	1147.66	4476.29	3579.21	4680.15
30	1	1162.16	4610.87	3677.87	4820.42
31	1	1175.42	4744.37	3775.12	4959.55
32	1	1187.49	4876.79	3870.96	5097.55
33	1	1198.43	5008.12	3965.41	5234.42
34	1	1208.28	5138.38	4058.49	5370.18
35	1	1217.11	5267.56	4150.21	5504.82
36	1	1224.94	5395.67	4240.59	5638.36
37	1	1231.78	5522.71	4329.64	5770.79
38	1	1237.56	5648.69	4417.38	5902.13
39	1	-	5773.60	4503.84	6032.38
40	1	-	5897.45	4589.02	6161.54
41	1	-	6020.25	4672.95	6289.62
42	1	-	6141.99	4755.65	6416.63
43	1	-	6262.68	4837.15	6542.57
44	1	-	6382.32	4917.45	6667.44
45	1	-	6500.92	4996.59	6791.26
46	1	-	6618.47	5074.58	6914.01

47	1	-	6734.99	5151.45	7035.72
48	1	-	6850.46	5227.22	7156.38
49	1	-	6964.90	5301.92	7276.00
50	1	-	7078.30	5375.56	7394.58
51	1	-	7190.68	5448.16	7512.13
52	1	-	7302.02	5519.76	7628.65
53	1	-	7412.34	5590.38	7744.15
54	1	-	7521.64	5660.03	7858.62
55	1	-	7629.91	5728.73	7972.08
56	1	-	7737.17	5796.52	8084.53
57	1	-	7843.40	5863.41	8195.96
58	1	-	7948.62	5929.42	8306.39
59	1	-	8052.83	5994.58	8415.82
60	1	-	8156.02	6058.90	8524.24
61	1	-	8258.21	6122.40	8631.67
62	1	-	8359.38	6185.11	8738.11
63	1	-	8459.56	6247.03	8843.56
64	1	-	8558.72	6308.20	8948.03
65	1	-	8656.89	6368.63	9051.51
66	1	-	8754.05	6428.33	9154.02
67	1	-	8850.22	6487.32	9255.54
68	1	-	8945.39	6545.62	9356.10
69	1	-	9039.57	6603.25	9455.68
70	1	-	9132.76	6660.21	9554.29
71	1	-	9224.96	6716.53	9651.95
72	1	-	9316.16	6772.22	9748.64
73	1	-	9406.39	6827.28	9844.37
74	1	-	9495.63	6881.74	9939.15
75	1	-	9583.89	6935.60	10032.97
76	1	-	9671.17	6988.89	10125.85
77	1	-	9757.48	7041.60	10217.77
78	1	-	9842.81	7093.75	10308.76
79	1	-	9927.17	7145.35	10398.81
80	1	-	10010.56	7196.42	10487.92
81	1	-	10092.99	7246.95	10576.10
82	1	-	10174.46	7296.97	10663.34
83	1	-	10254.97	7346.47	10749.67
84	1	-	10334.53	7395.47	10835.06
85	1	-	10413.13	7443.98	10919.54

86	1	-	10490.79	7492.00	11003.11
87	1	-	10567.50	7539.54	11085.76
88	1	-	10643.28	7586.61	11167.51
89	1	-	10718.12	7633.22	11248.35
90	1	-	10792.03	7679.37	11328.29
91	1	-	10865.02	7725.06	11407.34
92	1	-	10937.08	7770.31	11485.50
93	1	-	11008.24	7815.13	11562.78
94	1	-	11078.48	7859.51	11639.17
95	1	-	11147.82	7903.46	11714.69
96	1	-	11216.26	7946.99	11789.34
97	1	-	11283.81	7990.10	11863.13
98	1	-	11350.48	8032.79	11936.06
99	1	-	11416.27	8075.08	12008.13
100	1	-	11481.19	8116.97	12079.37
101	1	-	11545.25	8158.46	12149.76
102	1	-	11608.46	8199.55	12219.31
103	1	-	11670.81	8240.25	12288.04
104	1	-	11732.33	8280.57	12355.96
105	1	-	11793.02	8320.51	12423.06
106	1	-	11852.89	8360.06	12489.35
107	1	-	11911.94	8399.24	12554.85
108	1	-	11970.19	8438.05	12619.55
109	1	-	12027.64	8476.49	12683.47
110	1	-	12084.31	8514.57	12746.62
111	1	-	12140.21	8552.29	12809.01
112	1	-	12195.34	8589.66	12870.63
113	1	-	12249.71	8626.66	12931.51
114	1	-	12303.34	8663.32	12991.64
115	1	-	12356.23	8699.64	13051.04
116	1	-	12408.39	8735.61	13109.72
117	1	-	12459.84	8771.24	13167.68
118	1	-	12510.58	8806.54	13224.94
119	1	-	12560.63	8841.50	13281.49
120	1	-	12609.99	8876.13	13337.36
121	1	-	12658.67	8910.44	13392.55
122	1	-	12706.70	8944.43	13447.07
123	1	-	12754.06	8978.10	13500.92
124	1	-	12800.78	9011.46	13554.12

125	1	-	12846.87	9044.50	13606.68
126	1	-	12892.34	9077.24	13658.59
127	1	-	12937.19	9109.67	13709.88
128	1	-	12981.43	9141.81	13760.55
129	1	-	13025.08	9173.64	13810.61
130	1	-	13068.15	9205.19	13860.06
131	1	-	13110.64	9236.45	13908.92
132	1	-	13152.56	9267.43	13957.19
133	1	-	13193.93	9298.13	14004.88
134	1	-	13234.75	9328.55	14052.00
135	1	-	13275.03	9358.70	14098.55
136	1	-	13314.79	9388.59	14144.55
137	1	-	13354.03	9418.22	14189.99
138	1	-	13392.76	9447.58	14234.90
139	1	-	13430.99	9476.70	14279.26
140	1	-	13468.73	9505.57	14323.09
141	1	-	13505.98	9534.19	14366.40
142	1	-	13542.77	9562.57	14409.20
143	1	-	13579.09	9590.72	14451.48
144	1	-	13614.96	9618.64	14493.26
145	1	-	13650.38	9646.33	14534.54
146	1	-	13685.37	9673.81	14575.32
147	1	-	13719.93	9701.06	14615.62
148	1	-	13754.08	9728.11	14655.44
149	1	-	13787.81	9754.94	14694.78
150	1	-	13821.15	9781.58	14733.66
151	1	-	13854.10	9808.01	14772.06
152	1	-	13886.67	9834.25	14810.02
153	1	-	13918.86	9860.30	14847.51
154	1	-	13950.70	9886.17	14884.56
155	1	-	13982.18	9911.85	14921.17
156	1	-	14013.31	9937.35	14957.34
157	1	-	14044.12	9962.68	14993.08
158	1	-	14074.59	9987.83	15028.40
159	1	-	14104.75	10012.82	15063.30
160	1	-	14134.60	10037.65	15097.78
161	1	-	14164.14	10062.32	15131.86
162	1	-	14193.40	10086.83	15165.54
163	1	-	14222.37	10111.18	15198.82

164	1	-	14251.06	10135.38	15231.72
165	1	-	14279.48	10159.44	15264.23
166	1	-	14307.65	10183.35	15296.36
167	1	-	14335.56	10207.12	15328.13
168	1	-	14363.22	10230.74	15359.54
169	1	-	14390.64	10254.23	15390.59
170	1	-	14417.83	10277.58	15421.29
171	1	-	14444.79	10300.80	15451.65
172	1	-	14471.53	10323.89	15481.68
173	1	-	14498.06	10346.85	15511.39
174	1	-	14524.37	10369.67	15540.77
175	1	-	14550.48	10392.38	15569.84
176	1	-	14576.39	10414.95	15598.61
177	1	-	14602.10	10437.41	15627.08
178	1	-	14627.63	10459.74	15655.26
179	1	-	14652.96	10481.96	15683.16
180	1	-	14678.11	10504.07	15710.79
181	1	-	14703.09	10526.10	15738.16
182	1	-	14727.88	10548.12	15765.30
183	1	-	14752.50	10570.24	15792.28
184	1	-	14776.96	10592.60	15819.26
185	1	-	14801.24	10615.34	15846.50
186	1	-	14825.36	10638.56	15874.27
187	1	-	14849.31	10662.31	15902.78
188	1	-	14873.10	10686.59	15932.11
189	1	-	14896.74	10711.38	15962.28
190	1	-	14920.21	10736.66	15993.24
191	1	-	14943.53	10762.39	16024.94
192	1	-	14966.69	10788.56	16057.33
193	1	-	14989.69	10815.14	16090.38
194	1	-	15012.54	10842.12	16124.05
195	1	-	15035.24	10869.47	16158.30
196	1	-	15057.78	10897.18	16193.11
197	1	-	15080.16	10925.24	16228.46
198	1	-	15102.40	10953.64	16264.33
199	1	-	15124.47	10982.37	16300.70
200	1	-	15146.40	11011.41	16337.55
201	1	-	15168.16	11040.77	16374.88
202	1	-	15189.78	11070.44	16412.67

203	1	-	15211.23	11100.40	16450.90
204	1	-	15232.53	11130.66	16489.57
205	1	-	15253.68	11161.20	16528.68
206	1	-	15274.72	11192.02	16568.20
207	1	-	15295.71	11223.13	16608.14
208	1	-	15316.78	11254.50	16648.48
209	1	-	15338.09	11286.14	16689.22
210	1	-	15359.83	11318.05	16730.36
211	1	-	15382.08	11350.22	16771.88
212	1	-	15404.88	11382.65	16813.78
213	1	-	15428.24	-	16856.06
214	1	-	15452.12	-	16898.71
215	1	-	15476.50	-	16941.73
216	1	-	15501.35	-	16985.11
217	1	-	15526.63	-	17028.85
218	1	-	15552.33	-	17072.94
219	1	-	15578.43	-	-
220	1	-	15604.90	-	-

Tabela 14 – Energias rovibracionais $E_{v,j}$ (cm^{-1}) dos sistemas $\text{SO}_2\text{-GQD}$, $\text{SO}_2\text{-GQD@2B}$, $\text{SO}_2\text{-GQD@2N}$, and $\text{SO}_2\text{-GQD@2Al}$.

v	j	$\text{SO}_2\text{-GQD}$	$\text{SO}_2\text{-GQD@2B}$	$\text{SO}_2\text{-GQD@2N}$	$\text{SO}_2\text{-GQD@2Al}$
0	0	24.14	25.59	26.46	21.41
1	0	71.70	76.18	78.36	63.84
2	0	118.29	125.92	128.89	105.80
3	0	163.91	174.81	178.04	147.28
4	0	208.55	222.83	225.82	188.27
5	0	252.22	269.96	272.25	228.77
6	0	294.90	316.21	317.32	268.76
7	0	336.60	361.54	361.05	308.24
8	0	377.31	405.95	403.46	347.19
9	0	417.03	449.43	444.57	385.61
10	0	455.76	491.95	484.40	423.48
11	0	493.48	533.51	522.98	460.79
12	0	530.19	574.09	560.33	497.54
13	0	565.90	613.68	596.49	533.71
14	0	600.59	652.25	631.47	569.28
15	0	634.27	689.81	665.33	604.26
16	0	666.92	726.33	698.09	638.61
17	0	698.55	761.80	729.78	672.34
18	0	729.15	796.21	760.43	705.43
19	0	758.72	829.55	790.09	737.87
20	0	787.26	861.81	818.77	769.65
21	0	814.78	892.99	846.52	800.75
22	0	841.26	923.07	873.34	831.17
23	0	866.73	952.05	899.26	860.89
24	0	891.19	979.95	924.32	889.91
25	0	914.64	1006.74	948.51	918.22
26	0	937.10	1032.46	971.85	945.81
27	0	958.59	1057.09	994.36	972.68
28	0	979.13	1080.67	1016.03	998.82
29	0	998.73	1103.21	1036.89	1024.23
30	0	1017.43	1124.72	1056.92	1048.91
31	0	1035.24	1145.24	1076.12	1072.87
32	0	1052.20	1164.78	1094.50	1096.11
33	0	1068.34	1183.39	1112.06	1118.63
34	0	1083.69	1201.09	1128.79	1140.44

35	0	1098.27	1217.91	1144.69	1161.57
36	0	1112.11	1233.88	1159.77	1182.01
37	0	1125.24	1249.04	1174.05	1201.78
38	0	1137.67	1263.42	1187.54	1220.89
39	0	1149.43	1277.06	1200.28	1239.36
40	0	1160.53	1290.00	1212.31	1257.20
41	0	1170.98	1302.30	1223.70	1274.42
42	0	1180.79	1314.00	1234.52	1291.02
43	0	1189.98	1325.17	1244.85	1307.00
44	0	1198.54	1335.86	1254.74	1322.37
45	0	1206.51	1346.15	1264.28	1337.11
46	0	1213.90	1356.10	1273.50	1351.20
47	0	1220.74	1365.75	1282.46	1364.63
48	0	1227.08	1375.17	1291.19	1377.34
49	0	1232.97	1384.39	1299.70	1389.28
50	0	1238.47	1393.44	1308.03	1400.36
51	0	1243.72	1402.35	1316.17	1410.44
52	0	1248.99	1411.14	1324.14	1419.26
53	0	1254.62	1419.81	1331.94	1426.21
54	0	1260.73	1428.39	1339.57	1429.95
55	0	-	1436.87	1347.02	1433.14
56	0	-	1445.26	1354.30	1437.12
57	0	-	1453.56	1361.41	1441.66
58	0	-	1461.77	1368.34	1446.74
59	0	-	1469.90	1375.19	1452.33
60	0	-	1477.93	1382.12	1458.39
61	0	-	1485.88	1389.34	1464.88
62	0	-	1493.74	1396.95	1471.78
63	0	-	1501.55	1404.97	1479.05
64	0	-	1509.39	1413.37	1486.67
65	0	-	1517.39	-	1494.62
66	0	-	1525.68	-	-
67	0	-	1534.33	-	-
68	0	-	1543.34	-	-
69	0	-	1552.71	-	-
70	0	-	1562.41	-	-
71	0	-	1572.42	-	-
0	1	24.19	25.64	26.51	21.46

1	1	71.75	76.23	78.42	63.89
2	1	118.34	125.97	128.94	105.85
3	1	163.96	174.86	178.09	147.33
4	1	208.60	222.87	225.87	188.32
5	1	252.26	270.01	272.29	228.81
6	1	294.95	316.25	317.36	268.81
7	1	336.65	361.59	361.10	308.28
8	1	377.36	406.00	403.51	347.24
9	1	417.08	449.47	444.62	385.65
10	1	455.80	492.00	484.45	423.52
11	1	493.52	533.56	523.03	460.84
12	1	530.24	574.14	560.38	497.59
13	1	565.94	613.72	596.53	533.75
14	1	600.63	652.30	631.52	569.33
15	1	634.31	689.85	665.37	604.30
16	1	666.96	726.37	698.13	638.66
17	1	698.59	761.84	729.82	672.38
18	1	729.19	796.25	760.47	705.47
19	1	758.76	829.59	790.13	737.91
20	1	787.30	861.85	818.81	769.69
21	1	814.81	893.03	846.55	800.79
22	1	841.30	923.11	873.38	831.21
23	1	866.77	952.09	899.30	860.93
24	1	891.22	979.98	924.35	889.95
25	1	914.67	1006.78	948.54	918.26
26	1	937.14	1032.49	971.88	945.85
27	1	958.63	1057.13	994.39	972.72
28	1	979.16	1080.71	1016.07	998.86
29	1	998.76	1103.24	1036.92	1024.27
30	1	1017.46	1124.75	1056.95	1048.95
31	1	1035.27	1145.27	1076.15	1072.91
32	1	1052.23	1164.82	1094.53	1096.14
33	1	1068.37	1183.42	1112.09	1118.66
34	1	1083.72	1201.12	1128.82	1140.48
35	1	1098.30	1217.93	1144.72	1161.60
36	1	1112.14	1233.91	1159.80	1182.04
37	1	1125.26	1249.06	1174.08	1201.81
38	1	1137.70	1263.44	1187.56	1220.92
39	1	1149.46	1277.08	1200.30	1239.39

40	1	1160.55	1290.03	1212.34	1257.23
41	1	1171.00	1302.32	1223.73	1274.45
42	1	1180.81	1314.02	1234.55	1291.05
43	1	1190.00	1325.19	1244.87	1307.03
44	1	1198.56	1335.88	1254.76	1322.40
45	1	1206.53	1346.17	1264.30	1337.13
46	1	1213.92	1356.12	1273.52	1351.23
47	1	1220.76	1365.78	1282.48	1364.65
48	1	1227.10	1375.19	1291.21	1377.36
49	1	1232.99	1384.41	1299.72	1389.30
50	1	1238.49	1393.47	1308.05	1400.38
51	1	1243.73	1402.37	1316.19	1410.46
52	1	1249.01	1411.16	1324.16	1419.28
53	1	1254.63	1419.83	1331.96	1426.23
54	1	1260.74	1428.41	1339.58	1429.96
55	1	-	1436.89	1347.04	1433.15
56	1	-	1445.27	1354.32	1437.14
57	1	-	1453.58	1361.42	1441.67
58	1	-	1461.79	1368.36	1446.76
59	1	-	1469.92	1375.21	1452.35
60	1	-	1477.95	1382.14	1458.41
61	1	-	1485.90	1389.35	1464.90
62	1	-	1493.76	1396.96	1471.79
63	1	-	1501.57	1404.98	1479.06
64	1	-	1509.40	1413.39	1486.68
65	1	-	1517.40	-	1494.64
66	1	-	1525.70	-	-
67	1	-	1534.35	-	-
68	1	-	1543.36	-	-
69	1	-	1552.73	-	-
70	1	-	1562.43	-	-
71	1	-	1572.44	-	-
