



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Trabalho de Conclusão de Curso

**Energias Rovibracionais, Espectroscopia e Tempo  
de Vida de Complexos Envolvendo Superfície de  
Grafeno e Gases Nobres**

André Aldebaran Lobofilho Pinheiro

Brasília, 28 de setembro de 2022

André Aldebaran Lobofilho Pinheiro

**Energias Rovibracionais, Espectroscopia e Tempo de Vida de Complexos Envolvendo Superfície de Grafeno e Gases Nobres**

**Orientador:** Prof. Dr. Ricardo Gargano

”Ninguém nunca ganhou nada sozinho...  
Só o Garrincha na Copa do Mundo de 62.”

*Autor Desconhecido*

## Agradecimentos

À mulher que me deu à luz e continua a me iluminar com amor e carinho diariamente, meu porto seguro, minha mãe.

Ao homem que me deu o maior amor do mundo, que sempre será o meu farol, meu parceiro, meu pai.

Aos meus irmãos, Daniel e Gabriel, que me dão muita dor de cabeça, mas também muito orgulho.

Ao meu segundo pai e minha segunda mãe, Valmor e Renata, pelo carinho, amor e apoio que sempre recebi.

À mulher que ri das minhas piadas sem graça, que detesta futebol e mesmo assim me escuta divagar sobre esse esporte, que me apoia independentemente do que seja, minha namorada, minha artista predileta, meu amor, Mathê Avellar.

Às minhas avós, Lucy e Marília, por serem o poço de amor que todo neto deveria ter; e aos meus avós, Barão e Mário, que, onde estiverem, são levados comigo sempre.

Aos amigos que fiz nesse curso, em especial Bruno, Caio, Calebe, Manel, Hugo, Lucas Lima, Luska e Raul, que compartilharam comigo o esforço dessa jornada acadêmica e que contribuíram para a conclusão desse ciclo.

A todos os meus familiares e amigos que participam da minha vida e contribuíram de alguma forma nesse trajeto.

Ao meu orientador, Ricardo Gargano, que soube entender minha divisão entre trabalho e faculdade e tornou essa caminhada mais leve e tranquila.

Aos professores da graduação pela minha formação acadêmica e pelos ensinamentos que levarei para a vida.

À minha maior qualidade, a razão das mais intensas emoções, o maior amor do mundo, o Glorioso Botafogo de Futebol e Regatas.

## Resumo

Neste trabalho, foi estudado a dinâmica e o tempo de vida dos complexos formados pela superfície de grafeno e os gases nobres He, Ne, Ar e Kr. Para o cálculo das constantes espectroscópicas empregamos dois métodos diferentes: Dunham e outro que utiliza as energias rovibracionais calculadas via método *Discrete Variable Representation (DVR)*. Em ambos os cálculos, empregamos as curvas de energias potenciais (CEPs) do tipo *Improved Lennard Jones*. Essas CEPs, que descrevem muito bem sistemas com interação do tipo van der Waals, foram construídas usando a energia de dissociação e a distância de equilíbrio a partir de cálculos de estrutura eletrônica disponíveis na literatura. Verificamos que os resultados obtidos, utilizando ambos os métodos, Dunham e DVR, convergem para o mesmo valor, o que amplifica a probabilidade dos resultados alcançados neste trabalho serem acurados. Também calculamos o tempo de vida para os complexos formados pela superfície de grafeno e os gases nobres supracitados. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que o sistema grafeno-He mostrou-se instável enquanto que os outros complexos puderam ser considerados estáveis no intervalo de temperatura estudado (200-500K). Estes resultados sobre a estabilidade dos complexos envolvendo o grafeno e os gases podem contribuir na síntese de novos materiais moleculares por pressão.

# Abstract

In this work we studied the dynamics and lifetime of the complexes formed by the graphene surface and the noble gases He, Ne, Ar and Kr. To calculate the spectroscopic constants, we used two different methods: Dunham and another that uses the rovibrational energies calculated through the Discrete Variable Representation (DVR) method. In both calculations, we used the Improved Lennard Jones potential energy curves (CEPs). These CEPs, which describe very well systems with van der Waals type interaction, were constructed using dissociation energy and equilibrium distance from electronic structure calculations available in the literature. We verified that the results obtained using both methods, Dunham and DVR, converge to the same value, which increases the probability of the results achieved in this work being accurate. We also calculated the lifetime for the complexes formed by the graphene surface and the aforementioned noble gases. From the obtained results, it was verified that the graphene-He system proved to be unstable while the other complexes could be considered stable in the studied temperature range (200-500K). These results on the stability of complexes involving graphene and gases may contribute to the synthesis of new molecular materials by pressure.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metodologias</b>	<b>3</b>
2.1	Descrição de um Sistema Molecular . . . . .	3
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	4
2.2	Forma Analítica do Tipo <i>Improved Lennard-Jones</i> . . . . .	6
2.3	Equação de Schrödinger Nuclear . . . . .	6
2.3.1	Representação da Variável Discreta . . . . .	8
2.4	Constantes Espectroscópicas . . . . .	10
2.5	Tempo de Vida . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>12</b>
3.1	Curvas de Energias Potenciais . . . . .	12
3.2	Tempo de Vida . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>44</b>

## Lista de Tabelas

3.1	Energia de dissociação e distância de equilíbrio usados para a construção das CEPs da aproximação do tipo <i>Hollow</i> de cada sistema molecular de grafeno com gases nobres obtidos da Ref.[5]. A massa reduzida do sistema Grafeno-Ng também é mostrada. . . . .	14
3.2	Energia de dissociação e distância de equilíbrio usados para a construção das CEPs da aproximação do tipo <i>Bridge</i> de cada sistema molecular de grafeno com gases nobres obtidos da Ref.[5]. A massa reduzida do sistema Grafeno-Ng também é mostrada. . . . .	14
3.3	Energia de dissociação e distância de equilíbrio usados para a construção das CEPs da aproximação do tipo <i>Top</i> de cada sistema molecular de grafeno com gases nobres obtidos da Ref.[5]. A massa reduzida do sistema Grafeno-Ng também é mostrada. . . . .	15
3.4	Energias vibracionais $E_{(\nu,j=0)}$ em $\text{cm}^{-1}$ <i>Hollow</i> dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres He, Ne, Ar e Kr. . . . .	20
3.5	Energias rovibracionais $E_{(\nu,j=1)}$ em $\text{cm}^{-1}$ <i>Hollow</i> dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres He, Ne, Ar e Kr. . . . .	22
3.6	Energias vibracionais $E_{(\nu,j=0)}$ em $\text{cm}^{-1}$ <i>Bridge</i> dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres He, Ne, Ar e Kr. . . . .	24
3.7	Energias rovibracionais $E_{(\nu,j=1)}$ em $\text{cm}^{-1}$ <i>Bridge</i> dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres He, Ne, Ar e Kr. . . . .	26
3.8	Energias vibracionais $E_{(\nu,j=0)}$ em $\text{cm}^{-1}$ <i>Top</i> dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres He, Ne, Ar e Kr. . . . .	28



3.9	Energias rovibracionais $E_{(\nu,j=1)}$ em $\text{cm}^{-1}$ <i>Top</i> dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres He, Ne, Ar e Kr. . . . .	30
3.10	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) <i>Hollow</i> obtidas pela forma analítica <i>Improved Lennard Jones</i> dos sistemas compostos pela superfície de grafeno e os gases nobres He, Ne, Ar e Kr. . . . .	32
3.11	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) <i>Bridge</i> obtidas pela forma analítica <i>Improved Lennard Jones</i> dos sistemas compostos pela superfície de grafeno e os gases nobres He, Ne, Ar e Kr. . . . .	33
3.12	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) <i>Top</i> obtidas pela forma analítica <i>Improved Lennard Jones</i> dos sistemas compostos pela superfície de grafeno e os gases nobres He, Ne, Ar e Kr. . . . .	34

## Lista de Figuras

3.1	Os sítios <i>Hollow</i> (H), <i>Bridge</i> (B) e <i>Top</i> (T) correspondem às três diferentes aproximações dos gases nobres em relação à superfície de Grafeno. Os carbonos são representados pelas esferas verdes enquanto que a esfera roxa representa os Ng. Esta figura foi retirada do artigo [5]. . . . .	13
3.2	Curvas de energia potencial <i>Hollow</i> dos sistemas Grafeno-Ng (Ng=He, Ne, Ar e Kr) obtidas por meio do modelo <i>Improved Lennard Jones</i> . .	16
3.3	Curvas de energia potencial <i>Bridge</i> dos sistemas Grafeno-Ng (Ng=He, Ne, Ar e Kr) obtidas por meio do modelo <i>Improved Lennard Jones</i> . .	17
3.4	Curvas de energia potencial <i>Top</i> dos sistemas Grafeno-Ng (Ng=He, Ne, Ar e Kr) obtidas por meio do modelo <i>Improved Lennard Jones</i> . .	18
3.5	Tempo de vida <i>Hollow</i> em função da temperatura dos sistemas Grafeno-He e Grafeno-Ne no intervalo de temperatura entre 200K e 500K. . .	35
3.6	Tempo de vida <i>Bridge</i> em função da temperatura dos sistemas Grafeno-He e Grafeno-Ne no intervalo de temperatura entre 200K e 500K. . .	36
3.7	Tempo de vida <i>Top</i> em função da temperatura dos sistemas Grafeno-He e Grafeno-Ne no intervalo de temperatura entre 200K e 500K. . .	37
3.8	Tempo de vida <i>Hollow</i> em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 200K e 500K. . .	38
3.9	Tempo de vida <i>Hollow</i> em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 400K e 500K. . .	39

3.10	Tempo de vida <i>Bridge</i> em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 200K e 500K. . .	40
3.11	Tempo de vida <i>Bridge</i> em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 400K e 500K. . .	41
3.12	Tempo de vida <i>Top</i> em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 200K e 500K. . .	42
3.13	Tempo de vida <i>Top</i> em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 400K e 500K. . .	43

## Capítulo 1

# Introdução

O Carbono é a base de toda a química orgânica. Devido à flexibilidade de suas ligações, sistemas baseados em carbono têm uma grande gama de estruturas com uma gigantesca variedade de propriedades. Tais propriedades são, em sua maioria, uma consequência da dimensionalidade dessas estruturas.

Em 2004, Konstantin Novoselov e colaboradores isolaram pela primeira vez na história um cristal de grafite bidimensional estável chamado grafeno.[1] Em 2010, ambos receberam o Prêmio Nobel de Física por seus estudos com esse material. O grafeno consiste em carbonos dispostos numa estrutura hexagonal que coleciona uma variedade de propriedades de extremo interesse. Em virtude da sua estrutura bidimensional, o grafeno é o material mais fino já documentado, tendo somente um átomo de espessura, e também é o material mais forte com uma resistência à tração de  $42\text{ N/m}$ . O grafeno é também o material mais rígido com módulo de Young igual a  $1\text{ TPa}$ , além de ser o cristal mais elástico já conhecido.[2][3]

A interação de átomos e moléculas com superfícies baseadas em grafeno tem atraído considerável atenção devido aos diversos potenciais para aplicação em nanotecnologia e ciência de materiais. Por exemplo, as propriedades físicas singulares que o grafeno possui permitem a detecção de um único átomo (ou molécula) adsorvido em sua superfície. Essa é uma resolução incomparável perante qualquer outro método de detecção.[4]

Os complexos de van der Waals de espécies moleculares relacionadas a gases

---

nobres são de suma relevância para o entendimento das interações químicas fracas. O conhecimento das interações intermoleculares fracas, normalmente determinadas pelos parâmetros de um potencial intermolecular, é uma informação necessária para muitos cálculos de modelação em sistemas complexos. Sendo assim, a descrição detalhada desses potenciais e o desenvolvimento de funções analíticas adequadas são fundamentais para a caracterização das propriedades macroscópicas e microscópicas da matéria.

Recentemente, Bartolomei e colaboradores[5] construíram curvas de energia potencial (CEP) que descrevem a interação do grafeno com os gases nobres He, Ne, Ar e Kr. Para tanto, foram empregados os métodos DFT-SAPT[6] e MP2C[7] e o conjunto de funções de base cc-pVTZ[8]. Para cada uma das curvas grafeno-Noble gases (Ng) verificou-se que haveria três possibilidades de aproximação do gás nobre em relação à superfície de grafeno. A primeira foi nomeada de *Top*, na qual o gás nobre aproxima-se da superfície de grafeno sobre um dos átomos de carbono. Na segunda, denominada *Bridge*, o gás nobre aproxima-se da superfície do grafeno no centro da ligação C-C. Já a terceira, conhecida como *Hollow*, o gás nobre chega para interagir com a superfície de grafeno no centro de um dos seus hexágonos.

Neste trabalho, foram determinadas as energias rovibracionais, constantes espectroscópicas e o tempo de vida em função da temperatura para os sistemas Grafeno-Ng (Ng=He, Ne, Ar e Kr) considerando as CEPs dos três tipos de aproximação (*Hollow*, *Top* e *Bridge*). Espera-se que, com essas propriedades, possa se conhecer com mais detalhes a estabilidade das interações envolvidas entre grafeno e tais gases nobres, além de que o conhecimento dessas interações podem intermediar a funcionalização de interstício destas superfícies, assim como no entendimento de como se dá a absorção nas superfícies supracitadas (desenvolvimento de catalisadores).

## Capítulo 2

# Metodologias

### 2.1 Descrição de um Sistema Molecular

Para descrever de forma acurada um sistema molecular constituído por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos deve-se recorrer à Mecânica Quântica, mais precisamente à Equação de Schrödinger independente do tempo e sem correções relativísticas dada por:

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

sendo  $\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$  a autofunção do sistema com  $\mathbf{r}$  se referindo às coordenadas dos elétrons e  $\mathbf{R}$  às coordenadas dos núcleos.

Explicitamente, para o presente caso, pode-se escrever a Hamiltoniana do sistema no espaço das configurações, em unidades atômicas ( $\hbar = c = m_e = e = K_e = 1$ ) da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

em que o primeiro termo se refere ao operador energia cinética de todos os  $N$  elétrons, o segundo termo refere-se ao operador energia cinética de todos os  $M$  núcleos, o terceiro é a energia potencial de atração entre os  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, o quarto é a energia potencial repulsiva entre os núcleos e o último termo diz respeito à energia potencial de repulsão entre os elétrons.

Ao substituir a hamiltoniana descrita por 2.2 na equação 2.1 obtém-se a seguinte expressão:

$$\left[ \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.3)$$

A equação 2.3 é complexa de se resolver tanto numericamente quanto analiticamente. Dessa forma, para que sua resolução seja possível é preciso recorrer a algumas aproximações. A mais recomendada na área de física atômica e molecular é a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)[9], a qual será descrita na próxima seção.

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A ABO leva em consideração a grande diferença que existe entre a massa do núcleo e o elétron. Essa disparidade de massa faz com que o núcleo se mova muito mais devagar que o elétron. Qualitativamente, a ABO trata o núcleo como fixo com os elétrons se movendo ao seu redor. Utilizando o teorema adiabático, o qual diz que se a perturbação num sistema for lenta o bastante, o sistema tem a capacidade de se ajustar à nova configuração e seu autoestado é conservado[9]. Sendo assim, pode-se expandir a função de onda molecular em termos de uma expansão adiabática tal como:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (2.4)$$

em que  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é a função de onda eletrônica que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos e  $\chi(\mathbf{R})$  é a função de onda nuclear que depende explicitamente das coordenadas nucleares e descreve a dinâmica dos núcleos da molécula.

Feita essa expansão, substitui-se a equação 2.4 na equação 2.3 e desenvolvendo os termos do Laplaciano em termos da coordenada  $\mathbf{R}$  chegaremos na seguinte expressão:

$$\nabla_A^2[\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] = [\nabla_A^2\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) + 2\nabla_A\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\nabla_A\chi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r};\mathbf{R})[\nabla_A^2\chi(\mathbf{R})]. \quad (2.5)$$

Como a função eletrônica varia lentamente com a coordenada nuclear (expansão adiabática) pode-se desprezar os termos  $\nabla_A^2\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$  e  $\nabla_A\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$  e com isso temos que:

$$\nabla_A^2[\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r};\mathbf{R})[\nabla_A^2\chi(\mathbf{R})]. \quad (2.6)$$

Este fato é conhecido como ABO e ela permite separar a equação de Schrödinger original em duas outras: uma eletrônica e outra nuclear. Dessa forma, a equação de Schrödinger da parte eletrônica é dada pela seguinte equação:

$$\left[ \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r};\mathbf{R}). \quad (2.7)$$

enquanto que a equação de Schrödinger da parte nuclear é dada por:

$$\left[ - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \quad (2.8)$$

em que

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

O objetivo deste trabalho consiste em descrever a dinâmica dos complexos formados pela superfície de grafeno e os gases nobres He, Ne, Ar e Kr usando as CEPs (do tipo *Improved Lennard-Jones*), descritas na referência[5]. Sendo assim, o foco é somente em resolver a equação de Schrödinger da parte nuclear.



## 2.2 Forma Analítica do Tipo *Improved Lennard-Jones*

Um modelo alternativo para descrever curvas de energia potencial do tipo van der Waals, proveniente de experimentos[10] realizados com gases nobres e baseado na forma analítica do tipo *Lennard-Jones*[11](LJ), é conhecido na literatura por *Improved Lennard-Jones (ILJ)*[12]. Essa função corrige a maior parte das deficiências de curto e longo alcance do modelo LJ, e possui a seguinte forma funcional:

$$V(R) = D_e \left[ \frac{m}{n(R) - m} \left( \frac{R_e}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m} \left( \frac{R_e}{R} \right)^m \right], \quad (2.10)$$

em que  $D_e$  é a energia de dissociação do sistema e  $R_e$  é a distância de equilíbrio. Para o caso da interação entre dois pares na sua configuração neutra, o  $m$  assume o valor igual a 6[12]. Neste modelo, o termo  $n(R)$  é descrito pela seguinte equação:

$$n(R) = \beta + 4 \left( \frac{R}{R_e} \right)^2, \quad (2.11)$$

em que  $\beta$  é um fator relacionado à "dureza" da interação entre os dois entes do complexo molecular e foi estimado experimentalmente como 9.

## 2.3 Equação de Schrödinger Nuclear

Considerando a superfície do grafeno como um único corpo e o gás nobre como um outro elemento, é possível tratar o complexo Grafeno-gases nobres como um problema de dois corpos. Dessa forma, o operador hamiltoniano visto no centro de massa do complexo é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{1}{\mu} \nabla^2 + V(R) \quad (2.12)$$

em que  $M = M_1 + M_2$  é a massa total do sistema,  $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  é a massa reduzida do complexo e  $R$  é a distância relativa entre os dois entes que interagem.

Sendo assim, a equação de Schrödinger nuclear pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2 - \frac{1}{\mu}\nabla^2 + V(R)\right]\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}). \quad (2.13)$$

Como  $V(R)$  não depende da coordenada do CM, pode-se expandir a auto-função nuclear como:

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}) = \sigma_{int}(\mathbf{R})\phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (2.14)$$

Substituindo a equação 2.14 na 2.13, podemos desacoplar a equação 2.13 em duas outras:

$$-\frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2\phi(\mathbf{R}_{CM}) = E_{trans}\phi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (2.15)$$

e

$$-\frac{1}{\mu}\nabla^2\sigma(\mathbf{R}) + V(R)\sigma(\mathbf{R}) = E_{int}\sigma(\mathbf{R}). \quad (2.16)$$

A equação 2.15 descreve a translação do sistema molecular, enquanto a 2.16 descreve a energia interna, isto é, a energia de vibração e rotação do complexo molecular.

A energia potencial depende somente da coordenada  $R$ , sendo assim o  $V(R)$  apresenta simetria esférica. Sendo assim, para aproveitar essa simetria, é usual expressar o Laplaciano em coordenadas esféricas. Com isso, a equação 2.16 torna-se:

$$-\frac{1}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R}\frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hat{L}^2}{R^2} - 2\mu V(R)\right]\sigma_{int}(\mathbf{R}) = E_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}). \quad (2.17)$$

em que

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}. \quad (2.18)$$

Como mencionado, a energia potencial  $V(R)$  não depende das variáveis angulares  $\theta$  e  $\phi$ , então pode-se escrever:

$$\phi_{int}(\mathbf{R}) = \psi(R)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.19)$$

em que  $Y_l^m(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos. Substituindo a 2.19 na 2.17, chega-se na equação:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{d^2\psi(R)}{dR^2} - \frac{2}{R^2} \frac{d\psi(R)}{dR} - \frac{J(J+1)\psi(R)}{R^2} - 2\mu V(R)\psi(R) \right] \\ & = E_{int}\psi(R). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Para colocar a equação acima na forma canônica, substitui-se  $F(R) = R\psi(R)$  na equação 2.20, ou seja:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2F(R)}{dR^2} + \overbrace{\left[ \frac{j(j+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right]}^{V_{ef}} F(R) = E_{int}F(R) \quad (2.21)$$

em que o  $V_{ef}$  é o potencial efetivo e  $j$  é o número quântico que descreve a rotação do sistema molecular.

### 2.3.1 Representação da Variável Discreta

Para resolver numericamente a equação 2.21 será usado o método DVR (do inglês, *Discrete Variable Representation*). Dentro desse método, é possível obter os elementos de matriz do operador energia cinética utilizando uma quadratura gaussiana igualmente espaçada dada pela equação[13]:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N}i, \quad (2.22)$$

em que  $i = 1, 2, \dots, N-1$  com  $N$  sendo o número de quadraturas e  $a$  e  $b$  sendo as distâncias que representam a região de forte interação e a região assintótica de fraca

interação, respectivamente, dos complexos em estudo. Para combinar o método variacional com o método DVR faz-se a expansão da autofunção em termos de funções de bases conhecidas tal como o de uma partícula numa caixa[14]:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[ \frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (2.23)$$

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

Para determinar os elementos da matriz do operador de energia cinética fazemos:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (2.24)$$

em que  $\hat{T}$  é o operador diferencial energia cinética no espaço das configurações, dado por:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}. \quad (2.25)$$

Inserindo a relação de completude na equação 2.24, temos:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle, \quad (2.26)$$

por fim, substituindo o operador energia cinética e a função de base  $f_n(R)$  na equação 2.26, após algumas manipulações matemáticas, chega-se nas seguintes equações dos elementos de matrizes dos operadores de energia cinética:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{1}{\text{sin}^2 \left( \frac{\pi(j-i)}{2N} \right)} - \frac{1}{\text{sin}^2 \left( \frac{\pi(j+i)}{2N} \right)} \right]. \quad (2.27)$$

para  $i \neq j$  e para  $i = j$  tem-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{(2N^2 + 1)}{3} 2N - \frac{1}{\text{sin}^2 \left( \frac{\pi i}{N} \right)} \right]. \quad (2.28)$$

O método DVR, que considera o espaço discretizado, usa funções de bases conhecidas que deixa a representação matricial da energia potencial diagonalizada[15].

## 2.4 Constantes Espectroscópicas

A energia rovibracional de um nível  $(\nu, j)$  pode ser descrita em termos das constantes espectroscópicas vibracionais  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$  e pelas constantes de acoplamento rovibracional  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  dada pela expressão[16]:

$$E_{\nu,j} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots + [B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots] J(J+1) + \dots \quad (2.29)$$

Determinando as energias rovibracionais  $E_{\nu,j}$  para  $\nu=0, 1, 2$  e  $3$  e  $j=0$  e  $1$ , é possível determinar as constantes rovibracionais a partir da equação 2.29:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24}[141(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4}[13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6}[3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8}[-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4}[-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

A equação 2.30 permite encontrar as constantes rovibracionais em termos das energias rovibracionais. Além da equação 2.30, serão determinados também as constantes espectroscópicas pelo método de Dunham[17]. Neste método, as constantes espectroscópicas são obtidas a partir das derivadas de segunda até a sétima ordem da curva de energia potencial na posição de equilíbrio.

## 2.5 Tempo de Vida

Para determinar o tempo de vida em função da temperatura para cada complexo molecular na teoria de Slater[18, 19], a equação abaixo pode ser empregada:

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{D_e - E_{0,0}}{R_g T}} \quad (2.31)$$

em que  $R_g$  representa a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura e  $E_{0,0}$  a energia do ponto zero. Como mencionado anteriormente,  $\omega_e$  é a constante espectroscópica harmônica vibracional e  $D_e$  é a energia de dissociação. Esta equação fornece o tempo de vida para a decomposição dos sistemas e é uma descrição puramente dinâmica com uma análise vibracional dos complexos, referente à baixa ou alta taxa de decaimento unimolecular e deve ocorrer quando a coordenada de interação atinge o limiar de dissociação ( $D_e$ ). Em geral, esta abordagem é adequada para regiões de pressão intermediária.

## Capítulo 3

# Resultados e Discussões

### 3.1 Curvas de Energias Potenciais

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos. Inicialmente, todas as CEPs utilizadas para descrever a dinâmica dos complexos Grafeno-Ng estudados foram construídas usando a distância de equilíbrio  $R_e$  e energia de dissociação  $D_e$  (Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3) determinadas aproximando os gases nobres (He, Ne, Ar e Kr) da superfície de grafeno[5]. Mais especificamente, os gases nobres foram aproximados da superfície do grafeno de três formas diferentes. Na primeira, os Ng aproximam-se da superfície no centro do hexágono, aqui denominada de *Hollow*. Na segunda, essa aproximação ocorre na ligação C-C da superfície, chamada de *Bridge*. Já na terceira, esta aproximação se dá com o Ng chegando sobre o Carbono do hexágono, chamada de *Top*. Todas essas configurações podem ser vistas na figura 3.1. Com esses parâmetros, foram obtidas as curvas de energia potenciais *Hollow*, *Bridge* e *Top*, Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 respectivamente. Destas curvas, é possível notar que o sistema Grafeno-Kr é o complexo que possui a maior energia de dissociação (mais fortemente ligado), em seguida tem-se os sistemas Grafeno-Ar, Grafeno-Ne e, o mais fracamente ligado (menor energia de dissociação), Grafeno-He. Uma outra característica observada é que o  $R_e$  aumenta à medida que o número atômico do gás nobre aumenta.

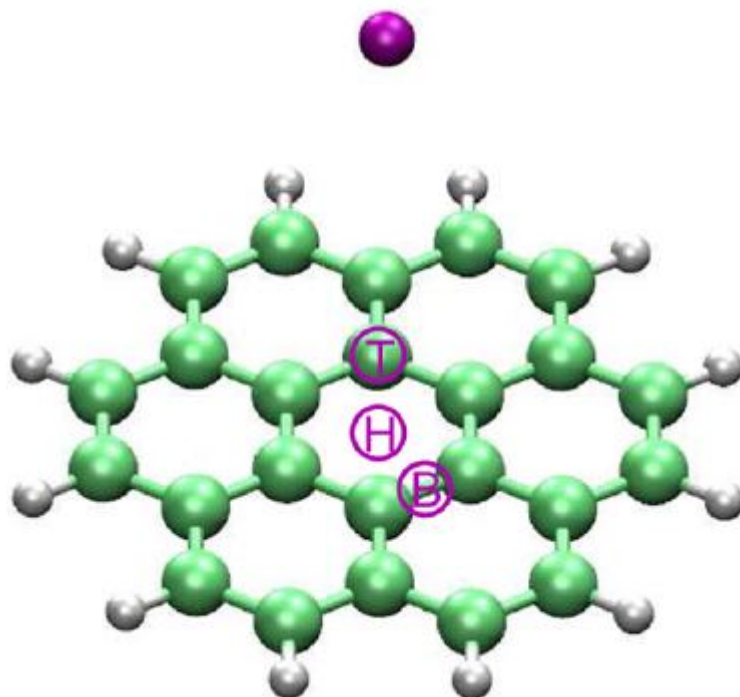


Figura 3.1: Os sítios *Hollow* (H), *Bridge* (B) e *Top* (T) correspondem às três diferentes aproximações dos gases nobres em relação à superfície de Grafeno. Os carbonos são representados pelas esferas verdes enquanto que a esfera roxa representa os Ng. Esta figura foi retirada do artigo [5].



Sistemas	$D_e$ (meV)	$R_e$ (Å)	Massa reduzida (u.a)
Grafeno-He	17,1	3,14	6912,3747
Grafeno-Ne	33,0	3,18	28738,1822
Grafeno-Ar	99,2	3,38	46848,1959
Grafeno-Kr	122,7	3,49	70628,3948

Tabela 3.1: Energia de dissociação e distância de equilíbrio usados para a construção das CEPs da aproximação do tipo *Hollow* de cada sistema molecular de grafeno com gases nobres obtidos da Ref.[5]. A massa reduzida do sistema Grafeno-Ng também é mostrada.

Sistemas	$D_e$ (meV)	$R_e$ (Å)	Massa reduzida (u.a)
Grafeno-He	16,4	3,19	6912,3747
Grafeno-Ne	31,7	3,23	28738,1822
Grafeno-Ar	96,6	3,41	46848,1959
Grafeno-Kr	120,2	3,52	70628,3948

Tabela 3.2: Energia de dissociação e distância de equilíbrio usados para a construção das CEPs da aproximação do tipo *Bridge* de cada sistema molecular de grafeno com gases nobres obtidos da Ref.[5]. A massa reduzida do sistema Grafeno-Ng também é mostrada.

---

Sistemas	$D_e$ (meV)	$R_e$ (Å)	Massa reduzida (u.a)
Grafeno-He	16,3	3,20	6912,3747
Grafeno-Ne	31,6	3,24	28738,1822
Grafeno-Ar	96,3	3,42	46848,1959
Grafeno-Kr	119,9	3,52	70628,3948

---

Tabela 3.3: Energia de dissociação e distância de equilíbrio usados para a construção das CEPs da aproximação do tipo *Top* de cada sistema molecular de grafeno com gases nobres obtidos da Ref.[5]. A massa reduzida do sistema Grafeno-Ng também é mostrada.

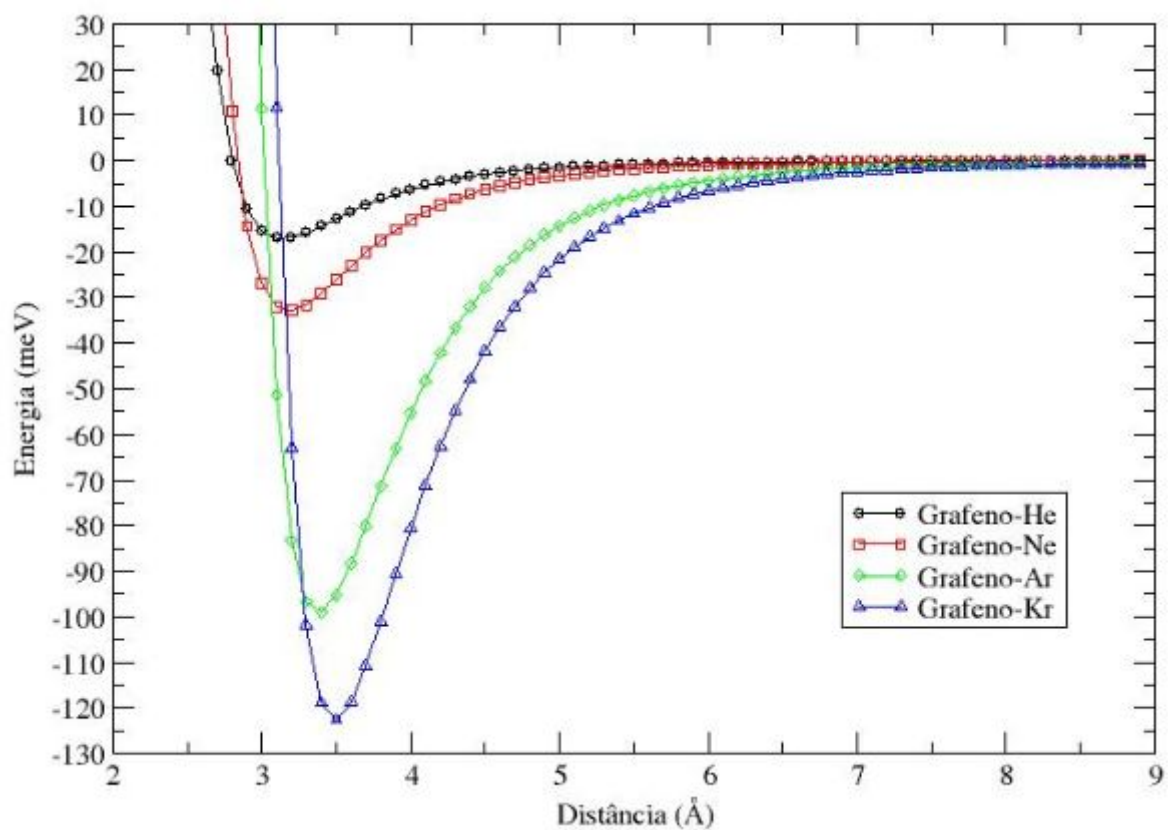


Figura 3.2: Curvas de energia potencial *Hollow* dos sistemas Grafeno-Ng (Ng=He, Ne, Ar e Kr) obtidas por meio do modelo *Improved Lennard Jones*.

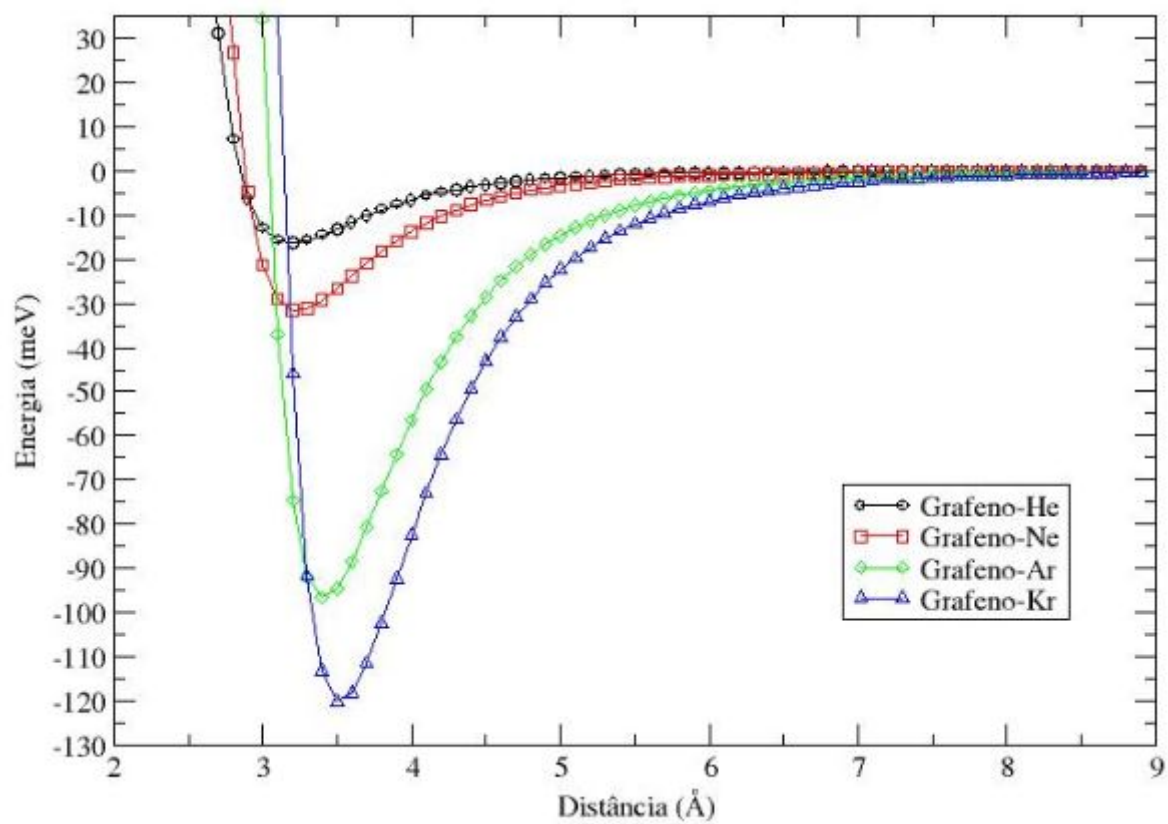


Figura 3.3: Curvas de energia potencial *Bridge* dos sistemas Grafeno-Ng (Ng=He, Ne, Ar e Kr) obtidas por meio do modelo *Improved Lennard Jones*.

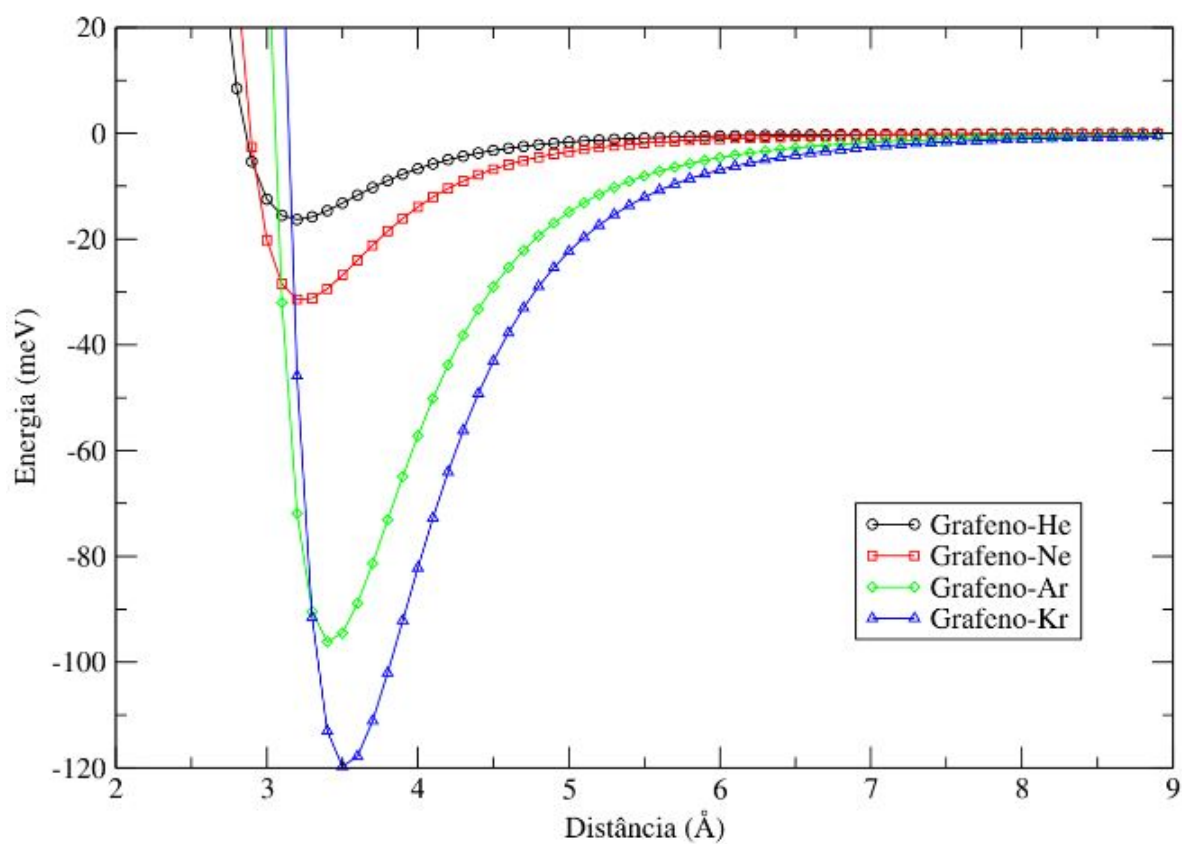


Figura 3.4: Curvas de energia potencial *Top* dos sistemas Grafeno-Ng (Ng=He, Ne, Ar e Kr) obtidas por meio do modelo *Improved Lennard Jones*.

Utilizando as massas reduzidas apresentadas nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 e as CEPs dos três tipos de aproximação estudadas (Figuras 3.1, 3.2 e 3.3), foram calculadas as energias rovibracionais de cada sistema. Para cada complexo, foram obtidas as energias vibracionais considerando o número quântico rotacional  $j=0$  e  $j=1$ . Os valores das energias vibracionais e rovibracionais de todos os sistemas e aproximações estão nas Tabelas 3.4 a 3.9.

---

$\nu$	j	Grafeno-He	Grafeno-Ne	Grafeno-Ar	Grafeno-Kr
0		45,220009	32,004178	41,714519	36,749430
1		105,806749	89,077205	121,346699	107,882191
2		132,610438	137,175150	195,999420	175,904642
3		-	176,582613	265,720832	240,836875
4		-	207,687734	330,564240	302,700375
5		-	231,035765	390,589232	361,518228
6		-	247,389817	445,863037	417,315366
7		-	257,766976	496,462170	470,118841
8		-	263,410173	542,474371	519,958141
9		-	265,804831	584,000860	566,865556
10		-	-	621,158875	610,876580
11		-	-	654,084392	652,030372
12		-	-	682,934844	690,370265
13		-	-	707,891506	725,944318
14		-	-	729,161132	758,805908
15		-	-	746,976357	789,014343
16	0	-	-	761,594551	816,635476
17		-	-	773,295146	841,742278
18		-	-	782,376014	864,415332
19		-	-	789,149786	884,743194
20		-	-	793,940900	902,822561
21		-	-	797,087038	918,758209
22		-	-	799,119134	932,662659
23		-	-	-	944,655611
24		-	-	-	954,863179
25		-	-	-	963,417038

---

26	-	-	-	970,453598
27	-	-	-	976,113282
28	-	-	-	980,539977
29	-	-	-	983,880629
30	-	-	-	986,290353
31	-	-	-	988,078611
32	-	-	-	-

---

Tabela 3.4: Energias vibracionais  $E_{(\nu,j=0)}$  em  $\text{cm}^{-1}$  *Hol-*  
*low* dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres  
He, Ne, Ar e Kr.

---

$\nu$	j	Grafeno-He	Grafeno-Ne	Grafeno-Ar	Grafeno-Kr
0		46,040685	32,209737	41,828001	36,820279
1		106,442186	89,270290	121,457427	107,951835
2		133,002407	137,354691	196,107304	175,973055
3		-	176,747321	265,825777	240,904028
4		-	207,836074	330,666142	302,766238
5		-	231,165956	390,687976	361,582770
6		-	247,499888	445,958503	417,378553
7		-	257,854846	496,554225	470,180637
8		-	263,473636	542,562873	520,018509
9		-	265,846247	584,085656	566,924455
10		-	-	621,239800	610,933968
11		-	-	654,161274	652,086206
12		-	-	683,007498	690,424497
13		-	-	707,959743	725,996899
14		-	-	729,224755	758,856787
15		-	-	747,035167	789,063466
16	1	-	-	761,648343	816,682787
17		-	-	773,343715	841,787719
18		-	-	782,419148	864,458844
19		-	-	789,187266	884,784716
20		-	-	793,972495	902,862033
21		-	-	797,112588	918,795566
22		-	-	799,140973	932,697838
23		-	-	-	944,688549
24		-	-	-	954,893811
25		-	-	-	963,445298
26		-	-	-	970,479418



---

27	-	-	-	976,136594
28	-	-	-	980,560708
29	-	-	-	983,898705
30	-	-	-	986,305772
31	-	-	-	988,092582
32	-	-	-	-

---

Tabela 3.5: Energias rovibracionais  $E_{(\nu,j=1)}$  em  $\text{cm}^{-1}$  *Hol-*  
*low* dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres  
He, Ne, Ar e Kr.

---

$\nu$	j	Grafeno-He	Grafeno-Ne	Grafeno-Ar	Grafeno-Kr
0		43,173171	30,876938	40,799413	36,062474
1		101,335250	85,908804	118,667991	105,861497
2		127,161857	132,242555	191,644645	172,603052
3		-	170,156184	259,776933	236,306927
4		-	200,029776	323,117537	296,994288
5		-	222,398036	381,725384	354,687879
6		-	238,009497	435,667009	409,412270
7		-	247,860793	485,018190	461,194122
8		-	253,167500	529,865898	510,062506
9		-	255,417196	570,310544	556,049258
10		-	-	606,468514	599,189384
11		-	-	638,474889	639,521512
12		-	-	666,486136	677,088398
13		-	-	690,682459	711,937469
14		-	-	711,269376	744,121414
15		-	-	728,478036	773,698785
16	0	-	-	742,563971	800,734604
17		-	-	753,804361	825,300931
18		-	-	762,494382	847,477346
19		-	-	768,943581	867,351302
20		-	-	773,473024	885,018284
21		-	-	776,421140	900,581740
22		-	-	778,398427	914,152741
23		-	-	-	925,849415
24		-	-	-	935,796186
25		-	-	-	944,122928

---

26	-	-	-	950,964152
27	-	-	-	956,458303
28	-	-	-	960,747218
29	-	-	-	963,975768
30	-	-	-	966,301192
31	-	-	-	968,080560
32	-	-	-	-

---

Tabela 3.6: Energias vibracionais  $E_{(\nu,j=0)}$  em  $\text{cm}^{-1}$

*Bridge* dos complexos envolvendo o grafeno com gases

nobres He, Ne, Ar e Kr.

---

$\nu$	j	Grafeno-He	Grafeno-Ne	Grafeno-Ar	Grafeno-Kr
0		43,970568	31,076156	40,910902	36,132119
1		101,954053	86,095873	118,776761	105,929956
2		127,543324	132,416428	191,750608	172,670299
3		-	170,315600	259,879994	236,372933
4		-	200,173229	323,217593	297,059023
5		-	222,523780	381,822322	354,751313
6		-	238,115599	435,760707	409,474369
7		-	247,945212	485,108519	461,254851
8		-	253,228080	529,952715	510,121828
9		-	255,457590	570,393696	556,107133
10		-	-	606,547840	599,245771
11		-	-	638,550216	639,576367
12		-	-	666,557280	677,141675
13		-	-	690,749233	711,989120
14		-	-	711,331586	744,171387
15		-	-	728,535481	773,747027
16	1	-	-	742,616451	800,781061
17		-	-	753,851670	825,345545
18		-	-	762,536311	847,520058
19		-	-	768,979912	867,392053
20		-	-	773,503526	885,057013
21		-	-	776,445744	900,618384
22		-	-	778,420189	914,187238
23		-	-	-	925,881703
24		-	-	-	935,826200
25		-	-	-	944,150603
26		-	-	-	950,989422

---

27	-	-	-	956,481099
28	-	-	-	960,767470
29	-	-	-	963,993402
30	-	-	-	966,316257
31	-	-	-	968,094506
32	-	-	-	-

---

Tabela 3.7: Energias rovibracionais  $E_{(\nu,j=1)}$  em  $\text{cm}^{-1}$

*Bridge* dos complexos envolvendo o grafeno com gases

nobres He, Ne, Ar e Kr.

---

$\nu$	j	Grafeno-He	Grafeno-Ne	Grafeno-Ar	Grafeno-Kr
0		42,855464	30,734682	40,617721	36,016975
1		100,650286	85,523306	118,144667	105,725012
2		126,357892	131,666847	190,808161	172,375617
3		-	169,440914	258,655406	235,988607
4		-	199,222114	321,738681	296,585178
5		-	221,539944	380,116450	354,188114
6		-	237,135411	433,854710	408,822025
7		-	246,995307	483,028612	460,513625
8		-	246,995307	527,724381	509,292041
9		-	254,594100	568,041545	555,189181
10		-	-	604,095439	598,240133
11		-	-	636,019896	638,483621
12		-	-	663,969917	675,962515
13		-	-	688,124004	710,724378
14		-	-	708,685739	742,822052
15		-	-	725,884124	772,314274
16	0	-	-	739,972377	799,266273
17		-	-	751,225246	823,750346
18		-	-	759,935410	845,846336
19		-	-	766,409872	865,641986
20		-	-	770,967114	883,233093
21		-	-	773,942509	898,723427
22		-	-	775,936276	912,224395
23		-	-	-	923,854455
24		-	-	-	933,738354
25		-	-	-	942,006281

---

26	-	-	-	948,793046
27	-	-	-	954,237387
28	-	-	-	958,481424
29	-	-	-	961,670321
30	-	-	-	963,963294
31	-	-	-	965,733956
32	-	-	-	-

---

Tabela 3.8: Energias vibracionais  $E_{(\nu,j=0)}$  em  $\text{cm}^{-1}$  *Top* dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres He, Ne, Ar e Kr.

---

$\nu$	j	Grafeno-He	Grafeno-Ne	Grafeno-Ar	Grafeno-Kr
0		43,648258	30,932682	40,728560	36,086620
1		101,265930	85,709250	118,252807	105,793469
2		126,737784	131,839700	190,913515	172,442860
3		-	169,599428	258,757879	236,054608
4		-	199,364797	321,838171	296,649907
5		-	221,665067	380,212845	354,251539
6		-	237,241061	433,947890	408,884113
7		-	247,079462	483,118448	460,574341
8		-	252,384493	527,810733	509,351348
9		-	254,634501	568,124260	555,247039
10		-	-	604,174358	598,296500
11		-	-	636,094847	638,538454
12		-	-	664,040719	676,015767
13		-	-	688,190471	710,776000
14		-	-	708,747677	742,871994
15		-	-	725,941337	772,362482
16	1	-	-	740,024665	799,312692
17		-	-	751,272405	823,794918
18		-	-	759,977232	845,889004
19		-	-	766,446142	865,682689
20		-	-	770,997605	883,271769
21		-	-	773,967141	898,760015
22		-	-	775,958017	912,258831
23		-	-	-	923,886676
24		-	-	-	933,768297
25		-	-	-	942,033880
26		-	-	-	948,818235



---

27	-	-	-	954,260097
28	-	-	-	958,501584
29	-	-	-	961,687857
30	-	-	-	963,978274
31	-	-	-	965,747913
32	-	-	-	-

---

Tabela 3.9: Energias rovibracionais  $E_{(\nu,j=1)}$  em  $\text{cm}^{-1}$  *Top* dos complexos envolvendo o grafeno com gases nobres He, Ne, Ar e Kr.

A partir das Tabelas 3.4 a 3.9 é possível notar que o complexo Grafeno-He possui somente 3 níveis vibracionais, enquanto os complexos Grafeno-Ne, Grafeno-Ar e Grafeno-Kr apresentam 10, 23 e 32 níveis vibracionais, respectivamente, em todas as três aproximações estudadas. Estes números indicam certa instabilidade do sistema Grafeno-He.

As Tabelas 3.10, 3.11 e 3.12 apresentam os valores obtidos para as constantes espectroscópicas rovibracionais calculadas via Equação 2.30 (que usa as energias rovibracionais) e pelo método de Dunham. É importante salientar que não foi possível determinar as constantes espectroscópicas do sistema Grafeno-He, pois a Equação 2.30 somente pode ser utilizada quando uma CEP comporta no mínimo quatro níveis vibracionais ( $\nu = 0, 1, 2$  e  $3$ ) dentro do poço de energia potencial. Sendo assim, as constantes espectroscópicas para o sistema Grafeno-He foram calculadas apenas com o método de Dunham, pois ele apresenta somente 3 níveis vibracionais. Nota-se das Tabelas 3.10, 3.11 e 3.12 que existe uma convergência entre as constantes espectroscópicas rovibracionais calculadas pelos dois métodos (DVR e método de Dunham). Este fato aumenta a confiabilidade dos resultados encontrados para os sistemas em estudo.

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
Grafeno-He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	98,4950	19,9231	0,3564	$7,09 \times 10^{-2}$	$7,06 \times 10^{-3}$
Grafeno-Ne	DVR	66,3208	4,7009	$4,74 \times 10^{-2}$	$5,70 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-4}$
	Dunham	66,2612	4,6480	$2,91 \times 10^{-2}$	$5,78 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-4}$
Grafeno-Ar	DVR	84,6577	2,5258	$8,02 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-5}$
	Dunham	84,6549	2,5223	$6,72 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-5}$
Grafeno-Kr	DVR	74,2623	1,5702	$3,34 \times 10^{-3}$	$5,90 \times 10^{-4}$	$6,72 \times 10^{-6}$
	Dunham	74,2620	1,5691	$2,96 \times 10^{-3}$	$5,89 \times 10^{-4}$	$6,18 \times 10^{-6}$

Tabela 3.10: Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) *Hollow* obtidas pela forma analítica *Improved Lennard Jones* dos sistemas compostos pela superfície de grafeno e os gases nobres He, Ne, Ar e Kr.

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
Grafeno-He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	94,9462	19,3046	0,3471	$6.90 \times 10^{-2}$	$6,91 \times 10^{-3}$
Grafeno-Ne	DVR	63,9963	4,5575	$4.63 \times 10^{-2}$	$5,55 \times 10^{-3}$	$2,61 \times 10^{-4}$
	Dunham	63,9378	4,5053	$2,83 \times 10^{-2}$	$5,63 \times 10^{-3}$	$1,96 \times 10^{-4}$
Grafeno-Ar	DVR	82,8061	2,4816	$7,92 \times 10^{-3}$	$1,31 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-5}$
	Dunham	82,8032	2,4782	$6,63 \times 10^{-3}$	$1,31 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-5}$
Grafeno-Kr	DVR	72,8754	1,5436	$3,29 \times 10^{-3}$	$5,79 \times 10^{-4}$	$6,62 \times 10^{-6}$
	Dunham	72,8751	1,5425	$2,92 \times 10^{-3}$	$5,80 \times 10^{-4}$	$6,09 \times 10^{-6}$

Tabela 3.11: Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) *Bridge* obtidas pela forma analítica *Improved Lennard Jones* dos sistemas compostos pela superfície de grafeno e os gases nobres He, Ne, Ar e Kr.

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
Grafeno-He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	94,3605	19,1841	0,3449	$6,86 \times 10^{-2}$	$6,87 \times 10^{-3}$
Grafeno-Ne	DVR	63,6978	4,5292	$4,59 \times 10^{-2}$	$5,50 \times 10^{-3}$	$2,58 \times 10^{-4}$
	Dunham	63,6398	4,4775	$2,81 \times 10^{-2}$	$5,59 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-4}$
Grafeno-Ar	DVR	82,4356	2,4671	$7,86 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-5}$
	Dunham	82,4329	2,4636	$6,58 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-5}$
Grafeno-Kr	DVR	72,7844	1,5435	$3,30 \times 10^{-3}$	$5,80 \times 10^{-4}$	$6,65 \times 10^{-6}$
	Dunham	72,7842	1,5425	$2,92 \times 10^{-3}$	$5,81 \times 10^{-4}$	$6,11 \times 10^{-6}$

Tabela 3.12: Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) *Top* obtidas pela forma analítica *Improved Lennard Jones* dos sistemas compostos pela superfície de grafeno e os gases nobres He, Ne, Ar e Kr.

### 3.2 Tempo de Vida

Nas figuras 3.5, 3.6 e 3.7, é mostrado o tempo de vida em função da temperatura dos sistemas Grafeno-He e Grafeno-Ne no intervalo de temperatura que vai de 200K a 500K em todos os casos de aproximação apresentados. A partir dessas figuras é possível visualizar que o tempo de vida para o sistema Grafeno-He fica abaixo de 1 picossegundo (ps) para todo o intervalo de temperatura considerado. Este fato sugere, de acordo com a recomendação de Wolfgang [20], que esse complexo pode ser considerado instável. Segundo Wolfgang, para um tempo de vida inferior a 1,0 picossegundo o poço da CEP de um composto não é profundo o suficiente para

excluir o complexo intermediário, indicando uma instabilidade do composto. Por outro lado, o tempo de vida do complexo Grafeno-Ne ficou acima de 1ps para todo o intervalo de temperatura considerado, mostrando assim que esse sistema pode ser considerado estável na faixa de temperatura estudada.

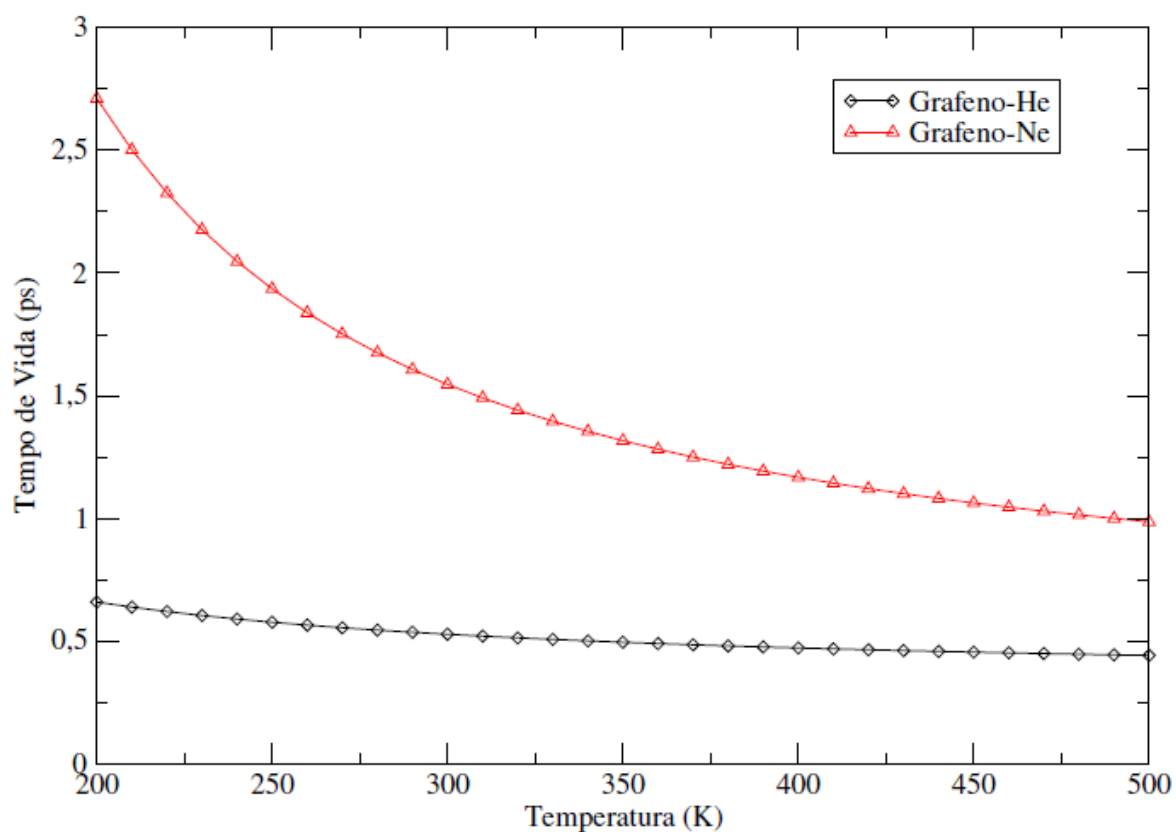


Figura 3.5: Tempo de vida *Hollow* em função da temperatura dos sistemas Grafeno-He e Grafeno-Ne no intervalo de temperatura entre 200K e 500K.

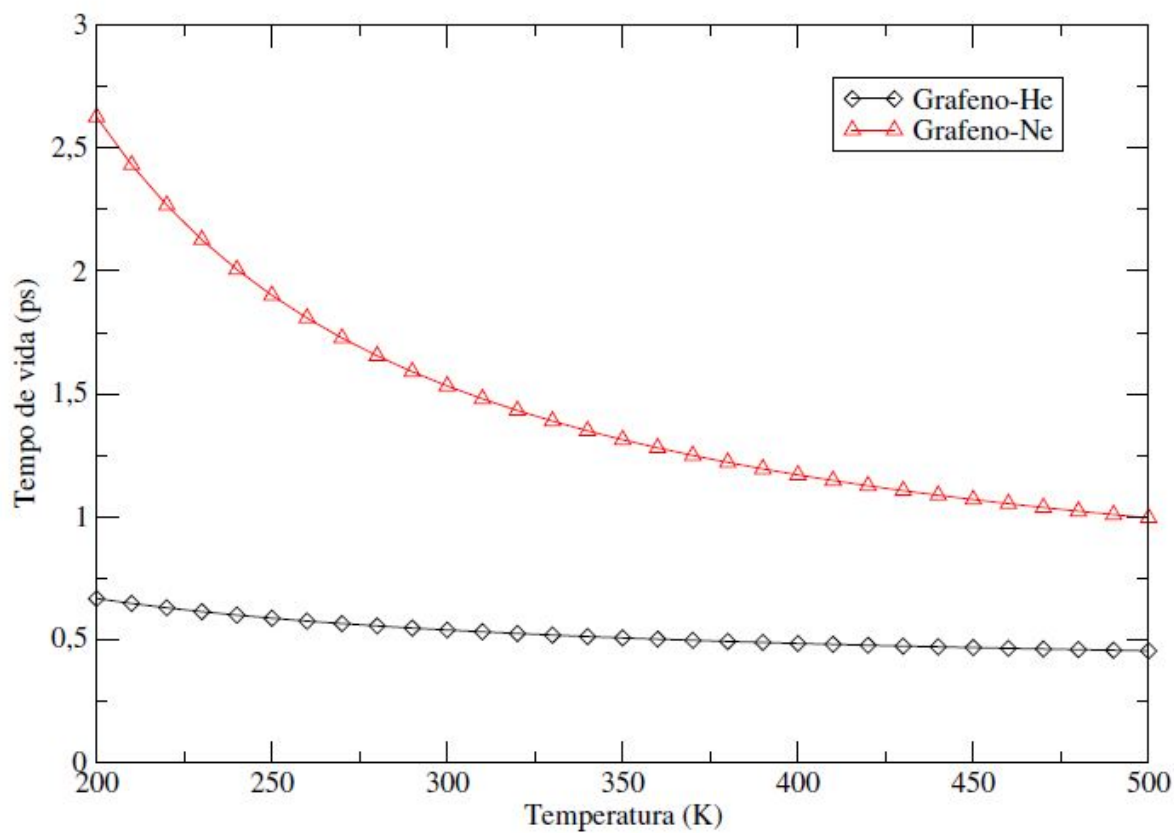


Figura 3.6: Tempo de vida *Bridge* em função da temperatura dos sistemas Grafeno-He e Grafeno-Ne no intervalo de temperatura entre 200K e 500K.

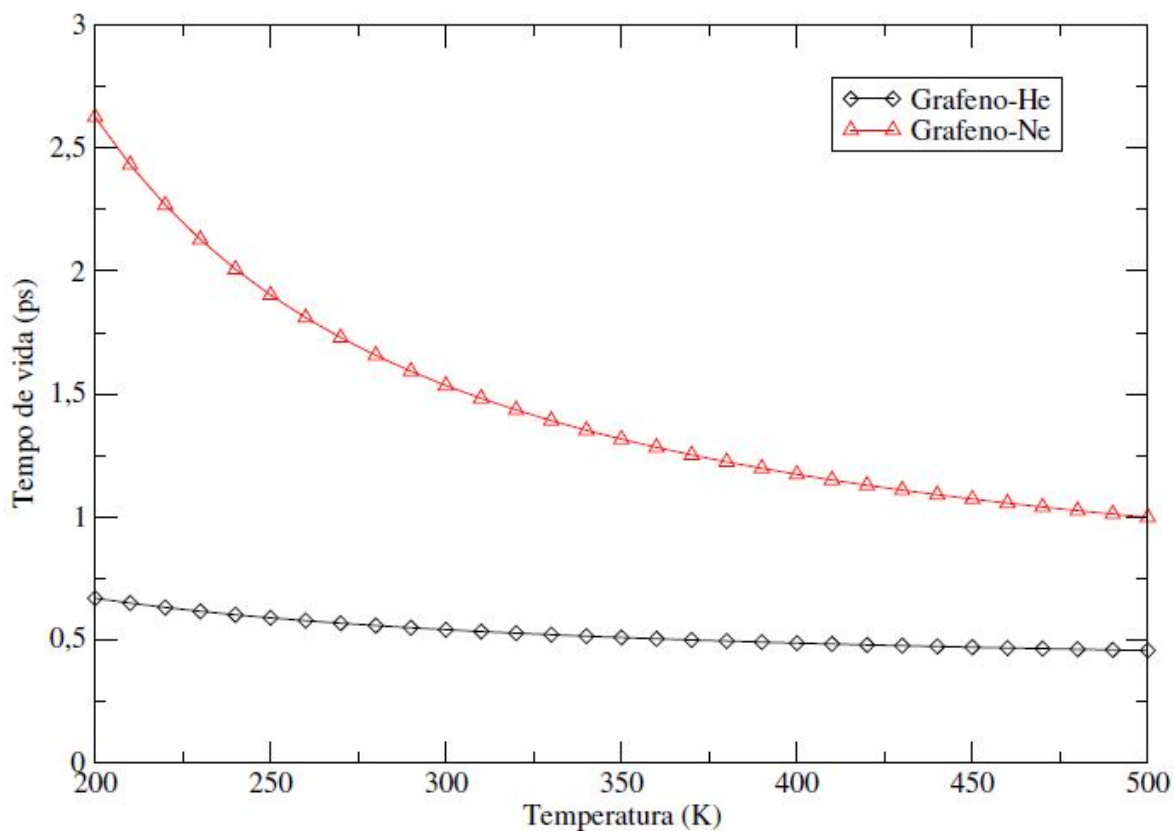


Figura 3.7: Tempo de vida  $\tau_{top}$  em função da temperatura dos sistemas Grafeno-He e Grafeno-Ne no intervalo de temperatura entre 200K e 500K.

As figuras 3.8, 3.10 e 3.12 mostram o tempo de vida para os complexos Grafeno-Ar e Grafeno-Kr para a faixa de temperatura de 200-500K. Para uma melhor visualização do intervalo de temperatura 400-500K, apresentamos na figura 3.9, 3.11 e 3.13 o tempo de vida correspondente ao intervalo mencionado. A partir dessas figuras é possível identificar que os dois complexos mostrados podem ser considerados[20] estáveis independentemente da aproximação escolhida.



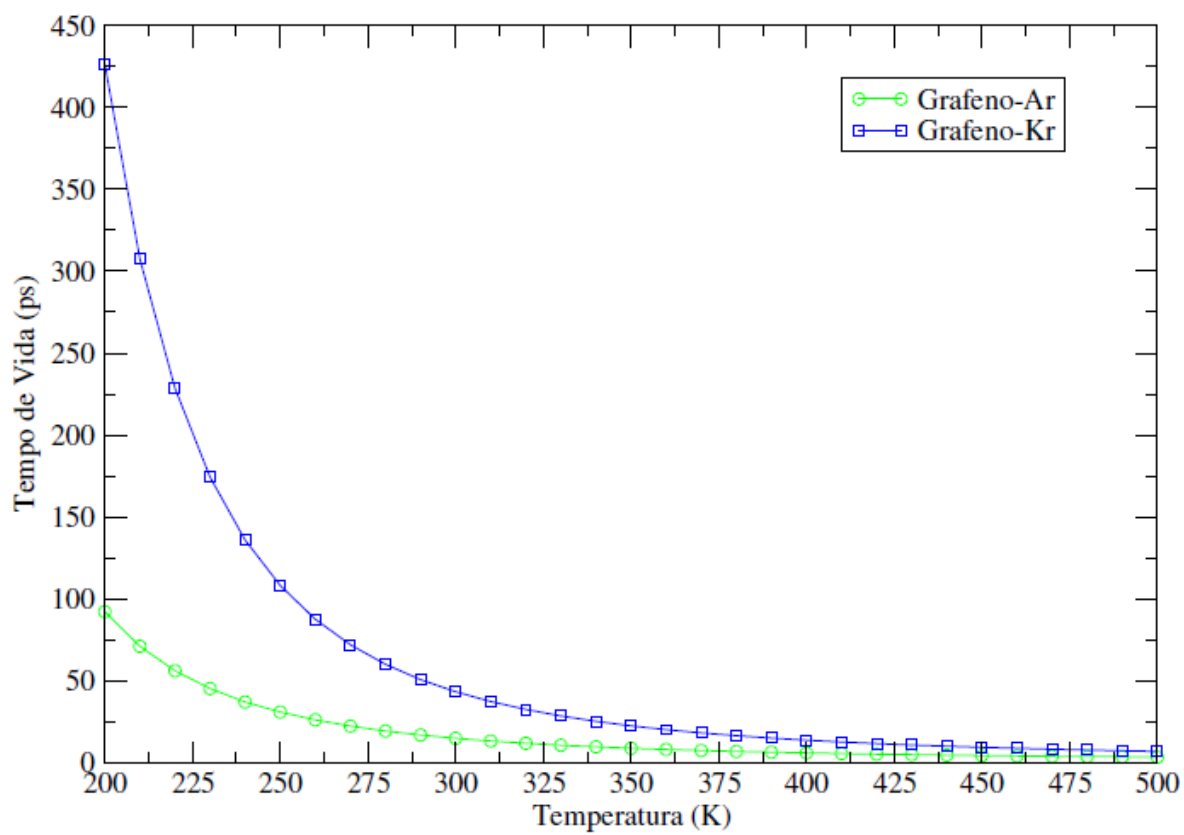


Figura 3.8: Tempo de vida *Hollow* em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 200K e 500K.

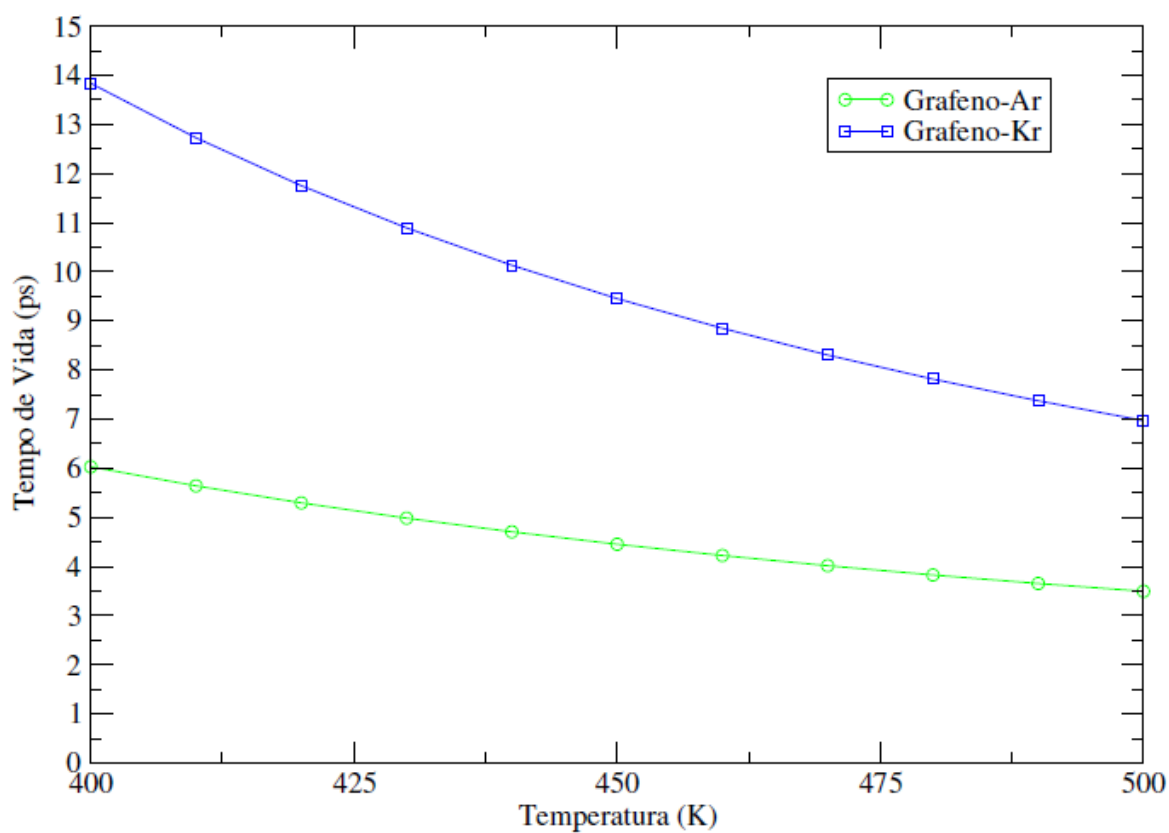


Figura 3.9: Tempo de vida *Hollow* em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 400K e 500K.

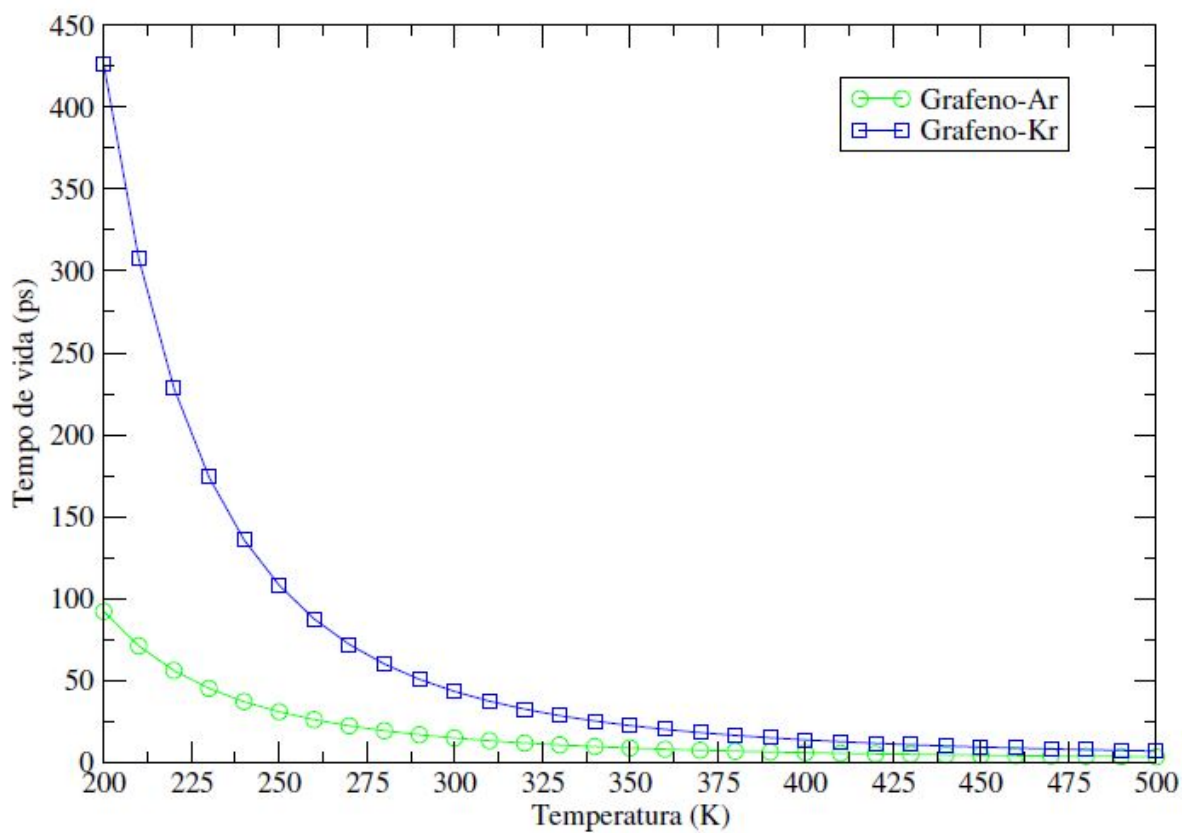


Figura 3.10: Tempo de vida *Bridge* em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 200K e 500K.

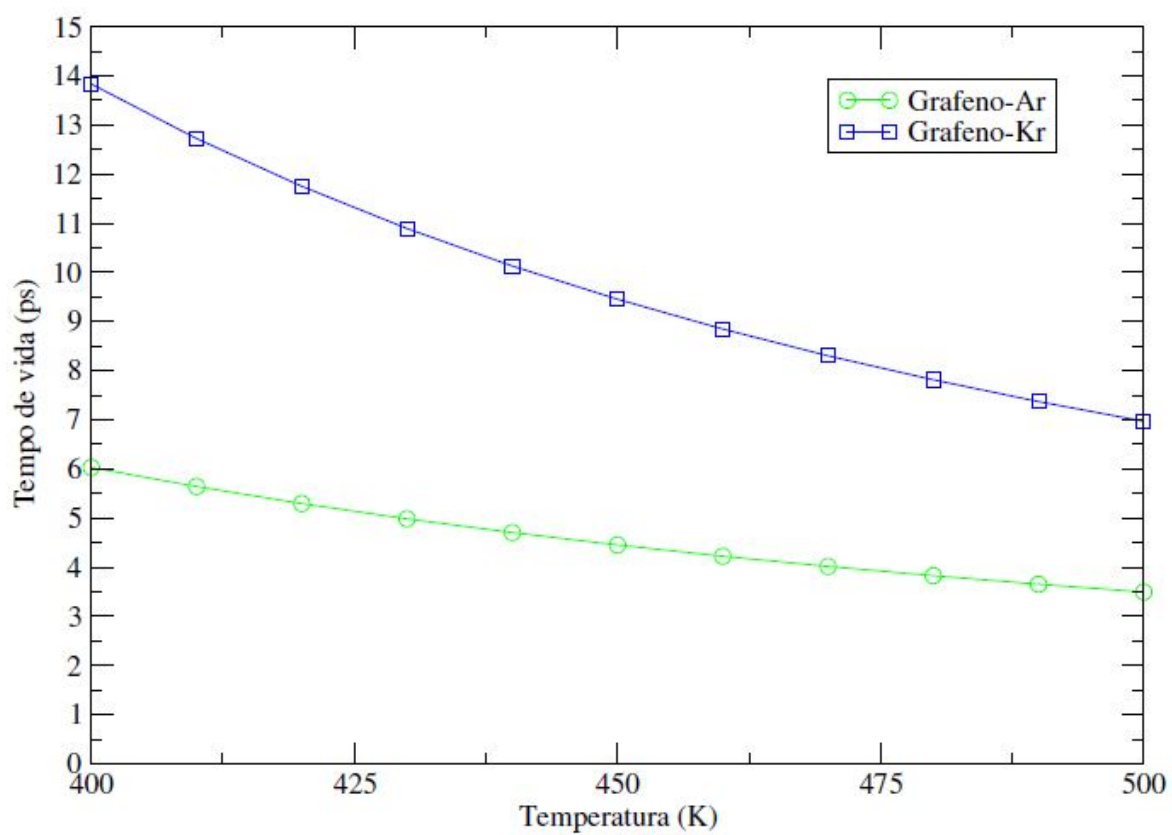


Figura 3.11: Tempo de vida *Bridge* em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 400K e 500K.

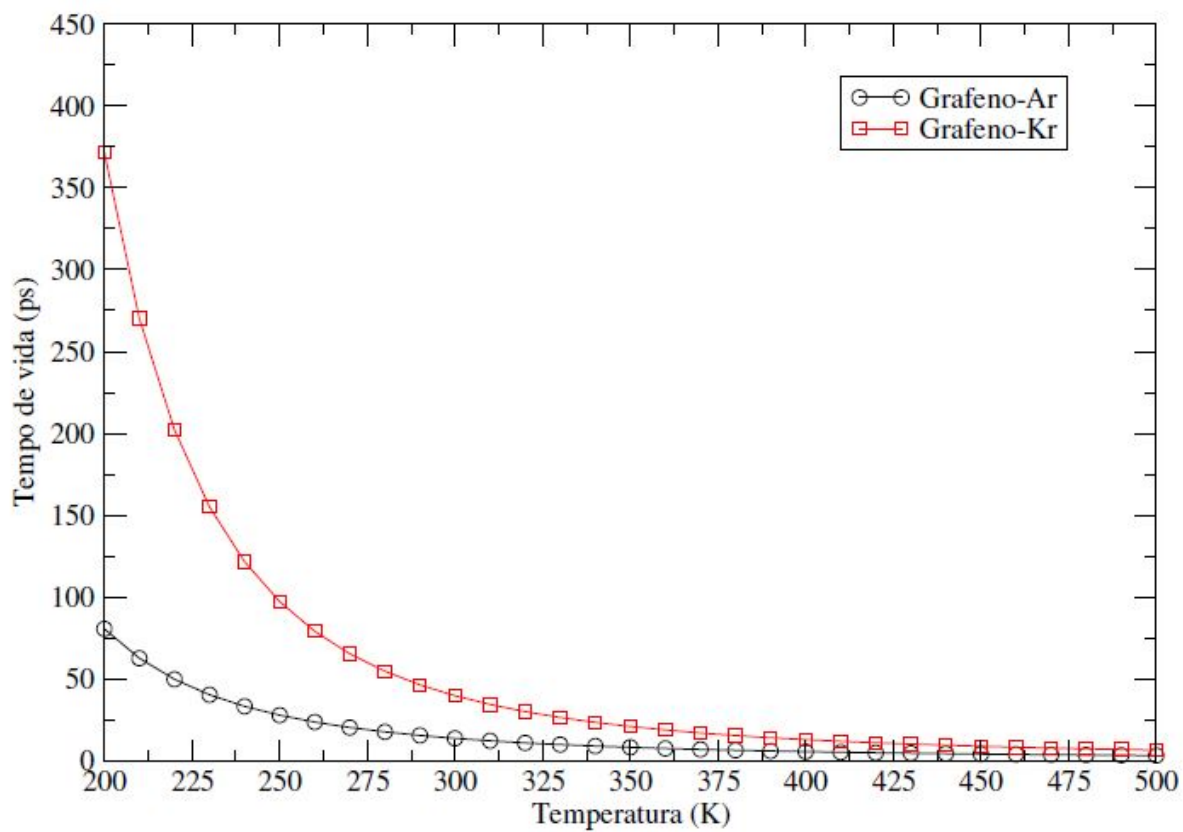


Figura 3.12: Tempo de vida  $T_{op}$  em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 200K e 500K.

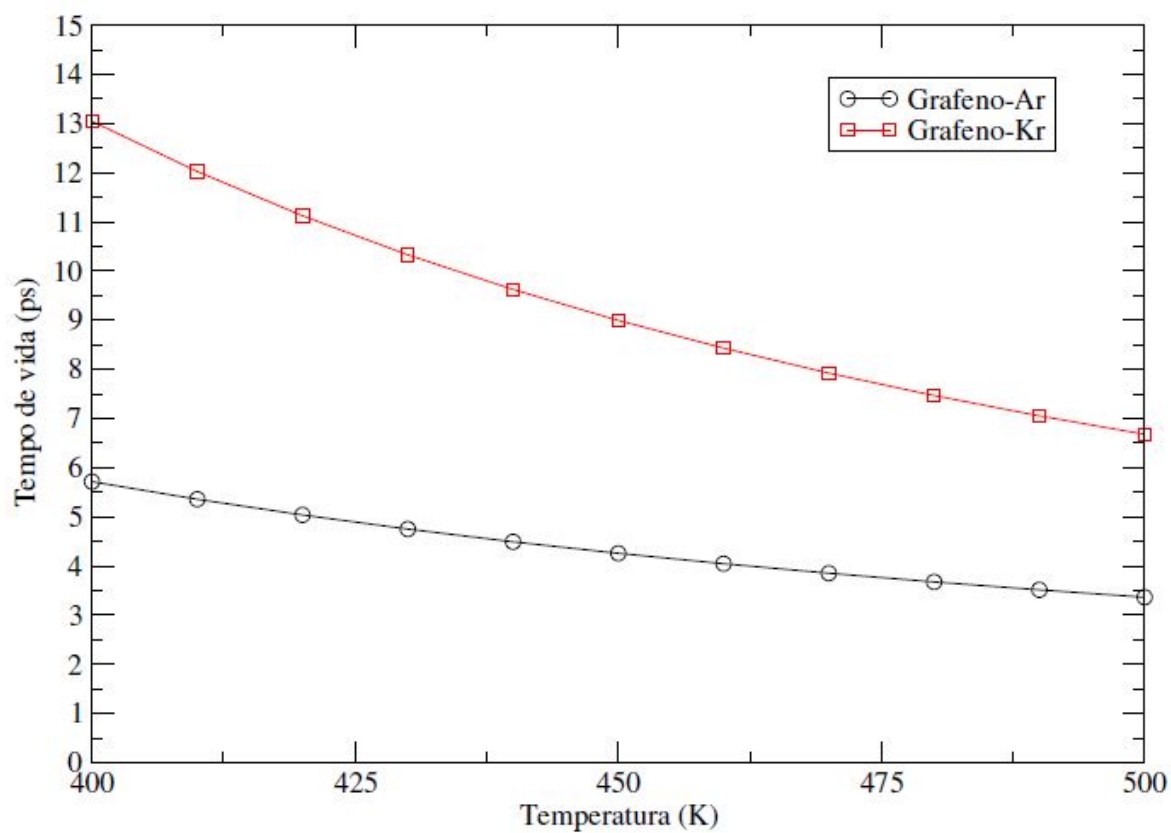


Figura 3.13: Tempo de vida  $T_{op}$  em função da temperatura dos sistemas Grafeno-Ar e Grafeno-Kr no intervalo de temperatura entre 400K e 500K.

## Capítulo 4

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foi investigado a dinâmica e o tempo de vida dos complexos formados pela superfície de grafeno e os gases nobres He, Ne, Ar e Kr. Mais especificamente, foram determinadas as energias rovibracionais, as constantes espectroscópicas e o tempo de vida em função da temperatura para os complexos acima mencionados. Todo este estudo foi realizado utilizando as curvas de energia potencial (CEP) denominadas *Hollow*, *Top* e *Bridge*. Os resultados obtidos mostraram que, para as três CEP usadas, o complexo Grafeno-Kr é o que possui o maior número de níveis vibracionais dentro da sua CEP (32 níveis). Por outro lado, o complexo formado pela superfície de grafeno e He é o que apresenta o menor número de níveis vibracionais em sua CEP (3 níveis). Esse fato sugere que o sistema Grafeno-He pode ser considerado instável e o sistema Grafeno-Kr estável. Estes fatos foram confirmados com o cálculo do tempo de vida. De fato, o tempo de vida do sistema Grafeno-He ficou abaixo de 1ps para todo o intervalo de temperatura entre 200K e 500K, enquanto que para o complexo Grafeno-Kr o tempo de vida ficou sempre acima de 6ps para esse mesmo intervalo de temperatura.

Através desse estudo, foi possível investigar a estabilidade dos complexos envolvendo o grafeno e os gases. Os resultados obtidos sugerem que estes complexos podem ser governados pela interação de van der Waals. Pesquisas envolvendo complexos moleculares fracamente ligados têm recebido um grande impulso devido a

crescente demanda por novas tecnologias. De fato, esse conhecimento pode auxiliar na síntese de novos materiais moleculares por pressão [21][22].

Como perspectivas, pretende-se inicialmente estender este estudo para os complexos grafeno-Xe e grafeno-Rn. Além disso, pode-se empregar o método da teoria de perturbação adaptada à simetria (SAPT) para determinar a contribuição percentual do termo da dispersão e verificar se ela é a principal responsável pela estabilidade do complexo. Por fim, pretende-se completar este estudo utilizando a teoria do orbital de ligação natural (NBO) para observar a transferência de carga entre a superfície de grafeno e os gases nobres. Com estes estudos adicionais, será possível investigar detalhadamente o papel e a natureza da interação envolvida nesses complexos.



## Referências Bibliográficas

- [1] 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.
- [2] GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5934, p. 1530-1534, 2009.
- [3] 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.
- [4] Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nat. Mater.* 2007, 6, 652-655.
- [5] Bartolomei, M.; Carmona-Novillo, E.; Hernández, M. I.; Campos-Martínez, J.; Pirani, F. Global Potentials for the Interaction between Rare Gases and Graphene-Based Surfaces: An Atom-Bond Pairwise Additive Representation. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 10512-10522
- [6] Hesselmann, A.; Jansen, G.; Schütz, M. Density-Functional Theory-Symmetry-Adapted Intermolecular Perturbation Theory with Density Fitting: A New Efficient Method to Study Intermolecular Interaction Energies. *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 014103.

- 
- [7] Pitonák, M.; Hesselmann, A. Accurate Intermolecular Interaction Energies from a Combination of MP2 and TDDFT Response Theory. *J. Chem. Theory Comput.* 2010, 6, 168-178.
- [8] Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 6796-6806.
- [9] Szabo, S.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc: New York, 1989.
- [10] Pirani, F.; Roncaratti, L. F.; Belpassi, L.; Tarantelli, F.; Cappelletti, D. J. *Chem. Phys.* 2011, 135, 194301.
- [11] Jones, J. E. *Proc Roy. Soc. A* 106, p.463, 1924.
- [12] Pirani, F.; Brizi, S.; Roncaratti, L. F.; Casavecchia, P.; Cappelletti, D.; Vecchiocattivi, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 5477-5640.
- [13] Salviano, L. R. Geração de Representações da Variável Discreta Otimizadas para a Solução de Problemas Unidimensionais. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- [14] Colbert, D. T.; Miller, W. H., *J. Chem. Phys.* 1991, 96 (3), 1982-1991.
- [15] Prudente, F. V. Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, Brasília, 1999.
- [16] Murrell, J.N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions*. John Wiley and Sons, Londres, 1984.
- [17] Dunham, J. L. *Phys. Rev.*, 1932, 41, 721-731.
- [18] J. C. Slater, The theory of complex spectra, *Phys. Rev.* 34 (10) (1929) 1293.

- [19] R. F. de Menezes, L. G. M. de Macedo, J. B. L. Martins, F. Pirani, R. Gargano, Investigation of strength and nature of the weak intermolecular bond in nh<sub>2</sub> radical-noble gas atom adducts and evaluation of their basic spectroscopic features, *Chem. Phys. Lett.* 769 (2021) 138386.
- [20] Wolfgang, R. Energy and chemical reaction. ii. intermediate complexes vs. direct mechanisms. *Acc. Chem. Res.* 1970, 3, 48-54.
- [21] C. R. Aita, N. C. Tran, Rare gas-oxygen effects on the rf sputter deposition of platinum., *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 6051â6052.
- [22] G. Weck, A. Dewaele, P. Loubeyre, Oxygen/noble gas binary phase diagrams at 296 k and high pressures., *Physical Review B* 82 (2010) 014112â1â014112â8.