



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

Parametrização Atomística do Campo de Força para Moléculas Aromáticas
usando a Teoria do Funcional da Densidade

ELIZANE EFIGENIA DE MORAES

Porto Alegre
Setembro, 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

Elizane Efigenia de Moraes

Parametrização Atomística do Campo de Força para Moléculas Aromáticas
usando a Teoria do Funcional da Densidade

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Prof^a Dr^a Marcia Cristina Barbosa e Prof^a Dr^a Solange Fagan, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora.

Orientadora: Marcia Cristina Bernardes Barbosa (IF-UFRGS)

Co-orientadora: Solange Binotto Fagan (UNIFRA)

Porto Alegre (RS)

Setembro, 2019

AGRADECIMENTOS

À professora Marcia Barbosa pela oportunidade de trabalho, ensinamentos sobre física, política e vida. És exemplo e inspiração para muitos e, em especial, para **muitAs!**

À professora Solange Fagan pela colaboração.

Aos professores do DF-UFOP, DF-UFPE e IF-UFRGS pela formação. Gostaria de agradecer em especial aos Profs Ronaldo Batista, Alan de Oliveira e Maurício Coutinho por todos os ensinamentos.

As universidades UFOP, UFPE e UFRGS pelo ensino de qualidade. Eu amo às universidades nas quais estudei. Amo a pessoa que eu me tornei por causa delas.

Aos governos federais Lula–Dilma por “ressuscitarem” as instituições de pesquisa e ensino superior no Brasil e por combaterem a fome e a desigualdade social com auxílios e oportunidades, como por exemplo, Bolsa Família, Prouni, Pronatec, Bolsa Irrigação no nordeste e outros. Infelizmente, falta muito,... ou TUDO de volta!

Ao grupo Fluídos Complexos pelas discussões. Gostaria de agradecer em especial à Tássylla, Murilo, Bruno, Maíke, Eduardo, Mariana, Cris, Patrícia e Cíntia.

Agradeço fortemente a minha família, os meus pais Maria da Conceição e José, eterna gratidão: amo vocês. Obrigada pelo exemplo, amor, apoio, incentivo constantes.

Aos meus irmãos: Edgar, Eliane, Rodrigo e sobrinhos (Carol e Caique) pelas brincadeiras, incentivo, carinhos e amizade extremamente sincera.

Ao Carlos, meu parceiro de aventuras! Obrigada pelo seu amor, carinho, pela cumplicidade, e pelo seu respeito. Também te agradeço muito pelas conversas de nossas pesquisas. Você sempre tem algo a acrescentar e aprendo muito com você.

Aos meus amigos Bruna, Rayssa, Marcella, Paulo, Arthur, Kimudo e Marcio que mesmo distantes estavam dispostos a me escutar.

À Família República Arte Manha-UFOP pelo apoio durante a minha graduação (moradia grátis) e pelas grandes amizades.

À Porto Alegre! Levarei muitas lembranças divertidas.

Agradeço as pessoas que desenvolvem programas e os distribui de graça. Em especial ao PACKMOL, LAMMPS, VMD, xmgrace e SIESTA.

Ao CENAPD, Grupo Nano (PROPP-UFOP), INCT-FCx (CNPq/FAPESP) e BioMol (CAPES) pelo maravilhoso suporte computacional.

ψ Finalmente, ao CNPq pelo suporte financeiro.

*Dos nossos medos
nascem as nossas coragens,
e em nossas dúvidas,
vivem as nossas certezas.
Os sonhos anunciam
outra realidade possível,
e os delírios outra razão.
Nos descaminhos
esperam-nos surpresas,
porque é preciso perder-se
para voltar a encontrar-se.
(Eduardo Galeano)*

Felicidade é um gigante que cabe na palma da mão.

RESUMO

Neste trabalho realizamos um estudo teórico do cálculo da energia de interação *ab initio* versus a distância para algumas configurações dos sistemas: dímeros de benzeno, dímeros de fenol, dímeros de catecol, dímeros de dopamina, benzeno-grafeno, fenol-grafeno, catecol-grafeno e dopamina-grafeno. Nestes sistemas a energia de interação, é determinada principalmente pela direcionalidade das interações (OH / π , e interações CH / π). A configuração em *T-shaped* é a mais estável entre os dímeros aromáticos. Para as interações molécula-grafeno as configurações mais estáveis encontradas foram: face a face e paralelo deslocado. Sendo assim, o grafeno pode adsorver as moléculas estudadas.

Nós construímos um potencial atomístico Lennard-Jones para cada um dos sistemas aromáticos e aromáticos-grafeno estudados. Os potenciais clássicos foram obtidos a partir das energias *ab initio* através da otimização dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones exigindo que as energias clássica e quântica tenham valores similares.

O modelo atomístico gerado a partir das energias *ab initio* foi testado em um sistema específico: uma solução de moléculas de benzeno. Calculamos o diagrama de fases pressão versus temperatura, o qual apresenta uma coexistência de fases entre uma fase gás e uma de líquido terminando em um ponto crítico como observado experimentalmente. Em seguida, calculamos o coeficiente de difusão versus densidade para uma série de temperaturas, o qual é consistente com os experimentos. Além disto, para uma gama de temperaturas, as energias de ativação obtidas a partir do potencial efetivo se mostraram bastante próximas dos valores experimentais. A função de distribuição radial obtida computacionalmente demonstrou um excelente acordo com os valores experimentais.

Palavras-chave: Parametrização de Potenciais Derivado de Cálculos *Ab Initio*, Benzeno, Fenol, Catecol, Dopamina, Grafeno, Estrutura do Benzeno.

ABSTRACT

In this work we conducted a theoretical study of the ab initio interaction energy versus the distance for the following systems: benzene dimers, phenol dimers, catechol dimers, dopamine dimers, benzene-graphene, phenol-graphene, catechol-graphene and dopamine-graphene. In these systems the interaction energy is mainly determined by the directionality of the interactions (OH/ π , and CH / π) interactions. We found that the T-shaped configuration is the more stable among all aromatic dimers. We also observed that in the case of the molecule-graphene interactions the more stable configurations are: face to face and parallel displaced. This result indicates that graphene can adsorb the aromatic molecules.

We construct atomistic Lennard-Jones interaction potentials for each aromatic and aromatic-graphene systems. The classical potentials were derived from the ab initio energies by optimizing the Lennard-Jones parameters in order to obtain the same classical and quantum energies for each case.

The atomistic model generated from ab initio energies was tested in one specific system: a solution of benzene. We calculated the pressure versus temperature phase diagram, which has a phase coexistence between a gas and a liquid phase ending at a critical point with resembles the experimental behavior of the fluid benzene. Then we calculated the diffusion coefficient versus density for a series of temperatures, observing a behavior which is consistent with the experiments. In addition, for a range of temperatures, the values of the activation energies computed from the effective potential are very close to the experimental observations. The radial distribution function obtained by the simulations showed excellent agreement with the experimental values.

Key-words: Parameterization of Potential Ab Initio Derived, Density Function Theory, Benzene, Phenol, Catechol, Dopamine, Graphene, Benzene Structure.

Lista de Figuras

1.1	Carbono-carbono intermolecular RDF para o benzeno líquido ($\rho = 0,899 \text{ g/cm}^3$ e $T = 25^\circ\text{C}$) obtida via experimento [64]. Linha pontilhada é o potencial da referência [64]. Figura retirada da referência [64].	4
1.2	(a) Cronograma do desenvolvimento de grafeno como base de eletrodo para detecção eletroquímica de dopamina. (b) Dispositivo de detecção de DA com eletrodos baseado em grafeno. (c) Corrente de <i>gate</i> no dispositivo com diferentes concentrações de DA. Figura retirada da referência [113].	8
1.3	(a) Energia de interação entre os substituintes hidroxila-benzeno e uma monocamada de grafeno como uma função do número de moléculas de adsorvato. (b) Energia de interação entre os substituintes hidroxila-benzeno e o grafeno como uma função de camadas de grafeno. Figura retirada da referência [122].	9
1.4	(a) Molécula de benzeno. (b) Molécula de Fenol. (c) Molécula de Catecol. (d) Molécula de Dopamina.	10
2.1	Distribuição da densidade eletrônica $D(r)$ (a distância r é expressa em unidades atômicas) para o átomo de Mercúrio. A linha cheia é o cálculo da Teoria de Thomas-Fermi e a linha pontilhada pelo Método de Hartree-Fock, este método será discutido no apêndice A. Figura retirada da referência [136].	17
2.2	Ciclo de auto-consistência. Primeiramente assumimos um valor inicial para $n(\vec{r})$. Em seguida calculamos o potencial efetivo via (2.26) e substituímos em (2.25), assim a partir dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$ recalculamos a nova densidade, através da equação (2.28) onde compara-se com a densidade inicial. Este procedimento é repetido até que não ocorra mudanças significativas na densidade eletrônica; ou seja, o sistema atinge a convergência. A diferença significativa entre as densidades é estabelecida no <i>input</i> do programa SIESTA, em nosso trabalho usamos a tolerância de 0.0001. Figura retirada da referência [143].	22

2.3	Distribuição eletrônica para cada átomo de Silício (Si). Figura retirada da referência [143].	28
3.1	O potencial de interação entre pares de átomos. O potencial de LJ representa as interações dispersivas: possui um mínimo e é fortemente repulsivo em distâncias curtas.	34
3.2	O potencial de LJ em unidades reduzidas.	34
3.3	Médias de Lorentz-Berthelot usadas para gerar os parâmetros de Lennard-Jones para uma mistura. Figura retirada da referência [161].	35
3.4	Representação didática da molécula de benzeno (a) sítio de interação em cada átomo de carbono; (b) sítio de interação do tipo carbono e outro do tipo hidrogênio	37
3.5	Ilustração esquemática da técnica método de condições periódicas de contorno. A caixa central representa a caixa original e as demais são réplicas.	42
3.6	Diagrama de Fases, em termos da pressão versus temperatura. As linhas cheias indicam transições de primeira ordem. No ponto triplo há uma coexistência de três fases. Figura retirada da referência [182]	44
3.7	Diagrama de Fases, em termos da temperatura versus densidade em unidades reduzidas para o Argônio. Figura retirada da referência [183, 184].	44
3.8	Uma partícula foi fixada na origem, e desenhamos as coroas circulares em relação a ela. O número de partículas em cada coroa dá origem à $g(r)$. Figura retirada da referência [186]	46
3.9	Gráfico da função de distribuição radial, ($g(r)$) para o Argônio: (a) fase sólida (temperaturas: (-) 20,(-) 40, (-) 60, e (-) 80K); (b) fase gás (temperaturas: (-) 90,(-) 100, (-) 150 , e (-) 300K); (c) fase líquida (temperaturas: (-) 86 e (-) 84K). Figura retirada da referência [188].	47
4.1	Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre dímeros de benzeno: (a) face a face (BZ-BZ_FF), (b) paralelo deslocado (BZ-BZ_PD), (c) lado a lado (BZ-BZ_LL), (d) <i>T-Shaped</i> (BZ-BZ_TS ₁) e (e) <i>T-Shaped</i> deslocada (BZ-BZ_TSD).	52

4.2	Análise da energia de interação para a configuração face a face, utilizando as aproximações: GGA, LDA, vdW, LDA, LDA com o método de correção de base BSSE para o funcional da energia de troca e correlação.	55
4.3	(a) Fenol isolado $C_6H_6O_1$. (b) <i>Plot</i> da carga eletrônica nos orbitais HOMO-LUMO	56
4.4	Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre homodímeros de fenol: (a) fenol-fenol_FF, (b) fenol-fenol_AFF, (c) fenol-fenol_LL, (d) fenol-fenol_TS ₁ and (e) fenol-fenol_TS ₂	57
4.5	(a) Catecol isolado $C_6H_8O_2$. (b) O <i>plot</i> da carga eletrônica nos orbitais HOMO-LUMO.	58
4.6	Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre homodímeros de catecol: (a) face a face (catecol-catecol_FF), (b) Anti face a face (catecol-catecol_AFF); lado a lado (SS) dímeros: (c) catecol-catecol_LL ₁ e (d) catecol-catecol_LL ₂ ; <i>T-Shaped</i> (TS) dímeros: (e) catecol-catecol_TS ₁ , (f) catecol-catecol_TS ₂ e (g) catecol-catecol_TSD; (h) catecol-catecol_TS ₃	59
4.7	Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre os homodímeros de dopamina: (a) DA-DA_FF ₁ e (b) DA-DA_FF ₂ ; (c) lado a lado (DA-DA_LL); <i>T-Shaped</i> (DA-DA_TS) dímeros: (d) DA-DA_TS ₁ , (e) DA-DA_TS ₂ e (f) DA-DA_TS ₃	61
4.8	Configurações estruturais e curvas da energia de adsorção do sistema benzeno-grafeno: (a) BZ-GR_FF ₁ , (b) BZ-GR_FF ₂ , (c) BZ-GR_CR.	63
4.9	Energia <i>ab initio</i> para as três configurações básicas do sistema benzeno-nanotubo: <i>bridge</i> , <i>bridge-bis</i> e <i>stack</i> . Note-se que a configuração <i>bridge</i> é a mais estável e a energia de interação calculada está em torno de $-19,3$ kJ/mol.	65
4.10	Configurações estruturais e curvas da energia de adsorção do sistema fenol-grafeno: (a) fenol-GR_FF, (b) fenol-GR_CR ₁ , (c) fenol-GR_CR ₂	66
4.11	Configurações estruturais e curvas da energia de adsorção do sistema catecol-grafeno: (a) catecol-GR_FF, (b) catecol-GR_CR ₁ , (c) catecol-GR_CR ₂ , (d) catecol-GR_CR ₃	68
4.12	Configurações estruturais e curvas da energia de adsorção do sistema dopamina-grafeno: (a) DA-Gr_FF ₁ , (b) DA-Gr_FF ₂ , (c) DA-Gr_CR ₁ , (d) DA-Gr_CR ₂	69

5.1	Representação didática da molécula de benzeno (“sem os átomos de hidrogênio”) com o sítio de interação em cada átomo de carbono.	76
5.2	Representação didática da carga no VBM e no CBM.	76
5.3	Energia <i>ab initio</i> (em vermelho) e o potencial intermolecular clássico (curva em azul) obtido ao minimizar a função $\Gamma(\mathcal{S})$, equação 5.3 para às configurações: (a) lado a lado, (b) TS (c) TSD, (d) face a face e (e) paralelo deslocada.	80
5.4	Potencial intermolecular clássico da interação benzeno-benzeno obtido através de cálculos <i>ab initio</i> em unidades reduzidas.	81
5.5	Energia de interação <i>ab initio</i> (em vermelho) e o potencial intermolecular clássico (curva em azul) obtido ao minimizar a função $\Gamma(\mathcal{S})$, equação 5.3 para às configurações: (a) BZ-GR-SP, (b) BZ-GR-FF e (c) BZ-GR-CR.	84
5.6	Potencial intermolecular clássico da interação benzeno-grafeno obtido através de cálculos <i>ab initio</i> em unidades reduzidas.	84
6.1	Foto do sistema com 125 moléculas de benzeno, $N = 750$, após equilibrar o sistema.	88
6.2	Diagrama de fases pressão versus temperatura para uma densidade fixa (T^* , P^* e ρ^* em unidades reduzidas). O cruzamento das curvas do diagrama de fases pressão versus temperatura representa um ponto crítico de uma fase gás-líquido.	89
6.3	Foto do sistema da região de instabilidade para $T^* = 2,0$ em $\rho^* = 0,3$	90
6.4	Deslocamento médio quadrático versus tempo e <i>Snapshots</i> para $\rho^* = 0,06$ e $\rho^* = 0,5$ para uma temperatura fixa de $T^* = 3,0$	90
6.5	Diagrama de fases difusão versus densidade para uma temperatura fixa.	91
6.6	Foto do sistema com densidade de 0.5 para $T^* = 5$. Este sistema encontra-se na fase amorfa.	91
6.7	O coeficiente de difusão versus densidade para temperaturas fixas.	92
6.8	O coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura para $\rho^* = 0,1$	93
6.9	O coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura para $\rho^* = 0,5$	93
6.10	Carbono-carbono intermolecular RDF para o benzeno líquido ($\rho = 0,899 \text{ g/cm}^3$ e $T = 25^\circ\text{C}$) obtida via experimento (linha cheia) [64] e Monte Carlo [70]. Figura retirada da referência [70].	95

6.11	Carbono-carbono intermolecular RDF do benzeno líquido ($\rho = 0,899 \text{ g/cm}^3$ e $T = 25^\circ\text{C}$) obtida via experimento (linha cheia) [64] e Simulações Clássicas para os modelos OPT-FF, AMBER03, GAFF, OPLS-AA, OPLS-CS, CHARMM27, GROMMOS [71]. Figura retirada da referência [71].	96
6.12	<i>Snapshots</i> que descrevem as configurações finais das simulações para o modelo de benzeno (a) $T^* = 2,6$, (b) $T^* = 3,0$, (c) $T^* = 4,5$ e (d) $T^* = 5,0$. Carbono-carbono intermolecular RDF para o benzeno computada com o novo potencial parametrizado a partir de cálculos ab initio para as temperaturas $T^* = 2,6 - 5,0$ e densidade $\rho^* = 0,06$	97
6.13	Distribuição $P(n_c/N)$ do <i>cluster size</i> n_c versus número de moléculas n_c para as temperaturas: (a) $T^* = 2.6$, (b) $T^* = 4.5$ no regime de densidade $\rho^* = 0.06$	98
6.14	Carbono-carbono intermolecular RDF para o benzeno computada com o novo potencial parametrizado a partir de cálculos ab initio para as temperaturas $T^* = 2.6 - 10.0$ e densidade $\rho^* = 0.2$	99
B.1	Número atômico, configuração atômica e o parâmetro α obtido pelo método de Schwarz. Note que o parâmetro de correlação α diminuí monotonicamente com o aumento de Z. Figura retirada da referência [251].	110

Lista de Tabelas

4.1	Configurações, energia de interação e distância entre os homodímeros.	62
4.2	Configurações, energia de interação, distância para os sistemas molécula-grafeno.	71
5.1	Configuração K, distância mínima r_0 e máxima r_{cut} para o cálculo das energias de interação entre os dímeros de benzeno.	78
5.2	Melhores parâmetros de Lennard-Jones para cada configuração isolada dos dímeros de benzeno obtidos através da minimização da função $\Gamma(\mathcal{S})$	79
5.3	Configuração K, distância mínima r_0 e máxima r_{cut} para o cálculo das energias de interação entre o benzeno-grafeno.	82
5.4	Melhores parâmetros de Lennard-Jones para cada configuração benzeno-grafeno isolada.	83
6.1	Densidades ρ^* , ρ (g/cm ³) e a energia de ativação E_p obtida com o nosso modelo simples.	92

Sumário

1	Introdução	1
2	Cálculos de Estrutura Eletrônica	14
2.1	Introdução	14
2.2	Método de Thomas-Fermi	15
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	18
2.3.1	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	19
2.3.2	O Formalismo de Kohn-Sham	20
2.4	O Funcional de Troca e Correlação	23
2.5	Método do Pseudopotencial	24
2.6	Método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos	26
2.6.1	Correção de Base	28
2.7	Hamiltoniano Eletrônico	29
2.7.1	O Programa SIESTA	30
2.7.2	Detalhes das Simulações	30
2.8	Resumo	31
3	Método para Derivar Potenciais Atomísticos a Partir de Cálculos <i>Ab Initio</i>	32
3.1	Introdução	32
3.2	Potenciais de Lennard-Jones (LJ) e Coulombiano para um Fluido	33
3.3	Parametrização de Potenciais Derivados de Cálculos <i>Ab Initio</i>	36
3.4	Dinâmica Molecular	39
3.4.1	Algoritmo típico	40
3.4.2	Integração das Equações de Movimento	40
3.4.3	Condições Periódicas de Contorno	42
3.4.4	Dinâmica Molecular no <i>Ensemble</i> Canônico	43
3.5	Cálculo de Propriedades Térmicas, Estruturais e Dinâmica	43

SUMÁRIO

3.5.1	Diagrama de Fases	43
3.5.2	Função de Distribuição Radial	45
3.5.3	O Coeficiente de Difusão	47
3.6	Resumo	48
4	Estudo Ab initio da Energia de Interação entre Homodímeros e Molécula-Grafeno	49
4.1	Modelo e Parâmetros do Cálculo Quântico	49
4.2	Resultados	51
4.2.1	Energia de Interação Molécula-Molécula	51
4.2.2	Energia de Adsorção de uma Molécula em uma Superfície de Grafeno .	63
4.3	Conclusão	71
4.4	Resumo	73
5	Potencial Atomístico Derivado de Cálculos <i>Ab Initio</i> para os Sistemas: Benzeno-Benzeno e Benzeno-Grafeno	74
5.1	Parametrização do Potencial Intermolecular Clássico Derivado de Cálculos <i>Ab Initio</i>	74
5.2	Modelo	76
5.3	Resultados	78
5.3.1	Parametrização do Potencial Intermolecular Clássico: Benzeno-Benzeno	78
5.3.2	Parametrização do Potencial Intermolecular Clássico: Benzeno-Grafeno	82
5.4	Conclusão	84
5.5	Resumo	85
6	Modelo Atomístico Derivado de Cálculos <i>Ab Initio</i> para o Benzeno	86
6.1	Modelo e Detalhes da Simulação Clássica	86
6.2	Resultados	88
6.3	Conclusão	99
6.4	Resumo	100
7	Conclusões e Perspectivas Futuras	101
8	Artigos Publicados	104
A	Método de Hartree-Fock	105
B	Método $X\alpha$ de Slater	109

Capítulo 1

Introdução

Em 1959 o físico Richard Feynman deu uma palestra intitulada “*There is Plenty of Room at the Bottom*”. Ele já enxergava as possibilidades das menores escalas conhecidas pelo homem poderiam oferecer, a escala nanométrica. A propensão de manipular a matéria nos níveis atômicos para criar dispositivos nanométricos era um sonho para Feynman, mas atualmente é algo se torna mais possível. Novas propriedades e fenômenos de materiais foram descobertos na escala nanométrica. Os nanomateriais estão evoluindo e atraindo cada vez mais à atenção de pesquisadores em todo o planeta. Alguns destes nanomateriais empregam o elemento carbono como um dos grandes protagonistas neste cenário [1].

O carbono é um elemento químico muito versátil e importante, não só porque quando combinado com outros elementos da tabela periódica torna-se o alicerce de compostos orgânicos, mas também por causa de sua capacidade de formar uma variedade de formas alotrópicas [2, 3, 4, 5]. Além disto, dependendo do arranjo dos átomos nas diferentes formas, o sistema resultante pode apresentar propriedades físicas diferentes. Como, por exemplo, nanotubos [6, 7, 8], grafeno [9, 5], diamante [3] e fulereno [10]. Além de outros materiais isoeletrônicos com respeito aos compostos de carbono, como, por exemplo, nitreto de boro cúbico (análoga ao diamante) [3, 4] e nitreto de boro hexagonal (análoga ao grafeno) [11, 5].

Um dos últimos alótropos de carbono a ser obtido experimentalmente foi o grafeno (GR) [12]. O GR é um material com propriedades interessantes. A começar pela sua existência, que parecia impossível. A obtenção experimental deste material surgiu em 2004 por Gein e Novoselov [13]. O GR é uma forma alotrópica do carbono totalmente bidimensional (2D), composto por anéis hexagonais com hibridização sp^2 , formando estruturas do tipo favo de mel.

O GR tem sido um objeto de muitas investigações experimentais e teóricas, pois apresenta uma excepcional resistência mecânica, alta qualidade cristalina, alta condutividade térmica e

excelentes propriedades elétricas, ópticas e uma grande área superficial [14, 15]. As propriedades eletrônicas, a estabilidade térmica e a grande área superficial são fundamentais para o sucesso deste material. A ideia é que a interação entre o grafeno e outros materiais pode ser ativado ou suprimido pelo ambiente. Portanto, é relevante compreender a interação entre grafeno e outros materiais, particularmente moléculas aromáticas [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Compostos aromáticos são candidatos à entrega de medicamentos devido a sua presença em processos biológicos. Para entender como o grafeno pode capturar e liberar as moléculas, é relevante saber qual é a orientação das moléculas próxima da superfície. No caso dos sistemas a temperaturas muito baixas, apenas a interação entre a molécula e o grafeno é considerada. As configurações de energia mais estáveis são o anel aromático paralelo/perpendicular à superfície confinante [24]. No entanto, outras orientações tornam-se relevantes entre os sistemas molécula-molécula e molécula-grafeno se a temperatura é considerada [25, 26, 27, 28].

A superfície do grafeno puro normalmente interage com outras moléculas via adsorção física ($\pi - \pi$ interações). Esta propriedade, permitiu o desenvolvimento de várias aplicações, como carreamento de fármacos [29, 30], filtros para remoção de contaminantes orgânicos (como por exemplo fenol, catecol e benzeno) [31, 32, 33, 34], sensores para a detecção de moléculas em pequenas concentrações [35, 36, 37]. É possível tornar a superfície do grafeno mais reativa introduzindo defeitos ou grupos funcionais de superfície, por exemplo, a dopagem química com átomos de boro [5], nitrogênio [5], e também através de grupos funcionais, tais como carboxila, carbonila e grupos amina [33]. Apesar de existirem alguns estudos de desenvolvimento e aplicação bem sucedidos até agora, a compreensão do comportamento básico dos compostos aromáticos substituídos no grafeno, ainda não está completa. A simulação molecular pode fornecer uma compreensão do nível molecular de interações entre os compostos aromáticos substituídos e o grafeno em processos de adsorção.

No sistema *bulk*, as interações intermoleculares das moléculas aromáticas são responsáveis pela formação de *cluster* [38, 39, 40, 41], aplicações em química supramolecular [42], materiais bioinspirados [43, 44, 45], engenharia de nanomateriais [42], e parametrização de campos de força derivados de cálculos *ab initio* [46, 47, 48]. Estas estruturas resultam da competição entre as interações X- π (X é qualquer elemento da tabela periódica) [49, 50], π - π [51, 52, 53, 54, 55]. Se conseguirmos implementar estas competições das interações do sistema *bulk*

no campo de força clássico poderemos obter as propriedades termodinâmicas deste sistema. A dinâmica molecular elucidará uma ideia da origem da estrutura molecular calculada pela função da distribuição radial. Isso será relevante para sistemas como moléculas aromáticas que dependem das “competições” entre as interações em cada configuração do sistema.

Usando como base a biocompatibilidade e estrutura em forma de favo de mel do grafeno, diferentes tipos de biomoléculas, tais como DNA, proteínas, enzimas, vírus e outros foram integrados com estruturas de grafeno. Nesta tese estudamos as propriedades eletrônicas de algumas moléculas: benzeno, fenol, catecol e dopamina. Tais moléculas são a base de biomoléculas grandes, possuem interações do tipo $\pi - \pi$, ligações de hidrogênio (LH) e comportamentos interessantes em meio aquoso.

Por que a interação benzeno-benzeno é tão importante? A resposta é simples: o benzeno é um protótipo de interações aromáticas. Entender a natureza da interação BZ-BZ elucidará a descrição da natureza de moléculas maiores, proteínas [56] [57], DNA, RNA, e também neurotransmissores [58][59], como por exemplo a dopamina.

O protótipo aromático mais simples encontrado na natureza foi descoberto em 1825 por Michael Faraday, e sua fórmula estrutural é C_6H_6 [60], como ilustra a figura 1.4 (a). Uma das propriedades estruturais da molécula de benzeno é sua simetria D_{6h} . A distribuição eletrônica do BZ, cada carbono (C) contém dois elétrons p (hibridização sp^2), cada átomo de C doa um elétron para o anel deslocalizado situado em cada uma das faces da molécula. A sobreposição dos orbitais p origina a nuvem de elétrons π na molécula. O primeiro monopolo não nulo do BZ é o quadrupolo, os valores obtidos experimentalmente indicam o valor de -8.09 a -9.98 DÅ [61, 62]. Este valor negativo está relacionado com a distribuição eletrônica da nuvem de elétrons π e com a possibilidade desta se comportar como um aceitador fraco de *ligações de hidrogênio*.

Experimentos via espalhamento de nêutrons [63], difração de raios X [64], nêutrons pulsados [65], espectroscopia ótica de efeito Kerr [66] e, recentemente, espalhamento de raios X [67, 68] mostraram a estrutura do benzeno na fase líquida. No experimento de difração de raios X [64] a função de distribuição intermolecular carbono-carbono (RDF) apresentou três picos, como ilustrado na figura 1.1. A origem dos picos é atribuída às possíveis orientações da molécula

aromática, ou seja, *as configurações mais prováveis* deste sistema. A explicação física da localização e origem dos picos ainda está em debate [64, 63, 69, 70, 71, 72, 73, 74]. Sendo assim, um potencial atomístico capaz de reproduzir as configurações essenciais do sistema *bulk* seria relevante para compreender este sistema.

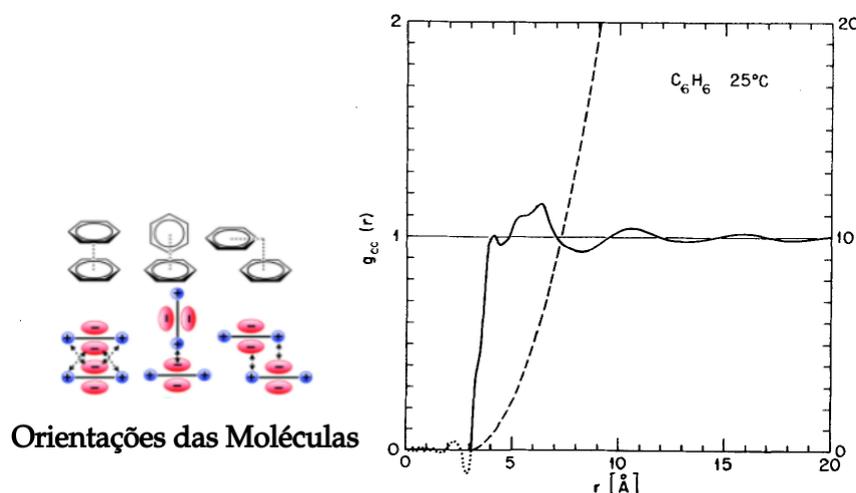


Figura 1.1: Carbono-carbono intermolecular RDF para o benzeno líquido ($\rho = 0,899 \text{ g/cm}^3$ e $T = 25^\circ\text{C}$) obtida via experimento [64]. Linha pontilhada é o potencial da referência [64]. Figura retirada da referência [64].

Investigações sobre a formação de *cluster* do benzeno *bulk* também foram relatadas [75, 76, 77, 78, 79, 80, 81], com o objetivo de fornecer uma descrição detalhada das interações aromáticas nos aglomerados. Estudos baseados na distribuição angular propõem que os aglomerados de benzeno na fase líquida consistem em estruturas paralelas e *T-Shaped*. A primeira configuração predomina em pequenas distâncias, enquanto que a segunda predomina para grandes distâncias [75]. O benzeno na fase sólida exibe uma estrutura cristalina ortorrômbica que consiste apenas na configuração *T-Shaped* entre os anéis de benzeno [82, 83, 84, 79]. Murata et al. [85] através do estudo de difração de raios X, observaram que o benzeno sólido abaixo da temperatura de fusão mostra um cristal de plástico entre as fases sólida e líquida.

Apesar da molécula de benzeno ser classificada como um soluto hidrofóbico [86], o BZ apresenta a capacidade de formar ligações de hidrogênio, através de seus elétrons π , atuando como aceitador de LH, e pode formar LH fracas como doador de prótons [87]. A mistura água-benzeno é um sistema muito estudado na literatura. As ligações de hidrogênio de natureza π apresentam como aceitador de prótons [87].

Buckingham *et al.* [88] apontaram a partir de cálculos de modelos simples que as estruturas de *clusters* moleculares são principalmente determinadas por interações eletrostáticas. Os cálculos *ab initio* da interação do benzeno com água, amônia e metano indicam que a direcionalidade das interações nesses sistemas (OH / π , NH / π e interações CH / π) é determinada principalmente pelas interações eletrostáticas e dispersão. Allesch *et al.* [89] via DM *ab initio* e DM clássica mostrou que existem diferenças significativas nas funções de distribuição radial água e benzeno obtidas através dos dois métodos. Os autores salientaram a importância de um potencial para misturas que seja capaz de descrever corretamente a estrutura do benzeno hidratado.

O benzeno é pequeno e uma molécula simples [90]. Por isto, escolhemos esta molécula como um teste para iniciar a parametrização de potenciais atomísticos derivado de cálculos *ab initio*. Além disto, na literatura existem muitos trabalhos experimentais [64, 91, 92, 61, 63, 93] e computacionais [69, 94, 95, 96, 90, 97, 46, 98, 48] disponíveis para uma comparação eficaz dos resultados.

O fenol tem uma estrutura de anel aromático com um grupo hidroxila (OH), como ilustra a figura 1.4 (b), e forma um sólido incolor quando puro. Ele fica avermelhado quando exposto ao ar. O fenol é produzido a partir do petróleo e é utilizado como precursor na fabricação de plásticos e de numerosos fármacos [32]. É um importante grupo funcional, encontrado em diversas reações químicas e biológicas. Este composto é utilizado na preparação de líquidos de limpeza oral e pílulas para curar a dor de garganta [99]. Também é usado como fungicida, antibacteriano e desinfetante nas indústrias de química, farmácia e clínicas [100, 101]. No entanto, o fenol e o catecol são poluentes tóxicos em água bem conhecidos [99, 102, 103]. O contato prolongado com o vapor de fenol é prejudicial à pele e a exposição repetida ao fenol pode danificar o coração, pulmão, fígado, cérebro e rins.

O catecol é um derivado do benzeno com dois grupos vizinhos (orto) de hidroxila (OH), como ilustra a figura 1.4 (c), é uma importante matéria prima ou material processado usado em diversas indústrias, como por exemplo, indústrias de fotografia, tintas, cosméticos, polímeros e ainda em indústrias químicas e farmacêuticas [102]. Os catecóis participam de vários processos e funções naturais, que vão desde as propriedades adesivas dos organismos marinhos ao armazenamento de íons de metais de transição. Sendo assim, existem muitos trabalhos de sis-

temas baseados em catecóis destinados a desenvolver adesivos funcionais e revestimentos com propriedades aprimoradas [104, 105, 106, 107, 44, 108, 45].

Na natureza encontra-se o catecol na composição de bioadesivos, como no caso dos mexilhões (*Mytilus edulis*), muito comum na costa brasileira. Os materiais bioinspirados têm uma adesão sustentável sob ambiente úmido, e ganharam um grande interesse em várias aplicações, pois os mexilhões marinhos têm uma capacidade notável para se unir a superfícies sólidas debaixo d'água. O catecol da proteína *3,4-dihydroxy-L-phenylalanine* (L-dopa) interage com a superfície para conseguir a adesão [109, 45]. Esta adesão em uma variedade de superfícies é atribuída às interações de van der Waals, $\pi - \pi$, cátion- π , associações hidrofóbicas e outras interações eletrostáticas. O catecol é um derivado de benzeno que contém dois grupos hidroxila vizinhos no anel aromático, como ilustra a figura 1.4 (c). Isto sugere que o anel aromático e os grupos hidroxila podem desempenhar um papel significativo na adesão. Os bioadesivos baseados em mexilhões são mais flexíveis, não tóxicos/alérgicos, têm baixos custos, aderem-se a uma variedade de superfícies úmidas e secas [45]. Estas propriedades podem ser explicadas através da interação entre água-catecol em superfícies hidrofílicas.

Alguns trabalhos utilizam estruturas poliméricas baseadas em catecol. Estes têm como objetivo desenvolver adesivos para o uso geral. A polidopamina (PDA) resulta da oxidação da dopamina (neurotransmissor) [43, 44, 45], sendo um polímero importante em várias aplicações industriais [43]. A propriedade de adesão da PDA é atribuída a presença de vários catecóis em sua estrutura. Guardingo *et. al.* [107], relataram que a adesão média de uma monocamada de polidopamina terminada em catecol, submetido em substrato de ouro foi superior à força máxima de adesão de um filme amorfo de PDA. Estes resultados sugerem que os catecóis são os principais responsáveis pela adesão interfacial dos filmes de polidopamina. Esta adesão é atribuída ao anel aromático e aos grupos OH do catecol que contribuem para a adesão, através de ligações de hidrogênio, interações $\pi - \pi$ e dispersão.

Os neurotransmissores são substâncias que existem naturalmente no cérebro, e servem para conduzir a transmissão de uma célula nervosa (neurônio) para outra. A dopamina (DA), *2-(3,4-dihidroxi-fenil)etilamina*, cuja a estrutura é ilustrada na figura 1.2 (b), a qual também apresenta um anel aromático, é um importante neurotransmissor do grupo das catecolaminas [36]. A anormalidade do nível de DA no organismo tem sido relacionado com muitas doenças, dentre

elas o Mal de Parkinson, Alzheimer, transtorno de deficit de atenção e hiperatividade (TDAH), depressão, esquizofrenia e infecção pelo HIV [36]. Portanto, a detecção rápida DA no sistema biológico é muito importante para a análise de diagnóstico de distúrbios neurológicos [37].

Existem várias técnicas experimentais para a detecção de dopamina, dentre elas espectroscopia de massa, detecção eletroquímica e sensor baseado em transistor [36]. Recentemente, vários trabalhos têm surgido na literatura com o objetivo de explorar eletrodos sólidos com base em grafeno, grafeno-dopado/funcionalizado, segundo a figura 1.2 (a), para a determinação de níveis de DA em fluídos do sistema nervoso central na presença de vários compostos, como o conhecido ácido ascórbico (AA), já que seu potencial de oxidação ocorre próximo ao potencial de oxidação da DA [36, 110, 111, 112, 113, 114].

Zhang *et al.* [113] desenvolveram um dispositivo de detecção sensível para DA em um meio aquoso. O grafeno funciona como base de eletrodos de *gate*, atribuindo um desempenho estável e de alta sensibilidade para detecção de DA, devido a sua propriedade de transporte de elétrons (condutividade balística). Os autores investigaram via experimento que o mecanismo de detecção do dispositivo deve-se principalmente à reação eletroquímica da DA (transferência de dois elétrons da molécula) no eletrodo baseado em grafeno, o que leva à alteração da voltagem nas interfaces do eletrodo de grafeno, como mostra a figura 1.2 (b). O dispositivo pode medir as concentrações de dopamina até 1 nM, como mostra a figura 1.2 (c), sendo que alguns dispositivos mostraram o limite de detecção até 0.1 nM [113]. Considerando que os níveis de dopamina na urina e no plasma estão nas concentrações de níveis μM e nM, respectivamente, os dispositivos com eletrodos de *gate* baseado em grafeno serão potencialmente úteis para aplicações clínicas no futuro. Além disso, ao realizar algumas modificações no eletrodo de grafeno, como por exemplo o uso de óxido de grafeno melhora a sensibilidade do dispositivo ao detectar a dopamina, colesterol, água e outras biomoléculas [113].

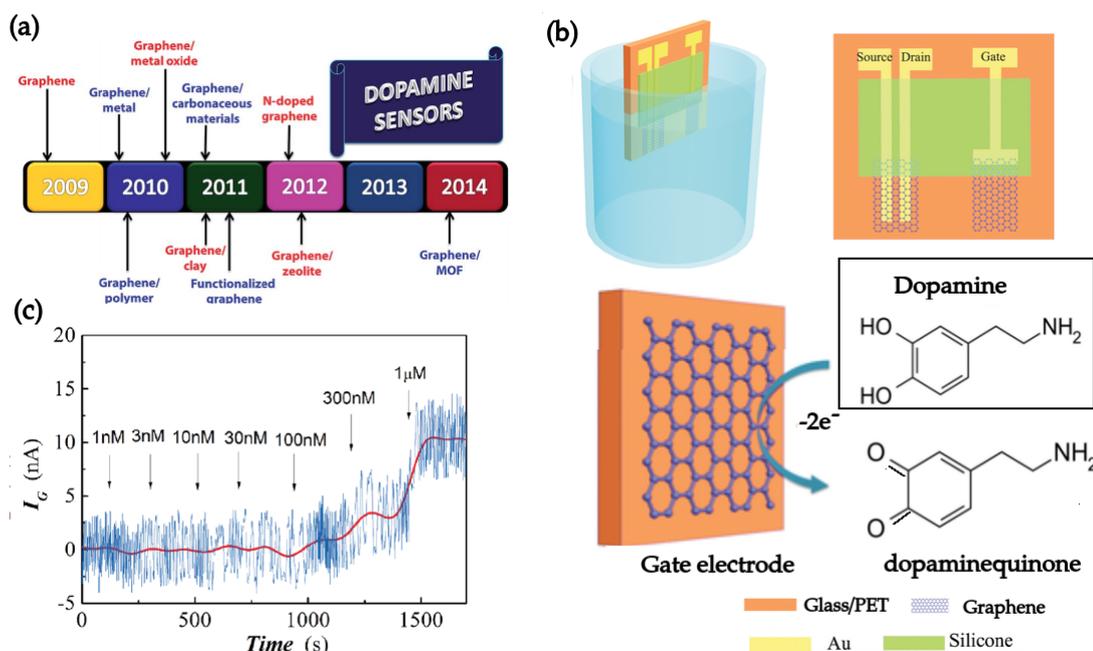


Figura 1.2: (a) Cronograma do desenvolvimento de grafeno como base de eletrodo para detecção eletroquímica de dopamina. (b) Dispositivo de detecção de DA com eletrodos baseado em grafeno. (c) Corrente de *gate* no dispositivo com diferentes concentrações de DA. Figura retirada da referência [113].

Messersmith *et al.* [115] prepararam um polímero sintético inspirado no mexilhão azul para projetar um método de revestimento de substrato para a imobilização de DNA sobre superfícies. O mecanismo pelo qual o DNA acabou imobilizado na camada polimérica não foi determinado, mas os autores sugeriram que, como no caso da PDA, poderia envolver ligações covalentes entre resíduos de quinona ($C_6H_4O_2$) e aminas na sonda de DNA, ou interações não covalentes entre estes, como interações $\pi - \pi$ e ligações de hidrogênio. Também foi feita a hipótese de que tanto as porções de catecóis quanto as porções de amina livres poderiam contribuir para a adesão versátil, na qual tanto polidopamina (catecol-terminado) como a lisina (amina-terminada) representam 50% do teor total de aminoácidos.

Nos últimos anos surgiram alguns trabalhos experimentais e teóricos sobre a adsorção de poluentes em grafeno para aplicações de filtros e sensores [116, 117, 32, 118]. Leenaerts *et al.* [119], demonstraram que as moléculas de água, NH_3 , CO , NO_2 e NO , podem ser adsorvidas em grafeno. Os resultados indicaram que a transferência de carga é altamente dependente da orientação das moléculas em relação ao grafeno, com energias de adsorção da ordem de meV. Na mesma linha, trabalhos relataram a adsorção de moléculas orgânicas como benzeno e naftaleno [120], em grafeno. Estudos semelhantes foram feitos por Hernández *et al.* [101] demonstraram

que o grafeno e o grafeno dopado com alumínio (AL) podem adsorver o fenol.

Li *et al.* [121] investigaram a adsorção de múltiplas moléculas aromáticas no grafeno. Eles observaram, via simulações de DM, que o efeito de grupos substituintes no anel aromático aumenta a energia de adsorção no grafeno. As energias de interação entre os substituintes hidroxila-benzeno e o grafeno são ilustradas na figura 1.3 (a) e (b). Note que ao aumentar o número de moléculas em cada sistema a energia de interação molécula-grafeno aumenta rapidamente, e então atinge um valor de platô, como ilustrado na figura 1.3 (a). Quando o número de moléculas é menor que 28, há uma correlação linear entre a energia de interação e o número de moléculas. No entanto, quando o número de soluto é superior a 28, o empilhamento molecular e a forte interação entre as moléculas do adsorvato influenciam a adsorção (energia) entre todas as moléculas de soluto e a superfície. Note que a hidroquinona tem uma afinidade mais forte à folha de grafeno do que o floroglucinol se o número de moléculas é superior à 84. Além disto, eles exploraram o efeito do número de camadas de grafeno na adsorção. As energias de interação entre os substituintes hidroxila-benzeno e as superfícies de grafeno mono, duplo, triplo e quádruplo foram calculados, e não são observadas diferenças significativas entre os substituintes quando a espessura da camada de grafeno é maior que dois. Indicando que o número de camadas de grafeno tem pouca relevância para as energias de adsorção na superfície, como ilustrado na figura 1.3 (b).

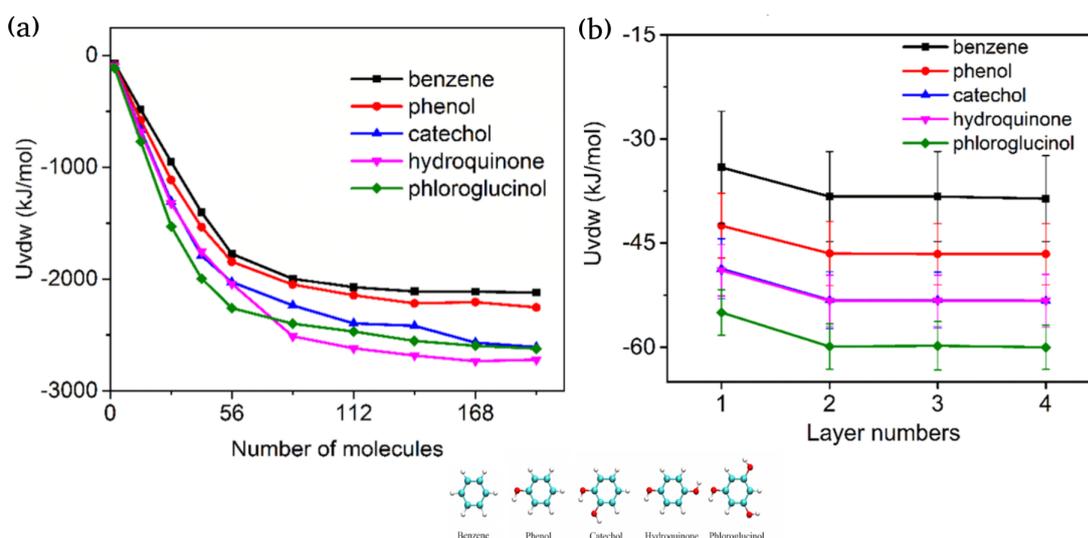


Figura 1.3: (a) Energia de interação entre os substituintes hidroxila-benzeno e uma monocamada de grafeno como uma função do número de moléculas de adsorvato. (b) Energia de interação entre os substituintes hidroxila-benzeno e o grafeno como uma função de camadas de grafeno. Figura retirada da referência [122].

Existem muitos trabalhos na literatura que usam outros materiais para investigar a energia de adsorção de moléculas-superfície, como por exemplo, sílica [106, 45], Janus MoSSe [123, 124], e h-BN [125, 11]. Chen *et al.* observaram via DM que a superfície de h-BN consegue capturar as moléculas poluentes aromáticas, e confirmou que o nanomaterial h-BN tem um grande potencial em aplicações ambientais [125]. Além disto, Lei [11] *et al.* sintetizaram nanofolhas de nitreto de boro poroso como adsorventes para uma limpeza eficaz da água.

Miam *et al.* [106] investigaram a interação entre o catecol, a sílica (SiO_2) e cinco moléculas de água, via cálculos *ab initio* e DM *ab initio*. Os autores observaram que o catecol se liga à superfície, através das interações $\pi - \pi$, LH, e desloca as moléculas de água *preadsorbed*. Recentemente, o mesmo grupo [45] investigou a energia de interação da L-dopa com a sílica, via DFT. Os autores observaram que o catecol tem um papel fundamental quando a L-dopa interage com uma superfície de sílica. Sendo que o catecol forma quatro ligações de hidrogênio com a superfície, e a energia de interação L-dopa-sílica equivale à 1.37eV [45]. De fato, a liberdade de orientação das ligações O-H, contribui para o catecol se ligar a uma grande variedade de superfícies em configurações distintas [106, 45].

Sistemas simples como estudo entre dímeros de benzeno, fenol, catecol e dopamina podem levar à construção do potencial de interação de várias moléculas diferentes e superfícies-molécula. Além do fato da interação de moléculas como água-benzeno, água-fenol, água-catecol atraíram uma série de trabalhos experimentais e teóricos [74, 126]. A obtenção de um potencial atomístico derivado de cálculos quânticos destes dímeros é de grande interesse para descrever propriedades termodinâmicas, estruturais, ligações de hidrogênio e diagrama de fases entre misturas.

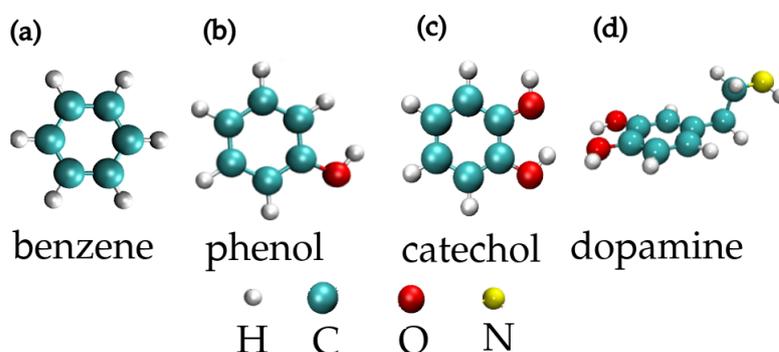


Figura 1.4: (a) Molécula de benzeno. (b) Molécula de Fenol. (c) Molécula de Catecol. (d) Molécula de Dopamina.

Como estes sistemas apresentam suas interações dominantes de natureza quântica, parece natural o uso de cálculos *ab initio* na sua descrição. A determinação das interações intermoleculares relativamente fracas de compostos aromáticos apresentam desafios significativos via experimentos e cálculos de estrutura eletrônica. As simulações moleculares quânticas oferecem uma abordagem para determinar potenciais intermoleculares efetivos. Em muitos casos, os parâmetros do campo de força para potenciais Lennard-Jones e, por vezes, o potencial de Coulomb são obtidos ajustando-os a dados experimentais.

Alguns campos de força foram desenvolvidos para a simulação de sistemas biológicos e fornecem os parâmetros de interação para as moléculas aromáticas. No entanto, a precisão desses campos de força fornecem bons resultados apenas na região de pressão e temperatura para os quais o sistema foi parametrizado. Particularmente, no caso de misturas de moléculas-superfície esta técnica torna-se inadequada, pois um modelo parametrizado para o sistema puro não necessariamente funciona para a mistura.

Os estudos *ab initio* das interações de grafeno e dopamina bem como sílica e dopamina na presença de água são muito limitados, pois o número de moléculas que podem ser simuladas é muito pequeno. Como a água forma uma rede de ligações de hidrogênio, efeitos cooperativos são importantes, levando a um comportamento coletivo que não pode ser capturado por um tratamento local e com um número reduzido de moléculas. Para contornar este problema, uma opção é usar potenciais clássicos atomísticos. Estes, no entanto, por serem ajustados com alguma propriedade específica calculada a temperatura ambiente, não capturam efeitos quânticos de forma correta. Isto gera um problema, pois nas superfícies do grafeno ou sílica as interações entre as macromoléculas e as superfícies são fundamentais.

Neste trabalho estamos propondo uma alternativa para este dilema entre capturar efeitos quânticos e obter a influência do comportamento coletivo da água, desenvolvendo potenciais de interação atomísticos para as interações grafeno-macromolécula (benzeno, catecol, fenol, dopamina) e macromolécula-macromolécula a partir das interações quânticas. A estes potenciais serão adicionadas moléculas de água, estas já parametrizadas por um modelo atomístico Tip4p/2005 [127] que é reconhecido por apresentar bons resultados em *bulk* [128] e em sistemas confinados [129].

Obviamente, os potenciais atomísticos desenvolvidos para as macromoléculas não irão reproduzir perfeitamente propriedades globais de *bulk* da solução de macromolécula pura, pois partem de uma parametrização a temperatura zero (DFT). No entanto, isto não deve ser um problema, pois como o nosso interesse é estudar a mistura água-macromolécula na superfície de grafeno, efeitos entrópicos na superfície serão menos relevantes.

Sendo assim, a nossa proposta é parametrizar potenciais intermoleculares derivados de cálculos *ab initio*, capazes de prever as propriedades de equilíbrio de uma grande variedade de compostos orgânicos e biomoléculas em uma ampla gama de temperaturas nos sistemas 2D. O nosso interesse é parametrizar um campo de força para a dopamina e dopamina-GR. Além de ser interessante para aplicações biológicas, a dopamina tem algumas características importantes para o nosso processo de modelagem: é pequena e tem grupos *OH* e *NH₂* que se dissociam em água. A presença destes dois grupos produz uma interação eletrostática e ligações de hidrogênio com a água e com o grafeno.

A dopamina possui muitos graus de liberdade, e a fim de obter um potencial atomístico eficiente iniciaremos a parametrização para sistemas mais simples, através de alguns protótipos de molécula aromática ("famílias"): benzeno-benzeno, fenol-fenol, catecol-catecol e molécula-grafeno. Apesar de usarmos a dopamina como objeto principal deste estudo, as observações obtidas servirão para a modelagem de moléculas maiores.

Como uma primeira etapa deste projeto obtemos as energias de interação *ab initio* entre molécula-molécula e molécula-grafeno para diferentes configurações em função da distância entre elas. A comparação entre as energias das diferentes configurações permite descartar algumas que são energeticamente favoráveis. Obtidas as energias de interação por meio da mecânica quântica, será feito um ajuste destas energias, através de interações intermoleculares clássicas do tipo Lennard-Jones mais o termo de Coulomb. O ajuste irá abraçar todas as configurações. Como algumas são mais prováveis será usado um peso de Boltzmann para compensar esta energia. De posse destes potenciais atomísticos, iremos analisar o comportamento de uma mistura molécula-molécula, molécula-grafeno, molécula-água e grafeno-molécula-água (grafeno-dopamina-água; catecol-benzeno, catecol-água).

O passo inicial é parametrizar o dímero de benzeno para implementar na mistura benzeno-grafeno. Em princípio parametrizamos o sistema *bulk* em três dimensões benzeno-benzeno, com o objetivo de avaliar a interação da mistura benzeno-grafeno, em duas dimensões. Na parametrização do potencial benzeno-benzeno a energia das configurações mais estáveis em temperatura zero prevalece. Sendo assim, ao implementar este potencial no sistema benzeno-grafeno, iremos investigar o comportamento das moléculas em cima da folha com um potencial que descreve as energias das configurações mais estáveis entre dímeros de benzeno em temperatura zero.

Como forma de avaliar o potencial do modelo atomístico obtido a partir das energia DFT, calculamos o diagrama de fases do benzeno em um sistema *bulk*-3D, via dinâmica molecular usando o potencial atomístico. Observamos que o diagrama de fases pressão versus temperatura, uma coexistência de fases entre uma fase gás e uma de líquido terminando em um ponto crítico. Nosso diagrama de fases reproduz de forma qualitativa o diagrama de fases pressão versus temperatura dos trabalhos experimentais para o benzeno [130, 131, 132], os quais apresentam um ponto crítico gás-líquido.

Esta tese consiste em oito capítulos, e serão apresentados da seguinte forma: no capítulo 2 será descrita uma breve revisão da metodologia de simulação quântica usada na tese; no capítulo 3, será descrito o método para obter potenciais atomísticos a partir de cálculos *ab initio* e mostraremos que a partir de potenciais clássicos é possível obter o diagrama de fases pressão versus temperatura via Dinâmica Molecular; no capítulo 4, serão apresentados os resultados para as propriedades eletrônicas dos sistemas investigados; no capítulo 5, discutiremos os resultados da parametrização do potencial atomístico BZ-BZ e BZ-Gr; no capítulo 6, serão abordados os resultados da dinâmica molecular do benzeno *bulk*. As conclusões e perspectivas serão apresentadas no capítulo 7. As partes originais desta tese encontra-se nos capítulos 4,5,6 e 7. Os artigos publicados referentes à tese serão apresentados no capítulo 8.

Capítulo 2

Cálculos de Estrutura Eletrônica

Neste capítulo os métodos usados para a realização do cálculo de energias *ab initio* serão detalhados. Em particular será explorada uma metodologia que permite calcular a energia de interação entre homodímeros e moléculas-superfícies em função da distância entre elas. Este cálculo energético será realizado de forma que a interação torna-se nula para distâncias muito grandes.

2.1 Introdução

As propriedades de um sistema quântico não relativístico, em particular, átomo, molécula ou sólido, são determinadas pela equação de Schrödinger:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi; \quad (2.1)$$

o operador \mathcal{H} na equação (2.1) é o hamiltoniano de um sistema de N elétrons e M núcleos dado por:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad (2.2)$$

onde i e j denotam os N elétrons, A e B os M núcleos, M_A a massa do núcleo, Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos; e E e Ψ são a energia total e a função de onda do sistema respectivamente. Os operadores Laplacianos $\vec{\nabla}_i^2$ e $\vec{\nabla}_A^2$ envolvem diferenciações com respeito às coordenadas do i-ésimo elétron e A-ésimo núcleo. O primeiro termo da equação (2.2) representa a energia cinética dos elétrons, o segundo a energia cinética dos núcleos, o terceiro é a

interação de Coulomb atrativa elétron-núcleo, o quarto e quinto termos são as repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo. O hamiltoniano acima foi escrito em unidades atômicas, isto é, a carga e a massa do elétron assim como a constante de Planck têm valor unitário. A solução exata da equação de Schrödinger é possível para o átomo de hidrogênio [133]; entretanto, para sistemas de muitas partículas temos que recorrer a métodos aproximativos, alguns dos quais serão discutidos nesta tese.

Os elétrons possuem massa muito menor do que a massa dos núcleos; eles movem-se rapidamente e os núcleos não acompanham esta dinâmica, e podem ser considerados fixos. Sendo assim, a energia cinética dos núcleos será considerada nula e a interação núcleo-núcleo constante. O hamiltoniano eletrônico total, torna-se:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.3)$$

Esta aproximação é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer. O hamiltoniano eletrônico pode ser interpretado como o hamiltoniano que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos. Nesse hamiltoniano, as posições instantâneas dos núcleos definem o potencial externo

2.2 Método de Thomas-Fermi

Em 1927, Thomas [134] e Fermi [135] empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons livres nos átomos que depois foi aplicado a moléculas, sólidos e núcleos. Nesta seção daremos uma breve exposição do método de Thomas-Fermi.

Este método supõe que o átomo comporta-se como um gás de elétrons livres confinado (decaimento exponencial) em uma região do espaço. Seja $\phi(\vec{r})$ a energia potencial do elétron no ponto \vec{r} . As variações de $\phi(\vec{r})$ serão superiores ao comprimento de onda de De Broglie dos elétrons, o que implica que este comprimento de onda é bem menor que o tamanho dos átomos. Portanto, podemos utilizar uma aproximação semiclássica e definir um momento no ponto \vec{r} . Neste contexto, o elétron sente o potencial do núcleo e o potencial devido aos outros elétrons, o que resulta no potencial efetivo dado por:

$$\frac{p_m^2(\vec{r})}{2m} - e\phi(\vec{r}) = -eA, \quad (2.4)$$

onde $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$ e p_m é o valor máximo do momento e a constante A é determinada pelas condições de contorno, com $A = 0$ para átomos neutros. Desde que assumimos que os elétrons do átomo comportam-se como um gás de elétrons livres no estado fundamental, a densidade eletrônica local $n(\vec{r})$, é determinada pelo momento máximo:

$$n(\vec{r}) = \frac{p_m^3(\vec{r})}{3\hbar^3\pi^2}, \quad (2.5)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Substituindo (2.4) em (2.5), temos:

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} [2me(\phi(\vec{r}) - A)]^{\frac{3}{2}}, \quad (2.6)$$

e $\phi(\vec{r})$ satisfaz a equação de Poisson:

$$\vec{\nabla}^2\phi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) = 4e\pi n(\vec{r}). \quad (2.7)$$

Por último, assumindo que o átomo tem simetria esférica, obtemos a equação de Thomas-Fermi:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) [\phi(\vec{r}) - A] = \frac{4e}{3\pi\hbar^3} [2me(\phi(\vec{r}) - A)]^{\frac{3}{2}}. \quad (2.8)$$

Vamos introduzir, uma solução para a equação de TF e, posteriormente, o valor de A é fixado por condições de contorno. A solução é escrita da forma:

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{r}{Ze} (\phi(\vec{r}) - A), \quad (2.9)$$

ou,

$$\Phi(x) = \frac{ebx}{Z^{\frac{4}{3}}} (\phi(\vec{r}) - A), \quad (2.10)$$

onde

$$x = \frac{rZ^{\frac{1}{3}}}{b}; \quad (2.11)$$

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} a \approx .8853a, \quad (2.12)$$

e a é o raio de Bohr,

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (2.13)$$

Então, obtemos a equação:

$$x^{\frac{1}{2}} = \frac{d^2\Phi}{dx^2} = \Phi^{\frac{3}{2}}. \quad (2.14)$$

Temos as condições de contorno:

(i)- Quando $r = R$, onde R é o raio do átomo, temos a condição $n(\vec{R}) = 0$, para o átomo neutro, o que implica $\Phi(\vec{R}) = A = 0$; e para o átomo ionizado: $\Phi(\vec{R}) = A = \frac{(Z-N)}{R}$, onde N é o número de elétrons no átomo.

(ii)- Quando $r \rightarrow 0$ o potencial deve ser o mesmo que o potencial nuclear, isto é, $\phi \rightarrow \frac{Ze}{r}$, isto é, $\lim_{r \rightarrow 0} \{r[\phi(\vec{r}) - A]\} = Ze$.

(iii)- Finalmente, da continuidade do campo elétrico em R , temos: $-\left. \frac{d(\phi-A)}{dr} \right|_{r=R} = \frac{e(Z-N)}{R^2}$.

Se escrevermos $x_0 = \frac{RZ^{\frac{1}{3}}}{b}$, através das condições, acima, teremos: $\Phi(x_0) = \frac{Z-N}{Z}$, $\Phi(0) = 1$, $x_0 \left[\frac{d\Phi}{dx} \right]_{x_0=x} = \frac{-Z-N}{Z}$, para o átomo neutro: $\Phi(x_0) = \Phi'(x_0) = 0$ e $\Phi(0) = 1$.

O átomo de Thomas-Fermi tem raio infinito, o que é consistente com a condição inicial (2.4), pois para o elétron com $p(\vec{r}) = p_{max}(\vec{r})$, a energia de ionização seria nula e o elétron poderia escapar do átomo. Para $R = \infty$, o problema fica formalmente contornado, pois não tem sentido o elétron “mover-se”, ou escapar do átomo ($R = \infty$).

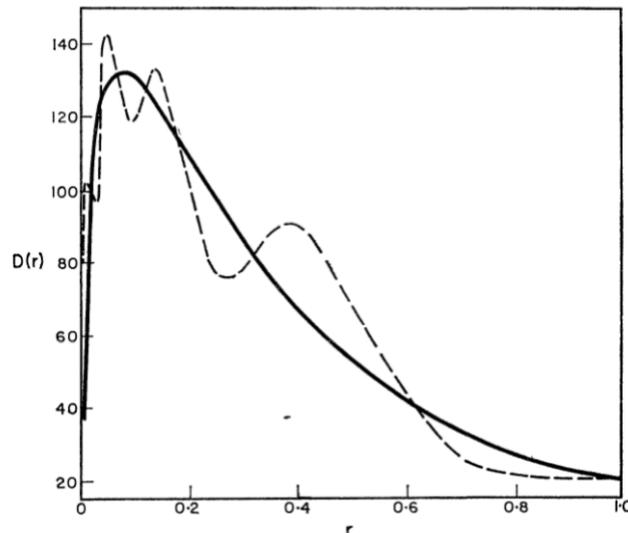


Figura 2.1: Distribuição da densidade eletrônica $D(r)$ (a distância r é expressa em unidades atômicas) para o átomo de Mercúrio. A linha cheia é o cálculo da Teoria de Thomas-Fermi e a linha pontilhada pelo Método de Hartree-Fock, este método será discutido no apêndice A. Figura retirada da referência [136].

A figura 2.1 mostra o cálculo da densidade eletrônica $D(r) = 4\pi n(r)r^2$ (a distância r é expressa em unidades atômicas) para o átomo de Mercúrio calculada através de dois métodos: Thomas-Fermi, linha cheia, e Hartree-Fock, linha pontilhada.

Apesar do método de Hartree-Fock descrever a distribuição de camadas eletrônicas, a Teoria de Tomas-Fermi é uma interpolação suave deste resultado.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Uma maneira de atacar o problema de muitos elétrons interagentes é tomar a densidade eletrônica como variável básica do problema, em vez do cálculo direto da função de onda do sistema, o que é em geral feito de forma aproximada, com exceção de sistemas unidimensionais e outros casos excepcionais. A função de onda de um sistema com N elétrons é um objeto com $3N$ variáveis, sem contar o spin, enquanto que a densidade eletrônica é uma variável local, dependente apenas da posição (x,y,z) [133]. Esta abordagem está na origem da Teoria do Funcional da Densidade, DFT, cuja principal vantagem está no fato de que as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser descritas, de forma bastante eficiente, utilizando-se apenas a densidade eletrônica [137].

O DFT foi introduzida em 1964, por Hohenberg e Kohn [138], através de dois teoremas que provam que a energia total de um sistema eletrônico é um funcional único da densidade eletrônica [139]. Em 1965, Kohn e Sham [140] propuseram as equações de Kohn-Sham para um gás não homogêneo. Em 1998, Walter Kohn e John Pople (pioneiro na implementação do DFT em química quântica computacional) foram laureados com o Nobel de Química.

O DFT, é aplicada em átomos, moléculas e sólidos, sendo um método eficiente para cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental [133]. O DFT é uma ferramenta utilizada por químicos e físicos, aplicada para cálculos de energia de ligação das moléculas na química e estrutura de bandas dos sólidos na física [137]. As teorias de Thomas-Fermi, Hartree-Fock (Apêndice A) e o Método $X\alpha$ (Apêndice B), são consideradas como ancestrais do DFT. Neste capítulo faremos um estudo dos fundamentos do DFT, conforme implementada no programa SIESTA [141] que usaremos em nosso trabalho.

2.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O coração do DFT são os teoremas de Hohenberg-Kohn, os quais são anunciados a seguir.

Teorema 1. O potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

Teorema 2. A energia do estado fundamental $E_0[n(\vec{r})]$ é mínima para a densidade $n(\vec{r})$ exata.

Mostraremos que dois potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} , diferentes a menos de uma constante aditiva geram a mesma densidade eletrônica no estado fundamental. Estes potenciais produzem hamiltonianos \mathcal{H} e \mathcal{H}' diferentes, os quais possuem estados fundamentais descritos por $|\Psi_0\rangle$ e $|\Psi'_0\rangle$ [133]. O Hamiltoniano eletrônico do sistema de N elétrons é dado por:

$$\mathcal{H} = T + V + V_{ext}, \quad (2.15)$$

onde T é o operador energia cinética, o potencial externo é V_{ext} e V é a interação elétron-elétron. Desta forma podemos escrever:

$$(T + V + V_{ext})|\Psi_0\rangle = \varepsilon_0|\Psi_0\rangle, \quad (2.16)$$

$$(T + V + V'_{ext})|\Psi'_0\rangle = \varepsilon'_0|\Psi'_0\rangle. \quad (2.17)$$

Provaremos a primeira parte do teorema por absurdo. Supondo que $|\Psi_0\rangle$ seja igual a $|\Psi'_0\rangle$ e então subtraindo (2.16) de (2.17), temos:

$$(V'_{ext} - V_{ext})|\Psi_0\rangle = (\varepsilon'_0 - \varepsilon_0)|\Psi_0\rangle, \quad (2.18)$$

onde ε_0 e ε'_0 são números reais. Isto significa que V_{ext} e V'_{ext} só podem diferir por uma constante, caso contrário $|\Psi_0\rangle \neq |\Psi'_0\rangle$. Novamente, por absurdo, mostraremos que diferentes potenciais externos conduzem a diferentes densidades eletrônicas no estado fundamental. De acordo com o princípio variacional:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle &< \langle \Psi'_0 | H | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | H' + V_{ext} - V'_{ext} | \Psi'_0 \rangle = \\ &\varepsilon'_0 + \int n'_0 [V_{ext} - V'_{ext}] d\vec{r}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

e

$$\begin{aligned} \varepsilon'_0 = \langle \Psi'_0 | H' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H + V'_{ext} - V_{ext} | \Psi_0 \rangle = \\ \varepsilon_0 + \int n_0 [V'_{ext} - V_{ext}] d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde

$$\langle \Psi_0 | V_{ext} | \Psi_0 \rangle = \int n_0(\vec{r}) V_{ext} d^3 r, \quad (2.21)$$

usando a suposição de que $n_0(\vec{r}) = n'_0(\vec{r})$ e somando (2.19) com (2.20), temos:

$$\varepsilon_0 + \varepsilon'_0 < \varepsilon'_0 + \varepsilon_0, \quad (2.22)$$

o que não é correto. Assim concluímos que $n_0(\vec{r}) \neq n'_0(\vec{r})$ para $V_{ext} \neq V'_{ext}$ e que portanto E_0 é o funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn podem ser generalizados para incluir estados degenerados. Há também muitas outras extensões que são importantes em cálculos práticos, como em sistemas polarizados e sistemas com temperatura finita [139].

É preciso estabelecer um esquema computacional e operacional eficaz, no contexto deste formalismo. Este caminho é mostrado por Kohn-Sham, os quais utiliza-se um sistema de elétrons não interagente e o potencial externo é tal que o estado fundamental deste sistema tem a mesma densidade eletrônica no estado fundamental que o sistema real. Na próxima subseção discutiremos o Formalismo de Kohn-Sham.

2.3.2 O Formalismo de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham [140], a partir da Teoria de Hohenberg-Kohn [138], desenvolveram um método para mapear o problema de elétrons interagentes em um problema de elétrons não interagentes com um potencial efetivo V_{KS} [142]. Este sistema não interagente (fictício) é o gás de elétrons de Kohn-Sham, ou seja os elétrons "reais" são substituídos por elétrons "efetivos" com a mesma densidade total, movendo-se como partículas independentes num potencial efetivo.

De acordo com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, a energia do estado fundamental de um gás de elétrons interagentes não homogêneo sob a ação de um potencial de um gás pode ser escrita como [140]:

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n], \quad (2.23)$$

onde $n(\vec{r})$ é a densidade e $G[n]$ é um funcional universal da densidade.

Em 1965, Kohn-Sham propuseram que o funcional $G[n]$ poderia ser escrito de forma,

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (2.24)$$

onde $T_s[n]$ e $E_{xc}[n]$ são os funcionais da energia cinética e da energia de troca e correlação de um sistema de elétrons não interagentes com uma densidade $n(\vec{r})$.

Kohn e Sham trazem a ideia de fazer uma aproximação para $G[n]$, porém o potencial de troca e correlação, $E_{xc}[n]$, não possui uma expressão conhecida. Um tratamento mais específico sobre essa grandeza daremos na próxima seção.

O princípio variacional estabelece que $E[n_0] < E[n]$, ou seja, a densidade que minimiza o funcional $E[n]$ é a densidade do estado fundamental. Desta forma, para obtermos a energia do estado fundamental devemos variar a equação 2.23 com relação a densidade eletrônica, mantendo fixo o número de partículas $\int n(\vec{r})d(\vec{r}) = N$, e assumindo $\int |\psi_i(\vec{r})d\vec{r}| = 1$. Fazendo isto, chegamos a equação de Kohn-Sham:

$$\mathcal{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r},n) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.25)$$

onde ψ_i e ε_i são as autofunções e autovalores de Kohn-Sham. Sendo

$$V_{KS} = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}, \quad (2.26)$$

O potencial V_{xc} denomina-se potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$V_{xc}(n) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.27)$$

E por último a densidade,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.28)$$

onde N é o número de elétrons. As equações de 2.25 - 2.28 são resolvidas de forma auto-consistente. Primeiramente assumimos um valor inicial para $n(\vec{r})$. Em seguida calculamos o potencial efetivo via 2.26, substituímos V_{KS} na equação 2.25; e obtém-se a nova densidade. Por fim, comparamos a nova densidade com a densidade inicial. Este procedimento é repetido até que não ocorram mudanças significativas na densidade eletrônica. A figura 2.2 apresenta um esboço ilustrativo deste processo.

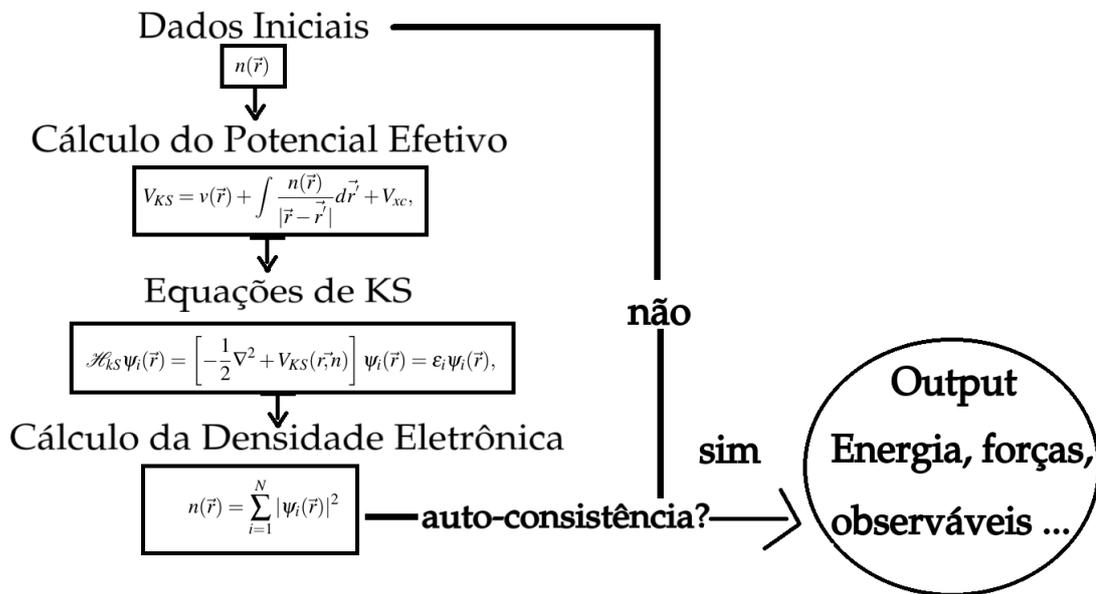


Figura 2.2: Ciclo de auto-consistência. Primeiramente assumimos um valor inicial para $n(\vec{r})$. Em seguida calculamos o potencial efetivo via (2.26) e substituímos em (2.25), assim a partir dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$ recalculamos a nova densidade, através da equação (2.28) onde compara-se com a densidade inicial. Este procedimento é repetido até que não ocorra mudanças significativas na densidade eletrônica; ou seja, o sistema atinge a convergência. A diferença significativa entre as densidades é estabelecida no *input* do programa SIESTA, em nosso trabalho usamos a tolerância de 0.0001. Figura retirada da referência [143].

Usando a densidade auto-consistente obtemos a energia total de Kohn Sham, dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int n(\vec{r})V_{xc} + E_{xc}[n]. \quad (2.29)$$

2.4 O Funcional de Troca e Correlação

Para realmente implementar o formalismo de Kohn-Sham é necessário utilizar uma aproximação para o potencial de troca e correlação. Se a densidade eletrônica, $n(\vec{r})$ variar lentamente no espaço, podemos fazer uma aproximação denominada de densidade local (LDA do inglês)[137] [144], em que o potencial de troca e correlação é dado por:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA} d\vec{r}, \quad (2.30)$$

onde o termo ϵ_{xc}^{LDA} é a energia de troca e correlação eletrônica por elétron, de um gás de elétrons não interagente de densidade constante [140]. A densidade de energia de troca para esse sistema é conhecida exatamente [145] e dada por:

$$\epsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{2\pi} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}. \quad (2.31)$$

A equação 2.31 é a densidade obtida para $\alpha = \frac{2}{3}$ da equação B.3. O termo ϵ_c^{LDA} , é obtido por meio de cálculos de Monte Carlo Quântico, para apenas alguns valores de densidade. A partir desses resultados, determina-se uma expressão analítica para ϵ_c^{LDA} em função da densidade, o que deve ser feito uma vez que $n(\vec{r})$ varia continuamente na equação 2.30. Nos trabalhos desta tese foi usada a parametrização de Perdew e Zunger [146] que reproduz os resultados e Monte Carlo Quântico obtidos por Ceperley e Alder [147].

Para sistemas com uma densidade eletrônica fortemente não uniforme, o funcional de troca e correlação tem uma fórmula similar ao do LDA, mas com ϵ_{xc} em função do gradiente generalizado da densidade eletrônica (GGA do inglês) [137] [148] [149]:

$$E_{xc}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.32)$$

Existem várias propostas para o funcional $E_{xc}[n]$ na aproximação do GGA; atualmente, as mais utilizadas são baseadas no trabalho de Perdew-Burke-Erezenhof e Lee-Yang-Parr-Beck [133].

Estes funcionais apresentam resultados satisfatórios para uma grande variedade de sistemas. No entanto, se um determinado sistema apresenta interações de van der Waals, entre dois fragmentos não ligados quimicamente, estas aproximações falham. A origem da interação de van der Waals está no acoplamento pelo campo elétrico gerado por flutuação quântica na densidade

eletrônica de um fragmento com as de outro fragmento. Este é um efeito de correlação dinâmica não-local que os funcionais locais e semi-locais tais como LDA e GGA não podem capturar. Para longas distâncias, a interação de van der Waals decai como $E_{vdW} = \frac{-C_6}{R^6}$ para sistemas moleculares [150].

Recentemente foram desenvolvidos métodos para incluir as interações de van der Waals (vdW) no DFT com uma implementação auto consistente [151, 152, 153]. O método vdW no DFT é computacionalmente mais caro e a energia de troca e correlação, para este funcional, tem a forma,

$$E_{xc}[n] = E_x^{GGA}[n] + E_c^{LDA}[n] + E_c^{nl}[n], \quad (2.33)$$

onde E_x^{GGA} é a energia de troca descrita pela aproximação GGA. A energia de correlação é descrita em duas partes, uma local E_c^{LDA} atribuída pela aproximação LDA, e uma parte não local E_c^{nl} , onde são incluídas as aproximações para tratar as interações de vdW [151, 152]. Esse método vem sendo empregado com sucesso para estudos de ligações de hidrogênio, interação entre gases nobres, grafite e pares de moléculas.

2.5 Método do Pseudopotencial

Pseudopotenciais [133, 141, 154, 155] foram originalmente introduzidos para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, eliminando a necessidade de incluir os elétrons do caroço e o forte potencial que os unem. A razoabilidade da teoria de pseudopotenciais é o fato de que os elétrons mais internos, do caroço não participam das ligações químicas e as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Na teoria do pseudopotencial, os cálculos são divididos em duas regiões: a região de valência e a região de caroço. A ideia deste método é estabelecer um raio de corte, r_c , que separa essas duas regiões. O pseudopotencial utilizado neste trabalho foi o de Troullier e Martins, que é chamado de potencial de norma conservada e é obtido a partir de cálculos atômicos auto-consistentes [133].

Se desejamos construir o pseudopotencial para um certo elemento, então utilizamos a equação de Kohn-Sham considerando apenas a parte radial [155]:

$$\left(\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{KS}[n, \vec{r}] \right) rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r), \quad (2.34)$$

onde $V_{KS}[n, \vec{r}]$ é o potencial auto-consistente para um elétron, $R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência, n e l são os números quânticos principal e de momento angular respectivamente. A forma real da função de onda dentro da região do caroço é portanto substituída por uma função analítica conveniente [154]:

$$F_r = rR(r) = r^{l+1} f(r), \quad (2.35)$$

a pseudofunção de onda radial na região do caroço é dada por $R(r)$ e l é o número quântico de momento angular. A função $f(r)$ é escolhida de forma a não gerar um potencial singular, onde $f(r) = e^{p(r)}$, $p(r)$ é um polinômio:

$$p(r) = \alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2 + \delta, \quad (2.36)$$

onde

$$f(r) = \exp[\alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2]. \quad (2.37)$$

O termo linear está ausente em (2.36) para evitar uma singularidade em $r=0$. Para determinarmos os coeficientes em $f(r)$, aplicamos as seguintes condições:

- (i) os autovalores de valência da pseudofunção de onda devem ser iguais aos da função real;
- (ii) a pseudofunção de onda não deve ter nós, para não haver singularidades no potencial, e deve ser igual a função de onda real fora do caroço;
- (iii) a pseudocarga contida em uma esfera com raio r_c deve ser igual a carga real na mesma esfera:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{Ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 dr; \quad (2.38)$$

(iv) a primeira e segunda derivadas da função $F(r)$ devem ser iguais às primeira e segunda derivadas da função de onda real no ponto $r = r_c$. O pseudopotencial $V^{Ps}(r)$ na região do caroço é obtido invertendo-se a equação radial de Kohn-Sham,

$$V^{Ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{F(r)} \frac{d^2}{dr^2} F(r), \quad (2.39)$$

O pseudopotencial deve ser testado em diversos ambientes químicos, por isso devemos remover a blindagem dos elétrons de valência. Isto é feito subtraindo do pseudopotencial a contribuição do potencial de Hartree e de troca e correlação devido a carga de valência, resultando no potencial iônico:

$$V_{ion}^{Ps} = V^{Ps} - \int \frac{n^v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - V_{xc}^v[n(\vec{r})]. \quad (2.40)$$

Em cálculos auto-consistentes [141], o potencial iônico é dividido em uma parte local, coulombiana de longo alcance que depende apenas da distância ao núcleo, e uma parte não local, dependente de l e de curto alcance que usando o procedimento de Kleinan e Bylander, para mais detalhes [156]:

$$V_{ion}^{Ps} = V_{ion,local}^{Ps}(\vec{r}) + \sum_l V_l^{Ps} |l\rangle \langle l| \quad (2.41)$$

2.6 Método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos

Para calcular a densidade eletrônica do estado fundamental é necessário escolher funções matemáticas que representem bem as autofunções de um elétron. O programa SIESTA utiliza uma combinação linear de orbitais atômicos LCAO (*LCAO-Linear combination of Atomic Orbitals*) para expandir os autoestados que satisfazem a equação de Kohn-Sham [141], e além disso o uso de funções de base são estritamente localizadas para a descrição das funções de onda. Podemos escrever:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\Phi_{\mu}\rangle, \quad (2.42)$$

onde $C_{i\mu}$ corresponde a coeficientes de combinação linear que representarão os orbitais $|\Psi_i\rangle$ como misturas de funções de μ base $|\Phi_{\mu}\rangle$. Os orbitais $|\Psi_i\rangle$ satisfazem $H|\Psi_i\rangle = \varepsilon_i|\Psi_i\rangle$, e usando 2.42 podemos escrever:

$$H \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\Phi_{\mu}\rangle = \varepsilon_i \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\Phi_{\mu}\rangle. \quad (2.43)$$

Multiplicando por cada uma das funções $\langle \Phi_{\mu'} |$ da base temos:

$$\sum_{\mu}^n H_{\mu'\mu} C_{i\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu}^n S_{\mu'\mu} C_{i\mu}, \quad (2.44)$$

onde, $H_{\mu'\mu} = \langle \Phi_{\mu'} | H | \Phi_{\mu} \rangle$ e $S_{\mu'\mu} = \langle \Phi_{\mu'} | S | \Phi_{\mu} \rangle$ é a integral de recobrimento e corresponde a uma medida da superposição das funções $|\Phi_{\mu'}\rangle$ e $|\Phi_{\mu}\rangle$. Na forma matricial:

$$[H - \varepsilon_i S]C_i = 0, \quad (2.45)$$

onde C_i é uma matriz ($N \times N$). O problema tem solução quando:

$$\det[H - \varepsilon S] = 0. \quad (2.46)$$

A equação 2.46 é chamada de equação secular, cuja solução fornece os autovalores ε_i e com esses autovalores é possível encontrar os coeficientes C_i através da equação (2.45).

Funções de Base

O SIESTA utiliza um procedimento para obtenção do hamiltoniano cujo o custo escala linearmente com o tamanho do sistema. A ideia dessa técnica é uso de orbitais atômicos de alcance limitado. A localização é alcançada, usando um confinamento por um potencial divergente ou funções de corte. No SIESTA, isso é realizado de modo suave utilizando um potencial [157],

$$V(r) = V_0 \frac{\exp\left(-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}\right)}{r_c - r}, \quad (2.47)$$

que possui valores desprezíveis na região do caroço cresce rapidamente para um raio interno r_i e diverge para o raio de corte r_c , assegurando uma localização suave das funções de onda.

Para definir o tamanho da base, o SIESTA utiliza a notação comum de múltiplas funções radiais para o mesmo l e m denotados por múltiplas- ζ . As funções de base para o átomo I ,

$$\Phi_{l,m,n}(\vec{r}) = R_{n,l}(\vec{r})Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (2.48)$$

onde $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e $R_{n,l}(\vec{r})$ é a parte radial do orbital atômico. O momento angular l, m pode ser grande, existem alguns orbitais com a mesma dependência angular, porém com diferentes dependência radial, assim surge a notação das bases múltiplas- ζ . Quando existe apenas uma função radial para cada l , a base é denominada *single- ζ* (SZ, do inglês), sendo a base mais simples. Uma segunda função orbital pode ser adicionada para formar

uma base dupla- ζ (*double- ζ* , do inglês), mais completa, ou adicionar a flexibilização angular (função de polarização, P). A flexibilidade angular é obtida adicionando-se camadas de momentos angulares mais altos do que o necessário para descrever os elétrons de átomos isolados. Em geral, para gerar esses orbitais polarizados, faz-se uso de polarização perturbativa, através de um campo elétrico uniforme. A base DZ mais as funções de polarização são conhecidas como DZP. Neste trabalho, foram utilizadas bases DZP, com um *energy shift* de 0.05 eV.

A figura 2.3, ilustra a distribuição eletrônica para cada átomo de Silício (Si), a quantidade de orbitais é dada pela configuração de valência. Na base SZ (DZ) utiliza-se quatro (oito) orbitais atômicos para cada átomo de Si.

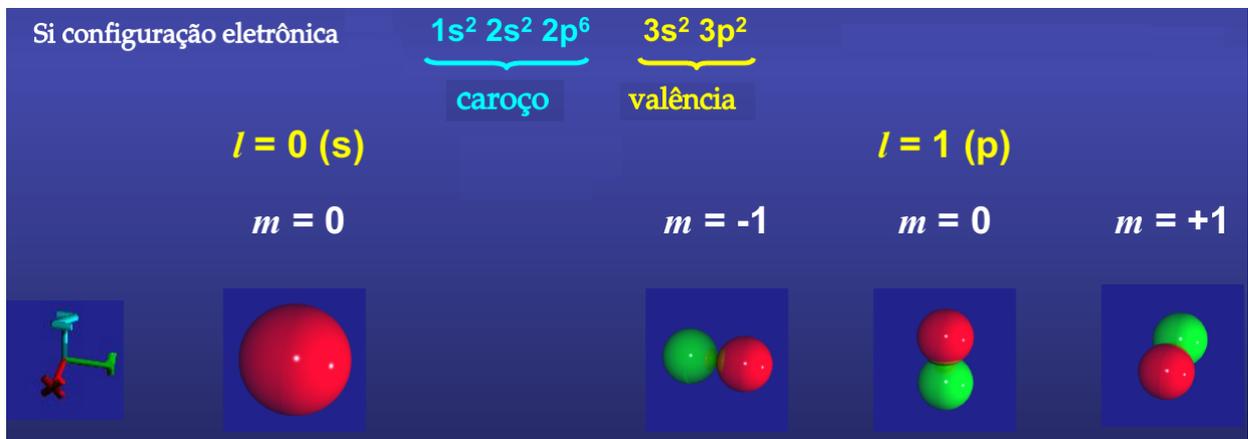


Figura 2.3: Distribuição eletrônica para cada átomo de Silício (Si). Figura retirada da referência [143].

2.6.1 Correção de Base

Um erro muito comum na utilização de orbitais localizados é conhecido como erro de superposição de base (BSSE, do inglês). Isso acontece sempre que se deseja calcular, por exemplo, energia de interação, E_{int} , e que envolve diferenças de energia das partes desse sistema. A origem do problema está no fato que o cálculo do sistema completo é feito com um conjunto de funções de base relativo ao cálculo dos fragmentos isolados se usamos uma base de orbitais atômicos. Um modo de corrigir o BSSE é via método de correção de Boys-Bernardi [158], no qual um conjunto de base inteiro é incluído em todos os cálculos. Assim,

$$E_{int} = E[AB] - EA[B^{fantasma}] - EB[A^{fantasma}]. \quad (2.49)$$

O cálculo da energia $E[A]$ é realizado na presença de orbitais fantasmas de B , sem considerar o núcleo ou o elétron de B . Um cálculo similar é realizado para $E[B]$, com os orbitais fantasmas

de A . Isso implica que os três termos da equação 4.1 tenham o mesmo número de conjunto de funções de base, sendo assim, uma melhor precisão para a E_{int} .

2.7 Hamiltoniano Eletrônico

Os cálculos deste trabalho foram realizados utilizando o programa livre: SIESTA [141], no qual está implementado um método completamente autoconsistente para cálculos baseados no DFT. Tal método é baseado na aproximação LCAO e utiliza como base pseudo orbitais atômicos, obtidos na aproximação de pseudopotencial descrita nas seções anteriores. Utilizando a teoria do pseudopotencial, o hamiltoniano de Kohn-Sham é escrito da forma:

$$\mathcal{H} = T + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{nl} + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}), \quad (2.50)$$

onde, $V^{local}(\vec{r})$ e V^{nl} são as partes local e não local do pseudopotencial no átomo I , $V^H(\vec{r})$ e $V^{xc}(\vec{r})$ são os potenciais de Hartree e de troca e correlação. No SIESTA a carga elétrica é separada em duas contribuições: uma é a densidade do átomo neutro n_0 e a outra representa a modificação sofrida pelo sólido δn_0 , que é a diferença entre a densidade real e n_0 , o potencial de Hartree tem a forma:

$$V^H(\vec{r}) = \delta V^H(n_0) + \delta V^H. \quad (2.51)$$

Podemos definir o potencial do átomo neutro V_{NA} como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree formado por, assim:

$$V_{NA} = V^{local} + V^H, \quad (2.52)$$

Reescrevendo (2.50), o hamiltoniano eletrônico, se escreve:

$$\mathcal{H} = T + \sum_I V_I^{nl} + \sum_I V_I^{NA} + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (2.53)$$

As forças atômicas são obtidas diferenciando a energia total com respeito às coordenadas atômicas. A relaxação estrutural é obtida quando a maior componente do vetor de força em qualquer átomo for menor que a tolerância estabelecida.

2.7.1 O Programa SIESTA

Os cálculos realizados neste trabalho foram feitos utilizando-se o programa O SIESTA [141] (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*, SIESTA do inglês), é um programa implementado para fazer cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab initio* para átomos, moléculas, sólidos. Ele utiliza a teoria do funcional da densidade, com as aproximações da densidade local, van der Waals, ou do gradiente da densidade como termos de troca e correlação. As interações entre elétrons e íons foram descritas pelo método do pseudopotencial.

Este código utiliza condições periódicas de contorno e um conjunto de bases numéricas e localizadas, escrevendo os orbitais de Kohn-Sham como combinações linear de orbitais atômicos (LCAO) de alcance finito. As bases localizadas permitem ao SIESTA calcular o hamiltoniano de Kohn-Sham com um custo computacional que escala linearmente com o tamanho, N , do sistema. Isto se deve ao fato de que as funções de base são nulas além de um certo raio de corte. Com isso, as propriedades avaliadas na região acima do raio de corte não precisam ser computadas possibilitando uma economia de tempo computacional.

2.7.2 Detalhes das Simulações

A avaliação das interações: molécula-molécula e Grafeno-molécula desta tese foram estudadas, através do programa SIESTA [141]. Empregamos a DFT auto-consistente de Kohn-Sham (KS) com a aproximação do linear da densidade (LDA) para o funcional de troca e correlação [138, 140, 142], que é considerado uma boa escolha para o estudo deste sistema, já que envolve apenas compostos orgânicos e não metais de transição. A interação entre o caroço iônico e os elétrons de valência é descrita pelo pseudopotencial não local de norma conservada de Troullier-Martins [155] com os projetores de Kleinman-Bylander [156], ao passo que os orbitais moleculares foram descritos por uma base localizada DZP, a qual emprega duas funções radiais, mais orbitais de polarização para cada momento angular. Todos os cálculos foram realizados utilizando a base DZP e um *meshcutoff* de 150 Ry. As geometrias das moléculas isoladas (benzeno, fenol e catecol) foram otimizadas através do cálculo das forças sobre cada átomo, de forma que as estruturas foram relaxadas até o momento em que o maior valor de força remanescente no sistema fosse menor que $0.025 \text{ eV}/\text{Å}$.

2.8 Resumo

Apresentamos uma revisão dos conceitos e métodos de interesse na descrição das propriedades eletrônicas, entre os quais destacamos a teoria do funcional da densidade. Em particular, discutimos a metodologia que permite calcular a energia de interação entre homodímeros e moléculas-superfícies em função da distância entre elas.

Capítulo 3

Método para Derivar Potenciais Atomísticos a Partir de Cálculos *Ab Initio*

Neste capítulo será apresentado um método para obter modelos atomísticos a partir de cálculos *ab initio*. Este método será aplicado para representar a interação entre moléculas de benzeno, benzeno e grafeno, e outros materiais.

3.1 Introdução

As interações entre átomos e moléculas definem seus movimentos e são determinadas pela distribuição eletrônica ao redor dos átomos. Isto, pode ser determinado através da Mecânica Quântica, porém resolver numericamente a Equação de Schrödinger só é viável para sistemas com poucos átomos e condições bem simples [137]. O objetivo do nosso trabalho, é entender o comportamento dos nossos sistemas, em função da temperatura, o que não é possível via cálculos de primeiros princípios. Utilizando simulações clássicas, é possível efetuar a otimização da geometria de sistemas moleculares com milhares ou até mesmo milhões de átomos, aproximando diferentes *ensembles* da mecânica estatística.

Usualmente modelos atomísticos são criados usando uma energia de interação clássica com parâmetros ajustados com alguma propriedade experimental. Este procedimento fornece bons resultados, na região de pressão e temperatura para os quais o sistema foi parametrizado. Particularmente, no caso de misturas de moléculas esta técnica torna-se inadequada, pois um modelo parametrizado para o sistema puro não necessariamente funciona para a mistura. Neste capítulo iremos apresentar um método de parametrização não como uma quantidade macroscópica experimental, mas com a energia *ab initio*. Para tanto é importante definir qual é a forma do potencial atomístico que será usado. Na próxima seção apresentaremos o potencial que será

usado.

A primeira aproximação para as simulações clássicas é desprezar a presença dos elétrons, o sistema molecular é composto apenas por sítios que representam as massas atômicas, com cargas específicas. Nessa tese, o método utilizado para as simulações clássicas foi a Dinâmica Molecular, que consiste em, dado um potencial de interação (dependente da distância) entre as partículas, tomada duas a duas (*pairwise*), resolver as equações de Newton para as forças resultantes sobre todos os átomos do sistema para intervalos de tempo discretos.

3.2 Potenciais de Lennard-Jones (LJ) e Coulombiano para um Fluido

Entre 1924 e 1937, J. E. Lennard-Jones (LJ) investigou um modelo de potencial que descrevesse propriedades de sistemas líquidos, sólidos e gasosos [159, 160, 161]. A ideia original era de representar sistemas neutros e com orbitais completos, onde as interações eletrostáticas estariam blindadas. A forma usual do potencial LJ é a seguinte:

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right). \quad (3.1)$$

Os parâmetros: ε_{ij} e σ_{ij} , determinam a forma deste potencial e, portanto a posição de mínimo e a distância a partir da qual o potencial passa a ser atrativo, respectivamente, e r_{ij} , é a distância entre os átomos i e j , como ilustrado na figura 3.1. O primeiro termo da equação 3.1 descreve a repulsão entre partículas devido à sobreposição das nuvens eletrônicas, e o segundo termo, descreve a contribuição das forças atrativas entre duas partículas. As interações atrativas provém de van der Waals. Surgem devido a momentos de dipolo formados pela interação nuvem-núcleo dos dois átomos. Sua origem é quântica, mas neste potencial efetivo estas interações aparecem de forma clássica.

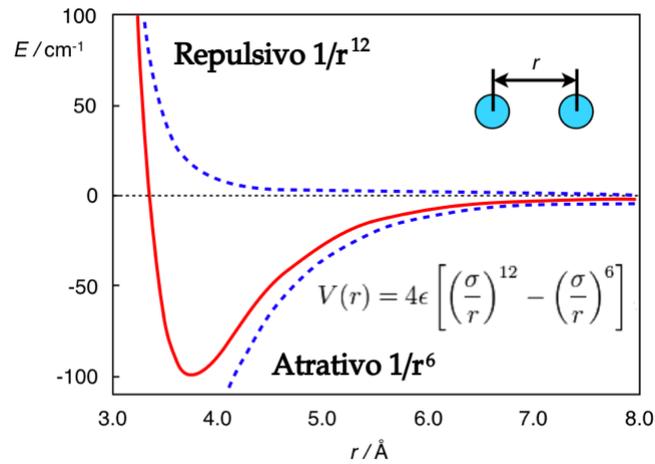


Figura 3.1: O potencial de interação entre pares de átomos. O potencial de LJ representa as interações dispersivas: possui um mínimo e é fortemente repulsivo em distâncias curtas.

Definindo $U^*(r^*) = \frac{U}{\epsilon}$ e $r^* = \frac{r}{\sigma}$, temos:

$$U^*(r^*) = 4[(r^*)^{-12} - (r^*)^{-6}], \quad (3.2)$$

que é plotado na figura 3.2. O potencial de Lennard-Jones, em unidades reduzidas têm dois parâmetros σ^* e ϵ^* de tal forma que ambos correspondem a um, então todos os potenciais de Lennard-Jones são da forma ilustrada na figura 3.2. Isso significa que há, na verdade, apenas um fluido de Lennard-Jones e todas as propriedades dos fluidos com diferentes valores de parâmetros podem ser obtido por relações de escalas adequadas.

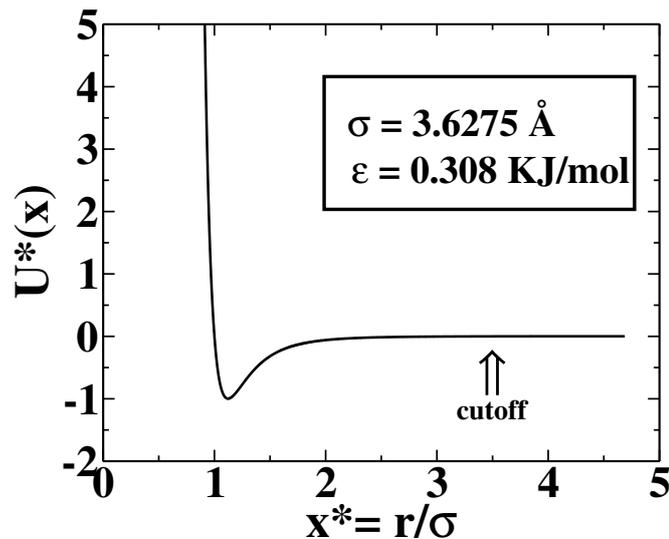


Figura 3.2: O potencial de LJ em unidades reduzidas.

Uma vantagem importante do potencial de Lennard-Jones é que existem as “regras de mistura”, pelas quais as interações entre as espécies em uma mistura podem ser estimadas a partir

dos parâmetros do fluido puro. Estas são as chamadas regras de mistura de Lorentz-Berthelot. Na prática, parametriza-se um valor de σ e de ϵ para cada tipo de átomo na simulação. Para uma interação entre duas espécies diferentes (rotuladas por i e j), a regra de Lorentz afirma que

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2}; \tag{3.3}$$

e a regra de Berthelot

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{(\epsilon_i \epsilon_j)}. \tag{3.4}$$

Onde $\sigma_i, \dots, \sigma_j$ são os parâmetros de Lennard-Jones para espécies únicas. A regra de Lorentz sugere que o “diâmetro da esfera dura” σ_{ij} deve ser obtido como uma média algébrica dos diâmetros de dois componentes individuais, o que seria rigorosamente verdadeiro se as partículas realmente fossem como “bolas duras”. Esta regra é geralmente considerada bastante precisa, mas há, no entanto, na literatura exemplos onde a média geométrica equivale à $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{0.5}$ [162]. A regra de Berthelot diz respeito à parte atrativa do potencial e sugere que a profundidade do poço do potencial, ou força de interação, ϵ_{ij} , deve ser obtida como uma média geométrica das duas profundidades do poço de dois componentes individuais [163, 164]. Esta regra tende a atrair muitas críticas em trabalhos de parametrização de campos de força para misturas [163, 164].

A diferença considerável entre as médias algébricas e geométricas de Lorentz e Berthelot, respectivamente, é ilustrada na figura 3.3. Como a fração x entre o grande e o pequeno parâmetro cresce, a média da regra de Lorentz cresce proporcionalmente a $\frac{1+x}{2}$, enquanto a média de Berthelot cresce proporcionalmente a $x^{0.5}$, isto é, muito mais lenta.

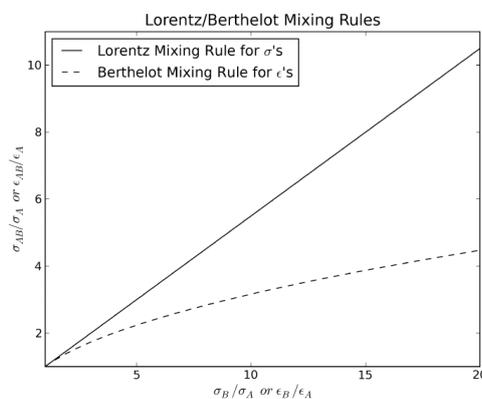


Figura 3.3: Médias de Lorentz-Berthelot usadas para gerar os parâmetros de Lennard-Jones para uma mistura. Figura retirada da referência [161].

No caso de moléculas com uma distribuição de carga, além da interação de Lennard-Jones, inclui-se um termo de interação eletrostática que é dado por um potencial Coulomb clássico, $U_c(r_{ij})$, atuando entre átomos de moléculas diferentes,

$$U_c(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (3.5)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, q_i , q_j são as cargas parciais dos dois átomos e r_{ij} , é a distância entre eles. Na molécula de água, o oxigênio possui uma densidade de carga negativa (por ser mais eletronegativo) e, portanto, terá carga negativa. O átomo de hidrogênio terá uma carga positiva. Cada par de átomos de moléculas diferentes interage de acordo com o potencial eletrostático dado desta forma.

O uso da combinação de potenciais do tipo Lennard-Jones e Coulombiano têm permitido desenvolver modelos atomísticos para uma série de sistemas. Tradicionalmente os parâmetros destes modelos são ajustados de forma a reproduzir uma propriedade física como, por exemplo, a densidade a uma certa temperatura. O problema com este tipo de parametrização é que ela funciona bem a uma determinada temperatura, pressão, e somente para o sistema puro.

3.3 Parametrização de Potenciais Derivados de Cálculos *Ab Initio*

Existem várias maneiras de parametrizar um campo de força, como por exemplo, via dados experimentais usando estratégias onde o potencial é ajustado para reproduzir algumas propriedades macroscópicas, como a densidade e a entalpia de vaporização [46], um exemplo é a parametrização do campo de força *Optimized Potentials for Liquid Simulations* (OPLS, do inglês).

É possível determinar parâmetros para potenciais através de cálculos *ab initio*, onde a energia quântica pode ser ajustada por potenciais clássicos intermoleculares, muito convenientes computacionalmente. Alguns sistemas complexos, como por exemplo, lipídeos e proteínas são modelados através do campo de força CHARMM [165, 166, 167], o qual foi desenvolvido a partir de dados experimentais e cálculos quânticos. Uma questão fundamental da parametrização é decidir qual a propriedade experimental que será usada. No caso, por exemplo, da molécula de água o uso de diferentes propriedades leva à criação de diversos modelos atomísticos [168, 169, 170, 171], os quais funcionam em determinados regimes de temperatura e

pressão que não apresentam nenhuma garantia de funcionarem em soluções com outras moléculas. Neste trabalho iremos apresentar uma parametrização que não utiliza dados experimentais, mas busca um único potencial que seja capaz de reproduzir a combinação de energia em temperatura zero da interação entre moléculas. Este usa uma otimização o que implica que para cada temperatura distinta as moléculas tendem a se organizar de forma a priorizar a estrutura de temperatura zero.

Em uma primeira etapa, um campo de força foi desenvolvido a partir da energia de interação entre moléculas, via cálculos de mecânica quântica. A metodologia utilizada para parametrizar o potencial clássico é encontrada na literatura com a nomenclatura *potential ab initio derived*, a qual foi proposta por Cacelli *et al.* [46]. Parte-se da interação entre duas moléculas distintas. A cada átomo da molécula associa-se um sítio. Assim, por exemplo, a molécula de benzeno como ilustrada na figura 3.4 (a). Em princípio cada sitio poderia ser a combinação de um carbono e um hidrogênio ou poderíamos ter um sitio do tipo carbono e outro tipo hidrogênio como mostra a figura 3.4 (b). No caso do primeiro modelo, as interações eletrostáticas seriam irrelevantes, no caso do segundo como os elétrons ficam mais próximos do carbono que tem mais prótons, haveria uma carga parcial positiva nos hidrogênios e negativa nos carbonos o que geraria um momento de quadrupolo.

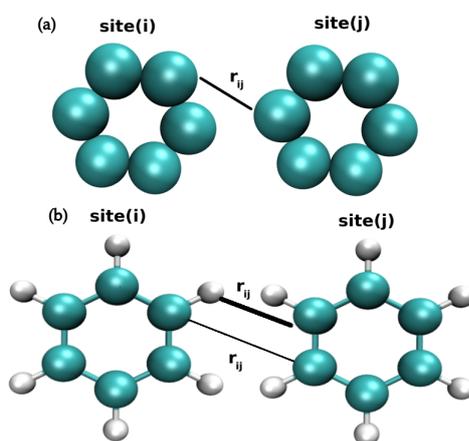


Figura 3.4: Representação didática da molécula de benzeno (a) sítio de interação em cada átomo de carbono; (b) sítio de interação do tipo carbono e outro do tipo hidrogênio .

O potencial de interação de átomos de uma molécula com a outra, u_{ij} , é uma versão modificada do potencial 6 – 12, de Lennard-Jones, já visto na equação 3.1 [46],

$$u_{ij} = \varepsilon \left[\left(\frac{\xi_{ij} \sigma_{ij}}{r_{ij} - (\xi_{ij} - 1) \sigma_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\zeta_{ij} \sigma_{ij}}{r_{ij} - (\zeta_{ij} - 1) \sigma_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (3.6)$$

onde i e j representam dois sítios de interação cuja a distância é r_{ij} . ε_{ij} é a profundidade do poço, σ_{ij} é a distância em que o potencial se anula. Os parâmetros ζ e ξ não possuem sentido físico: são variáveis auxiliares adicionadas para melhorar a flexibilidade do potencial clássico, em relação aos dados da energia de interação obtida via cálculos *ab initio*, equação 4.1.

A energia de interação total entre duas moléculas é dada por:

$$U_k(\mathbf{S}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n u_{ij}(r_{ij}), \quad (3.7)$$

u_{ij} é o potencial sítio-sítio definido pela equação 3.6, n é o número de átomos em cada molécula. O processo de ajuste de u_{ij} é realizado procurando um mínimo com respeito ao conjunto de parâmetros independentes, $S = \{\varepsilon, \sigma, \xi, \zeta, q\}$ do funcional de minimização $\Gamma(\mathbf{S})$,

$$\Gamma(\mathbf{S}) = \left(\sum_{k=1}^{N_g} \omega_k \right)^{-1} \sum_{k=1}^{N_g} \omega_k [E_k - U_k(\mathbf{S})]^2, \quad (3.8)$$

onde o índice, k , especifica a geometria da interação molécula-molécula, N_g corresponde ao número de geometrias consideradas, e $\omega_k = \exp(-\alpha E_k)$, são os pesos apropriados para privilegiar a parte atrativa das configurações. E_K é a energia obtida via cálculos de primeiros princípios do K th dímero das configurações e α é correspondente ao fator de Boltzmann.

A ideia é que dadas as energias quânticas das diferentes configurações em que duas moléculas podem assumir para diferentes distâncias do seu centro de massa, é possível gerar um potencial atomístico que capture estas energias. Ao minimizar a função $\Gamma(\mathbf{S})$ buscamos o melhor valor para esta otimização. O peso ω_k é colocado para buscar uma otimização que seja melhor para as configurações entre as duas moléculas que sejam as de melhor energia.

Na referência [46] os autores investigaram em detalhes a energia de interação benzeno-benzeno (C_6H_6); através de cinco configurações distintas. Utilizando a metodologia descrita acima, foi possível parametrizar o potencial clássico através da energia *ab initio*. Eles investigaram, via cálculos de Dinâmica Molecular, propriedades estruturais e propriedades de dinâmica,

ambas próximas de dados experimentais; confirmando a confiabilidade proposta do campo de força.

Recentemente, Cacelli *et al.* implementou o programa Picky [47], baseado em uma metodologia mais robusta, capaz de produzir parâmetros para o campo de força através de dados da MQ, tanto para as interações intramoleculares quanto para a intermoleculares. Através do código *Picky*, os autores investigaram alguns sistemas [47] [48]. A energia de interação *ab initio* desses sistemas foi comparada por vários funcionais de troca e correlação distintos; além disso, os autores validaram o potencial efetivo para dímeros de benzeno [47] e pares de piridina (C_5H_5N) [48], onde as simulações das propriedades termodinâmicas, estruturais e de transporte estão em acordo com alguns dados experimentais.

Nesta tese temos dois objetivos complementares. O primeiro é obter diferentes modelos atomísticos para uma molécula simples, o benzeno, usando diferentes tipos de cálculos *ab initio* na otimização. Iremos obter o diagrama de fases de pressão versus temperatura da fase fluida destes diferentes modelos para o benzeno e comparar com resultados experimentais. Esta primeira etapa servirá para validar qual o melhor modelo *ab initio* e qual o melhor detalhamento de interação dos átomos do modelo clássico.

No futuro, usando o modelo *ab initio* mais complexo, em relação ao modelo computado nessa tese, iremos obter potenciais atomísticos para interações de grafeno com catecol e outras moléculas biológicas com o objetivo de compreender o comportamento termodinâmico deste sistema em água.

3.4 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (MD, do inglês) foi introduzida em 1950, por Alder e Wainwright com o estudo de interações entre esferas duras, com a finalidade de contribuir com análises de mecânica estatística de líquidos simples [172]. Alguns anos depois, a técnica avançou com a introdução de potenciais realísticos para o argônio líquido [173] e a água [174]. Atualmente, a MD é uma técnica computacional muito utilizada no estudo de sistemas físicos, químicos, biológicos e áreas afins.

A MD é baseada nos princípios básicos da Mecânica Clássica e da Física Estatística e proporciona o acesso ao comportamento dinâmico dos átomos que constituem um dado sistema [160, 175, 176]. Para obter as propriedades termodinâmicas do sistema no equilíbrio, tais como: pressão, temperatura, volume, entalpias, difusão, estrutura, propriedades de transporte, etc, utilizamos um *ensemble* estatístico [177]. Os observáveis em um dado sistema são formulados em termos de médias no *ensemble*, que são caracterizados por valores fixos das variáveis termodinâmicas tais como número de partícula, N , volume, V , temperatura, T , energia, E , pressão, p , ou potencial químico, μ .

3.4.1 Algoritmo típico

Um programa de MD exige atribuir posição, velocidade inicial para cada partícula do sistema no tempo inicial $t = 0$. Dadas as posições iniciais de todos os átomos, as forças atuando sobre eles são calculadas pela derivada dos potenciais de interação escolhidos para o sistema, $\vec{F} = -\nabla U_{ij}$. Utilizando a Segunda Lei de Newton, podemos computar a aceleração de cada átomo a partir destas forças,

$$\vec{F}_i = - \sum_{i \neq j} \nabla U_{ij}(\vec{r}) = m_i \vec{a}_i, \quad (3.9)$$

onde \vec{F}_i é a força na i -ésima partícula, U_{ij} é o potencial estabelecido para a interação entre as partículas i e j , m é a massa do átomo. A aceleração, \vec{a} , é combinada às posições e velocidades em um tempo t para computar as posições e velocidades em um tempo $t + \delta t$. Dadas as posições neste novo instante, os potenciais são recalculados, definindo novas forças, novas acelerações e, permitindo novamente o cálculo das posições em um instante posterior. A repetição deste ciclo leva à obtenção da trajetória das partículas do sistema, ou seja, obtém-se o *ensemble* nas condições termodinâmicas de interesse. A evolução temporal do sistema é obtida pela realização de passos ou ciclos, run_{MD} , de simulação MD, que resulta em um tempo total de simulação $run_{MD} \delta t$.

3.4.2 Integração das Equações de Movimento

As integrações das equações de movimento são realizadas via um algoritmo de integração, sendo o algoritmo de Verlet, um exemplo clássico. Nesta técnica efetua-se uma expansão em série de Taylor da posição $\vec{r}(t)$ em torno de um tempo futuro ($\vec{r}(t + \delta t)$), e um tempo passado ($\vec{r}(t - \delta t)$),

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \frac{1}{6} \frac{d^3 \vec{r}(t)}{dt^3} + O(\delta t^4), \quad (3.10)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) - \frac{1}{6} \frac{d^3 \vec{r}(t)}{dt^3} + O(\delta t^4), \quad (3.11)$$

que quando somadas resultam em,

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t) + O(\delta t^4), \quad (3.12)$$

ou seja a obtenção de $(\vec{r}(t + \delta t))$ não depende da velocidade e está sujeito a um erro da ordem de $O(\delta t^4)$. No algoritmo de Verlet a velocidade é obtida subtraindo a equação 3.11 de 3.10,

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2), \quad (3.13)$$

neste caso o erro é de ordem $O(\delta t^2)$, desta forma o cálculo das velocidades define-se como de primeira ordem, sendo menos exato que o cálculo das posições. Neste algoritmo as velocidades podem somente ser calculadas, após a obtenção $\vec{r}(t + \delta t)$. Afim de alcançar um algoritmo que armazene posições e velocidades no mesmo instante de tempo t , propôs-se o algoritmo *velocity-Verlet*, que consiste no cálculo das velocidade usando a expansão de Taylor truncada na segunda ordem,

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \delta t \vec{a}(t) + \frac{1}{2} \frac{d\vec{a}(t)}{dt} \delta t^2. \quad (3.14)$$

Contudo

$$\frac{d\vec{a}(t)}{dt} = \frac{\vec{a}(t + \delta t) - \vec{a}(t)}{\delta t}, \quad (3.15)$$

tal que a equação 3.14 se reduz para

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t + \delta t) + \vec{a}(t)}{2} \delta t. \quad (3.16)$$

O conjunto formado pelas equações 3.10 e 3.16 finalizam o algoritmo *velocity-Verlet*. A implementação desta técnica envolve dois estágios: inicialmente calculamos via 3.10 as posições $t + \delta t$ e então calcula-se as velocidades em $t + \frac{1}{2} \delta t$, através de

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t) \delta t}{2}. \quad (3.17)$$

finalizando esta etapa computa-se as acelerações e então concluímos o processo de integração resolvendo novamente a equação 3.16 para mais $\frac{1}{2}\delta t$. O algoritmo *velocity-Verlet*, é implementado no programa LAMMPS [178] e foi usado ao longo deste trabalho.

3.4.3 Condições Periódicas de Contorno

Os efeitos de superfície associados à utilização de um número finito de moléculas, podem ser evitados recorrendo à utilização de condições periódicas de contorno. Este método consiste na replicação da caixa de simulação no espaço, criando uma rede infinita. Quando uma molécula sai da caixa uma nova molécula entra com o mesmo momento no lado oposto da caixa. Além dos efeitos de superfície serem evitados a densidade numérica na caixa de simulação é conservada. Uma ilustração esquemática pode ser vista na figura 3.5.

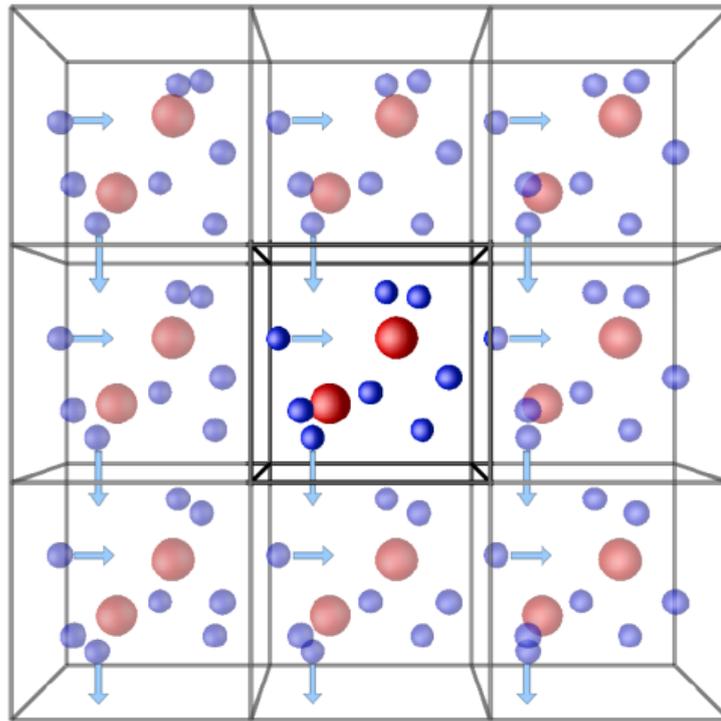


Figura 3.5: Ilustração esquemática da técnica método de condições periódicas de contorno. A caixa central representa a caixa original e as demais são réplicas.

Uma das desvantagens deste método consiste na introdução de periodicidade no sistema. Este efeito pode ser eliminado, recorrendo à utilização de um raio de corte r_c , significando que cada molécula interage com outras que estão separadas por uma distância menor que o raio de corte [179].

3.4.4 Dinâmica Molecular no *Ensemble* Canônico

É importante notar que na abordagem clássica a energia do sistema é conservada, no entanto na natureza os sistemas não estão isolados, e sim em equilíbrio térmico com os sistemas vizinhos. Nesta situação o sistema deve ser estudado mantendo-se a temperatura fixa e não a energia. A dinâmica molecular *NVT* trata sistemas cujo número de partículas N , o volume V e a temperatura T do sistema são mantidos constantes. Na MD *NVT* as possíveis configurações do sistema respeitam a distribuição de Maxwell-Boltzmann,

$$f_0(\vec{v}) = \left(\frac{2\pi K_B T}{m} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-m\vec{v}^2}{2K_B T} \right), \quad (3.18)$$

sendo que a temperatura T e a velocidade média das partículas do sistema $\langle \vec{v} \rangle$ estão relacionadas através do teorema de equipartição de energia,

$$m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} K_B T, \quad (3.19)$$

onde m é a massa da partícula e $\langle v^2 \rangle$ é a velocidade quadrática média,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2. \quad (3.20)$$

Uma maneira de manter fixa a temperatura é reescalando a velocidade de cada partícula para que a velocidade quadrática média do sistema seja condizente com a temperatura desejada. Na MD o algoritmo responsável por realizar essa correção nas velocidades é chamado de termostato. Encontramos na literatura alguns termostatos, mas neste trabalho utilizamos o termostato de Nosé-Hoover [180, 181].

3.5 Cálculo de Propriedades Térmicas, Estruturais e Dinâmica

3.5.1 Diagrama de Fases

O diagrama de fases do benzeno em termos da pressão e temperatura é ilustrado na figura 3.6. As linhas cheias indicam a coexistência de fases, com densidades diferentes. No ponto triplo, T_{tr} , P_{tr} , há uma coexistência de três fases distintas, com valores diferentes para as densidades. O ponto crítico, T_{cr} e P_{cr} , da transição líquido-gás encontra-se no ponto terminal da linha que define a fronteira entre essas fases. Para $P > P_{cr}$ e $T > T_{cr}$, o sistema encontra-se em

uma fase fluida supercrítica, a partir da qual a fase líquida pode ser alcançada com diminuição da temperatura, sem cruzar a linha de transição. De maneira análoga, a fase gasosa (vapor superaquecido) pode ser alcançada com a diminuição da pressão, mantendo $T > T_{cr}$. Entretanto, ao se aproximar das vizinhanças do ponto crítico P_{cr} e T_{cr} o fluido apresenta bolhas de líquido de baixa densidade ou de gás altamente denso.

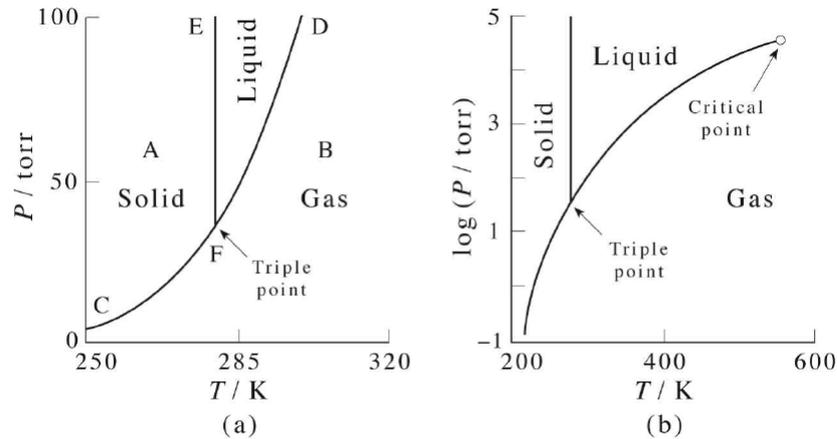


Figura 3.6: Diagrama de Fases, em termos da pressão versus temperatura. As linhas cheias indicam transições de primeira ordem. No ponto triplo há uma coexistência de três fases. Figura retirada da referência [182]

A figura 3.7 ilustra o diagrama de fases temperatura versus densidade em unidades reduzidas para o Argônio, o qual foi calculado com o potencial de Lennard-Jones [183, 184]. Note que a fase gás-líquido ocorre para densidades no *range* de $0.1 < \rho^* > 0.8$ e em altas temperaturas ($T^* \geq 1$). O sistema solidifica para altas densidades $\rho^* > 1$, a fase gás-sólido surge para pequenas temperaturas e densidades no *range* de $\rho^* > 0.8$.

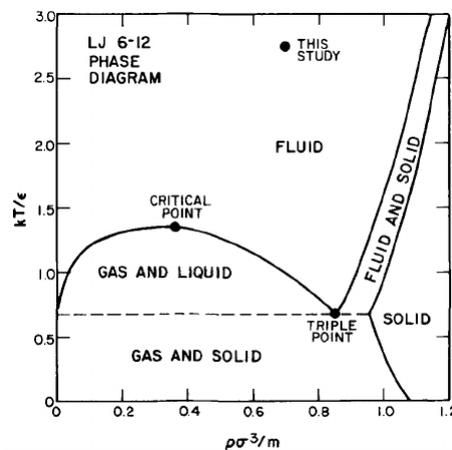


Figura 3.7: Diagrama de Fases, em termos da temperatura versus densidade em unidades reduzidas para o Argônio. Figura retirada da referência [183, 184].

No *ensemble* NTV podemos escrever a pressão (P) em função do virial ($\langle w \rangle$),

$$\langle P \rangle = \frac{NK_B T}{V} + \frac{\langle w \rangle}{V}. \quad (3.21)$$

onde o primeiro termo a direita da equação corresponde ao termo de gás ideal, $\langle w \rangle = -\frac{1}{3} \langle r \frac{\partial U}{\partial r} \rangle$, em cada passo de simulação, \vec{r} muda e um novo $U(\vec{r})$ é obtido.

3.5.2 Função de Distribuição Radial

A estrutura de líquidos moleculares pode ser analisada pela função de distribuição radial (RDF, do inglês) $g(r)$ que se baseiam-se na distância ou ângulos entre os átomos, centros de massa ou ligações de moléculas distintas. Através do uso desta função, podemos avaliar a probabilidade de se encontrar um par de partículas separadas por uma distância r , tendo com referência a probabilidade esperada para uma distribuição completamente uniforme, isto é para um gás ideal de densidade $\frac{N}{V}$. Para o *ensemble* canônico a $g(r)$ é definida por,

$$g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n) Z_{NVT}} \int dr_{n+1} \dots dr_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}, \quad (3.22)$$

em que Z_{NVT} é a função de partição, V o volume, N o número de partículas. Esta função contabiliza a densidade local de ocorrência de vizinhos 1 em torno de vizinhos 2, normalizada pela densidade *bulk* do sistema. A figura 3.8 ilustra a estrutura de um sistema, $\rho g(r) dr$ é a probabilidade de encontrar uma segunda partícula à distância dr da primeira, ou seja para cada partícula no fluido existem $4\pi r^2 g(r) dr$ partículas vizinhas uma coroa esférica de raio r e espessura dr . Esta probabilidade não está normalizada, de tal forma que por integração obtemos o número de partículas [185]:

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 g(r) dr = N - 1 \approx N. \quad (3.23)$$

Nas simulações computacionais, a função de distribuição radial, é importante para definir em qual estado encontra-se o sistema, por exemplo, a figura 3.9 ilustra a $g(r)$ para a fase: (a) sólida, (b) líquida e (c) gás. A $g(r)$ calculada nas simulações pode ser comparada com resultados experimentais de difração de raio-X e espalhamento de nêutrons, mais especificamente com a transformada de Fourier dos fatores de estrutura obtidos experimentalmente [187].

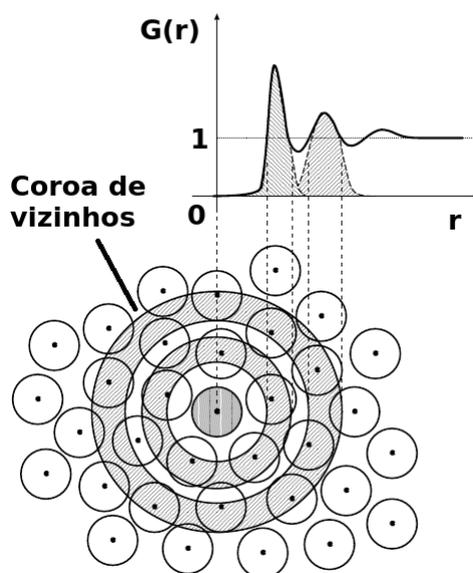
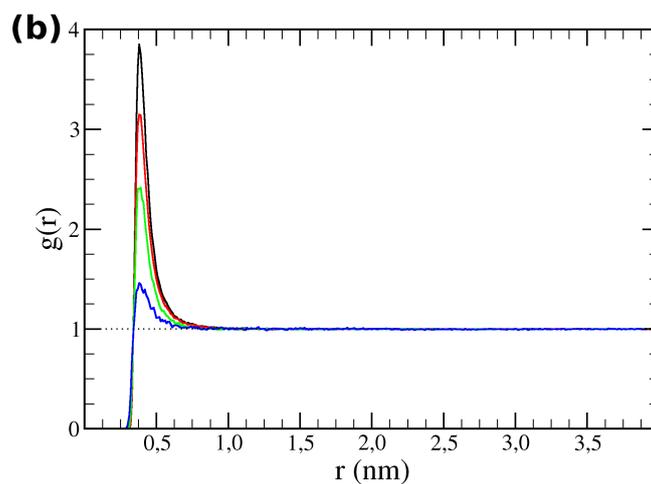
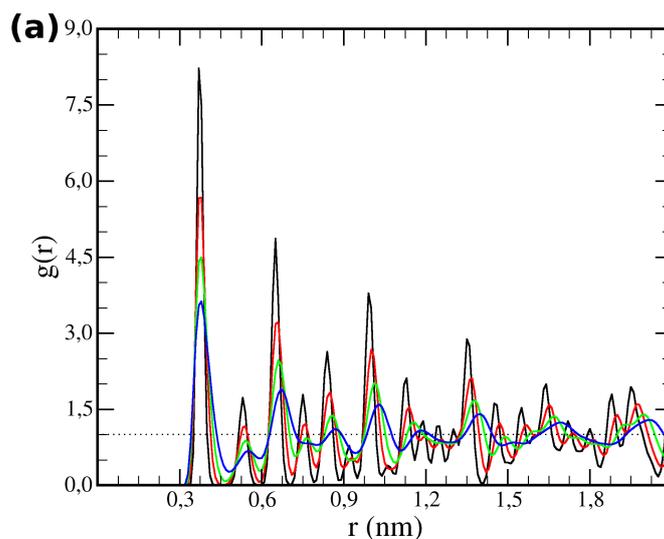


Figura 3.8: Uma partícula foi fixada na origem, e desenhamos as coroas circulares em relação a ela. O número de partículas em cada coroa dá origem à $g(r)$. Figura retirada da referência [186]



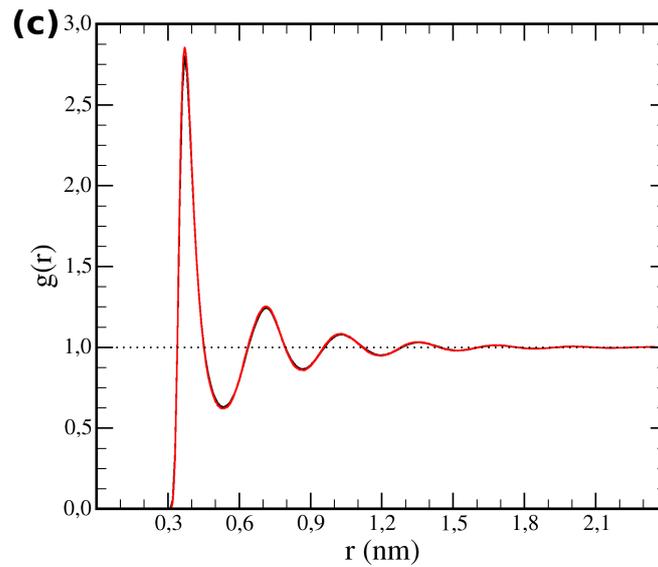


Figura 3.9: Gráfico da função de distribuição radial, ($g(r)$) para o Argônio: (a) fase sólida (temperaturas: (-) 20, (-) 40, (-) 60, e (-) 80K); (b) fase gás (temperaturas: (-) 90, (-) 100, (-) 150 , e (-) 300K); (c) fase líquida (temperaturas: (-) 86 e (-) 84K). Figura retirada da referência [188].

3.5.3 O Coeficiente de Difusão

Uma das propriedades dinâmicas de um sistema que podem ser estudadas é o coeficiente de difusão D . O coeficiente de difusão entre partículas do mesmo tipo, é uma medida do quanto os átomos ou moléculas estão se movendo. O coeficiente de difusão cresce com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da densidade, ou seja, a medida em que o grau de agitação do sistema aumenta o coeficiente de difusão aumenta, e a medida em que a distância entre os átomos diminui o coeficiente de difusão também diminui, pois fica cada vez mais difícil o movimento dos átomos. O coeficiente de difusão de um sistema é definido através de uma relação integral de Green-Kubo [175]:

$$D = \frac{1}{d} \int \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle dt, \quad (3.24)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema e $v(t)$ corresponde a velocidade da partícula no tempo t . A relação de Einstein, válida para períodos de tempo longos em que o comportamento da partícula é difusiva, é definida,

$$ADt = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle, \quad (3.25)$$

onde $\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle$ é o deslocamento médio quadrático, t é o intervalo de tempo, D é o coeficiente de difusão; A é o fator dimensional que toma valores de 2, 4, e 6 para 1D, 2D, e 3D,

respectivamente.

3.6 Resumo

Neste capítulo apresentamos um método a partir do qual é possível obter um potencial atômico clássico para a interação entre moléculas a partir do cálculo quântico, buscando uma interação clássica que otimize as energias das diferentes configurações quânticas. Além disso, mostramos como usando dinâmica molecular a partir de potenciais clássicos é possível obter o diagrama de fases pressão versus temperatura, o RDF e o coeficiente de difusão.

Estudo *Ab initio* da Energia de Interação entre Homodímeros e Molécula-Grafeno

Neste capítulo, apresentaremos resultados originais desta tese. Serão discutidas duas questões que são relevantes para a parametrização de potenciais atomísticos derivados de cálculos quânticos para os sistemas molécula-grafeno. A primeira questão é comparar as energias intermoleculares de homodímeros aromáticos e a energia de adsorção de uma única molécula aromática na superfície de uma folha de grafeno, através de várias configurações. A ideia é identificar as configurações mais prováveis dos sistemas molécula-molécula e molécula-grafeno. A outra questão é entender o impacto das competições entre as interações $\pi - \pi$ e $X-\pi$ ($X = \text{CH}, \text{OH}, \text{NH}_2$) na configuração mais estável dos sistemas investigados. Para responder a estas duas questões, avaliamos a interação entre duas moléculas de benzeno (BZ), fenol, catecol ou dopamina (DA) em diferentes configurações. Então comparamos essa energia intermolecular com a energia da mesma molécula ao interagir com uma folha de grafeno (GR). O estudo é realizado através do DFT. Concentramo-nos na influência das interações $X-\pi$, $\pi - \pi$ nos sistemas molécula-molécula e molécula-grafeno para identificar as configurações mais relevantes em ambos os casos. Isto permite entender o efeito destes grupos no cálculo da estrutura do sistema, via dinâmica molecular.

4.1 Modelo e Parâmetros do Cálculo Quântico

Estudamos a energia de interação entre os homodímeros e molécula-grafeno versus distância, através do DFT [138, 140], implementada no código SIESTA [141]. As propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais foram analisadas resolvendo as equações auto-consistentes de kohn-Sham [140]. A interação entre o caroço iônico e os elétrons de valência é descrita pelos pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins [155] com os projetores de

Kleinman-Bylander [156], ao passo que os orbitais moleculares foram descritos por uma base localizada DZP, que emprega duas funções radiais, mais orbitais de polarização para cada momento angular. O cálculo do desempenho para o potencial de troca e correlação (V_{xc}) foi realizado através de três funcionais implementados no SIESTA: (i) Aproximação Local da Densidade (LDA) com a parametrização de Perdew e Zunger (PZ) [146] através do método de correção de base BSSE [158], (ii) Aproximação do Gradiente Generalizada (GGA) parametrizada com a versão Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [148] e (iii) correção de dispersão GGA [189] com a versão da parametrização Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).

Neste trabalho, adotamos o funcional LDA com a correção de base BSSE por dois motivos complementares. Em primeiro lugar, quando comparado com as outras duas opções acima, o LDA fornece valores para energia de ligação em concordância com a literatura [190, 191, 46, 48]. A segunda razão é devida ao fato da energia de interação entre os sistemas molécula-molécula e molécula-grafeno tender a zero para grandes distâncias. Isto é muito importante, porque o nosso objetivo é obter campos de forças derivados de cálculos de primeiros princípios, e isto ocorre apenas para o caso (i).

Embora a seleção do funcional de troca e correlação afete o valor quantitativo da energia quântica do sistema, a maioria dos funcionais concordam de forma qualitativa com as configurações que exibem a energia mínima do sistema. Nós argumentamos que o campo de força desenvolvido a partir de um modelo baseado em DFT, não fornecerá um valor correto para a densidade ou a pressão do sistema (geralmente bem capturada pela abordagem atomística), mas este modelo fornecerá uma ótima compreensão da origem da estrutura molecular observada pela função de distribuição radial.

As moléculas isoladas e a folha de grafeno foram relaxadas até que as forças residuais fossem inferiores a $0,05 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ de todas as coordenadas dos átomos dos sistemas. Adicionalmente, o grafeno estudado tem 144 átomos de carbono, e, para realizar as simulações do sistema grafeno-molécula, foram utilizadas condições de contorno periódicas, a célula tem dimensões de $(25,94 \times 40,00 \times 14,98)\text{\AA}^3$. No caso da interação molécula-molécula, usamos uma super-célula de $(40 \times 40 \times 40)\text{\AA}^3$. A distância (r) entre os homodímeros e a molécula-grafeno refere-se à distância mínima átomo-átomo de cada configuração estudada.

As energias de interação entre os sistemas molécula-molécula e molécula-grafeno foram calculadas, através do BSSE (*Basis Set Superposition Error*) com o método de contrapeso [158]:

$$E_{int} = E_{AB} - E_A^{ghostB} - E_B^{ghostA}, \quad (4.1)$$

onde E_{AB} é a energia total do sistema. O cálculo da energia $E[A]$ é realizado na presença de orbitais fantasmas de B , sem considerar o núcleo ou o elétron de B . Um cálculo similar é realizado para $E[B]$, com os orbitais fantasmas de A . Isso implica que os três termos da equação 4.1 tenham o mesmo número de conjunto de funções de base, sendo assim, uma melhor precisão para a E_{int} .

4.2 Resultados

Primeiramente, nós selecionamos as configurações intermoleculares em paralelo e *T-Shaped* para o benzeno (BZ), fenol, catecol e dopamina (DA). Posteriormente, calculamos as curvas da energia de interação destas configurações em função da distância r entre os sistemas molécula-molécula e molécula-grafeno usando o formalismo do DFT-LDA com o uso da correção de base BSSE, através da equação 4.1.

4.2.1 Energia de Interação Molécula-Molécula

O BZ é considerado o protótipo mais simples de interações aromáticas [90]. Por isto, escolhemos esta molécula como um teste para iniciar a parametrização de potenciais efetivos derivados de cálculos *ab initio*. Além disto, na literatura, existem muitos trabalhos experimentais [91, 92, 61, 63, 93] e abordagens computacionais [69, 94, 95, 96, 90, 97, 46, 98, 48] disponíveis para comparar com os nossos resultados.

Existem cinco configurações básicas que são estudadas entre os dímeros de benzeno: (a) face a face (BZ-BZ_FF), (b) paralelo deslocado (BZ-BZ_PD), (c) lado a lado (BZ-BZ_LL), (d) *T-Shaped* (BZ-BZ_TS₁), e (e) *T-Shaped* deslocada (BZ-BZ_TSD). A figura 4.1 ilustra as curvas de energia de interação entre os dímeros de benzeno para as cinco configurações estudadas, em unidades $\frac{kJ}{mol}$, com o objetivo de comparar os valores da energia de interação entre as configurações estudadas.

A configuração lado a lado mostrada na figura 4.1 (c) é a menos atrativa, pois neste arranjo a principal interação de energia é a repulsão H-H. As configurações *T-Shaped* e *T-Shaped* des-

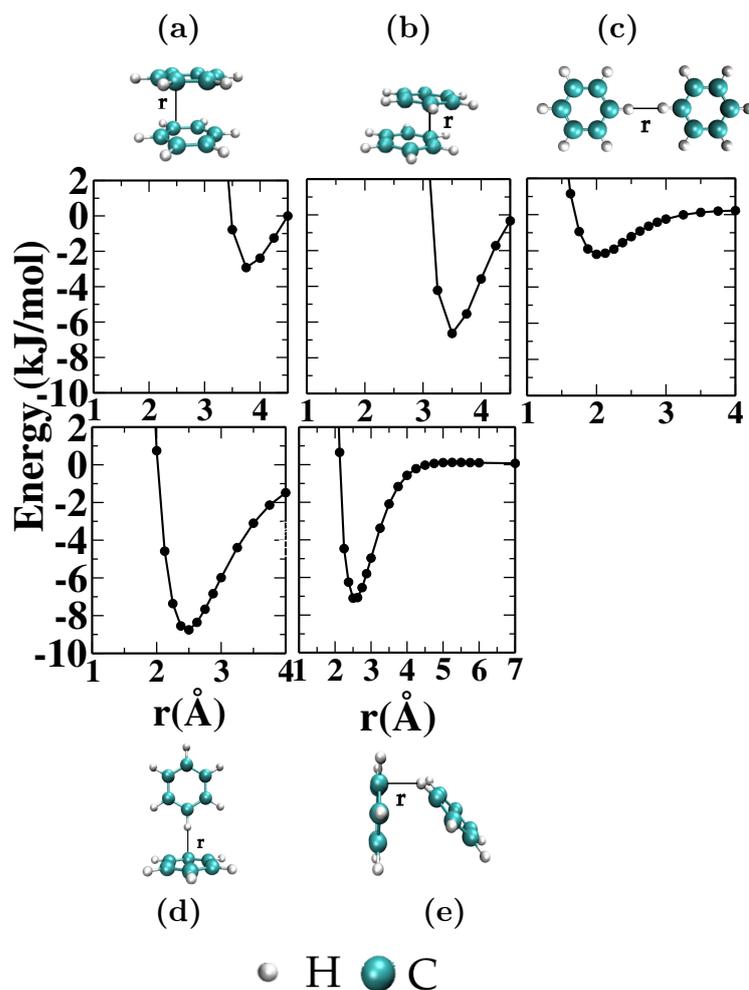


Figura 4.1: Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre dímeros de benzeno: (a) face a face (BZ-BZ_FF), (b) paralelo deslocado (BZ-BZ_PD), (c) lado a lado (BZ-BZ_LL), (d) *T-Shaped* (BZ-BZ_TS₁) e (e) *T-Shaped* deslocada (BZ-BZ_TSD).

locada são ilustradas nas figuras 4.1 (d) e (e) ambas exibem as energias mais baixas quando comparadas com outras configurações. O comportamento atrativo a distâncias muito pequenas, neste caso, pode ser explicado em termos da interação eletrostática favorável entre a nuvem- π carregada negativamente localizada no centro do anel inferior, e o átomo de hidrogênio positivamente carregado do outro anel. Em relação às configurações *T-Shaped*, a configuração mais estável é a BZ-BZ_TS₁, que otimiza a distância entre as interações H- π o mesmo comportamento é observado nos trabalhos teóricos [96, 97, 46, 98, 48]. A energia total para o BZ-BZ_TS₁ é $-9,0$ kJ/mol em $r = 2,5$ Å, enquanto que, para a configuração BZ-BZ_TSD, a energia é aproximadamente $-7,2$ kJ/mol em $r = 2,5$ Å. No geral, o comportamento atrativo das configurações *T-Shaped* pode ser explicado devido à melhor orientação entre os quadrupolos do benzeno. A interação quadrupolo-quadrupolo é repulsiva quando dois quadrupolos têm a mesma orientação linear $\theta = 0^\circ$ (configuração FF), enquanto que, para $\theta = 90^\circ$ e ($\theta \approx 270^\circ$), é mais atrativa a configuração TS (configuração TSD).

As configurações paralelas BZ-BZ_FF e BZ-BZ_PD ilustradas nas figuras 4.1 (a) e (b) mostram as energias mínimas de ($-2,92$ kJ/mol em $r = 3,75$ Å) e ($-6,63$ kJ/mol em $r = 3,5$ Å), respectivamente. Estas energias são devidas ao empilhamento π - π dos anéis aromáticos. Os centros dos dois anéis são paralelos ao plano de ambas as moléculas de benzeno, o mesmo comportamento é comprovado nos trabalhos [96, 192, 97, 46, 98, 48]. O aumento da energia de interação na configuração paralelo deslocada em relação à FF é originada por uma interação aromática "pura": deslocando um monômero em relação ao outro, diminui-se a repulsão dos quadrupolos entre os dois anéis e adiciona-se uma atração eletrostática entre o H e a nuvem- π negativa [193, 96]. O mesmo comportamento é observado nos trabalhos [192, 193, 96, 46, 48].

Para confirmar que as configurações com energias mais baixas são TS, TSD e paralelo deslocado, comparamos nossos resultados com as energias obtidas por outros funcionais. Cacelli *et al.* [46, 48], calcularam a energia de interação das configurações BZ-BZ_TS₁, BZ-BZ_FF e BZ-BZ_PD para o benzeno é aproximadamente $-9,8$, $-4,0$ e $-7,0$ kJ/mol, respectivamente. Estes valores foram calculados usando as teorias MP2/6-31G (BZ-BZ_TS₁) e MP2/CAM-B3LYP-D3 (BZ-BZ_FF e BZ-BZ_PD). O mesmo comportamento são observados em outras abordagens teóricas [194, 195, 96]. Comparando de forma qualitativa os nossos resultados, em relação aos trabalhos de Cacelli *et al.* [46, 48], a diferença entre as energias são $0,8$ KJ/mol (BZ-BZ_TS₁) [46], $1,08$ kJ/mol (BZ-BZ_FF) [48], $1,37$ KJ/mol (BZ-BZ_PD) [48]. Grover *et al.* [98], rela-

taram que a energia de ligação experimental da configuração TS do dímero de benzeno é de $-10,05 \pm 1,67$ kJ/mol.

Tsuzuki *et al.* [192] relataram que o valor mínimo para a energia de interação do BZ-BZ_FF é aproximadamente $-6,19$ ($-3,59$) kJ/mol calculado pelo nível de teoria CCSD(T)/6-31G (MP2/6-31G*), com o comportamento semelhante aos nossos resultados. Em geral, a ligação química e a transferência de elétrons podem ser bem descritas dentro do DFT-LDA.

Em algumas teorias mais sofisticadas [96, 194, 195], as energias computadas pelo DFT-LDA mostram algumas diferenças em relação aos valores da energia mínima para a configuração BZ-BZ_FF. Esta diferença é atribuída às forças de van der Waals (vdW), as quais não são representadas com precisão através do DFT-LDA. No entanto, o DFT-LDA está em boa concordância de forma qualitativa com os cálculos quânticos de alto nível, propostos nos trabalhos [96, 194, 195]. Mesmo nestes casos, os arranjos TS, TSD e PD são as configurações preferenciais.

Alguns trabalhos experimentais identificaram a presença das cinco configurações que foram investigadas nesta tese [64, 196, 197, 198, 199]. Nestes trabalhos, observa-se um quadruplo para os dímeros nas configurações TS, TSD e SP. Além das estruturas serem as mais estáveis, elas foram as únicas estruturas encontradas no benzeno sólido e em proteínas cristalinas. Usando a técnica experimental *mass-selected hole-burning spectroscopy* [198], os autores observaram a configuração TS para altas temperaturas, enquanto que, para baixas temperaturas, observaram a presença de aglomerados com estruturas TS e SP para os dímeros de BZ.

Do ponto de vista quântico, a "forma" da molécula de benzeno não é uma esfera, portanto a interação do benzeno é anisotrópica. Os resultados da interação BZ-BZ indicam que interações eletrostáticas são responsáveis pela direcionalidade da interação do dímero.

Nós realizamos uma comparação com as aproximações: gradiente generalizado (GGA, em inglês), van der Waals (vdW, em inglês) [152], LDA e LDA com BSSE para o funcional da energia de troca e correlação. A figura 4.2, ilustra a energia de interação para a configuração face a face (FF). Como pode ser visto na ilustração, temos uma energia de interação diferente ao compararmos as aproximações GGA, vdW e LDA. O resultado dado por GGA (curva azul) está longe de ser adequado, a configuração FF apresenta uma repulsão muito grande, incompatível

com a possibilidade deste sistema formar líquido. A aproximação vdW, embora possua o menor mínimo, é excessivamente atrativa e, mesmo para grandes distâncias, 4Å, a energia não vai a zero. Para os nossos objetivos, o funcional LDA com correção de base BSSE é o melhor funcional, pois a energia de interação tende a zero para distâncias infinitas, e os valores de mínimo da energia estão próximos de valores encontrados na literatura.

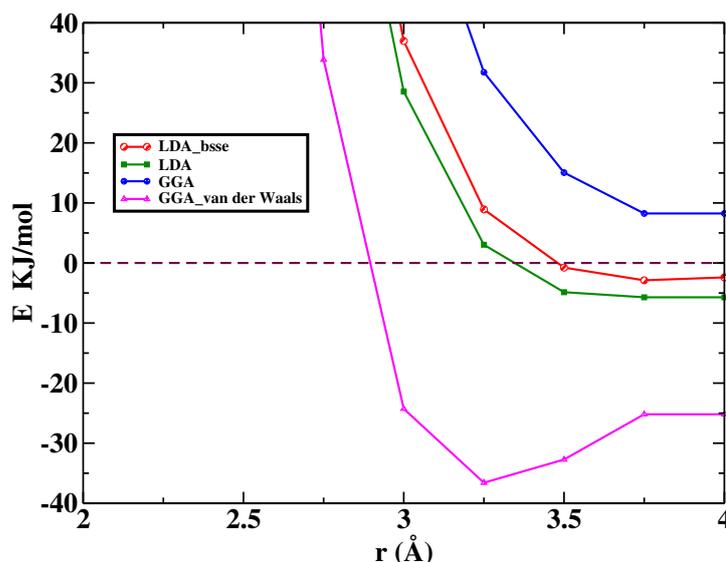


Figura 4.2: Análise da energia de interação para a configuração face a face, utilizando as aproximações: GGA, LDA, vdW, LDA, LDA com o método de correção de base BSSE para o funcional da energia de troca e correlação.

O fenol, o catecol e a dopamina são considerados sistemas interessantes para estudar interações entre dímeros devido às interações $\pi - \pi$ e $X - \pi$. A nossa ideia é desenvolver um potencial intermolecular clássico para estes sistemas, considerando as interações do tipo Lennard-Jones e Coulomb. A ideia é implementar sítios de cargas virtuais nos átomos de C e O, baseando-os na densidade de carga do cálculo *ab initio*. No futuro, através da dinâmica molecular, iremos investigar o diagrama de fases, as interações de carga, as ligações de hidrogênio e a estabilidade das misturas água-DA e água-DA-grafeno. À abordagem computacional *ab initio* se concentra em um problema de dois corpos, enquanto que, as simulações clássicas se concentram em um problema de muitos corpos. No entanto, é importante ter um único potencial que seja capaz de reproduzir a combinação de energia em temperatura zero da interação entre moléculas para orientar o estudo mais complexo em solução do tipo água-fenol-grafeno, água-catecol-grafeno e água-DA-grafeno via dinâmica molecular. Para obter este potencial no futuro, é necessário realizar o cálculo da energia de interação quântica para estes sistemas.

Inicialmente, analisamos, via simulações ab initio, as propriedades do fenol isolado $C_6H_6O_1$ (figura 4.3 (a)). O *plot* da carga eletrônica nos orbitais HOMO-LUMO (HOMO: orbital molecular ocupado de maior energia; LUMO: orbital molecular desocupado de menor energia) são mostrados na figura 4.3 (b). Note-se que a distribuição da carga nos orbitais está nos átomos de carbono e oxigênio, ou seja, no grupo fenilo. A partir da molécula isolada, nós construímos as configurações para os dímeros de fenol.

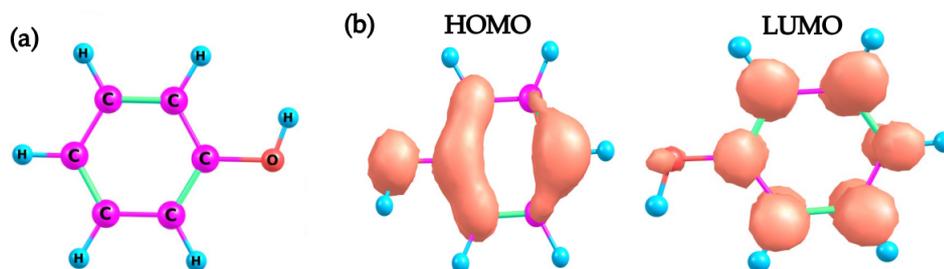


Figura 4.3: (a) Fenol isolado $C_6H_6O_1$. (b) *Plot* da carga eletrônica nos orbitais HOMO-LUMO

No caso, da interação fenol-fenol consideramos também cinco configurações básicas: (a) a face a face com grupos OH paralelos (fenol-fenol_FF), (b) Anti face a face com grupos OH antiparalelos (fenol-fenol_AFF), (c) lado a lado (fenol-fenol_LL). Estudamos dois arranjos para a configuração *T-Shaped*: (d) com grupos OH opostos (fenol-fenol_TS₁) e (e) com grupos OH confrontantes (fenol-fenol_TS₂). As curvas da energia de interação calculadas entre os dímeros de fenol são ilustradas na figura 4.4, em unidades kJ/mol.

Entre os dois arranjos paralelos, FF e AFF, representados nas figuras 4.4 (a) e (b), o segundo é mais estável. O fenol-fenol_AFF tem sua energia mínima de $-5,35$ kJ/mol em $r = 2,75\text{Å}$, enquanto que a energia do fenol-fenol_FF está em torno de $-3,28$ kJ / mol em $r = 3,8$. A energia de interação surge da competição entre as interações H- π , OH- π e π - π . A diferença entre as duas configurações paralelas é devida à repulsão OH-OH adicional presente no caso do fenol-fenol_FF. O arranjo lado a lado (fenol-fenol_LL) ilustrado na figura 4.4 (c) é a configuração menos estável devido à direcionalidade das interações π neste arranjo. As estruturas mais estáveis, como ilustradas nas figuras 4.4 (d) e (e) são as configurações TS. O arranjo fenol-fenol_TS₁ tem seu mínimo de $-12,58$ kJ/mol em $r = 2,7\text{Å}$, e a configuração fenol-fenol_TS₂ com energia em torno de $-20,8$ kJ/mol em $r = 3,25\text{Å}$. Estas baixas energias surgem da atração eletrostática H- π e OH- π .

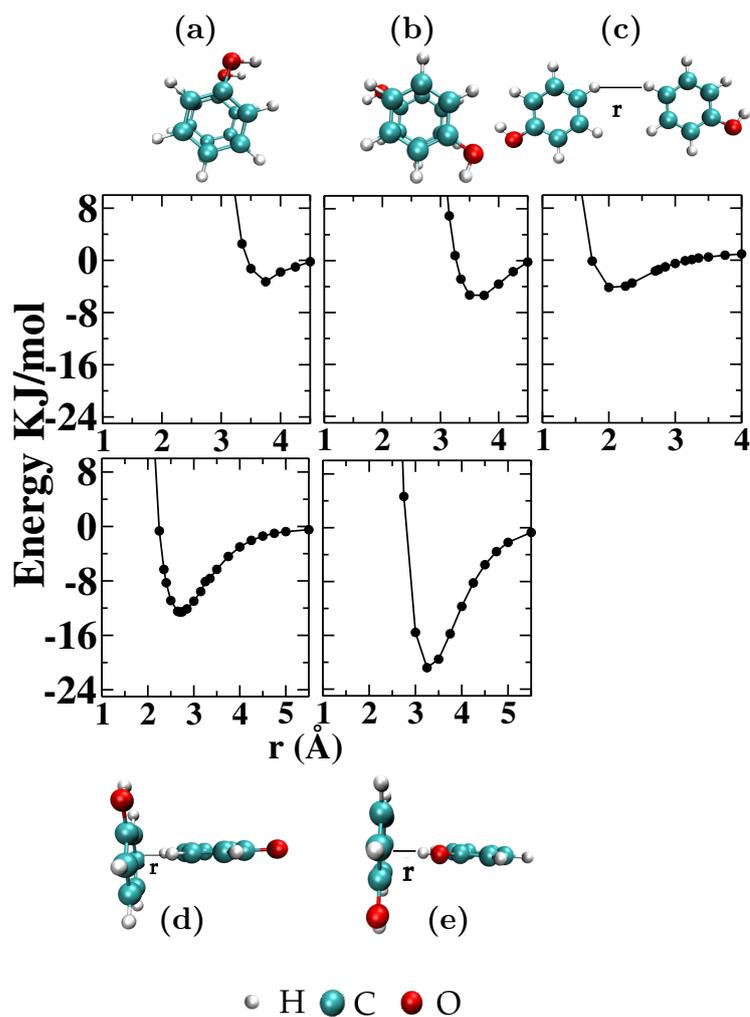


Figura 4.4: Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre homodímeros de fenol: (a) fenol-fenol_FF, (b) fenol-fenol_AFF, (c) fenol-fenol_LL, (d) fenol-fenol_TS₁ and (e) fenol-fenol_TS₂.

Kolaski *et al.*[55] avaliaram as interações das configurações do fenol-fenol empregando diferentes cálculos *ab initio*. Eles computaram a energia de ligação entre as duas moléculas de fenol através de vários níveis de teoria *ab initio* (MP2/aVDZ, MP2/aVTZ, CCSD(T)/aVDZ e SAPT-DFT). O valor da energia de ligação é em torno de $-17,1$ e $-53,1$ kJ/mol para o homodímero no arranjo TS. Segundo os autores, a geometria da energia mínima é governada pela ligação de hidrogênio formada por dois grupos de hidroxila e também pela interação H- π entre os dois anéis aromáticos. Nossos resultados da energia de interação das configurações TS estão dentro da faixa de valores calculados pelos autores.

Analizamos, via simulações *ab initio*, as propriedades do catecol isolado $C_6H_8O_2$ (figura 4.5 (a)). O *plot* da carga eletrônica nos orbitais HOMO-LUMO (HOMO: orbital molecular ocupado de maior energia; LUMO: orbital molecular desocupado de menor energia) são mostrados na figura 4.5 (b). Note-se que a distribuição da carga nos orbitais está nos átomos de carbono e oxigênio. A partir da molécula isolada, nós construímos as configurações para os dímeros de catecol.

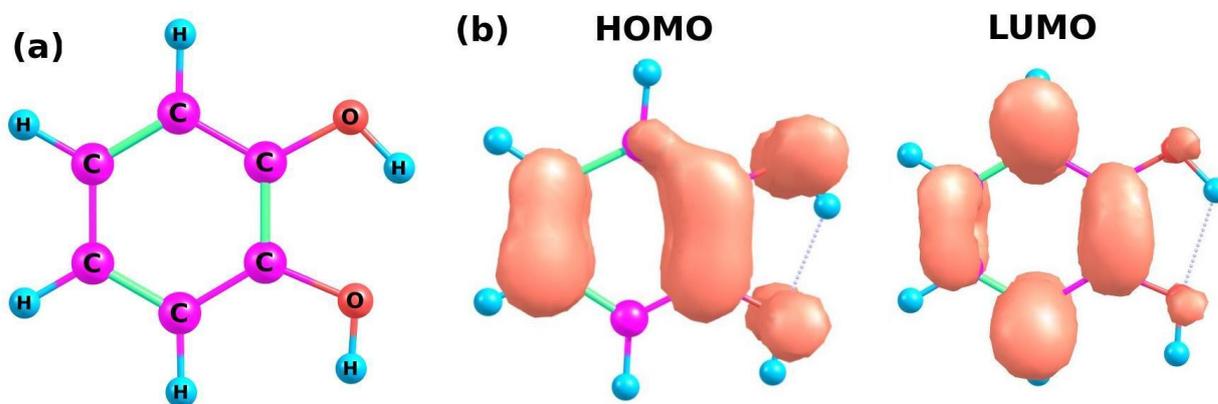


Figura 4.5: (a) Catecol isolado $C_6H_8O_2$. (b) O *plot* da carga eletrônica nos orbitais HOMO-LUMO.

No caso da energia de interação catecol-catecol, os dois grupos OH expandem o número de arranjos, nós calculamos a energia de interação versus distância através de oito configurações distintas: (a) face a face (catecol-catecol_FF), (b) anti face a face (catecol-catecol_AFF), (c) lado a lado com os dois grupos OH opostos (catecol-catecol_LL₁), (d) lado a lado com os grupos OH confrontantes (catecol-catecol_LL₂). Estudamos quatro arranjos para a configuração *T-Shaped*: os hidrogênios (catecol-catecol_TS₁ (e)), ambos hidroxila (catecol-catecol_TS₂ (f)), um hidroxila (catecol-catecol_TS₃ (h)) perpendicular ao anel aromático da outra molécula e (g) *T-Shaped* deslocada.

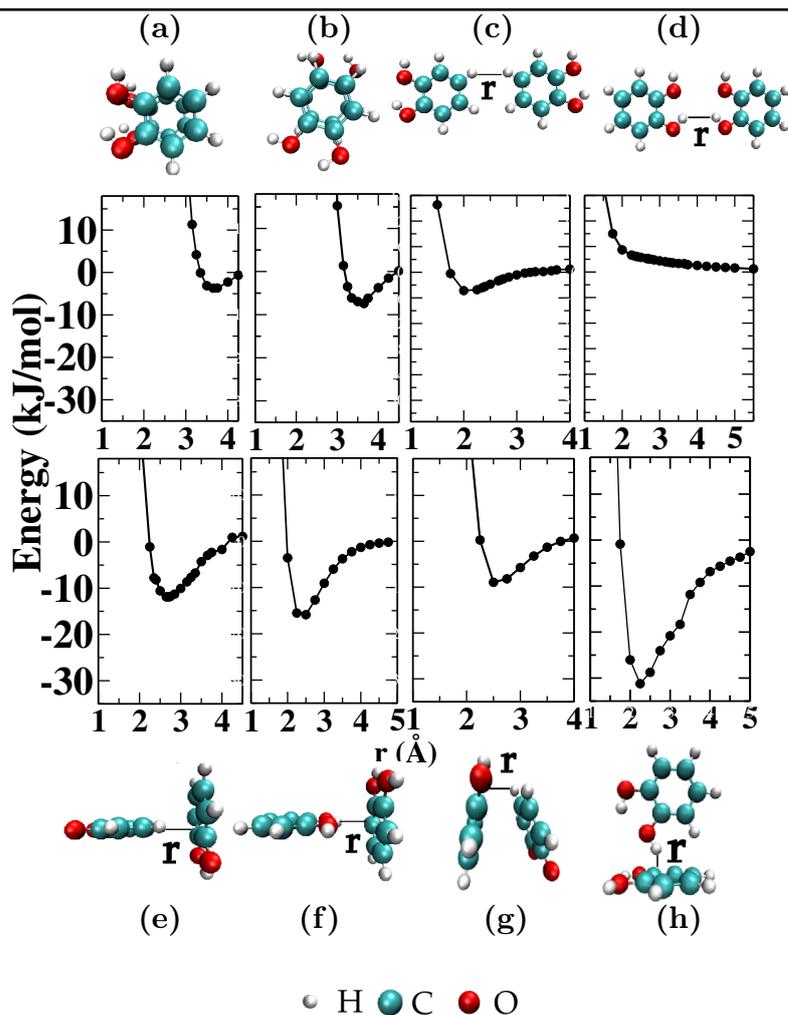


Figura 4.6: Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre homodímeros de catecol: (a) face a face (catecol-catecol_FF), (b) Anti face a face (catecol-catecol_AFF); lado a lado (SS) dímeros: (c) catecol-catecol_LL₁ e (d) catecol-catecol_LL₂; *T-Shaped* (TS) dímeros: (e) catecol-catecol_TS₁, (f) catecol-catecol_TS₂ e (g) catecol-catecol_TSD; (h) catecol-catecol_TS₃.

A comparação entre as curvas da energia de interação e os dímeros de catecol é ilustrada na figura 4.6. Nestes sistemas, uma forte atração eletrostática entre a nuvem- π , os grupos OH e H está presente. O arranjo que possui uma pequena distância entre o OH- π -nuvem é a *T-Shaped*. Dentre os quatro casos de TS, a configuração mais estável é o catecol-catecol_TS₃ com energia mínima de $-31,2$ kJ/mol em $r = 2,25\text{\AA}$. Este valor é menor que o catecol-catecol_TS₂, com valor de energia de $-15,8$ kJ/mol em $r = 2,5\text{\AA}$. Este comportamento qualitativo também foi observado no trabalho de Barone *et al.* [108].

Entre as duas configurações paralelas catecol-catecol_FF e catecol-catecol_AFF, a segunda é a mais estável, devido à interação repulsiva entre os dipolos do grupo OH presentes na configuração catecol-catecol_FF. Os valores da energia de interação estão em torno $-3,69$ kJ/mol e

$-7,41$ kJ/mol, respectivamente. O mesmo comportamento qualitativo é observado no trabalho Barone *et al.*[108]. Em relação ao sistema lado a lado, o catecol-catecol_LL₁ é mais estável com a energia de interação de -4.31 kJ/mol em $r = 2\text{Å}$, de acordo com a forte interação repulsiva entre os quatro dipolos OH na configuração catecol-catecol_LL₂. O catecol-catecol_FF possui a energia de interação mais atrativa que os dímeros fenol-fenol_FF e benzeno-benzeno_FF, os dois grupos hidroxila são substituintes doadores de elétrons, levando à diminuição da repulsão eletrostática entre os anéis aromáticos, os efeitos substituintes são aditivos para estes homodímeros FF.

Em um estudo recente, Barone *et al.* investigaram detalhadamente a energia de interação entre os dímeros de catecol usando os métodos MP2_{mod} e CCSD(T)/CBS, através de quatro configurações distintas. Os autores encontraram a energia de interação para as configurações catecol-catecol_FF, catecol-catecol_AFF, catecol-catecol_TS₂ e catecol-catecol_TS em torno de $-9,62$, $-15,9$, -17 , -21 kJ/mol, respectivamente. De forma quantitativa, os valores da energia de ligação encontrados em nosso estudo estão menos atrativas em relação ao trabalho [108]. Esta diferença é atribuída à metodologia do cálculo, os funcionais de troca e correlação e ao conjunto de funções de base utilizadas em cada trabalho. No entanto, o comportamento qualitativo das configurações mais favoráveis está em um ótimo acordo nos dois trabalhos.

No cálculo da energia de interação dopamina-dopamina (DA-DA) foram selecionadas seis configurações diferentes: (a) face a face com anéis paralelos (DA-DA_FF₁), (b) face a face com anéis deslocados (DA-DA_FF₂), (c) lado a lado (DA-DA_LL), (d) *T-Shaped* DA-DA_TS₁, (e) *T-Shaped* DA-DA_TS₂ e (f) *T-Shaped* DA-DA_TS₃. As curvas da energia de interação entre os dímeros de dopamina são ilustradas na figura 4.7, em unidades kJ/mol. As configurações mais atrativas são as *T-Shaped*: DA-DA_TS₂ (energia de 24.76 kJ/mol em $r = 2.7\text{Å}$), DA-DA_TS₃ (energia de $14,75$ kJ/mol em $r = 2,7\text{Å}$), DA-DA_TS₁ (energia de $10,28$ kJ/mol em $r = 2,5\text{Å}$), respectivamente. A estabilidade das configurações é dominada pelas interações $NH_2-\pi$, $OH-\pi$ e $H-\pi$.

A tabela 4.1 mostra os valores da energia de interação e a distância entre os homodímeros para as configurações FF, SP e TS. Embora o benzeno, o fenol, o catecol e a dopamina exibam diferentes estruturas eletrônicas, nosso estudo sugere que para estes sistemas a configuração mais estável é em forma de *T-Shaped*. As interações relevantes em todos os casos são a nuvem

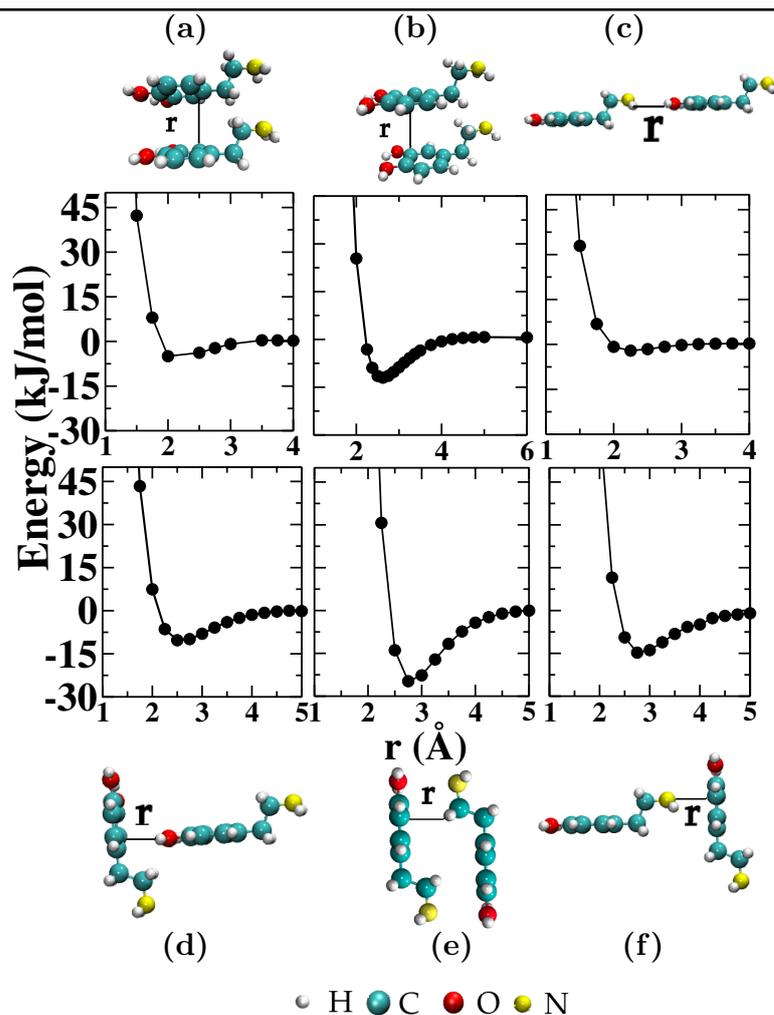


Figura 4.7: Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre os homodímeros de dopamina: (a) DA-DA_FF₁ e (b) DA-DA_FF₂; (c) lado a lado (DA-DA_LL); *T-Shaped* (DA-DA_TS) dímeros: (d) DA-DA_TS₁, (e) DA-DA_TS₂ e (f) DA-DA_TS₃.

de elétrons π carregada negativamente acima do centro do anel, onde as configurações FF/TS da nuvem eletrônica é paralela/90° aumentando/diminuindo a repulsão entre os dímeros.

Os substituintes que retiram elétrons devem reduzir a carga negativa π , o que pode levar à diminuição da repulsão eletrostática [192, 200, 195, 108]. De fato, isto ocorre para as interações fenol-fenol, catecol-catecol e dopamina-dopamina, pois o grupo hidroxila é o substituinte doador de elétrons, levando à diminuição da repulsão eletrostática entre os sistemas molécula-molécula. Os substituintes no anel aromático têm um efeito aditivo (diminuição da repulsão) na energia de interação dos dímeros face a face, no caso do catecol-catecol quando os substituintes são duas oxidrilas, este comportamento é atribuído à repulsão entre os dipolos de quatro grupos OH.

O cálculo da energia de interação *ab initio* versus a distância dos sistemas estudados mostra que a interação eletrostática é determinada principalmente pela direcionalidade das interações $X-\pi$ e $\pi-\pi$. A configuração *T-Shaped* é a mais estável entre os dímeros. Entre todas as configurações TS estudadas, o arranjo catecol-catecol_TS₃ é mais estável que as outras configurações, devido à contribuição do $\pi - \pi$, OH - π , neste arranjo.

Configurações	Energia (kJ/mol)	Distancia (Å)
<i>Face a Face</i>		
Benzeno	-2,97	3,75
Fenol	-3,28	3,8
Catecol	-3,69	3,65
Dopamina	-4,2	2,0
<i>Paralelo Deslocado</i>		
Benzeno	-6,63	3,5
Fenol	-5,35	2,75
Catecol	-7,41	3,65
Dopamina	-6,25	2,5
<i>T-Shaped</i>		
Benzeno_TS ₁	-9,0	2,5
Benzeno_TSD	-7,2	2,5
Fenol_TS ₁	-12,58	2,7
Fenol_TS ₂	-20,8	3,25
Catecol_TS ₁	-12,65	2,75
Catecol_TS ₃	-21,0	2,25
Dopamina_TS ₃	-14,75	2,7
Dopamina_TS ₂	-24,76	2,7

Tabela 4.1: Configurações, energia de interação e distância entre os homodímeros.

Os dímeros BZ-BZ, fenol-fenol, catecol-catecol, DA-DA são candidatos ideais para testar a capacidade de novas abordagens computacionais para representar com precisão os diferentes tipos de interações $\pi - \pi$, $X - \pi$. Estas interações têm um papel importante na parametrização de campos de força derivados de cálculos *ab initio* adequados para simulações clássicas [46, 48]. Neste caso, é muito importante que cada sistema tenha várias configurações e que, para uma longa distância (no intervalo de 4 – 6 Å), a energia da interação quântica seja zero. Os dímeros que estudamos têm algumas características importantes para o processo de modelagem: são pequenos, têm grupos OH e NH₂ e se dissociam em água [201, 202].

Esperamos que os nossos resultados ofereçam suportes para a engenharia de cristais [203], formação de *cluster* [38, 39, 40, 41], química supramolecular [42], materiais bioinspirados [43, 44, 45] e parametrização de campos de força derivados de cálculos *ab initio* [46, 47, 48].

4.2.2 Energia de Adsorção de uma Molécula em uma Superfície de Grafeno

Neste trabalho, realizamos cálculos da energia de adsorção de uma molécula de BZ em uma folha de grafeno. Entre muitas configurações possíveis, investigamos três: duas configurações face a face (BZ-BZ_FF₁ e BZ-BZ_FF₂) e uma perpendicular (BZ-BZ_CR). A figura 4.8 ilustra a energia de adsorção benzeno-grafeno, em unidades kJ/mol. No caso do arranjo BZ-BZ_FF₁, ilustrado na figura 4.8 (a), o anel aromático do adsorvato está paralelo em relação ao hexágono do grafeno e cada átomo de hidrogênio da molécula está em cima de um átomo de carbono do grafeno. Na configuração de empilhamento BZ-BZ_FF₂, mostrada na figura 4.8 (b), o centro do anel aromático da molécula está no topo de um átomo de carbono do grafeno.

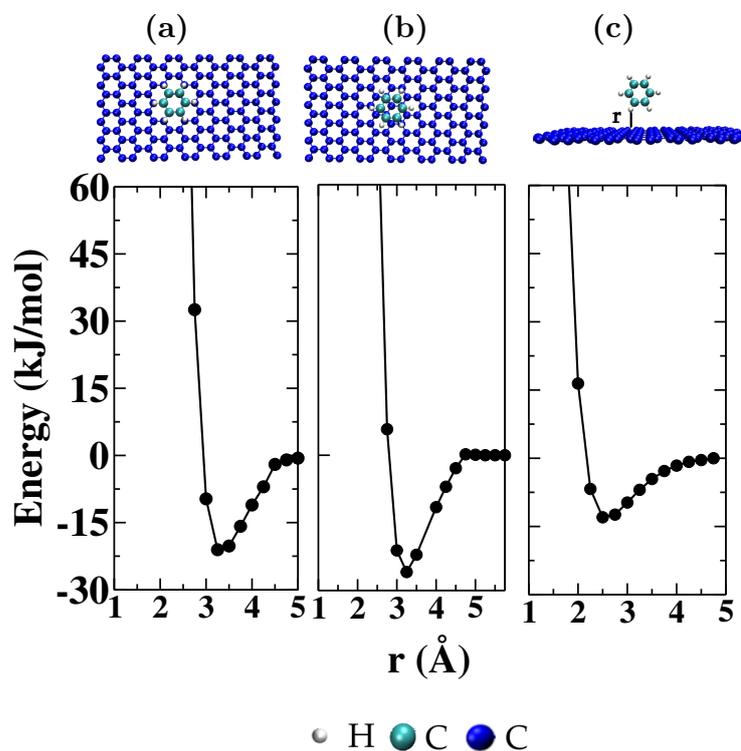


Figura 4.8: Configurações estruturais e curvas da energia de adsorção do sistema benzeno-grafeno: (a) BZ-GR_FF₁, (b) BZ-GR_FF₂, (c) BZ-GR_CR.

As configurações de empilhamento BZ-GR_FF₁ e BZ-GR_FF₂ têm estruturas eletrônicas muito similares com energias mínimas de -22 kJ/mol e -27 kJ/mol e uma distância de equi-

líbrio em $r = 3.5 \text{ \AA}$, respectivamente. As configurações FF favorecem as interações $\pi - \pi$. A energia de adsorção da configuração BZ-GR_FF₂ em grafeno foi confirmada como a mais estável por Tournus *et al.*, [193] com o valor de $-22,9 \text{ kJ/mol}$ calculado através do DFT-LDA usando o código SIESTA. Enquanto que Alzahrani e colaboradores [120] computaram a energia de interação para as configurações BZ-BZ_FF₁ e BZ-BZ_FF₂, através de três aproximações diferentes para o funcional da energia de troca e correlação. A configuração BZ-BZ_FF₂ é mais estável que a BZ-BZ_FF₁, independentemente dos funcionais, e o mínimo da energia é da ordem de ($\sim -28,95 \text{ kJ/mol}$), ou seja, próximo do mínimo BZ-BZ_FF₂ (27 kJ/mol) calculado em nosso trabalho. Um estudo experimental usando espectroscopia de dessorção térmica demonstrou que a cinética de dessorção do benzeno na *monolayer* de grafite (grafeno) produz uma energia de ativação de $48.24 \pm 7.72 \text{ kJ/mol}$ [204].

Na configuração BZ-BZ_CR, ilustrada na figura 4.8 (c), o benzeno está perpendicular à folha de grafeno. Este arranjo tem uma energia de ligação de -13 kJ/mol em $r = 2.5 \text{ \AA}$ que é menos atrativa do que a energia para os casos face a face. O empilhamento $\pi - \pi$ neste sistema em particular é mais atraente do que o caso H- π -cloud, provavelmente devido ao menor número de interações π com o grafeno. Isto gera uma distribuição de carga menor no centro do anel, o que torna a interação com H menos atraente.

O cálculo da energia de adsorção entre uma molécula de benzeno em nanotubos de carbono (CNTs) com vários diâmetros foi realizado através do programa SIESTA [193], através de três configurações diferentes. Os autores utilizaram a aproximação LDA para o funcional da energia de troca e correlação, o método de correção de base BSSE e um conjunto de funções de base DZP. A figura 4.9 ilustra as três geometrias e a energia do cálculo *ab initio*. Note-se que a configuração *bridge* é a mais estável e a energia de interação calculada está em torno de $-19,3 \text{ kJ/mol}$, como no nosso sistema BZ-grafeno.

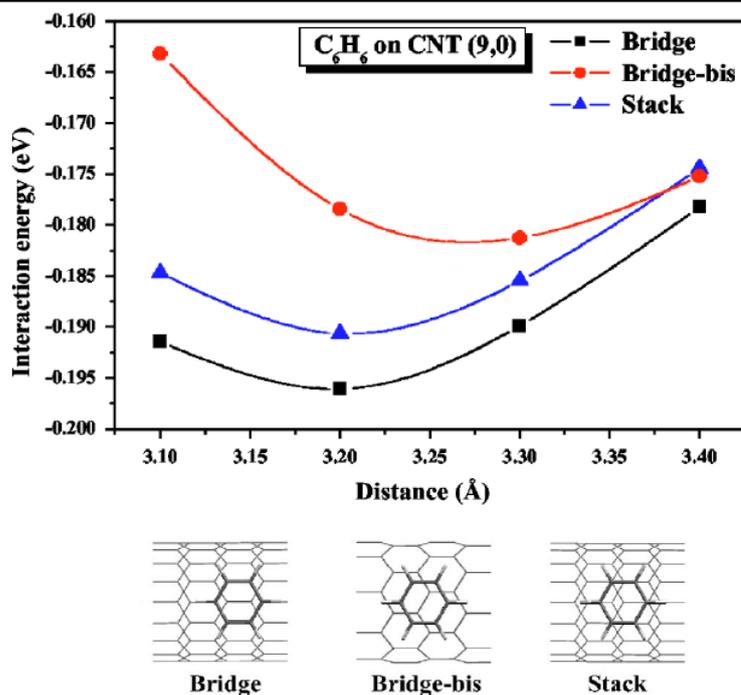


Figura 4.9: Energia *ab initio* para as três configurações básicas do sistema benzeno-nanotubo: *bridge*, *bridge-bis* e *stack*. Note-se que a configuração *bridge* é a mais estável e a energia de interação calculada está em torno de $-19,3$ kJ/mol.

Em seguida, avaliamos a energia de adsorção de uma molécula de fenol em uma folha de grafeno. Foram consideradas as seguintes configurações: uma face a face (fenol-GR_FF) e duas configurações perpendiculares (fenol-GR_CR₁ e fenol-GR_CR₂). As curvas de energia de interação calculadas entre o fenol-GR são ilustradas na figura 4.10, em unidades kJ/mol. No caso da configuração fenol-GR_FF, o anel aromático do fenol está paralelo ao hexágono do grafeno, como mostra a figura 4.10(a). As configurações perpendiculares fenol-GR_CR₁ (fenol-GR_CR₂), o grupo OH/grupo H da molécula é perpendicular à um dos hexágonos do grafeno como mostrado nas figuras 4.10 (b) e (c).

O mínimo de energia de interação do sistema fenol-grafeno na configuração face a face é -24 kJ/mol em $r = 3,25\text{Å}$, enquanto que para as configurações perpendiculares fenol-GR_CR₁ e fenol-GR_CR₂ o mínimo da energia está em torno de $-18,43$ e -12 KJ/mol em $2,25$ e $2,75\text{Å}$, respectivamente. Comparando todas as configurações analisadas, o arranjo de menor energia é o face a face devido à interação π - π . O mesmo comportamento é observado nos trabalhos [32, 101]. Nas duas configurações perpendiculares, o fenol-GR_CR₁ exibe o mínimo de energia mais baixo, pois a atração eletrostática entre o OH e a nuvem negativa no centro do

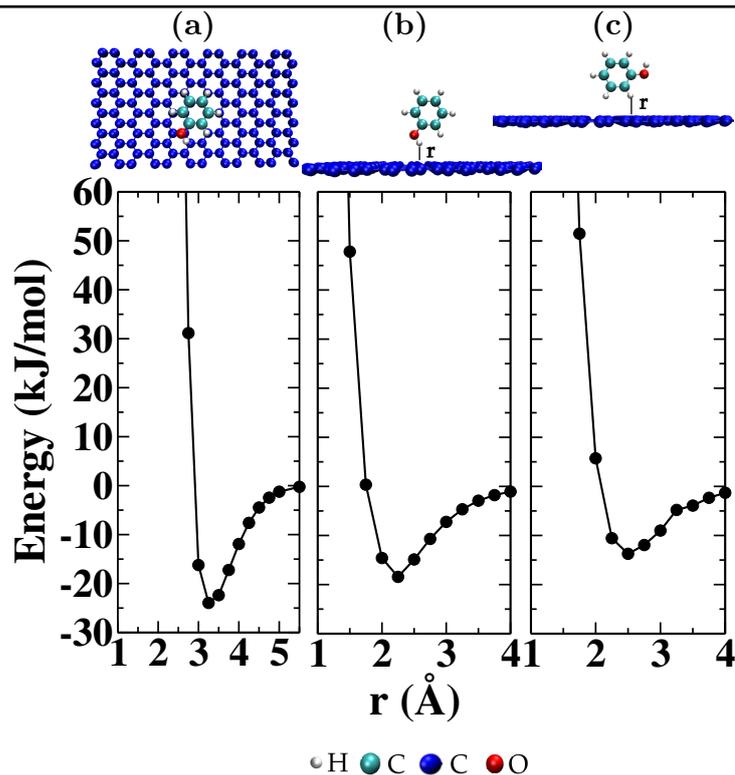


Figura 4.10: Configurações estruturais e curvas da energia de adsorção do sistema fenol-grafeno:(a) fenol-GR_FF, (b) fenol-GR_CR₁, (c) fenol-GR_CR₂.

anel do grafeno é mais forte do que a atração entre o H e a nuvem- π .

Hernandez *et al.*[101], avaliaram seis diferentes configurações para o sistema fenol-GR com o uso do funcional GGA. Eles observaram que a configuração mais estável é a face a face ($-8,104$ kJ/mol). Enquanto que Avila [205] calculou a energia de interação do fenol-grafeno para três configurações, e também observou que a configuração mais estável é a face a face, semelhante ao nosso arranjo fenol-grafeno_FF. Os valores da energia de adsorção são em torno de $-4,650$ kJ/mol (DFT-LDA) e $-75,14$ kJ/mol (vdW-DF), no entanto, nenhuma correção de base BSSE foi realizada.

O fenol pode ser adsorvido em grafite, Chakarova-Käck *et al.*[206] estudaram a interação fenol-grafite. Neste trabalho o modelo de grafite utilizado pelos autores, consiste em uma única *monocamada de carbono*. As energias de adsorção são da ordem de meV de acordo com nossos cálculos, portanto, pode-se concluir que o grafeno pode adsorver o fenol. Os nossos resultados e os trabalhos [101, 205, 206] comprovam a importância das interações $\pi - \pi$ para sistemas molécula-superfície.

O cálculo da energia de adsorção do grafeno-catecol em função da distância foi realizado. Nós estudamos quatro configurações distintas: uma face a face (catecol-GR_FF) e três configurações perpendiculares (catecol-GR_CR₁, catecol-GR_CR₂ e catecol-GR_CR₃).

A figura 4.11 ilustra o cálculo da energia de interação em função da distância para as quatro configurações estudadas. A energia de adsorção para o arranjo catecol-GR_FF, ilustrado na figura 4.11 (a), é o mais estável em relação às outras configurações. Nesta conformação, o mínimo da energia de interação corresponde a $-26,7$ kJ/mol em $r = 3,25\text{Å}$. Assim, como nos casos anteriores, esse comportamento é atribuído à interação $\pi - \pi$. As orientações perpendiculares catecol-GR_CR₁, catecol-GR_CR₂ e catecol-GR_CR₃ são mostradas nas figuras 4.11(b), (c) e (d). A energia de adsorção corresponde a $-20,25$, $-13,75$ e -16 kJ/mol a $2,25$, $2,5$ e $2,75\text{Å}$, respectivamente. O arranjo catecol-GR_CR₁ é o mais atrativo entre as orientações perpendiculares. Este comportamento é atribuído às ligações H e OH. Ambas são atraídas eletrostaticamente para as cargas eletrônicas no centro do anel do grafeno. No entanto, o hidrogênio ligado no OH é mais polarizado do que o H covalente ligado ao C, a configuração em que o OH aponta para o centro do anel de grafeno é a que possui menor energia.

Nossos resultados podem ser qualitativamente comparados com outras teorias. Nos trabalhos [170, 105], os autores calcularam a energia de ligação do sistema: água (cinco moléculas) e uma molécula de catecol em sílica amorfa via DFT. O catecol, na configuração face a face, aderiu mais fortemente à superfície da sílica do que as outras configurações estudadas, configurações estas com uma energia de -96.2 kJ/mol. Via DM quântica, os autores observaram que a adesão do catecol na sílica surge de ambos os grupos OH interagindo com o anel aromático e também através das interações $\pi-\pi$ [106].

No futuro pretendemos parametrizar o potencial intermolecular clássico para os sistemas catecol-catecol e catecol-grafeno considerando as interações de Lennard-Jones e o termo de Coulomb. A ideia é implementar sítio de cargas virtuais nos átomos de C e O, baseado na densidade de carga do cálculo *ab initio*. Através da dinâmica molecular clássica iremos investigar o diagrama de fases, as interações de carga, ligações de hidrogênio e a estabilidade das misturas água-catecol e água-catecol-grafeno. Apesar da abordagem computacional *ab initio* se concentrar em duas moléculas e (molécula-superfície). No entanto, é importante ter um único potencial que seja capaz de reproduzir a combinação de energia em temperatura zero da interação entre

moléculas para orientar o estudo mais complexo em solução água-catecol-grafeno.

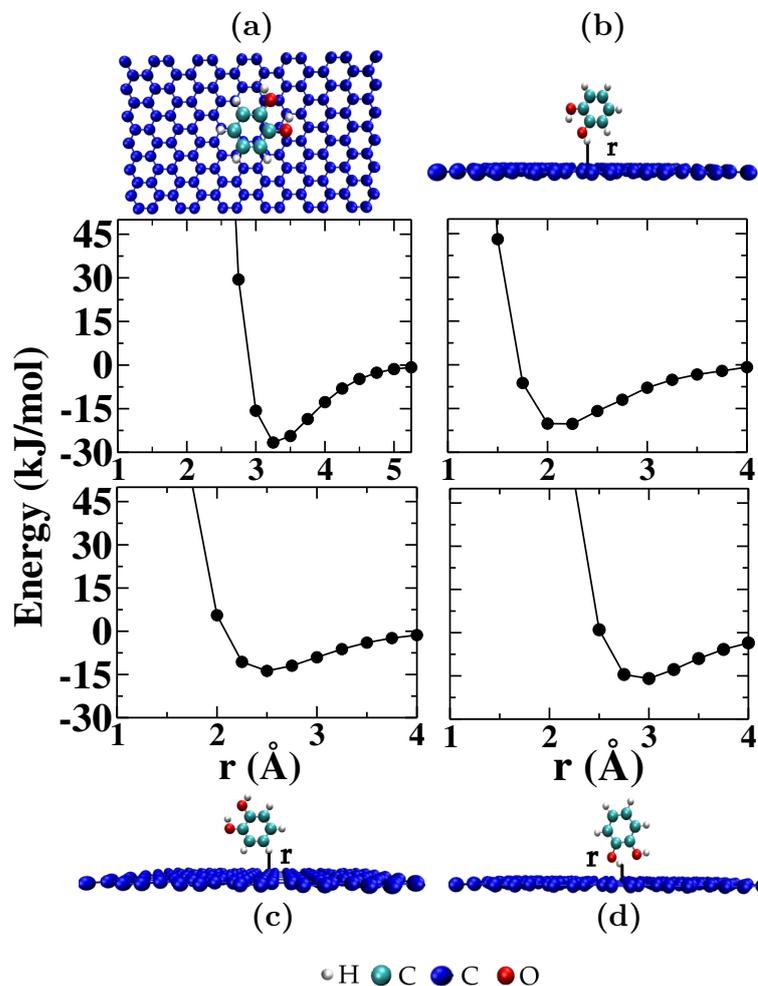


Figura 4.11: Configurações estruturais e curvas da energia de adsorção do sistema catecol-grafeno: (a) catecol-GR_FF, (b) catecol-GR_CR₁, (c) catecol-GR_CR₂, (d) catecol-GR_CR₃.

Finalmente, avaliamos a interação grafeno-dopamina em quatro diferentes configurações: duas face a face (DA-GR_FF₁ e, DA-GR_FF₂), e duas perpendiculares (DA-GR_CR₁ e DA-GR_CR₂). A figura 4.12 mostra as energias de interação calculadas em função da distância, em unidades kJ/mol. A configuração mais estável é a DA-GR_FF₁. Na distância de 2.75 Å, a energia de interação é de aproximadamente -35 kJ/mol. Nesta configuração, o anel aromático da dopamina é deslocado em relação ao grafeno, permitindo tanto uma interação $\pi - \pi$, quanto uma interação -NH₂-nuvem- π . Nas configurações perpendiculares, a DA-GR_CR₁ mostra uma energia mínima em torno de -30 kJ/mol em 3,25 Å. Outros estudos [207] com moléculas aromáticas, como no caso de nucleobases, a distância com maior estabilidade entre o anel aromático e o grafeno é em torno de 3,2 Å.

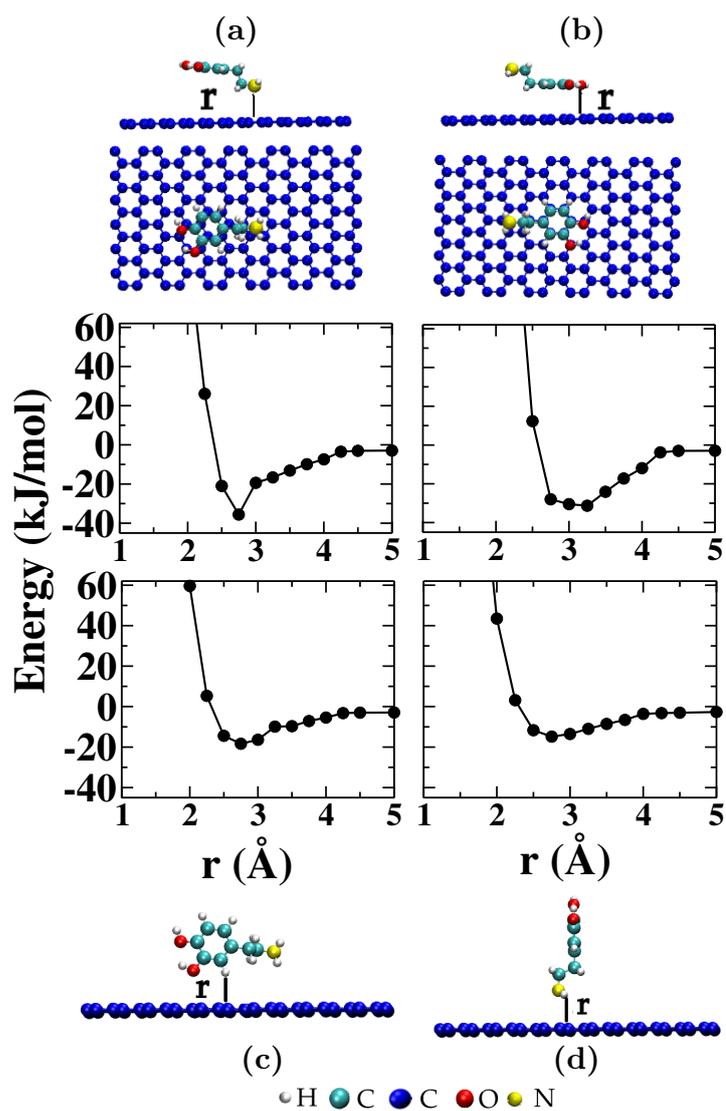


Figura 4.12: Configurações estruturais e curvas da energia de adsorção do sistema dopamina-grafeno: (a) DA-Gr_FF₁, (b) DA-Gr_FF₂, (c) DA-Gr_CR₁, (d) DA-Gr_CR₂.

No trabalho [208] os autores investigaram a energia de interação entre a L-leucina ($C_6H_{13}NO_2$) e uma folha de grafeno sob diferentes configurações, via DFT. As energias de interação *ab initio* das configurações face a face (-29.91 e -25 kJ/mol) foram ligeiramente mais fortes do que a energia das configurações em cruz (-16 kJ/mol) para este sistema. O que comprova a importância das interações $\pi - \pi$ entre a biomolécula e o grafeno.

Usando cálculos *ab initio* Rossi *et al.* [209] avaliaram a energia de adsorção de uma molécula de dopamina no grafeno através de seis configurações. Eles observaram que as configurações mais estáveis são a face a face. A configuração DA-GR_FF₂, semelhante a que nós avaliamos, via DFT-D2 tem a energia de adsorção em torno de -67,54 kJ/mol, no entanto a correção BSSE não foi realizada. A distância entre a dopamina e o grafeno foi em torno de 3.18 – 3.30 Å. Além disto, estudos via cálculos de DFT/6-31G** [210] para o sistema DA-GR_FF₁, foi realizado sem BSSE. A energia de adsorção computada via DFT/6-31G** foi de aproximadamente -145,69 kJ/mol e a distância entre a DA-GR foi cerca de 3,4Å. Outros estudos [207] com moléculas aromáticas como no caso de nucleobases no grafeno mostram que a distância com maior estabilidade entre a molécula aromática e o grafeno está em torno de 3,2Å.

Li *et al.*[121] investigaram a adsorção de moléculas aromáticas no grafeno. Eles observaram, via simulações DM, que o efeito de grupos substituintes no anel aromático aumenta a energia de adsorção no grafeno e tem a seguinte ordem: nitrobenzeno (-27,8 kJ/mol) > anisole (-23,7 kJ/mol) > clorobenzeno (-22,9 kJ/mol) > fenol (-22,1 kJ/mol) > anilina (-17,6 kJ/mol) > benzeno (-16,7 kJ/mol). Além disto, os autores mostraram, através do cálculo de força de ruptura, que pode haver um forte efeito de ressonância entre o anel aromático da folha e o grupo hidroxila da molécula.

A tabela 4.2 mostra os valores da energia de adsorção de uma molécula no grafeno. A energia de adsorção tem a seguinte ordem: dopamina > catecol > fenol > benzeno. Os nossos resultados sugerem que, as configurações face a face para os sistemas investigados BZ-GR, fenol-GR, catecol-GR, DA-GR são as estruturas mais estáveis, devido ao favorecimento das interações $\pi - \pi$ nestes arranjos. A distância molécula-grafeno_FF é em torno de 3.2Å e é da mesma ordem da separação usual entre dois sistemas sp^2 , distância interplanar do grafite. A energia de adsorção entre dopamina-GR é a mais estável em relação às outras moléculas estudadas nesta tese, devido à contribuição das interações $\pi - \pi$, OH - π e -NH₂. Isto indica que esta molécula é interessante

para a entrega de fármacos e filtros baseados em grafeno.

Configuração	Energia (kJ/mol)	Distância (Å)
FF		
Benzeno-GR	-22,0	3,5
Fenol-GR	-24,0	3,25
Catecol-GR	-26,7	3,25
Dopamina-GR_FF ₁	-35,0	2,75
CR		
Benzeno-GR	-13,0	2,5
Fenol-GR_CR ₁	-18,43	2,25
Catecol-GR_CR ₁	-20,25	2,25
Dopamina-GR_CR ₁	-30,0	3,25

Tabela 4.2: Configurações, energia de interação, distância para os sistemas molécula-grafeno.

Consequentemente, em uma configuração de três corpos, a energia mais baixa não é a combinação aditiva da menor energia da molécula-molécula e da interação molécula-grafeno, mas é uma combinação de todas as configurações apresentadas. Portanto, na parametrização de potenciais atomísticos derivados de cálculos quânticos, todas as configurações apresentadas devem ser levadas em consideração com o balanço térmico apropriado. Esta análise é relevante para a implementação das simulações clássicas.

Esperamos, portanto, que os nossos resultados suportem o *design* de novos sensores [36, 110, 111, 112, 113, 114], entrega de fármacos [211, 212, 213] e filtros baseados em grafeno [33, 34]. Os efeitos dos substituintes fornecem informações sobre a maneira pela qual os substituintes X- π podem ser utilizados no design supramolecular [19, 21, 23], engenharia de cristais [203], materiais bioinspirados [43, 44, 45], formação de vários aglomerados moleculares [38, 39, 40] e na parametrização de campos de força adequados para simulações clássicas [46, 47, 48].

4.3 Conclusão

Aplicamos a teoria do funcional da densidade com o uso da aproximação da densidade Local (DFT-LDA) para o cálculo das energias de interação entre os sistemas benzeno-benzeno, fenol-fenol, catecol-catecol, dopamina-dopamina, benzeno-grafeno, fenol-grafeno, catecol-grafeno e dopamina-grafeno. A energia de interação entre os dímeros é determinada principalmente pela direcionalidade das interações $\pi - \pi$ e X- π nestes sistemas.

As configurações *T-Shaped* são as mais estáveis entre os arranjos estudados para os homodímeros, devido ao fato de favorecerem os multipolos neste arranjo, diminuindo a repulsão entre os elétron- π da nuvem eletrônica dos dímeros. As configurações *T-Shaped* substituídas são mais estáveis do que as do tipo benzeno-benzeno_TS₁. Entre todos os homodímeros estudados, o arranjo em forma de catecol-catecol_TS₃ é o mais estável, devido à contribuição das interações $\pi - \pi$, OH- π , nesta configuração. Os efeitos substituintes dos grupos -OH, dois OH ou -NH₂ no anel aromático no arranjo face a face diminuem a repulsão entre a interação molécula-molécula. Estes resultados fornecem informações sobre a maneira pela qual os substituintes X- π em um anel aromático podem ser utilizados no desenho supramolecular.

A energia de adsorção de uma molécula no grafeno envolve interações fracas $\pi - \pi$. As configurações face a face para os sistemas investigados: BZ-GR, fenol-GR, catecol-GR, DA-GR são as estruturas mais estáveis. A distância molécula-grafeno_FF é em torno de 3.2Å é da mesma ordem de a separação usual entre dois sistemas sp^2 , distância interplanar do grafite. A energia de adsorção entre dopamina-GR é a mais estável em relação às outras moléculas estudadas nesta tese, devido à contribuição das interações $\pi - \pi$, OH - π e -NH₂. Isto indica que esta molécula é interessante para a entrega de fármacos e filtros baseados em grafeno.

Consequentemente, em uma configuração de três corpos, a energia mais baixa não é a combinação aditiva da menor energia da molécula-molécula e da interação molécula-grafeno, mas é uma combinação de todas as configurações apresentadas. Portanto, na parametrização de potenciais atomísticos derivados de cálculos quânticos, todas as configurações apresentadas devem ser levadas em consideração com o balanço térmico apropriado. Esta análise é relevante para a implementação das simulações clássicas.

Esperamos, portanto, que os nossos resultados suportem o design de novos sensores, entrega de fármacos e filtros baseados em grafeno. Os efeitos dos substituintes fornecem informações sobre a maneira pela qual os substituintes X- π no anel aromático podem ser utilizados no *design* supramolecular, engenharia de cristais, materiais bioinspirados, formação de vários aglomerados moleculares e na parametrização de campos de força adequados para simulações clássicas.

4.4 Resumo

Neste capítulo mostramos a influência de diferentes grupos substituintes na energia de interação de homodímeros aromáticos e uma única molécula aromática em uma superfície de grafeno, para isto estudamos os protótipos de benzeno, fenol, catecol e dopamina. Aplicamos o DFT-LDA no cálculo das energias de interação. Os resultados relatam que a energia de interação entre os dímeros é determinada principalmente pela direcionalidade das interações π - π e X- π nestes sistemas. As configurações *T-Shaped* são as mais estáveis entre os homodímeros. Os substituintes têm um efeito aditivo sobre a energia de ligação dos dímeros nos arranjos *T-Shaped* e face a face. A energia de adsorção de uma molécula na superfície do grafeno envolve interações π - π . As configurações face a face são as mais estáveis para os sistemas molécula-grafeno, devido ao favorecimento das interações π - π nestes arranjos. A energia de adsorção dopamina-grafeno é mais estável do que as outras moléculas estudadas, com energia em torno de 35 kJ/mol. Estes resultados fornecem um *insight* sobre a maneira pela qual os substituintes podem ser utilizados em engenharia de cristal, química supramolecular, materiais bioinspirados, formação de vários grupos moleculares, parametrização de campos de força adequados para simulações clássicas e *design* de novos sensores, *drug delivered* e filtros baseado em grafeno. Os resultados aqui apresentados estão aceitos para publicação na revista J. Molec. Model. [214].

Capítulo 5

Potencial Atomístico Derivado de Cálculos *Ab Initio* para os Sistemas: Benzeno-Benzeno e Benzeno-Grafeno

Neste capítulo serão discutidos o modelo de parametrização de potenciais atomísticos derivados de cálculos *ab initio*, apresentados no capítulo 4. Testamos este método e desenvolvemos um novo potencial efetivo atomístico para os sistemas: benzeno-benzeno e benzeno-grafeno. Apresentamos aqui não somente um resultado original, mas uma nova forma de criar modelos atomísticos.

5.1 Parametrização do Potencial Intermolecular Clássico Derivado de Cálculos *Ab Initio*

Simulações computacionais são ferramentas muito importantes para descrever sistemas moleculares de uma solução *bulk* ou em confinamento. A possibilidade de construir potenciais como uma combinação de diferentes interações nos permite a entender alguns dos mecanismos por trás de uma certa propriedade ou comportamento. No entanto, a parte principal das simulações é a confecção do campo de força. A estratégia mais empregada é a abordagem atomística, na qual o potencial é proposto para descrever as interações dos átomos. Neste caso, os parâmetros do campo de força são ajustados para reproduzir um conjunto de propriedades experimentais macroscópicas à uma temperatura ou pressão fixa. O potencial criado desta maneira, contém as interações de muitos corpos dentro do potencial de dois corpos. Este procedimento fornece bons resultados ao descrever certas propriedades do sistema molecular, mas ele não consegue prever outras, e também não fornece bons resultados para misturas.

Em princípio campos de força complexos, com um grande número de parâmetros, podem exibir um melhor desempenho. Tentativas de criar um campo de força para a água geraram mais de 35 modelos, sendo que alguns com 3, 4, 5 ou até 6 sítios de interação. Embora um modelo com mais sítios, corresponde a ter mais parâmetros e o custo computacional ser mais alto, o modelo de quatro sítios da água, o TIP4P/ε, mostra um melhor desempenho [215, 216]. Alguns modelos polarizáveis [217] apresentam um procedimento de otimização de parâmetros computacionalmente custosos. Estes modelos [218] também são muito importantes, porque são capazes de reproduzir uma série de propriedades termodinâmicas. Ambos são os únicos modelos capazes de capturar o aumento da difusão de água com o aumento da concentração de sal observado experimentalmente [219]. Portanto, a diversidade de modelos ajuda a entender quais são as interações mais relevantes do sistema.

Complementar ao método de ajuste atomístico, outra abordagem possível, é construir um campo de força a partir de cálculos quânticos. Enquanto que a abordagem atomística ajusta os parâmetros com quantidades experimentais à temperatura ambiente, os cálculos de primeiros princípios concentram-se nas configurações de temperatura zero, ou seja capturam as configurações de menor energia do sistema.

A nossa proposta, é usar cálculos *ab initio* para um conjunto de geometrias intermoleculares representativas, as quais serão usadas nas simulações. No entanto, investigar um sistema com muitas partículas via cálculos quânticos é inviável. Para contornar esta dificuldade, uma estratégia é selecionar apenas algumas configurações de energias mais baixas e construir uma interação de dois corpos com base nesses elementos [46]. A mecânica quântica foi implementada através do DFT [140] como apresentado no capítulo anterior. Para cada sistema, existe diferentes funcionais que foram implementados. O método quântico também pode apresentar uma diversidade de modelos. No entanto, eles convergem ao reproduzir a configuração mais estável do sistema.

Argumentamos que o campo de força derivado de cálculos *ab initio* não necessariamente fornecerá um valor correto para a densidade ou a pressão do sistema (geralmente bem capturado pela abordagem de dados experimentais), mas é ótimo para descrever a origem da estrutura molecular, a qual é calculada pela função de distribuição radial. Nós testamos essa suposição criando um potencial para a interação de homodímeros e molécula-grafeno. A questão rele-

vante é, se esta abordagem será eficaz para descrever a orientação local molecular de líquidos aromáticos, cuja a origem está sob debates [64, 69, 75, 72, 67, 71, 68, 46, 96, 220, 48].

5.2 Modelo

O primeiro sistema que nós parametrizamos foi a molécula de benzeno. Para realizar a parametrização colocamos um sítio de interação em cada ligação carbono-hidrogênio, como ilustrado de forma didática na figura 5.1.

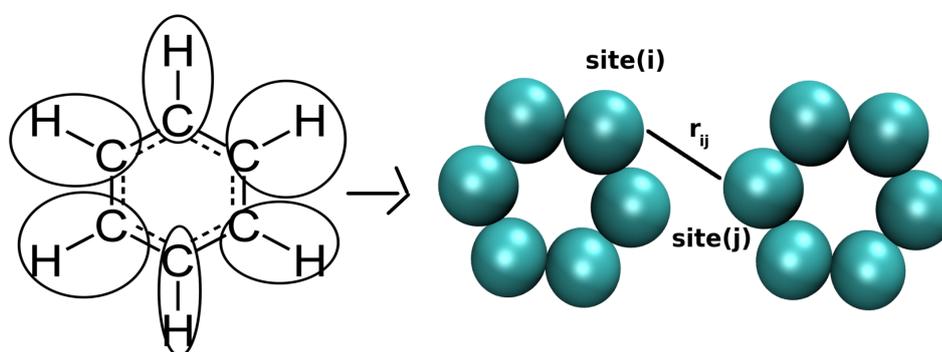


Figura 5.1: Representação didática da molécula de benzeno (“sem os átomos de hidrogênio”) com o sítio de interação em cada átomo de carbono.

As configurações escolhidas para a interação de dímeros de benzeno são baseadas na distribuição de carga em VBM (banda de valência máxima) e CBM (banda de condução mínima), ilustrado na figura 5.2. Neste caso, observamos que a carga no VBM e no CBM é distribuída uniformemente nos carbonos do anel aromático, indicando que é o local mais favorável para as interações. Neste sistema, foram escolhidas as cinco configurações mais adequadas para a interação entre os dímeros. Além do fato de que estas configurações foram discutidas em trabalhos experimentais [64, 196, 197, 198, 199].

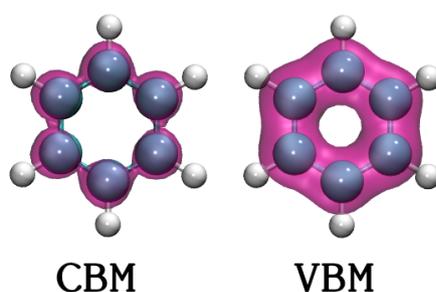


Figura 5.2: Representação didática da carga no VBM e no CBM.

Neste primeiro modelo simples desprezamos os átomos de hidrogênio e conseqüentemente as interações de Coulomb. O potencial local empregado u_{ij} , é uma versão modificada do potencial 6 – 12 Lennard-Jones [46],

$$u_{ij} = \varepsilon \left[\left(\frac{\xi_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij} - (\xi_{ij} - 1)\sigma_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\zeta_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij} - (\zeta_{ij} - 1)\sigma_{ij}} \right)^6 \right], \quad (5.1)$$

onde i e j representam dois sítios de interação cuja a distância é r_{ij} . ε_{ij} é a profundidade do poço, σ_{ij} é a distância em que o potencial se anula. Os parâmetros ζ e ξ não possuem sentido físico: são variáveis auxiliares adicionadas para melhorar a flexibilidade do potencial clássico em relação aos dados da energia de interação obtida via cálculos *ab initio*, através da equação 4.1. Os parâmetros ζ e ξ permitem que a parte atrativa e repulsiva tenham escalas de distância desacopladas o que é razoável, pois a repulsão é governada pelo caroço nuclear, enquanto que a parte atrativa se relaciona com a nuvem de elétrons.

O procedimento numérico consiste em uma rotina de minimização não-linear, onde foi utilizada a programação sequencial de mínimos quadrados (SLSQP, do inglês) do *optimize.scipy* [221, 222] para minimizar uma função de vários parâmetros sujeitos a uma restrição. A restrição utilizada é o alcance de valores que um parâmetro pode assumir, neste caso são os valores na vizinhança do campo de força OPLS [223].

A energia de interação *ab initio* benzeno-benzeno (grafeno-benzeno) é ajustada por meio do funcional de minimização, para o potencial intermolecular:

$$U_k(\mathbf{S}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n u_{ij}(r_{ij}). \quad (5.2)$$

u_{ij} é o potencial sítio-sítio definido pela equação 5.1, m e n correspondem ao número de átomos em cada molécula ou no grafeno. Para os sistema benzeno- benzeno e benzeno-grafeno nós utilizamos $n = m = 6$ e $n = 6$ e $m = 144$, respectivamente. O processo de ajuste de u_{ij} é realizado procurando um mínimo com respeito ao conjunto de parâmetros independentes, $S = \{\varepsilon, \sigma, \zeta, \xi\}$ do funcional de minimização $\Gamma(\mathbf{S})$,

$$\Gamma(\mathbf{S}) = \left(\sum_{k=1}^{N_g} \omega_k \right)^{-1} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{r=r_0}^{r_{cut}} \omega_k [E_k(r) - U_k(\mathbf{A}, r)]^2, \quad (5.3)$$

onde o índice, k , especifica a geometria da interação do dímero de benzeno (grafeno-benzeno), r é a distância entre átomo-átomo de cada configuração estudada, N_g corresponde ao número de

geometrias consideradas, r_0 e r_{cut} são as distâncias mínima e máxima entre a distância átomo-átomo de cada configuração dos homodímeros.

O parâmetro $\omega_k = \exp(-\alpha E_k)$, são os pesos apropriados para privilegiar a parte atrativa das configurações. O peso ω_k tem por objetivo privilegiar no potencial efetivo as configurações de menor energia. E_k é a energia obtida via cálculos de primeiros princípios (equação 4.1) do k th dímero de benzeno (grafeno-benzeno) das configurações e α é correspondente ao fator de Boltzmann e nós utilizamos $\alpha = 3.5$ kJ/mol para parametrizar os sistemas: dímeros de benzeno e benzeno-grafeno. A energia E_k representa a soma sobre todas as distâncias r_{ij} entre átomos da molécula.

5.3 Resultados

5.3.1 Parametrização do Potencial Intermolecular Clássico: Benzeno-Benzeno

Usando o procedimento descrito na seção 5.2, foram determinados os parâmetros de Lennard-Jones ($S = \{\varepsilon, \sigma, \zeta, \xi\}$) que fazem com que a energia do sistema, agora calculada a partir das interações intermoleculares clássicas (equação 5.2), mais se pareça com a energia de interação obtida via cálculos *ab initio* (equação 4.1) para cada configuração dos dímeros. Nesta primeira análise iremos realizar a parametrização para uma única configuração de cada vez.

A distancia mínima, r_0 e máxima, r_{cut} entre os dímeros são mostradas para cada configuração na tabela 5.1.

configuração K	r_0 (Å)	r_{cut} (Å)
(a) Lado a Lado	1,0	4,0
(b) <i>T-Shaped</i>	1,0	4,0
(c) <i>T-Shaped</i> Deslocada	1,0	7,0
(d) Face a Face	2,4	6,0
(e) Paralelo Deslocada	1,8	5,0

Tabela 5.1: Configuração K, distância mínima r_0 e máxima r_{cut} para o cálculo das energias de interação entre os dímeros de benzeno.

A figura 5.3 ilustra a energia do cálculo *ab initio* (pontos, em vermelho), e o potencial intermolecular clássico (curva, em azul) obtido através da rotina de minimização (SLSQP) da

função $\Gamma(\mathcal{S})$ descrita na seção 5.2. A tabela 5.2 mostra os melhores parâmetros de Lennard-Jones ($\mathcal{S} = \{\varepsilon, \sigma, \zeta, \xi\}$) do potencial intermolecular clássico para cada configuração isolada dos dímeros considerando o fator de peso (ω_k , com $\alpha = 3.5$ kJ/mol) para privilegiar a pequena parte atrativa das configurações.

configurações k	ε (kJ/mol)	σ (Å)	ξ	ζ
(a) Lado a Lado	0.3538	3.815	1.129	1.171
(b) <i>T-Shaped</i>	0.27	3.9	1.0	1.0
(c) <i>T-Shaped</i> Deslocada	0.212	3.764	1.0	1.0
(d) Face a Face	0.212	3.427	1.0	1.0
(e) Paralelo Deslocado	0.192	3.38	1.0	1.0

Tabela 5.2: Melhores parâmetros de Lennard-Jones para cada configuração isolada dos dímeros de benzeno obtidos através da minimização da função $\Gamma(\mathcal{S})$.

O potencial intermolecular clássico das configurações mais estáveis: (a) lado a lado, (b) TS e (c) TSD é uma interpolação suave da energia quântica. Entretanto, as configurações: (d) face a face e (e) paralelo deslocada por serem repulsivas para pequenas distâncias, a parametrização não descreve de forma eficiente estas distâncias, então começamos a rotina de minimização do potencial a partir de 2.5Å . O mesmo efeito foi constatado nos trabalhos [46, 48], onde os autores investigaram os cálculos *ab initio* para algumas configurações de pares de BZ, através do uso de um funcional híbrido para o termo de E_{xc} . Eles usaram um potencial intermolecular clássico do tipo 12-6 Lennard-Jones mais Coulomb, ou seja, a molécula de BZ foi implementada colocando sítios de interações nos átomos de carbono e hidrogênio. Apesar deste modelo ser mais robusto que o nosso, o potencial proposto por Cacelli *et al.* [46, 48] também não descreveu com precisão as configurações: (d) FF e (e) paralelo deslocada [46].

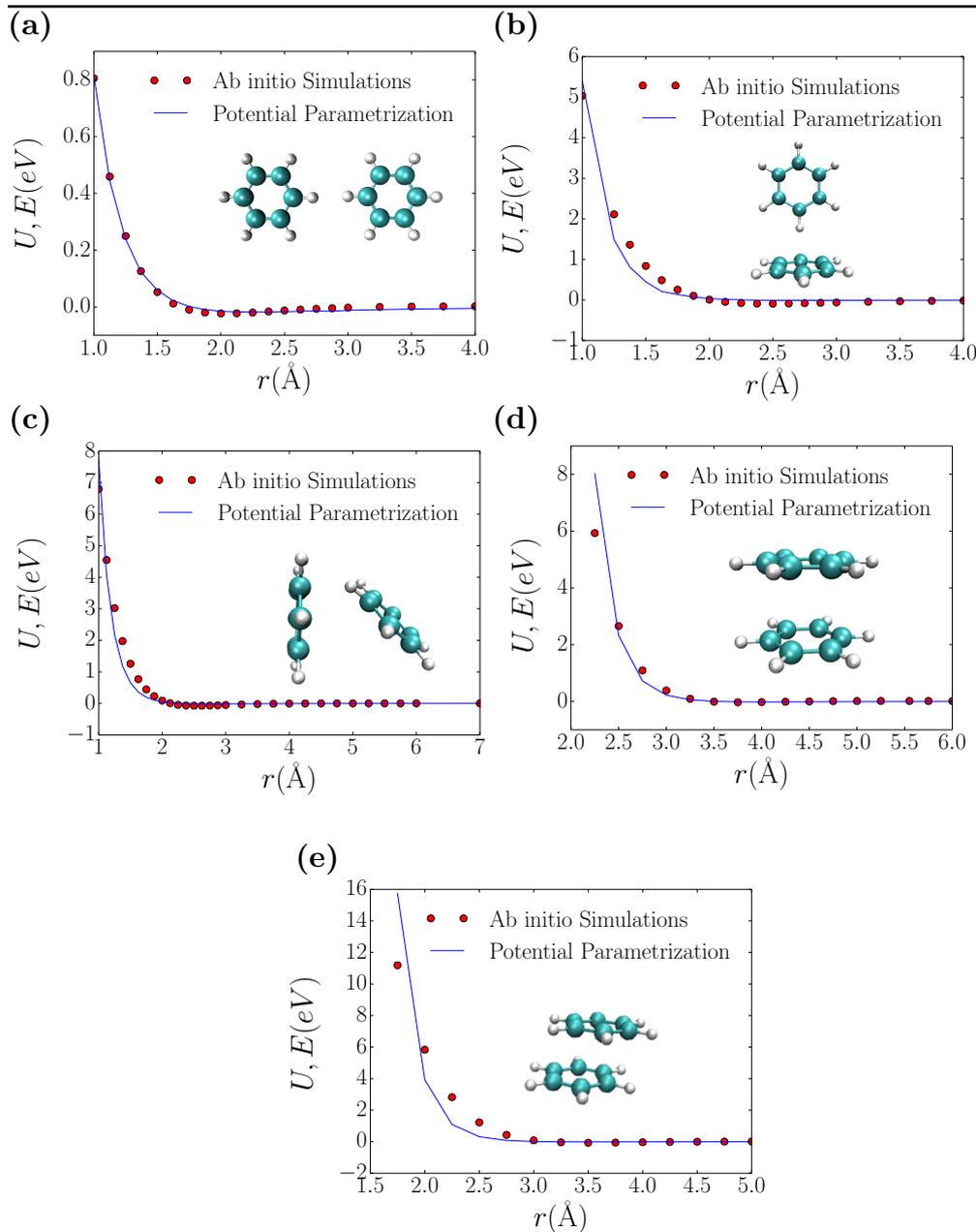


Figura 5.3: Energia *ab initio* (em vermelho) e o potencial intermolecular clássico (curva em azul) obtido ao minimizar a função $\Gamma(\mathcal{S})$, equação 5.3 para às configurações: (a) lado a lado, (b) TS (c) TSD, (d) face a face e (e) paralelo deslocada.

Embora parametrizar cada configuração nos forneça um resultado preciso, ter um potencial para cada orientação da molécula implicaria um custo computacional enorme. Para gerar uma única parametrização para todas as configurações, usamos a expressão completa da equação 5.3.

Precisamos de um único potencial que represente as cinco configurações dos dímeros de BZ. O potencial intermolecular clássico será uma média de todas as geometrias das cinco configu-

rações dos pares de benzeno. Dadas as energias quânticas E_k de todas as diferentes geometrias dos dímeros ($N_g = 200$), ao minimizar a função $\Gamma(\mathbf{S})$ obtêm-se os melhores parâmetros $S = \{\varepsilon, \sigma, \zeta, \xi\}$ para esta otimização. O fator de peso $\omega_k = \exp(-\alpha E_k)$ privilegia as configurações dos dímeros de menor energia. Os melhores valores de \mathbf{S} são obtidos em uma média de 1000 execuções. Realizamos uma minimização da equação 5.3, implementamos pequenas variações de (% 10 dos valores do campo do OPLS), depois implementamos os valores obtidos na tabela 2; e usamos este valor como valores iniciais e iniciamos o processo novamente. No final, tomamos a média dos parâmetros.

A figura 5.4 mostra o potencial intermolecular clássico em unidades reduzidas para a interação benzeno-benzeno, obtido após o processo de minimização.

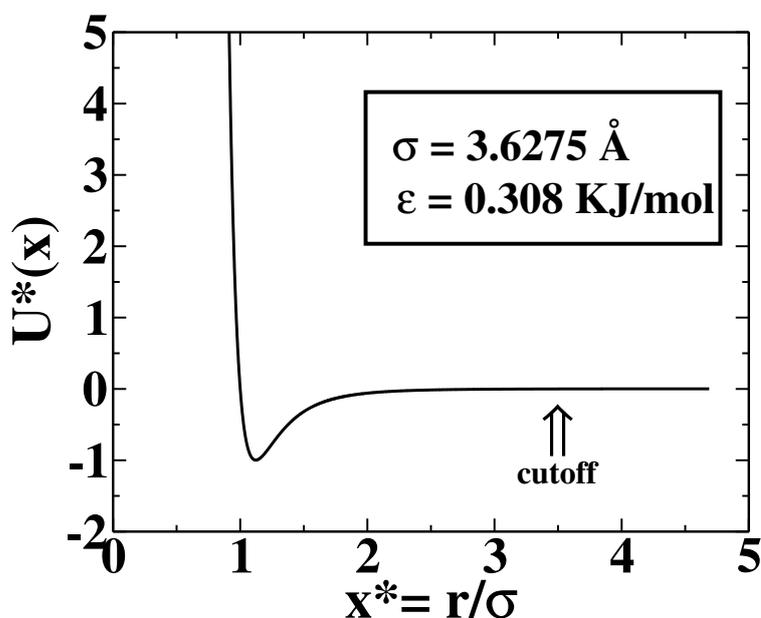


Figura 5.4: Potencial intermolecular clássico da interação benzeno-benzeno obtido através de cálculos *ab initio* em unidades reduzidas.

Em uma primeira etapa implementamos uma parametrização para o benzeno-benzeno incluindo todas as configurações no nosso processo de parametrização do potencial intermolecular clássico. Para tanto utilizamos um modelo simples, no qual a molécula de BZ foi representada por sítios de interações apenas nos átomos de carbono (desprezamos os átomos de hidrogênio). O nosso método descreve o potencial intermolecular priorizando as configurações mais atrativas. Os valores de ε e σ , obtidos por nós estão próximos dos valores encontrados por Cacelli *et al.* para o carbono [46, 48]. Vale a pena ressaltar que o nosso modelo interpola mais pontos da energia quântica para a configuração paralelo deslocada, enquanto que o modelo proposto por

Cacelli [46] falha nessa configuração.

A ideia nesta etapa inicial do trabalho foi implementar o potencial intermolecular atomístico clássico ilustrado na figura 5.4 para a interação benzeno-benzeno em cálculos de dinâmica molecular com o objetivo de estudar a estrutura do sistema.

O potencial intermolecular atomístico clássico obtido para o sistema benzeno-benzeno certamente não é adequado para descrever o diagrama de fases de pressão versus temperatura na fase sólida por duas razões complementares. A primeira é que não incluímos os momentos de quadrupolo, mas além disso, por ter sido parametrizado a partir do modelo quântico. Este potencial em verdade é adequado para compreender como sistema está estruturado e também para investigar a interação benzeno-benzeno na presença da folha de grafeno. Apresentaremos na próxima seção a parametrização do potencial derivado de cálculos *ab initio* do sistema benzeno-grafeno.

5.3.2 Parametrização do Potencial Intermolecular Clássico: Benzeno-Grafeno

O mesmo processo de parametrização descrito na seção 5.2 foi realizado para o sistema BZ-GR para as três configurações que analisamos via cálculos quânticos. O sistema BZ-GR foi modelado implementando os sítios de interações em cada átomo de carbono, sendo seis para o BZ e 144 para o grafeno.

A distancia mínima, r_0 e máxima, r_{cut} entre o BZ-GR são mostradas para cada configuração na tabela 5.3.

configuração K	r_0 (Å)	r_{cut} (Å)
(a) BZ-GR-SP	1,8	4,0
(b) BZ-GR-FF	2,0	4,0
(c) BZ-GR-CR	1,0	4,0

Tabela 5.3: Configuração K, distância mínima r_0 e máxima r_{cut} para o cálculo das energias de interação entre o benzeno-grafeno.

A figura 5.5 ilustra a energia de interação do cálculo *ab initio* (pontos, em vermelho), e o potencial intermolecular clássico (curva, em azul) obtido, através da rotina de minimização (SLSQP) da função $\Gamma(\mathcal{S})$ descrita na seção 5.2. A tabela 5.4 mostra os melhores parâmetros

de Lennard-Jones ($S = \{\varepsilon, \sigma, \zeta, \xi\}$) do potencial intermolecular clássico para cada configuração isolada do sistema BZ-GR considerando o fator de peso (ω_k , com $\alpha = 3.5$ kJ/mol) para privilegiar a pequena parte atrativa das configurações.

As configurações (a) BZ-GR-SP e (b) BZ-GR-FF são repulsivas para pequenas distâncias como ilustrado na figura 5.5, e a parametrização não descreve de forma eficiente estas distâncias. Então começamos a rotina de minimização do potencial a partir de $1,8 \text{ \AA}$ e $2,0 \text{ \AA}$. Note que a configuração (c) BZ-GR-CR o potencial intermolecular clássico é uma interpolação suave da energia de interação *ab initio*.

configurações	ε (kJ/mol)	σ (Å)	ξ	ζ
(a) BZ-GR-SP	0,3	3,23	1,00	1,00
(b)BZ-GR-FF	0,3	3,8	1,0	1,0
(c)BZ-GR-CR	0,3	3,89	1,0	1,0

Tabela 5.4: Melhores parâmetros de Lennard-Jones para cada configuração benzeno-grafeno isolada.

Precisamos de um único potencial que represente as três configurações do sistema BZ-GR. Dadas as energias quânticas E_K de todas as diferentes $N = 48$ geometrias, ao minimizar a função $\Gamma(\mathbf{S})$ obtêm-se os melhores parâmetros $S = \{\varepsilon, \sigma, \zeta, \xi\}$ para esta otimização. O fator de peso $\omega_k = \exp(-\alpha E_k)$ privilegia as configurações dos dímeros de menor energia. A figura 5.6 mostra o potencial intermolecular clássico em unidades reduzidas para a interação benzeno-grafeno, obtido após o processo de minimização.

No futuro pretendemos avaliar as propriedades de estrutura, deformação da folha, o diagrama de fases e dinâmica para interação benzeno-grafeno, através dos potenciais parametrizados a partir de cálculos *ab initio* ilustrados nas figuras 5.6 e 5.4.

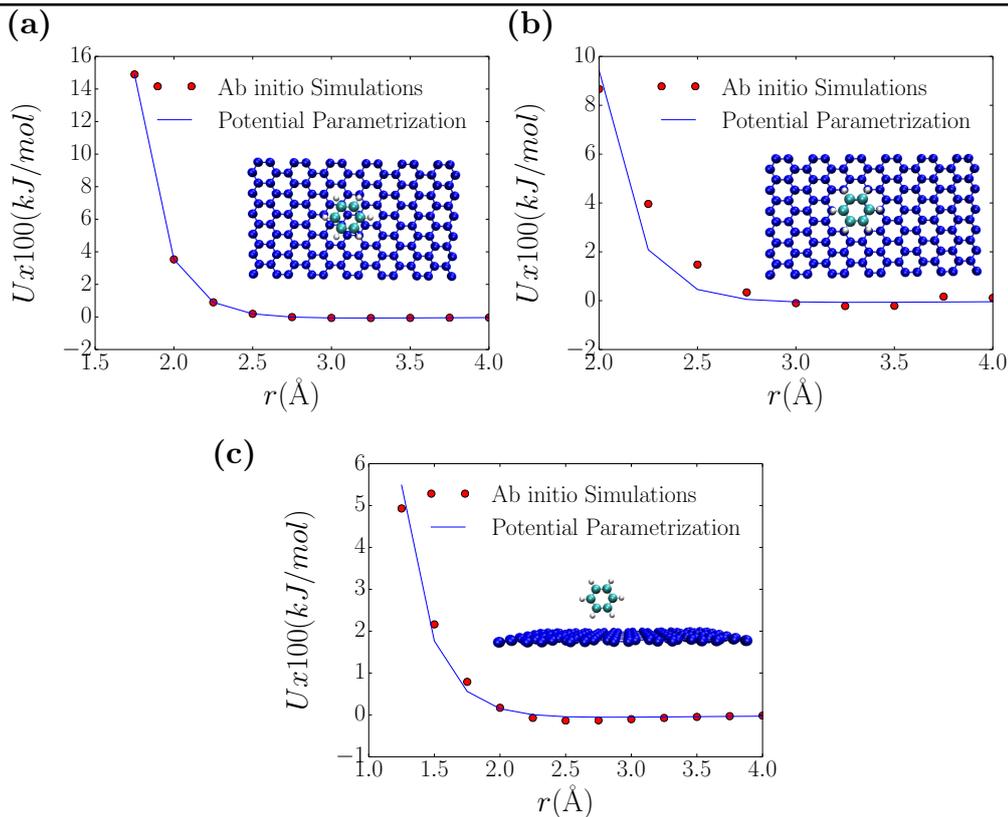


Figura 5.5: Energia de interação *ab initio* (em vermelho) e o potencial intermolecular clássico (curva em azul) obtido ao minimizar a função $\Gamma(\mathcal{S})$, equação 5.3 para às configurações: (a) BZ-GR-SP, (b) BZ-GR-FF e (c) BZ-GR-CR.

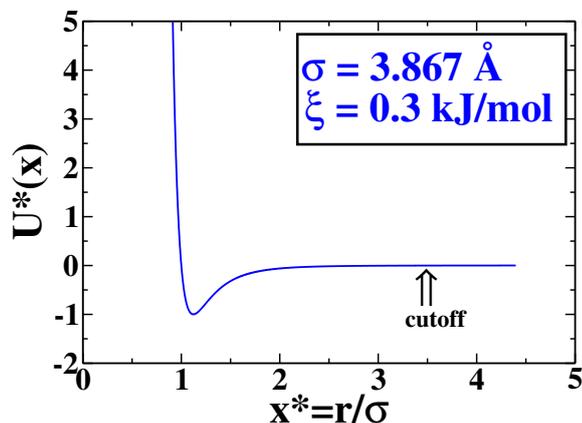


Figura 5.6: Potencial intermolecular clássico da interação benzeno-grafeno obtido através de cálculos *ab initio* em unidades reduzidas.

5.4 Conclusão

Nós exploramos a possibilidade de obter um potencial efetivo intermolecular a partir de energias *ab initio*. A ideia por trás da proposta é construir potenciais para serem usados em análises de baixa temperatura, onde as configurações quânticas desempenham um papel relevante. Este

potencial efetivo não visa fornecer energias corretas para o sistema, mas fornece uma visão do mecanismo por trás dos processos. Para testar nossa análise, desenvolvemos um potencial efetivo para os sistemas benzeno-benzeno e benzeno-grafeno. Nossa análise não incluiu a distribuição de carga na molécula com o propósito de entender quais propriedades dinâmicas e termodinâmicas poderiam emergir da distribuição de carbono.

O potencial intermolecular clássico para cada dímero de benzeno isolado é uma interpolação suave da energia quântica nas configurações: lado a lado, cruz e paralelo deslocado. Enquanto que nas configurações face a face e paralelo deslocado por serem repulsivas para pequenas distâncias, a parametrização não descreve de forma eficiente estas distâncias, então começamos a rotina de minimização do potencial a partir de 2.5Å. Apesar de ser um modelo simples, os valores de σ e ϵ do potencial intermolecular clássico (que representa todas as geometrias das cinco configurações dos dímeros), estão próximos dos valores encontrados na literatura.

Esperamos que o potencial benzeno-benzeno e benzeno-grafeno consiga reproduzir as propriedades termodinâmicas e estruturais para o sistema bidimensional benzeno-grafeno ou uma mistura do tipo água-benzeno na superfície de grafeno, onde os efeitos entrópicos na superfície serão menos relevantes.

5.5 Resumo

Neste capítulo apresentamos o potencial intermolecular clássico, obtido através da técnica de parametrização do potencial atomístico derivado de cálculos *ab initio* dos sistemas: benzeno-benzeno e benzeno-GR. Usaremos o novo potencial intermolecular clássico derivado de cálculos *ab initio* para o sistema benzeno-benzeno e iremos investigar algumas propriedades termodinâmicas e estruturais via Dinâmica Molecular. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na revista *Physica A* [224].

Capítulo 6

Modelo Atomístico Derivado de Cálculos Ab Initio para o Benzeno

Neste capítulo serão discutidos os resultados originais desta tese. Apresentaremos as propriedades termodinâmicas e estruturais para o benzeno *bulk*, calculadas através da dinâmica molecular clássica com a implementação do novo potencial atomístico benzeno-benzeno. O coeficiente de difusão e as energias de ativação foram computadas mostrando resultados consistentes com os dados experimentais. O nosso modelo fornece uma representação eficaz dos três picos de orientação molecular para o benzeno líquido. A simplicidade do modelo nos permite sugerir mecanismos para a orientação e para a mobilidade das moléculas.

6.1 Modelo e Detalhes da Simulação Clássica

Todas as simulações clássicas foram realizadas com o potencial ilustrado na figura 5.4, considerando apenas efeitos de origem clássica, ou seja, os efeitos quânticos são desconsiderados. Sendo assim, nenhuma ligação química é rompida, assim como não há interações entre orbitais atômicos e ressonâncias.

As simulações, por serem clássicas em princípio, não são capazes de descrever de forma completa comportamentos de natureza quântica. Modelos atomísticos, em geral são arbitrariamente parametrizados com alguma propriedade à temperatura ambiente. Neste trabalho, desenvolvemos um modelo atomístico parametrizado a partir da energia de interação na temperatura zero, ou seja, os parâmetros do potencial levam em conta as configurações mais prováveis do sistema. Neste sentido o potencial efetivo derivado de cálculos *ab initio* é fundamental para tornar o perfil eletrônico do sistema, mais próximo da realidade.

O modelo benzeno-benzeno representado pela figura 6.1 foi simulado com o potencial atômico clássico parametrizado a partir de cálculos *ab initio* figura 5.4, em unidades reduzidas. As quantidades de interesse foram obtidas usando o método de dinâmica molecular no *ensemble* canônico NVT (número de partículas, volume e temperatura) utilizando o pacote LAMMPS [178]. A molécula de benzeno foi modelada com hexágonos rígidos, ou seja, *six-sites* através do comando *rigid*. O modelo de molécula rígida ignora qualquer grau de liberdade interno e trata-se o potencial de interação molecular como uma função da posição do centro de massa e da orientação das moléculas. O potencial intermolecular empregado u_{ij} é descrito pela equação 5.1 com os os parâmetros, obtidos pela otimização. O potencial efetivo é ilustrado em unidades adimensionais na figura 5.4. Empregamos o número de molécula igual a $N = 125, 209, 417, 625, 1042$ em uma caixa cúbica de volume V com condições de contorno periódicas nas três direções x, y e z . O raio de corte do potencial é de 3.5σ . A temperatura, T^* , o tempo, t^* , a difusão, D^* , a densidade, ρ^* e a pressão, P^* são analisados em unidades adimensionais (em função de ε e σ),

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon}, \quad (6.1)$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad (6.2)$$

$$\rho^* = \rho\sigma^3, \quad (6.3)$$

$$D^* = \frac{D(\frac{m}{\varepsilon})^{0.5}}{\sigma}, \quad (6.4)$$

onde m é a massa da partícula e $\sigma^* = \varepsilon^* = 1$.

No *ensemble* NVT, a densidade do sistema é calculada como $\rho = N/V$ e o volume $V = L^3$. Simulamos o sistema com diferentes valores de N . Para gerar as geometrias do sistema, replicamos a molécula de benzeno ao longo de cada eixo da caixa cúbica obtendo N moléculas rígidas, através do programa PACKMOL [225].

O sistema foi iniciado em uma fase aleatória $T^* = 0,3$ variamos a temperatura até $T^* = 5,0$. Após um tempo de equilíbrio de 10^7 passos, as propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas foram calculadas usando 4×10^7 passos, fornecendo configurações instantâneas para

cada 4000 passos, dando então um total de 10000 configurações independentes. O intervalo de tempo foi de 0,001 em unidades reduzidas e a constante de tempo do termostato Nosé-Hoover [180, 181], 1. As ligações internas entre as partículas em cada dímero permanecem fixas usando o pacote rígido [178].

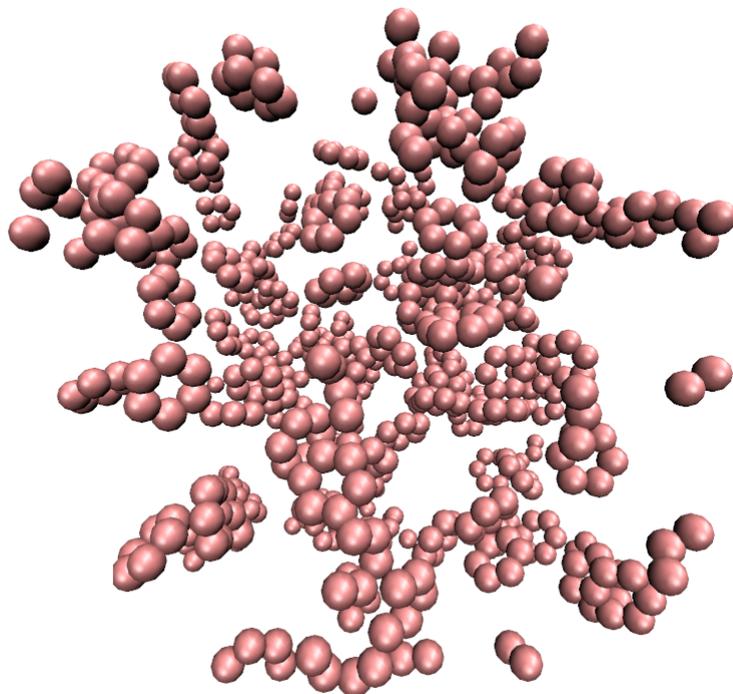


Figura 6.1: Foto do sistema com 125 moléculas de benzeno, $N = 750$, após equilibrar o sistema.

A estabilidade do sistema foi verificada analisando a dependência da pressão na densidade e também pela análise visual da estrutura final, checando a energia potencial versus os passos. O cálculo da pressão foi realizado através da equação 3.21. A estrutura do sistema foi calculada usando a função de distribuição radial intermolecular, $g(\vec{r})$ (RDF), equação 3.22. O coeficiente de difusão foi calculado usando a inclinação do quadrado mínimo ajustado para a parte linear do deslocamento médio quadrático, $\langle r^2 \rangle$ (MSD), o qual foi computado tomando a origem como o centro de massa de um dímero, através da equação 3.24.

6.2 Resultados

O sistema apresenta um número de estruturas, incluindo uma fase de densidade muito baixa, *gás-like*, uma de alta densidade como um líquido e uma estrutura densa, sólida.

A figura 6.2 mostra o diagrama de fases pressão versus temperatura para cinco densidades distintas. Note que a densidade do sistema varia ao aumentar a temperatura. O cruzamento das curvas do diagrama de fases pressão versus temperatura representa o ponto crítico da fase gás-líquido. O nosso diagrama de fases reproduz de forma qualitativa o diagrama de fases pressão versus temperatura dos trabalhos experimentais para o benzeno [130, 131, 132], os quais apresentam um ponto crítico gás-líquido.

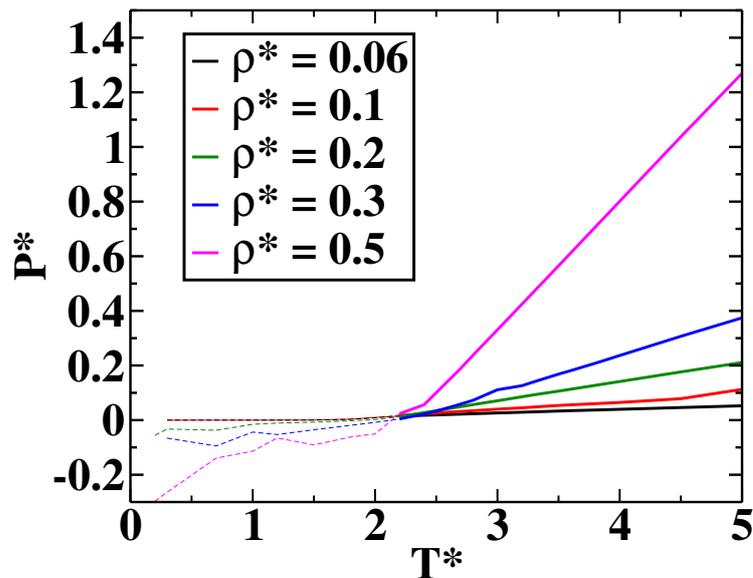


Figura 6.2: Diagrama de fases pressão versus temperatura para uma densidade fixa (T^* , P^* e ρ^* em unidades reduzidas). O cruzamento das curvas do diagrama de fases pressão versus temperatura representa um ponto crítico de uma fase gás-líquido.

A região de instabilidade ou de metaestabilidade do sistema ocorre para $T^* < 2,4$ que representa uma coexistência de fases. Nesta região, o sistema está separado em duas fases na região de coexistência, onde o sistema não está em equilíbrio. A figura 6.3 é uma foto da região de instabilidade para $T^* = 2,0$ em $\rho^* = 0,3$.

A fim de identificar as estruturas sólida/amorfa e fluida, calculamos o deslocamento médio quadrático dado pela equação 3.24 para as temperaturas $T^* = 2,5 - 5,0$ e densidades $\rho^* = 0,06, 0,1, 0,2, 0,3$, e $0,5$. A figura 6.4 ilustra duas estruturas extremas observadas em $T^* = 3,0$: uma fase fluida em baixas densidades $\rho^* = 0,06$ e uma fase amorfa em $\rho^* = 0,5$. Identificamos uma região sólida/amorfa muito densa em $T^* = 3,0$ e $\rho^* = 0,5$ e uma fase fluida em $T^* = 3,0$ e $\rho^* = 0,06$. A fase fluida mostra a presença de aglomerados de moléculas que na fase muito densa formam uma estrutura contínua. A formação de *clusters* na fase fluida é consistente com alguns trabalhos experimentais [79, 80] e simulações de modelos atomísticos

mais complexos [75, 69, 72, 78, 76, 77, 78, 81].

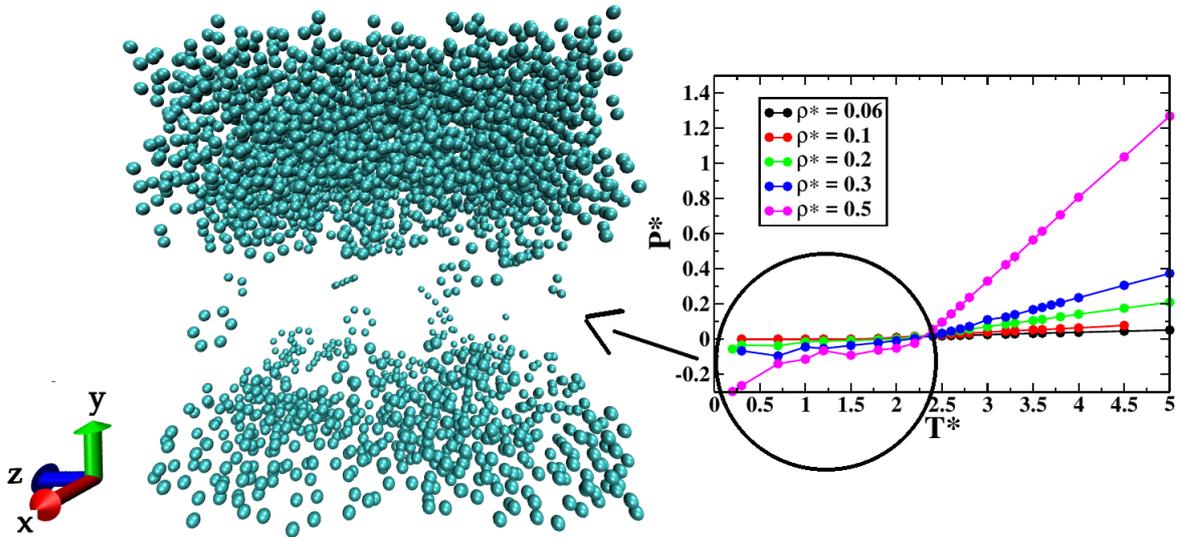


Figura 6.3: Foto do sistema da região de instabilidade para $T^* = 2,0$ em $\rho^* = 0,3$.

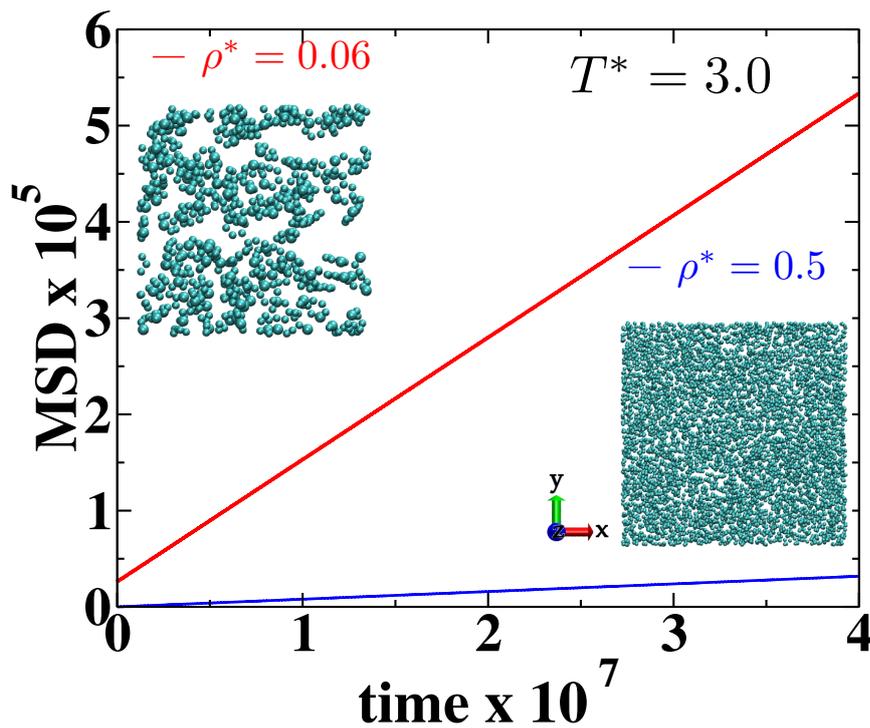


Figura 6.4: Deslocamento médio quadrático versus tempo e *Snapshots* para $\rho^* = 0,06$ e $\rho^* = 0,5$ para uma temperatura fixa de $T^* = 3,0$.

As figuras 6.5 (a) e (b) ilustram o coeficiente de difusão versus densidade para uma temperatura fixa. O regime do coeficiente de difusão do sistema é do tipo Fick.

O coeficiente de difusão aumenta de forma significativa para as densidades 0.06, 0.1, 0.2, 0.3. Nestas densidades, o sistema está na fase fluida e sua mobilidade é de um líquido. Para a

densidade $\rho^* = 0.5$, o coeficiente de difusão quase se anula. Isto significa que o sistema se tornou um sólido ou está na fase amorfa (quase sem difusão, mas sem estar estruturado). No caso do sistema estar sólido, deveria haver uma periodicidade da distribuição de benzenos. A figura 6.6 mostra que não existe ordem no sistema.

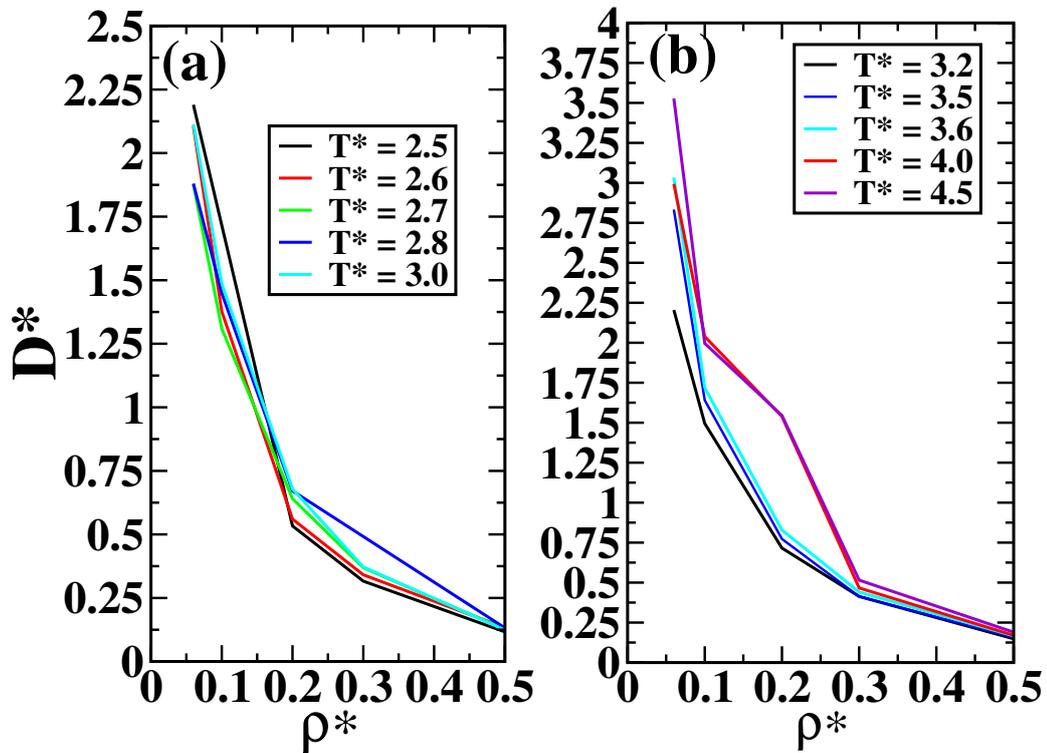


Figura 6.5: Diagrama de fases difusão versus densidade para uma temperatura fixa.

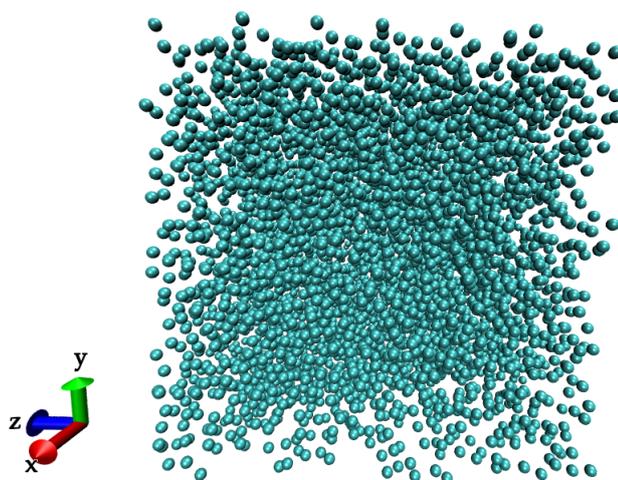


Figura 6.6: Foto do sistema com densidade de 0.5 para $T^* = 5$. Este sistema encontra-se na fase amorfa.

A mobilidade das partículas diminui com o aumento da densidade (ou pressão) para uma temperatura constante, como mostrado na figura 6.7 e como observado em experimentos [226,

[227, 228, 229, 230]. A dependência da temperatura para a densidade constante (ou pressão) ilustrada na figura 6.8 é descrita por um comportamento de Arrhenius.

$$D \propto e^{\frac{-E_p}{RT}}, \quad (6.5)$$

onde E_p é a energia de ativação e R é a constante de gás molar. Isto é consistente com os resultados experimentais realizados por modelos mais complexos, como [226, 227, 231, 229, 230] e simulações [232, 233, 234]. Este acordo qualitativo mostra que o nosso modelo simples é capaz de capturar o mecanismo para a mobilidade das moléculas. Os nossos resultados sugerem que os carbonos são os responsáveis pelo comportamento da mobilidade da molécula, e é por isto que nosso modelo é capaz de capturá-lo.

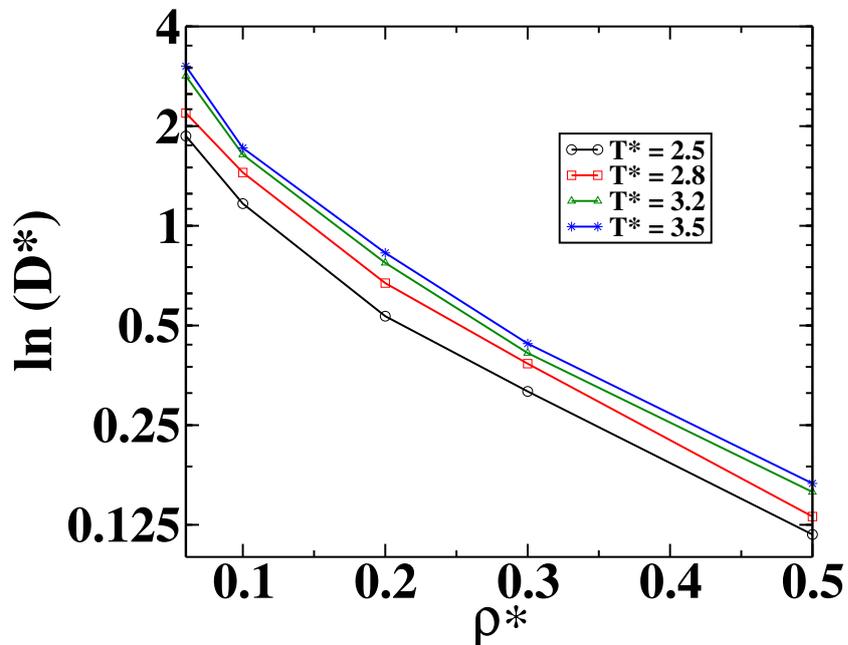


Figura 6.7: O coeficiente de difusão versus densidade para temperaturas fixas.

A tabela 6.1 mostra os valores de energia de ativação obtidos com o nosso modelo e os dados experimentais (19,7 kJ/mol [232], 14,1 kJ/mol [235], 13,2 kJ/mol [231]), o que sugere um bom desempenho da parametrização via cálculos *ab initio*.

ρ^*	ρ (g/cm ³)	E_p (KJ/mol)
0,06	0,163	15,8236
0,1	0,2718	19,5865
0,2	0,5436	28,946
0,3	0,815	40,1379

Tabela 6.1: Densidades ρ^* , ρ (g/cm³) e a energia de ativação E_p obtida com o nosso modelo simples.

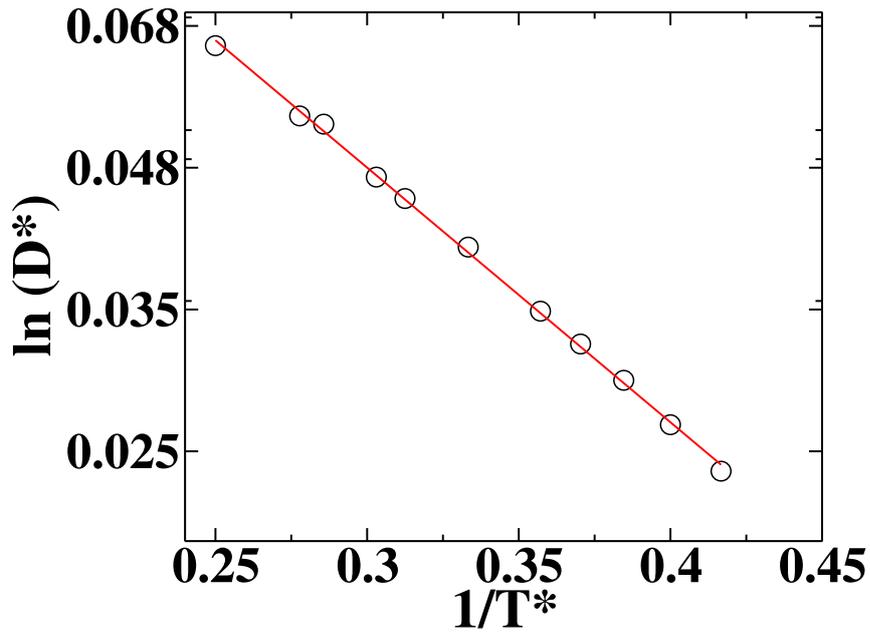


Figura 6.8: O coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura para $\rho^* = 0,1$

Em altas densidades, o coeficiente de difusão de Arrhenius dá origem a um comportamento não Arrhenius, ilustrado na figura 6.9. Nestas baixas temperaturas, observa-se uma transição *fragile to strong*. Este comportamento qualitativo confirma que o nosso modelo é capaz de capturar a fase amorfa do benzeno. Alguns estudos na literatura observaram a fase amorfa para o benzeno confinado [236, 237] e super-resfriado de benzeno em misturas com outros líquidos [238, 239, 240, 241].

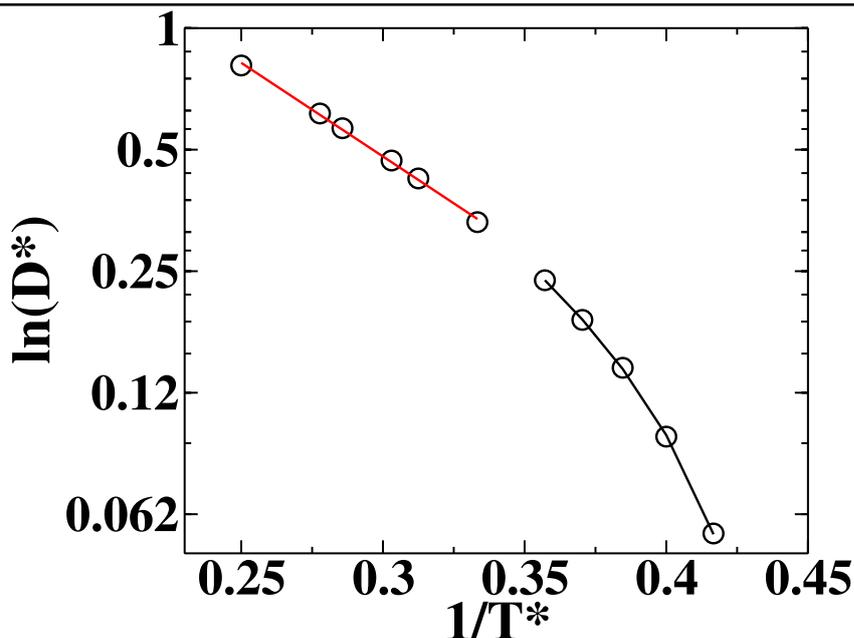


Figura 6.9: O coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura para $\rho^* = 0,5$.

Nós testamos o nosso modelo para descrever a estrutura do benzeno líquido. A ideia é observar os picos de estruturação experimentais na fase líquida, sendo assim não incluímos o RDF para altas densidades onde o sistema se aproxima da fase amorfa.

Experimentos via difração de raios X [64] e espalhamento [67, 68] mostram a estrutura do benzeno na fase líquida. Em paralelo, resultados com difração de nêutrons [63], *optical pulsed neutron total* [65] e espalhamento de raios X [67, 68] usando benzeno *deuterated*, mostram menos estrutura, uma vez que produzem apenas o RDF intermolecular e não a função de distribuição carbono-carbono.

A difração de raios X mostra que a estrutura líquida do benzeno a 25°C é semelhante à encontrada no estado cristalino. Além disto, a função de distribuição de pares intermoleculares carbono-carbono (RDF) exibe três picos de orientação intermolecular carbono-carbono para o benzeno. A explicação física da localização dos picos ainda está em debate. Ela é atribuída à organização do líquido em arranjos preferenciais, ou seja, uma orientação intermolecular carbono-carbono em forma de TS [64] ou uma TSD [67] ou até mesmo um arranjo PDS das moléculas [93].

A figura 6.10 mostra a função de distribuição radial do benzeno. Os três picos são observados no trabalho de Narten via difração de raio X [64, 67]. Podemos separar a análise em três

regiões: vizinhança do primeiro pico, $r_{primeiro}^*$, segundo, $r_{segundo}^*$ e terceiro, $r_{terceiro}^*$. À temperatura ambiente, os resultados experimentais indicam que a altura dos picos aumenta com o aumento da distância. Simulações atomísticas que não parametrizaram os hidrogênios são capazes de capturar apenas dois picos, um entre $r_{primeiro}^*$ e $r_{segundo}^*$, e o outro em $r_{terceiro}^*$ [69, 70], como ilustrado na figura 6.10. Estes potenciais atomísticos são capazes de reproduzir diferentes variáveis de estado, como a densidade em diferentes temperaturas e pressões em torno do valor para o qual o sistema foi parametrizado. No entanto, eles não são capazes de capturar as orientações moleculares dos três picos do RDF do benzeno.

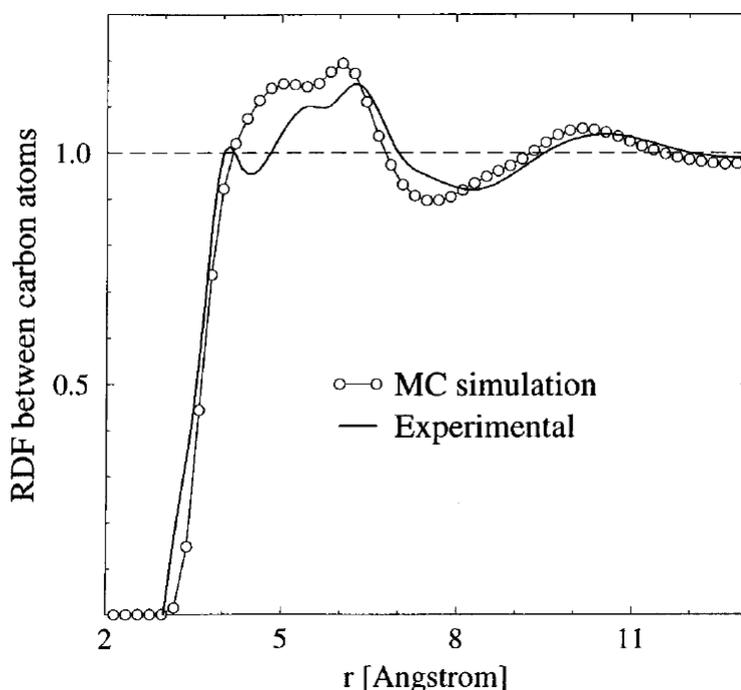


Figura 6.10: Carbono-carbono intermolecular RDF para o benzeno líquido ($\rho = 0,899 \text{ g/cm}^3$ e $T = 25^\circ\text{C}$) obtida via experimento (linha cheia) [64] e Monte Carlo [70]. Figura retirada da referência [70].

Outras abordagens computacionais mais sofisticadas mostram a presença dos três picos, mas não fornecem o valor ou a posição correta dos picos de estruturação. Por exemplo, os campos de força OPLS-CS [71, 72], OPLS [72] e OPT-FF [71] fornecem a localização correta do primeiro pico, mas superestimam [72, 71] o valor do RDF, enquanto que o modelo Rismo subestima seu valor [64]. Os modelos de simulações, ilustrado na figura 6.11, OPT-FF, AMBER03, GAFF, OPLS-AA, OPLS-CS, CHARMM27, GROMMOS [71], e TraPPE 9-sites e 6-sites [73] fornecem uma $g(r)$ para o segundo e terceiro pico maiores que o valor experimental, enquanto que AUA 9-sites e 6-sites fornecem um RDF menor que os experimentos [73].

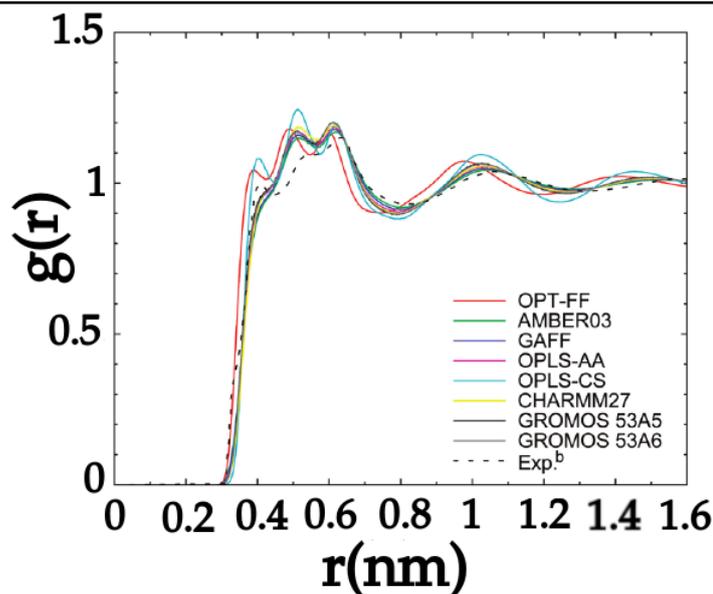


Figura 6.11: Carbono-carbono intermolecular RDF do benzeno líquido ($\rho = 0,899 \text{ g/cm}^3$ e $T = 25^\circ\text{C}$) obtida via experimento (linha cheia) [64] e Simulações Clássicas para os modelos OPT-FF, AMBER03, GAFF, OPLS-AA, OPLS-CS, CHARMM27, GROMOS [71]. Figura retirada da referência [71].

A relação entre os três picos e a estrutura do benzeno não está isenta de controvérsias na literatura. Ambos os resultados experimentais e simulações concordam que na fase líquida, o benzeno forma aglomerados com estrutura do tipo *cluster* “gas-like” que pode ser observada pelas oscilações bem suaves do RDF, após os três primeiros picos. Dentro de cada configuração de *cluster* as geometrias que são apresentadas nos três picos não tem um consenso na literatura. Algumas simulações e experimentos atribuíram o primeiro pico em $r_{primeiro} \approx 4\text{Å}$ para as configurações face a face (também chamada de paralela) e paralelo deslocada [69, 74, 48]. Enquanto que o terceiro pico em 7Å é atribuído em todos esses casos para as configurações *T-Shaped* e *T-Shaped* deslocada [70, 69, 93, 242, 72, 71]. Os arranjos perpendiculares são as configurações predominantes [64], o que é consistente com o grande pico observado em 7Å . Estudos baseados na distribuição angular propõem que em 4Å a configuração é perpendicular, e em 7Å paralela [67]. Ambos os experimentos e simulações não atribuem nenhuma configuração ao segundo pico em 6Å .

A figura 6.12 ilustra a função de distribuição radial (RDF, do inglês) intermolecular (carbono-carbono) para quatro temperaturas distintas $T^* = 2, 6, 3, 0, 4, 5$ e $5, 0$, em uma densidade fixa de $\rho^* = 0,06$. Nós observamos os três picos de estruturação para o benzeno, próximo ao experimento de Narten [64]. O primeiro está localizado em $r_{primeiro} \approx 4\text{Å}$. As configurações ilustradas na figura 6.12 sugerem que os primeiros vizinhos das moléculas a esta “primeira distância” é

atribuída as configurações face a face e paralelo deslocado. O segundo e terceiro pico de estruturação estão a maiores distâncias quando em comparação com os resultados experimentais, provavelmente devido à forma como a nossa molécula de BZ foi implementada. A estrutura observada, no entanto, mostra-se em forma de *T-Shaped* e em forma de *T-Shaped* deslocada a estas segunda e terceira distâncias vizinhas.

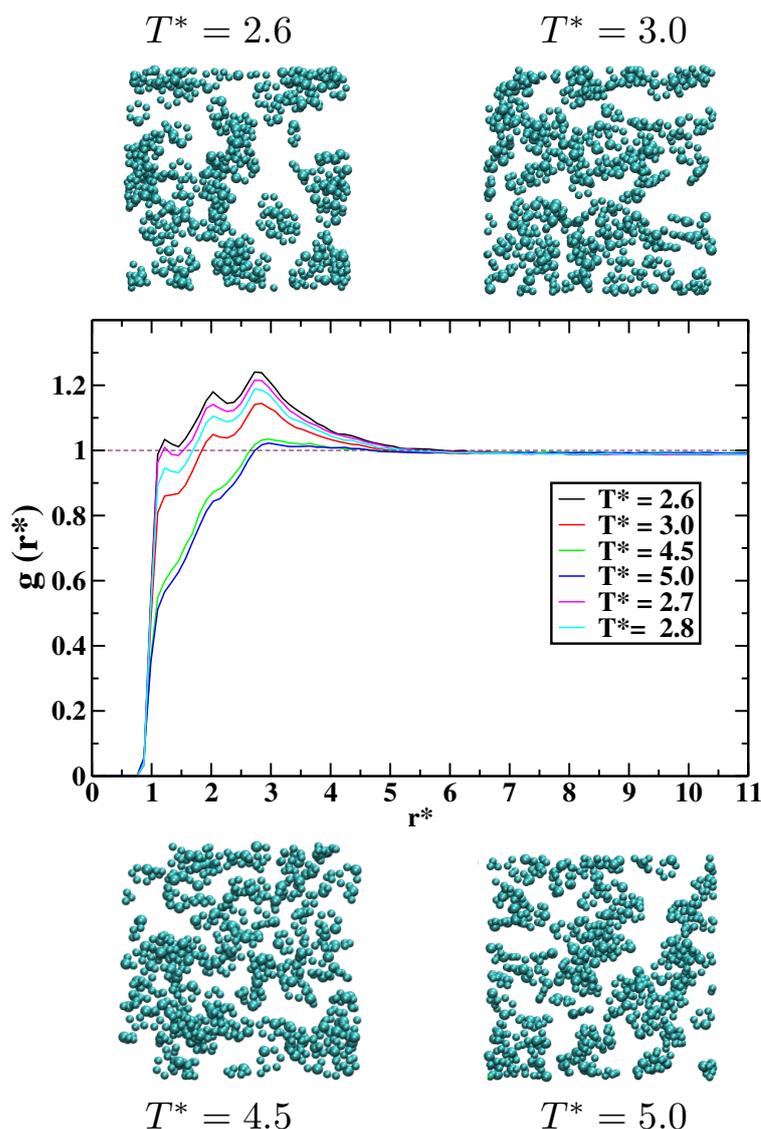


Figura 6.12: *Snapshots* que descrevem as configurações finais das simulações para o modelo de benzeno (a) $T^* = 2,6$, (b) $T^* = 3,0$, (c) $T^* = 4,5$ e (d) $T^* = 5,0$. Carbono-carbono intermolecular RDF para o benzeno computada com o novo potencial parametrizado a partir de cálculos ab initio para as temperaturas $T^* = 2,6 - 5,0$ e densidade $\rho^* = 0,06$.

Finalmente, calculamos a distribuição do *cluster size* versus o número de *cluster* de moléculas, n_c para as temperaturas $T^* = 2,6$ e $T^* = 4,5$ no regime de densidade $\rho^* = 0,06$. O *cluster size* foi analisado com base na ligação partícula-partícula [243, 244]. Duas moléculas pertencem

ao mesmo *cluster* se a distância entre elas é menor que 4.5σ , no qual o sistema torna-se gasoso, como ilustrado na figura 6.12. Este método é muito sensível à escolha do parâmetro do raio de corte, nós testamos o método para valores de raio de corte menores que 4.5σ , e, essencialmente, o mesmo resultado foi obtido. As figuras 6.13 ilustram a probabilidade $P(n_c/N)$ de encontrar um *cluster* com n_c moléculas, onde N é o número total de moléculas para uma densidade fixa $\rho^* = 0.06$. A distribuição do *cluster size* em $T^* = 2.6$ mostra um *cluster* dominante em torno de $n_c = 4$, o que é consistente com o pico do RDF observado na figura 6.12. À medida que a temperatura aumenta, por exemplo, em $T^* = 4.5$ a distribuição do *cluster size* torna-se mais ampla com um pico em $n_c = 6$ e outro em $n_c = 12$, o que sugere que a temperatura leva a uma percolação de *cluster* como observado na figura 6.12. A formação de *clusters* na fase fluida é consistente com alguns trabalhos experimentais [79, 80] e simulações de modelos atomísticos mais complexos [75, 69, 72, 78, 76, 77, 78, 81].

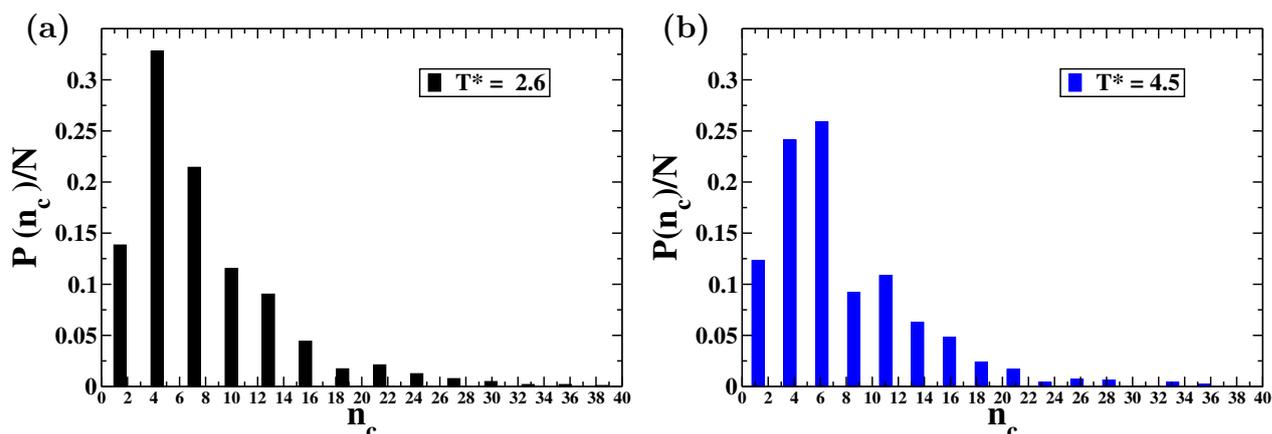


Figura 6.13: Distribuição $P(n_c/N)$ do *cluster size* n_c versus número de moléculas n_c para as temperaturas: (a) $T^* = 2.6$, (b) $T^* = 4.5$ no regime de densidade $\rho^* = 0.06$.

A figura 6.14 ilustra a função de distribuição de pares intermoleculares carbono-carbono do benzeno em $\rho^* = 0,2$. O sistema exibe um comportamento do estado líquido. Para baixas temperaturas, o sistema é muito aglomerado, portanto o primeiro pico de estruturação é muito maior que o segundo. Este comportamento é observado no baixo valor do coeficiente de difusão, ilustrado na figura 6.5. À medida que a temperatura aumenta, os aglomerados do primeiro vizinho diminui conforme observado para as temperaturas em torno de $T^* = 4,5$. Neste caso, o segundo pico de estruturação é muito maior que o primeiro, aumentando a mobilidade do líquido, o que dá origem ao aumento do coeficiente de difusão mostrado na figura 6.5.

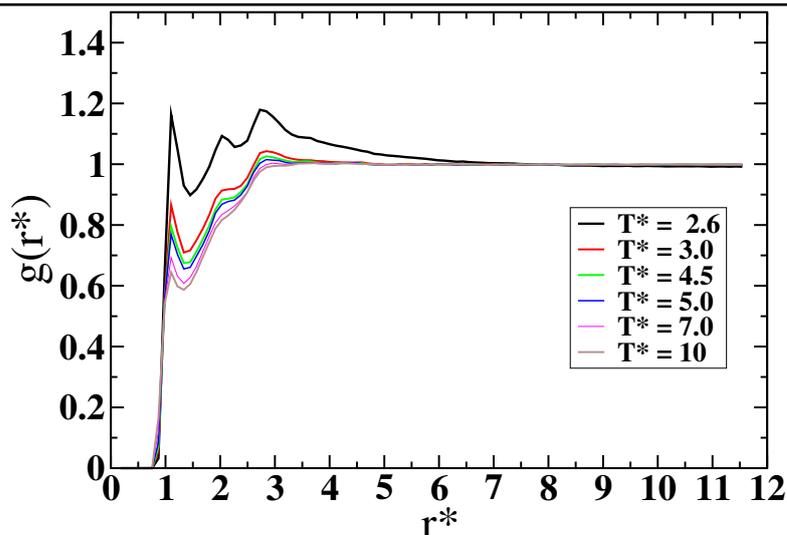


Figura 6.14: Carbono-carbono intermolecular RDF para o benzeno computada com o novo potencial parametrizado a partir de cálculos *ab initio* para as temperaturas $T^* = 2.6 - 10.0$ e densidade $\rho^* = 0.2$.

Os resultados apresentados neste capítulo fornecem uma confirmação de que o potencial atômico derivado de cálculos *ab initio* para o benzeno é incrivelmente simples, além de oferecer uma boa relevância física. Trabalhos adicionais serão implementados para o modelo benzeno-grafeno, benzeno-grafeno-água e moléculas-grafeno, nossa atenção é para moléculas aromáticas que contém o anel fenílico formadoras de cristal líquido.

6.3 Conclusão

Nós exploramos a possibilidade de obter um potencial efetivo intermolecular a partir de energias *ab initio*. A ideia por trás da proposta é construir potenciais para serem usados em análises de baixa temperatura, onde as configurações quânticas desempenham um papel relevante. Este potencial efetivo não visa fornecer energias corretas para o sistema, mas sim uma visão do mecanismo por trás dos processos. Para testar nossa análise, desenvolvemos um potencial efetivo para o benzeno. Nossa análise não incluiu a distribuição de carga na molécula com o propósito de entender quais propriedades dinâmicas e termodinâmicas poderiam emergir da distribuição de carbono.

O coeficiente de difusão versus densidade para uma série de temperaturas é consistente com os experimentos de forma qualitativa. Além disto, para uma gama de temperaturas, as energias de ativação são bastante próximas dos valores experimentais. Sendo assim, nos processos dinâmicos, as configurações e as energias selecionadas via DFT foram relevantes para a mobili-

dade, e o potencial gerado por elas captura corretamente o mecanismo por trás dos movimentos moleculares.

O RDF também foi calculado mostrando as características dos três picos da função de distribuição radial experimental do sistema. Este resultado é bastante surpreendente, uma vez que os modelos que não levam em conta o momento de quadrupolo não conseguem capturar os três picos de estruturação. Há um debate em andamento sobre quais configurações estes três picos representam. Em nosso caso, os *snapshots* indicam que o primeiro pico se relaciona com as configurações face a face e paralelo deslocada. Já o segundo e o terceiro pico estão relacionados às configurações *T-Shaped* e *T-Shaped* deslocada. Estes arranjos exibem baixas energias na análise do DFT. Esperamos que este procedimento seja útil para o estudo de grandes moléculas, para as quais a análise quântica com temperatura teriam custos computacionais elevados. Além disto, o uso de modelos efetivos permite entender quais partes das interações são responsáveis pela dinâmica, pela estrutura e pela termodinâmica do sistema.

Esperamos que este procedimento seja útil para o estudo de grandes moléculas, para as quais a análise quântica com temperatura teriam custos computacionais elevados. Além disso, o uso de modelos efetivos permite entender quais partes das interações são responsáveis pela dinâmica, estrutura e termodinâmica do sistema.

6.4 Resumo

Neste capítulo nós testamos o novo potencial atomístico derivado de cálculos *ab initio* para o benzeno *bulk*. As propriedades termodinâmicas e dinâmicas do modelo foram obtidas usando simulações de dinâmica molecular. O coeficiente de difusão e as energias de ativação foram computadas mostrando resultados consistentes com alguns experimentos. O modelo também fornece uma representação muito boa do três pico de orientação molecular para o benzeno líquido. A simplicidade do modelo nos permite sugerir mecanismos para a orientação e mobilidade das moléculas. Os resultados apresentados neste capítulo foram submetidos na revista *Physica A* [224].

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas Futuras

O nosso trabalho oferece *insights* para o estudo do comportamento termodinâmico de benzeno, fenol, catecol e dopamina na vizinhança de uma folha de grafeno. Como realizar este cálculo quanticamente para muitas moléculas é impraticável, optamos por construir potenciais atomísticos para os sistemas benzeno-benzeno e benzeno-grafeno. Como na vizinhança da folha de grafeno efeitos entrópicos são suprimidos, ao invés de usar alguns potenciais atomísticos parametrizados para benzeno-benzeno, fenol-fenol, etc, optamos por obter novos potenciais a partir do cálculo DFT de interação de pares. Neste sentido o nosso trabalho consiste em quebrar as interações da forma : grafeno-molécula e moléculamolécula parametrizando atomisticamente estas interações para depois estudar o sistema como um todo.

Aplicamos o DFT-LDA no cálculo das energias de interação para os sistemas molécula-molécula e molécula-grafeno. Os resultados relatam que a energia de interação entre os dímeros é determinada principalmente pela direcionalidade das interações π - π e X- π nestes sistemas. As configurações *T-Shaped* são as mais estáveis entre os homodímeros. Os substituintes têm um efeito aditivo sobre a energia de ligação dos dímeros nos arranjos *T-Shaped* e face a face. A energia de adsorção de uma molécula na superfície do grafeno envolve interações π - π . As configurações face a face são as mais estáveis para os sistemas molécula-grafeno, devido ao favorecimento das interações π - π nestes arranjos. A energia de adsorção dopamina-grafeno é mais estável do que as outras moléculas estudadas, com energia em torno de 35 kJ/mol. Estes resultados fornecem um *insight* sobre a maneira pela qual os substituintes podem ser utilizados em engenharia de cristal, química supramolecular, materiais bioinspirados, formação de vários grupos moleculares, *design* de novos sensores, *drug delivered*, filtros baseado em grafeno e parametrização de campos de força adequados para simulações clássicas.

Desenvolvemos um programa em *python* para obter a parametrização de potenciais atomísticos derivados de cálculos *ab initio*, sendo assim um potencial capaz de reproduzir a combinação de energia em temperatura zero da interação entre homodímeros e moléculas-grafeno. Para testar nossa análise, desenvolvemos um potencial efetivo para os sistemas benzeno-benzeno e benzeno-grafeno. Nossa análise não incluiu a distribuição de carga na molécula com o propósito de entender quais propriedades dinâmicas e termodinâmicas poderiam emergir da distribuição do carbono.

Avaliamos o diagrama de fases pressão versus temperatura, o qual apresenta o ponto crítico da fase gás-líquido em $T^* = 2.4$. A região de instabilidade do sistema ocorre para $T^* < 2.4$. O coeficiente de difusão versus densidade para uma série de temperaturas é consistente com os experimentos de forma qualitativa. Além disto, para uma gama de temperaturas, as energias de ativação são bastante próximas dos valores experimentais. Sendo assim nos processos dinâmicos, as configurações e as energias selecionadas via DFT foram relevantes para a mobilidade, e o potencial gerado por elas captura corretamente o mecanismo por trás dos movimentos moleculares.

O RDF também foi calculado mostrando as características dos três picos da função de distribuição radial experimental do sistema. Este resultado é bastante surpreendente, uma vez que os modelos que não levam em conta o momento de quadrupolo não conseguem capturar os três picos de estruturação. Há um debate em andamento sobre quais configurações estes três picos representam. Em nosso caso, os *snapshots* indicam que o primeiro pico se relaciona com as configurações face a face e paralelo deslocada. Já o segundo e o terceiro pico estão relacionados às configurações *T-Shaped* e *T-Shaped* deslocada. Estes arranjos exibem baixas energias na análise do DFT. Esperamos que este procedimento seja útil para o estudo de grandes moléculas, para as quais a análise quântica com temperatura teriam custos computacionais elevados. Além disto, o uso de modelos efetivos permite entender quais partes das interações são responsáveis pela dinâmica, pela estrutura e pela termodinâmica do sistema.

Perspectivas Futuras

No futuro pretendemos avaliar as propriedades de estrutura, deformação da folha, o diagrama de fases e a dinâmica do sistema benzeno-grafeno, através dos potenciais parametrizados a partir de cálculos *ab initio* ilustrados nas figuras 5.4 e 5.6.

Em seguida iremos parametrizar os potenciais clássicos a partir da energia *ab initio* que calculamos nesta tese para os sistemas: fenol-fenol, fenol-GR, catecol-catecol, catecol-GR, dopamina-dopamina e dopamina-GR considerando as interações de Lennard-Jones e o termo de Coulomb. De posse destes potenciais iremos analisar o comportamento termodinâmico dos sistemas grafeno-molécula, molécula-molécula e grafeno-molécula-água. Iremos investigar a estrutura do sistema, o diagrama de fases, as interações de carga, ligações de hidrogênio, a deformação da folha, e a estabilidade da mistura água-molécula-grafeno.

Pretendemos calcular as propriedades de transporte do catecol, dopamina e outras biomoléculas usando eletrodos de grafeno e grafeno dopado, com o objetivo de investigar o *design*, a construção e a implementação de biossensores cada vez menores. Estes podem ter aplicações potenciais em: dispositivos de controle ambiental, para quantificar microrganismos e toxinas na água; biomedicina, para monitoramento e detectar uma diversidade de moléculas de interesse biológico; farmacologia, para à avaliação terapêutica de novos medicamentos; e a indústria alimentar, para a detecção de microrganismos prejudiciais aos alimentos (incluindo toxinas e pesticidas). Iremos investigar: i) a transferência de carga entre o adsorvato (biomoléculas) e grafeno, ii) as alterações na densidade de carga, iii) à formação de dipolos locais entre a superfície do grafeno e biomoléculas, iv) a densidade do portador de carga do grafeno que pode ser variada por *doping*. Além disto, de acordo com alguns trabalhos teóricos, as distâncias de adsorção-substrato não excede à 4 Å, e as orientações dos adsorvatos (como OH, NH₃, DNA, aminoácidos e dopamina) desempenham um papel importante nos mecanismos de transferência de carga.

Capítulo 8

Artigos Publicados

Lista de Artigos Publicados

- 1- **E. E. Moraes**, M. D. Coutinho Filho, and R. J. C. Batista Transport properties of hydrogenated cubic boron nitride nanofilms with gold electrodes from density functional theory. ACS Omega, 2, 1696-1701 (2017)
- 2- R. Nascimento, **E. E. Moraes**, M. J. S. Matos, D. Prendergast, T. Manhábosco, A. B. de Oliveira, H. Chacam, and R. J. C. Batista. Graphene/h-BN In-Plane Heterostructures: Stability, Electronic and Transport Properties. J. Phys. Chem. C (2019)
- 3- **E. E. Moraes**, M. Tonel, S. B. Fagan, and M. C. Barbosa Atomistic model derived from ab initio calculations tested in Benzene-Benzene interaction potential. Physica A
- 4- **E. E. Moraes**, M. Tonel, S. B. Fagan, and M. C. Barbosa Density functional theory study of π -aromatic interaction of benzene, phenol, catechol, dopamine isolated dimers and adsorbed on graphene surface. J. Molec. Model.

Apêndice A

Método de Hartree-Fock

Hartree assumiu que cada elétron move-se em um potencial esfericamente simétrico, devido ao núcleo e também a todos os elétrons [245]. Ele estabeleceu que a função de onda de um sistema eletrônico, seria o produto das funções de onda de um elétron para o orbital de spin dado por:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N), \quad (\text{A.1})$$

que é conhecida como Produto de Hartree. Este produto assegura que elétrons específicos ocupem orbitais específicos.

Na natureza foi constatado que sistemas de partículas de spin inteiro, denominadas bóson são descritas por funções de onda simétricas, enquanto que partículas de spin semi-inteiros são descritas por funções de ondas antissimétricas. A função de onda do produto de Hartree não é fisicamente aceitável, pois não satisfaz à condição de anti-simetria, fruto do princípio de exclusão de Pauli para os elétrons indistinguíveis [133]. Em 1930 [246] surgiu a teoria de Hartree-Fock (HF), que corrige a aproximação anteriormente proposta por Hartree ao incluir a interação de troca. Segundo o método de Hartree-Fock, a função de onda de muitos elétrons $\Psi(\vec{r})$ deve ser escrita como um produto antisimetrizado de orbitais, incluindo todas as permutações de coordenadas eletrônicas, ou seja:

$$\Psi_{HF}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}}[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)\dots\psi_N(\vec{r}_N) + \dots]. \quad (\text{A.2})$$

Em 1951, Slater percebeu que a função de onda de Hartree-Fock pode ser representada como um determinante $N \times N$, hoje conhecido como determinante de Slater:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix}, \quad (\text{A.3})$$

onde $\psi_N(\vec{r}_N)$ são spin-orbitais e o fator de $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ assegura que a função de onda é normalizada. O determinante é uma combinação de todos os possíveis produtos que se podem construir com um conjunto de spin-orbitais de um elétron. A troca das coordenadas dos elétrons é equivalente à troca de sinal. Sendo assim a função de onda é antissimétrica com respeito a troca de um par de elétrons. A energia de Hartree-Fock é dada pelo valor esperado do hamiltoniano na base dos autoestados de HF:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \mathcal{H} | \Psi_{HF} \rangle, \quad (\text{A.4})$$

$$E_{HF} = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int \int \frac{|\psi_j(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (\text{A.5})$$

onde primeiro termo da equação acima é a energia de um sistema de elétrons independentes na presença de um potencial externo $v(\vec{r})$, o segundo é a energia de interação de Hartree, e o último surge da assimetria da função de onda Ψ_{HF} e é chamado de potencial de troca ou *exchange*. Devemos enfatizar que, enquanto o termo de Hartree tem uma interpretação semiclássica, o termo de troca tem origem puramente quântica. Vamos agora introduzir os multiplicadores de Lagrange, ϵ_{k_i} , e o vínculo de ortogonalização, $\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}$, de forma a estabelecer a condição de extremo variacional:

$$\delta \left(\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i} \langle \psi_i | \psi_i \rangle \right) = 0. \quad (\text{A.6})$$

As relações acima resultam no sistema de Hartree-Fock:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}) + \sum_j \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \psi_i(\vec{r}) - \left(\sum_j \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (\text{A.7})$$

Este sistema de equações acopladas explica que, devido a interação de troca, o movimento de elétrons de mesmo spin não é independente, e a solução deve ser obtida de forma autoconsistente. Apesar de introduzir correlação entre os elétrons de mesmo spin, a aproximação de

Hartree-Fock não inclui todas as contribuições da correlação eletrônica, embora forneça um bom tratamento para a energia de troca em muitas situações de interesse. A energia de correlação eletrônica é definida como:

$$E_c = E_0 - E_{HF}, \quad (\text{A.8})$$

o termo E_0 é a energia exata para o estado fundamental. A energia de correlação sempre será negativa, exceto em um sistema trivial composto por um elétron, $E_c = 0$.

Uma maneira de obter a energia de correlação eletrônica é usando métodos que vão além da aproximação de HF, conhecidos como métodos pós-HF. Como exemplo podemos citar o método de Interação de Configurações (CI) e a Teoria de Perturbação Møller-Plesset (MPPT).

Apêndice

Apêndice B

Método $X\alpha$ de Slater

Em 1951, Slater [247] [248] sugeriu uma aproximação estatística para o potencial de troca. Ele reescreveu o potencial de troca da equação de Hartree-Fock em função da distribuição de carga e supôs que a densidade eletrônica em um dado ponto é igual a de um gás de elétrons livres, como no método de Thomas-Fermi. Neste contexto, o potencial de troca, denominado V_{XHF} , sentido em \vec{r}_1 é escrito na forma:

$$V_{XHF}(\vec{r}_1) = -\frac{\sum_i n_i n_j \int [d\vec{r}_2 \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) \psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2)] / [|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|]}{\sum_i n_i \psi_i(\vec{r}_1) \psi_i^*(\vec{r}_1)}, \quad (\text{B.1})$$

onde n_i (= 0 ou 1) é o número de ocupação do orbital ψ_i .

Para o gás de elétrons livres o resultado da equação (B.1):

$$V_{xS} = -6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (\text{B.2})$$

onde: $\rho(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2$. A equação (B.2) é de fato um potencial de troca (em unidades atômicas) determinado pela densidade do gás de elétrons livres, onde $\left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}}$ pode ser identificado com o máximo momento de Thomas-Fermi na equação (2.6). Para um tratamento do potencial efetivo de Hartree-Fock e de outras correlações eletrônicas do sistema Slater sugeriu a introdução de um parâmetro ajustável α , isto é:

$$V_{x\alpha} = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{B.3})$$

Note que um tratamento alternativo, por Gaspar [249] e Khon-Sham [140], encontra $\alpha = \frac{2}{3}$.

O potencial $V_{x\alpha}$ é conhecido como potencial de troca $X\alpha$ ou potencial de Slater. Podemos, então, escrever a equação de Hartree-Fock-Slater:

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{x\alpha}(\vec{r}') \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (\text{B.4})$$

Na literatura há vários critérios para a determinação do parâmetro α . O mais utilizado é o proposto por Schwarz [250], onde α é escolhido de forma que a energia de $X\alpha$ seja igual a energia de HF [251]. A figura B.1 mostra o número atômico (Z), configuração atômica e o parâmetro α obtido por este procedimento. Note que o parâmetro α , diminuí monotonicamente com o aumento de Z .

Z	Atom	Configuration	α	Z	Atom	Configuration	α
1	H	1s	0.97804	18	Ar	3s ² 3p ⁶	0.72177
2	He	1s ²	0.77298	19	K	(Ar) + 4s	0.72117
3	Li	1s ² 2s	0.78147	20	Ca	4s ²	0.71984
4	Be	1s ² 2s ²	0.76823	21	Sc	3d4s ²	0.71841
5	B	1s ² 2s ² 2p	0.76531	22	Ti	3d ² 4s ²	0.71698
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	0.75928	23	V	3d ³ 4s ²	0.71556
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	0.75197	24	Cr	3d ⁵ 4s	0.71352
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	0.74447	26	Fe	3d ⁶ 4s ²	0.71151
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	0.73732	29	Cu	3d ¹⁰ 4s	0.70697
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	0.73081	30	Zn	3d ¹⁰ 4s ²	0.70677
11	Na	(Ne) + 3s	0.73115	31	Ga	3d ¹⁰ 4s ² 4p	0.70690
12	Mg	3s ²	0.72913	33	As	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	0.70665
13	Al	3s ² 3p	0.72853	36	Kr	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	0.70574
14	Si	3s ² 3p ²	0.72751	37	Rb	(Kr) + 5s	0.70553
15	P	3s ² 3p ³	0.72620	38	Sr	5s ²	0.70504
16	S	3s ² 3p ⁴	0.72475	40	Zr	4d ² 5s ²	0.70424
17	Cl	3s ² 3p ⁵	0.72325	41	Nb	4d ⁴ 5s	0.70383

Figura B.1: Número atômico, configuração atômica e o parâmetro α obtido pelo método de Schwarz. Note que o parâmetro de correlação α diminuí monotonicamente com o aumento de Z . Figura retirada da referência [251].

Referências

- [1] M. A. Pimenta, L. A. Geracitano, and S. B. Fagan, *Braz. J. Phys.* **49**, 288 (2019).
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [3] E. E. Moraes, T. M. Manhábosco, A. B. De Oliveira, and R. J. Batista, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 475502 (2012).
- [4] E. E. Moraes, M. D. Coutinho-Filho, and R. J. Batista, *ACS Omega* **2**, 1696 (2017).
- [5] R. Nascimento, E. E. Moraes, M. J. Matos, D. Prendergast, T. M. Manhábosco, A. B. de Oliveira, H. Chacham, and R. J. Batista, *J. Phys. Chem. C* (2019).
- [6] Y. Cai, G. Jiang, J. Liu, and Q. Zhou, *Anal. Chem.* **75**, 2517 (2003).
- [7] H. Roth, Y. Gendel, P. Buzatu, O. David, and M. Wessling, *J. Hazard. Mat.* **307**, 1 (2016).
- [8] M. C. Ncibi and M. Sillanpää, *J. Hazard. Mat.* **298**, 102 (2015).
- [9] G. Zhao, L. Jiang, Y. He, J. Li, H. Dong, X. Wang, and W. Hu, *Advanced Materials* **23**, 3959 (2011).
- [10] M.-M. Li, Y.-B. Wang, Y. Zhang, and W. Wang, *The J. Phys. Chem.* **120**, 5766 (2016).
- [11] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, and Y. Chen, *Nat. Commun.* **4**, 1777 (2013).
- [12] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Sci.* **306**, 666 (2004).
- [13] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [14] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, *Electroanalysis* **22**, 1027 (2010).
- [15] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **110**, 132 (2009).

-
- [16] R. J. Chen, S. Bangsaruntip, K. A. Drouvalakis, N. W. S. Kam, M. Shim, Y. Li, W. Kim, P. J. Utz, and H. Dai, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 4984 (2003).
- [17] H. S. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9839 (2005).
- [18] S. Gowtham, R. H. Scheicher, R. Ahuja, R. Pandey, and S. P. Karna, *Phys. Rev. B* **76**, 033401 (2007).
- [19] N. Varghese, U. Mogera, A. Govindaraj, A. Das, P. K. Maiti, A. K. Sood, and C. Rao, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 206 (2009).
- [20] C. Cazorla, *Thin Solid Films* **518**, 6951 (2010).
- [21] D. Umadevi and G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1572 (2011).
- [22] C. Cazorla, V. Rojas-Cervellera, and C. Rovira, *J. Mat. Chem.* **22**, 19684 (2012).
- [23] H. Vovusha, S. Sanyal, and B. Sanyal, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3710 (2013).
- [24] L. Chen, X. Li, E. E. Tanner, and R. G. Compton, *Chem. Sci.* **8**, 4771 (2017).
- [25] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101 (2008).
- [26] X. Dong, D. Fu, W. Fang, Y. Shi, P. Chen, and L.-J. Li, *Small* **5**, 1422 (2009).
- [27] T. Wu, X. Cai, S. Tan, H. Li, J. Liu, and W. Yang, *Chem. Eng. J.* **173**, 144 (2011).
- [28] Y. H. Hwang, H. S. Chun, K. M. Ok, K.-K. Lee, and K. Kwak, *J. Nanomater.* **2015**, 5 (2015).
- [29] M. Z. Tonel, M. O. Martins, I. Zanella, R. B. Pontes, and S. B. Fagan, *Comput. Theor. Chem.* **1115**, 270 (2017).
- [30] I. Jauris, C. Matos, C. Saucier, E. Lima, A. Zarbin, S. Fagan, F. Machado, and I. Zanella, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 1526 (2016).
- [31] O. G. Apul, Q. Wang, Y. Zhou, and T. Karanfil, *Water Research* **47**, 1648 (2013).
- [32] J. Lee, K.-A. Min, S. Hong, and G. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **618**, 57 (2015).
-

-
- [33] L. Kong, A. Enders, T. S. Rahman, and P. A. Dowben, *J. Phys.: Cond. Matt.* **26**, 443001 (2014).
- [34] F. M. Machado, C. P. Bergmann, E. C. Lima, M. A. Adebayo, and S. B. Fagan, *Mat. Res.* **17**, 153 (2014).
- [35] S. Hou, M. L. Kasner, S. Su, K. Patel, and R. Cuellari, *J. Phys. Chem.* **114**, 14915 (2010).
- [36] A. Pandikumar, G. T. S. How, T. P. See, F. S. Omar, S. Jayabal, K. Z. Kamali, N. Yusoff, A. Jamil, R. Ramaraj, S. A. John, *et al.*, *RSC Adv.* **4**, 63296 (2014).
- [37] S.-J. Li, J.-Z. He, M.-J. Zhang, R.-X. Zhang, X.-L. Lv, S.-H. Li, and H. Pang, *Electrochim. Acta* **102**, 58 (2013).
- [38] P. Hobza, H. L. Selzle, and E. W. Schlag, *Chem. Rev.* **94**, 1767 (1994).
- [39] E. J. Bieske and O. Dopfer, *Chem. Rev.* **100**, 3963 (2000).
- [40] P. Tarakeshwar, K. S. Kim, and B. Brutschy, *J. Chem. Phys.* **114**, 1295 (2001).
- [41] M. Guin, G. N. Patwari, S. Karthikeyan, and K. S. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11207 (2009).
- [42] J. Y. Lee, B. H. Hong, W. Y. Kim, S. K. Min, Y. Kim, M. V. Jouravlev, R. Bose, K. S. Kim, I.-C. Hwang, L. J. Kaufman, *et al.*, *Nature* **460**, 498 (2009).
- [43] M. Guardingo, M. Esplandiu, and D. Ruiz-Molina, *Chem. Commun.* **50**, 12548 (2014).
- [44] Q. Wei and R. Haag, *Materials Horizons* **2**, 567 (2015).
- [45] S. A. Mian and Y. Khan, *J. Chem.* **2017** (2017).
- [46] I. Cacelli, G. Cinacchi, G. Prampolini, and A. Tani, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14278 (2004).
- [47] I. Cacelli, A. Cimoli, P. R. Livotto, and G. Prampolini, *J. Comput. Chem.* **33**, 1055 (2012).
- [48] G. Prampolini, P. R. Livotto, and I. Cacelli, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 5182 (2015).
- [49] S. Vaupel, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, and K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5416 (2006).
-

-
- [50] P. Tarakeshwar, H. S. Choi, and K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3323 (2001).
- [51] E. G. Hohenstein and C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **113**, 878 (2009).
- [52] M. Piacenza and S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14841 (2005).
- [53] A. L. Ringer and C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4574 (2009).
- [54] I. Geronimo, N. J. Singh, and K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 825 (2011).
- [55] M. Kołaski, A. Kumar, N. J. Singh, and K. S. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 991 (2011).
- [56] S. Burley and G. A. Petsko, *Sci.* **229**, 23 (1985).
- [57] C. A. Hunter, J. Singh, and J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **218**, 837 (1991).
- [58] L. Lerman, *J. Mol. Biol.* **3**, 18IN13 (1961).
- [59] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **33**, 1349 (1960).
- [60] P. v. R. Schleyer, *Introduction: Aromaticity* (ACS Publications, 2001).
- [61] M. Battaglia, A. Buckingham, and J. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **78**, 421 (1981).
- [62] R. J. Doerksen and A. J. Thakkar, *J. Phys. Chem* **103**, 10009 (1999).
- [63] M. I. Cabaco, Y. Danten, M. Besnard, Y. Guissani, and B. Guillot, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6977 (1997).
- [64] A. Narten, *J. Chem. Phys.* **67**, 2102 (1977).
- [65] M. Misawa and T. Fukunaga, *J. Chem. Phys.* **93**, 3495 (1990).
- [66] R. Righini, *Sci.* **262**, 1386 (1993).
- [67] M. Katayama, S. Ashiki, T. Amakasu, and K. Ozutsumi, *Phys. Chem. Liq.* **48**, 797 (2010).
- [68] K. Yoshida, N. Fukuyama, T. Yamaguchi, S. Hosokawa, H. Uchiyama, S. Tsutsui, and A. Q. Baron, *Chem. Phys. Lett.* **680**, 1 (2017).
- [69] M. Claessens, M. Ferrario, and J.-P. Ryckaert, *Mol. Phys.* **50**, 217 (1983).
-

-
- [70] K. Coutinho, S. Canuto, and M. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 885 (1997).
- [71] C.-F. Fu and S. X. Tian, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2240 (2011).
- [72] C. M. Baker and G. H. Grant, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 947 (2006).
- [73] P. Bonnaud, C. Nieto-Draghi, and P. Ungerer, *J. Phys. Chem B* **111**, 3730 (2007).
- [74] W. L. Jorgensen and D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4768 (1990).
- [75] P. Zorkii, E. Sokolov, L. Lanshina, and G. Malenkov, *Russ. J. Phys. Chem. A* **74**, 1771 (2000).
- [76] D. C. Easter, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2148 (2003).
- [77] J. Marques, F. Pereira, J. Llanio-Trujillo, P. Abreu, M. Albertí, A. Aguilar, F. Pirani, and M. Bartolomei, *Phil. Trans. R. Soc. A* **375**, 20160198 (2017).
- [78] H. Takeuchi, *J. Phys. Chem. A* **116**, 10172 (2012).
- [79] D. C. Easter, R. L. Whetten, and J. E. Wessel, *J. Chem. Phys.* **94**, 3347 (1991).
- [80] D. C. Easter, A. Baronavski, and M. Hawley, *J. Chem. Phys.* **99**, 4942 (1993).
- [81] W. Gao, J. Jiao, H. Feng, X. Xuan, and L. Chen, *Theor. Chem. Acc.* **132**, 1340 (2013).
- [82] E. Cox, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 159 (1958).
- [83] J. Akella and G. C. Kennedy, *J. Chem. Phys.* **55**, 793 (1971).
- [84] E. G. Cox, *Proc. R. Soc. Lond. A* **135**, 491 (1932).
- [85] K. Tohji and Y. Murata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1199 (1982).
- [86] M. Allesch, E. Schwegler, and G. Galli, *J. Phys. Chem.* **111**, 1081 (2007).
- [87] S. Suzuki, P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. A. Goddard, and G. A. Blake, *Sci.* **257**, 942 (1992).
- [88] A. Stone, A. Buckingham, and P. Fowler, *J. Chem. Phys.* **107**, 1030 (1997).
- [89] M. Allesch, F. C. Lightstone, E. Schwegler, and G. Galli, *J. Chem. Phys.* **128**, 014501 (2008).
-

-
- [90] F. Ortmann, F. Bechstedt, and W. Schmidt, *Phys. Rev. B* **73**, 205101 (2006).
- [91] D. Falcone, D. C. Douglass, and D. W. McCall, *J. Phys. Chem.* **71**, 2754 (1967).
- [92] K. Tanabe, *Chem. Phys. Lett.* **63**, 43 (1979).
- [93] T. F. Headen, C. A. Howard, N. T. Skipper, M. A. Wilkinson, D. T. Bowron, and A. K. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5735 (2010).
- [94] P. Linse, S. Engström, and B. Jönsson, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 95 (1985).
- [95] O. Engkvist, P.-O. Åstrand, and G. Karlström, *J. Phys. Chem.* **100**, 6950 (1996).
- [96] T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **123**, 104307 (2005).
- [97] I. Cacelli, L. D. Gaetani, G. Prampolini, and A. Tani, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **465**, 175 (2007).
- [98] C. Amovilli, I. Cacelli, G. Cinacchi, L. De Gaetani, G. Prampolini, and A. Tani, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **117**, 885 (2007).
- [99] N. Hamaidi-Maouche, S. Bourouina-Bacha, and F. Oughlis-Hammache, *J. Chem. Eng. Data* **54**, 2874 (2009).
- [100] D. P. Pursell, *J. Chem. Educ* **86**, 1219 (2009).
- [101] J. M. G. Hernández, E. C. Anot, M. T. R. de la Cruz, M. G. Melchor, and G. H. Cocoltzi, *J. Mol. Model.* **18**, 3857 (2012).
- [102] F. Hu, S. Chen, C. Wang, R. Yuan, D. Yuan, and C. Wang, *Analytica Chimica Acta* **724**, 40 (2012).
- [103] F. Moradi, M. D. Ganji, and Y. Sarrafi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 8388 (2017).
- [104] L. Estevez, N. Otero, and R. A. Mosquera, *J. Phys. Chem.* **113**, 11051 (2009).
- [105] S. A. Mian, L. C. Saha, J. Jang, L. Wang, X. Gao, and S. Nagase, *J. Phys. Chem. C* **114**, 20793 (2010).
- [106] S. A. Mian, L.-M. Yang, L. C. Saha, E. Ahmed, M. Ajmal, and E. Ganz, *Langmuir* **30**, 6906 (2014).
-

-
- [107] M. Guardingo, E. Bellido, R. Miralles-Llumà, J. Faraudo, J. Sedó, S. Tatay, A. Verdaguier, F. Busqué, and D. Ruiz-Molina, *Small* **10**, 1594 (2014).
- [108] V. Barone, I. Cacelli, A. Ferretti, and G. Prampolini, *Biomimetics* **2**, 18 (2017).
- [109] K. El Adraa, V. Timon, J.-F. Lambert, A.-R. Al-Rabaa, F. Jaber, M. Jaber, and F. Tielens, *J. Phys. Chem.* **116**, 26414 (2012).
- [110] Y. Wang, Y. Li, L. Tang, J. Lu, and J. Li, *Electrochem. Commun.* **11**, 889 (2009).
- [111] L. Wu, L. Feng, J. Ren, and X. Qu, *Biosens. Bioelectron.* **34**, 57 (2012).
- [112] Y.-R. Kim, S. Bong, Y.-J. Kang, Y. Yang, R. K. Mahajan, J. S. Kim, and H. Kim, *Biosens. Bioelectron.* **25**, 2366 (2010).
- [113] M. Zhang, C. Liao, Y. Yao, Z. Liu, F. Gong, and F. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 978 (2014).
- [114] T. Qian, C. Yu, X. Zhou, S. Wu, and J. Shen, *Sens. Actuator B-Chem.* **193**, 759 (2014).
- [115] H. O. Ham, Z. Liu, K. Lau, H. Lee, and P. B. Messersmith, *Angewandte Chemie* **123**, 758 (2011).
- [116] S. Dervin, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, *Nanoscale* **8**, 15115 (2016).
- [117] X. Qu, P. J. Alvarez, and Q. Li, *Water Research* **47**, 3931 (2013).
- [118] F. Schedin, A. Geim, S. Morozov, E. Hill, P. Blake, M. Katsnelson, and K. Novoselov, *Nat. Mat.* **6**, 652 (2007).
- [119] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. Peeters, *Phys. Rev.* **77**, 125416 (2008).
- [120] A. AlZahrani, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 807 (2010).
- [121] Y. Li, M. Liao, and J. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **122**, 22965 (2018).
- [122] M. Chaplin, *Water Structure and Science* (2011).
- [123] X. Ma, X. Yong, C.-c. Jian, and J. Zhang, *J. Phys. Chem.* (2019).
- [124] R. Chaurasiya and A. Dixit, arXiv preprint arXiv:1812.08547 (2018).
-

-
- [125] X. Chen, S. Jia, N. Ding, J. Shi, and Z. Wang, *Nano* **3**, 1493 (2016).
- [126] R. Guedes, K. Coutinho, B. Costa Cabral, and S. Canuto, *J. Phys. Chem.* **107**, 4304 (2003).
- [127] J. L. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005).
- [128] S. Tazi, A. Boğan, M. Salanne, V. Marry, P. Turq, and B. Rotenberg, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 284117 (2012).
- [129] C. Gavazzoni, N. Giovambattista, P. A. Netz, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **146**, 234509 (2017).
- [130] E. J. Gornowski, E. Amick, and A. Hixson, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1348 (1947).
- [131] R. D. Goodwin, *J. Phys. Chem.* **17**, 1541 (1988).
- [132] P. Bender, G. T. Furukawa, and J. R. Hyndman, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 387 (1952).
- [133] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física, 2004).
- [134] L. H. Thomas, *Math. Proc. Cam. Philos. Soc.* **23**, 844 (1975).
- [135] E. Fermi, *Rend. Accad. Nazl. Lincei* **6**, 602–607 (1927).
- [136] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Headington Hill Hall Oxford, 1965).
- [137] K. Capelle, *Braz. J. Phys.* **36**, 4A (2008).
- [138] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1965).
- [139] P. L. Taylor and O. Heinonen, *A Quantum Approach Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2002).
- [140] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [141] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [142] R. G. Paar and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
-

-
- [143] Google Developers, “Google transit | self-consistent equations kohn sham ?” Disponível em: <http://slideplayer.com/slide/5893386/>. Acesso em: 18 dezembro 2017 (2017).
- [144] J. P. Perdew and W. Yue, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [145] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, and S. Rodriguez, “Solid state physics,” (1998).
- [146] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [147] D. M. Ceperley and B. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [148] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [149] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, E. R. Davidson, and J. Katriel, Phys. Rev. A **74**, 044501 (2006).
- [150] A. Guljāns *et al.*, (2012).
- [151] S. Grimme, J. Comput. Chem. **25**, 1463 (2004).
- [152] S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [153] O. A. Vydrov and T. Van Voorhis, J. Chem. Phys. **133**, 244103 (2010).
- [154] G. P. Kerker, J. Phys. C: Solid State **13**, L189 (1980).
- [155] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 3 (1991).
- [156] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 20 (1982).
- [157] E. A. *et al.*, *Users Guide Siesta* (Fundación General Universidad Autónoma de Madrid, 2010).
- [158] S. F. Boys and F. d. Bernardi, Molec. Phys. **19**, 553 (1970).
- [159] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [160] D. C. Rapaport, R. L. Blumberg, S. R. McKay, W. Christian, *et al.*, Comput. Phys. Commun. **10**, 456 (1996).
-

-
- [161] S. Nordholm, J. Forsman, C. Woodward, B. Freasier, Z. Abbas, and R. Penfold, *Generalized Van Der Waals Theory of Molecular Fluids in Bulk and at Surfaces* (Elsevier, 2018).
- [162] R. J. Good and C. J. Hope, *J. of Chem. Phys.* **53**, 540 (1970).
- [163] D. Boda and D. Henderson, *Mol. Phys.* **106**, 2367 (2008).
- [164] G. Hudson and J. McCoubrey, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 761 (1960).
- [165] B. R. Brooks, R. E. Brucoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. a. Swaminathan, and M. Karplus, *J. Comput. Chem.* **4**, 187 (1983).
- [166] A. D. MacKerell, M. Feig, and C. L. Brooks, *J. Comp. Chem.* **25**, 1400 (2004).
- [167] S. E. Feller, K. Gawrisch, and A. D. MacKerell, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 318 (2002).
- [168] B. Guillot, *J. Mol. Liq.* **101**, 219 (2002).
- [169] A. B. de Oliveira, G. Franzese, P. A. Netz, and M. C. Barbosa, *J. Chemical Phys.* **128**, 064901 (2008).
- [170] R. Fuentes-Azcatl and J. Alejandro, *J. Phys. Chem. B* **118**, 1263 (2014).
- [171] R. Fuentes-Azcatl and M. C. Barbosa, arXiv preprint arXiv:1611.02817 (2018).
- [172] B. Alder and T. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [173] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964).
- [174] A. Rahman and F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **55**, 3336 (1971).
- [175] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Vol. 1 (Academic Press, 2001).
- [176] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford university press, 2017).
- [177] K. Huang, Edition (New York: John Wiley & Sons) (1987).
- [178] S. Plimpton, P. Crozier, and A. Thompson, *Sandia National Laboratories* **18** (2007).
-

-
- [179] K. Coutinho, *Método Monte Carlo Aplicado a Simulação de Líquidos* (2000).
- [180] W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [181] W. G. Hoover, Phys. Rev. A **34**, 2499 (1986).
- [182] *CHEM-UA 652: Thermodynamics and Kinetics* (Notes for Lecture 18).
- [183] D. Levesque, L. Verlet, and J. Kürkijarvi, Phys. Rev. A **7**, 1690 (1973).
- [184] B. L. Holian and D. J. Evans, J. Chem. Phys. **78**, 5147 (1983).
- [185] L. Madeira, S. A. Vitiello, *et al.*, Revista Brasileira de Ensino de Física (2012).
- [186] K. R. Coutinho and M. J. d. Oliveira, (1997).
- [187] N. H. March and M. P. Tosi, *Atomic Dynamics in Liquids* (Courier Corporation, 1991).
- [188] Google Developers, “Google transit | função de distribuição radial?” Disponível em: <https://kalilbn.wordpress.com/estados-fisicos-da-materia/>. Acesso em: 18 dezembro 2017 (2017).
- [189] E. Artacho, E. Anglada, O. Diéguez, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, J. M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 064208 (2008).
- [190] S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [191] L. Kong, G. Román-Pérez, J. M. Soler, and D. C. Langreth, Phys. Rev. Lett. **103**, 096103 (2009).
- [192] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, and K. Tanabe, J. Am. Chem. Soc. **124**, 104 (2002).
- [193] F. Tournus and J.-C. Charlier, Phys. Rev. B **71**, 165421 (2005).
- [194] S. D. Chakarova-Käck, E. Schröder, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, Phys. Rev. Lett. **96**, 146107 (2006).
- [195] M. O. Sinnokrot and C. D. Sherrill, The J. Phys. Chem. **107**, 8377 (2003).
-

-
- [196] K. C. Janda, J. C. Hemminger, J. S. Winn, S. E. Novick, S. J. Harris, and W. Klemperer, *TJ Chem. Phys.* **63**, 1419 (1975).
- [197] K. Börnsen, H. Selzle, and E. Schlag, *J Chem. Phys.* **85**, 1726 (1986).
- [198] W. Scherzer, O. Krätzschar, H. Selzle, and E. Schlag, *Naturforsch.* **47**, 1248 (1992).
- [199] E. Arunan and H. Gutowsky, *The J. Chem. Phys.* **98**, 4294 (1993).
- [200] J. Grover, E. Walters, and E. Hui, *Journal of Physical Chemistry* **91**, 3233 (1987).
- [201] A. Furlan, N. G. Almarza, and M. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **145**, 144501 (2016).
- [202] A. Furlan, E. Lomba, and M. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **146**, 144503 (2017).
- [203] E. A. Meyer, R. K. Castellano, and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1210 (2003).
- [204] R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel, *Phys. Rev. B* **69**, 155406 (2004).
- [205] Y. Avila, G. H. Coccoletzi, and M. T. Romero, *J. Mol. Model.* **20**, 2112 (2014).
- [206] S. D. Chakarova-Käck, Ø. Borck, E. Schröder, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **74**, 155402 (2006).
- [207] J. Antony and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2722 (2008).
- [208] W. Qin, X. Li, W.-W. Bian, X.-J. Fan, and J.-Y. Qi, *Biomaterials* **31**, 1007 (2010).
- [209] A. C. R. Fernández and N. J. Castellani, *ChemPhysChem* **18**, 2065 (2017).
- [210] H.-p. Zhang, X.-y. Lin, X. Lu, Z. Wang, L. Fang, and Y. Tang, *Mater. Chem. Front.* **1**, 1156 (2017).
- [211] T. Gan and S. Hu, *Microchim. Acta* **175**, 1 (2011).
- [212] M. Tonel, I. Lara, I. Zanella, and S. Fagan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 27374 (2017).
- [213] M. Z. Tonel, M. O. Martins, I. Zanella, R. B. Pontes, and S. B. Fagan, *Comput. Theor. Chem.* **1115**, 270 (2017).
- [214] E. E. de Moraes, M. Z. Tonel, S. B. Fagan, and M. C. Barbosa, *Journal of molecular modeling* **25**, 302 (2019).
-

-
- [215] R. Fuentes-Azcatl and M. C. Barbosa, *Physica A* **444**, 86 (2016).
- [216] R. Fuentes-Azcatl and M. C. Barbosa, *Physica A* **491**, 480 (2018).
- [217] M. Minozzi, P. Gallo, and M. Rovere, *J. Mol. Liq.* **127**, 28 (2006).
- [218] M. Nguyen and S. W. Rick, *J. Chem. Phys.* **148**, 222803 (2018).
- [219] J. S. Kim, Z. Wu, A. R. Morrow, A. Yethiraj, and A. Yethiraj, *J. Phys. Chem.* **116**, 12007 (2012).
- [220] T. Bogdan, *Russ. J. Phys. Chem. A* **80**, S14 (2006).
- [221] K. J. Millman and M. Aivazis, *Computing in Science & Engineering* **13**, 9 (2011).
- [222] S. v. d. Walt, S. C. Colbert, and G. Varoquaux, *Computing in Science & Engineering* **13**, 22 (2011).
- [223] W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.* **90**, 1276 (1986).
- [224] E. E. de Moraes, M. Z. Tonel, S. B. Fagan, and M. C. Barbosa, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 122679 (2019).
- [225] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martínez, *J. Computat. Chem.* **30**, 2157 (2009).
- [226] K. Tanabe, *Chem. Phys.* **31**, 319 (1978).
- [227] K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, and M. Nakahara, *J. Phys.: Conf. Ser.* **215**, 012093 (2010).
- [228] M. McCool, A. Collings, and L. Woolf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **68**, 1489 (1972).
- [229] H. Parkhurst Jr and J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **63**, 2698 (1975).
- [230] M. Brüsewitz and A. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 386 (1990).
- [231] H. Hiraoka, J. Osugi, and W. Jono, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **28**, 54 (1958).
- [232] M. Schwartz, D. Duan, and R. Berry, *J. Phys. Chem.* **109**, 8637 (2005).
- [233] W. G. Rothschild, *Molec. Phys.* **110**, 2269 (2012).
-

-
- [234] H. Mohammadi-Manesh, S. Tashakor, and S. Alavi, *Micropor. Mesopor. Mat.* **181**, 29 (2013).
- [235] R. E. Rathbun and A. L. Babb, *J. Phys. Chem.* **65**, 5 (1961).
- [236] C. Alba-Simionesco, G. Dosseh, E. Dumont, B. Frick, B. Geil, D. Morineau, V. Teboul, and Y. Xia, *Europ. Phys. J.* **12**, 19 (2003).
- [237] Y. Xia, G. Dosseh, D. Morineau, and C. Alba-Simionesco, *J. Phys. Chem.* **110**, 19735 (2006).
- [238] S. F. Swallen, P. A. Bonvallet, R. J. McMahon, and M. Ediger, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 015901 (2003).
- [239] C. Angell, *MRS Bulletin* **33**, 544 (2008).
- [240] R. A. May, R. S. Smith, and B. D. Kay, *J. Phys. Chem. A* **117**, 11881 (2013).
- [241] W. Tu, Z. Chen, X. Li, Y. Gao, R. Liu, and L.-M. Wang, *J. Chem. Phys.* **143**, 164501 (2015).
- [242] C. Nieto-Draghi, P. Bonnaud, and P. Ungerer, *J. Phys. Chem.* **111**, 15686 (2007).
- [243] J. C. F. Toledano, F. Sciortino, and E. Zaccarelli, *Soft Matter* **5**, 2390 (2009).
- [244] J. R. Bordin, *Physica A* **495**, 215 (2018).
- [245] D. R. Hartree, in *Math. Proc. Cam. Philos. Soc.*, Vol. 24 (Cambridge University Press, 1928) pp. 89–110.
- [246] V. Fock, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **61**, 126 (1930).
- [247] J. C. Slater and K. H. Johnson, *Phys. Rev. B* **5**, 844 (1972).
- [248] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **82**, 538 (1951).
- [249] R. Gaspar, *Act. Phys. Acad. Sci. Hung.* **3**, 263 (1954).
- [250] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **5**, 2466 (1972).
- [251] J. C. Slater, *The Self-consistent Field for Molecules and Solids Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, 1974).
-