



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

Confinamento de Átomos e Íons em Estruturas de  
Carbono  $A@C_n$ : um Estudo *ab initio* das  
Propriedades Ópticas e Eletrônicas e uma Descrição  
por Potenciais Modelo

Leandro Cerqueira Santos

Janeiro de 2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Confinamento de Átomos e Íons em Estruturas de  
Carbono  $A@C_n$ : um Estudo *ab initio* das  
Propriedades Ópticas e Eletrônicas e uma Descrição  
por Potenciais Modelo

Leandro Cerqueira Santos

**Orientador:** Prof. Dr. José David M Vianna

**Co-orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria das Graças R Martins

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da UFBA como requisito para a obtenção  
do Título de Doutor em Física.

Salvador - Janeiro de 2015

S237c Santos, Leandro Cerqueira

Confinamento de Átomos e Íons em Estruturas de Carbono  $A@C_n$ : um Estudo *ab initio* das Propriedades Ópticas e Eletrônicas e uma Descrição por Potenciais Modelo- 2015.  
144 f.: il.

Inclui Apêndice

Orientador: Prof. Dr. José David M Vianna.

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria das Graças R Martins.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, Salvador, Janeiro de 2015.

1. Estrutura eletrônica. 2. Carbono - Propriedades Ópticas. 3. Átomos - Modelos. I. Vianna, José David M. II. Martins, Maria das Graças R. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física. IV. Título.

CDD - 530.411

CDU - 539.182

Dedico este trabalho aos Meus Pais:

José Manoel e Terezinha

# Agradecimentos

O desenvolvimento de uma Tese de Doutorado perpassa o ambiente acadêmico e requer muito mais que apenas o lado cognitivo do indivíduo. O lado emocional caminha lado-a-lado com a razão. Um bom trabalho de doutorado carrega consigo muito suor e muitas lágrimas; dias e noites, sábados, domingos e feriados de estudos; horas à frente de livros, artigos e computador. As sementes do conhecimento que, em geral, são plantadas em salas de aula, seminários e horas de estudos, porém, muitas vezes só germinam em momentos de reflexão em frente ao mar ou em conversas de boa qualidade em mesa de bar. Assim, venho a agradecer a todos(as) que, de alguma forma, estiveram perto (ou até distantes), seja em ambiente acadêmico ou não, e contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho; seja com uma dica para desenvolver "uma conta", uma referência, uma palavra de conforto ou um pensamento positivo, tudo isso foi muito importante para a obtenção do resultado final que é esta Tese!

Diante disto, gostaria de agradecer:

Primeiramente a Deus, esta Energia desconhecida que habita o Universo, por nos motivar com base na Fé;

Aos meus Pais, José Manoel e Terezinha, por todo o Amor e Dedicção despendidos desde meu nascimento; pela criação, ensinamentos, exemplo de caráter, humanidade e honestidade, apoio incondicional, por estarem sempre ali mesmo quando meus olhos não puderam alcançar;

Aos meus irmãos Ricardo, Patricia, Rosana e Elaine, pessoas importantes na minha vida, por todo apoio, por toda ajuda, por todos os momentos bons (e todas as

"birras") que compartilhamos. Aos meus sobrinhos Osmar, Ana Clara, Gabriel, Yasmim, Maria Luiza e Giovanna, por todos os momentos divertidos (e "pirraças") que passamos juntos;

Aos meus amigos (grandes amigos!), dentro e fora da Universidade, que conheço e convivo desde a graduação: Jéssica, Mabele, Cássio e Cleiton; e além disso, no ambiente de trabalho e nas inúmeras "caronas", João Cláudio e Manuela. Às novas amizades feitas na UFRB em particular, Juliano Campos, menino de coração gigante, simples, humano, com quem tenho aprendido muito nesses últimos anos;

A Safira, que apareceu em minha vida no ano de 2014, mudando algumas direções e percepções. Pessoa paciente, compreensiva, companheira, "meiga e gentil" ... rrsr... "Meu Bem, porquê a risada?";

Aos amigos e companheiros do grupo: João, Andréia, Mônica, Ismael e André, por nossas discussões nos seminários, viagens para congresso, etc. Um destaque para Andréia, por estar sempre disposta a ajudar e, por isso, um agradecimento com distinção a esta Professora Quase-Doutora!!

Aos amigos da Pós-Graduação em Física: Rafael, Marivaldo, Thiago, Tiago, Tanaka, Osvaldo, Miralvo, "Seu" Antônio, Vinícius e Eric Pinto. Essa galera é muito boa, altas resenhas e conversas de boa qualidade!!

Ao CETENS/UFRB, "minha casa", do qual recebi todo apoio e compreensão nesta etapa final da escrita da Tese. Agradeço a todos, com destaque para Tatiana Velloso, Tiago Motta, Lorena, Juliano Campos, Sérgio Rocha, Ana Paula e Francis;

Ao Instituto de Física e ao Programa de Pós-Graduação da UFBA, pelos quase 13 anos (Graduação, Mestrado e Doutorado) que passei aqui. Aos grandes professores com os quais tive contato e que me inspiram enquanto docente, podendo destacar: Hebe e Ademir, por minha primeira Iniciação Científica e pelas valiosas discussões. Aos professores que contribuíram diretamente com minha formação: DionCarlos, Aurino, Caio Castilho, Suani, Gildemar, Garcia, entre outros. Ao prof. Roberto Rivelino, em particular, pela disponibilidade, enriquecedoras conversas, dicas e discussões;

Aos funcionários Nelson, Valtério, Eraldina, Dal, Gleidson, Marli, entre outros, pela simpatia e dedicação ao Instituto de Física da UFBA;

Aos meus grandes Orientadores, José David e Maria das Graças, por toda a prestimosidade, por todos os ensinamentos, não só de Física!!, pelas proveitosas reuniões de grupo, discussões enriquecedoras, pela simplicidade, confiança, respeito e amizade. São quase 10 anos de orientação contando com Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado; sinto-me muito gratificado por esses anos de trabalho em parceria.

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro parcial.

Leandro Cerqueira Santos (Salvador - Janeiro de 2015)



"Estou preso ao meu pensamento  
Como o vento preso ao ar"  
(Fernando Pessoa).

"Átomos confinados são um excelente exemplo de como problemas em física teórica podem ser redescobertos de tempos em tempos e modificados na luz do experimento. Em verdade, grandes problemas nunca desaparecem: eles são adaptados e suas perspectivas mudam, mas a essência permanece. É importante entender o máximo possível a sua história e evolução, a fim de apreciar melhor os progressos que foram feitos"

(J Connerade and P Kengkan, Proc Idea-Finding Symposium, 2003)

## Resumo

Neste trabalho apresentamos duas contribuições para o desenvolvimento da teoria de átomos e íons confinados em estruturas de Carbono. Primeiramente, utilizando cálculos *ab initio*  $DFT/B3LYP/6-31G^{**}$  e  $TDDFT/B3LYP/6-31G^{**}$  apresentamos resultados sobre a influência do efeito de confinamento de átomos e íons em propriedades de sistemas do tipo  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$  considerando os sistemas como um todo e extraíndo informações sobre o confinamento por comparação das estruturas de Carbono vazias com aquelas que possuem os átomos e íons confinados. Com esta abordagem estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , com  $X = He, Li^+, Be^{++}$  e  $GN@C_{20}H_{20}$ , com  $GN = Ne$  e  $Ar$ . Com as Densidades de Estado (DOS) e as Densidades Parciais de Estados (PDOS) obtidas mostramos que a inclusão do átomo/íon na cavidade pode mudar drasticamente as propriedades eletrônicas dos sistemas  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$ . Analisamos também a influência da presença do átomo/íon sobre a atividade no infravermelho (IR) e no espectro de absorção (UV-VIS) realizando, com a DFT e TDDFT, um estudo detalhado das propriedades desses sistemas. Na segunda parte tratamos do problema de simular a estrutura de Carbono  $C_n$  por potenciais modelo visando descrever sistemas do tipo  $A@C_n$ . Considerando os potenciais quadrado e gaussiano desenvolvemos uma formulação apropriada para tratar tais sistemas utilizando o método variacional, e apresentamos expressões analíticas dos expoentes  $\alpha$  das funções teste em função dos parâmetros do potencial modelo, o que possibilita determinar funções otimizadas para cada potencial. Usando a função solução como combinação linear das funções dependentes do parâmetro  $\alpha$  apresentamos as equações que devem ser resolvidas e as aplicamos aos sistemas  $A@C_n$ , com  $A = H, He^+, Li^{++}$  e  $Be^{+++}$  e  $n = 20, 36$  e  $60$ ; verificamos que, para sistemas em que há resultados publicados, nossos resultados para energia dos estados  $1s, 2s, 3s$  e  $4s$  estão em concordância com os determinados por outros autores. Analisamos o comportamento de  $\alpha$  para diferentes  $Z$  e valores da barreira de potencial e detectamos o "Colapso Especular", comportamento característico desses sistemas, indicando que nossa formulação pode ser usada no processo de simulação em estudo.



## Abstract

In this work we present two contributions for the development of the theory of atoms and ions confined in Carbon structures. First, using *ab initio* calculations  $DFT/B3LYP/6-31G^{**}$  and  $TDDFT/B3LYP/6-31G^{**}$  we present results about the influence of confined atoms and ions on properties of the systems  $X@C_{20}$  and  $X@C_{20}H_{20}$ , considering these systems as a whole and extracting information about the confinement by comparing the empty Carbon structures with the ones that have the confined atoms and ions. With this approach we study the electronic, structural and optics properties of  $X@C_{20}$  and  $X@C_{20}H_{20}$ , with  $X = He, Li^+, Be^{++}$  and  $GN@C_{20}H_{20}$ , with  $GN = Ne$  and  $Ar$ . With the Densities of State (DOS) and the Partial Densities of States (PDOS) obtained, we show that the enclosure of the atom/ion in the cavity can drastically change the electronic states of  $X@C_{20}$  and  $X@C_{20}H_{20}$  systems. We also analyzed the influence of the atom/ion presence on infrared activity (IR) and in the absorption spectrum (UV-VIS) carrying out, with the DFT and TDDFT, a detailed study of the properties of these systems. On the second part we deal with the problem of simulating the structure of Carbon  $C_n$  by potential model with the intention of describing  $A@C_n$  systems. Considering the gaussian and square potentials we developed an appropriate formulation to deal with such systems using the variational method, and we presented analytic expressions of the  $\alpha$  exponents of the trial functions in function of the potential model parameters; this approach make possible to determine optimized basis functions for each potential. Using the solution function as linear combination of the functions that depend on  $\alpha$  parameter we present the equations that should be resolved and we apply them to the  $A@C_n$  systems, with  $A = H, He^+, li^{++}$  and  $Be^{+++}$  and  $n = 20, 36$  and  $60$ ; we verify that our results, for systems where there is published results, for energy of the states  $1s, 2s, 3s$  and  $4s$ , are in agreement with results obtained by others authors. We analyzed the behavior of  $\alpha$  for different  $Z$  and values of the potential barrier and we detect the "Mirror Collapses", characteristic behavior of those systems, indicating that our formulation can be used in the simulation process in study.



# Conteúdo

<b>Lista de Tabelas</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>v</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Sistemas Quânticos Confinados</b>	<b>6</b>
2.1 Cálculo Variacional e Equação de Schrödinger . . . . .	6
2.2 Descrição de Sistemas Quânticos Confinados . . . . .	8
<b>3 Sistemas Multieletrônicos: Cálculos em Estrutura Eletrônica</b>	<b>16</b>
3.1 Introdução . . . . .	16
3.2 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	18
3.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	18
3.2.2 Equações de Kohn-Sham . . . . .	21
3.2.3 Os Funcionais LDA - Aproximação da Densidade Local . . . . .	24
3.2.4 Os Funcionais GGA - Aproximação de Gradiente Generalizado . . . . .	25
3.2.5 Os Funcionais de Troca e Correlação Híbridos . . . . .	27
3.3 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo - TDDFT . . . . .	30
3.3.1 Teorema de Runge e Gross . . . . .	31
3.3.2 A Integral Ação . . . . .	31
3.3.3 As Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo . . . . .	33
3.3.4 Resposta Linear e Cálculos de Estados Excitados . . . . .	35
<b>4 Sistemas Confinados por uma Estrutura de Carbono</b>	<b>38</b>
4.1 Cálculos . . . . .	38
4.2 Estabilidade e Geometria de Equilíbrio . . . . .	39
<b>Sistemas <math>C_{20}</math> e <math>C_{20}H_{20}</math></b> . . . . .	40
<b>Sistemas <math>X@C_{20}</math> com <math>X = He, Li^+</math> e <math>Be^{++}</math></b> . . . . .	41
<b>Sistemas <math>X@C_{20}H_{20}</math> com <math>X = He, Li^+, Be^{++}, Ne</math> e <math>Ar</math></b> . . . . .	43
4.3 Estrutura Eletrônica . . . . .	50

	<b>Sistemas <math>C_{20}</math> e <math>X@C_{20}</math></b> . . . . .	50
	<b>Sistemas <math>C_{20}H_{20}</math> e <math>X@C_{20}H_{20}</math></b> . . . . .	51
4.4	Propriedades Ópticas . . . . .	57
	<b>Sistemas <math>C_{20}</math> e <math>X@C_{20}</math></b> . . . . .	58
	<b>Sistemas <math>C_{20}H_{20}</math> e <math>X@C_{20}H_{20}</math></b> . . . . .	59
4.5	Discussão sobre o efeito do confinamento . . . . .	68
	<b>Sistemas <math>X@C_{20}</math></b> . . . . .	68
	<b>Sistemas <math>X@C_{20}H_{20}</math></b> . . . . .	69
4.6	Síntese dos Resultados . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Confinamento por Potenciais Modelo simulando Sistemas do Tipo <math>A@C_n</math></b>	<b>79</b>
5.1	Potenciais Modelo . . . . .	79
5.2	Átomos e Íons Confinados por uma Estrutura de Carbono: $A@C_n$ . .	81
	5.2.1 Átomos e Íons de um Elétron . . . . .	82
	5.2.2 Átomos e Íons com dois Elétrons . . . . .	83
5.3	Aplicações . . . . .	85
	5.3.1 Átomos e Íons de um Elétron . . . . .	85
	Potencial Quadrado . . . . .	86
	Potencial Gaussiano . . . . .	87
	Comparação entre os Potenciais Quadrado e Gaussiano . . . .	88
	5.3.2 Resultados e Discussão para Sistemas com um Elétron . . . .	89
5.4	Síntese dos Resultados . . . . .	106
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Equações de Hartree-Fock-Roothaan</b>	<b>111</b>
<b>B</b>	<b>Demonstração do Teorema de Runge-Gross</b>	<b>115</b>
<b>C</b>	<b>Noções de Espectroscopia</b>	<b>119</b>
	C.1 Espectroscopia Rotacional . . . . .	120
	<b>Bibliografia</b>	<b>122</b>



## Lista de Tabelas

4.1	Distâncias entre os átomos obtidas a partir da otimização da geometria do sistema $X@C_{20}$ . . . . .	41
4.2	Distâncias entre os átomos obtidas a partir da otimização da geometria para o sistema $X@C_{20}H_{20}$ . . . . .	42
4.3	Cálculos DFT para as correções de energia de ponto zero, frequência de vibração e energia de formação, utilizando a aproximação harmônica para os sistemas $C_{20}$ e $X@C_{20}$ . . . . .	45
4.4	Cálculos DFT para as correções de energia de ponto zero, frequência de vibração, e energia de formação, utilizando a aproximação harmônica para os sistemas $C_{20}H_{20}$ e $X@C_{20}H_{20}$ . . . . .	46
4.5	Energias para os sistemas $X@C_{20}$ com $X = He, Li^+$ e $Be^{++}$ . . . . .	52
4.6	Energias dos sistemas $X@C_{20}H_{20}$ com $X = He, Li^+$ e $Be^{++}$ . . . . .	53
4.7	Energias dos sistemas $X@C_{20}H_{20}$ com $X = He, Ne$ e $Ar$ . . . . .	53
4.8	Valores característicos da Força de Oscilador - O.S. . . . .	57
4.9	Transições para os sistemas $C_{20}$ e $He@C_{20}$ . . . . .	61
4.10	Transições para os sistemas $X@C_{20}$ , com $X = Li^+$ e $Be^{++}$ . . . . .	62
4.11	Transições para os sistemas $C_{20}H_{20}$ e $X@C_{20}H_{20}$ com $X = He, Li^+$ e $Be^{++}$ . . . . .	63
4.12	Transições para os sistemas $GN@C_{20}H_{20}$ com $GN = He, Ne$ e $Ar$ . . . . .	64
4.13	Constantes Rotacionais e Momento de Inércia para os sistema $X@C_{20}$ . . . . .	69
4.14	Constantes Rotacionais e Momento de Inércia para os sistema $X@C_{20}H_{20}$ . . . . .	71
5.1	Energias para os estados 1s, 2s, 3s e 4s, obtidos utilizando o Potencial Quadrado com um conjunto de parametros $R$ , $\delta$ e $U_0$ sugeridos por diferentes autores. . . . .	90
5.2	Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para o $H@C_{60}$ , utilizando o Potencial Gaussiano com $\sigma = 1,077$ u.a. para diferente valores de $U_0$ . . . . .	90
5.3	Inversões de Estados para os sistemas $A@C_{60}$ . . . . .	94
5.4	Energia do estado 1s em função de $U_0$ , para os Potenciais Quadrado (índice pq) e Gaussiano (índice pg), . . . . .	95

5.5	Carga efetiva $\alpha$ e Energia dos Estados 2s, 3s e 4s, em função de $U_0$ . .	96
5.6	Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas $H@C_n$ , para os Potenciais Gaussiano(*) com $\sigma = 0,7$ u.a. e Quadrado(**) com $\delta = 1,25$ u.a. . . . .	97
5.7	Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas $He^+@C_n$ , para os Potenciais Gaussiano(*) com $\sigma = 0,7$ u.a. e Quadrado(**) com $\delta = 1,25$ u.a. . . . .	97
5.8	Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas $Li^{++}@C_n$ , para os Potenciais Gaussiano(*) com $\sigma = 0,7$ u.a. e Quadrado(**) com $\delta = 1,25$ u.a. . . . .	98
5.9	Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas $Be^{+++}@C_n$ , para os Potenciais Gaussiano(*) com $\sigma = 0,7$ u.a. e Quadrado(**) com $\delta = 1,25$ u.a. . . . .	98
5.10	Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas $H@C_n$ , para os potenciais Gaussiano(*) com $\sigma = 1,0$ u.a. e Quadrado(**) com $\delta = 1,89$ u.a. . . . .	99
5.11	Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas $He^+@C_n$ , para os Potenciais Gaussiano(*) com $\sigma = 1,0$ u.a. e Quadrado(**) com $\delta = 1,89$ u.a. . . . .	99
5.12	Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas $Li^{++}@C_n$ , para os Potenciais Gaussiano(*) com $\sigma = 1,0$ u.a. e Quadrado(**) com $\delta = 1,89$ u.a. . . . .	100
5.13	Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas $Be^{+++}@C_n$ , para os Potenciais Gaussiano(*) com $\sigma = 1,0$ u.a. e Quadrado(**) com $\delta = 1,89$ u.a. . . . .	100

# Lista de Figuras

4.1	Estruturas otimizadas dos sistemas $X@C_{20}$ . . . . .	47
4.2	Estruturas otimizadas dos sistemas $X@C_{20}H_{20}$ . . . . .	48
4.3	Estruturas otimizadas dos sistemas $X@C_{20}H_{20}$ . . . . .	49
4.4	DOS total para o sistema $X@C_{20}$ , com $X = He, Li^+$ e $Be^{++}$ . . . . .	54
4.5	DOS total para o sistema $X@C_{20}H_{20}$ , com $X = He, Li^+$ e $Be^{++}$ . . . . .	55
4.6	DOS total para o sistema $GN@C_{20}H_{20}$ , com $GN = He, Ne$ e $Ar$ . . . . .	56
4.7	Representação das transições eletrônicas . . . . .	58
4.8	Absorção e força de oscilador em função do comprimento de onda $\lambda$ para os sistemas $C_{20}$ e $X@C_{20}$ . . . . .	65
4.9	Absorção e força de oscilador em função do comprimento de onda $\lambda$ para os sistemas $C_{20}H_{20}$ e $X@C_{20}H_{20}$ . . . . .	66
4.10	Absorção e força de oscilador em função do comprimento de onda $\lambda$ para os sistemas $C_{20}H_{20}$ e $GN@C_{20}H_{20}$ . . . . .	67
4.11	Contribuição dos estados dos átomos confinados na Densidade Parcial de Estados (PDOS) para os sistemas $X@C_{20}$ . . . . .	72
4.12	Contribuição dos estados dos átomos confinados na Densidade Parcial de Estados (PDOS) para os sistemas $X@C_{20}H_{20}$ . . . . .	73
4.13	Contribuição dos estados dos átomos confinados na Densidade Parcial de Estados (PDOS) para os sistemas $GN@C_{20}H_{20}$ . . . . .	74
4.14	Atividade Infravermelho (IR) em função da frequência para o sistema $X@C_{20}$ . . . . .	75
4.15	Atividade Infravermelho (IR) em função da frequência para o sistema $X@C_{20}H_{20}$ . . . . .	76
4.16	Atividade Infravermelho (IR) em função da frequência para o sistema $GN@C_{20}H_{20}$ . . . . .	77
5.1	Representação da cavidade utilizada para simular a estrutura de carbono. . . . .	81
5.2	Potenciais Modelo Quadrado e Gaussiano. . . . .	86
5.3	Gráfico da função erro $erf(x)$ . . . . .	88
5.4	Carga efetiva $\alpha$ em função da profundidade da barreira do potencial $U_0$ . . . . .	91

5.5	Potencial Quadrado para o $C_{60}$ e as densidades dos estados 1s, 2s, 3s e 4s. . . . .	92
5.6	Energia dos estados 1s, 2s, 3s e 4s em função de $U_0$ para o Potencial Quadrado ( $Z=1$ e $Z=2$ ). . . . .	101
5.7	Energia dos estados 1s, 2s, 3s e 4s em função de $U_0$ para o Potencial Gaussiano ( $Z=1$ e $Z=2$ ). . . . .	102
5.8	Influência dos Potenciais Quadrado e Gaussiano nas Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s em função de $U_0$ ( $Z=3$ e $Z=4$ ). . . . .	103
5.9	Carga efetiva $\alpha$ em função do raio da cavidade . . . . .	104
5.10	Energia para os estados 1s, 2s, 3s e 4s em função do raio da cavidade. . . . .	105

# Capítulo 1

## Introdução

Sistemas quânticos espacialmente confinados têm suas propriedades físicas modificadas e a análise destas mudanças tem sido objeto de interesse em vários ramos de pesquisas na física e na química [1, 2]. Com o desenvolvimento de novas tecnologias e técnicas experimentais este interesse vem aumentando [3, 4, 5], e vários tipos de sistemas confinados vem sendo estudados, podendo-se citar os constituídos por fônons [6], plásmons [7], gases bosônicos [8] e fenômenos químicos que ocorrem em cavidades [9, 10], adsorção em catálises heterogêneas [11], entre outros. Sistemas confinados de particular interesse têm sido os complexos endohedrais, como átomos e íons inseridos em fullerenos [12, 13, 14], e átomos e moléculas imersos em nanocavidades que ocorrem em meios neutros como, por exemplo, em nano bolhas que são formadas em Hélio líquido ou uma blindagem eletrostática em um meio plasmático [15]. Podemos notar que, a depender do caráter do confinamento, diferentes tipos de potenciais podem ser utilizados: potencial tipo caixa esférica, potencial retangular infinito, potencial tipo oscilador harmônico, combinações do potencial de Coulomb com diferentes funções (leis de potência, exponenciais, etc). Em recente trabalho [16], mostramos que é possível realizar um estudo de sistemas de dois elétrons confinados sob a ação de um potencial do tipo Yukawa [17] utilizando como funções base soluções de uma partícula, próprias para este potencial [18].

Os sistemas endohedrais, representados como  $A@C_n$ , em que  $A$  pode ser átomo, íon ou molécula inserido na estrutura  $C_n$  de Carbono conhecida como fulerenos, compõem uma nova classe de materiais [19] que têm despertado o interesse de pesquisadores teóricos e experimentais, devido a uma gama de possibilidades de aplicações em diversas áreas da ciência como física de materiais [20, 21], biofísica e medicina [22, 23], entre outras. O estudo de dispositivos ópticos baseados em fulerenos tem sido um assunto de grande interesse na nanofotônica [24]; em particular, considera-se que estes sistemas são uma grande promessa para aplicações em dispositivos optoeletrônicos [25, 26], pois a mudança do átomo encapsulado pode alterar as propriedades ópticas e eletrônicas sem alterar as características da estrutura de carbono. Outro ponto que torna o tema interessante é que estruturas tipo fulereno, compostas por outros átomos, vêm tendo suas propriedades exploradas, como as estruturas formadas por átomos de Boro[27], Bismuto[28], Silício [29, 30, 31], entre outras sendo, portanto, importante conhecer melhor os sistemas  $A@C_n$ .

Sobre as estruturas fechadas formadas de carbono, a menor que se obteve é o  $C_{20}$  [32, 33], com uma cavidade de aproximadamente 4,0 Å de diâmetro. Devido à sua curvatura e sua estrutura de equilíbrio, formada por 12 pentágonos nos quais cada átomo de carbono faz 3 ligações com os carbonos vizinhos, é altamente reativa o que dificulta sua síntese em laboratório. Uma outra estrutura, mais estável e que pode ser obtida em laboratório como uma etapa para a síntese do  $C_{20}$  [33, 34, 35] e tem sido muito explorada experimentalmente e teoricamente em diferentes níveis de cálculo, é o  $C_{20}H_{20}$  [33].

Encontram-se na literatura trabalhos nos quais o interesse é descrever a estabilidade e estrutura dos sistemas  $A@C_n$  e seus derivados; no entanto, uma discussão mais detalhada sobre os efeitos do confinamento não tem sido apresentada, tal como a influência do confinamento nas propriedades ópticas e eletrônicas nos sistemas  $A@C_n$ . Em estudos recentes, por exemplo, Damian Moran et al [36] realizaram um estudo da estrutura, da estabilidade e do potencial de ionização dos complexos  $X@C_{20}H_{20}$ ,

com  $X = He, Ne, Ar,$ , e alguns átomos e íons das colunas 1 e 2 da tabela periódica. Para isto utilizaram o código computacional GAUSSIAN [37] e realizaram cálculos  $DFT/B3LYP/6 - 311G(d,p)$ . Nesse trabalho, os autores apresentam um estudo de como as propriedades gerais dos sistemas endohedrais analisados se alteram, mas não apresentam uma análise de como o átomo/íon contribui para as alterações nessas propriedades.

Visando contribuir nesta linha de trabalho, desenvolvemos um estudo de sistemas confinados por estruturas de carbono procurando descrever a influência dos efeitos devido ao átomo/íon confinado, utilizando duas abordagens: na primeira realizamos um estudo *ab initio* de sistemas do tipo  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [38, 39] e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) [40] e, na segunda, um estudo analítico de sistemas  $A@C_n$  utilizando potenciais modelos.

Na primeira abordagem, os efeitos devido ao confinamento em sistemas endohedrais são obtidos realizando um cálculo *ab initio*, utilizando a DFT e a TDDFT, da estrutura vazia  $C_n$  e das estruturas contendo o átomo/íon encapsulado  $A@C_n$ . As informações devido ao confinamento são analisadas comparando os resultados obtidos para os sistemas  $C_n$  e  $A@C_n$ . Neste trabalho apresentamos uma discussão sobre os efeitos do confinamento em propriedades eletrônicas e ópticas, sendo esta uma contribuição deste estudo.

Na outra forma de abordagem do confinamento de átomos e moléculas por estruturas de carbono do tipo fulereno utilizamos um potencial modelo para descrever a cavidade e estudamos o comportamento dos níveis de energia de átomos, de moléculas e de íons na presença deste potencial. Alguns potenciais modelo vêm sendo explorados com o objetivo de melhor descrever a cavidade do fulereno, tais como potencial tipo Delta de Dirac[41, 42], Quadrado[43], Woods-Saxon[44], Gaussiano [45], procurando-se assim simular a estrutura de carbono e desta forma analisar as propriedades do átomo confinado no centro da cavidade. Em nosso trabalho, apresentamos um estudo

analítico baseado no método variacional, utilizando os potenciais Quadrado e Gaussiano, no qual desenvolvemos expressões para o parâmetro  $\alpha$ , associado com a carga efetiva, em função dos parâmetros do potencial modelo.

Para melhor discutir nossos resultados, dividimos este trabalho como segue:

- Apresentamos nos Capítulos 2 e 3 a teoria em que se baseiam nossos estudos, começando com o Cálculo Variacional e alguns métodos utilizados na literatura para descrever sistemas confinados. Seguindo, apresentamos a descrição de sistemas contendo muitos corpos e suas aproximações fundamentais. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) são apresentadas como forma de resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos, incluindo informações sobre a correlação eletrônica.
- No Capítulo 4 discutimos a primeira parte dos resultados; nesta parte realizamos um estudo dos efeitos do confinamento sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos compostos  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , com  $X = He, Li^+, Be^{++}$ , e um estudo encapsulando gases nobres,  $GN@C_{20}H_{20}$ , com  $GN = Ne$  e  $Ar$ . Para isso, examinamos a estabilidade e a estrutura de equilíbrio do estado fundamental desses sistemas usando a teoria do funcional da densidade (DFT); cálculos das frequências de vibração também são realizados para determinar se as estruturas correspondem a um estado de mais baixa energia. Com a geometria de equilíbrio encontrada, fizemos cálculos utilizando a TDDFT para examinar as propriedades dos estados excitados e a absorção óptica, UV-Vis, dos sistemas  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ . Nesses cálculos utilizamos as aproximações  $DFT/B3LYP/6-31G^{**}$  e  $TDDFT/B3LYP/6-31G^{**}$ .
- No Capítulo 5, apresentamos nossa descrição analítica dos sistemas  $A@C_n$ , utilizando potenciais modelo. Para este estudo usamos dois potenciais, o Quadrado e o Gaussiano, para simular a estrutura do Fulereo  $C_n$ , apresentando a for-



mulação da teoria necessária e fazendo aplicação para o caso de átomos e íons monoeletrônicos.

- No Capítulo 6 apresentamos nossas considerações e conclusões a respeito dos estudos realizados, bem como nossas perspectivas para trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Sistemas Quânticos Confinados

Neste capítulo apresentaremos o método variacional aplicado ao cálculo da energia; em particular mostraremos que, para estados estacionários, a equação de Schrödinger é decorrente da condição de extremo do funcional energia. Apresentaremos também a descrição de sistemas confinados e alguns métodos que vêm sendo utilizados e desenvolvidos por diversos autores.

### 2.1 Cálculo Variacional e Equação de Schrödinger

De maneira geral, o método variacional aplicado à física baseia-se no fato de que o valor esperado do Hamiltoniano para um estado qualquer  $|\Psi\rangle$  deve satisfazer:

$$\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle \geq E_0, \quad (2.1)$$

onde  $E_0$  representa a energia do estado fundamental, se assumirmos que os estados são normalizados, isto é:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1. \quad (2.2)$$

O Método Variacional Direto [46], também denominado de Rayleigh-Ritz, serve de base para determinar, de forma aproximada, o espectro de um dado Hamiltoniano

$\hat{H}$ , ou seja, determinar de forma aproximada a energia. Para isto, parte-se de um conjunto de funções tentativa, dependentes de  $n$  parâmetros livres  $\alpha$ , variacionais, na forma

$$\Psi = \Psi(\alpha_1, \dots, \alpha_n), \quad (2.3)$$

de modo que podemos escrever o funcional energia

$$E[\alpha_1, \dots, \alpha_n] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.4)$$

e estimar a energia do estado fundamental minimizando o funcional em relação aos  $n$  parâmetros  $\alpha$ , ou seja:

$$\frac{\delta E}{\delta \alpha_i} = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.5)$$

Em geral a qualidade dos resultados depende da classe de funções usadas. Tais funções devem ser escolhidas a partir de considerações sobre o sistema e de algumas propriedades gerais.

Podemos mostrar ainda que, para estados estacionários, a equação de Schrödinger é decorrente da condição de extremo do funcional energia:

$$E[\psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.6)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano do sistema físico. Tem-se assim:

$$\begin{aligned} E[\Psi] + \delta E[\Psi] &= \frac{\langle \Psi + \delta\Psi | \hat{H} | \Psi + \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi + \delta\Psi | \Psi + \delta\Psi \rangle} \\ &= \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \delta\Psi \rangle} \end{aligned} \quad (2.7)$$

ou seja,

$$\delta E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle - E \langle \delta\Psi | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \delta\Psi \rangle}. \quad (2.8)$$

Impondo a condição de extremo

$$\delta E = 0, \quad (2.9)$$

e como as variações  $\delta\Psi$  são arbitrárias, tem-se:

$$(\hat{H} - E)|\Psi\rangle = 0, \quad (2.10)$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo, como queríamos demonstrar.

## 2.2 Descrição de Sistemas Quânticos Confinados

Na descrição de sistemas quânticos, de forma geral, tem-se interesse em determinar o espectro do Hamiltoniano que descreve o problema, ou melhor, encontrar o conjunto de autovalores ( $E$ ) e autofunções ( $\psi$ ) que satisfazem a equação de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.11)$$

para um dado Hamiltoniano  $\hat{H}$ , que contém informações sobre as interações consideradas no sistema. Para um sistema confinado, isto é, sujeito a um potencial externo, que pode ser oriundo da interação com átomos vizinhos, moléculas tipo fulerenos, meios líquidos ou gasosos neutros, etc, as iterações mudam, e as soluções para a Eq.(2.11) diferem daquelas obtidas para um sistema livre. Do ponto de vista físico, podemos destacar como objetivos para se estudar os sistemas confinados o interesse em determinar o comportamento de átomos ou moléculas sob pressão [47] e a obtenção de propriedades espectrais e ópticas de materiais [48]. Do ponto de vista matemático, pretende-se determinar métodos que propiciem sua análise a partir das autofunções e autovalores da equação de Schrödinger.

Diversos autores [2, 49, 50, 51, 52] vêm trabalhando neste tema buscando desenvolver métodos com o objetivo de melhorar a descrição do problema. Basicamente podemos ter o confinamento por uma barreira impenetrável, onde o potencial de confinamento é  $V_c = \infty$  na fronteira do confinamento, e o confinamento por uma barreira

penetrável que corresponde a um caso físico mais realístico, com o qual podemos simular o confinamento de átomos por aglomerados de átomos vizinhos, por exemplo.

Apresentaremos, a seguir, alguns métodos:

- **Método Exato**

Com este método, procura-se desenvolver funções de onda  $\psi$  utilizando uma série de potências, para resolver a equação de Schrödinger (2.11). Desta forma obtém-se uma relação de recorrência entre os coeficientes da série. Para ilustrar o método, apresentamos abaixo o exemplo do átomo de Hidrogênio confinado em uma esfera impenetrável.

O Hamiltoniano para este sistema pode ser escrito, em unidades atômicas, como:

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r} + V_c(r), \quad (2.12)$$

em que o primeiro termo à direita da equação é a energia cinética, o segundo termo é o potencial coulombiano e  $V_c$  é o potencial de confinamento dado por:

$$V_c = \begin{cases} \infty & \text{para } r \geq r_0 \\ 0 & \text{para } r < r_0, \end{cases}$$

com  $r_0$  sendo o raio da esfera.

Como o sistema possui simetria esférica, a função de onda pode ser escrita na forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = NR(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.13)$$

em que  $N$  é a constante de normalização,  $Y_l^m(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos e  $R(r)$  é a parte radial, que satisfaz a equação

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r} + 2E \right) R(r) = 0. \quad (2.14)$$

Para uma barreira impenetrável a função de onda deve satisfazer a condição:

$$\psi(r = r_0, \theta, \phi) = 0 \rightarrow R(r = r_0) = 0 \quad (2.15)$$

em que  $r = r_0$  representa a fronteira do confinamento. Fazendo a substituição  $R(r) = r^l f(r)$ , teremos:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r} + 2E \right) f(r) = 0. \quad (2.16)$$

Propondo que  $f(r)$  seja dada por uma série de potências do tipo

$$f(r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k, \quad (2.17)$$

encontrar-se-á a seguinte relação de recorrência [51] entre os coeficientes:

$$a_{k+2} = -\frac{2(Ea_k + a_{k+1})}{(k+2)(k+2l+3)}. \quad (2.18)$$

Para a implementação do método, toma-se um número finito de termos a depender do grau de precisão que se quer obter para os valores da energia. Um inconveniente deste método é que, quando o valor de  $r_0$  cresce, é necessário um número maior de termos para que a precisão no valor da energia seja mantida; com isto a aplicabilidade do método restringe o tamanho da região de confinamento. Este método foi primeiramente utilizado por Ley-Koo e Rubinstein [53] para estudar o átomo de hidrogênio confinado e vêm sendo explorado por alguns autores [54, 55]; é possível propor outras expansões para  $f(r)$  como, por exemplo, funções hipergeométricas confluentes [51].

- **Método Variacional Direto**

O método variacional é um dos métodos mais utilizados quando se quer encontrar soluções aproximadas para muitos sistemas quânticos, em que não é possível obter soluções exatas. Para sistemas quânticos confinados Marin e Cruz propuseram um Método Variacional Direto [52].

Para barreiras impenetráveis, este método consiste em utilizar uma função de onda teste da forma:

$$\Psi(r, \alpha_i) = \psi(r, \alpha_i)\chi(r) \quad (2.19)$$

em que os  $\alpha_i$  são parâmetros variacionais,  $\psi$  são soluções do sistema livre e  $\chi$  são funções de corte bem comportadas que se anulam nas fronteiras do sistema, fazendo com que a função teste  $\Psi$  também satisfaça a condição de confinamento.

Com a função teste minimiza-se o funcional energia

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.20)$$

em relação aos parâmetros variacionais  $\alpha_i$ , isto é

$$\frac{\delta E}{\delta \alpha_i} = 0 \quad (2.21)$$

para se obter a energia e a função de onda otimizada. As informações sobre a geometria do confinamento estão descritas na função  $\chi$ , que não é única, podendo apresentar-se de diferentes formas funcionais.

Para o caso da barreira de confinamento penetrável, com um potencial dado por

$$V_c = \begin{cases} V_0 & \text{para } r \geq r_0 \\ 0 & \text{para } r < r_0, \end{cases}$$

considera-se [52] uma função de onda no interior da região dada por

$$\psi_i(r) = \psi_{0i}(r)\chi(r) \quad (2.22)$$

onde  $\psi_{0i}$  é a função de onda do sistema livre e  $\chi$  é uma função auxiliar que garante a correspondência adequada com a função de onda exterior

$$\psi_e(r) = \psi_{0e}(r), \quad (2.23)$$

que mantém o comportamento assintótico característico do problema. Além disto, a escolha de  $\chi$  tem que ser tal que se reduza à função de corte para o

potencial infinito (barreira impenerável). A equação a ser minimizada neste caso, será:

$$E = \frac{\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} + \frac{\langle \psi_e | \hat{H} | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle} \quad (2.24)$$

em que os índices "i" e "e" indicam, respectivamente, as regiões interior ( $r < r_0$ ) e exterior ( $r \geq r_0$ ) do confinamento. Como condições adicionais temos a normalização

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle + \langle \psi_e | \psi_e \rangle = 1, \quad (2.25)$$

e a continuidade da derivada primeira da função de onda na fronteira do confinamento, isto é:

$$\frac{1}{\psi_i} \frac{\partial \psi_i}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \frac{1}{\psi_e} \frac{\partial \psi_e}{\partial r} \Big|_{r=r_0}. \quad (2.26)$$

### • Outros Métodos

Considera-se na Eq.(2.11) adicionar, ao Hamiltoniano para o sistema livre  $\hat{H}_0$ , um potencial de confinamento  $V_{conf}$  [50], de forma que o Hamiltoniano do problema seja dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V_{conf}, \quad (2.27)$$

sendo

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (2.28)$$

o Hamiltoniano do sistema livre, no caso o átomo de Hidrogênio. Faz-se uso de métodos aproximativos como a teoria de perturbação ou cálculo variacional; em geral, soluções analíticas restringem-se a sistemas monoelétrônicos, ficando as soluções para sistemas multieletrônicos restritas a métodos numéricos.

Outra linha de pesquisa considera  $\hat{H} = \hat{H}_0$  e insere as informações do confinamento nas autofunções. Essa linha sugere dois desenvolvimentos: um, usando para  $\psi$  uma expansão em termos de funções base  $\varphi_i$ , escolhe-se essas funções



satisfazendo as condições de confinamento e escreve-se:

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i, \quad (2.29)$$

impondo a condição de contorno  $\varphi_i = 0$  nas fronteiras do confinamento, e com  $c_i$  os coeficientes a determinar. Um outro desenvolvimento, proposto por Goodfriend [56], faz uso de funções base gerais, ou seja, funções  $\varphi_i$  que são soluções do sistema livre, impondo as condições de confinamento na combinação  $\psi$ , isto é:

$$\psi(r = R) = \sum_i c_i \varphi_i = 0. \quad (2.30)$$

onde  $r = R$  representa a fronteira do confinamento. Com isto, sendo  $\hat{H} = \hat{H}_0$  o Hamiltoniano para o sistema livre, tem-se:

$$\hat{H}_0 \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (2.31)$$

em que os  $\epsilon_i$  são os autovalores correspondentes às autofunções do sistema sem confinamento. Considera-se, então, o funcional energia

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (2.32)$$

com a função (2.30) e sua complexa conjugada incluídas como vínculos nesse funcional. Este método tem como vantagem o fato que as integrais se reduzem a integrais de sobreposição e foi estendido, para o uso de funções CI (*Configuration Interation*), por Rivelino e Vianna [49].

Para introduzir as informações sobre o confinamento do sistema, pode-se também modificar o potencial de interação no Hamiltoniano. Por exemplo, no caso de uma partícula sob um potencial coulombiano,  $\hat{H}$  em unidades atômicas que é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r}, \quad (2.33)$$

seria alterado para

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c, \quad (2.34)$$

onde  $V_c$  é o potencial de Coulomb modificado de alguma forma (produtos do potencial de Coulomb com exponenciais, séries de potências, funções trigonométricas, etc). Com o potencial modificado, utiliza-se para a expansão de  $\psi$  funções base conhecidas do sistema livre, com parâmetros a determinar por métodos variacionais ou perturbativos, ou seja, para o Hamiltoniano (5.14) procura-se resolver:

$$\hat{H}'\psi = E\psi, \quad (2.35)$$

com

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i, \quad (2.36)$$

sendo  $\varphi_i$  orbitais atômicos do tipo Slater, por exemplo, e os coeficientes  $c_i$  determinados considerando o funcional

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (2.37)$$

Um ponto desfavorável neste método é que, como se utilizam para base funções que são soluções para o potencial de Coulomb ( $\frac{1}{r}$ ), é necessário o uso de muitos coeficientes  $c_i$  a determinar. Por exemplo, no trabalho proposto por Saha et al [57], para se ter resultados satisfatórios na descrição do átomo de Hélio confinado num meio material, usando para  $V_c$  o potencial tipo Yukawa, foram utilizados 75 parâmetros otimizados pelo cálculo variacional.

Uma outra forma, utilizada em nossos trabalhos [16, 58], considera como base na expansão (2.36) funções  $\varphi_i$ , soluções próprias para o potencial de confinamento, isto é, funções que são autofunções da equação:

$$\hat{H}'\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \quad (2.38)$$

com

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(r), \quad (2.39)$$

sendo  $V_c(r)$  o potencial de confinamento. Desta forma, em nosso desenvolvimento, diferentemente de outros autores, já incluímos nas funções-base ( $\varphi_i$ ) efeitos do confinamento.

## Capítulo 3

# Sistemas Multieletrônicos: Cálculos em Estrutura Eletrônica

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos de cálculos de estrutura eletrônica para sistemas multieletrônicos, que serão analisados neste trabalho. Partimos da equação de Schrödinger para um sistema com muitos elétrons, discutimos algumas aproximações fundamentais e apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [38, 39], assim como a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)[40] e sua utilização no estudo de propriedades ópticas e na descrição de estados excitados.

### 3.1 Introdução

Na descrição de um sistema multieletrônico interessa-nos encontrar o conjunto de autovalores e autofunções que satisfazem a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m), \quad (3.1)$$

sendo  $\hat{H}$  o Hamiltoniano, que contém informações sobre todas as interações presentes no problema, a saber: elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, e onde os  $\vec{r}_i$ ,

com  $i = 1, \dots, n$ , representam as coordenadas dos  $n$  elétrons e  $\vec{R}_A$ , com  $A = 1, \dots, m$ , representam as coordenadas dos  $m$  núcleos. Uma solução analítica da Eq(3.1) só é possível em casos simples, átomos ou moléculas monoelétrônicas, por exemplo; para a maioria dos casos é necessário introduzir aproximações. A primeira delas surge do interesse de descrever separadamente o movimento nuclear e o movimento eletrônico. Isto é possível pois, como os núcleos têm massa muito maior que a massa dos elétrons, movem-se de forma mais lenta e assim pode-se fazer uma descrição do movimento dos elétrons na presença de núcleos fixos; tal aproximação é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [59] e permite escrever o Hamiltoniano eletrônico, em unidades atômicas, como:

$$\hat{H}_e = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \sum_A \frac{1}{r_{iA}}. \quad (3.2)$$

Utilizando o hamiltoniano (3.2), para um sistema com  $n$  elétrons, temos uma equação para o problema eletrônico que possui  $n$  variáveis acopladas:

$$\hat{H}_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (3.3)$$

Como não há uma solução exata para o problema, a saída é buscar métodos aproximados para obter a descrição dos sistemas de interesse. Uma das aproximações, que utiliza a função de onda  $\Psi$  como variável básica para resolver a equação (3.3), foi proposta inicialmente por Hartree, e aperfeiçoada por Fock e Roothaan, como descrito no **Apêndice A**. Esta aproximação, porém, apresenta limitações no que diz respeito à descrição da correlação eletrônica e outros métodos têm sido desenvolvidos para tentar corrigir o problema. Exemplos desses métodos, que utilizam  $\Psi$  como variável básica, são: Teoria de Perturbação de Moller-Plesset (MPPT), Configuração de Interação (CI) e a Aproximação Coupled-Cluster (CC) [46, 60, 61].

Uma aproximação conceitualmente diferente utilizada para resolver o problema de muitos corpos e que pode ser utilizada para resolver a equação (3.3) é a Teoria do

Funcional da Densidade (DFT) [38, 39, 46, 62, 63], que utiliza a densidade eletrônica como variável fundamental, isto é:

$$\rho(r_k) = \int \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_k, \dots, r_n)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_{k-1} d^3r_{k+1} \dots d^3r_n. \quad (3.4)$$

As informações sobre a correlação eletrônica do sistema se encontram no funcional de troca e correlação, que iremos definir adiante,  $E_{xc}$ . A forma de  $E_{xc}$  não é conhecida *a priori*, podendo o funcional ser classificado em três diferentes classes: Funcionais Locais - LDA, Gradientes Generalizados -GGA, Meta-GGA e Híbridos. De fato, o nível de precisão nos cálculos está diretamente relacionado à escolha do funcional apropriado para o sistema a ser investigado. Contudo, a DFT é formalmente uma teoria exata, isto é, o conhecimento do funcional exato de troca e correlação ( $E_{xc}$ ) nos levaria à solução exata do problema. Na seção seguinte, apresentaremos com mais detalhes os princípios desta teoria.

## 3.2 Teoria do Funcional da Densidade

### 3.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Apesar de já existirem trabalhos baseados na densidade eletrônica, tais como os trabalhos de Thomas [64], Fermi [65], Dirac [66], Slater [67], entre outros, uma *"teoria do funcional da densidade"* com generalidade suficiente para aplicações só foi possível com as demonstrações feitas por Hohenberg e Kohn no trabalho de 1964 [38]. Estas demonstrações tiveram grandes implicações na física. Em síntese, dado um sistema físico não relativístico, eles se referem a dois teoremas que podem ser apresentados como:

- Teorema 1:

O potencial externo  $\nu(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

- Teorema 2:

A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata, isto é, para a densidade do estado fundamental verdadeiro.

A demonstração destes teoremas pode ser feita de forma simples, como mostrado na referência [46]. Utilizando o princípio variacional para encontrar uma melhor aproximação para a densidade, tem-se que:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (3.5)$$

onde  $\tilde{\rho}$  é a densidade eletrônica aproximada.

Podemos escrever a energia total para um sistema contendo  $N$  elétrons em três partes: energia cinética  $T[\Psi]$ , interação elétron-elétron  $V_{ee}[\Psi]$  e um potencial externo  $V_{ext}[\Psi]$ , que pode ser devido aos núcleos, campos externos, etc. Cada um destes termo pode ser expresso como:

$$\hat{T}[\Psi] = \langle \Psi | - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi \rangle \quad (3.6)$$

$$\hat{V}_{ee}[\Psi] = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle \quad (3.7)$$

$$\hat{V}_{ext}[\Psi] = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \nu(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \quad (3.8)$$

Define-se[68, 69] que o funcional energia deve satisfazer a relação:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \min_{\Psi} \left( \hat{T}[\Psi] + \hat{V}_{ee}[\Psi] + \hat{V}_{ext}[\Psi] \right). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Este processo de minimização pode ser realizada em duas etapas: na primeira busca-se, dentro do conjunto de funções de onda  $\Psi$ , aquelas que reproduzem uma dada densidade  $\rho$ ,

$$\min_{\Psi \rightarrow \rho} \left( \hat{T}[\Psi] + \hat{V}_{ee}[\Psi] + \hat{V}_{ext}[\Psi] \right) \quad (3.10)$$

sob a condição de que esta densidade integrada seja o número  $N$  de elétrons do sistema, isto é:

$$N = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}). \quad (3.11)$$

O resultado desta busca é um função  $\Psi_{min}$  que produz a menor energia para a densidade  $\rho$ . A segunda etapa consiste em buscar, entre todas as densidades, aquela em que a função  $\Psi_{min}$ , encontrada no primeiro passo, resulte em uma menor energia possível para o sistema, ou seja:

$$E[\rho] = \min_{\rho \rightarrow N} \left( \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \right) \quad (3.12)$$

Este método para encontrar o mínimo do funcional energia foi proposto por Levy [68, 69], e é conhecido como aproximação da busca restritiva (*constrained search*). Desta forma, uma das limitações da proposta inicial de Hohenberg e Kohn, em que os teoremas são válidos apenas para sistemas não-degenerados, é contornada, além de evitar o problema da  $\nu$ -representatividade [62, 70]. Considera-se ainda que a densidade  $\rho$  está sempre sujeita ao mesmo potencial externo  $\nu(\vec{r})$  e, desta forma, tem-se:

$$E[\rho] = \min_{\rho \rightarrow N} \left( F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \nu(\vec{r}) d\vec{r} \right), \quad (3.13)$$

onde  $F[\rho]$  é o funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano, e  $\nu(\vec{r})$  é o potencial externo que depende do sistema em questão, e é mantido fixo durante a minimização do funcional energia.

Vale ressaltar que os trabalhos anteriores às demonstrações destes teoremas tinham como base modelos nos quais sempre havia perdas na precisão dos cálculos em troca de uma maior simplicidade para se tratar o problema. Uma teoria que tivesse



como objeto fundamental a densidade eletrônica só foi possível a partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn.

### 3.2.2 Equações de Kohn-Sham

A teoria de Hohenberg-Kohn em síntese nos diz que, se conhecermos a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , teremos informações suficientes para determinar todas as propriedades eletrônicas para o estado fundamental de um dado sistema. Com esta teoria temos que a energia total do sistema pode ser escrita como um funcional,  $E[\rho]$ , da densidade, na forma:

$$E[\rho] = F[\rho] + V[\rho], \quad (3.14)$$

em que

$$V[\rho] = \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.15)$$

É conveniente, motivado por questões físicas, separar do funcional  $F[\rho]$  o termo de interação coulombiana clássica,  $J[\rho]$ , isto é:

$$F[\rho] = J[\rho] + G[\rho]. \quad (3.16)$$

Note que aqui  $G[\rho]$  também é um funcional universal. A forma do funcional  $G[\rho]$  não é conhecida porém, uma forma de escrevê-lo utiliza a ideia da existência de um sistema auxiliar de um gás de elétrons não interagentes cuja densidade eletrônica seja igual a densidade eletrônica do sistema real (interagente), como:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.17)$$

onde  $T_0[\rho]$  é o funcional da energia cinética do sistema de elétrons não interagentes e  $E_{xc}[\rho]$  contém informações sobre o sistema interagente (contribuições das energias de troca e correlação). Esta foi a estratégia adotada em 1964 por Kohn e Sham [39] para resolver os cálculos de estrutura eletrônica envolvendo muitas partículas, utilizando um funcional da densidade,  $E[\rho]$ ; este funcional fica escrito como:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho] \quad (3.18)$$

onde

$$T_0[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (3.19)$$

em que  $\psi_i$  são os orbitais de Kohn-Sham que podem ser obtidos, por um cálculo auto-consistente, das N equações de Kohn-Shan para um elétron:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (3.20)$$

onde  $\epsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham, e a densidade eletrônica do sistema não interagente é dada por:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (3.21)$$

com a condição:

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (3.22)$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham,  $\nu_{eff}(\vec{r})$ , é escrito como:

$$\nu_{eff}(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \nu_{xc}(\vec{r}) \quad (3.23)$$

em que  $\nu(\vec{r})$  é o potencial externo e  $\nu_{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca-correlação, este último relacionado com o funcional energia de troca-correlação,  $E_{xc}$ , por:

$$\nu_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.24)$$

A energia total do sistema pode ser encontrada a partir da expressão:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \nu_{xc}\rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.25)$$

A técnica usada para resolver as equações de Kohn-Sham é a mesma para resolver as equações de Hartree-Fock-Roothaan: inicialmente expande-se os orbitais de Kohn-Sham ( $\psi_i$ ) em termos de funções atômicas ( $\phi$ ), apropriadas, isto é:

$$\psi_i = \sum_{s=1}^M C_{si} \phi_s \quad \text{com } i = 1, 2, 3, \dots, M. \quad (3.26)$$

Ao substituir esta expansão na equação de Kohn-Sham, obter-se-á uma equação matricial semelhante à equação de Hartree-Fock-Roothaan:

$$H_{KS}C = \epsilon SC \quad (3.27)$$

onde  $C$  é a matriz dos coeficientes,  $H_{KS}$  é a matriz do Hamiltoniano de Kohn-Sham e  $S$  é a matriz de sobreposição. Como o potencial efetivo depende da densidade eletrônica  $\rho$ , que por sua vez depende dos orbitais de Kohn-Sham, para resolver as equações de Kohn-Sham utiliza-se um procedimento autoconsistente, onde é usada uma densidade inicial  $\rho_0$ , para construir os elementos de matriz do Hamiltoniano  $H_{KS}$ . Ao resolver o problema de autovalor obtém-se os novos orbitais de Kohn-Sham com os quais obtém-se uma nova densidade para recalcular os novos elementos da matriz  $H_{KS}$ . Este processo é repetido até que um critério de convergência, definido *a priori*, seja alcançado.

É importante destacar que os autovalores  $\epsilon_i$  aparecem aqui como entes matemáticos, sem interpretação física *a priori*, por estarem relacionados a um conjunto de orbitais auxiliares, de partículas independentes, que devem descrever a densidade real do sistema. A exceção é o autovalor de mais alta energia, que corresponde ao negativo do potencial de ionização  $I_p$  [71, 72, 73], isto é:

$$\epsilon_{HOMO} = -I_p. \quad (3.28)$$

Há situações ainda em que se atribui o significado de energias de excitação a esses autovalores, como uma aproximação, muitas vezes por serem os únicos resultados

disponíveis para comparação com os resultados experimentais.

Entre os termos do funcional (3.18),  $E_{xc}[\rho]$  é o único que não sabemos como obter exatamente. Para expressar este termo existem aproximações, das quais apresentaremos algumas nas seções que seguem.

### 3.2.3 Os Funcionais LDA - Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local-Density Approximation*) é a base de todas as aproximações dos funcionais de troca-correlação [70]. A motivação desta aproximação está no modelo do gás uniforme de elétrons, sistema no qual elétrons movem-se em uma distribuição fixa de cargas positivas, tal que o conjunto total permanece neutro.

A idéia central da LDA é assumir que localmente um sistema não uniforme pode ser aproximado por um gás uniforme de elétrons e sua densidade não varia. Consequentemente, podemos escrever  $E_{xc}$  na forma

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (3.29)$$

em que  $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons de densidade  $\rho(\vec{r})$ . Esta energia por partícula é ponderada com a probabilidade  $\rho(\vec{r})$  de que exista um elétron na posição  $\vec{r}$ . Assumindo que a quantidade  $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  pode ser separada em uma contribuição para a energia de troca e uma contribuição para a correlação, tem-se:

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})]. \quad (3.30)$$

A contribuição de troca  $\epsilon_x$ , que representa a energia de troca de um elétron em um gás uniforme, foi originalmente derivada por Bloch e Dirac [66] no final da década de 1920, na forma:

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.31)$$

Levando esta expressão para o termo de troca na equação (3.29), encontramos uma dependência com  $\rho^{4/3}$  da mesma forma que a encontrada por Slater [67].

Uma expressão explícita para o termo de correlação não é conhecida; no entanto, simulações utilizando Monte-Carlo Quântico para o gás homogêneo de elétrons permitem encontrar numericamente esta contribuição, como proposto por Cerpeley e Alder em 1980 [74].

Com base nesses resultados, alguns autores apresentaram modelos analíticos para o termo de correlação, dentre os quais podemos citar os trabalhos de Vosko, Wilke e Nusair [75] de 1980, e os trabalhos realizados por Perdew e Wang [76] em 1992.

### 3.2.4 Os Funcionais GGA - Aproximação de Gradiente Generalizado

Na direção de melhorar a aproximação local, o primeiro passo lógico é propor não só uma dependência com a densidade local, mas completar as informações com os gradientes de densidade. Neste sentido, propõe-se uma expansão em Taylor do funcional de troca-correlação [77], isto é:

$$E_{xc}^{GEA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} + \int C_{xc} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} d\vec{r} + \dots \quad (3.32)$$

em que  $C_{xc}$  é uma constante; esse método é conhecido como Expansão Generalizada (GEA). Apesar de conter uma dependência mais geral com a densidade, o GEA não apresenta bons resultados, além da perda do significado físico de alguns termos. Neste contexto, surge a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) que leva em conta a dependência apenas com a densidade e seu gradiente, ou seja:

$$E_{xc}^{GGA} = E[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]. \quad (3.33)$$

Tal como os funcionais LDA, propõe-se separar as contribuições de troca e correlação para os funcionais GGA, escrevendo-os como:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (3.34)$$

Como a magnitude da energia de correlação é geralmente inferior a 10% da energia de troca, temos que uma boa determinação da energia de troca é mais importante para se obter um funcional mais preciso. Desta forma, podemos escrever o funcional de troca GGA na forma:

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} + C_x \int \rho_{xc}^{4/3} F(s) d\vec{r} \quad (3.35)$$

onde

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2\kappa_F\rho(\vec{r})}$$

sendo  $\kappa_F$ , dado por:

$$\kappa_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}. \quad (3.36)$$

Na expressão (3.35)  $F(s)$  é a função que contém as informações sobre a dependência com o gradiente da densidade, e é sobre este termo que muitos autores vêm desenvolvendo seus trabalhos. Neste sentido, progressos importantes foram feitos na determinação e evolução de funcionais tipo GGA, podendo-se citar os trabalhos de Becke [78] onde é proposta uma função  $F(s)$  na forma:

$$F^{B88} = \frac{1 + sa_2 \sinh^{-1}(sa_1) + a_3 s^2}{1 + sa_2 \sinh^{-1}(sa_1)}, \quad (3.37)$$

e os trabalhos de Perdew [79] em que a função  $F(s)$  é escrita como:

$$F^{PW91X} = \frac{1 + sa_2 \sinh^{-1}(sa_1) + (a_3 + a_4 \exp^{-100s^2})s^2}{1 + sa_2 \sinh^{-1}(sa_1) + a_5 s^4} \quad (3.38)$$

onde  $a_1, a_2, a_3, a_4$  e  $a_5$  são constantes [80], encontradas a partir de um ajuste com o termo de troca exato, Hartree-Fock, para os gases nobres  $He - Rn$ .

Os funcionais de correlação GGA possuem formas elaboradas; por isso, nos absteremos de dar as suas expressões explícitas e nos limitaremos a uma análise qualitativa dos funcionais mais usados, dentre os quais está o funcional de correlação de Perdew de 1986 [77], geralmente denominado  $P^{86}$ . Esse funcional emprega um parâmetro empírico, que foi determinado para a energia de correlação do Neônio. Posteriormente Perdew e Wang, refinando o seu funcional de correlação, propuseram o PW91C [79]. Outro funcional de correlação muito usado é o devido a Lee, Yang e Parr, de 1988, (*LYP*) [81]. Ao contrário dos funcionais mencionados até agora, o *LYP* não é baseado no modelo do gás de elétrons uniforme; ele é derivado de uma expressão para a energia de correlação do átomo de Hélio com base em uma função de onda exata, originada na teoria proposta por Colle e Salvetti, 1975 [82]. Devemos notar que os funcionais de correlação são baseados em sistemas que incluem apenas os efeitos de correlação de curto alcance [70], por exemplo, sistemas como o gás de elétrons uniforme.

### 3.2.5 Os Funcionais de Troca e Correlação Híbridos

Uma aproximação, introduzida por A. Becke em 1993 [83] com grande sucesso, é a utilização de funcionais híbridos. Esta aproximação baseia-se na existência de uma conexão exata entre o funcional de um sistema não interagente com um sistema totalmente interagente. Esta conexão é feita via integração adiabática,

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 E_{xc}[\rho, \lambda] d\lambda \quad (3.39)$$

em que  $\lambda$  é um parâmetro que faz a conexão entre o sistema não interagente e o interagente. Para  $\lambda = 0$  temos a situação em que o sistema encontra-se sem interação, o que podemos associar à descrição Hartree-Fock, enquanto que para  $\lambda = 1$  os funcionais LDA e GGA são considerados como boa aproximação para o sistema

interagente. Portanto, é feita a aproximação na integração (3.39) sobre a constante de acoplamento  $\lambda$  como uma soma ponderada dos pontos finais e iniciais, isto é:

$$E_{xc} \approx aE^{HF} + bE_{xc}^{GGA}, \quad (3.40)$$

com os coeficientes  $a$  e  $b$  determinados a partir de soluções exatas conhecidas. Desta forma, Becke [83] propõe um funcional no qual os coeficientes são determinados por ajustes em energias de atomização, potenciais de ionização e energia total, para um número de pequenas moléculas. O resultado é o funcional que mistura contribuições do termo de troca do Hartree-Fock, do  $GGA$  ( $B^{88}$ ) e do  $LDA$  ( $Slater$ ) e a correlação  $GGA$  ( $LYP$ ) e  $LDA$  ( $VWN5$ ), na forma:

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{HF} + (1 - a_0) E_x^{Slater} + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{VWN5} + (1 - a_c) E_c^{LYP} \quad (3.41)$$

em que:

$$a_0 = 0,20$$

$$a_x = 0,72$$

$$a_c = 0,19.$$

Este funcional é denominado B3LYP [83], e vem sendo vastamente explorado por apresentar bons resultados [70, 84] para diversas propriedades tal como energia de ligação e para otimização de geometria, além de dar excelente descrição de estruturas covalentes [30, 36, 85]. No entanto, ele não possibilita descrever a dispersão de London [70, 86], isto é, todos os dímeros de gases nobres são previstos instáveis.

Uma observação que deve ser feita é sobre a implementação do  $B3LYP$  nos programas que fazem cálculos  $DFT$ . Por exemplo, o funcional  $B3LYP$  aqui apresentado está no formato implementado pelo código computacional GAMESS [87], que utiliza o termo de correlação  $VWN5$  [75], enquanto que o código computacional GAUSSIAN



utiliza o *VWN3* [75]. O GAMESS disponibiliza ainda o Funcional *B3LYP1* que corresponde ao *B3LYP* do GAUSSIAN.

Outro funcional híbrido proposto mais recentemente é o *X3LYP* [80]; ele melhora significativamente a precisão da descrição de interações de van der Waals e complexos com ligações de hidrogênio, proporcionando uma correta descrição dos momentos de dipolo e polarizabilidades. A forma do funcional é bem parecida com a do *B3LYP*, substituindo a contribuição do funcional de troca *GGA*, *B88*, por um funcional cuja função  $F^X(s)$  combina contribuições do  $F^{B88}$  e do  $F^{PW91X}$ , na forma:

$$F^X(s) = 1 + a_{x1}(F^{B88} - 1) + a_{x2}(F^{PW91} - 1) \quad (3.42)$$

onde  $a_{x1} = 0,765$  e  $a_{x2} = 0,235$ . Com isto o funcional híbrido *X3LYP* é escrito como:

$$E_{xc}^{X3LYP} = a_0 E_{xc}^{HF} + (1 - a_0) E_x^{Slater} + a_x \Delta E_x^X + a_c E_c^{VWN5} + (1 - a_c) E_c^{LYP} \quad (3.43)$$

em que:

$$a_0 = 0,218$$

$$a_x = 0,709$$

$$a_c = 0,129$$

Este funcional pode ser utilizado para determinar diversas propriedades de interesse, entre elas as forças de London.

Neste trabalho utilizaremos o funcional de troca e correlação *B3LYP* por sua vasta aplicabilidade e boa descrição para propriedades de estrutura eletrônica [30, 36, 85].

### 3.3 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo - TDDFT

As idéias fundamentais necessárias para uma Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT<sup>1</sup>) foram propostas há cerca de trinta anos por Runge e Gross em um artigo de 1984 [40] e vem sendo uma das abordagens mais proeminentes e amplamente utilizadas para descrever propriedades dos estados excitados de sistemas moleculares contendo muitas partículas.

A Teoria do Funcional da Densidade para o estado fundamental baseia-se nos teoremas de Hohenberg e Kohn e na existência de um sistema de referência não interagente, cuja densidade eletrônica é igual à densidade de elétrons do sistema real. O primeiro teorema estabelece um mapeamento entre a densidade eletrônica exata  $\rho(\vec{r})$  e o potencial externo exato,  $\nu(\vec{r})$ ; o segundo teorema assegura a existência de um princípio variacional de tal modo que a energia eletrônica do sistema com uma densidade teste é sempre maior do que a energia total obtida com a densidade exata. Estes teoremas em conjunto permitiram a construção de uma teoria de muitos corpos exata utilizando a densidade de elétrons como a quantidade fundamental. No entanto, esta teoria é limitada a sistemas independentes do tempo, isto é, estados estacionários. Para estabelecer uma teoria dependente do tempo análoga à DFT, devem ser formalizadas e comprovadas as versões dependentes do tempo dos teoremas de Hohenberg e Kohn, e uma equação do tipo Kohn-Sham dependente do tempo deve ser derivada.

Nesta seção apresentaremos as bases fundamentais desta teoria, que será utilizada em nossos cálculos.

---

<sup>1</sup>Do inglês: *Time-Dependente Density Functional Theory*

### 3.3.1 Teorema de Runge e Gross

O teorema de Runge-Gross [40] pode ser visto como uma versão dependente do tempo do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn e constitui a fundamentação para se encontrar uma equação de Kohn-Sham dependente do tempo. Podemos enunciar este teorema como:

- Duas densidades  $\rho(\vec{r}, t)$  e  $\rho'(\vec{r}, t)$ , evoluindo de um mesmo estado inicial  $\psi_0 = \psi(t_0)$  sob a influência dos potenciais  $\nu(\vec{r}, t)$  e  $\nu'(\vec{r}, t)$ , não podem ser iguais, sendo os dois potenciais diferentes por mais do que uma função do tempo, isto é:

$$\nu(\vec{r}, t) \neq \nu'(\vec{r}, t) + C(t). \quad (3.44)$$

A demonstração deste teorema, vide **Apêndice B**, é feita, primeiramente, calculando a evolução das "correntes" de densidade provenientes de potenciais não equivalentes e então usando a equação de continuidade para mostrar que elas levam a densidades diferentes. Desta forma, a exemplo do caso independente do tempo, a densidade  $\rho(\vec{r}, t)$  especifica  $\nu(\vec{r}, t)$ , portanto o Hamiltoniano, e todas as observáveis a partir dele. A função de onda dependente do tempo  $\psi(\vec{r}, t)$  é também um funcional da densidade eletrônica, isto é:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi[\rho](\vec{r}, t). \quad (3.45)$$

### 3.3.2 A Integral Ação

O teorema de Runge-Gross define um mapeamento biunívoco entre os potenciais dependentes do tempo e os funcionais dependentes do tempo, o que representa um primeiro passo para o desenvolvimento de uma teoria de muitos corpos dependente do tempo, tendo como variável fundamental a densidade eletrônica. O segundo requisito é a existência de um princípio variacional em analogia com o caso independente

do tempo, ou seja, um resultado semelhante ao segundo teorema Hohenberg-Kohn descrito na **Seção 3.2**.

Em geral, se uma função de onda dependente do tempo  $\Psi(\vec{r}, t)$  é uma solução da equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (3.46)$$

com a condição inicial

$$\Psi(\vec{r}, t_0) = \Psi_0(t), \quad (3.47)$$

então a função de onda corresponde a um ponto estacionário da integral ação, ou seja:

$$A = \int_{t_1}^{t_0} dt \langle \Psi(\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\vec{r}, t) | \Psi(\vec{r}, t) \rangle, \quad (3.48)$$

que é um funcional dependente da densidade  $\rho(\vec{r}, t)$ , devido ao teorema de Runge-Gross apresentado acima, isto é,

$$A[\rho] = \int_{t_1}^{t_0} dt \langle \Psi[\rho](\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\vec{r}, t) | \Psi[\rho](\vec{r}, t) \rangle, \quad (3.49)$$

Consequentemente, desde que aplicadas as condições de contorno apropriadas, a densidade exata  $\rho(\vec{r}, t)$  pode ser obtida minimizando o funcional ação (3.49), isto é:

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = 0. \quad (3.50)$$

O Hamiltoniano  $\hat{H}$  para um sistema dependente do tempo pode ser escrito como

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r}, t), \quad (3.51)$$

em que  $\hat{T}(\vec{r})$ ,  $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$  e  $\hat{V}_{en}(\vec{r})$  correspondem, respectivamente, ao operador energia cinética, interação elétron-elétron e interação elétron-núcleo;  $\hat{V}(\vec{r}, t)$  é o potencial externo dependente do tempo. Desta forma a integral da ação (3.49) pode ser separada em duas partes: uma, com caráter universal

$$B[\rho] = \int_{t_1}^{t_0} dt \langle \Psi[\rho](\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\vec{r}) - \hat{V}_{ee}(\vec{r}) | \Psi[\rho](\vec{r}, t) \rangle \quad (3.52)$$

e outra, dependente do potencial externo  $\nu(\vec{r}, t) = V_{en}(\vec{r}) + V(\vec{r}, t)$ , na forma:

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_1}^{t_0} dt \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}, t) \nu(\vec{r}, t). \quad (3.53)$$

Em resumo, a variação da ação em relação à densidade, indicada na equação (3.50), é o caminho para se obter a densidade exata. Este princípio de minimização será utilizado para encontrar as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo.

### 3.3.3 As Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo

Em analogia com a derivação das equações de Kohn-Sham independentes do tempo, assume-se que existe um sistema de referência não interagente dependente do tempo, com um potencial externo de uma partícula  $\nu_S(\vec{r}, t)$ , do qual a densidade  $\rho_S(\vec{r}, t)$  é igual à densidade de elétrons exata  $\rho(\vec{r}, t)$  do sistema real interagente. De acordo com a generalização do teorema de Runge-Gross, proposto por van Leeuwen [88], a existência de um sistema de referência não interagente dependente do tempo é sempre assegurada. O sistema não interagente é então representado por um único determinante de Slater  $\Phi(\vec{r}, t)$  composto por orbitais de uma partícula  $\phi_i(\vec{r}, t)$  e assim, a sua densidade é dada por:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_S(\vec{r}, t) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r}, t)|^2. \quad (3.54)$$

Considerando que o potencial  $\nu_S(\vec{r}, t)$  existe, os orbitais de uma partícula  $\phi_i(\vec{r}, t)$  são soluções da equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_S(\vec{r}, t) \right] \phi_i(\vec{r}, t). \quad (3.55)$$

Por outro lado, a densidade não interagente, que é por hipótese igual à densidade exata, também é determinada pela equação (3.50), em que a ação é variada com

respeito à densidade. Para o sistema não interagente temos que  $V_{ee} = 0$ , de forma que a ação tem a seguinte forma:

$$A_S[\rho] = B_S[\rho] - \int_{t_1}^{t_0} dt \int d^3r \rho(\vec{r}, t) \nu_S(\vec{r}, t), \quad (3.56)$$

onde

$$B[\rho] = \int_{t_1}^{t_0} dt \langle \Psi[\rho](\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\vec{r}) | \Psi[\rho](\vec{r}, t) \rangle. \quad (3.57)$$

Aplicando o princípio de minimização (3.50) à ação não interagente (3.56), teremos:

$$\frac{\delta A_S[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = 0 = \frac{\delta B_S[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} - \nu_S(\vec{r}, t), \quad (3.58)$$

de onde podemos tirar

$$\nu_S(\vec{r}, t) = \frac{\delta B_S[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)}. \quad (3.59)$$

Para obtermos mais informações sobre as propriedades de  $B_S[\rho]$ , temos que analisar o funcional ação para o sistema interagente  $A[\rho]$ , isto é, levar em consideração as interações elétron-elétron que foram negligenciadas na construção da ação não interagente. Temos então para  $A[\rho]$ :

$$A[\rho] = A_S[\rho] - \int_{t_1}^{t_0} dt \langle \Psi[\rho](\vec{r}, t) | \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho](\vec{r}, t) \rangle - A_{xc}[\rho] \quad (3.60)$$

ou, explicitando os termos,

$$\begin{aligned} A[\rho] &= B_S[\rho] - \int_{t_1}^{t_0} dt \int d\vec{r} \rho(\vec{r}, t) \nu_S(\vec{r}, t) \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_0} dt \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - A_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (3.61)$$

O termo  $A_{xc}[\rho]$  é a parte da ação que contém as informações "omitidas" (de troca e correlação) na ação não interagente, podendo ser escrito como:

$$A_{xc}[\rho] = B_S[\rho] - B[\rho] - \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_0} dt \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}, t)\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.62)$$

Aplicando o princípio de minimização em (3.61), obtém-se, então

$$\frac{\delta B_S[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = \nu(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \quad (3.63)$$

Substituindo (3.63) em (3.59), teremos uma expressão para o potencial dependente do tempo  $\nu_S(\vec{r}, t)$ , dada por:

$$\nu_S(\vec{r}, t) = \nu(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)}. \quad (3.64)$$

Inserindo esta expressão na equação de Schrödinger dependente do tempo (3.55), chega-se à equação de Kohn-Sham dependente do tempo:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \right] \phi_i(\vec{r}, t), \quad (3.65)$$

ou na forma

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = \hat{F}^{KS} \phi_i(\vec{r}, t), \quad (3.66)$$

em que  $F^{KS}$  é a expressão entre colchetes. A equação de Kohn-Sham dependente do tempo (3.65), de forma análoga à independente do tempo, é uma equação de uma partícula sob a ação de um campo médio gerado por todas as outras partículas.

### 3.3.4 Resposta Linear e Cálculos de Estados Excitados

A TDDFT é uma abordagem de interesse no estudo dos estados excitados; seu desenvolvimento e aplicações têm apresentado grande crescimento ao longo das últimas décadas [89, 90]. Esta teoria já se encontra implementada em alguns programas de química quântica como GAUSSIAN[37], TURBOMOLE[91], GAMESS[87],

OCTOPUS[92], entre outros. As aplicações em que se obtém maiores êxitos estão dentro do regime perturbativo e, neste caso, não é necessário resolver completamente as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo; em particular, a Teoria da Resposta Linear (TRL) [89, 93, 90] pode ser empregada, por exemplo, para estudar a resposta da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental frente à aplicação de um potencial fraco dependente do tempo. Esta formulação permite prever, por exemplo, o comportamento do espectro de absorção óptica e, portanto, constitui-se numa ferramenta para o estudo da fotoluminescência de moléculas biológicas [93] e outros sistemas similares.

Em resumo, na TDDFT com a aproximação TRL, considera-se que a resposta linear dependente da frequência, de um sistema finito sujeito a uma perturbação dependente do tempo, possui polos discretos relacionados com as energias de excitação do sistema não perturbado [89, 93, 90, 70]. Sendo mais específico, a dependência da polarizabilidade média com a frequência, isto é,  $\alpha(\omega)$ , relativa à resposta do momento de dipolo a um campo elétrico fraco dependente do tempo, com frequência  $\omega(t)$ , é mostrado [70, 94] que está relacionada com o espectro de excitação eletrônica de acordo com a expressão:

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (3.67)$$

onde  $\omega_I = \epsilon_I - \epsilon_0$  é a energia de excitação, em que  $\epsilon_I$  e  $\epsilon_0$  são, respectivamente, os autovalores dos orbitais de Kohn-Sham dos estados excitados e do estado fundamental. Na equação (3.67) a soma é feita sobre todos os estados excitados ( $I$ ) do sistema. Ainda em (3.67) observa-se que a variação da polarizabilidade média, em função de  $\omega$ , diverge para  $\omega_I = \omega$ , isto é, existem polos nas energias de excitação eletrônica; os resíduos  $f_I$  estão relacionados com a força de oscilador [70]. Levando isto para a metodologia de Kohn-Sham, a resposta linear da densidade exata pode ser expressa como a resposta linear da densidade de um sistema não interagente para uma perturbação dependente do tempo, em que a diferença entre dois autovalores de



Kohn-Sham,  $\omega_I$ , entra neste formalismo como a primeira aproximação da energia de excitação, que será sistematicamente "deslocada", por um cálculo auto consistente, para o valor exato. Note-se que na abordagem da TDDFT somente propriedades do estado fundamental, ou seja, os orbitais de Kohn-Sham e respectivas energias, estão envolvidos. Assim, as energias de excitação são expressas em termos de propriedades do estado fundamental e o problema de saber se a DFT pode ser aplicada para estados excitados é elegantemente aproximado.

## Capítulo 4

# Sistemas Confinados por uma Estrutura de Carbono

Neste capítulo apresentamos nosso estudo das propriedades estruturais de equilíbrio, propriedades eletrônicas e propriedades ópticas de sistemas endohedrais do tipo  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , com  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ . Em nossos cálculos usamos as Teorias do Funcional da Densidade Independente e Dependente do Tempo e analisamos os efeitos devido ao confinamento desses átomos e íons de dois elétrons em estruturas de carbono, no que se refere às propriedades citadas. Uma análise para sistemas em que se confinam gases nobres, isto é,  $GN@C_{20}H_{20}$ , sendo  $GN = He, Ne$  e  $Ar$ , também é apresentada. Em nossos cálculos, diferentemente de trabalhos anteriores, as geometrias foram otimizadas considerando todos os átomos; isto implica que algumas estruturas alcançaram o equilíbrio com o átomo/íon fora do centro da cavidade.

### 4.1 Cálculos

Utilizamos, em todos os nossos cálculos, o programa GAMESS [87]. Foram realizados, inicialmente, cálculos para otimização da geometria dos sistemas  $C_{20}, C_{20}H_{20}$ ,

$X@C_{20}$ ,  $X@C_{20}H_{20}$  e  $GN@C_{20}H_{20}$ , considerando como estrutura inicial os átomos e íons confinados localizados no centro na estrutura de carbono. Os cálculos de otimização de geometria foram implementados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade-*DFT* com a proposta *B3LYP* [83], para o potencial de troca e correlação e usando o conjunto de funções base 6-31G\*\*. A escolha deste funcional se deve à sua vasta aplicabilidade e por apresentar bons resultados em problemas de estrutura eletrônica [30, 36, 85]. Para determinar se a estrutura obtida corresponde a um mínimo global, realizamos cálculos da matriz Hessiana, onde obtivemos as frequências dos  $3N - 6$  modos vibracionais na aproximação harmônica. As propriedades determinadas com a inclusão do átomo na cavidade foram calculadas e comparadas com aquelas para as estruturas vazias, isto é, para  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$ .

Cálculos das propriedades ópticas e das energia de excitação foram realizados utilizando a TDDFT (*Time Dependent* - DFT), utilizando a geometria de equilíbrio obtida nos cálculos de otimização realizados anteriormente.

## 4.2 Estabilidade e Geometria de Equilíbrio

Para este estudo realizamos um cálculo de otimização de geometria e obtivemos as distâncias de equilíbrio  $r_{C-C}$ ,  $r_{C-X}$  e  $r_{C-H}$ , que correspondem às distâncias Carbono-Carbono, Carbono-Átomo X e Carbono-Hidrogênio, respectivamente. As estruturas otimizadas dos compostos analisados estão apresentadas nas figuras (4.1), (4.2) e (4.3). A estabilidade dos compostos foi analisada calculando a energia de inclusão, em uma primeira aproximação, como sendo a diferença entre a energia do composto e a soma das energias da estrutura de carbono com a energia do átomo isolado, isto é:

$$\Delta E = E_{X@C_{20}H_{20}} - (E_{C_{20}H_{20}} + E_X), \quad (4.1)$$

e em seguida, considerando a correção da Energia de Ponto Zero (ZPE), obtendo:

$$\Delta E_0 = \Delta E + (ZPE_{X@C_{20}H_{20}} - ZPE_{C_{20}H_{20}}), \quad (4.2)$$

onde  $ZPE_{C_{20}H_{20}}$  e  $ZPE_{X@C_{20}H_{20}}$  são as correções da energia de ponto zero obtidas para os sistemas  $C_{20}H_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , respectivamente.

Como sabemos, se a energia do composto for menor que a energia da estrutura de carbono mais a energia do átomo/íon livre, a formação do sistema é favorável. Outro parâmetro utilizado para verificar a estabilidade dos compostos é a análise dos modos vibracionais [95]; para isto, calculamos as frequências dos 3N-6 modos vibracionais na aproximação harmônica e pudemos verificar que não foram encontradas frequências imaginárias, o que indica que as estruturas de equilíbrio determinadas representam mínimos de energia [95].

### Sistemas $C_{20}$ e $C_{20}H_{20}$

Nossos cálculos no estudo das estruturas de equilíbrio dos sistemas  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$  indicam estruturas de mínima energia. Os parâmetros geométricos estão apresentados nas tabelas (4.1) e (4.2), onde encontram-se as menores e maiores (entre parênteses) distâncias entre os átomos após a otimização da geometria. Podemos destacar que os valores encontrados para as distâncias de equilíbrio,  $r_{C-C} = 1,400 (1,536) \text{ \AA}$  e  $r_{C-C} = 1,556 \text{ \AA}$ , estão de acordo com os disponíveis na literatura, a saber,  $1,41(1,53) \text{ \AA}$  [96] e  $1,555 \text{ \AA}$  [36], para o  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$ , respectivamente. Para o  $C_{20}H_{20}$  determinamos ainda as distâncias de equilíbrio entre os átomos de Carbono e Hidrogênio,  $r_{C-H} = 1,094 \text{ \AA}$  que também estão de acordo com a literatura [36]. Os diâmetros internos da cavidade, determinados aqui como a distância média entre átomos de Carbono diametralmente opostos, são  $D_{C_{20}} = 4,05 \text{ \AA}$  e  $D_{C_{20}H_{20}} = 4,36 \text{ \AA}$ , comparáveis aos encontrados na literatura [36, 96],  $\sim 4,0 \text{ \AA}$  e  $\sim 4,4 \text{ \AA}$  respectivamente. Desta forma, estas cavidades permitem que alguns átomos ou íons possam ser encapsulados.

Ao comparar estas estruturas, podemos perceber que o  $C_{20}$  possui uma variação entre as  $r_{C-C}$  da ordem de 13,6% o que lhe dá uma forma menos simétrica, em

comparação com o  $C_{20}H_{20}$  que possui uma variação da ordem de 0,1%.

A estabilidade dos sistemas é verificada com a análise das frequências, nas tabelas (4.3) e (4.4). Podemos notar que, como as frequências são reais, sendo  $\omega_1 = 127,0 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_1 = 479,3 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, as primeiras frequências de vibração para o  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$ , as estruturas encontradas correspondem a mínimos de energia.

**Tabela 4.1** Distâncias entre os átomos obtidas com o método DFT/B3LYP na otimização da geometria do sistema  $X@C_{20}$ , com  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$  comparadas, em negrito, com as obtidas por Zhang et al [96]

Sistema	$r_{C-C}$ Å	$r_{X-C}$ Å	$D_{medio}$
$C_{20}$	1,400(1,536)		4,056
	<b>1,41(1,52)</b>		
$He@C_{20}$	1,408(1,535)	1,984(2,105)	4,089
	<b>1,41(1,53)</b>		
$Li^+@C_{20}$	1,409(1,533)	1,964(2,146)	4,088
$Be^{++}@C_{20}$	1,398(1,36)	1,799 (2,434)	4,081

### Sistemas $X@C_{20}$ com $X = He, Li^+$ e $Be^{++}$

Analizaremos nesta seção os efeitos do confinamento de átomos e íons de dois elétrons, a saber,  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ , na cavidade do  $C_{20}$ . Os cálculos tiveram como ponto de partida a estrutura otimizada do  $C_{20}$  com o  $X$  localizado no centro da cavidade. Os parâmetros geométricos encontram-se na Tabela (4.1). Ao encapsular o átomo Hélio, a distância  $r_{C-C}$  menor sofre alongação da ordem de 0,8% enquanto que a maior (valor entre parênteses) tem contração da ordem de 0,1%, resultando em um diâmetro médio de  $D_{He@C_{20}} = 4,089 \text{ Å}$ . A geometria de equilíbrio do sistema

**Tabela 4.2** Distâncias entre os átomos obtidas com o método DFT/B3LYP na otimização da geometria do sistema  $X@C_{20}H_{20}$ , com  $X = He, Li^+, Be^{++}, Ne$  e  $Ar$ , comparadas, em negrito, com as obtidas por Moran et al [36]

Sistema	$r_{C-C}$	$r_{H-C}$	$r_{X-C}$	$D_{medio}$
$C_{20}H_{20}$	1,556 <b>1,555</b>	1,094 <b>1,092</b>	- -	4,361
$He@C_{20}H_{20}$	1,564 <b>1,563</b>	1,094 <b>1,092</b>	2,192 <b>2,190</b>	4,428
$Li^+@C_{20}H_{20}$	1,556(1,580) <b>1,570</b>	1,094(1,105) <b>1,087</b>	2,064(2,347) <b>2,200</b>	4,417
$Be^{++}@C_{20}H_{20}$	1,563(1,640) <b>1,571</b>	1,084(1,090) <b>1,087</b>	1,722(2,180) <b>2,202</b>	4,444
$Ne@C_{20}H_{20}$	1,579(1,582) <b>1,580</b>	1,093(1,094) <b>1,091</b>	2,214(2,215) <b>2,214</b>	4,428
$Ar@C_{20}H_{20}$	1,623(1,624) <b>1,623</b>	1,095(1,096) <b>1,093</b>	2,274(2,275) <b>2,274</b>	4,550

é encontrada com o Hélio próximo ao centro da cavidade. Para  $X = Li^+$  a menor distância  $r_{C-C}$  sofre alongação da ordem de 0,9% e maior distância tem contração da ordem de 0,3%, resultando em um diâmetro médio  $D_{Li^+@C_{20}} = 4,088$ . Em comparação com o confinamento do Hélio, o  $Li^+$  tem sua posição deslocada do centro da cavidade na geometria de equilíbrio. Para  $X = Be^{++}$  a menor distância  $r_{C-C}$  sofre contração de 0,2% e a maior distância permanece inalterada. O diâmetro interno da cavidade  $D_{Be^{++}@C_{20}} = 4,081$  é maior que o diâmetro do  $C_{20}$ ; no entanto é menor que os diâmetros  $D_{He@C_{20}}$  e  $D_{Li^+@C_{20}}$ . O sistema  $Be^{++}@C_{20}$  possui estrutura de equilíbrio com o  $Be^{++}$  localizado fora do centro da cavidade e, em relação ao  $Li^+$ , encontra-se mais afastado do centro.

Realizamos cálculo das frequências de vibração para os sistemas  $X@C_{20}$  com  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ , que são apresentadas na Tabela (4.3). Os valores calculados para as frequências foram todos reais, o que indica que as estruturas encontradas correspondem a estruturas de mínima energia. A estabilidade dos compostos foi analisada a partir dos cálculos das energias de inclusão  $\Delta E$  e  $\Delta E_0$ , a qual considera a correção de ponto zero, ZPE. Pudemos perceber que os processos de formação dos compostos  $He@C_{20}$  e  $Li^+@C_{20}$  não são energeticamente favoráveis, pois  $\Delta E_0 > 0$ , enquanto que o processo para o composto  $Be^{++}@C_{20}$ , com  $\Delta E_0 < 0$ , é exotérmico e energeticamente mais favorável à formação.

#### **Sistemas $X@C_{20}H_{20}$ com $X = He, Li^+, Be^{++}, Ne$ e $Ar$**

O confinamento na cavidade do  $C_{20}H_{20}$  foi realizado de forma análoga ao confinamento no  $C_{20}$ . Partimos da estrutura otimizada do  $C_{20}H_{20}$  com o elemento  $X$  localizado no centro da cavidade. Dividindo a análise em duas partes, na primeira discutiremos a influência do confinamento para  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ , em comparação com as estruturas  $X@C_{20}$ , e na segunda discutiremos a influência do confinamento considerando os gases nobres  $X = Ne$  e  $Ar$ .

Ao confinar na cavidade do  $C_{20}H_{20}$  os átomos e íons de dois elétrons,  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ , percebemos que as distâncias  $r_{C-C}$ , nos três casos, sofrem alongação como mostra a Tabela (4.2). Para  $X = He$  essa alongação é da ordem de 0,8% para todas  $r_{C-C}$  e as distâncias  $r_{C-H} = 1,094 \text{ \AA}$ , mantendo a estrutura simétrica semelhantemente à estrutura  $C_{20}H_{20}$ , com um diâmetro 6,7% maior, ou seja, igual à  $D_{He@C_{20}H_{20}} = 4,428$ ; a geometria de equilíbrio é encontrada com o  $He$  localizado no centro da cavidade.

Para os íons  $Li^+$  e  $Be^{++}$ , confinados na cavidade do  $C_{20}H_{20}$ , os comportamentos foram semelhantes, havendo um deslocamento da posição de equilíbrio do íon confinado do centro da cavidade, estando o  $Be^{++}$  mais afastado do centro que o  $Li^+$ . Para estes dois sistemas podemos perceber ainda uma deformação na estrutura, devido a

variações de 2,4% nos valores de  $r_{C-C}$  e de 1,1% nos valores de  $r_{C-H}$  para o composto  $Li^+@C_{20}H_{20}$ , de 7,7% nos valores de  $r_{C-C}$  e de 0,6% nos valores de  $r_{C-H}$  para os sistemas  $Be^{++}@C_{20}H_{20}$ . Quando comparados com a estrutura  $C_{20}H_{20}$  ambos os sistemas apresentaram contração nas distâncias  $r_{C-H}$ . A análise das frequências de vibração, Tabela (4.4), nos permite concluir que, como todos os valores são reais, as estruturas de equilíbrio encontradas correspondem a um mínimo de energia.

A estabilidade destes compostos foi analisada a partir do cálculo da energia de inclusão sendo que  $\Delta E_0 = 38,28 \text{ kcal/mol}$  para  $He@C_{20}H_{20}$  é um indício de que o processo de formação deste composto não é energeticamente favorável. Para os compostos com os íons  $Li^+$  e  $Be^{++}$  confinados, os resultados mostram que ambos processos de formação são exotérmicos e energeticamente favoráveis.

Para o confinamento dos gases nobres  $X = Ne$  e  $Ar$  as estruturas de equilíbrio são encontradas com o átomo localizado no centro da cavidade, assim como ocorre com o confinamento do  $He$ . Os parâmetros geométricos  $r_{C-C}$  sofrem alongação em relação à estrutura do  $C_{20}H_{20}$  da ordem de 1,3% a 2,3% para o  $Ne@C_{20}H_{20}$ , e 6,7% a 6,8% para o  $Ar@C_{20}H_{20}$ . Para as distâncias  $r_{C-H}$  há contração da ordem de 0,1%  $Ne@C_{20}H_{20}$  e da ordem de 0,1% a 0,2% para o  $Ar@C_{20}H_{20}$ . Os diâmetros médios em ambos os casos aumentaram. Todas as frequências de vibração calculadas foram reais, indicando que as estruturas de equilíbrio encontradas correspondem a um mínimo de energia. A análise da estabilidade através da energia de inclusão indica que, para estes compostos, os processos de formação não são energeticamente favoráveis.

Nossos resultados são comparados com os obtidos por Moran et al [36], como pode ser visto na Tabela (4.4).

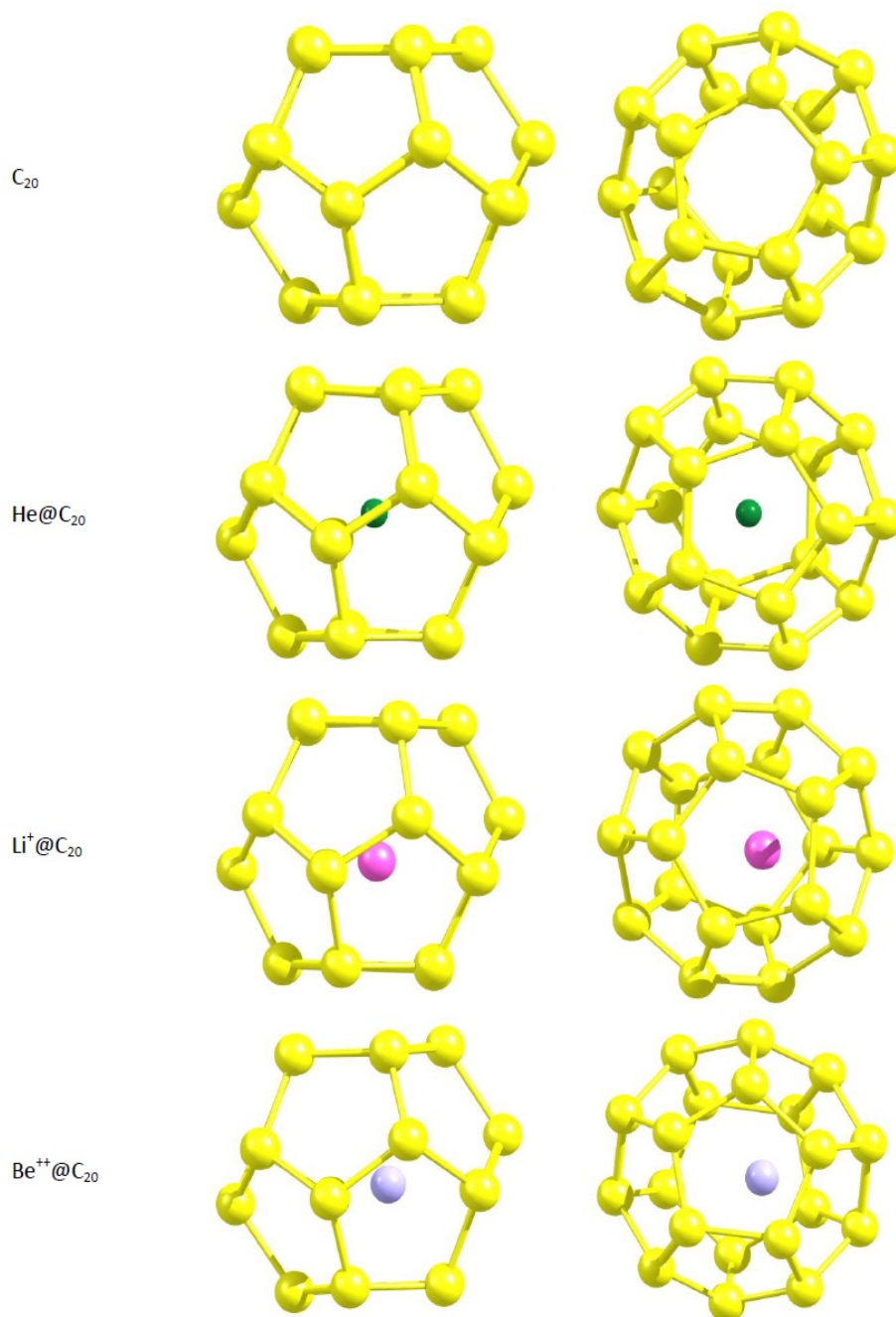


**Tabela 4.3** Cálculos DFT para as correções de energia de ponto zero, frequência de vibração e energia de formação, utilizando a aproximação harmônica para os sistemas  $C_{20}$  e  $X@C_{20}$

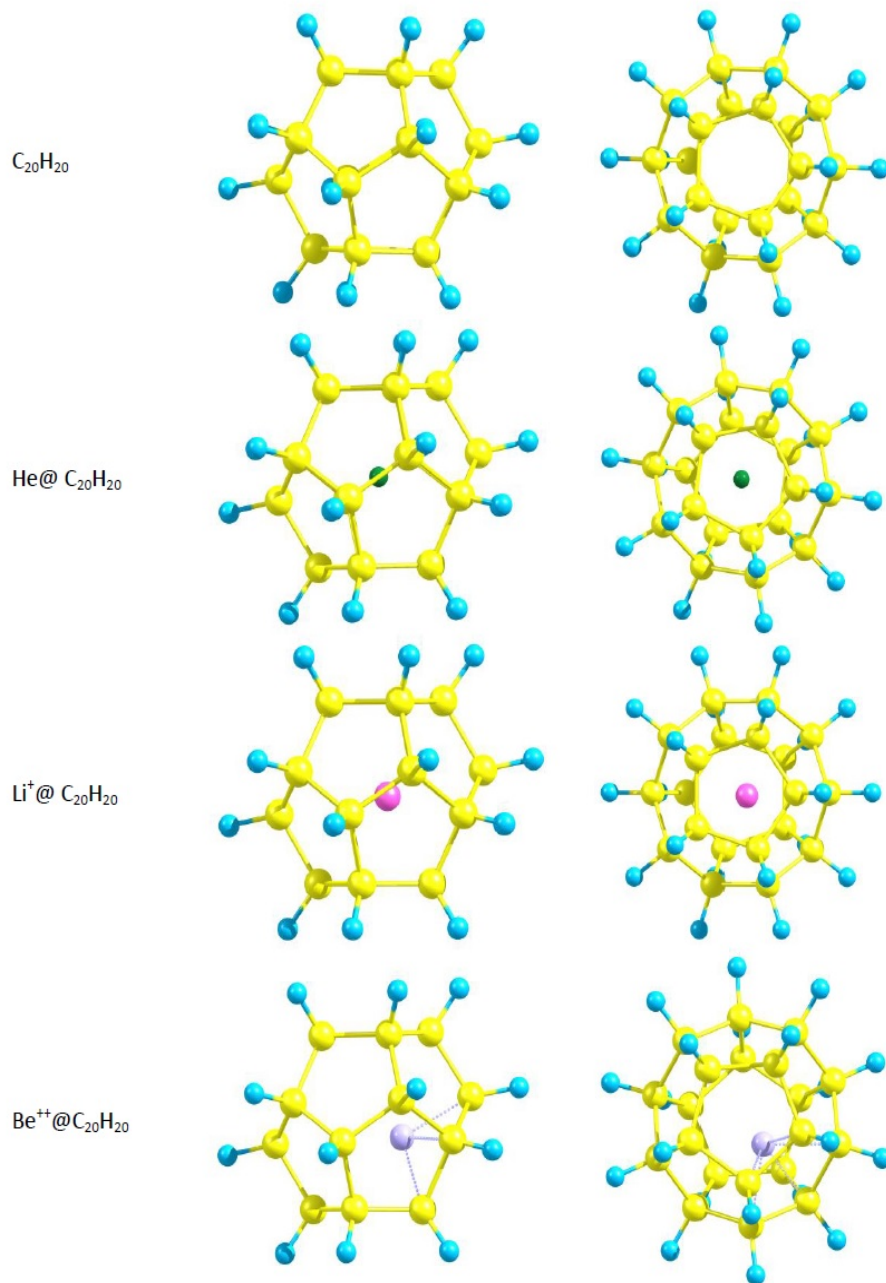
Sistema	E (a.u.)	ZPE(kcal/mol)	$\omega_1$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E_0$ (kcal/mol)
$C_{20}$	-760,9984	71,11	127,0		
$He@C_{20}$	-763,7859	74,87	153,8	72,16	75,92
$Li^+@C_{20}$	-768,2332	73,79	198,5	26,79	29,47
$Be^{++}@C_{20}$	-774,9618	73,37	121,7	-199,86	-197,60

**Tabela 4.4** Cálculos DFT para as correções de energia de ponto zero, frequência de vibração, e energia de formação, utilizando a aproximação harmônica para os sistemas  $C_{20}H_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ . Em negrito, os resultados obtidos por Moran et al [36]

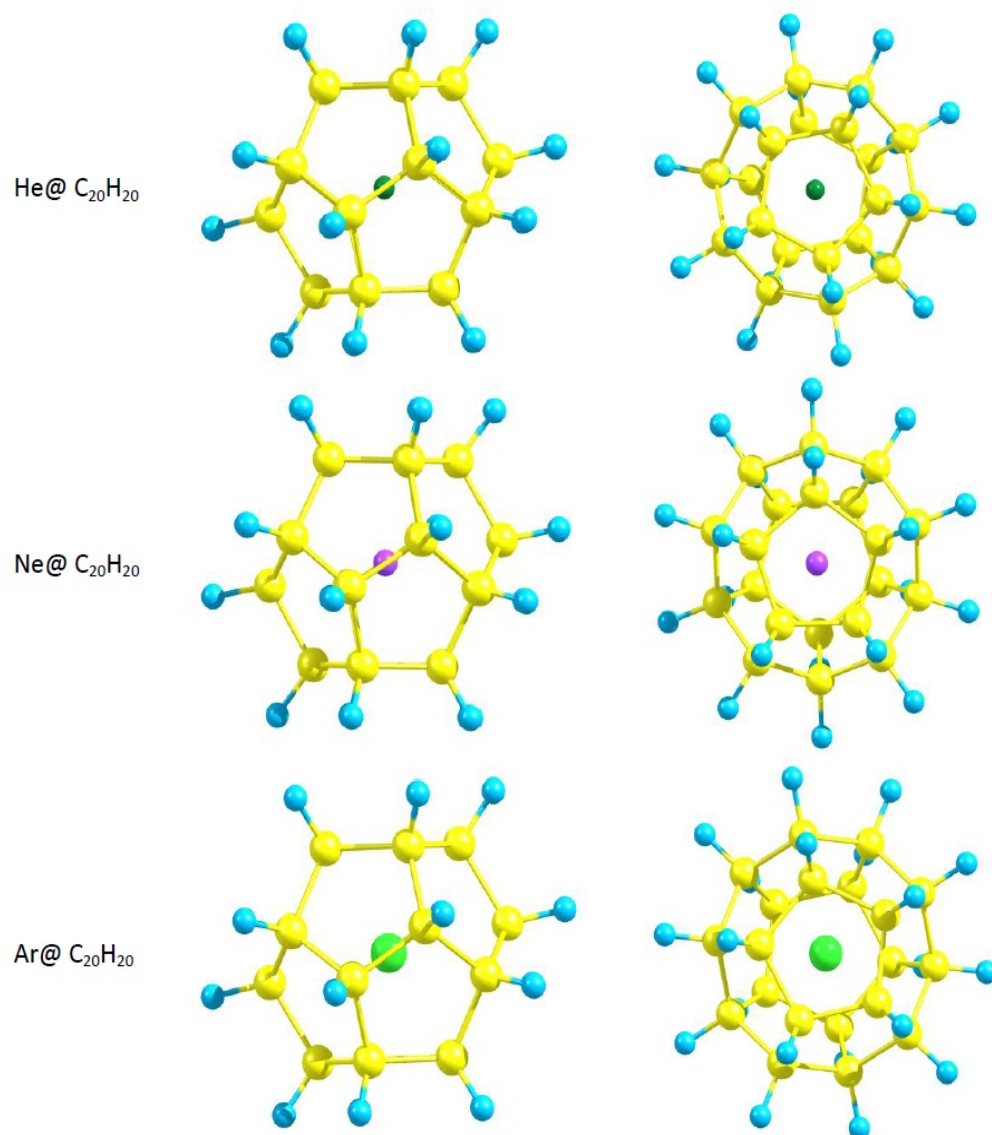
Sistema	E (a.u.)	ZPE(kcal/mol)	$\omega_1$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E_0$ (kcal/mol)
$C_{20}H_{20}$	-773,6979	224,94	479,3		
	<b>-774,3596</b>	<b>224,06</b>	<b>479,6</b>		
$He@C_{20}H_{20}$	-776,5434	227,65	500,8	35,58	38,29
	<b>-777,2165</b>	<b>226,76</b>	<b>502,5</b>		<b>37,89</b>
$Li^+@C_{20}H_{20}$	-781,0029	227,29	473,9	-17,25	-14,91
	<b>-781,6663</b>	<b>225,01</b>	<b>355,2</b>		<b>-12,70</b>
$Be^{++}@C_{20}H_{20}$	-787,7281	223,41	184,8	-241,78	-243,31
	<b>-788,3684</b>	<b>220,77</b>	<b>369,8i</b>		<b>-236,29</b>
$Ne@C_{20}H_{20}$	-902,4128	225,96	503,1	103,79	104,81
	<b>-903,1573</b>	<b>224,91</b>	<b>507,5</b>		<b>102,96</b>
$Ar@C_{20}H_{20}$	-1300,6279	220,28	443,8	327,43	322,77
	<b>-1301,3958</b>	<b>219,35</b>	<b>615,7</b>		<b>320,15</b>



**Figura 4.1** Estruturas otimizadas dos sistemas  $X@C_{20}$



**Figura 4.2** Estruturas otimizadas dos sistemas  $X@C_{20}H_{20}$



**Figura 4.3** Estruturas otimizadas dos sistemas  $X@C_{20}H_{20}$

### 4.3 Estrutura Eletrônica

Para a análise da estrutura eletrônica dos compostos  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , construímos e interpretamos os gráficos da Densidade de Estado - DOS (*Density of States*) a partir dos cálculos realizados. Para isto, utilizamos os programas *GaussSum* [97] e *Chemcraft* (versão teste)[98]. De forma geral, a análise dos orbitais de fronteira, o orbital molecular ocupado mais alto - HOMO (*highest occupied molecular orbital*), e o orbital molecular desocupado mais baixo - LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) nos possibilita obter informações sobre propriedades de caráter elétron-doador (ou aceitador) de um composto [99]. Com efeito, a energia do orbital HOMO, em DFT, está associada ao negativo do primeiro potencial de ionização

$$\epsilon_{HOMO} = -I_p. \quad (4.3)$$

Logo, quanto maior esta energia, maior a capacidade elétron-doadora do composto. Já a energia do orbital LUMO está associada ao negativo da eletroafinidade

$$\epsilon_{LUMO} = -E_A. \quad (4.4)$$

Assim, quanto maior esta energia, maior será a resistência do composto em aceitar elétrons. A diferença entre os valores das energias dos orbitais HOMO e LUMO,

$$E_g = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}, \quad (4.5)$$

definida aqui como "gap" HOMO-LUMO, nos possibilita avaliar a reatividade do composto: quanto menor seu valor mais reativo será o composto [100].

#### Sistemas $C_{20}$ e $X@C_{20}$

A partir dos cálculos realizados com a *DFT/B3LYP/6-31G\*\**, analisamos os valores das energias considerando os orbitais HOMO e LUMO,  $E_g$  e a energia total. Nossos valores estão apresentados na Tabela (4.5). Construímos os gráficos da

Densidade de Estado (*DOS - Density of States*) mostrados na Figura (4.4), onde apresentamos uma comparação da *DOS* do  $C_{20}$ , em vermelho, com a *DOS* dos compostos  $X@C_{20}$ , em preto, sendo: (a)  $X = He$ , (b)  $X = Li^+$  e (c)  $X = Be^{++}$ . As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos orbitais HOMO e LUMO; a diferença de energia entre estes orbitais define o "gap" eletrônico  $E_g$  do sistema. Podemos observar, no caso em que  $X = He$ , que o padrão do gráfico da *DOS* muda pouco em relação à *DOS* do  $C_{20}$ ; a energia do orbital HOMO para este caso é praticamente a mesma (2% menor) enquanto que a energia LUMO tem uma redução de 14%, resultando em um  $E_g = 1,83 eV$ . Nos dois casos em que se insere os íons de dois elétrons na cavidade do  $C_{20}$  há um deslocamento dos orbitais HOMO e LUMO para valores menores de energia. Podemos associar esta diminuição nos valores das energias dos orbitais HOMO e LUMO à variação nos potenciais de ionização e eletroafinidade devido à inserção dos átomos/íons no  $C_{20}$ . Percebemos ainda que o valor de  $E_g$  diminui, sendo os valores iguais a  $1,78 eV$  e  $1,76 eV$  para os compostos  $Li^+@C_{20}$  e  $Be^{++}@C_{20}$ , respectivamente; esta diminuição no valor de  $E_g$  indica que os compostos tendem a ser mais reativos que o  $C_{20}$ .

### Sistemas $C_{20}H_{20}$ e $X@C_{20}H_{20}$

Apresentamos na Tabela (4.6) nossos valores das energias dos orbitais HOMO e LUMO,  $E_g$  e Energia Total para os compostos  $C_{20}H_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ . Com base nos resultados construímos o gráfico da *DOS*, apresentados na Figura (4.5), nos quais é possível comparar a *DOS* do  $C_{20}H_{20}$ , em vermelho, com a *DOS* dos compostos  $X@C_{20}H_{20}$  com (a)  $X = He$ , (b)  $X = Li^+$  e (c)  $X = Be^{++}$  (em preto). Podemos, a partir dos valores obtidos, observar que o  $C_{20}H_{20}$  é menos reativo, em comparação ao  $C_{20}$ , possuindo  $E_g = 7,97 eV$ , ou seja, cerca de 4 vezes maior que o  $C_{20}$ . Seu potencial de ionização é menor, indicando maior dificuldade de doação de elétron. Ao inserir o átomo  $X = He$  em  $C_{20}H_{20}$  podemos perceber um aumento em  $E_g$  de 13,9%, mostrando que este composto é menos reativo; a energia do orbital HOMO é

**Tabela 4.5** Energias para os sistemas  $X@C_{20}$  com  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ , utilizando cálculos  $DFT/B3LYP/6 - 31G^{**}$

Sistema	HOMO(eV)	LUMO (eV)	E <sub>g</sub> (eV)	E(u.a.)
$C_{20}$	-4,97	-3,02	1,95	-760,9984
	-	-	-	-
$He@C_{20}$	-4,99	-3,16	1,83	-763,7863
	-	-	-	-
$Li^+@C_{20}$	-10,00	-8,22	1,78	-768,2154
	-	-	-	-
$Be^{++}@C_{20}$	-14,89	-13,13	1,76	-774,9618
	-	-	-	-

praticamente a mesma; há, no entanto, um aumento de 1,09 eV na energia do orbital LUMO. Ao inserir os íons  $X = Li^+$  e  $X = Be^{++}$  em  $C_{20}H_{20}$ , as energias HOMO diminuem 4,28 eV e 9,26 eV, respectivamente, em relação ao  $C_{20}H_{20}$ , indicando um aumento no potencial de ionização em função do número atômico  $Z$  do íon confinado; o  $E_g$  para o composto  $Li^+@C_{20}H_{20}$  é menor que do  $He@C_{20}H_{20}$ , porém maior que o  $E_g$  do  $C_{20}H_{20}$ . Notamos ainda que o composto  $Be^{++}@C_{20}H_{20}$  tem o menor  $E_g$  entre os sistemas apresentados.

Para os casos onde  $X = GN$  (gás nobre), podemos perceber na Tabela (4.7) e na Figura (4.6), que a energia do orbital HOMO apresenta um pequeno aumento enquanto que a energia do orbital LUMO tem um aumento significativo, em comparação com o  $C_{20}H_{20}$ . Para os compostos com  $Ne$  e  $Ar$ , o  $E_g$  fica em torno de 9,0 eV e 9,6 eV, respectivamente. Observamos ainda, que quando inserimos os gases nobres  $He$ ,  $Ne$  e  $Ar$ , o valor da energia do orbital HOMO do sistema  $GN@C_{20}H_{20}$  muda pouco, em relação a energia do orbital HOMO do  $C_{20}H_{20}$ .

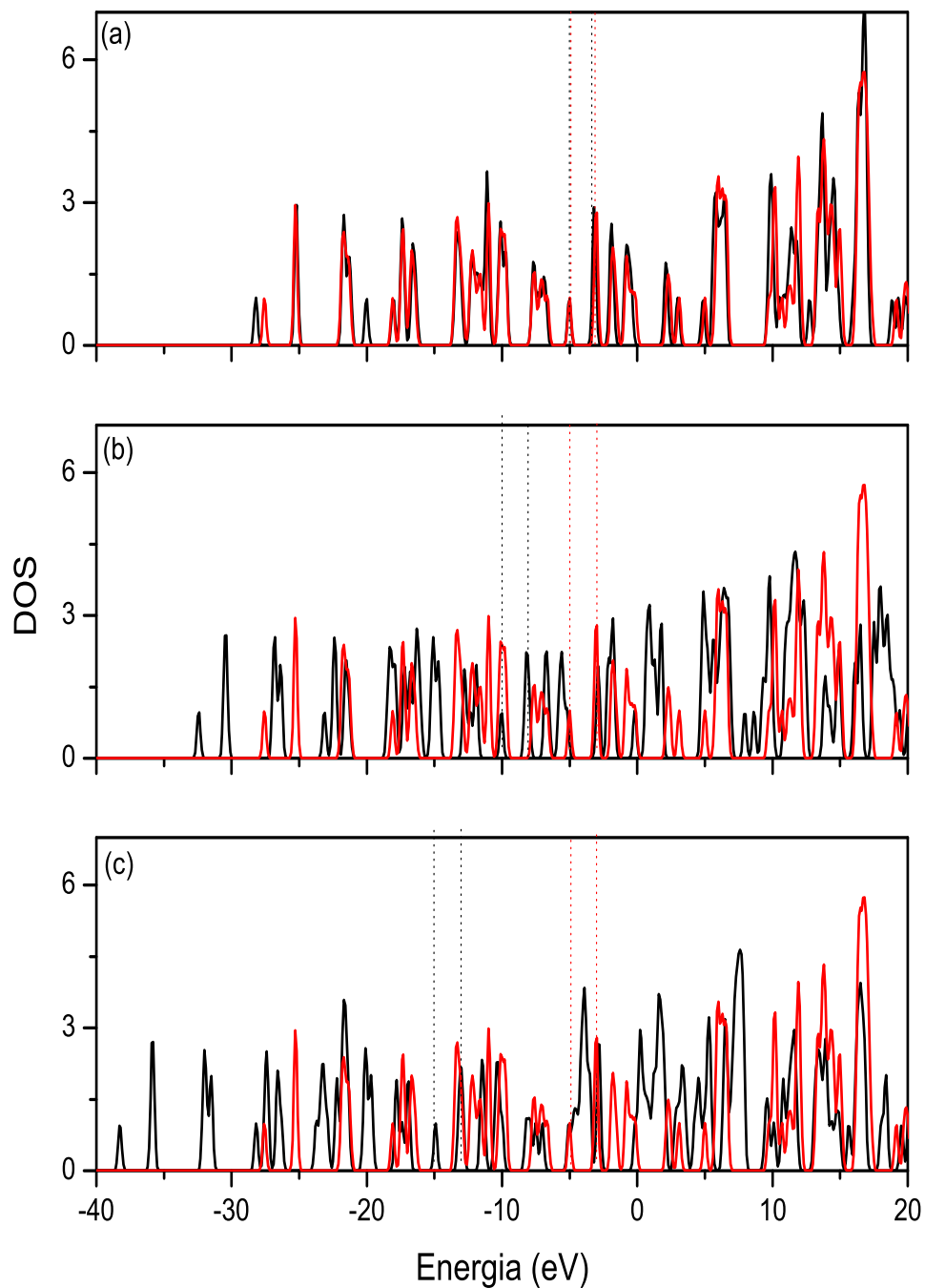


**Tabela 4.6** Energias dos sistemas  $X@C_{20}H_{20}$  com  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ , utilizando cálculos  $DFT/B3LYP/6 - 31G^{**}$

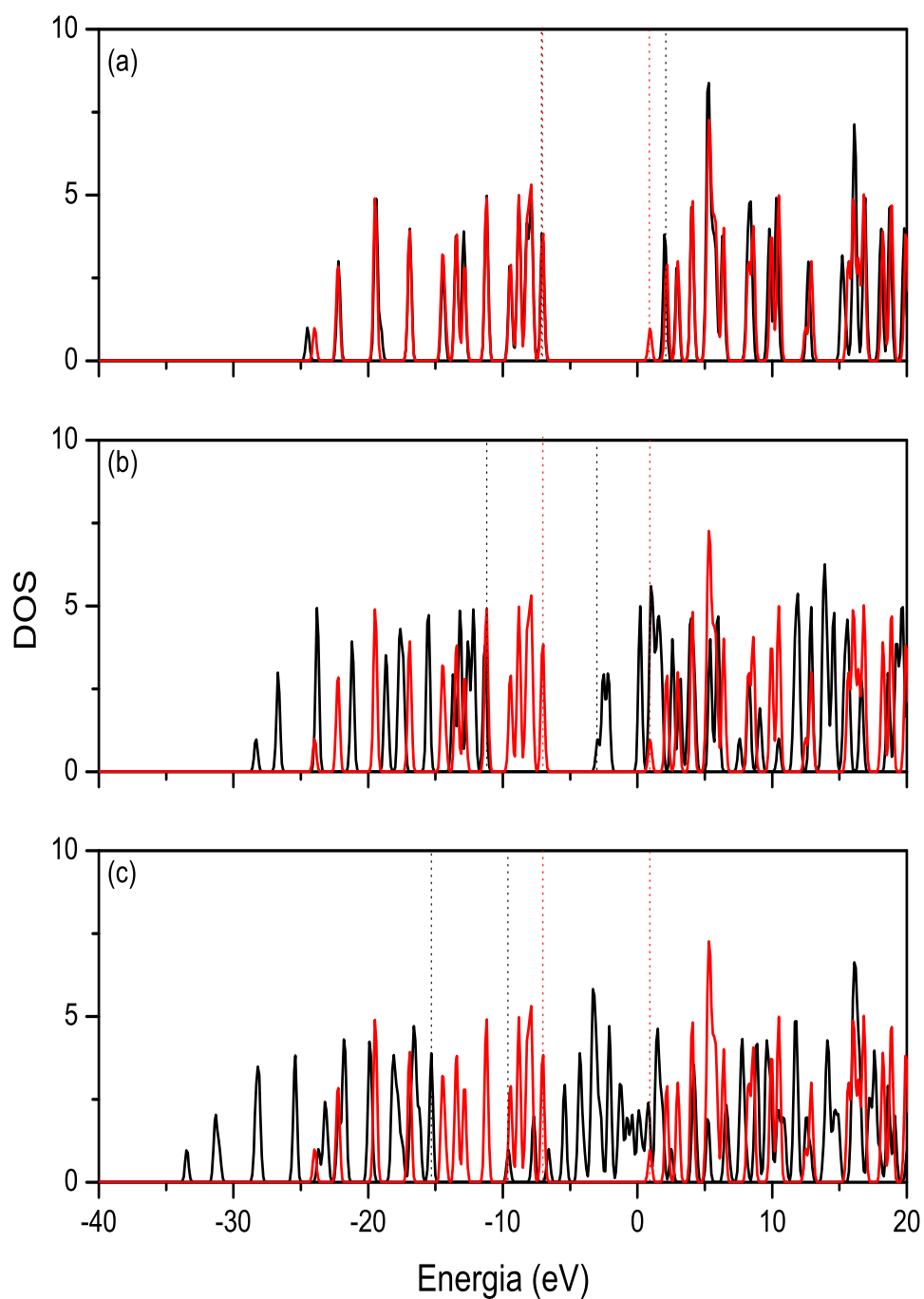
Sistema	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	E(u.a.)
$C_{20}H_{20}$	-6,99	0,98	7,97	-773,6979
	-	-	-	-
$He@C_{20}H_{20}$	-7,01	2,07	9,08	-776,5434
	-	-	-	-
$Li^+@C_{20}H_{20}$	-11,27	-2,92	8,35	-781,0029
	-	-	-	-
$Be^{++}@C_{20}H_{20}$	-15,25	-9,54	5,71	-787,7281
	-	-	-	-

**Tabela 4.7** Energias dos sistemas  $X@C_{20}H_{20}$  com  $X = He, Ne$  e  $Ar$ , utilizando cálculos  $DFT/B3LYP/6 - 31G^{**}$

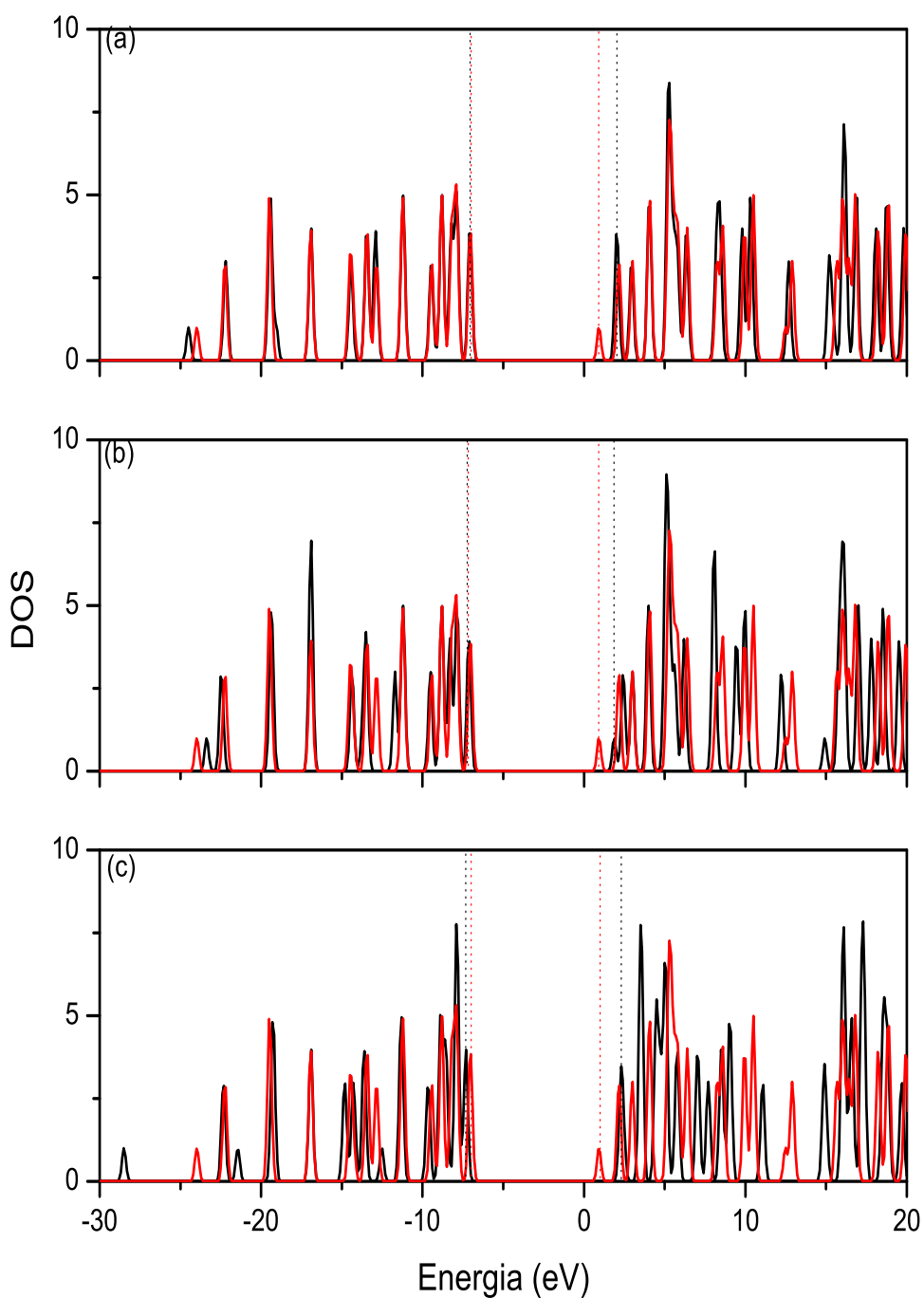
Sistema	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	E(u.a.)
$C_{20}H_{20}$	-6,99	0,98	7,97	-773,6979
	-	-	-	-
$He@C_{20}H_{20}$	-7,01	2,07	9,08	-776,5434
	-	-	-	-
$Ne@C_{20}H_{20}$	-7,07	1,93	9,00	-902,4128
	-	-	-	-
$Ar@C_{20}H_{20}$	-7,27	2,35	9,62	-1300,6279
	-	-	-	-



**Figura 4.4** DOS total para o sistema  $X@C_{20}$ , com  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ . As linhas verticais pontilhadas representam as posições dos orbitais HOMO e LUMO. A curva em vermelho refere-se a DOS do  $C_{20}$  e em preto a DOS para (a) $He@C_{20}$ , (b) $Li^+@C_{20}$  e (c) $Be^{++}@C_{20}$



**Figura 4.5** DOS total para o sistema  $X@C_{20}H_{20}$ , com  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ . As linhas verticais pontilhadas representam as posições dos orbitais HOMO e LUMO. A curva em vermelho refere-se a DOS do  $C_{20}H_{20}$  e em preto a DOS para (a)  $He@C_{20}H_{20}$ , (b)  $Li^+@C_{20}H_{20}$  e (c)  $Be^{++}@C_{20}H_{20}$



**Figura 4.6** DOS total para o sistema  $X@C_{20}H_{20}$  com  $GN = He, Ne$  e  $Ar$ . As linhas verticais pontilhadas representam as posições dos orbitais HOMO e LUMO. A curva em vermelho refere-se a DOS do  $C_{20}H_{20}$  e em preto a DOS para (a)  $He@C_{20}H_{20}$ , (b)  $Ne@C_{20}H_{20}$  e (c)  $Ar@C_{20}H_{20}$

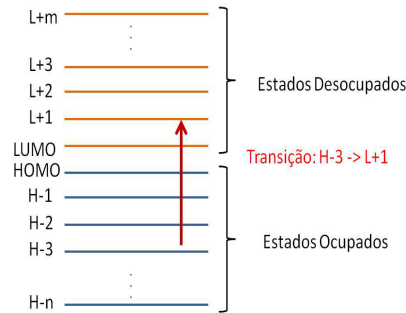
## 4.4 Propriedades Ópticas

Para o estudo das propriedades ópticas dos compostos  $C_{20}$ ,  $X@C_{20}$ ,  $C_{20}H_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$  utilizamos como dados iniciais as geometrias que obtivemos na otimização e relatadas na **Seção 4.2**; na sequência calculamos as excitações para estas geometrias utilizando o *TDDFT*, com a aproximação da Resposta Linear, como indicada no **Capítulo 3**. Na análise das transições e absorções utilizamos os programas *GaussSum*[97] e *QMForge*[101]. Uma quantidade adimensional importante que analisamos foi a Força de Oscilador (O.S. - *Oscillator Strength*) que está diretamente ligada à absorção e que, para transições intensas, tem um valor em torno de 1. Alguns valores característicos da O.S. e sua relação com as transições podem ser vistos na Tabela (4.8) [102].

**Tabela 4.8** Valores característicos da Força de Oscilador - O.S.

O.S.	Transição (Dipolo Elétrico)
$10^{-6} - 10^{-4}$	Proibida
$10^{-4} - 10^{-2}$	Parcialmente Permitida
$10^{-2} - 1$	Permitida
$>1$	Completamente Permitida

Para representar as transições estamos utilizando a notação H-n→L+m, em que H-n representa do n-ésimo orbital ocupado, contado a partir do orbital HOMO, e L+m representa o m-ésimo orbital vazio, contado a partir do orbital LUMO. Como exemplo, apresentamos na Figura (4.7) uma transição do orbital H-3 para o orbital L+1, indicada pela seta em vermelho, que é representada como H-3→L+1 na notação empregada.



**Figura 4.7** Representação das transições eletrônicas. A seta em vermelho representa a transição  $H-3 \rightarrow L+1$

### Sistemas $C_{20}$ e $X@C_{20}$

Para o estudo da absorção óptica dos compostos  $C_{20}$  e  $X@C_{20}$  realizamos cálculos das primeiras 150 excitações. Os resultados obtidos podem ser vistos nas Tabelas (4.9) e (4.10), onde apresentamos as principais transições informando a energia de excitação  $E_{Exc}$ , o comprimento de onda  $\lambda$ , a força de oscilador O.S. e as transições com seus respectivos pesos, em porcentagem. Na Figura (4.8) apresentamos o gráfico da Absorção (em unidades arbitrárias) no eixo vertical à esquerda, e a força de oscilador no eixo vertical à direita, ambos em função do comprimento de onda  $\lambda$ . Para o  $C_{20}$ , observamos que na faixa estudada podemos destacar 5 picos de absorção com transições permitidas, sendo que o de maior intensidade, com  $O.S. = 0,5113$ , ocorre para  $\lambda = 231,2 \text{ nm}$  e energia de  $5,362 \text{ eV}$ ; utilizaremos este pico como referência. Ao inserir o átomo  $X = He$ , podemos identificar ainda a presença dos 5 principais picos, com um deslocamento para comprimento de ondas maiores, conseqüentemente menores energias, isto é, ao comparar com a absorção do  $C_{20}$ , o pico de maior intensidade para o  $He@C_{20}$ , ocorre para um  $\lambda = 235,5 \text{ nm}$ , com  $O.S. = 0,4659$  e energia de  $5,264 \text{ eV}$ . Ao inserir o íon de Lítio,  $X = Li^+$ , o deslocamento dos picos ocorre no sentido oposto, isto é, para menores comprimentos de onda e maiores energias; o pico de absorção de maior intensidade neste caso ocorre para  $\lambda = 228,3 \text{ nm}$  com

energia de  $5,431 \text{ eV}$ . Ao inserir o íon  $X = Be^{++}$ , o padrão da absorção muda de forma mais significativa, surgindo uma nova transição permitida para  $\lambda = 350,0 \text{ nm}$ , energia de  $3,542 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,0221$ ; o pico de maior intensidade neste caso ocorre para  $\lambda = 224,9 \text{ nm}$  e energia  $5,512 \text{ eV}$ , ou seja, há um deslocamento para valores de menor comprimento de onda e maior energia, quando comparado ao  $C_{20}$ .

### Sistemas $C_{20}H_{20}$ e $X@C_{20}H_{20}$

Para o estudo das propriedades ópticas dos compostos  $C_{20}H_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$  realizamos cálculos das primeiras 200 excitações. Os resultados obtidos podem ser vistos nas Tabelas (4.11) e (4.12), onde apresentamos as principais transições informando a energia de excitação  $E_{Exc}$ , o comprimento de onda  $\lambda$ , a força de Oscilador O.S. e as transições com seus respectivos pesos, em porcentagem. Podemos observar na figura (4.9) que, na região estudada, o sistema  $C_{20}H_{20}$  apresenta dois picos de absorção, com transições permitidas: um para o comprimento de onda  $\lambda = 112,3 \text{ nm}$ , energia de  $11,03 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,2125$ , e outro para  $\lambda = 110,9 \text{ nm}$ , energia de  $11,181 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,1164$ . Ao inserir o átomo  $X = He$  o perfil da absorção se mantém com dois picos, no entanto levemente deslocados para valores de maior comprimento de onda, com  $\lambda = 112,8 \text{ nm}$  para energia de  $10,99 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,2039$ , e  $\lambda = 111,2 \text{ nm}$  para energia de  $11,153 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,1028$ . Podemos associar este comportamento à semelhança observada na estrutura eletrônica, isto é, na distribuição de estados apresentados na Figura (4.5). Com a inserção do  $X = Li^+$  há uma mudança no padrão da absorção, apresentando um pico de menor intensidade com  $\lambda = 125,4 \text{ nm}$ , energia de  $9,88 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,0166$ , e um outro de maior intensidade com  $\lambda = 120,4 \text{ nm}$ , energia de  $10,31 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,184$ . Para o composto contendo o íon  $X = Be^{++}$  podemos destacar a presença de 6 picos, sendo dois deles com transições parcialmente permitidas, com  $\lambda = 167,3 \text{ nm}$ , energia de  $7,41 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,0095$ , e  $\lambda = 119,6 \text{ nm}$ , energia de  $10,36 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,0046$ . Os outros picos em destaque possuem transições permitidas. Podemos destacar que, para o  $Be^{++}@C_{20}H_{20}$ , apesar de ter-

mos absorção com intensidades menores que nos outros casos, a faixa de energia para o qual este composto absorve energia e tem transições permitidas é maior.

Para os casos em que  $X = GN$ , os resultados obtidos estão postos na Tabela (4.12) e na Figura (4.10). Podemos observar que a presença do gás nobre na cavidade do  $C_{20}H_{20}$  desloca o espectro de absorção para valores maiores do comprimento de onda, isto é, para  $GN = Ne$  temos os picos de absorção em  $\lambda = 117,6 \text{ nm}$ , energia de  $10,545 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,0464$  e em  $\lambda = 113,0 \text{ nm}$ , energia de  $10,97 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,0735$ ; já para  $GN = Ar$  temos os picos em  $\lambda = 129,3 \text{ nm}$ , energia de  $9,59 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,1529$  e em  $\lambda = 118,8 \text{ nm}$ , energia de  $10,438 \text{ eV}$  e  $O.S. = 0,0398$ . Todas essas transições são permitidas. Este comportamento também é observado, de forma mais sutil, quando confinamos o gás nobre  $He$ .



**Tabela 4.9** Transições para os sistemas  $C_{20}$  e  $He@C_{20}$ 

Sistema	$E_{Exc}(eV)$	$\lambda$ (nm)	O. S.	Peso(%)	Transições
$C_{20}$	4,159	298,0	0,1349	28,7	H-2 $\rightarrow$ LUMO
				17,0	HOMO $\rightarrow$ L + 6
				14,9	H-3 $\rightarrow$ L + 4
	4,714	263,0	0,1151	50,0	H-3 $\rightarrow$ L + 4
				18,1	H-2 $\rightarrow$ L + 5
	5,362	231,2	0,5113	20,0	H-4 $\rightarrow$ L + 2
				19,8	H-5 $\rightarrow$ L + 1
				14,1	H-3 $\rightarrow$ LUMO
	7,823	158,5	0,0271	28,5	H-7 $\rightarrow$ L + 6
				12,7	H-1 $\rightarrow$ L + 10
	8,643	143,5	0,0504	33,2	H-8 $\rightarrow$ L + 4
				11,1	HOMO $\rightarrow$ L + 13
$He@C_{20}$	4,088	303,3	0,1217	20,3	H-2 $\rightarrow$ LUMO
				17,9	HOMO $\rightarrow$ L + 7
	4,595	269,8	0,0933	65,5	H-3 $\rightarrow$ L + 4
	5,264	235,5	0,4659	18,2	H-5 $\rightarrow$ L + 1
				12,3	H-3 $\rightarrow$ L + 2
				11,5	H-4 $\rightarrow$ L + 2
	7,815	158,7	0,0193	28,7	H-6 $\rightarrow$ L + 6
				10,5	H-6 $\rightarrow$ L + 7
				9,67	H-17 $\rightarrow$ L + 1
	8,434	147,0	0,0144	24,2	H-3 $\rightarrow$ L + 11
				23,9	H-10 $\rightarrow$ L + 7
				11,6	H-9 $\rightarrow$ L + 7

**Tabela 4.10** Transições para os sistemas  $X@C_{20}$ , com  $X = Li^+$  e  $Be^{++}$ 

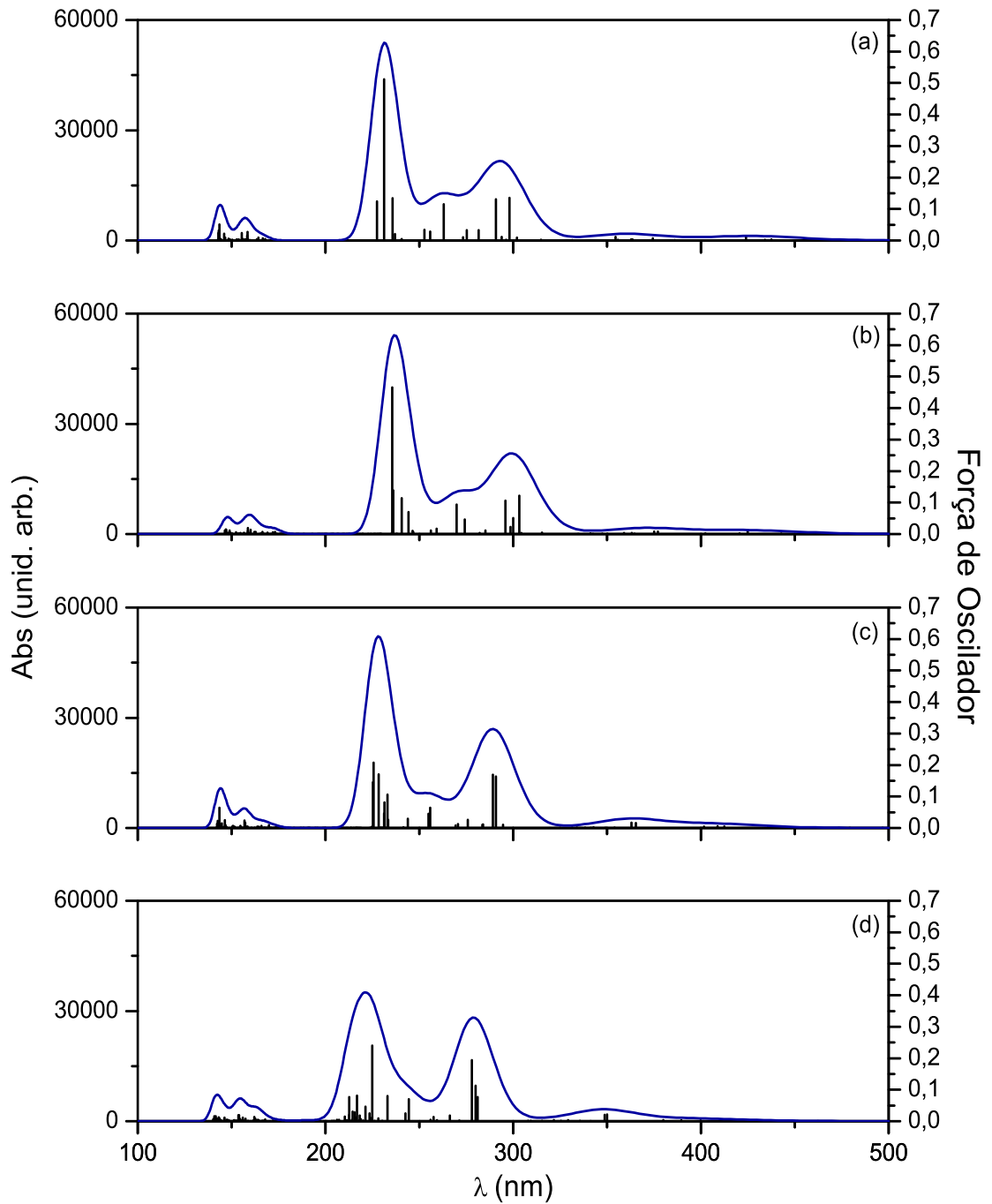
Sistema	$E_{Exc}(eV)$	$\lambda$ (nm)	O. S.	Peso(%)	Transições	
$Li^+C_{20}$	4,288	289,2	0,1689	31,7	HOMO $\rightarrow$ L+8	
				12,6	H-3 $\rightarrow$ LUMO	
	4,849	255,7	0,0648	83,9	H-3 $\rightarrow$ L+3	
	5,431	228,3	0,1698	43,7	H-4 $\rightarrow$ L+5	
				23,4	H-4 $\rightarrow$ L+3	
					11,7	H-5 $\rightarrow$ L+4
					7,899	156,5
					22,7	H-18 $\rightarrow$ L+2
					13,3	H-6 $\rightarrow$ L+6
	8,642	143,5	0,0646	25,8		H-8 $\rightarrow$ L+8
					15,3	H-9 $\rightarrow$ L+7
					10,1	H-20 $\rightarrow$ L+2
$Be^{++}@C_{20}$	3,542	350,0	0,0221	38,3	HOMO $\rightarrow$ L+7	
				12,8	H-2 $\rightarrow$ L+1	
				10,4	H-1 $\rightarrow$ L+2	
	4,459	278,0	0,1938	35,7		HOMO $\rightarrow$ L+8
					17,9	H-3 $\rightarrow$ LUMO
					9,06	H-2 $\rightarrow$ L+2
	5,512	224,9	0,2402	24,8		H-3 $\rightarrow$ L+5
					15,8	H-1 $\rightarrow$ L+6
					13,5	H-3 $\rightarrow$ L+2
	5,601	221,3	0,0460	29,2		H-4 $\rightarrow$ L+3
					17,2	H-5 $\rightarrow$ L+3
					16,1	H-5 $\rightarrow$ L+4
8,053	154,0	0,0191	24,2		H-6 $\rightarrow$ L+6	
				17,2	H-7 $\rightarrow$ L+6	
				16,7	H-17 $\rightarrow$ L+2	
8,759	141,5	0,0162	26,6		H-19 $\rightarrow$ LUMO	
				18,7	H-8 $\rightarrow$ L+8	

**Tabela 4.11** Transições para os sistemas  $C_{20}H_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$  com  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$

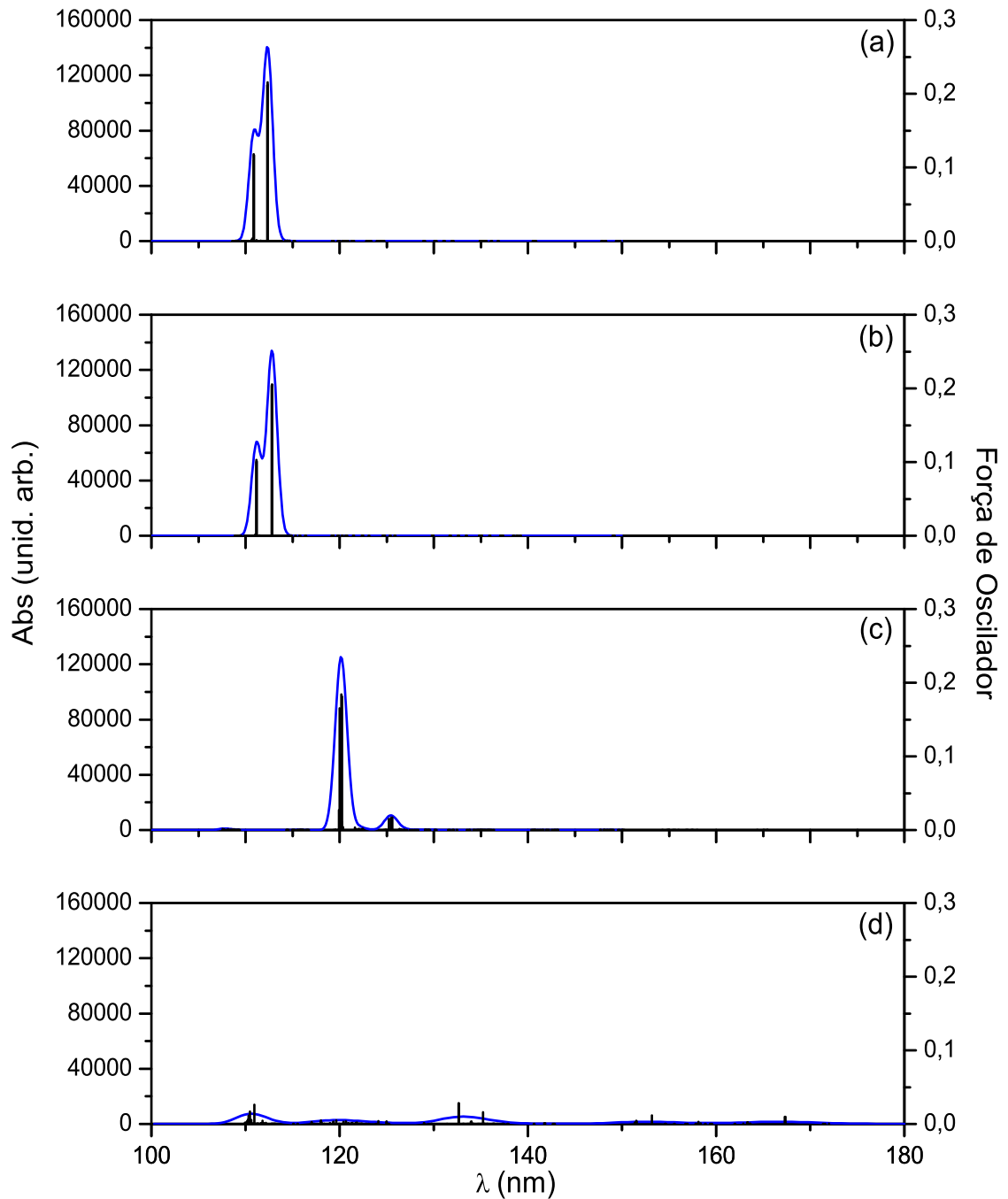
Sistema	$E_{Exc}(eV)$	$\lambda$ (nm)	O. S.	Peso(%)	Transições				
$C_{20}H_{20}$	11,037	112,3	0,2125	24,8	H-17 $\rightarrow$ L + 5				
					11,7	H-16 $\rightarrow$ L + 6			
					9,87	H-14 $\rightarrow$ L + 4			
	11,181	110,9	0,1164	19,1	H-5 $\rightarrow$ L + 9				
					12,6	H-6 $\rightarrow$ L + 7			
					9,42	H-7 $\rightarrow$ L + 8			
$He@C_{20}H_{20}$	10,992	112,8	0,2039	24,6	H-16 $\rightarrow$ L + 4				
					20,3	H-17 $\rightarrow$ L + 6			
					19,2	H-15 $\rightarrow$ L + 5			
	11,153	111,2	0,1028	17,0	H-5 $\rightarrow$ L + 8				
					11,7	H-7 $\rightarrow$ L + 7			
					9,48	H-6 $\rightarrow$ L + 11			
$Li^+C_{20}H_{20}$	9,884	125,4	0,0166	34,7	H-14 $\rightarrow$ L + 3				
					28,4	H-16 $\rightarrow$ L + 3			
	10,316	120,4	0,1840	23,6	H-14 $\rightarrow$ L + 6				
					18,7	H-17 $\rightarrow$ L + 5			
$Be^{++}C_{20}H_{20}$	7,411	167,3	0,0095	86,2	H-18 $\rightarrow$ LUMO				
					8,094	153,2	0,0115	49,9	H-9 $\rightarrow$ L+9
									43,3
	9,344	132,7	0,0281	95,5	H-24 $\rightarrow$ LUMO				
					9,348	132,6	0,0281	95,6	H-25 $\rightarrow$ LUMO
									10,364
11,177	110,9	0,0259	40,2	39,5	H-10 $\rightarrow$ L+4				
				18,1	H-3 $\rightarrow$ L+12				

**Tabela 4.12** Transições para os sistemas  $GN@C_{20}H_{20}$  com  $GN = He, Ne$  e  $Ar$ 

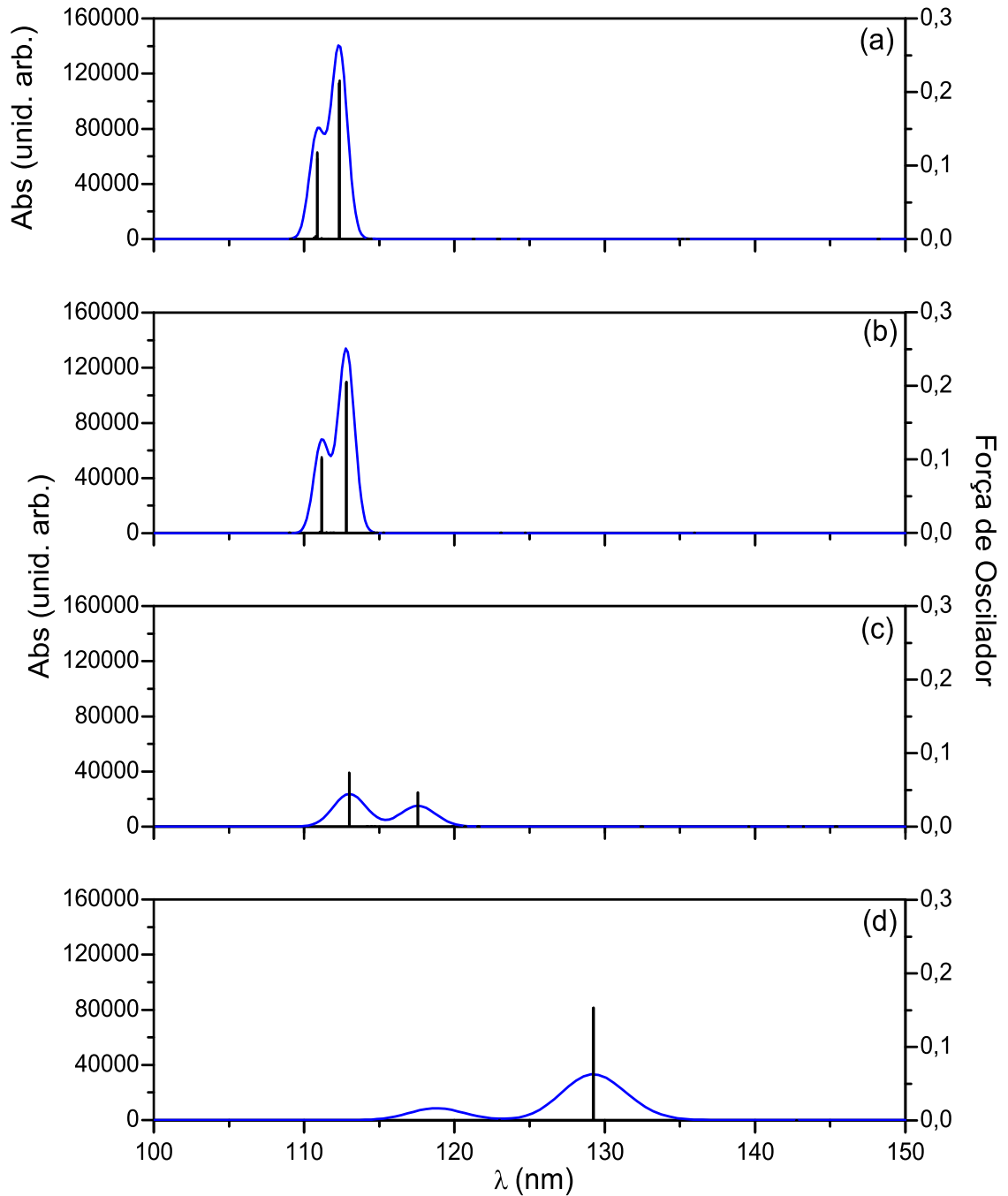
Sistema	$E_{Exc}(eV)$	$\lambda$ (nm)	O. S.	Peso(%)	Transições
$He@C_{20}H_{20}$	10,992	112,8	0,2039	24,6	H-16 $\rightarrow$ L+4
				20,3	H-17 $\rightarrow$ L+6
	11,153	111,2	0,1028	19,2	H-15 $\rightarrow$ L+5
				17,0	H-5 $\rightarrow$ L+8
				11,7	H-7 $\rightarrow$ L+7
				9,48	H-6 $\rightarrow$ L+11
$Ne@C_{20}H_{20}$	10,545	117,6	0,0464	30,1	H-15 $\rightarrow$ L+2
				18,9	H-13 $\rightarrow$ L+1
				12,5	H-17 $\rightarrow$ L+1
	10,972	113,0	0,0735	13,7	H-8 $\rightarrow$ L+9
				12,0	H-14 $\rightarrow$ L+4
$Ar@C_{20}H_{20}$	9,592	129,3	0,1529	98,9	H-9 $\rightarrow$ L+3
	10,438	118,8	0,0398	19,3	H-5 $\rightarrow$ L+8
				15,0	H-7 $\rightarrow$ L+7



**Figura 4.8** Gráficos da absorção, curva em azul com valores apresentados no eixo à esquerda; a força de oscilador, barras verticais em preto com valores apresentados no eixo à direita, em função do comprimento de onda  $\lambda$  para os sistemas  $C_{20}$  e  $X@C_{20}$  onde se tem: (a)  $C_{20}$ , (b)  $X = He$ , (c)  $X = Li^+$  e (d)  $X = Be^{++}$



**Figura 4.9** Gráficos da absorção, curva em azul com valores apresentados no eixo à esquerda; a força de oscilador, barras verticais em preto com valores apresentados no eixo à direita, em função do comprimento de onda  $\lambda$  para os sistemas  $C_{20}H_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , onde se tem: (a)  $C_{20}H_{20}$ , (b)  $X = He$ , (c)  $X = Li^+$  e (d)  $X = Be^{++}$



**Figura 4.10** Gráficos da absorção, curva em azul com valores apresentados no eixo à esquerda; a força de oscilador, barras verticais em preto com valores apresentados no eixo à direita, em função do comprimento de onda  $\lambda$  para os sistemas  $C_{20}H_{20}$  e  $GN@C_{20}H_{20}$ , onde se tem: (a)  $C_{20}H_{20}$ , (b)  $GN = He$ , (c)  $GN = Ne$  e (d)  $GN = Ar$

## 4.5 Discussão sobre o efeito do confinamento

Como temos visto em nossos resultados, a inclusão do átomo ou íon na cavidade dos sistemas  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$  pode vir a alterar drasticamente suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Nas seções anteriores, nos preocupamos em descrever estas alterações, buscando comparar o sistema com átomo/íon aprisionado com a estrutura de carbono vazia. Nesta seção faremos uma análise mais detalhada de como o átomo encapsulado altera essas propriedades; para isto, construímos a Densidade Parcial de Estado (PDOS), isto é, destacamos a contribuição do átomo/íon encapsulado na Densidade Total de Estado (DOS). Desta forma podemos identificar em quais orbitais o átomo/íon aprisionado tem contribuição mais significativa, possibilitando analisar quais transições permitidas envolvem tais orbitais.

Uma análise das frequências de vibração também é apresentada, analisando os gráficos da atividade infravermelha - I.R. em função da frequência; podemos assim observar como o perfil do espectro I.R. é alterado ao se inserir um átomo/íon na cavidade do  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$ .

### Sistemas $X@C_{20}$

Para os sistemas  $X@C_{20}$ , apresentamos os gráficos da *PDOS* na Figura (4.11). Ao inserirmos o átomo  $X = He$  vemos que este contribui, de forma mais significativa, nas densidades dos orbitais H-14, H-30 e H-40. Na faixa de energia analisada, não temos contribuições do  $He$  para os orbitais desocupados e, comparando com os dados contidos na Tabela (4.9), as transições permitidas não envolvem os orbitais desse átomo. Para  $X = Li^+$ , podemos observar na Figura (4.4-b), que os orbitais desse íon contribuem para o deslocamento dos orbitais do composto  $Li^+@C_{20}$  para níveis mais baixos de energia; na Figura (4.11-b) observamos uma maior contribuição desse íon na densidade do orbital H-36 e, analisando as transições na Tabela (4.10), notamos que os orbitais de H-1 até H-5 possuem contribuições da densidade de estados do



íon confinado, e estão envolvidos nas duas primeiras transições apresentadas para esse sistema. No caso do íon  $X = Be^{++}$  podemos observar que, das seis transições apresentadas, quatro possuem contribuições do íon encapsulado.

Quanto à análise das frequências de vibração, Figura (4.14), podemos observar que os picos situados na faixa de frequência  $1200-1500 \text{ cm}^{-1}$  vão se atenuando, em função do confinamento dos átomos/íons; podemos associar isso ao aumento do momento de inércia do sistema, apresentado na Tabela (4.13). Ainda nesta Tabela, observando os valores das constantes rotacionais, que nos possibilitam obter informações das propriedades estruturais das moléculas (ver **Apêndice C**), podemos verificar que, como  $A \neq B \neq C$  as estruturas  $X@C_{20}$  são "deformadas", isto é, apresentam diferenças nos comprimentos  $r_{C-C}$ , como já discutimos anteriormente.

**Tabela 4.13** Constantes rotacionais A, B e C (em  $GHz$ ), e momento de inércia,  $I_A$ ,  $I_B$  e  $I_C$  (em  $\text{u.m.a.} \times \text{Bohr}^2$ ) para os sistemas  $X@C_{20}$

Sistema	A	B	C	$I_A$	$I_B$	$I_C$
$C_{20}$	0,782	0,775	0,730	2306,399	2326,643	2471,487
$He@C_{20}$	0,767	0,763	0,724	2350,585	2364,507	2488,953
$Li^+@C_{20}$	0,764	0,757	0,720	2360,862	2381,368	2505,638
$Be^{++}@C_{20}$	0,763	0,754	0,713	2362,994	2392,575	2529,344

### Sistemas $X@C_{20}H_{20}$

Para os sistemas  $X@C_{20}H_{20}$  analisaremos inicialmente os casos  $X = He$ ,  $Li^+$  e  $Be^{++}$ . Os gráficos da  $PDOS$  para estes sistemas estão apresentados na Figura (4.12) e, para ajudar na análise, utilizaremos a Tabela (4.11). Podemos perceber que, ao inserir o átomo  $X = He$  na cavidade do  $C_{20}H_{20}$ , esse irá contribuir de forma mais significativa nas densidades dos orbitais ocupados H-29, H-41 e H-50 e, no orbital desocupado L+53; na faixa de energia analisada não há transições permitidas en-

volvendo estes orbitais. Quando se insere o íon  $Li^+$  percebe-se que os seus orbitais contribuem principalmente para as densidades dos orbitais desocupados *LUMO* e de  $L+1$  até  $L+6$ , que estão envolvidos nas transições eletrônicas possíveis para o composto  $Li^+@C_{20}H_{20}$ , na faixa de energia estudada. O mesmo ocorre quando se insere o íon  $Be^{++}$ , que contribui nas densidades dos orbitais *LUMO* e de  $L+1$  até  $L+11$ , que estão envolvidos nas transições eletrônicas permitidas para o composto  $Be^{++}@C_{20}H_{20}$ . Estes resultados mostram que o confinamento de íons em estruturas de carbono pode mudar, como já observamos, sua estrutura eletrônica e suas propriedades ópticas.

Para os gases nobres *Ne* e *Ar*, podemos perceber na Figura (4.13) e na Tabela (4.12) que há uma maior contribuição das densidades orbitais destes átomos para os orbitais ocupados dos compostos, da mesma forma que ocorre com confinamento do *He*. Observamos ainda que, para a faixa de energia estudada e dentre os gases nobres analisados, apenas o composto  $Ar@C_{20}H_{20}$  possui uma transição permitida envolvendo os orbitais do gás nobre confinado: do orbital H-9, que possui contribuição do *Ar*, para o orbital L+3 do  $C_{20}H_{20}$ .

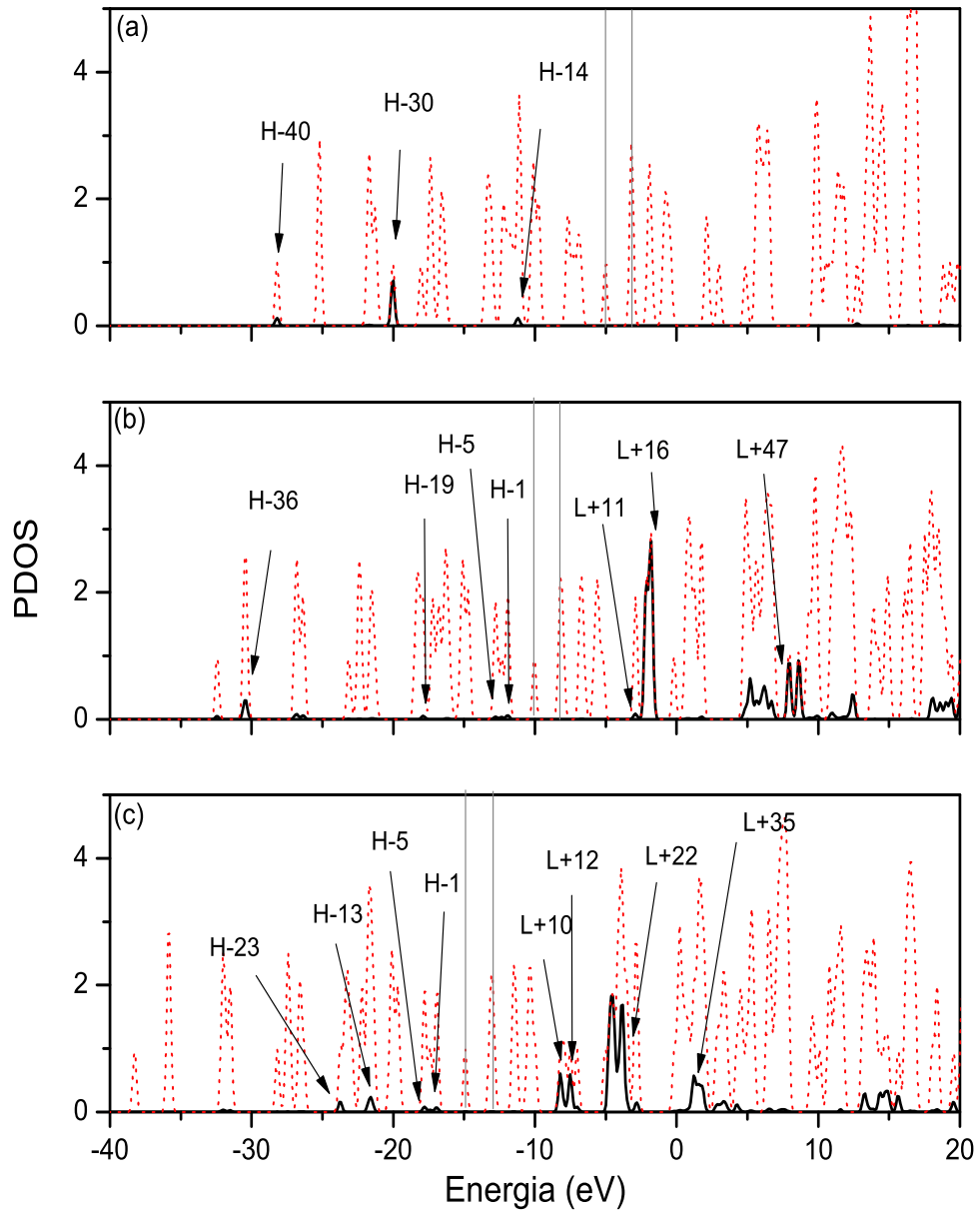
Na Figura (4.15) podemos verificar o comportamento da frequência ao confinar os átomos/íons  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$ . A faixa de frequência  $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$  representa a vibração dos átomos de Hidrogênio da estrutura  $X@C_{20}H_{20}$ ; podemos observar que há uma diminuição na intensidade da atividade infravermelho apenas quando inserimos os íons  $Li^+$  e  $Be^{++}$ . Os picos que surgem na faixa de  $0 - 1500\text{ cm}^{-1}$  são referentes às oscilações dos íons dentro da cavidade. Na Figura (4.16), onde comparamos os gráficos de I.R. para  $GN@C_{20}H_{20}$ , podemos perceber um aumento no pico situado na região  $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ , indicando oscilações mais energéticas dos átomos de Hidrogênio na estrutura do  $C_{20}H_{20}$ .

Podemos perceber na Tabela (4.14), um aumento nos valores dos momentos de inércia do sistema  $X@C_{20}H_{20}$  se comparados ao  $C_{20}H_{20}$ . Com base na análise das constantes rotacionais, observamos que apenas os sistemas com  $Li^+$  e  $Be^{++}$  apresen-

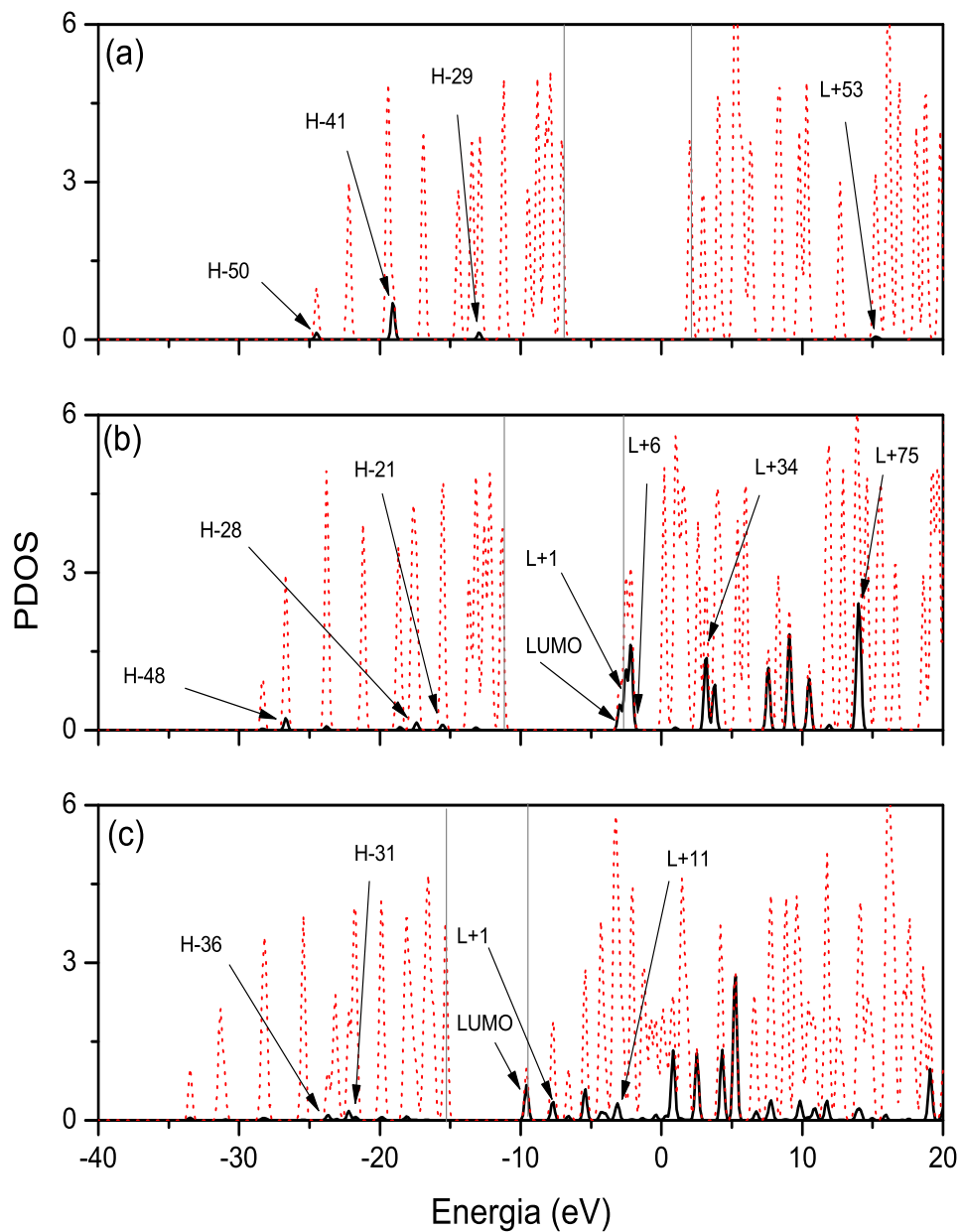
tam deformação estrutural.

**Tabela 4.14** Constantes rotacionais A, B e C (em  $GHz$ ), e momento de inércia,  $I_A$ ,  $I_B$  e  $I_C$  (em  $u.m.a. \times Bohr^2$ ) para os sistemas  $X@C_{20}H_{20}$

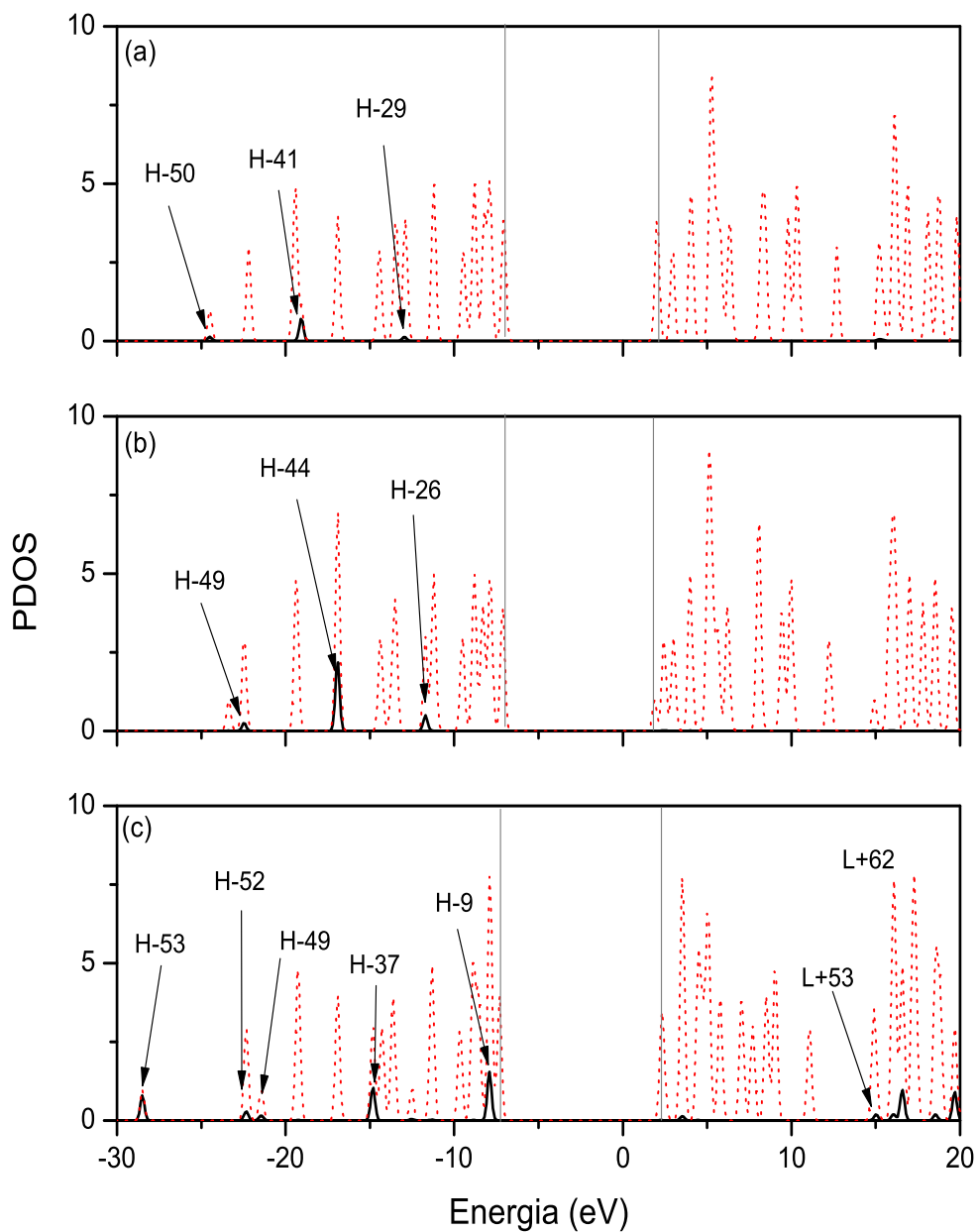
Sistema	$A$	$B$	$C$	$I_A$	$I_B$	$I_C$
$C_{20}H_{20}$	0,558	0,558	0,558	3231,159	3231,493	3231,807
$He@C_{20}H_{20}$	0,553	0,553	0,553	3262,063	3262,710	3263,390
$Li^+@C_{20}H_{20}$	0,549	0,548	0,547	3284,334	3291,609	3299,032
$Be^{++}@C_{20}H_{20}$	0,541	0,540	0,539	3331,062	3341,402	3342,744
$Ne@C_{20}H_{20}$	0,542	0,542	0,542	3327,567	3328,133	3329,227
$Ar@CC_{20}H_{20}$	0,515	0,515	0,515	3500,721	3501,109	3501,491



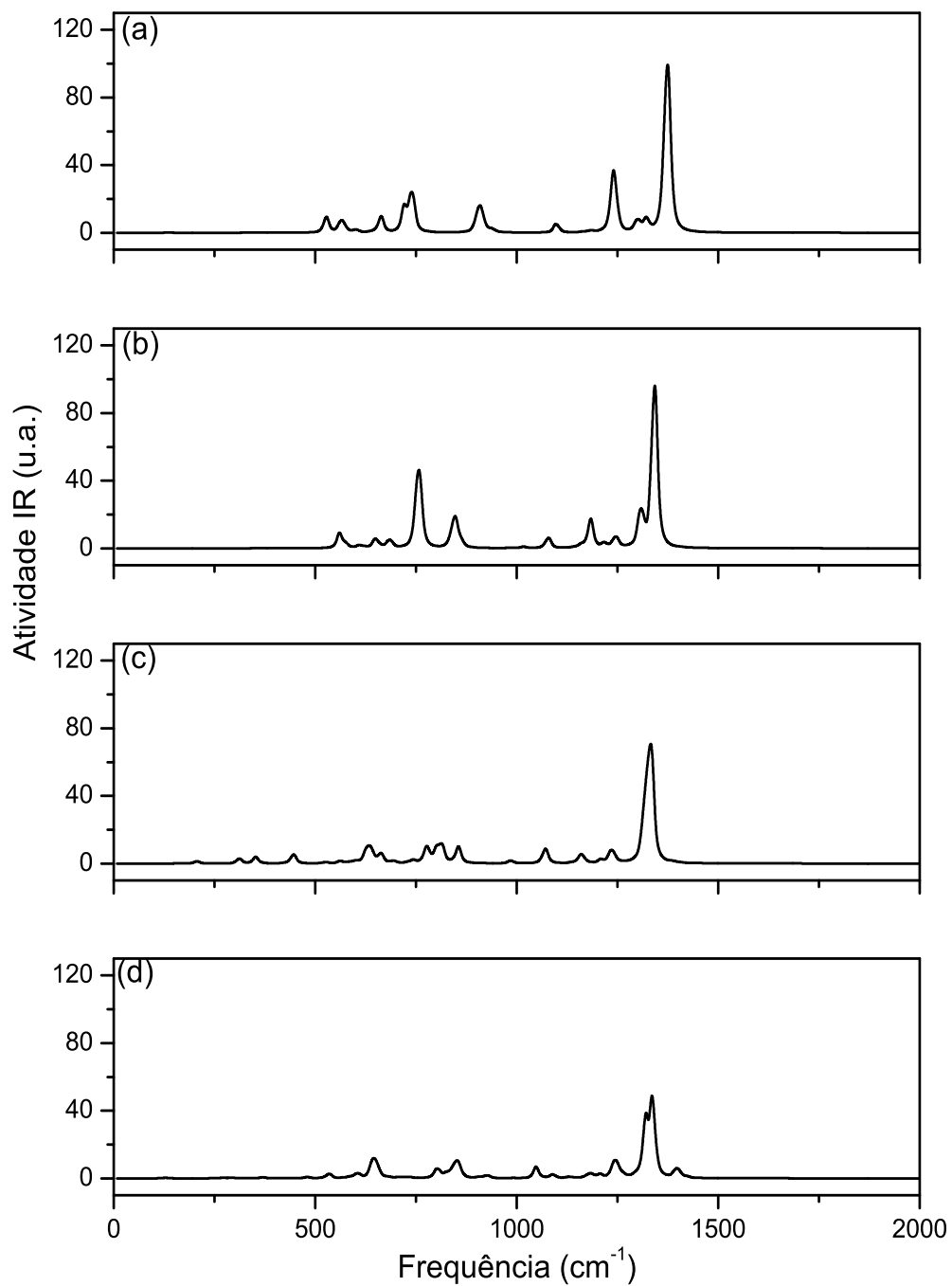
**Figura 4.11** Contribuição dos estados dos átomos confinados na Densidade Parcial de Estados (PDOS) para os sistemas  $X@C_{20}$ . Pontilhado em vermelho está a contribuição do sistema total  $X@C_{20}$ , e a linha cheia em preto indica a contribuição dos átomos (a)  $X = He$ , (b)  $X = Li^+$  e (c)  $X = Be^{++}$



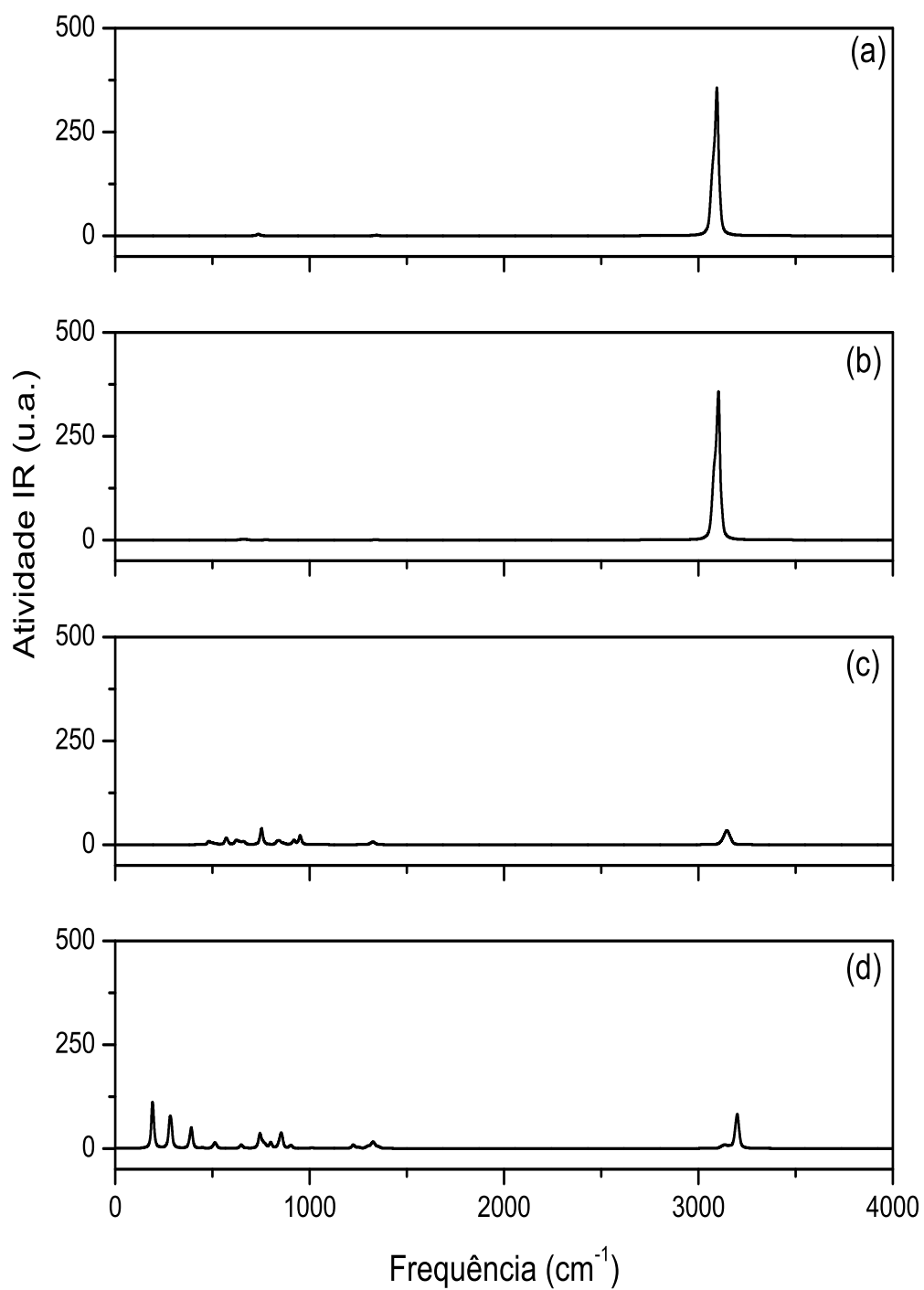
**Figura 4.12** Contribuição dos estados dos átomos confinados na Densidade Parcial de Estados (PDOS) para os sistemas  $X@C_{20}H_{20}$ . Pontilhado em vermelho está a contribuição do sistema total  $X@C_{20}H_{20}$ , e a linha cheia em preto indica a contribuição dos átomos (a)  $X = He$ , (b)  $X = Li^+$  e (c)  $X = Be^{++}$



**Figura 4.13** Contribuição dos estados dos átomos confinados na Densidade Parcial de Estados (PDOS) para os sistemas  $GN@C_{20}H_{20}$ . Pontilhado em vermelho está a contribuição do sistema total  $GN@C_{20}H_{20}$  e a linha cheia em preto indica a contribuição dos átomos (a)  $GN = He$ , (b)  $GN = Ne$  e (c)  $GN = Ar$

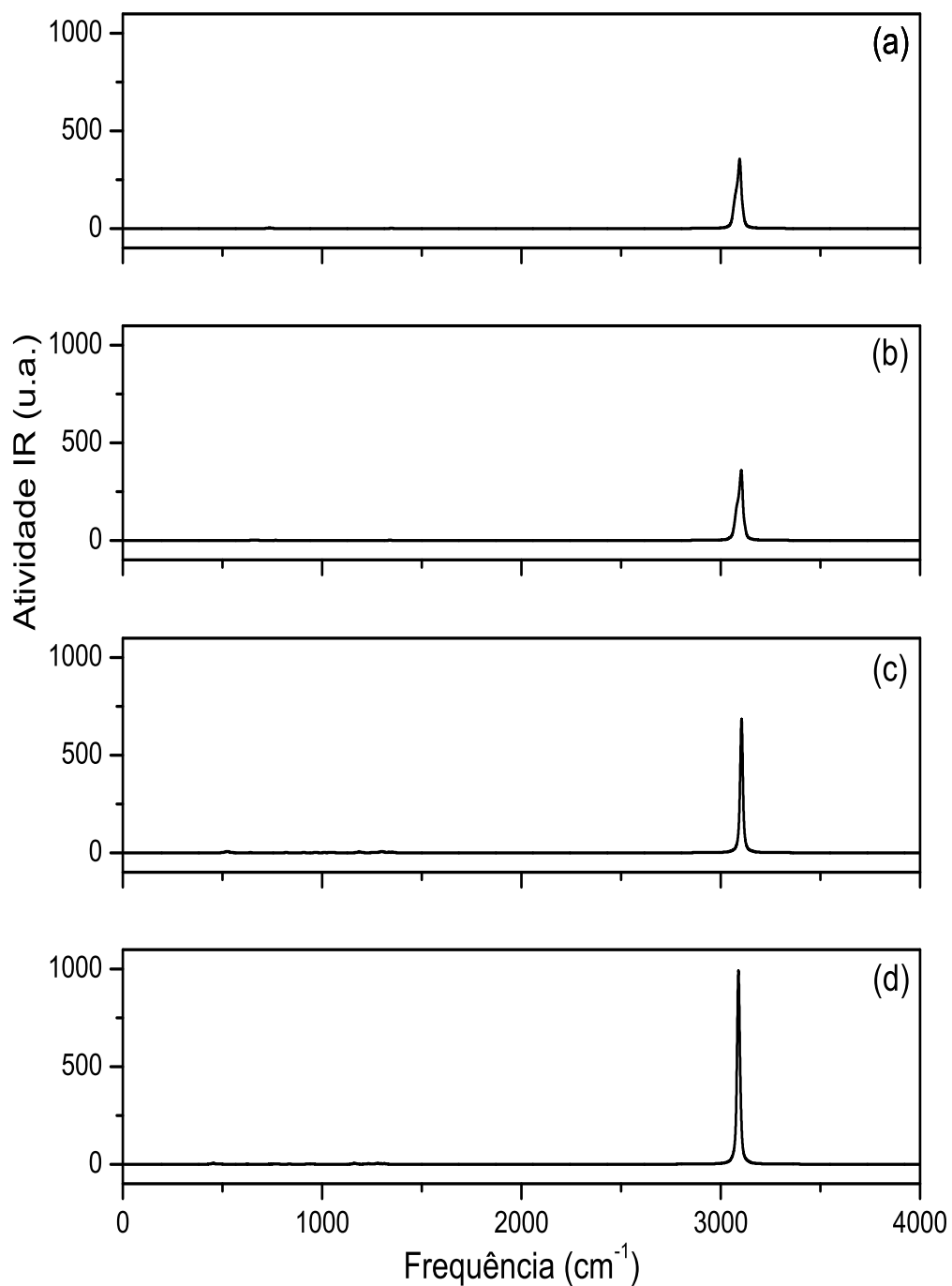


**Figura 4.14** Atividade Infravermelho (IR) em função da frequência para o sistema  $X@C_{20}$  onde se tem em (a)  $C_{20}$ , (b)  $X = He$ , (c)  $X = Li^+$  e (d)  $X = Be^{++}$



**Figura 4.15** Atividade Infravermelho (IR) em função da frequência para o sistema  $X@C_{20}H_{20}$  onde se tem em (a)  $C_{20}H_{20}$ , (b)  $X = He$ , (c)  $X = Li^+$  e (d)  $X = Be^{++}$





**Figura 4.16** Atividade Infravermelho (IR) em função da frequência para o sistema  $GN@C_{20}H_{20}$  onde se tem em (a)  $C_{20}H_{20}$ , (b)  $GN = He$ , (c)  $GN = Ne$  e (d)  $GN = Ar$

## 4.6 Síntese dos Resultados

Neste capítulo estudamos a estabilidade e a estrutura de equilíbrio para os sistemas  $C_{20}$ ,  $C_{20}H_{20}$ ,  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , utilizando a metodologia  $DFT/B3LYP/6-31G^{**}$ . Obtivemos os parâmetros geométricos, a saber,  $r_{C-C}$ ,  $r_{C-H}$  e  $r_{C-X}$  dos sistemas estudados a partir de cálculos de otimização de geometria e analisamos a estabilidade a partir das energias de inclusão e das frequências de vibração na aproximação harmônica. Nossos resultados foram comparados com os encontrados na literatura [36, 96], estando em bom acordo; desta forma, ampliamos nossos estudos para as propriedades eletrônicas e ópticas desses sistemas. Utilizando a  $TDDFT/B3LYP/6-31G^{**}$ , realizamos cálculos das 150 primeiras energias de excitação para o  $X@C_{20}$ , e das 200 primeiras energias de excitação para o  $X@C_{20}H_{20}$  e apresentamos as principais transições eletrônicas que ocorrem na faixa de energia estudada e os espectros de absorção. Em nossa análise, demos um destaque para os efeitos devido ao confinamento dos átomos/íons  $X = He, Li^+$  e  $Be^{++}$  e dos gases nobres  $Ne$  e  $Ar$ . Construímos os gráficos da PDOS, para analisar as contribuições dos átomos confinados e como estes podem modificar as propriedades dos sistemas. Observamos que as propriedades estudadas podem variar drasticamente a depender do átomo/íon confinado nas estruturas do  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$ .

## Capítulo 5

# Confinamento por Potenciais Modelo simulando Sistemas do Tipo $A@C_n$

No Capítulo 4 apresentamos o estudo que realizamos sobre sistemas do tipo  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , utilizando cálculos *ab initio*. Neste caso, o sistema é visto como um todo, e as informações sobre os efeitos do confinamento são obtidas por comparação dos sistemas  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ , com as estruturas vazias, isto é,  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$ . Neste capítulo, apresentaremos um estudo no qual a estrutura de carbono que compõe a cavidade  $C_n$  é substituída por um potencial modelo, e analisaremos os efeitos deste potencial sobre átomos e íons. Para isto, apresentamos uma formulação analítica para descrever estes sistemas utilizando potenciais modelo e o método variacional.

### 5.1 Potenciais Modelo

Na descrição dos sistemas  $A@C_n$ , sendo  $A$  o átomo/íon inserido na cavidade e  $n$  a quantidade de átomos de Carbono que constitui a cavidade, alguns autores vêm propondo diferentes potenciais modelo, dos quais podemos destacar:

- O Potencial tipo delta de Dirac [103, 41, 42],

$$V_{conf} = -U_0\delta(r - R), \quad (5.1)$$

onde  $U_0$  é a profundidade do potencial e  $R$  é o raio da cavidade.

- O Potencial Quadrado [2, 43]:

$$V_{conf} = \begin{cases} 0; & \text{para } r < R_0 \text{ e } r > R + \delta \\ -U_0; & \text{para } r \geq R_0 \text{ e } r \leq R + \delta \end{cases} \quad (5.2)$$

em que,  $R_0 = R - \delta/2$  é raio interno e  $\delta$  é a largura da barreira do potencial.

- O Potencial Gaussiano [45]:

$$V_{conf} = -U_0e^{-(r-R)^2/\sigma^2}, \quad (5.3)$$

em que  $\sigma$  é a semilargura da gaussiana.

- O Potencial Difuso, tipo Wood-Saxon [44]:

$$V_{conf} = - \frac{U_0}{1 + e^{\frac{R-r}{\eta}}} \Big|_{r \leq R + \frac{1}{2}\delta} - \frac{U_0}{1 + e^{\frac{r-R-\delta}{\eta}}} \Big|_{r > R + \frac{1}{2}\delta}, \quad (5.4)$$

onde  $\eta$  é o parâmetro de difusão.

- O potencial *Power-Exponential* [104],

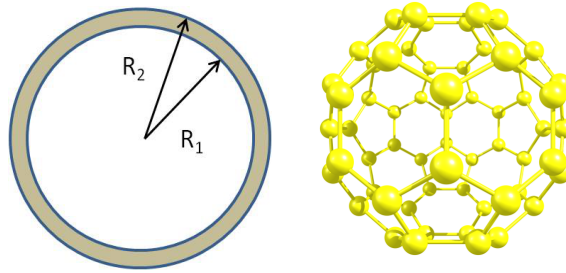
$$V_{conf} = -U_0e^{-(r-R)^p/\sigma^p}, \quad (5.5)$$

sendo  $p$  um parâmetro livre. Este último é bem versátil pois, para  $p = 2$ , reproduz o potencial gaussiano, para  $p \rightarrow \infty$  reproduz o potencial quadrado e, para  $p > 2$ , tem a forma do potencial difuso.

Os parâmetros que definem as características e propriedades geométricas dos potenciais modelo são determinados, em geral, por ajustes de dados teóricos da eletroafinidade e seções de choque com valores experimentais [105]. A largura da barreira

de potencial, por exemplo, é escolhida comumente como sendo  $\delta \approx 1,0 \text{ \AA} \approx 1,89u.a.$  [106, 43], que foi determinada ajustando a secção de choque de fotoabsorção calculada para o  $C_{60}$  com valores experimentalmente medidos. Outros valores têm sido propostos, a exemplo de  $\delta = 1,25u.a.$  [107].

Podemos ver na Figura (5.2), uma representação do potencial modelo, onde  $R_1$  e  $R_2$  são os raios internos e externos da cavidade do  $C_n$  e a diferença  $\delta = R_2 - R_1$  define a largura da barreira do potencial.



**Figura 5.1** Representação da cavidade utilizada para simular a estrutura de carbono  $C_n$ .  $R_1$  e  $R_2$  são, respectivamente, os raios interno e externo da cavidade.

## 5.2 Átomos e Íons Confinados por uma Estrutura de Carbono: $A@C_n$

No desenvolvimento desta parte do trabalho iremos utilizar o método variacional no estudo de átomos confinados por diferentes potenciais externos que simulam o confinamento por uma estrutura de carbono tipo fulereno,  $C_n$ . Para ilustrar a aplicação deste método vamos considerar o caso que o potencial de confinamento,  $V_{conf}$ , atua modificando a interação elétron-núcleo, fazendo variar um certo parâmetro  $\alpha$  na função de onda. Neste contexto, realiza-se um cálculo variacional do estado fundamental para obter uma expressão  $\alpha = \alpha(V_{conf})$ , assim como proposto por Mitnik et al [108], que utilizaram em seu trabalho uma função do tipo gaussiana. Aqui nós

desenvolveremos a teoria com a função 1s exponencial, dada por:

$$\psi_{1s} = 2(\alpha Z)^{3/2} e^{-\alpha Z r}, \quad (5.6)$$

sendo  $Z$  o número atômico; denominaremos esse processo de Método Variacional  $\alpha(V_{conf})$ .

### 5.2.1 Átomos e Íons de um Elétron

O Hamiltoniano para o problema envolvendo um elétron pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{conf}(r) \\ &= \hat{H}_0 + V_{conf}(r), \end{aligned} \quad (5.7)$$

sendo  $\hat{H}_0$  o Hamiltoniano do sistema livre e  $V_{conf}(r)$  o potencial modelo que simula a estrutura do fulereno. O funcional energia pode então ser escrito como:

$$\begin{aligned} E[\alpha] &= \frac{\langle \psi | \hat{H}_0 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} + \frac{\langle \psi | \hat{V}_{conf} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= E_0 + E^*, \end{aligned} \quad (5.8)$$

onde  $E_0$  é a energia do sistema livre

$$E_0 = \frac{\alpha Z^2}{2}(\alpha - 2), \quad (5.9)$$

e  $E^*$  é o termo que contém informações sobre o potencial de confinamento, isto é:

$$E^* = 4(\alpha Z)^3 \omega(\alpha), \quad (5.10)$$

com

$$\omega(\alpha) = \int_0^\infty e^{-2\alpha Z r} \hat{V}_{conf} r^2 dr. \quad (5.11)$$

A forma de  $\omega$  irá depender do potencial modelo utilizado. De forma geral, minimizando o funcional energia em relação ao parâmetro  $\alpha$ , ou seja,

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0 \quad (5.12)$$

teremos:

$$\alpha Z^2 - Z^2 + 4Z^3 \alpha^2 \left( 3\omega(\alpha) + \alpha \frac{\partial \omega(\alpha)}{\partial \alpha} \right) = 0, \quad (5.13)$$

que é a expressão que mostra como o parâmetro  $\alpha$  se modifica em função do grau de confinamento. Podemos perceber que, para  $V_{conf} = 0$  a expressão (5.13) se reduz ao caso do sistema livre, tendo como solução  $\alpha = 1$ .

## 5.2.2 Átomos e Íons com dois Elétrons

O procedimento desenvolvido na **Seção 5.2.1** pode ser estendido para o estudo do estado fundamental de sistemas atômicos confinados contendo dois elétrons. Neste caso o Hamiltoniano tem a forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} + V_{conf}(r_1) + V_{conf}(r_2), \quad (5.14)$$

e o funcional energia pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} E[\alpha] &= \frac{\langle \psi | \hat{H}_0 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} + \frac{\langle \psi | \hat{V}_{conf}(r_1) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} + \frac{\langle \psi | \hat{V}_{conf}(r_2) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \\ &= E_0 + E^* \end{aligned} \quad (5.15)$$

Considerando a função de onda para o estado fundamental sendo composta pelo produto de duas funções do tipo  $1s$  (5.6), na forma:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{(\alpha Z)^3}{\pi} e^{-\alpha Z r_1} e^{-\alpha Z r_2} \quad (5.16)$$

teremos:

$$E_0 = (\alpha Z)^2 - \left( \frac{5 - 16Z}{8} \right) \alpha Z \quad (5.17)$$

e

$$E^* = 4(\alpha Z)^3 (\omega_1(\alpha) + \omega_2(\alpha)) \quad (5.18)$$

em que

$$\omega_1 = \int_0^\infty e^{-2\alpha Z r_1} V_{conf}(r_1) r_1^2 dr_1 = \int_0^\infty e^{-2\alpha Z r_2} V_{conf}(r_2) r_2^2 dr_2 = \omega_2. \quad (5.19)$$

Minimizando o funcional energia (5.15) em relação ao parâmetro  $\alpha$ , com  $\omega_1 = \omega_2 = \omega(\alpha)$  teremos a equação:

$$2Z^2(\alpha - 1) + \frac{5Z}{8} + 8Z^3\alpha^2 \left( 3\omega(\alpha) + \alpha \frac{\partial \omega(\alpha)}{\partial \alpha} \right) = 0 \quad (5.20)$$

que devemos resolver para encontrar os parâmetros  $\alpha$  para diferentes condições de confinamento e minimizar o funcional energia. Para o caso em que o sistema se encontra livre,  $V_{conf} = 0$ , a expressão (5.20) se reduz ao caso do átomo livre, isto é:

$$\alpha = 1 - \frac{5}{16Z}. \quad (5.21)$$

Esta formulação pode servir de base para o desenvolvimento de problemas utilizando um número maior de funções. Por exemplo, pode-se utilizar como funções base, na descrição de sistemas Hidrogenóides confinados, o conjunto  $\{1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, \dots\}$  formado por soluções exatas para o átomo Hidrogênio livre, dadas por:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r, \alpha) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (5.22)$$

sendo

$$R_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!2n}} \left(\frac{2\alpha Z}{n}\right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha Z}{n}r} \left(\frac{2\alpha Zr}{n}\right)^l H[-(n-l-1), 2l+2, \frac{2\alpha Zr}{n}]$$

em que  $H[\gamma, \beta, x]$  são funções Hipergeométricas confluentes, e  $Y_l^m(\theta, \phi)$  são os Harmônicos Esféricos. Utilizamos então as funções (5.22) para formar a combinação linear:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i, \quad (5.23)$$

com os parâmetros  $\alpha$  sendo determinados pela equação (5.13) e os coeficientes  $c_i$  sendo os novos parâmetros variacionais lineares. Substituindo (5.23) em (5.8) e realizando a minimização do funcional com respeito aos parâmetros lineares  $c_i^*$ , teremos o sistema de equações:

$$\sum_{j=1}^N c_j H_{ij} - E \sum_{j=1}^N c_j S_{ij} = 0. \quad (5.24)$$



em que,

$$H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle \quad (5.25)$$

e

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (5.26)$$

sendo então a solução de (5.24) obtida calculando-se o determinante

$$\det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0. \quad (5.27)$$

que possibilita encontrar a energia  $E$ , os coeficientes  $c_i$  e daí a função dada por (5.23).

## 5.3 Aplicações

Aplicaremos nesta seção nosso desenvolvimento para simular o confinamento do tipo  $H@C_n$  e  $A@C_n$ , sendo  $A$  íons de um elétron, para os potenciais modelo quadrado e gaussiano. Como funções base, utilizaremos as soluções analíticas para o Hidrogênio livre.

### 5.3.1 Átomos e Íons de um Elétron

Quanto ao Potencial Quadrado, o descreveremos como um potencial atrativo e de barreira penetrável, dado por:

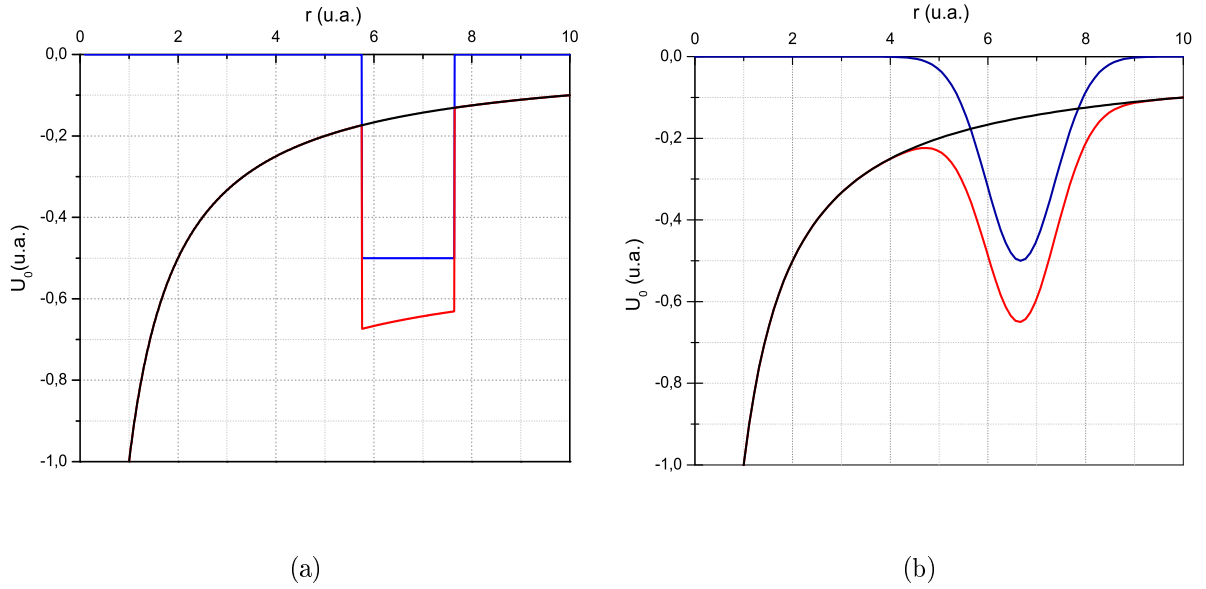
$$V_{conf} = \begin{cases} 0; & \text{para } r < R_0 \text{ e } r > R_0 + \delta \\ -U_0; & \text{para } r \geq R_0 \text{ e } r \leq R_0 + \delta \end{cases} \quad (5.28)$$

em que  $R_0$ ,  $U_0$  e  $\delta$  são, respectivamente, o raio interno da cavidade  $C_n$ , a profundidade e a largura da barreira do potencial. Consideramos, para este caso, que o raio do  $C_n$  é dado por  $R_c = R_0 + \delta/2$ .

No caso do Potencial Gaussiano, temos:

$$V_{conf} = -U_0 e^{-(r-R_c)^2/\sigma^2}, \quad (5.29)$$

em que  $R_c$ ,  $U_0$  e  $\sigma$  são, respectivamente, o raio do fullereno, a profundidade e a semilargura do poço de potencial.



**Figura 5.2** Potenciais Modelo, com  $U_0 = 0,5u.a.$ : (a) Quadrado e (b) Gaussiano. Em azul os potenciais modelo  $V_{conf}$ , em preto o potencial de Coulomb  $V$ , e em vermelho o potencial efetivo  $V_{ef} = V + V_{conf}$ .

Em nosso estudo, utilizamos o conjunto de funções (5.22), tendo um parâmetro  $\alpha$  a determinar e que, como vimos na seção anterior, deve satisfazer a equação:

$$\alpha Z^2 - Z^2 + 4Z^3 \alpha^2 \left( 3\omega(\alpha) + \alpha \frac{\partial \omega(\alpha)}{\partial \alpha} \right) = 0. \quad (5.30)$$

### Potencial Quadrado

Para este potencial temos que  $\omega$ , o termo que contém as informações do potencial de confinamento é, pela equação (5.11):

$$\begin{aligned} \omega(\alpha) &= \int_0^\infty e^{-2\alpha Z r} V_{conf} r^2 dr \\ &= -U_0 \int_R^{R+\delta} e^{-2\alpha Z r} r^2 dr \end{aligned} \quad (5.31)$$

que, realizada a integração, fica escrito como

$$\begin{aligned} \omega(\alpha) = & \frac{U_0}{2Z\alpha} \left( \frac{(R+\delta)^2}{e^{2\alpha Z(R+\delta)}} - \frac{R^2}{e^{2\alpha ZR}} \right) + \frac{U_0}{2Z^2\alpha^2} \left( \frac{(R+\delta)}{e^{2\alpha Z(R+\delta)}} - \frac{R}{e^{2\alpha ZR}} \right) \\ & + \frac{U_0}{4Z^3\alpha^3} \left( \frac{1}{e^{2\alpha Z(R+\delta)}} - \frac{1}{e^{2\alpha ZR}} \right). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Substituindo (5.32) em (5.30), chegaremos a

$$\alpha Z^2 - Z^2 + 4U_0 Z^3 \alpha^2 \left( \frac{R^3}{e^{2\alpha ZR}} - \frac{(R+\delta)^3}{e^{2\alpha Z(R+\delta)}} \right) = 0, \quad (5.33)$$

que nos dá, para cada valor de  $U_0$ , o valor do parâmetro  $\alpha$  que minimiza a energia.

### Potencial Gaussiano

Para o Potencial Gaussiano, temos, pela equação (5.11)

$$\begin{aligned} \omega(\alpha) &= \int_0^\infty e^{-2\alpha Zr} V_{conf} r^2 dr \\ &= -U_0 \int_0^\infty e^{-2\alpha Zr} e^{-(r-R_c)^2/\sigma^2} r^2 dr. \end{aligned} \quad (5.34)$$

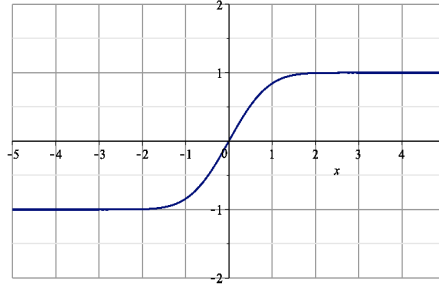
Integrando, temos a forma explícita de  $\omega(\alpha)$  dada por:

$$\begin{aligned} \omega(\alpha) &= \frac{U_0\sigma^2}{2} e^{-R^2/\sigma^2} (\alpha Z\sigma^2 - R) \\ &\quad - \frac{\sigma U_0\sqrt{\pi}}{4} (2Z^2\alpha^2\sigma^4 - 4RZ\alpha\sigma^2 + 2R^2 + \sigma^2) \left( \operatorname{erf}\left(\frac{-Z\alpha\sigma^2 + R}{\sigma}\right) + 1 \right) e^{Z^2\alpha^2\sigma^2 - 2Z\alpha R} \end{aligned} \quad (5.35)$$

em que  $\operatorname{erf}(x)$  é a função erro, definida como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (5.36)$$

e tem o comportamento mostrado na Figura (5.3). Substituindo (5.35) em (5.30) obtemos a expressão que determina, para cada valor de  $U_0$ , o  $\alpha$  que minimiza a energia, dado por:



**Figura 5.3** Gráfico da função erro  $erf(x)$ .

$$\begin{aligned}
 & \left\{ Z\alpha\sigma e^{(Z^2\alpha^2\sigma^2 - 2RZ\alpha)} \left( Z^2\alpha^2\sigma^4 + \left( -2RZ\alpha + \frac{1}{2} \right) \sigma^2 + R^2 \right) e^{-\frac{(-Z\alpha\sigma^2 + R)^2}{\sigma^2}} \right. \\
 & + \left[ -\sigma^6 Z^4 \alpha^4 + (3RZ^3 \alpha^3 - 3Z^2 \alpha^2) \sigma^4 + \left( -3R^2 Z^2 \alpha^2 - \frac{3}{4} + \frac{9}{2} RZ\alpha \right) \sigma^2 \right. \\
 & \left. \left. + \alpha R^3 Z - \frac{3}{2} R^2 \right] \left( erf \left( \frac{-Z\alpha\sigma^2 + R}{\sigma} \right) + 1 \right) \sqrt{\pi} e^{-2(-\frac{1}{2}Z\alpha\sigma^2 + R)Z\alpha} \right. \\
 & \left. - \frac{3}{2} e^{-\frac{R^2}{\sigma^2}} \left( -\frac{4}{3} Z\alpha\sigma^2 + R \right) \sigma \right\} 4U_0 Z^3 \alpha^2 + \alpha Z^2 - Z^2 = 0. \quad (5.37)
 \end{aligned}$$

Com os valores de  $\alpha$ , obtidos com as expressões (5.33) e (5.37), resolvemos a equação (5.24) para obter os níveis de energia  $\{1s, 2s, 3s \text{ e } 4s\}$  para o sistema  $A@C_{60}$ , sendo  $A = H, He^+, Li^{++} \text{ e } Be^{+++}$ , em função da profundidade da barreira de potencial  $U_0$ .

### Comparação entre os Potenciais Quadrado e Gaussiano

Visando relacionar os resultados por nós obtidos com cada um dos potenciais modelo e os determinados por outros autores [43, 45, 104, 105], buscamos estabelecer uma relação entre os parâmetros envolvidos nos potenciais, a saber,  $\delta$  no Potencial Quadrado com  $\sigma$  no Potencial Gaussiano, utilizando a relação:

$$\int_0^\infty V_{quadrado} r^2 dr = \int_0^\infty V_{gaussiano} r^2 dr \quad (5.38)$$

ou

$$\int_0^\infty V_{quadrado} dr = \int_0^\infty V_{gaussiano} dr. \quad (5.39)$$

Os resultados obtidos, utilizando (5.38) e (5.39) não diferem muito. Então, usando a equação (5.38) obtivemos que, para haver equivalência entre os potenciais, por exemplo, para um Potencial Quadrado com largura da barreira  $\delta = 1,8 \text{ u.a.}$ , teremos um Potencial Gaussiano com semilargura  $\sigma = 1,0 \text{ u.a.}$ .

### 5.3.2 Resultados e Discussão para Sistemas com um Elétron

Inicialmente faremos uma análise comparativa entre os resultados obtidos com os Potenciais Quadrado e Gaussiano. Podemos observar das expressões obtidas para  $\alpha$ , equações (5.33) e (5.37) que, para  $Z \geq 2$  a contribuição devido ao potencial de confinamento é muito pequena, de forma que  $\alpha \approx 1,0$ , para ambos potenciais modelo estudados. Para  $Z = 1$  e  $Z = 2$ , o comportamento de  $\alpha$  pode ser verificado na Figura (5.4), em que traçamos os gráficos de  $\alpha \times U_0$  para os dois potenciais. Na faixa de valores de  $U_0$  apresentada na Figura 5.4(a), a variação do  $\alpha$  para o Potencial Quadrado é mais suave; para o Potencial Gaussiano,  $\alpha$  apresenta uma variação mais acentuada para  $U_0 > 2,5 \text{ u.a.}$ . Na Figura 5.4(b) podemos verificar que, para  $Z = 2$ , a variação do  $\alpha$  é muito pequena para ambos os potenciais, evidenciando a forte interação elétron-núcleo para este sistema.

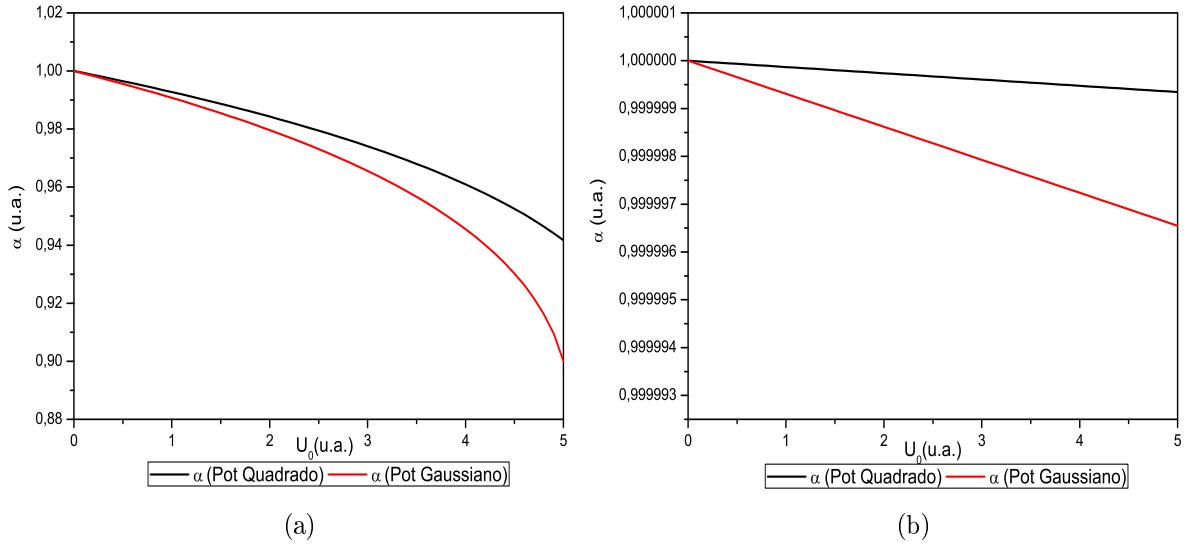
Na Tabela (5.1) apresentamos nossos valores de energia para o sistema  $H@C_{60}$  usando o Potencial Quadrado, com os conjuntos de parâmetros indicados por outros autores, a saber: (I) V. K. Dolmatov et al [106], (II) V. K. Dolmatov et al [105] e (III) V. K. Dolmatov et al [107]. Podemos observar que os resultados por nós obtidos são coerentes e estão de acordo com os obtidos por Grum-Grzhimailo et al [43]. Na Tabela (5.2), comparamos nossos resultados obtidos com o Potencial Gaussiano, com os de outros autores [45, 104] para diferentes profundidades  $U_0$  e para a semilargura  $\sigma = 0,57 \text{ \AA} = 1,077 \text{ u.a.}$ . Podemos perceber que também com este potencial modelo nossa descrição está de acordo com as apresentadas na literatura. Observamos ainda que em ambos potenciais modelo, o estado que sofre maior influência do confinamento é o estado  $2s$ ; isto se deve ao fato desse estado possuir, para o  $C_{60}$ , uma maior densidade na região da barreira de confinamento, o que pode ser visto na Figura (5.5) onde apresentamos as densidades dos estados  $\{1s, 2s, 3s \text{ e } 4s\}$  juntamente com o Potencial Quadrado.

**Tabela 5.1** Nossos resultados para as energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s, para  $H@C_{60}$ , obtidos utilizando o Potencial Quadrado com diferentes conjuntos de parâmetros  $R_0$ ,  $\delta$  e  $U_0$ , comparados com os obtidos por Grum-Grzhimailo et al (IV)[43].

Conjunto	$R_0$	$\delta$	U	1s	2s	3s	4s
(I)	5,75	1,89	-0,302	-0,500297	-0,212067	-0,057427	-0,033201
(II)	5,89	1,9	-0,302	-0,500232	-0,208950	-0,057290	-0,032085
(III)	6,01	1,25	-0,422	-0,500245	-0,207259	-0,056659	-0,031564
(IV)	5,75	1,89	-0,302	-0,50014	-0,17776	-0,05556	

**Tabela 5.2** Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para o  $H@C_{60}$ , em que  $R_c = 6,69$  u.a., utilizando o Potencial Gaussiano com  $\sigma = 1,077$  u.a. para diferentes valores de  $U_0$ . Na primeira linha nossos resultados; os obtidos por outros autores, estão na segunda linha [104] e na terceira linha [45] para comparação.

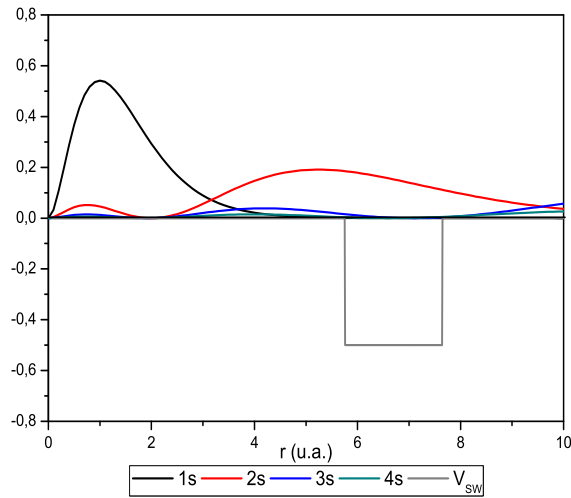
$U_0$	1s	2s	3s	4s
	-0,500899	-0,269595	-0,060703	-0,033115
0,500	-0,501274	-0,222678	-0,056491	-0,031553
	-0,5013	-0,2224	-0,0565	-0,0316
	-0,500489	-0,218775	-0,059083	-0,032457
0,325	-0,500557	-0,250435	-0,059865	-0,033641
	-0,5006	-0,2504	-0,0599	-0,0336
	-0,500212	-0,171613	-0,057299	-0,031970
0,162	-0,500223	-0,179871	-0,057490	-0,032183
	-0,5002	-0,1799	-0,0575	-0,0322



**Figura 5.4** Carga efetiva  $\alpha$  em função da profundidade da barreira do potencial  $U_0$ . Comparação entre o  $\alpha$  obtido para o Potencial Quadrado e para o Potencial Gaussiano: (a) para  $Z = 1$  e (b) para  $Z = 2$ .

Nossos resultados relativos à energia, obtidos para o sistema  $A@C_n$  com  $A = H, He^+, Li^{++}$  e  $Be^{+++}$  para as cavidades  $C_{60}, C_{36}$  e  $C_{20}$ , cujos raios são  $R_{60} = 6,69 u.a.$ ,  $R_{36} = 4,69 u.a.$  e  $R_{20} = 3,8 u.a.$  e a profundidade da barreira de potencial  $U_{60} = -0,42 u.a.$  e  $U_{36} = U_{20} = -0,32 u.a.$ , com diferentes parâmetros são apresentados nas Tabelas (5.6), (5.7), (5.8) e (5.9) para o Potencial Quadrado com  $\delta = 1,25 u.a.$  e  $R_0 = R_n - \frac{\delta}{2}$ , e para o Potencial Gaussiano com  $\sigma = 0,7 u.a.$ . Já nas Tabelas (5.10), (5.11), (5.12) e (5.13), utilizamos o Potencial Quadrado com  $\delta = 1,89 u.a.$  e  $R_0 = R_n - \frac{\delta}{2}$ , e o Potencial Gaussiano com  $\sigma = 1,0 u.a.$ . Podemos observar que, à medida que aumentamos o número atômico  $Z$ , os estados mais externos vão sendo mais afetados.

Nas Figuras (5.6) e (5.7) apresentamos o comportamento das energias dos estados  $1s, 2s, 3s$  e  $4s$  em função de  $U_0$ , para os sistemas  $H@C_{60}$  ( $Z=1$ ) e  $He^+@C_{60}$  ( $Z=2$ ), na presença dos Potenciais Quadrado e Gaussiano. Nas duas figuras há resultados considerando o parâmetro  $\alpha$  constante (e igual a  $1,0 u.a.$ ) e variando-o segundo as Equações (5.33) para o Potencial Quadrado e (5.37) para o Potencial Gaussiano. Para o Potencial Quadrado,



**Figura 5.5** Potencial Quadrado para o  $C_{60}$  e as densidades dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para o átomo Hidrogênio.

Figura (5.6), observamos que, qualitativamente ambas descrições são coerentes e estão de acordo com a literatura; quantitativamente observamos uma pequena diferença, devido à variação suave do parâmetro  $\alpha$ . Para o Potencial Gaussiano podemos notar, nas Figuras (5.7(a)) e (5.7(b)), que há uma variação quantitativa maior se compararmos os resultados para  $\alpha$  constante (e igual a 1,0 u.a.) e variando segundo a Equação (5.37); no entanto, qualitativamente o comportamento é similar. Para ambos potenciais, quando  $Z=2$  podemos observar que as descrições com  $\alpha$  constante e variável diferem pouco.

Ainda nas Figuras (5.6) e (5.7) podemos observar que, para  $Z = 1$  há um efeito maior do confinamento nos estados 1s e 2s, para a faixa de  $U_0$  analisada, enquanto que para  $Z = 2$  o estado 3s começa a ser afetado. Um outro ponto a ser analisado é com relação ao alcance e comportamento dos potenciais estudados; por um lado temos o Potencial Quadrado que é descontínuo em  $r = R$  e em  $r = R + \delta$  e, por outro, o Potencial Gaussiano que apresenta uma variação suave entre a região do interior da cavidade e a barreira de potencial. O efeito devido a esta diferença de comportamento pode ser visto comparando os resultados nas Figuras (5.6(b)) e (5.7(b)), para  $Z = 1$ ; nessas figuras observamos, com o auxílio da Tabela (5.4), que para  $U_0 > 1,0$  u.a. os valores de energia para o Potencial Gaussiano decrescem



mais rapidamente.

Ainda na Tabela (5.4), comparamos nossos resultados para a energia do estado  $1s$  com os obtidos por M Neek-Amal et al [13], em que utilizaram um método Monte Carlo com Difusão, e como função teste uma combinação de uma função exponencial com uma gaussiana. Isto pode justificar o fato observado que, os resultados obtidos por estes autores, decrescem mais rapidamente a partir de  $U_0 \approx 0,7$  u.a. enquanto que em nossos cálculos, os valores de energia decrescem mais rapidamente a partir de  $U_0 \approx 1,0$  u.a. Na Tabela (5.5) apresentamos nossos resultados para as energias dos estados  $2s$ ,  $3s$  e  $4s$  em função de  $U_0$  para os Potenciais Quadrado e Gaussiano.

Na Figura (5.8) apresentamos os níveis de energia para os estados  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  e  $4s$  para os sistemas com  $Z = 3$  e  $Z = 4$ . Considerando que para estes sistemas  $\alpha$  é praticamente constante, apresentamos naquela figura os gráficos apenas para  $\alpha = 1,0$ . Podemos observar que, para estes casos, os estados  $3s$  e  $4s$  também são afetados pelo efeito do confinamento.

Um fenômeno que ocorre nesses sistemas  $A@C_n$  é conhecido como "Colapso Especular" (*Mirror Collapses*) [106, 108]. Considerando o sistema  $H@C_n$  para elucidá-lo notemos que, para valores de  $U_0$  pequeno, o estado de mais baixa energia é descrito pelo estado  $1s$ , (vide Figura (5.6(a)), por exemplo): com energia  $E_{1s} = -0,500$  u.a. e densidade eletrônica quase nula para este estado na região da barreira de potencial, este estado "sente" pouco a interação com a barreira; por outro lado, a densidade eletrônica do estado  $2s$ , comparativamente, tem um valor considerável na região da barreira de potencial, de forma que este estado "sente" mais os efeitos do confinamento. Ao aumentar gradativamente a profundidade da barreira de potencial, isto é, para maiores valores de  $U_0$ , podemos perceber um decréscimo brusco nos valores de energia do estado  $2s$  até que, para um dado valor  $U_0$  este estado assume o valor de energia  $E_{2s} = -0,500$  u.a. e a energia do estado  $1s$  começa a decrescer bruscamente, o que é interpretado dizendo ser este estado "atraído" pela barreira de potencial, havendo em consequência uma inversão entre os estados  $1s$  e  $2s$ , o que representaremos como  $2s \rightarrow 1s$ . Este efeito também é observado [45, 104, 106] à medida que se aumenta o valor de  $U_0$ , para os estados seguintes  $3s$ ,  $4s$ , etc. Nossos resultados relativos ao fenômeno "Colapso Especular" estão apresentados na Tabela (5.3), com indicação dos valores de  $U_0$  onde ocorrem as inversões.

**Tabela 5.3** Valores de  $U_0$  (u.a.) para os quais ocorrem inversão de estados para os sistemas  $A@C_{60}$  com os Potenciais Quadrado e Gaussiano (negrito).

Átomo/Íon	$4s \rightarrow 3s$	$3s \rightarrow 2s$	$2s \rightarrow 1s$
H			1,28
			<b>1,23</b>
He <sup>+</sup>		4,23	0,63
		<b>4,32</b>	<b>0,61</b>
Li <sup>++</sup>	0,31	2,01	11,45
	<b>0,32</b>	<b>2,04</b>	<b>11,86</b>
Be <sup>+++</sup>	0,85	3,36	16,81
	<b>0,83</b>	<b>3,35</b>	<b>17,05</b>

Nas Figuras (5.9) e (5.10) apresentamos o comportamento da carga efetiva  $\alpha$  e das energias dos estados  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  e  $4s$  em função do raio  $r$  da cavidade  $C_n$ , considerando um valor fixo para  $U_0 = -0,4$  u.a. e diferentes parâmetros para os potenciais. Podemos observar na Figura (5.9) que, para valores grandes de  $r$  o valor de  $\alpha$  tende a ser constante e igual a 1,0 para ambos potenciais. Para valores de  $r < 7,0$  u.a. os valores de  $\alpha$  diferem para os potenciais estudados, sendo que os valores obtidos para o Potencial Gaussiano crescem muito rapidamente para pequenos valores de  $r$ . Na Figura (5.10) podemos notar que, para valores de  $r$  que se encontram entre os valores de  $R_0$  para as cavidades  $C_{20}$  e  $C_{60}$ , o valor da energia do estado  $2s$  é o que mais sofre influência do potencial (maior variação da energia); já para a região em que está o valor de  $R_0$  do  $C_{240}$  o valor da energia do estado  $3s$  é o mais afetado pelo potencial e as energias dos estados  $1s$  e  $2s$  tendem aos valores do sistema livre.

**Tabela 5.4** Energia do estado  $1s$  em função de  $U_0$ , em unidades atômicas, para os Potenciais Quadrado (índice pq) e Gaussiano (índice pg), comparados com o obtido por M Neek-Amal et al [13]

$U_0(\text{u.a.})$	$1s_{pq}$	$1s_{pg}$	Ref.[13]
0,00	-0,5000	-0,5000	-0,5000
0,08	-0,5001	-0,5001	-0,5002
0,16	-0,5002	-0,5001	-0,5005
0,24	-0,5003	-0,5002	-0,5009
0,32	-0,5004	-0,5003	-0,5010
0,40	-0,5005	-0,5004	-0,5011
0,48	-0,5007	-0,5006	-0,5012
0,56	-0,5009	-0,5007	-0,5056
0,64	-0,5011	-0,5009	-0,5061
0,72	-0,5014	-0,5012	-0,5259
0,80	-0,5017	-0,5016	-0,5789
0,88	-0,5021	-0,5020	-0,6399
0,96	-0,5027	-0,5028	-0,7001
1,04	-0,5036	-0,5039	-0,7622
1,12	-0,5050	-0,5059	-0,8271
1,20	-0,5070	-0,5099	-0,8929
1,28	-0,5114	-0,5187	-0,9584
1,36	-0,5193	-0,5345	-1,0242
1,44	-0,5333	-0,5546	-1,0934
1,52	-0,5515	-0,5766	-1,1612
1,60	-0,5706	-0,5994	-1,2297

**Tabela 5.5** Carga efetiva  $\alpha$  e energia dos estados 2s, 3s e 4s, em função de  $U_0$ , em unidades atômicas para os Potenciais Quadrado (índice pq) e Gaussiano (índice pg).

$U_0$	$\alpha_{pq}$	$\alpha_{pg}$	$2s_{pq}$	$2s_{pg}$	$3s_{pq}$	$3s_{pg}$	$4s_{pq}$	$4s_{pg}$
0,00	1,0000	1,0000	-0,1250	-0,1250	-0,0556	-0,0556	-0,0312	-0,0313
0,08	0,9993	0,9994	-0,1464	-0,1480	-0,0563	-0,0561	-0,0316	-0,0315
0,16	0,9986	0,9988	-0,1679	-0,1710	-0,0570	-0,0566	-0,0318	-0,0317
0,24	0,9979	0,9982	-0,1894	-0,1941	-0,0577	-0,0571	-0,0321	-0,0319
0,32	0,9972	0,9976	-0,2110	-0,2173	-0,0583	-0,0575	-0,0324	-0,0320
0,40	0,9965	0,9970	-0,2326	-0,2405	-0,0589	-0,0580	-0,0326	-0,0322
0,48	0,9957	0,9964	-0,2542	-0,2637	-0,0595	-0,0584	-0,0329	-0,0324
0,56	0,9950	0,9958	-0,2759	-0,2869	-0,0601	-0,0588	-0,0332	-0,0326
0,64	0,9943	0,9951	-0,2976	-0,3101	-0,0606	-0,0592	-0,0334	-0,0327
0,72	0,9935	0,9945	-0,3192	-0,3333	-0,0613	-0,0596	-0,0336	-0,0329
0,80	0,9927	0,9938	-0,3408	-0,3564	-0,0618	-0,0601	-0,0338	-0,0330
0,88	0,9919	0,9932	-0,3623	-0,3794	-0,0626	-0,0605	-0,0339	-0,0332
0,96	0,9911	0,9925	-0,3837	-0,4023	-0,0635	-0,0609	-0,0338	-0,0333
1,04	0,9903	0,9918	-0,4049	-0,4247	-0,0640	-0,0613	-0,0341	-0,0335
1,12	0,9895	0,9911	-0,4256	-0,4464	-0,0647	-0,0617	-0,0342	-0,0336
1,20	0,9887	0,9904	-0,4458	-0,4660	-0,0647	-0,0621	-0,0348	-0,0337
1,28	0,9879	0,9897	-0,4635	-0,4809	-0,0658	-0,0625	-0,0346	-0,0338
1,36	0,9870	0,9890	-0,4778	-0,4888	-0,0659	-0,0629	-0,0352	-0,0340
1,44	0,9861	0,9883	-0,4861	-0,4925	-0,0668	-0,0633	-0,0351	-0,0341
1,52	0,9853	0,9876	-0,4902	-0,4943	-0,0674	-0,0638	-0,0352	-0,0342
1,60	0,9844	0,9868	-0,4935	-0,4953	-0,0675	-0,0642	-0,0357	-0,0343

**Tabela 5.6** Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas  $H@C_{60}$ ,  $H@C_{36}$  e  $H@C_{20}$  para os Potenciais Gaussiano(\*) com  $\sigma = 0,7$  u.a. e Quadrado(\*\*) com  $\delta = 1,25$ u.a.

		$R_n$	$\alpha$	1s	2s	3s	4s
$C_{60}$	*	6,69	0,998019	-0,500256	-0,204677	-0,057053	-0,031804
	**	6,69	0,998253	-0,500220	-0,205453	-0,056550	-0,031573
$C_{36}$	*	4,69	0,974880	-0,505221	-0,199253	-0,062507	-0,033299
	**	4,69	0,976605	-0,504688	-0,201846	-0,062632	-0,033312
$C_{20}$	*	3,80	0,928397	-0,518749	-0,166631	-0,062637	-0,033426
	**	3,80	0,928339	-0,517602	-0,167202	-0,062871	-0,033491

**Tabela 5.7** Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas  $He^+@C_{60}$ ,  $He^+@C_{36}$  e  $He^+@C_{20}$  para os Potenciais Gaussiano(\*) com  $\sigma = 0,7$  u.a. e Quadrado(\*\*) com  $\delta = 1,25$ u.a.

		r	$\alpha$	1s	2s	3s	4s
$C_{60}$	*	6,69	1,000000	-2,000000	-0,508937	-0,325927	-0,131267
	**	6,69	1,000000	-2,000000	-0,508406	-0,328715	-0,130732
$C_{36}$	*	4,69	0,999972	-2,000008	-0,549048	-0,254771	-0,135953
	**	4,69	0,999986	-2,000004	-0,548204	-0,254451	-0,136421
$C_{20}$	*	3,80	0,999584	-2,000193	-0,591617	-0,230426	-0,129773
	**	3,80	0,999750	-2,000098	-0,592684	-0,227592	-0,128972

**Tabela 5.8** Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas  $Li^{++}@C_{60}$ ,  $Li^{++}@C_{36}$  e  $Li^{++}@C_{20}$  para os Potenciais Gaussiano(\*) com  $\sigma = 0,7$  u.a. e Quadrado(\*\*) com  $\delta = 1,25$ u.a.

		r	$\alpha$	1s	2s	3s	4s
$C_{60}$	*	6,69	1,000000	-4,500000	-1,125107	-0,557007	-0,327967
	**	6,69	1,000000	-4,500000	-1,125078	-0,556784	-0,328195
$C_{36}$	*	4,69	1,000000	-4,500000	-1,131263	-0,609869	-0,289188
	**	4,69	1,000000	-4,500000	-1,130154	-0,614243	-0,287603
$C_{20}$	*	3,80	0,999997	-4,500002	-1,155448	-0,598338	-0,298657
	**	3,80	0,999999	-4,500000	-1,152822	-0,603830	-0,299795

**Tabela 5.9** Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas  $Be^{+++}@C_{60}$ ,  $Be^{+++}@C_{36}$  e  $Be^{+++}@C_{20}$  para os Potenciais Gaussiano(\*) com  $\sigma = 0,7$  u.a. e Quadrado(\*\*) com  $\delta = 1,25$ u.a.

		r	$\alpha$	1s	2s	3s	4s
$C_{60}$	*	6,69	1,000000	-8,000000	-2,000001	-0,898421	-0,616271
	**	6,69	1,000000	-8,000000	-2,000001	-0,897473	-0,619673
$C_{36}$	*	4,69	1,000000	-8,000000	-2,000432	-0,962004	-0,534945
	**	4,69	1,000000	-8,000000	-2,000255	-0,961316	-0,533147
$C_{20}$	*	3,80	1,000000	-8,000000	-2,005210	-1,016605	-0,512196
	**	3,80	1,000000	-8,000000	-2,003618	-1,022780	-0,507961

**Tabela 5.10** Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas  $H@C_{60}$ ,  $H@C_{36}$  e  $H@C_{20}$  para os Potenciais Gaussiano(\*) com  $\sigma = 1,0$  u.a. e Quadrado(\*\*) com  $\delta = 1,89$ u.a.

		r	$\alpha$	1s	2s	3s	4s
$C_{60}$	*	6,69	0,997378	-0,500360	-0,205601	-0,058084	-0,032343
	**	6,69	0,997767	-0,500295	-0,211488	-0,057418	-0,032000
$C_{36}$	*	4,69	0,955834	-0,510602	-0,223684	-0,063608	-0,033573
	**	4,69	0,957138	-0,509815	-0,234643	-0,063975	-0,033658
$C_{20}$	*	3,80	0,885437	-0,534127	-0,173095	-0,062907	-0,033355
	**	3,80	0,869957	-0,533346	-0,171475	-0,062998	-0,033328

**Tabela 5.11** Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas  $He^+@C_{60}$ ,  $He^+@C_{36}$  e  $He^+@C_{20}$  para os Potenciais Gaussiano(\*) com  $\sigma = 1,0$  u.a. e Quadrado(\*\*) com  $\delta = 1,89$ u.a.

		r	$\alpha$	1s	2s	3s	4s
$C_{60}$	*	6,69	1,000000	-2,000000	-0,510549	-0,323569	-0,132385
	**	6,69	1,000000	-2,000000	-0,510410	-0,333686	-0,131868
$C_{36}$	*	4,69	0,999875	-2,000074	-0,575070	-0,271285	-0,137456
	**	4,69	0,999959	-2,000013	-0,579021	-0,271303	-0,138782
$C_{20}$	*	3,80	0,998565	-2,000952	-0,629804	-0,241468	-0,133252
	**	3,80	0,999344	-2,000294	-0,640466	-0,237680	-0,132438

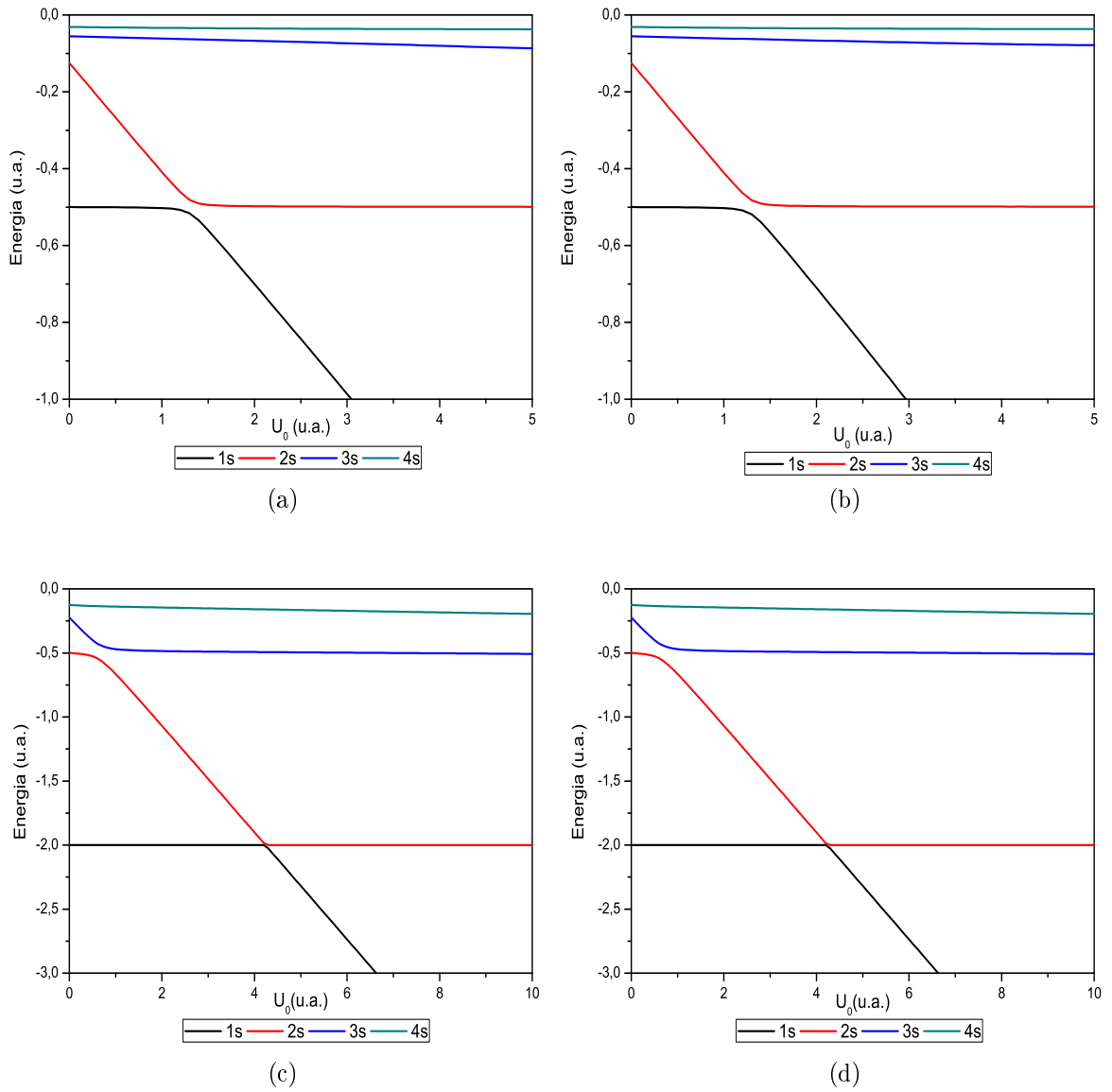
**Tabela 5.12** Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas  $Li^{++}@C_{60}$ ,  $Li^{++}@C_{36}$  e  $Li^{++}@C_{20}$  para os Potenciais Gaussiano(\*) com  $\sigma = 1,0$  u.a. e Quadrado(\*\*) com  $\delta = 1,89$ u.a.

		r	$\alpha$	1s	2s	3s	4s
$C_{60}$	*	6,69	1,000000	-4,500000	-1,125199	-0,559490	-0,329479
	**	6,69	1,000000	-4,500000	-1,125121	-0,563083	-0,331378
$C_{36}$	*	4,69	0,999999	-4,500010	-1,138630	-0,646070	-0,295948
	**	4,69	1,000000	-4,500000	-1,136078	-0,664285	-0,294086
$C_{20}$	*	3,80	0,999951	-4,500050	-1,179856	-0,628822	-0,301255
	**	3,80	0,999997	-4,500002	-1,177347	-0,644011	-0,302996

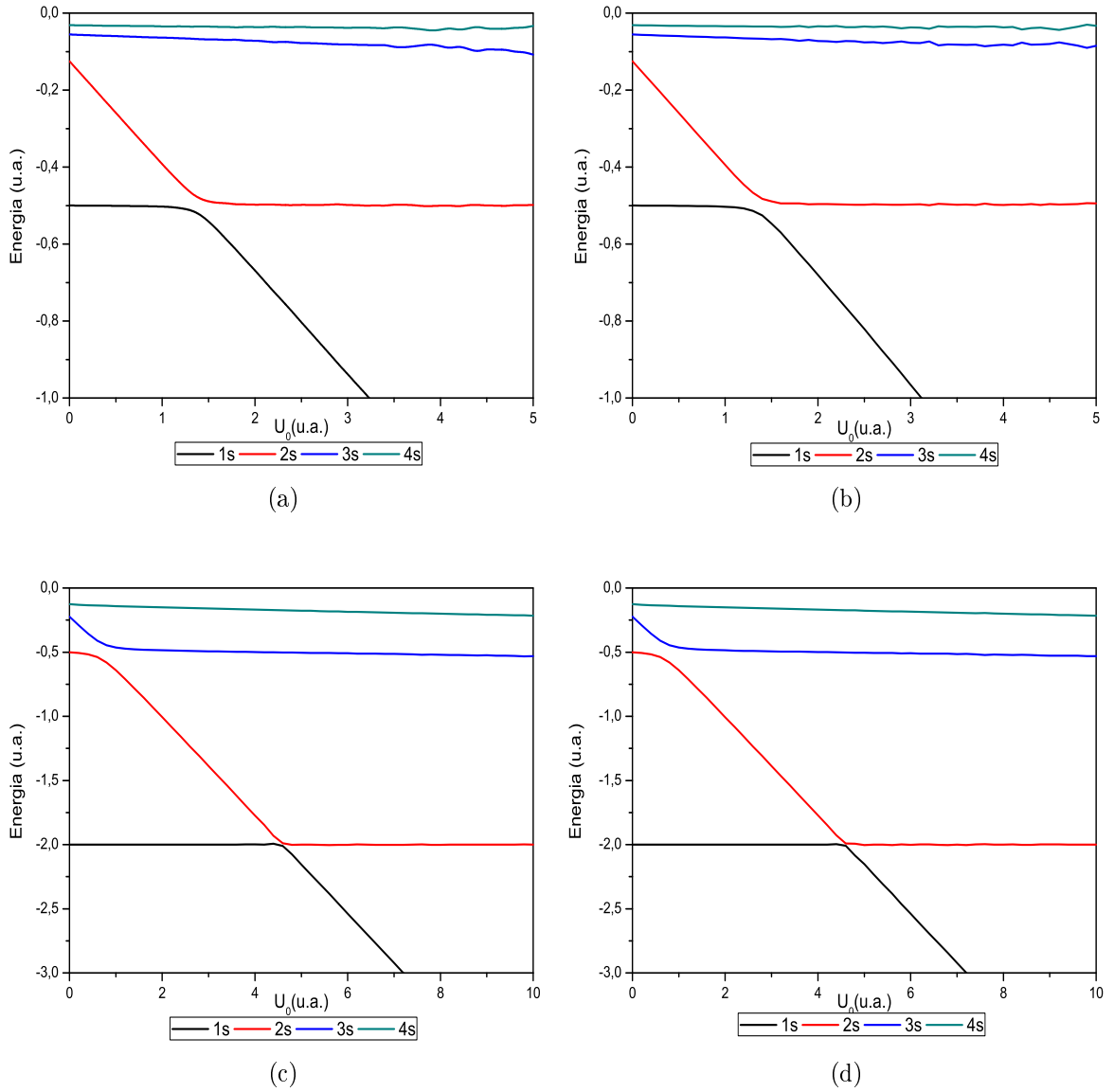
**Tabela 5.13** Energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s para os sistemas  $Be^{+++}@C_{60}$ ,  $Be^{+++}@C_{36}$  e  $Be^{+++}@C_{20}$  para os Potenciais Gaussiano(\*) com  $\sigma = 1,0$  u.a. e Quadrado(\*\*) com  $\delta = 1,89$ u.a.

		r	$\alpha$	1s	2s	3s	4s
$C_{60}$	*	6,69	1,000000	-8,000000	-2,000004	-0,900978	-0,612748
	**	6,69	1,000000	-8,000000	-2,000001	-0,899968	-0,624684
$C_{36}$	*	4,69	1,000000	-8,000004	-2,001556	-0,996305	-0,554748
	**	4,69	1,000000	-8,000000	-2,000692	-1,003444	-0,553027
$C_{20}$	*	3,80	0,999996	-7,999966	-2,015231	-1,054911	-0,528296
	**	3,80	1,000000	-8,000000	-2,008964	-1,080106	-0,523721

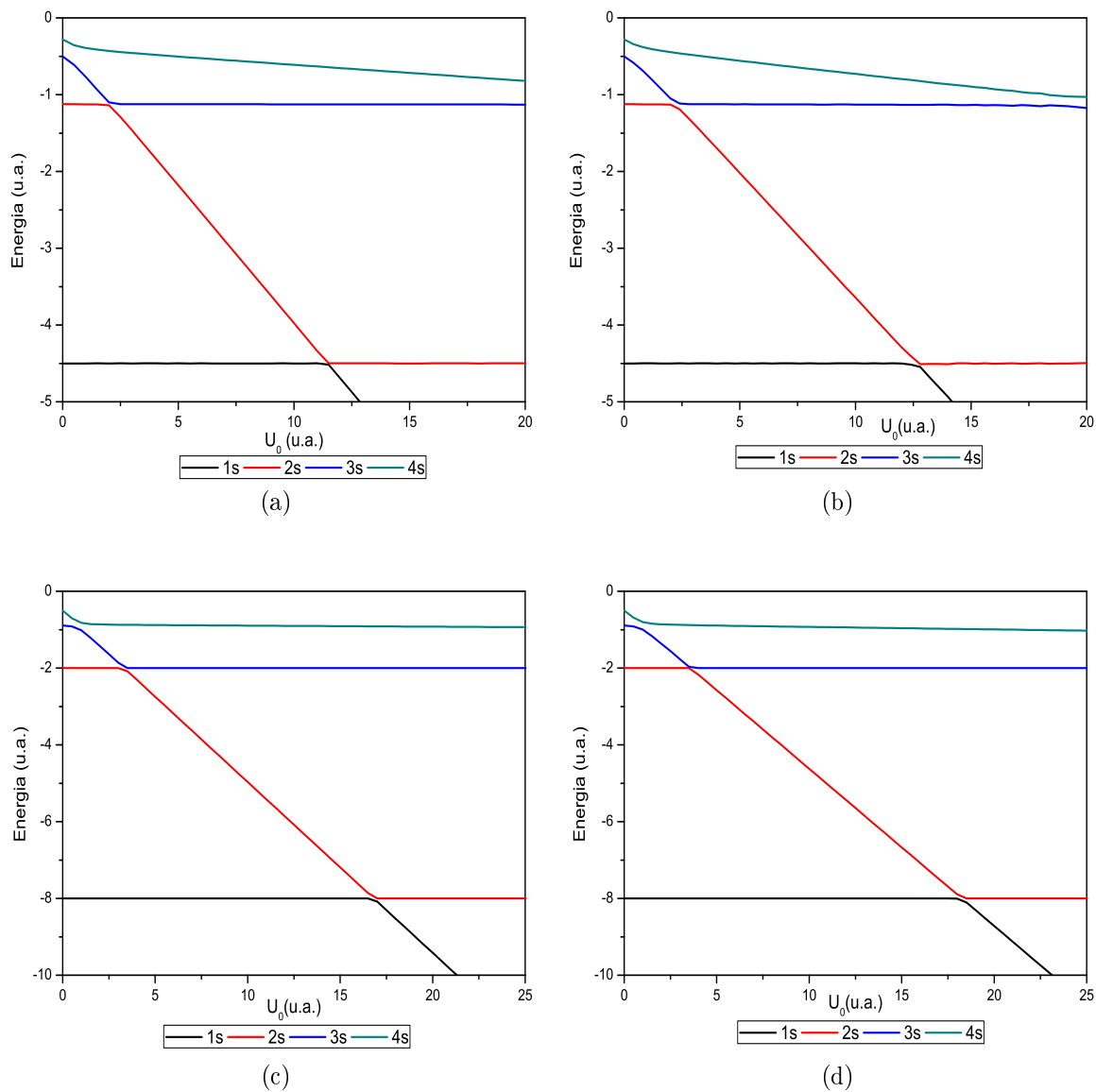




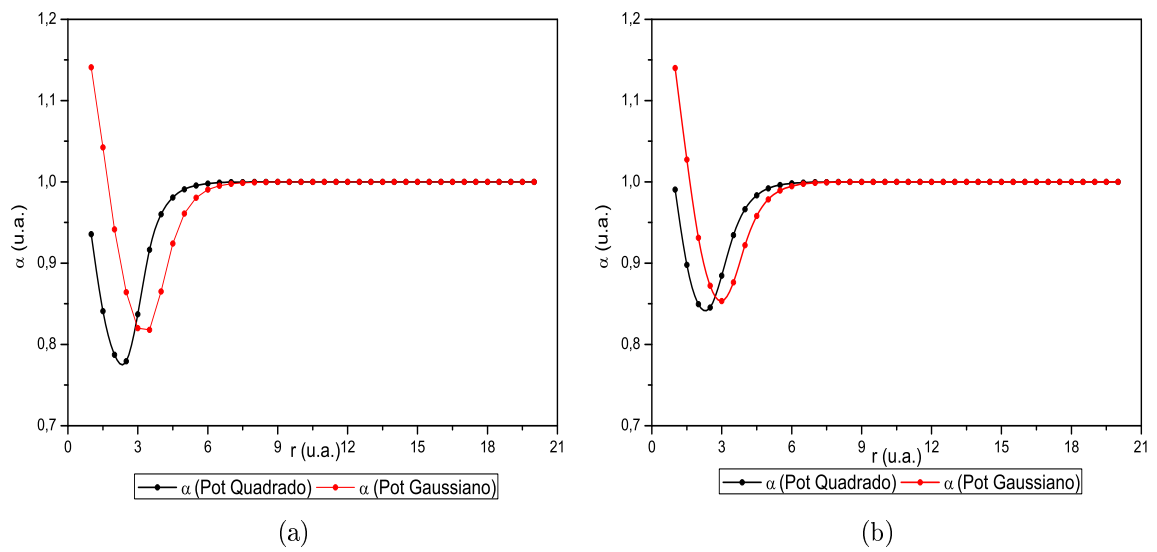
**Figura 5.6** Energia dos estados 1s, 2s, 3s e 4s em função de  $U_0$  (u.a.) para o Potencial Quadrado. Tem-se em (a)  $\alpha = 1,0$  e  $Z = 1$ ; em (b)  $\alpha$  variável e  $Z = 1$ ; em (c)  $\alpha = 1,0$  e  $Z = 2$ ; em (d)  $\alpha$  variável e  $Z = 2$



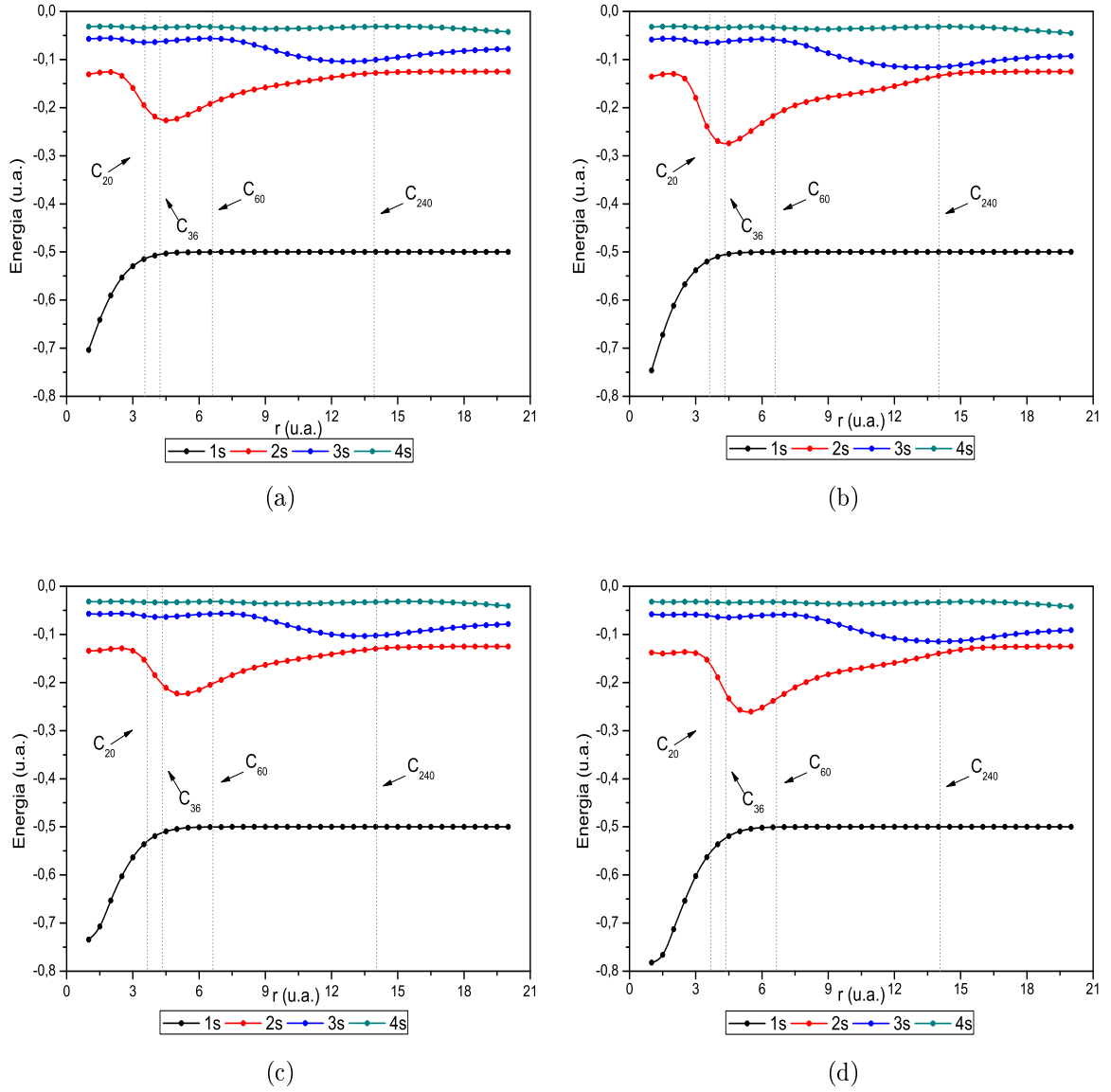
**Figura 5.7** Energia dos estados 1s, 2s, 3s e 4s em função de  $U_0$ (u.a.) para o Potencial Gaussiano. Tem-se em (a)  $\alpha = 1,0$  e  $Z = 1$ ; em (b)  $\alpha$  variável e  $Z = 1$ ; em (c)  $\alpha = 1,0$  e  $Z = 2$ ; em (d)  $\alpha$  variável e  $Z = 2$ .



**Figura 5.8** Influência dos Potenciais Quadrado e Gaussiano nas energias dos estados 1s, 2s, 3s e 4s em função de  $U_0$ (u.a.) com  $\alpha = 1, 0$ . Têm-se em (a) Potencial Quadrado e  $Z = 3$ ; em (b) Potencial Gaussiano e  $Z=3$ ; em (c) Potencial Quadrado e  $Z=4$  em (d) Potencial Gaussiano e  $Z=4$



**Figura 5.9** Carga efetiva  $\alpha$  em função do raio da cavidade, para os Potenciais Quadrado e Gaussiano, ambos com profundidade  $U_0 = 0,4$  u.a. Têm-se em (a)  $\delta = 1,89$  u.a. e  $\sigma = 1,0$  u.a. e (b)  $\delta = 1,25$  u.a. e  $\sigma = 0,7$  u.a.



**Figura 5.10** Energia para os estados 1s, 2s, 3s e 4s em função do raio da cavidade, com  $U_0 = 0,4$  u.a. para o sistema H@Cn, onde têm-se: o Potencial Quadrado com (a)  $\delta = 1,25$  u.a. e (b)  $\delta = 1,89$  u.a. e o Potencial Gaussiano com (c)  $\sigma = 0,7$  u.a. e (d)  $\sigma = 1,0$  u.a.. Em destaque, as linhas verticais pontilhadas indicam os raios de algumas cavidades:  $C_{20}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{60}$  e  $C_{240}$ .

## 5.4 Síntese dos Resultados

Neste capítulo apresentamos nosso estudo sobre sistemas confinados em estruturas tipo fulereno  $A@C_n$  utilizando potenciais modelos. Desenvolvemos uma formulação analítica para descrever os sistemas  $A@C_n$  utilizando o princípio variacional e usando como potenciais modelo os Potenciais Quadrado e o Gaussiano. Obtivemos, resolvendo a equação de Schrödinger para o estado fundamental  $1s$ , uma forma analítica para parâmetro  $\alpha$ , contido em  $\psi_{1s}$ , em função dos parâmetros do potencial modelo  $V_{conf}$ , isto é,  $R_0$ ,  $U_0$  e  $\delta$  para o Potencial Quadrado e  $R_c$ ,  $U_0$  e  $\sigma$  para o Potencial Gaussiano. Escrevendo a função solução  $\Psi$  como uma combinação linear das soluções para átomos e íons de um elétron, obtivemos o sistema de equações a ser resolvido para determinar a energia  $E$  e a função de estado  $\Psi$ . Como aplicação do nosso formalismo consideramos o caso de um átomo/íon monoelétrônico imerso em  $C_n$ ; analisamos então o comportamento das energias dos estados  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  e  $4s$  para os sistemas  $A@C_n$ , com  $A = H, He^+, Li^{++}$  e  $Be^{+++}$  e  $n = 20, 36$  e  $60$ . Comparamos, quando possível, nossos resultados obtidos com parâmetros usados por outros autores com os valores determinados por esses autores, verificando um bom acordo. Observamos que  $\alpha$ , para o  $C_{60}$ , tende a ficar constante e igual a  $1,0 u.a.$  quando  $Z \geq 2$  para ambos potenciais utilizados; fixando o valor de  $U_0$ , e variando o raio da cavidade percebemos que  $\alpha = 1,0$  para  $r > 6,0 u.a.$ , para ambos potenciais. Por fim, fizemos uma análise das energias dos estados  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  e  $4s$  em função do raio da cavidade para um valores fixos de  $U_0$  e  $\delta$  no caso do Potencial Quadrado, e para valores fixos de  $U_0$  e  $\sigma$  no caso do Potencial Gaussiano; para cada tipo de potencial, calculamos os valores de  $U_0$  em que ocorrem as inversões no "Colapso Espectral".

## Capítulo 6

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho apresentamos um estudo sobre sistemas confinados em estrutura de Carbono, conhecidos como sistemas Endohedrais, utilizando duas abordagens distintas, a saber; uma envolvendo todos os átomos e elétrons do sistema, utilizando cálculos *DFT* e *TDDFT*, e outra na qual a estrutura de Carbono é substituída por um potencial modelo. A motivação para a realização deste estudo se dá pela possibilidade de aplicações desses sistemas em diferentes áreas, e de seu grande interesse para o desenvolvimento tecnológico [25, 26]. Em ambas abordagens apresentamos resultados originais e de interesse para o desenvolvimento deste ramo de pesquisa.

Na primeira parte, utilizando o código computacional GAMESS, realizamos cálculos *DFT/B3LYP/6-31G\*\** para descrever os sistemas  $C_{20}$ ,  $C_{20}H_{20}$ ,  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$ . Inicialmente, realizamos cálculos de otimização de geometria e obtivemos os parâmetros geométricos  $r_{C-C}$ ,  $r_{C-H}$  e  $r_{C-X}$  dos sistemas estudados; a estabilidade dos compostos foi analisada a partir de cálculos da energia de inclusão e da matriz Hessiana, que nos permite obter as frequências de vibração. Comparando nossos resultados, para o sistema  $X@C_{20}H_{20}$ , com os encontrados na literatura [36], observamos que estão em bom acordo, o que nos motivou a ampliar os estudos para o sistema  $X@C_{20}$ . No estudo apresentado por Moran et al [36] alguns sistemas, a exemplo do  $Be^{++}@C_{20}H_{20}$ , possuem frequências de vibração imaginárias; a presença de frequência imaginária indica que a estrutura obtida não corresponde a um mínimo global da energia. Em nossos estudos, fizemos a otimização da

posição de todos os átomos; uma consequência desse enfoque é que, ao confinar os íons de dois elétrons,  $Li^+$  e  $Be^{++}$ , a geometria de equilíbrio por nós obtida indica o íon localizado fora do centro da cavidade. Na análise das frequências de vibração, obtivemos apenas valores reais, indicando que a energia de nossas estruturas de equilíbrio correspondem a um mínimo global. Para o caso em que confinamos os gases nobres  $He$ ,  $Ne$  e  $Ar$ , a geometria de equilíbrio que obtivemos tem, com estes átomos localizados no centro da cavidade, resultado que é esperado devido à baixa interação desses átomos com a cavidade.

Com relação a estabilidade, com base no cálculo da energia de inclusão, podemos concluir que, dentre os compostos estudados, apenas o  $Be^{++}$  dá origem a um composto fortemente ligado e estável; os compostos com  $Li^+$  confinado dependem da cavidade, sendo mais favorável a formação do composto  $Li^+@C_{20}H_{20}$ ; já os compostos com os gases nobres são altamente repulsivos.

Estudamos a estrutura eletrônica dos compostos  $C_{20}$ ,  $C_{20}H_{20}$ ,  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$  a partir dos valores das Densidades de Estados (*DOS*) e da análise dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Para os sistemas  $X@C_{20}$  observamos que o *gap*  $E_g$  diminui ao confinarmos  $X = He$ ,  $Li^+$  e  $Be^{++}$ , nesta ordem; isso indica que há um aumento na reatividade do composto em comparação com o  $C_{20}$ . Para os sistemas  $X@C_{20}H_{20}$  observamos que, ao incluir  $X = He$ ,  $Ne$  e  $Ar$ , o *gap*  $E_g$  aumenta quando comparado com o  $C_{20}H_{20}$ . O sistema  $Be^{++}@C_{20}H_{20}$  é o que apresenta menor valor de  $E_g$ . Com as geometrias de equilíbrio obtidas usando *DFT/B3LYP/6-31G\*\**, realizamos um estudo dos estados excitados singletos utilizando a metodologia *TDDFT/B3LYP/6-31G\*\**. Para os sistemas  $C_{20}$  e  $X@C_{20}$  realizamos o cálculo das 150 primeiras energias de excitação, e para o  $X@C_{20}H_{20}$  das 200 primeiras. As transições mostram-se dependentes do tipo de cavidade e da natureza do átomo/íon confinado. Apesar do  $He$  ser repulsivo nas cavidades  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$  ele produz uma pequena variação no espectro de absorção; já a presença do  $Be^{++}$  nas duas cavidades muda drasticamente o perfil de absorção eletrônica quando comparado com as estruturas vazias. Quando analisamos a inclusão do  $Li^+$  nas cavidades, este altera mais o perfil de absorção quando inserido no  $C_{20}H_{20}$ . No caso do  $Ne$  e  $Ar$  inserido na cavidade  $C_{20}H_{20}$ , a presença desses átomos altera o perfil da absorção, deslocando os picos para valores maiores de comprimento de onda.



Com a análise dos valores da Densidade Parcial de Estados (PDOS), podemos observar a contribuição dos átomos confinados para a densidade de estados do composto. Analisando estes valores, juntamente com as transições encontradas, pudemos observar que, entre os sistemas estudados há transições envolvendo o átomo confinado em  $Li^+@C_{20}H_{20}$  e  $Be^{++}@C_{20}H_{20}$ . Podemos destacar ainda que os átomos confinados, nas cavidades de  $C_{20}$  e  $C_{20}H_{20}$ , aumentam o momento de inércia do sistema, o que reflete diretamente no espectro vibracional do composto.

O conhecimento e controle das propriedades eletrônicas e ópticas apresentadas neste trabalho é de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais baseados em fulerenos e a análise original aqui apresentada constitui uma contribuição efetiva de nosso trabalho neste domínio de pesquisa.

Na segunda parte, apresentamos uma formulação analítica para descrever os sistemas  $A@C_n$  utilizando potenciais modelo para descrever a cavidade  $C_n$ . Em nossos estudos utilizamos dois potenciais: o Quadrado e o Gaussiano. Nossa formulação baseia-se no método variacional, com o que encontramos para o estado fundamental  $1s$  uma expressão para o parâmetro  $\alpha$ , contido na função teste, em termos dos parâmetros dos potenciais modelo, isto é,  $R_0$ ,  $U_0$  e  $\delta$  para o Potencial Quadrado e  $R_c$ ,  $U_0$  e  $\sigma$  para o Potencial Gaussiano. Aplicamos nossa formulação aos sistemas  $A@C_n$ , com  $A$  sendo átomo/ion monoelétrônico.

Ao analisar as expressões encontradas para  $\alpha$ , pudemos observar que, nos casos dos potenciais modelo usados, para  $Z \geq 2$  este parâmetro assume o valor  $\alpha \approx 1,0$  u.a.. Com relação às energias determinadas, comparamos nossos resultados para os estados  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  e  $4s$  com os encontrados na literatura para o sistema  $H@C_{60}$  e observamos uma boa concordância, para os dois potenciais modelo estudados. Para ambos potenciais pudemos observar e identificar o valor de  $U_0$  em que ocorrem as inversões de estado, relatadas na literatura como "Colapso Especular" (*Mirror Collapses*), para os sistemas  $A@C_n$ , com  $A = H, He^+, Li^{++}$  e  $Be^{+++}$ .

Analisamos também, para o sistema  $H@C_n$  a variação das energias dos estados  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  e  $4s$  e do parâmetro  $\alpha$  em função do raio da cavidade, fixando o valor de  $U_0$ . Pudemos perceber que  $\alpha = 1,0$  para valores de  $r > 6,0$  u.a., para ambos potenciais, enquanto que para valores  $r < 6,0$  u.a. o parâmetro  $\alpha$  sofre maior variação e varia de forma distinta para

os diferentes potenciais; este comportamento é esperado, devido a interação com a barreira de potencial.

Na análise das energias dos estados  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  e  $4s$  em função do raio da cavidade, observamos por nossos resultados que na região  $3,0 u.a. < r < 8,0 u.a.$  o estado  $2s$  é o que mais sente a presença do potencial; isto se deve ao fato da densidade eletrônica do estado  $2s$  ter um valor alto na região da barreira do potencial. Para  $r > 9,0 u.a.$  podemos perceber que a energia do estado  $3s$  apresenta uma variação maior devido à presença do potencial; este comportamento é verificado para ambos potenciais.

A formulação por nós apresentada para o estudo de  $A@C_n$ , com potenciais modelo, apresenta-se de implementação direta e capaz de dar uma boa descrição do sistema; seu aprimoramento pode ser obtido com escolhas de bases atômicas mais flexíveis e uso de expansões completas.

Os estudos aqui apresentados possibilitam a continuidade da pesquisa em diferentes linhas de interesse; por exemplo, a abordagem da primeira parte do trabalho pode ser estendida ao estudo das propriedades ópticas de sistemas tipo Fulereno constituídos por diferentes átomos de interesse, como Silício, Boro, etc. Estes estudos podem ser desenvolvidos com as metodologias  $DFT$  e  $TDDFT$  empregando diferentes funcionais de troca e correlação e diferentes funções de base; determinar as propriedades ópticas e eletrônicas desses sistemas é de interesse no desenvolvimento de novos materiais.

A formulação analítica apresentada na segunda parte pode ser estendida ao estudo de sistemas multieletrônicos. Um primeiro passo seria a sua aplicação a sistemas contendo dois elétrons, incluindo uma análise dos efeitos da correlação eletrônica. O uso de uma função teste mais flexível pode melhorar a descrição dos sistemas  $A@C_n$ ; com o desenvolvimento de um conjunto de funções base adequadas para a descrição desses sistemas, um cálculo tipo Hartree-Fock ou DFT pode ser implementado para o caso de  $A$  multieletrônico.

Em nosso desenvolvimento com os potenciais modelo, o átomo/íon confinado está localizado no centro da cavidade; no entanto, vimos com os cálculos  $DFT$  dos sistemas  $X@C_{20}$  e  $X@C_{20}H_{20}$  que o átomo/íon confinado pode ter sua posição de equilíbrio deslocado do centro da cavidade. A busca por potenciais que incluam esta possibilidade também constitui uma perspectiva deste trabalho.

## Apêndice A

### Equações de Hartree-Fock-Roothaan

Um método para estudar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas, de grande relevância na mecânica quântica pois, além de ser um dos mais utilizados e fornecer uma descrição eficiente, pode servir de base para métodos mais complexos, é o método Hartree-Fock. Basicamente, esse método utiliza uma função monodeterminantal na descrição de sistemas multieletrônicos; este tipo de função é conhecida como determinante de Slater [46, 60, 61] e é escrita como:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.1})$$

onde os  $\phi_i$  são funções de uma partícula. Esse método deriva da proposta de Hartree, que inicialmente utilizou uma função composta por um produto simples de  $n$  funções, uma para cada um dos  $n$  elétrons, na forma:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n). \quad (\text{A.2})$$

O problema é que esta função (A.2) representa partículas não interagentes, com movimentos mutuamente excludentes e não leva em conta propriedades importantes inerentes ao comportamento dos elétrons como, por exemplo, a indistinguibilidade, o spin seminteiro e a correlação no movimento dos elétrons.

Com a função na forma (A.1), leva-se em conta que os elétrons são indistinguíveis e consegue-se introduzir um tipo de correlação, relativa a elétrons de mesmo spin, isto é, garante-se que o princípio de exclusão de Pauli seja satisfeito. Para se obter a melhor aproximação possível, as funções  $\phi_i$  são obtidas a partir da minimização do funcional energia, escrito como:

$$E[\phi_i] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (\text{A.3})$$

Considerando o caso particular em que se tem o mesmo número de elétrons com spin  $\alpha$  e  $\beta$ , isto é, sistemas com camada fechada, temos que as funções  $\phi$ , também chamadas de spin-orbitais, podem ser escritas como:

$$\phi_{2i-1} = \psi_i \alpha, \quad \phi_{2i} = \psi_i \beta \quad \text{com } i = 1, 2, \dots, \frac{n}{2}, \quad (\text{A.4})$$

e isto quer dizer que uma mesma função espacial  $\psi_i$  participa da descrição de dois elétrons de spins opostos  $\alpha$  e  $\beta$ . Então, com  $\Psi$  escrita em termos das funções  $\phi_i$  dadas por (A.4), obtém-se que o funcional (A.3) tem a forma:

$$E[\phi_1, \phi_1, \dots, \phi_{\frac{n}{2}}] = 2 \sum_i h_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (\text{A.5})$$

em que a soma é feita nos orbitais ocupados. O termo  $h_i$  é o termo de uma partícula, dado por:

$$h_i = \int \psi_i^{*\mu} \hat{h} \psi_i^\mu d\tau^\mu \quad (\text{A.6})$$

com

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_A \frac{1}{r^{\mu A}} \quad (\text{A.7})$$

sendo o primeiro termo em (A.7) a energia cinética do elétron  $\mu$  e o segundo termo a energia coulombiana da interação elétron-núcleo, com soma feita sob todos os núcleos; os termos de interação de Coulomb e de Troca em (A.5) são dados, respectivamente, por:

$$J_{ij} = \int \psi_i^{*\mu} \hat{J}_j \psi_i^\mu d\tau^\mu \quad (\text{A.8})$$

e

$$K_{ij} = \int \psi_i^{*\mu} \hat{K}_j \psi_i^\mu d\tau^\mu \quad (\text{A.9})$$

sendo os operadores de Coulomb  $\hat{J}$  e de Troca  $\hat{K}$  definidos pelas relações:

$$\hat{J}_i \psi_j^\mu = \left( \int \psi_i^{*\nu} \frac{1}{r^{\nu\mu}} \psi_i^\nu d\tau^\nu \right) \psi_j^\mu \quad (\text{A.10})$$

$$\hat{K}_i \psi_j^\mu = \left( \int \psi_i^{*\nu} \frac{1}{r^{\nu\mu}} \psi_j^\nu d\tau^\nu \right) \psi_i^\mu \quad (\text{A.11})$$

O significado físico da integral (A.8) está relacionado com a interação de Coulomb entre as distribuições de carga dos elétrons. A integral (A.9) não tem uma interpretação imediata; chamada de integral de Troca, pode ser interpretada como a medida da frequência com a qual os elétrons trocam seus estados quânticos [109], mas outras interpretações podem ser encontradas na literatura [61].

A minimização do funcional energia (A.5), em termos dos orbitais, leva a um conjunto de  $n$  equações de uma partícula interagindo com um campo médio, conhecidas como equações de Hartree-Fock ( $HF$ ) e escritas como:

$$\hat{F} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{A.12})$$

em que  $\epsilon_i$  são os autovalores e  $\hat{F}$  é o operador de Fock, dado por:

$$\hat{F}[\{\psi_i\}] = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j). \quad (\text{A.13})$$

Como podemos observar, o operador de Fock depende dos orbitais  $\psi_i$  de forma que, para se resolver a equação (A.12) utiliza-se um processo autoconsistente, isto é, precisamos formar uma conjunto de partida  $\{\psi_i\}$  para definir o operador  $\hat{F}$  e resolver a equação de  $HF$ , encontrando um novo conjunto  $\psi'_i$  com o qual constrói-se novamente o operador  $\hat{F}$  para resolver mais uma vez a equação de  $HF$ ; este processo é realizado até que se obtenha uma convergência nas soluções e com elas calcula-se as propriedades eletrônicas de interesse.

A resolução das equações de  $HF$  para átomos é simplificada devido à simetria esférica do problema. Para sistemas moleculares a situação torna-se mais complexa devido à perda desta simetria. A descrição de sistemas moleculares é feita então utilizando uma aproximação de base finita, onde os orbitais moleculares  $\psi_i$  são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) conhecidos  $\{\xi_j\}$ , ou seja:

$$\psi_i = \sum_j C_{ij} \xi_j. \quad (\text{A.14})$$

Desta forma, os parâmetros a serem determinados pelo cálculo variacional são os coeficientes da combinação,  $C_{ij}$ , e a equação de  $HF$  pode ser escrita na forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (\text{A.15})$$

sendo  $\mathbf{S}$  a matriz de sobreposição e  $\epsilon$  uma matriz diagonal. A equação (A.15) é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan [110]. A energia total do sistema, nesta aproximação, é escrita como:

$$E = \sum_i \epsilon_i + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}. \quad (\text{A.16})$$

em que  $\epsilon_i$  são as energias orbitais e  $V_{nn}$  a energia relativa à interação entre os núcleos.

Os métodos HF e HFR possuem limitações; a principal delas é que, devido ao uso de uma aproximação de partículas independentes ao descrever o sistema com as funções de onda de um elétron e apenas um determinante de Slater, nem toda correlação eletrônica do problema é incluída na solução. Isto leva a uma discrepância entre a energia exata  $E_0$  (valor experimental) e a obtida pelo limite do método HF ( $E_{HF}$ ). A diferença entre essas energias é chamada de energia de correlação,  $\Delta E_{corr}$ , e é representada pela equação [46, 60, 61]:

$$\Delta E_{corr} = E_0 - E_{HF}. \quad (\text{A.17})$$

Existem vários métodos para tratar o problema da inclusão da correlação eletrônica. São exemplos, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Método Perturbativo de Moller-Plesset (MPPT) e o método Interação de Configurações (CI).

## Apêndice B

# Demonstração do Teorema de Runge-Gross

Apresentaremos aqui a demonstração do Teorema de Runge-Gross baseada na referência [89]. Para provar este teorema, deve-se demonstrar que duas densidades  $\rho^A(\vec{r}, t)$  e  $\rho^B(\vec{r}, t)$ , que evoluem a partir de um estado inicial comum  $\Psi_0$  sob a influência de dois potenciais diferentes  $\nu^A(\vec{r}, t)$  e  $\nu^B(\vec{r}, t)$ , são sempre diferentes, se os dois potenciais diferirem a mais de uma função puramente dependente do tempo, isto é:

$$\nu^A(\vec{r}, t) \neq \nu^B(\vec{r}, t) + C(t) \quad (\text{B.1})$$

A primeira hipótese a ser considerada é que os potenciais podem ser expandidos em série de Taylor em torno do instante  $t_0$ , isto é:

$$\begin{aligned} \nu(\vec{r}, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \nu(\vec{r}, t)}{\partial t^k} \right|_{t_0} (t - t_0)^k \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \nu_k(\vec{r}) (t - t_0)^k. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Como  $\nu^A(\vec{r}, t)$  e  $\nu^B(\vec{r}, t)$  diferem a mais de uma função dependente do tempo, os coeficientes da expansão em Taylor  $\nu_k^A(\vec{r}, t)$  e  $\nu_k^B(\vec{r}, t)$ , dados por

$$\nu_k^A(\vec{r}, t) = \frac{\partial^k \nu^A(\vec{r}, t)}{\partial t^k} \Big|_{t_0} \quad (\text{B.3})$$

$$\nu_k^B(\vec{r}, t) = \frac{\partial^k \nu^B(\vec{r}, t)}{\partial t^k} \Big|_{t_0} \quad (\text{B.4})$$

diferem entre si a mais de uma constante, isto é, para um dado  $k$  tem-se:

$$\nu_k^A(\vec{r}, t) - \nu_k^B(\vec{r}, t) \neq \text{constante} \quad (\text{B.5})$$

A demonstração do teorema de Runge-Gross é feita em dois passos: primeiro mostra-se que as correntes de densidade  $j^A(\vec{r}, t)$  e  $j^B(\vec{r}, t)$ , correspondentes aos potenciais  $\nu^A(\vec{r}, t)$  e  $\nu^B(\vec{r}, t)$ , são sempre diferentes; depois mostra-se que diferentes correntes de densidades correspondem a diferentes densidades.

Em geral temos que a corrente de densidade pode ser escrita como:

$$j(\vec{r}, t) = \frac{1}{2i} [\Psi^*(\vec{r}, t) \nabla \Psi(\vec{r}, t) - \nabla \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t)] \quad (\text{B.6})$$

e obedece a equação de continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = -\nabla j(\vec{r}, t), \quad (\text{B.7})$$

em que  $\rho(\vec{r}, t)$  é a densidade eletrônica.

Para o instante inicial  $t = t_0$ , temos que a corrente de densidade e a densidade, são dadas por

$$j^A(\vec{r}, t_0) = j^B(\vec{r}, t_0) = j_0(\vec{r}) \quad (\text{B.8})$$

$$\rho^A(\vec{r}, t_0) = \rho^B(\vec{r}, t_0) = \rho_0(\vec{r}). \quad (\text{B.9})$$

A evolução temporal das correntes de densidade são dadas pelas equações do movimento

$$\frac{\partial}{\partial t} j^A(\vec{r}, t) = -i \left\langle \Psi(\vec{r}, t) \left| [\hat{j}(\vec{r}), \hat{H}^A(\vec{r}, t)] \right| \Psi(\vec{r}, t) \right\rangle \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} j^B(\vec{r}, t) = -i \left\langle \Psi(\vec{r}, t) \left| [\hat{j}(\vec{r}), \hat{H}^B(\vec{r}, t)] \right| \Psi(\vec{r}, t) \right\rangle. \quad (\text{B.11})$$

Subtraindo uma da outra as equações (B.11) de (B.10), tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} [j^A(\vec{r}, t) - j^B(\vec{r}, t)] = -i \left\langle \Psi(\vec{r}, t) \left| [\hat{j}(\vec{r}), \{\hat{H}^A(\vec{r}, t) - \hat{H}^B(\vec{r}, t)\}] \right| \Psi(\vec{r}, t) \right\rangle \quad (\text{B.12})$$



e calculando em  $t = t_0$ , obtém-se uma expressão que relaciona a evolução temporal das diferentes densidades de corrente com os potenciais externos, isto é:

$$\frac{\partial}{\partial t}[j^A(\vec{r}, t) - j^B(\vec{r}, t)]_{t=t_0} = -\rho_0 \nabla[\nu^A(\vec{r}, t) - \nu^B(\vec{r}, t)]. \quad (\text{B.13})$$

Os potenciais  $\nu^A(\vec{r}, t)$  e  $\nu^B(\vec{r}, t)$  diferem em  $t = t_0$ , de forma que o lado direito da equação (B.13) não se anula; portanto, as densidades de corrente  $j^A(\vec{r}, t)$  e  $j^B(\vec{r}, t)$  serão diferentes para um tempo infinitesimalmente maior que  $t_0$ . Desta forma estabelece-se um mapeamento um-a-um entre o potencial dependente do tempo e a densidade de corrente.

O segundo passo é mostrar que densidades de correntes diferentes são provenientes de diferentes densidades eletrônicas. Para isto, utiliza-se a equação de continuidade aplicada a  $\rho^A(\vec{r}, t)$  e a  $\rho^B(\vec{r}, t)$ , subtrai-se estes resultados e diferencia-se em relação a  $t$ , o que leva a:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}[\rho^A(\vec{r}, t) - \rho^B(\vec{r}, t)] = -\nabla \frac{\partial}{\partial t}[j^A(\vec{r}, t) - j^B(\vec{r}, t)]. \quad (\text{B.14})$$

Utilizando a expressão (B.13) obtém-se

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}[\rho^A(\vec{r}, t) - \rho^B(\vec{r}, t)] = \nabla[\rho_0 \nabla[\nu^A(\vec{r}, t) - \nu^B(\vec{r}, t)]], \quad (\text{B.15})$$

que corresponde à relação entre as densidades de elétrons dependentes do tempo e os potenciais externos dependentes do tempo. Mostrar que o lado direito da equação não se anula é o mesmo que provar que, se  $\rho^A(\vec{r}, t)$  e  $\rho^B(\vec{r}, t)$  são diferentes, os potenciais externos correspondentes são diferentes. Esta prova é feita por *reductio ad absurdum* (redução por absurdo) assumindo que o lado direito da equação (B.15) se anula.

De acordo com o teorema de Gauss, a seguinte equação é válida

$$\begin{aligned} \int \rho_0 (\nabla(\nu^A - \nu^B))^2 d\vec{r} &= - \int (\nu^A - \nu^B) \nabla(\rho_0 (\nabla(\nu^A - \nu^B))) d\vec{r} \\ &+ \oint (\nu^A - \nu^B) \rho_0 \nabla(\nu^A - \nu^B) d\mathbf{S}. \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Para potenciais reais, a integral de superfície desaparece pois o potencial decai, pelo menos, como  $\frac{1}{r}$ , e o segundo termo do lado direito desaparece, por suposição. Como o integrando é não negativo segue-se que, para todo  $r$ , tem-se

$$\rho_0[\nabla(\nu^A(\vec{r}, t) - \nu^B(\vec{r}, t))]^2 = 0. \quad (\text{B.17})$$

Sabendo que  $\rho_0$  é não nulo, obtém-se:

$$[\nabla(\nu^A(\vec{r}, t) - \nu^B(\vec{r}, t))]^2 = 0, \quad (\text{B.18})$$

o que nos leva a

$$\nu^A(\vec{r}, t) = \nu^B(\vec{r}, t)]^2 + \text{Constante}, \quad (\text{B.19})$$

que é uma contradição à equação

$$\nu^A(\vec{r}, t) \neq \nu^B(\vec{r}, t)]^2 + C(t). \quad (\text{B.20})$$

Consequentemente o lado direito da equação (B.15) não se anula e, para potenciais externos dependentes do tempo, diferentes em  $t = t_0$ , obter-se-á diferentes densidades eletrônicas dependentes do tempo, em tempos infinitesimalmente posteriores a  $t_0$ . Desta forma o mapeamento um-a-um entre as densidades dependentes do tempo e potenciais dependentes do tempo é estabelecido e, portanto, o potencial e a função de onda são funcionais da densidade, QED.

## Apêndice C

# Noções de Espectroscopia

Este apêndice é baseado nas referências [111, 112, 113]. Nossa compreensão das propriedades dos sistemas quânticos baseia-se na equação de Schrödinger não relativística,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (\text{C.1})$$

Para sistemas atômicos, a solução da equação (C.1) nos fornece um conjunto de autovalores e autovetores associados aos estados do sistema. Sistemas moleculares têm mais graus de liberdade do que átomos; por exemplo, em uma molécula, os átomos constituintes podem vibrar devido ao potencial de interação e a molécula pode girar e ter um momento de inércia. Esses graus de liberdade contribuem para o espectro do Hamiltoniano da molécula.

De forma geral, para sistemas moleculares, o espectro do Hamiltoniano  $\hat{H}$  pode ser dividido em três componentes, a saber: o espectro eletrônico, o espectro rotacional e o espectro vibracional. Ao considerar a aproximação de Born-Oppenheimer, é possível separar o movimento eletrônico do movimento nuclear e, em seguida, o movimento nuclear pode ser separado em dois movimentos, o vibracional e o rotacional. Estes movimentos podem ser tratados separadamente de forma que o autovetor  $\Psi$  pode ser escrito, utilizando separação de variáveis, como produto das soluções para cada componente do Hamiltoniano, a saber: Eletrônico, Vibracional e Rotacional, na forma:

$$\Psi = \Psi_{ele}\Psi_{vib}\Psi_{rot}, \quad (\text{C.2})$$

e o autovalor da equação (C.1), decorrente desta separação, pode ser escrito como:

$$E = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (\text{C.3})$$

## C.1 Espectroscopia Rotacional

Assim como ocorre com o espectro eletrônico, os níveis de energia rotacional em uma molécula são quantizados e transições rotacionais puras são permitidas. De forma geral, uma molécula pode girar em torno de três eixos geométricos e pode ter três diferentes momentos de inércia, um em relação a cada eixos. O momento de inércia em torno de um eixo é definido como

$$I = \sum_i m_i r_i^2, \quad (\text{C.4})$$

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$ , e  $r_i$  é a distância perpendicular entre este átomo e o eixo. O sistema de eixos internos de uma molécula é escolhido de maneira que sua origem coincida com o centro de massa e é rotacionado para que o tensor Momento de Inércia seja diagonal [112]. Este é o sistema de eixos principais para uma molécula rígida. Os três momentos de inércia  $I_x$ ,  $I_y$  e  $I_z$  podem ser utilizados para classificar as moléculas em diferentes tipos de "piões"; os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  são rotulados de acordo com um determinado conjunto de regras baseadas em simetria molecular [113]. Um sistema de classificação adicional que também é utilizado baseia-se no tamanho dos momentos de inércia. Em particular, o conjunto de rótulos A, B, e C é escolhido de modo que a desigualdade  $I_A < I_B < I_C$  seja satisfeita. Em termos dos rótulos A, B e C, é convencional classificar as moléculas em cinco categorias:

- Molécula linear:  $I_A = 0$  e  $I_B = I_C$
- Molécula tipo pião esférico:  $I_A = I_B = I_C$
- Molécula tipo pião simétrico prolato :  $I_A < I_B = I_C$
- Molécula tipo pião simétrico oblato :  $I_A = I_B < I_C$
- Molécula tipo pião assimétrico  $I_A < I_B < I_C$

É conveniente definir as constantes rotacionais, associadas aos rótulos A, B e C, em termos das componentes dos momentos como:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\hbar^2}{2I_A} \\ B &= \frac{\hbar^2}{2I_B} \\ C &= \frac{\hbar^2}{2I_C} \end{aligned} \tag{C.5}$$

O estudo da espectroscopia rotacional nos fornece informações valiosas sobre as estruturas de moléculas. Na realidade, os espectros rotacionais e vibracionais, bem como a teoria de grupos e a simetria são ferramentas indispensáveis para inferir a estrutura de uma molécula, a fim de determinar como os átomos em uma molécula estão ligados.

# Bibliografia

- [1] W. Jaskolski, *Phys. Rep.* **1** (1996) 271.
- [2] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov and P. A. Lakshmi, *J Phys B: At Mol Opt Phys* **33** (2000) 251.
- [3] Y. Takahashi, K. Sano, T. Kinoshita and T. Yabuzak, *Phys Rev Lett* **71** (1993) 780.
- [4] K. Ishikawa, A. Hatakeyama, G. Gosyono, S. Wada, Y. Takahashi and T. Yabuzaki, *Phys Rev B* **56** (1997) 780.
- [5] M. Takami, *Commun At Mol Phys* **32** (1996) 219.
- [6] M. Grinberg, W. Jaskolski, C. Koepke, J. Planelles and M. Janowiczi, *Phys Rev B* **50** (1994) 6504.
- [7] V. Gudmundsson and R. Gerhardtts, *Phys Rev B* **43** (1991) 12098.
- [8] M. Grossmann and M. Holthans, *Z Phys B* **97** (1995) 319.
- [9] Z. K. Tang, Y. Nouze and T. J. Goto, *J Phys Soc Jpn* **61** (1992) 2943.
- [10] K. H. Frank, R. Didder, H. J. Sagnier and W. Eberhardt, *Phys Rev B* **39** (1989) 940.
- [11] C. M. Zicovich-Wilson, A. Corma and P. Varela, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 10863.
- [12] J. P. Connerade and A. V. Solovyov, *J Phys B: At Mol Phys* **38** (2005) 807.
- [13] M. Neek-Amal, G. Tayebirad and R. Asgari, *J Phys B: At Mol Opt Phys* **40** (2007) 1509.
- [14] S. Lo, A. V. Korol and A. V. Solovyov, *J Phys B: At Mol Opt Phys* **40** (2007) 3973.

- [15] J. D. Close, F. Federmann, K. Hoffmann and N. Quaas, *J. of Low Temperature Physics* **111** (1998) 661.
- [16] L. C. Santos, M. G. R. Martins and J. D. M. Vianna, *Int J Quant Chem* **111** (2011) 1671.
- [17] H. Yukawa, *Proc Phys Math Soc Jpn* **17** (1935) 48.
- [18] S. L. Garavelli and F. A. Oliveira, *Phys Rev Lett.* **66** (1991) 1310.
- [19] T. Akasa and S. N. (Eds), - *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2002).
- [20] M. Prato, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 1097.
- [21] I. Sanchez-Molina, C. G. Claessens, B. Grimm, D. M. Guldi and T. Torres, *Chem. Sci* **4** (2013) 1338.
- [22] R. Bakry, R. M. Vallant, M. N. ul Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck and G. K. Bonn, *Int J Nanomedicine* **4** (2007) 639.
- [23] R. Partha and J. L. Conyers, *Int J Nanomedicine* **4** (2009) 261.
- [24] N. V. Kamanina, *Proc. NATO Adv. Research Work. Organic Nanophoton.* **100** (2003) 177.
- [25] H. Jin, Y. Hou, F. Teng, P. Kopola, M. Tuomikoski and A. Maaninen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 589294.
- [26] S. Baek, D. Lee, J. Kim, S. H. Hong, O. Kim and M. Ree, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 2637.
- [27] H.-J. Zhai, Y.-F. Zhao, W.-L. Li, Q. Chen, H. Bai, H.-S. Hu, Z. A. Piazza, W.-J. Tian, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, Y.-W. Mu, G.-F. Wei, Z.-P. Liu, J. Li, S.-D. Li and L.-S. Wang, *Nature Chemistry* **6** (2014) 727.
- [28] O. V. Kharissova, M. Osorio, M. S. Vázquez and B. I. Kharisov, *J Mol Model* **18** (2012) 3981.
- [29] C.-Y. Zhang, H.-S. Wu and H. Jiao, *Chem. Phys. Lett.* **410** (2005) 457.
- [30] A. D. Zdetsis, *Phys Rev B* **79** (2009) 195437.
- [31] M. I. A. Oliveira, R. Rivelino, F. de Brito Mota and G. K. Gueorguiev, *J Phys Chem C* **118** (2014) 5501.
- [32] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano and B. V. Issendorff, *Nature* **407** (2000) 60.

- [33] X. Lu and Z. Chen, *Chem Rev* **105** (2005) 3643.
- [34] R. J. Ternansky, D. W. Balogh and L. A. Paquette, *J Am Chem Soc* **104** (1982) 4503.
- [35] L. A. Paquette, R. J. Ternansky and D. W. Balogh, *J. Am. Chem. Soc* **104** (1982) 4502.
- [36] D. Moran, F. Stahl, E. D. Jemmis, H. F. S. III and P. von R. Schleyer, *J. Phys Chem A* **106** (2002) 5144.
- [37] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [39] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [40] E. Runge and E. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 997.
- [41] M. Y. Amusia, A. S. Baltenkov and U. Becker, *Phys Lett A* **243** (1998) 99.
- [42] M. Y. Amusia, L. V. Chernysheva and E. Z. Liverts, *Phys Lett A* **80** (2009) 032503.
- [43] A. N. Grum-Grzhimailo, E. Gryzlova and S. I. Strakhova, *J Phys. B: At. Mol. Opt Phys* **44** (2011) 235005.
- [44] V. K. Dolmatov, J. L. King and J. C. Oglesby, *J Phys. B: At. Mol. Opt Phys* **45** (2012) 105102.
- [45] E. M. Nascimento, F. V. Prudente, M. N. Guimaraes and A. M. Maniero, *J Phys. B: At. Mol. Opt Phys* **44** (2011) 015003.



- [46] J. D. M. Vianna, A. Fazzio and S. Canuto, - *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física, São Paulo/SP, 2004).
- [47] B. Saha, P. K. Mukherjee and G. H. F. Diercksen, *A&A* **396** (2002) 337.
- [48] J. Adamowski, S. Bednarek and B. Szafran, *Acta Physica Polonica A*, **100** (2001) 145.
- [49] R. Rivelino and J. D. M. Vianna, *J Phys B: At Mol Opt Phys* **34** (2001) L645.
- [50] J. D. M. Vianna, F. V. Prudente, L. S. Costa, P. H. Acioli and J. J. S. Neto, *J Phys B: At Mol Opt Phys* **32** (1999) 2461.
- [51] N. Aquino, G. Campoy and H. Montgomery, *Int. J. Quant. Chem.* **107** (2007) 1548.
- [52] J. Marin and S. Cruz, *J. Phys. B* **24** (1991) 2899.
- [53] E. Ley-Koo and S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 351.
- [54] J. Killinbeck, *Phys. Lett.* **84a** (1981) 95.
- [55] N. Aquino, *Int. J. Quant Chem.* **54** (1995) 107.
- [56] P. L. Goodfriend, *J Phys B: At Mol Opt Phys* **23** (1990) 1373.
- [57] B. Saha, T. Mukherjee, P. Mukherjee and G. H. F. Diercksen, *Theor Chem Acc* **108** (2002) 305.
- [58] L. C. Santos, - *Estudo de Sistemas Atômicos Confinados Usando o Potencial de Yukawa* (Dissertação de Mestrado; Instituto de Física-UFBA, 2009).
- [59] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84** (1927) 457.
- [60] N. H. Morgon and K. Coutinho, (Eds) *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (Livraria da Física, São Paulo/SP, 2007).
- [61] N. S. Szabo, A. Ostlund, - *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (Dover, New York, 1999).
- [62] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Inc., New York, 1989).
- [63] N. H. Morgon and R. Custodio, *Quimica Nova* **18** (1995) 44.
- [64] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23** (1927) 542.
- [65] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6** (1927) 602.

- [66] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc **26** (1930) 376.
- [67] J. C. Slater, Phys. Rev. **81** (1951) 385.
- [68] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. **76** (1979) 6062.
- [69] M. Levy, Phys. Rev. A **26** (1982) 1200.
- [70] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemists Guide to Density Functional Theory* (2 Ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim,, 2001).
- [71] C. Almbladh and U. von Barth, Phys. Rev. B **31** (1985) 3231.
- [72] K. Capelle, Brazilian Journal of of Physics **36** (2006) 1318.
- [73] E. Engel and R. M. Dreizler, - *Density Functional Theory: An Advanced Course* (Springer-Verlag, Berlin, 2011).
- [74] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [75] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- [76] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [77] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33** (1986) 8800.
- [78] A. Becke, Phys. Rev. A **38** (1988) 3098.
- [79] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46** (1992) 6671.
- [80] X. X. W. A. Goddard, III. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **101** (2004) 2673.
- [81] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37** (1988) 785.
- [82] R. Colle and D. Salvetti, Theor. Chim. Acta 37 (1975) **329**.
- [83] A. Becke, J. Chem. Phys. **98** (1993) 1372.
- [84] S. T. Schneebeli, M. L. Hall, R. Breslow and R. Friesner, J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 3965.
- [85] K. Kim and K. D. Jordan, J Phys Chem **98** (1994) 10089.
- [86] P. Hobza, J. Sponer and T. Reschel, J. Comput. Chem. **16** (1995) 1315.
- [87] M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, M.Dupuis and J.A.Montgomery, J.Comput.Chem. **14** (1993) 1347.

- [88] R. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3863.
- [89] A. Dreuw and M. Head-Gordon, Chem Rev **105** (2005) 4009.
- [90] C. A. Ullrich and Z. hui Yang, Braz J Phys **44** (2014) 154.
- [91] TURBOMOLE V6.2 2010, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [92] M. Marques, A. Castro, G. F. Bertsch and A. Rubio, Comput. Phys. Commun. **150** (2003) 60.
- [93] M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke and E. K. Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory* (Berlin Heidelberg: Springer, 2006).
- [94] M. Petersilka, U. J. Gossmann and E. K. U. Gross, Phys Rev Lett **76** (1996) 1212.
- [95] J. H. Jensen, *Molecular Modeling Basics* (CRC Press, Florida, 2010).
- [96] R. Q. Zhang, W. Y. Ma, K. L. Han and C. S. Lee, Theor Chem Acc **109** (2003) 278.
- [97] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner., J. Comp. Chem. **29** (2008) 839.
- [98] Chemcraft Version 1.7, a development of Grigoriy A. Andrienko, 2013, <http://www.chemcraftprog.com>.
- [99] K. M. Honório and A. B. F. da Silva, Int. J. Quant. Chem. **95** (2003) 126.
- [100] R. Contreras, L. R. Domingo, J. Andrés, P. Pérez and O. Tapia, J. Phys. Chem. **103** (1999) 1367.
- [101] QMForge, Version 2.3.2 , a development of Adam L. Tenderholt ,2005-2014, <http://qmforge.sourceforge.net>.
- [102] A. Gilbert and J. Baggot, - *Essentials of Molecular Photochemistry*, (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991).
- [103] A. S. Baltenkov, J Phys. B: At. Mol. Opt Phys **32** (1999) 2745.
- [104] C. Y. Lin and Y. K. Ho, J Phys. B: At. Mol. Opt Phys **45** (2012) 014001.

- [105] V. K. Dolmatov, *Adv Quantum Chem* **58** (2009) 13.
- [106] V. K. Dolmatov, J. P. Connerade, A. P. Lakshmi and S. T. Manson, *Surface Review and Letters* **9** (2002) 39.
- [107] V. K. Dolmatov and D. A. Keating, *J. Phys.: Conf. Ser.* (in press) (Preprint arXiv:1109.5292v1) (2011).
- [108] D. M. Mitnik, J. Randazzo and G. Gasaneo, *Phys Rev A*, **78** (2008) 062501.
- [109] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-electrons Atoms* (Springer-Verlag, Berlin Berlin, 1957).
- [110] C. C. J. Roothaan, - *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69.
- [111] L. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloe, *Quantum Mechanics*, (vol . 1 and 2, John-Wiley, New York, 1977).
- [112] P. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, (Oxford UP, New York, 2005).
- [113] P.R.Bunker and P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (N RC Press, 2nd edition, Ottawa, 1998).