MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM COMPUTACIONAL

MODELAGEM DOS MODOS VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO MÉDIO DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS PERICONDENSADOS GRANDES

por

Mateus Batista Paião

Dissertação para obtenção do Título de
Mestre em Modelagem Computacional

Rio Grande - RS, fevereiro, 2025

Mateus Batista Paião

“Modelagem dos Modos Vibracionais no Infravermelho Médio dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos Pericondensados Grandes”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de concentração: Modelagem Computacional.

Aprovada em: 28/02/2025

BANCA EXAMINADORA

gov.br
Documento assinado digitalmente
DINALVA AIRES DE SALES
Data: 28/02/2025 16:51:46-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Profa. Dra. Dinalva Aires de Sales (Orientadora – FURG)

gov.br
Documento assinado digitalmente
FERNANDO NESPOLI NASSAR PANSINI
Data: 28/02/2025 16:55:39-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Prof. Dr. Fernando Néspoli Nassar Pansini (UFES)

gov.br
Documento assinado digitalmente
DIANA FRANCISCA ADAMATTI
Data: 28/02/2025 21:52:50-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Profa. Dra. Diana Francisca Adamatti (FURG)

gov.br
Documento assinado digitalmente
JEAN MARCEL DE ALMEIDA ESPINOZA
Data: 28/02/2025 21:29:56-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Dr. Jean Marcel de Almeida Espinoza (IFSC)

Rio Grande - RS
2025

Ficha Catalográfica

P142m Paião, Mateus Batista.
Modelagem dos modos vibracionais no infravermelho médio dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos pericondensados grandes / Mateus Batista Paião. – 2025.
144 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, Rio Grande/RS, 2025.
Orientadora: Dra. Dinalva Aires de Sales.

1. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos 2. Espectroscopia no Infravermelho 3. Cálculos de Estrutura Eletrônica 4. Modelos Teóricos e Observacionais 5. Teoria do Funcional da Densidade I. Sales, Dinalva Aires de II. Título.

CDU 004

Catalogação na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, ao meu irmão e à memória da minha avó, que sempre acreditaram no valor do meu tempo de estudo. Algo que sempre me motivou foi ouvir que algo era difícil ou impossível — mas, felizmente, essa forma de motivação nunca veio deles. Espero que os frutos deste trabalho inspirem meu irmão e, quem sabe, os futuros herdeiros deste autor, a perseguirem seus próprios sonhos com determinação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo constante incentivo e apoio durante esta jornada.

À minha orientadora, Dra. Dinalva A. Sales, pela sabedoria compartilhada e pelos ensinamentos que tanto contribuíram para minha formação. Agradeço também aos professores que colaboraram com sugestões valiosas durante a qualificação.

Ao Professor Dr. Fernando, pela assistência no uso dos recursos computacionais do Sci-Com Lab do Departamento de Física da UFES, financiados pela FAPES (TO 1081/2022).

À empresa BMG Foods, pela compreensão e apoio quando decidi traçar este novo caminho em minha vida.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional pela oportunidade de realizar este mestrado e à CAPES pelo suporte financeiro que tornou este trabalho possível.

"*A vantagem de uma memória ruim é poder fruir as mesmas coisas boas várias vezes pela primeira vez.*"

Friedrich Nietzsche

"*O que é escrito sem esforço em geral é lido sem prazer.*"

Samuel Johnson

RESUMO

Este trabalho realizou um estudo das propriedades físicas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) pericondensados da familia do coroneno, com as fórmulas moleculares: $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$, $C_{150}H_{30}$, $C_{216}H_{36}$, $C_{294}H_{42}$ e $C_{384}H_{48}$. O cálculo de estrutura eletrônica para obter os modos vibracionais no infravermelho médio (MIR), orbitais moleculares (MO) e mapas de potenciais eletrostáticos moleculares (MEP) foi realizada utilizando o software Orca, adotando o funcional híbrido de troca e correlação B3LYP em conjunto com a função de base 4-31G. Também foi apresentado o diagrama de diagnóstico com as razões das bandas de 6.2 μm/7.7 μm versus 11.3 μm/7.7 μm, calculadas neste estudo e comparadas com dados observacionais de objetos galácticos, bem como com dados computacionais de outros modelos teóricos para validação. Os resultados obtidos mostraram correspondência parcial com o modelo de DRAINE; LI (2001), indicando boa proximidade em algumas razões de fluxo, mas também evidenciaram dispersões significativas em bandas associadas ao tamanho molecular, as quais serão investigadas em trabalhos futuros. Abordamos a perspectiva de realizar o cálculo das bandas no IR, MO e MEP de moléculas de PAHs maiores, como $C_{486}H_{54}$, $C_{600}H_{60}$, $C_{726}H_{66}$ e $C_{864}H_{72}$. Esses dados foram discutidos em conjunto com dados observacionais de objetos galácticos e extragalácticos disponíveis na literatura

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos; Espectroscopia no Infravermelho; Cálculos de Estrutura Eletrônica; Modelos Teóricos e Observacionais; Teoria do Funcional da Densidade.

ABSTRACT

This work conducted a study of the physical properties of pericondensed polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the coronene family, with the molecular formulas: $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$, $C_{150}H_{30}$, $C_{216}H_{36}$, $C_{294}H_{42}$, and $C_{384}H_{48}$. The calculation of electronic structure to obtain the vibrational modes in the mid-infrared region (MIR), molecular orbitals (MO), and molecular electrostatic potential maps (MEP) was performed using the Orca software, adopting the hybrid exchange-correlation functional B3LYP in conjunction with the 4-31G basis set. Additionally, a diagnostic diagram was presented, showing the ratios of the 6.2 μm/7.7 μm versus 11.3 μm/7.7 μm bands, calculated in this study and compared with observational data from galactic objects, as well as with computational data from other theoretical models for validation. The results obtained showed partial agreement with the model of DRAINE; LI (2001), indicating good proximity in some flux ratios, but also revealed significant dispersions in bands associated with molecular size, which will be investigated in future work. We addressed the perspective of calculating the bands in the IR, MO, and MEP of larger PAH molecules, such as $C_{486}H_{54}$, $C_{600}H_{60}$, $C_{726}H_{66}$, and $C_{864}H_{72}$. These data were discussed alongside observational data from galactic and extragalactic objects available in the literature.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Infrared Spectroscopy; Electronic Structure Calculations; Theoretical and Observational Models; Density Functional Theory.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO 13
2 REFERENCIAL TEÓRICO 20
2.1 Hipótese de De Broglie 21
2.2 Equação de Onda de Schrödinger 22
2.2.1 Interpretação de Max Born 23
2.2.2 MO à partir da função de onda 23
2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer 24
2.4 Método Hartree-Fock (HF) 26
2.4.1 Limitações do método de Hartree-Fock (HF) 30
2.5 Por que usar métodos pós-HF ou DFT? 30
2.5.1 Por que a DFT foi adotada? 31
2.6 Teoria do Funcional de Densidade 31
2.6.1 Teoremas de Hohemberg-Kohn 31
2.6.2 Kohn-Sham: Aproximações dos potenciais de troca e correlação 33
2.6.3 O funcional híbrido B3LYP 38
2.7 O Momento de Dipolo e Intensidade no espectro IR 39
2.8 Potencial Eletrostático Molecular (MEP) 40
3 METODOLOGIA 40
3.1 Geometria Molecular e os PAHs Modelados 41
3.2 Parâmetros para obter os Modos Vibracionais dos PAH 43
3.3 Extração e Tratamento dos Dados 46
3.4 Fatores de escala: múltiplos fatores de escala com base nos dados experimentais do Coroneno 47
3.5 Geometrias Moleculares Maiores e Estimativa de Memória Necessária 47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 47
4.1 Análise teórica, experimental: Coroneno 49
4.2 Espectros no IR: Neutros, Cátions e Ânions 50
4.3 Comparação com o PAHdb: B3LYP/4-31G e Gaussian 09 54
4.4 Orbitais moleculares: Neutros, Cátions e Ânions 56
4.5 Potencial Eletrostático Molecular: Neutros, Cátions e Ânions 61
4.6 Intensidade das bandas de emissão de PAHs em 6.2, 7.7 e 11.3 µm 63
4.7 Estudo do estado de ionização e tamanho dos PAHs 65
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 71
REFERÊNCIAS 74
6 APÊNDICES 81
7 Resumos apresentados em eventos 82
8 22ª Mostra da Produção Universitária - MPU, 24° Encontro de Pós-Graduação 83
9 9ª Semana Integrada Ufpel - SIIEP, no XXV Encontro de Pós-Graduação 89

10 23ª Mostra da Produção Universitária - MPU, 25° Encontro de Pós-Graduação 94
11 Artigos completos submetidos em anais de eventos 99
12 10ª Conferência Sul em Modelagem Computacional - MCSul, X Seminários e Workshop em Engenharia Oceânica - X SEMENGO 99
13 Instalações e Pré-requisitos 130
14 Figuras das medições de fluxos dos espectros no IR dos PAHs 130
15 Medições dos fluxos obtidos à partir da soma dos espectros ionizados no IR dos PAHs 138
16 Geometrias Moleculares de PAHs Maiores 141
17 Relação de Quantidade de Átomos e Memória Computacional 142

LISTA DE FIGURAS

1 Pericondensados à esquerda e catacondensados à direita. 17
2 Estruturas sobrepostas dos PAHs que está sendo propostos neste projeto. 18
3 Fluxograma do ciclo auto-consistente dos métodos de cálculos HF e DFT . 37
4 Geometria Molecular do Coroneno 41
5 Geometria Molecular do Circumcoroneno 42
6 Geometria Molecular do 2C-coroneno 42
7 Geometria Molecular do 3C-coroneno 42
8 Geometria Molecular do 4C-coroneno 43
9 Geometria Molecular do 5C-coroneno 43
10 Geometria Molecular do 6C-coroneno 43
11 Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho. 48
12 Espectros no IR do Coroneno neutro aplicado os fatores de escala, com função de base 6-31G**, obtido nesse trabalho e o experimental, obtido no PAHdb. 49
13 Espectros no IR dos PAHs neutros calculados com a função de base 4-31G. 50
14 Espectros no IR dos PAHs cátions e ânions calculados com a função de base 4-31G. 51
15 Comparação das bandas C-H no IR para diferentes estados de carga dos PAHs. 52
16 Comparação das bandas no IR na região de 6.2 μm, 7.7 μm e 11.3 μm para diferentes estados de carga dos PAHs. 53
17 Comparação das bandas no IR na região de 11.3 μm para diferentes estados de carga dos PAHs. 54
18 Comparação dos espectros no IR entre este trabalho e o PAHdb, de 3 a 3.5 μm. 55
19 Comparação dos espectros no IR entre este trabalho e o PAHdb, de 5.5 a 10 μm. 55
20 Comparação dos espectros no IR entre este trabalho e o PAHdb, de 10 a 20 μm. 56
21 Representação dos orbitais HOMO e LUMO do Coroneno. 57
22 Representação dos orbitais HOMO e LUMO do Circumcoroneno. 58
23 Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 2C-coroneno. 58
24 Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 3C-coroneno. 59
25 Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 4C-coroneno. 59
26 Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 5C-coroneno. 60
27 Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 6C-coroneno. 60
28 Potencial Eletrostático Molecular do Coroneno. 61
29 Potencial Eletrostático Molecular do Circumcoroneno. 61

30 Potencial Eletrostático Molecular do 2C-coroneno. 62
31 Potencial Eletrostático Molecular do 3C-coroneno. 62
32 Potencial Eletrostático Molecular do 4C-coroneno. 62
33 Potencial Eletrostático Molecular do 5C-coroneno. 62
34 Potencial Eletrostático Molecular do 6C-coroneno. 63
35 Diagrama de razão de fluxo de 6.2μm/7.7μm e 11.3μm/7.7μm para PAHs neutros e cátions. 66
36 Diagrama de razão de fluxo de 6.2μm/7.7μm e 11.3μm/7.7μm para PAHs neutros, cátions e ânions. 67
37 Diagrama de razão de fluxo de 6.2μm/7.7μm e 11.3μm/7.7μm com comparações adicionais. 68
38 Diagrama de razão de fluxo de 6.2μm/7.7μm e 11.3μm/7.7μm com modelos teóricos e dados observacionais. 69
39 Imagens obtidas para o $C_{24}H_{12}$ nos diferentes estados de carga. 132
40 Imagens obtidas para o $C_{54}H_{18}$ nos diferentes estados de carga. 133
41 Imagens obtidas para o $C_{96}H_{24}$ nos diferentes estados de carga. 134
42 Imagens obtidas para o $C_{150}H_{30}$ nos diferentes estados de carga. 135
43 Imagens obtidas para o $C_{216}H_{36}$ nos diferentes estados de carga. 136
44 Imagens obtidas para $C_{294}H_{42}$. 137
45 Imagens obtidas para $C_{384}H_{48}$. 137
46 Soma dos espectros no IR cátion e ânion para o $C_{24}H_{12}$, na parte superior, $C_{54}H_{18}$, no meio, e $C_{96}H_{24}$, na parte inferior. 139
47 Soma dos espectros no IR cátion e ânion para o $C_{150}H_{30}$, na parte superior, e $C_{150}H_{30}$, na parte inferior. 140
48 Geometrias moleculares dos PAHs desenvolvidas com auxílio do Gabedit. . 141
49 Relação entre memória máxima utilizada por núcleo e quantidade de átomos de carbono das moléculas modelas e estimativa para as próximas. . . 143

LISTA DE TABELAS

1 Os dez artigos mais citados globalmente obtidos com a bibliometria em ordem decrescente de citações. 15
2 Modos vibracionais de algumas bandas de PAHs, discutidos por Tielens (2005) e adaptado nesse trabalho 19
3 Complexos e suas respectivas bandas no IR proposto por Smith et al. (2007) 19
4 Moléculas a serem analisadas 44
5 Parâmetros utilizados para o Orca - *INPUT* 46
6 Fatores de escala obtidos neste trabalho. 49
7 Relação de intensidades obtidas neste trabalho. 64
8 Relação de intensidades obtidas pela soma dos espectros ionizados. 65
9 Comparação entre valores obtidos e estimados de memória computacional para diferentes moléculas 143

LISTA DE ABREVIATURAS

CI	*Configuration Interaction*
CCSD(T)	*Coupled Cluster* com correlação simples, dupla e perturbativa tripla
DNA	*Deoxyribonucleic Acid*
DFT	*Density Functional Theory*
FWHM	*Full Width at Half Maximum*
GGA	*Generalized Gradient Approximation*
GTO	*Gaussian-Type Orbitals*
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
HOMO	*Highest Occupied Molecular Orbital*
IR	*Infrared*
ISM	*Interstellar Medium*
KS	Kohn-Sham
LCAO	*Linear Combination of Atomic Orbitals*
LDA	*Local Density Approximation*
LSDA	*Local Spin Density Approximation*
LUMO	*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
MEP	*Molecular Electrostatic Potential*
MIR	*Mid Infrared*
MO	*Molecular Orbital*
MP2	Møller-Plesset de segunda ordem
MPI	*Message Passing Interface*
PAH	*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*
PAHdb	*NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database*
PANH	*Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocycle*
RI	*Resolution of Identity*
RNA	*Ribonucleic Acid*
SCF	*Self-Consistent Field*
STO	*Slater-Type Orbitals*
UIR	*Unidentified Infrared Bands*
VWN	Vosko, Wilk e Nusair

INTRODUÇÃO

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês "*Density Functional Theory*") foi amplamente desenvolvida a partir dos trabalhos de HOHENBERG; KOHN (1964a) e posteriormente consolidada por KOHN; SHAM (1965), que abordaram e solucionaram questões abertas na área. Essa teoria tem desempenhado um papel crucial na investigação de átomos, moléculas, estruturas periódicas e *clusters*, com aplicações relevantes em diversas áreas, como biotecnologia, nanotecnologia e desenvolvimento de novos materiais.

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs, do inglês "*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*") destacam-se como objetos de pesquisa viáveis para utilizar a DFT. Suas estruturas moleculares simplificadas, compostas, com mais frequência na literatura, por átomos de hidrogênio e carbono, permitem a análise de padrões em diferentes moléculas. Nos últimos anos, um número crescente de estudos tem evidenciado a presença desses compostos no Meio Interestelar (ISM, do inglês "*Interstellar Medium*"), conforme demonstrado em trabalhos anteriores (SALES; PASTORIZA; RIFFEL, 2010; SALES et al., 2011, 2013, 2014; CANELO et al., 2018; DEVI; BURAGOHAIN; PATHAK, 2020; SILVA-RIBEIRO et al., 2021).

Cerca de 14,5 bilhões de anos atrás, o evento conhecido como *Big Bang* originou os elementos mais leves, como hidrogênio e hélio. A síntese de elementos mais pesados, como carbono, nitrogênio e oxigênio, ocorreram por meio de reações nucleares no interior das estrelas, enquanto eventos como supernovas dispersaram esses elementos pelo universo. Esses processos permitiram a formação de moléculas simples, incluindo compostos orgânicos essenciais para a vida, como o Ácido Desoxirribonucleico (DNA, do inglês "*Deoxyribonucleic Acid*") e Ácido Ribonucleico (RNA, do inglês "*Ribonucleic Acid*") e aminoácidos. Entre essas moléculas, os PAHs destacam-se como componentes importantes do ISM, conectando a química estelar à química orgânica e à evolução da vida (SOLOMONS; FRYHLE; SOLOMONS, 2012).

Realizou-se uma revisão bibliométrica com o objetivo de quantificar os principais trabalhos relacionados à DFT, aos PAHs e ao ISM. A partir dessa análise, foram listados os dez artigos mais citados globalmente, conforme apresentado na Tabela 1. A principal ferramenta utilizada foi o *Bibliometrix* de ARIA; CUCCURULLO (2017). Detalhes adicionais sobre a metodologia podem ser encontrados - iniciado - no Apêndice 7 e - atualizado - no trabalho Apêndice 12, onde são apresentados as análises realizadas.

Artigo	Citações totais
1º OOMENS et al. (2006)	468
2º THROWER et al. (2012)	77
3º Castellanos, P. et al. (2018)	56
4º REITSMA et al. (2014)	48
5º Malloci, G. et al. (2008)	47
6º SZCZEPANSKI et al. (2006)	42
7º STEGLICH et al. (2013)	40
8º SIMON (2007)	38
9º PATHAK; RASTOGI (2007)	35
10º CHATTERJEE; DOPFER (2017)	22

Tabela 1: Os dez artigos mais citados globalmente obtidos com a bibliometria em ordem decrescente de citações. O ano varia de 2006 à 2018 e citações 22 à 468.

Os cálculos realizados com o programa Orca (NEESE, 2022) podem contribuir para o estudo de PAHs que ainda não possuem dados experimentais, além de permitir comparações com outros dados teóricos já disponíveis. É importante notar que, no banco de dados da *NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database* (PAHdb) desenvolvidos por BAUSCHLICHER et al. (2018); BOERSMA et al. (2014); MATTIODA et al. (2020), o número de moléculas com dados experimentais é consideravelmente inferior ao número de moléculas com dados teóricos: são 4233 teóricas *versus* 84 experimentais. A maior molécula experimental registrada é $C_{50}H_{22}$, enquanto a maior nos dados teóricos é $C_{384}H_{48}$. Nesse contexto, a modelagem computacional torna-se uma ferramenta indispensável para suprir essa limitação, fornecendo características e propriedades essenciais para a compreensão desses materiais e permitindo resultados compatíveis com a realidade (DA ROSA et al., 2021). Dessa forma, busca-se aprofundar o entendimento das propriedades moleculares dessas espécies, que são altamente relevantes em diversos contextos científicos.

Este trabalho tem como objetivo aplicar e utilizar dos cálculos quânticos nos PAHs, por meio da DFT, para investigar propriedades cruciais no contexto do ISM. Os PAHs desempenham um papel fundamental na química das regiões de formação estelar e, consequentemente, exercem impacto direto na evolução das galáxias. A modelagem computacional oferece uma abordagem eficaz para estudar essas moléculas complexas em um nível fundamental, permitindo a análise de seu comportamento em diferentes ambientes astrofísicos. Neste estudo, selecionamos os PAHs pericondensados da família do coroneno ($C_{24}H_{12}$) até o 6C-coroneno ($C_{384}H_{48}$).

A análise dos espectros no IR é crucial nesse contexto, pois fornece informações detalhadas sobre as vibrações moleculares dos PAHs, permitindo a identificação de diferentes espécies moleculares e a determinação de suas abundâncias relativas. O Potencial Eletrostático Molecular (MEP, do inglês "*Molecular Electrostatic Potential*") é igualmente relevante, pois revela a distribuição de cargas elétricas nas moléculas, influenciando suas interações no ISM. Já os Orbitais Moleculares (MO, do inglês "*Molecular Orbital*") fornecem *insights* valiosos sobre a estrutura

eletrônica dos PAHs, que impactam suas propriedades ópticas e sua reatividade química.

Os resultados obtidos serão comparados com estudos prévios, tanto teóricos quanto experimentais, no contexto do ISM. Em particular, pretendemos calcular as razões de fluxo nos espectros de IR, como 6.2 μm/7.7 μm e 11.2 μm/7.7 μm. Esses parâmetros são fundamentais para o avanço do trabalho, servindo como base para futuras comparações e investigações. Espera-se que os resultados contribuam para o progresso da astroquímica computacional e para uma compreensão mais detalhada da física dos PAHs no universo.

Para alcançar resultados ainda mais precisos, é necessário investir tempo e recursos computacionais adicionais. A busca por maior precisão exige a implementação de métodos mais sofisticados de simulação e análise, que demandam elevado poder computacional e expertise técnica. Pretendemos explorar geometrias moleculares maiores, o que aumenta a complexidade das simulações e reforça a importância de uma gestão eficiente dos recursos computacionais. Além disso, torna-se imprescindível estimar a memória computacional necessária para essas simulações.

Apesar dos desafios, os benefícios de obter resultados mais precisos e confiáveis justificam o esforço e investimento. Esses avanços contribuirão significativamente para o progresso do conhecimento na área da astroquímica, bem como para uma compreensão mais profunda dos processos químicos que ocorrem no ISM.

A classificação e as variedades dos PAHs vêm evoluindo continuamente, sendo, até o momento, divididas em dois principais grupos: os pericondensados e os catacondensados, conforme ilustrado na Figura 1. Além disso, destacam-se os PAHs completamente desidrogenados e os PAHs nitrogenados (PANHs, do inglês *Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocycles*). Nos PANHs, o átomo de nitrogênio substitui um átomo de carbono no núcleo dos PAHs (ANDREWS et al., 2015).

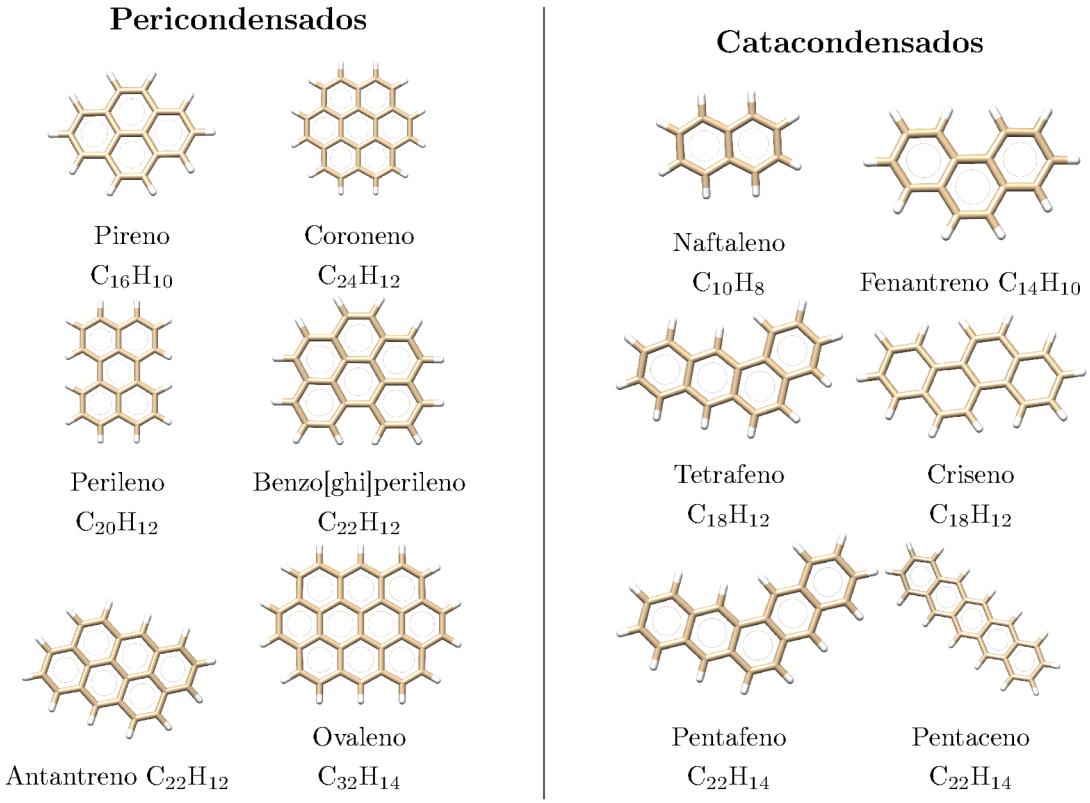


Figura 1: Pericondensados à esquerda e catacondensados à direita. Figura retirada do trabalho de Salama et al. (1996) e adaptada nesse trabalho.

Os PAHs, de forma geral, são moléculas bastante estáveis devido à sua geometria hexagonal, que confere uma elevada energia de ligação entre os átomos, tornando-as resistentes à destruição. Dentre esses, os pericondensados, que possuem uma condensação central, destacam-se como os mais estáveis, pois seus elétrons estão completamente deslocalizados, apresentando ligações aromáticas entre os átomos de carbono adjacentes. A fórmula estrutural geral desses PAHs é $C_{6r^2}H_{6r}$. Seus ciclos hexagonais podem ser determinados por $3r^2 - 3r + 1$, e os anéis são organizados em $r - 1$ ao redor do ciclo central, onde r representa a quantidade de anéis em um dos seis lados da estrutura molecular (Omont, 1986).

Neste trabalho, foi dada ênfase aos PAHs pericondensados da família do Coroneno, referente a esses PAHs pericondensados, RICCA et al. (2012) aponta que eles apresentam elevada estabilidade termodinâmica, especialmente os de geometria compacta e altamente simétrica. Estudos computacionais baseados na DFT mostram que a energia média de ligação por átomo de carbono (E_c) nesses sistemas aproxima-se do valor teórico de uma folha infinita de grafeno ($7,3\,\text{eV}$). Essa estabilidade decorre da estrutura altamente condensada, onde as bordas são predominantemente compostas por hidrogênios solo e duo, reduzindo a presença de hidrogênios pendentes que enfraquecem a estrutura. Os cálculos foram realizados utilizando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base 4-31G, com fatores de escala para ajustar as frequências harmônicas às observações experimentais. Os PAHs mencionados por RICCA et al. (2012), que servem de base para este trabalho, estão detalhados na Figura 2.

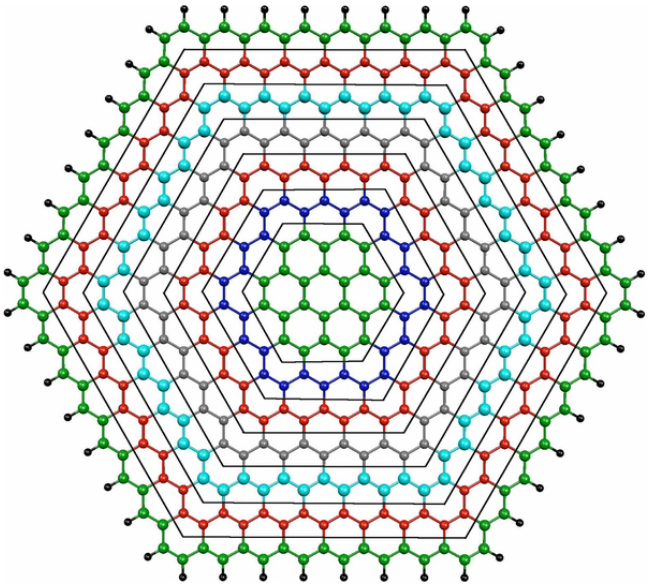


Figura 2: Estruturas sobrepostas dos PAHs que está sendo propostos neste projeto. A estrutura de carbono de cada molécula está encerrada em um hexágono. Iniciando da molécula interna, $C_{24}H_{12}$ (verde), os PAHs são construídos adicionando um conjunto adicional de anéis ao redor da parte externa. Desta forma, são obtidos os seguintes PAHs: $C_{54}H_{18}$ (borda azul escuro), $C_{96}H_{24}$ (borda vermelha), $C_{150}H_{30}$ (borda cinza), $C_{216}H_{36}$ (borda azul claro), $C_{294}H_{42}$ (borda vermelha) e $C_{384}H_{48}$ (borda verde). As ligações de hidrogênios podem ser encontradas onde o hexágono separa as ligações das estruturas, exceto da maior que são representado pela cor preto. Figura retirada do trabalho de RICCA et al. (2012).

A presença de PAHs no ISM é amplamente justificada pela observação de bandas do Infravermelho (IR, do inglês "*Infrared*") não identificadas (UIR, do inglês "*Unidentified Infrared Bands*"). Essas bandas correspondem a emissões em 6.2, 7.7, 8.6 e 12.7 μm, todas localizadas no espectro do Infravermelho Médio (MIR, do inglês "*Mid Infrared*", Gillett; Forrest; Merrill, 1973; Allamandola; Tielens; Barker, 1985; PUGET; LéGER, 1989; Peeters; Spoon; Tielens, 2004; TIELENS, 2008). Os modos vibracionais associados a essas e outras bandas estão detalhados na Tabela 2.

Tabela 2: Modos vibracionais de algumas bandas de PAHs, discutidos por Tielens (2005) e adaptado nesse trabalho

Bandas	Modos Vibracionais
3.3 μm	*Stretching* da ligação aromática C–H
3.4 μm	*Stretching* da ligação alifática dos grupos metil
	Stretching da ligação C–H nos PAHs hidrogenados
5.2 e 5.65 μm	Modo combinado, *bending* da ligação C–H e *stretching* da ligação C–C
6.2 μm	*Stretching* da ligação aromática C–C
6.9 μm	*Bending* da ligação alifática C–H
7.6 e 7.8 μm	*Stretching* da ligação C–C e *bending* da ligação C–H no plano da molécula
8.6 μm	*Bending* da ligação C–H no plano da molécula
11.0 μm	*Bending* da ligação C–H fora do plano da molécula, cátion
11.2 μm	*Bending* da ligação C–H fora do plano da molécula, neutro
12.7 μm	*Bending* da ligação C–H fora do plano da molécula, cátion*

*A atribuição exata da banda ainda não é totalmente confirmada.

Smith et al. (2007) aprofunda a análise das emissões infravermelhas associadas aos PAHs no ISM, destacando que essas emissões não ocorrem de forma isolada, mas frequentemente se organizam em complexos de bandas. Esses complexos, como os identificados em 7.7, 11.3, 12.7 e 17 μm, agrupam múltiplas bandas de emissão que compartilham características vibracionais, sendo fundamentais para a interpretação das observações astronômicas no MIR. A Tabela 3 apresenta esses complexos e as respectivas bandas que os constituem, evidenciando a relevância de tais agrupamentos para uma compreensão mais detalhada dos processos físicos e químicos envolvendo os PAHs no ISM.

Tabela 3: Complexos e suas respectivas bandas no IR proposto por Smith et al. (2007)

Complexo	Bandas (μm)
7.7 µm	7.42, 7.60, 7.85
11.3 µm	11.23, 11.33
12.7 µm	12.62, 12.69
17 µm	16.45, 17.04, 17.375, 17.87

Estudos como o de AUDIBERT et al. (2016), que investigaram as propriedades dos toros em galáxias Seyfert, e o de DORS OLI L. et al. (2013), que analisaram a abundância de néon em regiões de formação estelar, são fundamentais para a compreensão das condições físicas e químicas em ambientes astrofísicos. Esses trabalhos são particularmente relevantes para modelagem computacional envolvendo PAHs, uma vez que os PAHs são abundantes nesses ambientes e desempenham um papel crucial na química interestelar e na formação estelar. A comparação entre as propriedades dos toros em galáxias ativas e a abundância de elementos como o néon pode fornecer *insights* valiosos sobre a evolução química e física dos ambientes interestelares,

contribuindo significativamente para análise teórica dos PAHs e para a compreensão de sua interação com o ISM.

Este trabalho foi desenvolvido com base em estudos anteriores sobre modelagem computacional de PAHs em galáxias ativas e no ISM (ver SILVA CHAVES (2023); SALES (2012); CANELO (2020) e referências). Além de artigos científicos, dissertações e teses acadêmicas também foram utilizadas como referência metodológica, especialmente para a estruturação das etapas de modelagem e análise dos dados. Trabalhos como TRZESNIAK; CANUTO (2002) e FIORINI FILHO (2020) contribuíram significativamente para a construção do referencial teórico desta dissertação, servindo de base para a apresentação das teorias fundamentais que embasam os métodos utilizados.

REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo é apresentado os conceitos fundamentais e os métodos computacionais que embasam a análise e o cálculos de estruturas moleculares dos PAHs. Inicia-se com os princípios fundamentais da mecânica quântica, como a hipótese de De Broglie e a equação de onda de Schrödinger, seguidos pela interpretação de Max Born e pela descrição dos MOs. Em seguida, aborda-se a Aproximação de Born-Oppenheimer, essencial para simplificar os cálculos moleculares. São introduzidos também os métodos Hartree-Fock (HF) e a DFT, com destaque para os teoremas de Hohenberg-Kohn e as aproximações de Kohn-Sham. Além disso, explora-se o funcional híbrido B3LYP, amplamente utilizado em simulações computacionais. Por fim, são apresentados os conceitos de momento de dipolo, intensidade no espectro de IR, e Potencial Eletrostático Molecular (MEP), que são cruciais para a análise de propriedades físicas e químicas das moléculas.

2.1 Hipótese de De Broglie

A hipótese proposta por DE BROGLIE (1924) sugeriu que o comportamento dual — ou seja, a natureza onda-partícula — não se restringe apenas à radiação, mas também se aplica à matéria. De acordo com De Broglie, assim como um fóton está associado a uma onda luminosa que governa seu movimento, uma partícula material, como um elétron, possui uma onda de matéria associada que define seu comportamento. Dado que o universo é constituído inteiramente de matéria e radiação, a proposta de De Broglie evidencia uma simetria fundamental na natureza. Ele postulou que os aspectos ondulatórios da matéria estão relacionados aos seus aspectos corpusculares de forma quantitativamente idêntica àquela observada na radiação.

Para ambos, matéria e radiação, a energia total E está relacionada à frequência v da onda associada ao movimento, conforme descrito pela equação:

$$E = hv, \tag{2.1}$$

onde h é a constante de Planck. Esta relação é idêntica à formulação da radiação proposta por Einstein, que conecta a energia de um fóton à frequência da luz. Além disso, de Broglie propôs que o momento p de uma partícula está relacionado ao comprimento de onda λ da onda associada, conforme descrito pela equação:

$$p = \frac{h}{\lambda}, \tag{2.2}$$

Dessa forma, conceitos corpusculares, como momento p e energia E, estão intrinsecamente ligados a conceitos ondulatórios, como frequência v e comprimento de onda λ, por meio da constante de Planck h. A equação que expressa essa relação, conhecida como a relação de de

Broglie, é dada por:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \tag{2.3}$$

Essa equação prevê o comprimento de onda de de Broglie λ, que está associado ao movimento de uma partícula material com momento p (GRIFFITHS, 2005).

De Broglie também aplicou essa ideia ao movimento dos elétrons, sugerindo que o movimento ondulatório do elétron ao redor do núcleo atômico deve obedecer à condição de quantização:

$$2\pi r = n\lambda, \tag{2.4}$$

onde $2\pi r$ representa a circunferência da órbita do elétron ao redor do núcleo, com r sendo o raio da órbita, e n um número inteiro. Substituindo a relação de de Broglie (2.3) na equação acima, obtemos:

$$rp_e = n\frac{h}{2\pi}, \tag{2.5}$$

onde $h/2\pi = \hbar$ (a constante de Planck reduzida), resultando em:

$$rp_e = n\hbar. \tag{2.6}$$

Esta é a mesma conclusão alcançada por BOHR (1913), anos antes, ao desenvolver seu modelo para o átomo de hidrogênio. Posteriormente, DAVISSON; GERMER (1927) confirmaram experimentalmente a hipótese de De Broglie ao observar a difração de elétrons em um cristal, um fenômeno que ocorre quando os elétrons são refletidos em uma das faces do cristal, demonstrando a natureza ondulatória dos elétrons.

A relação entre a fórmula de De Broglie e a equação de Einstein $E = mc^2$ também é notável, pois sugere uma equivalência entre massa e energia que se manifesta tanto no comportamento corpuscular quanto no comportamento ondulatório das partículas. Nesse contexto, a energia de uma partícula em movimento pode ser expressa tanto pela frequência associada à sua onda de matéria quanto pela sua massa, evidenciando a dualidade onda-partícula e a interconexão fundamental entre matéria e radiação.

2.2 Equação de Onda de Schrödinger

A equação de Schrödinger é a base para a descrição de sistemas quânticos. Ela é dada por:

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r), \tag{2.7}$$

onde $\hat{H}$ representa o hamiltoniano do sistema, que, ao ser aplicado à função de onda $\Psi(r)$, fornece a energia do sistema e a própria $\Psi(r)$. A letra grega "Psi", Ψ, representa uma função de onda espacial. Em vez de utilizar coordenadas no plano cartesiano, $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$, são usadas coordenadas esféricas, $\Psi = \Psi(r, \theta, \varphi, t)$, onde r é a coordenada da distância do núcleo, θ e φ são as coordenadas angulares no plano esférico, variando de 0 a π e de 0 a 2π, respectivamente. O

parâmetro t seria incluído se a função dependesse do tempo, mas, convencionalmente, trabalha-se com a função no estado estacionário. Nessa condição, utiliza-se Equação de Schrödinger independente do tempo.

Para que uma função matemática seja considerada uma função de onda válida, ela deve atender aos seguintes critérios: ser contínua, unívoca (para cada valor de x, existe apenas um valor correspondente de y), quadraticamente integrável e ter a derivada primeira também integrável. A função de onda carrega toda a informação sobre o sistema, permitindo que todas as propriedades do elétron sejam determinadas a partir dela (GRIFFITHS, 2005).

Nas próximas subseções, serão apresentadas algumas formas de aplicação da função de onda e suas respectivas contribuições.

2.2.1 Interpretação de Max Born

De acordo com a interpretação de BORN (1926), o módulo do quadrado da função de onda, $|\Psi|^2$, representa a densidade de probabilidade de se encontrar um elétron em uma determinada região ao redor do núcleo. Essa densidade de probabilidade é essencial para a compreensão da distribuição espacial dos elétrons em átomos e moléculas (GRIFFITHS, 2005). Regiões onde a amplitude da função de onda é nula correspondem aos nós ou planos nodais, onde a probabilidade de encontrar um elétron é exatamente zero.

2.2.2 MO à partir da função de onda

Os MO podem ser obtidos a partir da função de onda $\Psi = \Psi(r, \theta, \varphi)$, que descreve o comportamento dos elétrons em termos de coordenadas esféricas. Essa função é uma solução da equação de Schrödinger para átomos e pode ser separada em uma parte radial, $R(r)$, e uma parte angular, $Y(\theta, \varphi)$. Na formação de MO, os orbitais atômicos dos átomos constituintes combinam-se linearmente (LCAO, do inglês "*Linear Combination of Atomic Orbitals*"):

$$\Psi_{\text{MO}} = \sum_i c_i \Psi_i \tag{2.8}$$

onde Ψ_{MO} é a função de onda do orbital molecular, Ψ_i são as funções de onda dos orbitais atômicos, e c_i são os coeficientes de contribuição (ATKINS; FRIEDMAN; FRIEDMAN, 1997). Essa combinação resulta em MO que descrevem a densidade eletrônica da molécula e podem prever suas propriedades, como a energia de ligação e a reatividade.

De forma similar à interpretação de Max Bor, a probabilidade de encontrar um elétron em uma região específica da molécula é dada pelo quadrado da função de onda:

$$|\Psi_{\text{MO}}|^2 = \text{Densidade eletrônica} \tag{2.9}$$

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A Aproximação de Born-Oppenheimer baseia-se na diferença significativa entre as massas dos núcleos e dos elétrons. Devido a essa grande diferença de massa, os elétrons movem-se muito mais rapidamente do que os núcleos (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Assim, assume-se que os núcleos estão praticamente fixos enquanto se resolve a equação de Schrödinger para os elétrons.

A equação de Schrödinger para um sistema molecular é expressa pela seguinte fórmula:

$$\hat{H}(r,R)\Psi(r,R) = E\Psi(r,R), \tag{2.10}$$

onde as coordenadas nucleares são representadas por $R = (R_1, R_2, R_3...)$ enquanto as coordenadas eletrônicas são denotadas por $r = (r_1, r_2, r_3...)$.

O Hamiltoniano eletrônico $\hat{H}$ inclui termos que correspondem à energia cinética dos núcleos e dos elétrons, além de termos que representam as interações eletrostáticas entre eles. Sua composição é dada por:

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}, \tag{2.11}$$

onde os índices N e e referem-se aos núcleos e aos elétrons, respectivamente. As unidades à seguir estão em unidades atômicas.

Na equação 2.11:

- Energia cinética nuclear.

$$T_N = -\sum_A \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2. \tag{2.12}$$

- Energia potencial entre os núcleos

$$V_{NN} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}. \tag{2.13}$$

- Energia cinética eletrônica

$$T_e = -\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2. \tag{2.14}$$

- Energia potencial entre os elétrons

$$V_{ee} = \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \tag{2.15}$$

- Energia potencial elétron-núcleo

$$V_{Ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_i|}. \tag{2.16}$$

A primeira aproximação é a separação da função de onda $\Psi(r, R)$, que pode ser expressa como um produto,

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r; R)\Psi_N(R), \tag{2.17}$$

onde $\Psi_e(r; R)$ representa a função integrável que caracteriza o movimento dos elétrons, e $\Psi_N(R)$ é a função associada ao movimento dos núcleos.

Ao substituir a expressão 2.17 na equação 2.10, o operador $\hat{H}_e$ pode ser escrito como em 2.11, resultando em

$$(T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee})\Psi_e(r; R)\Psi_N(R) = E\Psi_e(r; R)\Psi_N(R), \tag{2.18}$$

A segunda aproximação, conhecida como aproximação adiabática, estabelece a relação

$$T_N\Psi_e(r; R)\Psi_N(R) \cong \Psi_e(r; R)T_N\Psi_N(R), \tag{2.19}$$

Consequentemente, o operador de energia cinética dos núcleos não influencia a função de onda eletrônica. A disparidade nas massas dos elétrons e dos núcleos, mencionada anteriormente, justifica a aproximação adiabática, permitindo que a cinética nuclear seja desconsiderada nos cálculos eletrônicos.

Reorganizando os termos de 2.18

$$\Psi_e T_N \Psi_N + \Psi_N T_e \Psi_e + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee})\Psi_e\Psi_N = E\Psi_e\Psi_N, \tag{2.20}$$

continuando a separação das variáveis

$$\frac{1}{\Psi_N}T_N\Psi_N + \frac{1}{\Psi_e}T_e\Psi_e + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) - E = 0, \tag{2.21}$$

$$\frac{1}{\Psi_e}T_e\Psi_e + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) = E - \frac{1}{\Psi_N}T_N\Psi_N = E(R), \tag{2.22}$$

consegue-se obter equações separadas para os elétrons

$$(T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee})\Psi_e(r; R) = \hat{H}_e\Psi_e(r; R) = E(R)\Psi_e(r; R), \tag{2.23}$$

e para os núcleos

$$[T_n + E(R)]\Psi_N(R) = \hat{H}_N\Psi_N(R) = E\Psi_N(R). \tag{2.24}$$

A solução da Equação 2.23 permite calcular a energia eletrônica $E(R)$ para diferentes valores fixos de R. Como mostrado na Equação 2.24, a energia eletrônica $E(R)$ atua como um potencial para o movimento dos núcleos. Assim, o próximo passo é encontrar soluções para a equação eletrônica representada pela Equação 2.23. Existem diversos métodos disponíveis para esse propósito, alguns dos quais serão apresentados nas seções seguintes.

2.4 Método Hartree-Fock (HF)

A ideia é buscar soluções para a Equação 2.23, que descreve o movimento eletrônico e pode ser escrita de forma mais compacta

$$H_e\Psi(r) = E_e\Psi(r) \tag{2.25}$$

Vamos inicialmente analisar a função de onda eletrônica Ψ. Essa função depende das coordenadas dos n elétrons do sistema. Para simplificar o problema, adotamos uma aproximação que assume que Ψ pode ser expressa como uma combinação de funções ψ, cada uma dependendo exclusivamente das coordenadas de um único elétron, ou seja:

$$\Psi(r_1, r_2...r_n) = \text{Combinação}[\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)...\psi_n(r_n)] \tag{2.26}$$

Qualquer combinação pode ser utilizada inicialmente. No entanto, é necessário considerar alguns fatores importantes. Partículas com spin semi-inteiro, como os elétrons, são férmions e apresentam um comportamento característico. Para refletir esse comportamento, a função Ψ deve ser anti-simétrica em relação à troca de quaisquer dois elétrons, uma propriedade descrita pelo Princípio de Pauli. Uma consequência direta desse princípio é a Exclusão de Pauli, que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico (ATKINS; FRIEDMAN; FRIEDMAN, 1997). Portanto, um simples produto das funções ψ,

$$\Psi(r_1, r_2...r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)...\psi_n(r_n), \tag{2.27}$$

que seria a maneira mais óbvia de escrever a função Ψ, não é adequado.

A maneira mais simples de escrever a função Ψ que satisfaça o princípio de Pauli é utilizando determinantes.

$$\Psi(r_1, r_2...r_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \cdots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \tag{2.28}$$

Os determinantes de SLATER (1931), Φ, são comumente utilizados para representar a função de onda eletrônica Ψ. No contexto de sistemas moleculares, esses determinantes são definidos como:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix}, \quad \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}, \quad \begin{cases} \psi_i = \phi_i\alpha \quad \text{ou} \\ \psi_i = \phi_i\beta \end{cases} \tag{2.29}$$

As funções ψ no determinante de Slater são ortonormais e representam os spin-orbitais. Esses

spin-orbitais são assim chamados porque são o produto de uma função orbital ϕ com uma função de spin (α ou β).

Podemos utilizar múltiplos determinantes para representar Ψ, mas a aproximação mais simples é usar um único determinante de Slater, representando cada estado eletrônico por uma única configuração.

$$\Psi \approx \Phi, \tag{2.30}$$

Uma consequência importante da aproximação de HF é que o método não considera a correlação eletrônica, tratando o movimento de cada elétron como independente dos demais. Isso ocorre porque a função de onda, descrita por um determinante de Slater, é construída a partir de orbitais otimizados autoconsistentemente, respeitando a antissimetria dos férmions, mas desprezando interações correlacionadas entre os elétrons. Além disso, com essa definição de Ψ, temos que

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \tag{2.31}$$

Agora, precisamos determinar as funções ϕ do determinante de Slater Φ. Dessa forma, é possível obter a função Ψ_i para cada estado e a correspondente energia eletrônica E_i. As equações de HF, derivadas com base no princípio variacional, permitem calcular esses resultados para todos os estados. O método HF é amplamente utilizado para determinar a energia e a função de onda do estado fundamental.

Para determinar a energia de uma função ω, calcula-se o valor esperado do operador Hamiltoniano e divide-se pelo valor da norma dessa função.

$$W = \frac{\langle \omega | H | \omega \rangle}{\langle \omega | \omega \rangle} \tag{2.32}$$

O princípio variacional afirma que a energia calculada com uma função arbitrária é sempre maior ou igual à energia obtida com a função exata do Hamiltoniano. Em outras palavras,

$$W \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \tag{2.33}$$

sendo E_0 e Ψ_0 a energia e a função de onda exatas do estado fundamental (Ψ_0 é uma autofunção de H com autovalor E_0), a igualdade na Equação 2.33) é atingida apenas quando a função ω é idêntica a Ψ_0. Portanto, o objetivo é minimizar a energia W para determinar as funções ϕ_i que melhor aproximam o estado fundamental pela Equação 2.30. Esse estado proporciona a melhor estimativa de E_0 utilizando um único determinante.

O operador H na Equação 2.25 pode ser expresso como

$$H = \sum_i h_i + \sum_i \sum_{j>i} g_{ij} + V_{NN}, \tag{2.34}$$

sendo

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A'} \frac{Z_{A'}}{|R_{A'} - r_i|}, \tag{2.35}$$

e

$$g_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|}, \tag{2.36}$$

O termo V_{NN} depende exclusivamente das coordenadas dos núcleos, tornando-se, portanto, uma constante (V_{NN}). O operador h_i é um operador de uma partícula, pois é composto pela soma de operadores que dependem apenas das coordenadas de um único elétron, atuando assim sobre uma única função orbital ϕ. Por outro lado, o operador g_{ij} age sobre duas funções orbitais ϕ e é uma combinação de operadores que dependem das coordenadas de dois elétrons, caracterizando-o como um operador de duas partículas. A expressão para a energia W pode ser derivada a partir da Equação 2.33 , utilizando as Equações 2.30, 2.31 e 2.34, (TRZESNIAK; CANUTO, 2002).

$$W = \sum_i \langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \phi_i \phi_j || \phi_i \phi_j \rangle + V_{NN}, \tag{2.37}$$

em que

$$\langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle = \langle \phi_i(i) | h_i | \phi_i(i) \rangle \tag{2.38}$$

$$\langle \phi_i \phi_j || \phi_i \phi_j \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle = J_{ij} - K_{ij} \tag{2.39}$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \big\langle \phi_i(i) \phi_j(j) | g_{ij|} \phi_k(i) \phi_l(j) \big\rangle \tag{2.40}$$

Onde as notações utilizadas são:

- h_i: Operador de uma partícula que atua sobre o elétron i.
- g_{ij}: Operador de duas partículas que descreve a interação entre os elétrons i e j.
- ϕ_i: Função orbital do elétron i.
- $\langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle$: Valor esperado do operador h_i para a função orbital ϕ_i.
- J_{ij}: Integral de Coulomb, que representa a repulsão eletrostática entre os elétrons i e j.
- K_{ij}: Integral de troca, que surge devido ao princípio de exclusão de Pauli e à natureza fermiônica dos elétrons.

O método variacional é então aplicado à Equação 2.37, garantindo que as funções ϕ_i permaneçam ortonormais. O processo de minimização resulta em uma equação de autovalores, que são organizados em uma matriz. A equação resultante é conhecida como equação canônica de HF.

$$F_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \tag{2.41}$$

com

$$F_i = h_i + \sum_j (J_j - K_j), \tag{2.42}$$

$$J_j\phi_i(i) = \langle \phi_J(j)|g_{ij}|\phi_j(j)\rangle\, \phi_i(i), \tag{2.43}$$

$$K_j\phi_i(i) = \langle \phi_J(j)|g_{ij}|\phi_j(i)\rangle\, \phi_i(j), \tag{2.44}$$

onde ε_i representa a energia do orbital molecular ϕ_i. O termo F na Equação 2.42 é conhecido como operador de Fock. O operador J, chamado de operador de Coulomb, representa a repulsão coulombiana entre duas densidades de carga. Já K, conhecido como operador de troca (*exchange*), não possui um significado físico clássico como J. O operador de troca está associado às modificações na energia decorrentes dos efeitos de correlação entre spins (ATKINS; FRIEDMAN; FRIEDMAN, 1997). Os termos J_{ij} e K_{ij} na Equação 2.39 correspondem aos valores esperados desses operadores.

A resolução da Equação 2.41 envolve encontrar as autofunções ϕ do operador F e seus respectivos autovalores ε_i. No entanto, pela definição dada em 2.42, nota-se que F depende das funções ϕ através dos operadores J 2.43 e K 2.44. Devido a essa dependência, a Equação 2.41 é resolvida iterativamente em um processo auto-consistente. A energia eletrônica obtida pelo método HF pode ser expressa em termos das energias dos orbitais ε_i.

$$E_{HF} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\sum_i \sum_j \langle \phi_i\phi_j||\phi_i\phi_j\rangle + V_{NN} \tag{2.45}$$

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i|F_i|\phi_i\rangle \tag{2.46}$$

A partir da expressão 2.45, nota-se que a energia total não é simplesmente a soma das energias individuais dos MOs; há um termo negativo de correção. Para sistemas pequenos com alta simetria, a equação de HF 2.41 pode ser resolvida numericamente. Entretanto, na maioria dos casos, especialmente em sistemas moleculares, utiliza-se uma expansão em um conjunto de funções base, M_{basis}. Especificamente, cada MO desconhecido ϕ é expresso como uma LCAO χ.

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{M_{basis}} c_{\alpha i}\chi_\alpha \tag{2.47}$$

Em cálculos moleculares, um conjunto de funções base é geralmente composto por funções exponenciais (STO, do inglês "*Slater-Type Orbitals*") ou gaussianas (GTO, do inglês "*Gaussian-Type Orbitals*") (JENSEN, 2017; ATKINS; FRIEDMAN; FRIEDMAN, 1997). A escolha entre esses tipos de funções depende da natureza do problema e da abordagem adotada. Por exemplo, em moléculas poliatômicas, é comum utilizar bases GTO para cálculos *ab initio* e bases STO para cálculos semi-empíricos.

Após selecionar um conjunto de funções base, é necessário determinar os coeficientes $c_{i\mu}$ e

os autovalores ϵ_i. Substituindo a Equação 2.47 na Equação 2.41, multiplicando à esquerda por uma função base específica e integrando, obtêm-se as equações de Hartree-Fock-Roothaan, que são utilizadas para determinar esses valores (ROOTHAAN, 1951).

$$F_i \sum_\alpha c_{i\alpha}\chi_\alpha = \varepsilon_i \sum_\alpha c_{i\alpha}\chi_\alpha, \tag{2.48}$$

$$\sum_\alpha c_{i\alpha} \langle \chi_v | F_i | \chi_\alpha \rangle = \varepsilon_i \sum_\alpha c_{i\alpha} \langle \chi_v | \chi_\mu \rangle , \tag{2.49}$$

$$\sum_\alpha c_{i\alpha} F_{v\alpha} = \varepsilon_i \sum_\alpha c_{i\alpha} \langle \chi_v | \chi_\alpha \rangle , \tag{2.50}$$

isso resulta na equação matricial.

$$\begin{aligned} &FC = SC\varepsilon \\ &F_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | F | \chi_\beta \rangle ; \quad S_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle \end{aligned} \tag{2.51}$$

aqui, F representa a matriz de Fock, C é a matriz de coeficientes, S é a matriz de sobreposição, e ε refere-se à energia dos orbitais (matriz diagonal). A energia eletrônica final é determinada pela Equação 2.45.

As soluções obtidas pela aproximação do conjunto de funções base são geradas por um processo conhecido como campo auto-consistente (SCF, do inglês "*Self-Consistent Field*"). Na prática, o conjunto de funções base não é completo, e a soma na Equação 2.47 é truncada em um certo ponto. Isso introduz uma dependência intrínseca do tamanho da base (número de funções, M_{basis}), fazendo com que a energia calculada por esse processo (E_{SCF}) seja apenas uma aproximação da energia HF (E_{HF}). No entanto, à medida que o número de funções base no conjunto aumenta, E_{SCF} se aproxima cada vez mais de E_{HF}. A convergência dessa solução é relativamente rápida, o que significa que, com um número finito de funções base, o limite HF (solução numérica) é praticamente atingido.

2.4.1 Limitações do método de Hartree-Fock (HF)

O método de HF não considera a correlação eletrônica, ou seja, a interação instantânea entre elétrons. Isso leva a uma superestimação da energia do sistema, pois o método trata os elétrons como se estivessem se movendo independentemente em um campo médio. A correlação eletrônica é crucial para descrever com precisão propriedades moleculares, como energias de ligação, espectros eletrônicos e estrutura eletrônica.

2.5 Por que usar métodos pós-HF ou DFT?

- CI (*Configuration Interaction*): Considera combinações lineares de determinantes de Slater para incluir correlação eletrônica. No entanto, o CI completo é computacionalmente inviável para sistemas grandes, e versões truncadas (como CISD) podem não ser suficien-

temente precisas

- Métodos pós-HF: Incorporam a correlação eletrônica explicitamente, como no caso do Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) ou *Coupled Cluster* com correlação simples, dupla e perturbativa tripla (CCSD(T)). Esses métodos são mais precisos, mas têm um custo computacional elevado, especialmente para sistemas grandes.

- Teoria do Funcional da Densidade: A DFT é uma alternativa eficiente, pois inclui a correlação eletrônica de forma aproximada através de funcionais.

2.5.1 Por que a DFT foi adotada?

A DFT foi escolhida devido ao seu equilíbrio entre precisão e eficiência computacional. Enquanto métodos pós-HF são computacionalmente proibitivos para sistemas grandes, a DFT oferece resultados confiáveis para propriedades moleculares com um custo computacional significativamente menor. Além disso, a DFT é capaz de descrever a correlação eletrônica de forma aproximada, superando a principal limitação do método HF.

2.6 Teoria do Funcional de Densidade

A DFT tem desempenhado um papel crucial na mecânica quântica ao descrever sistemas físicos com base na densidade eletrônica, em vez das funções de onda tradicionalmente utilizadas. Desenvolvida inicialmente por HOHENBERG; KOHN (1964b), essa abordagem revolucionou o estudo de sistemas complexos devido à sua eficiência computacional e precisão nos resultados. A DFT permite o cálculo de propriedades fundamentais de átomos, moléculas, sólidos e materiais periódicos com maior simplicidade e eficácia, sendo amplamente aplicada em campos como nanotecnologia, biotecnologia e ciência dos materiais.

2.6.1 Teoremas de Hohemberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn fornecem a base teórica para a DFT, estabelecendo que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema determina unicamente o potencial externo aplicado. Isso simplifica significativamente o problema de muitos corpos, permitindo que todas as informações do sistema sejam obtidas a partir da densidade eletrônica, $\rho(r)$, em vez da função de onda (HOHENBERG; KOHN, 1964a; KOHN, 1999).

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a densidade eletrônica $\rho(r)$ no estado fundamental de um sistema de N elétrons interagentes em um dado potencial externo $V_{ext}(r)$ determina de maneira única esse potencial, exceto por uma constante aditiva.

Seja $\rho(r)$ a densidade eletrônica do estado fundamental não degenerado de N elétrons no potencial $V_{1ext}(r)$, correspondente ao estado fundamental Ψ_1 e à energia E_1. Então, temos:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = \int V_{1ext}(r)\rho(r)\, dr + \langle \Psi_1 | (T+U) | \Psi_1 \rangle, \tag{2.52}$$

onde H_1 é o Hamiltoniano total associado ao potencial $V_{1ext}(r)$, T é o operador de energia cinética e U o operador de interação entre elétrons. Suponha que exista um segundo potencial $V_{2ext}(r)$, diferente de $V_{1ext}(r)$, que gere a mesma densidade $\rho(r)$. Nesse caso, teríamos:

$$E_2 = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle = \int V_{2ext}(r)\rho(r)\, dr + \langle \Psi_2 | (T+U) | \Psi_2 \rangle. \tag{2.53}$$

No entanto, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz nos dá a desigualdade:

$$E_1 < (\Psi_2, H_1\Psi_2) = \int V_{1ext}(r)\rho(r)dr + (\Psi_2, (T+U)\Psi_2 = E_2 + \int [V_{1ext}(r) - V_{2ext}(r)]\rho(r)dr. \tag{2.54}$$

De forma similar,

$$E_2 \leqslant (\Psi_1, H\Psi_1) = E_1 + \int [V_{2ext}(r) - V_{1ext}(r_1)]\rho(r)dr. \tag{2.55}$$

Somando as Equações 2.54 e 2.55 resulta na contradição

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \tag{2.56}$$

Isso resulta em uma contradição. Portanto, não pode existir um segundo potencial $V_{2ext}(r)$, diferente de $V_{1ext}(r)$, que gere a mesma densidade $\rho(r)$, exceto por uma constante. Assim, o primeiro teorema estabelece que a densidade $\rho(r)$ determina de forma única o potencial externo $V_{ext}(r)$.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn trata da minimização da energia total de um sistema no estado fundamental. A energia E de um sistema pode ser calculada usando métodos de função de onda, como a equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, ou pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz:

$$E = \min_{\widetilde{\Psi}} \langle \widetilde{\Psi} | H | \widetilde{\Psi} \rangle, \tag{2.57}$$

onde $\widetilde{\Psi}$ é uma função de teste normalizada para um dado número de elétrons N.

Neste contexto, seguimos a derivação do método de busca restrita (LEVY, 1982), que reformula a minimização da energia em termos da densidade eletrônica. Cada função de teste $\widetilde{\Psi}$ gera uma densidade $\tilde{\rho}(r)$, obtida ao integrar $\widetilde{\Psi}^*\widetilde{\Psi}$ sobre todas as variáveis espaciais, exceto a primeira, e multiplicando por N. A minimização da equação 2.57 ocorre em duas etapas. Primeiro, fixa-se uma densidade de teste $\tilde{\rho}(r)$ e define-se o mínimo da energia restrita a essa densidade:

$$E_v[\tilde{\rho}(r)] = \min_\alpha \langle \widetilde{\Psi}^\alpha_{\tilde{\rho}} | H | \widetilde{\Psi}^\alpha_{\tilde{\rho}} \rangle = \int V_{ext}(r)\tilde{\rho}(r)\, dr + F[\tilde{\rho}(r)], \tag{2.58}$$

onde $F[\tilde{\rho}(r)]$ é um funcional que envolve as energias cinética T e de interação U dos elétrons. Ele pode ser expresso como:

$$F[\tilde{\rho}(r)] = \min_\alpha \langle \widetilde{\Psi}^\alpha_{\tilde{\rho}} | (T+U) | \widetilde{\Psi}^\alpha_{\tilde{\rho}} \rangle. \tag{2.59}$$

Neste ponto, o funcional $F[\tilde{\rho}(r)]$ é universal, ou seja, não depende do potencial externo $V_{ext}(r)$. Na segunda etapa, minimiza-se a energia total $E_v[\tilde{\rho}(r)]$ em relação a todas as densidades eletrônicas possíveis:

$$E = \min_{\tilde{\rho}(r)} \left(\int V_{ext}(r)\tilde{\rho}(r)\, dr + F[\tilde{\rho}(r)] \right). \tag{2.60}$$

Se o estado fundamental do sistema não for degenerado, o mínimo ocorre quando $\tilde{\rho}(r)$ corresponde à densidade eletrônica do estado fundamental. Caso contrário, qualquer uma das densidades possíveis do estado fundamental minimiza o funcional. Esse princípio é uma generalização do método de Thomas-Fermi, no qual a energia total de um sistema é minimizada em relação à densidade eletrônica.

A formulação da DFT transforma o problema de minimizar o funcional da energia com relação à função de onda tridimensional $\widetilde{\Psi}$ em uma minimização sobre a densidade tridimensional $\tilde{\rho}(r)$. O termo $F[\tilde{\rho}(r)]$, que representa a soma da energia cinética e da energia de interação $T + U$, encapsula as contribuições da densidade $\tilde{\rho}(r)$, conforme mostrado na equação 2.58.

Pode-se também deduzir a teoria de Thomas-Fermi a partir dessa formulação, aproximando os termos de energia cinética e de interação. Para a energia cinética, temos:

$$T = \int \rho(r) \frac{3}{10} k_F^2[\rho(r)]\, dr, \tag{2.61}$$

onde $k_F(\rho)$ é o vetor de Fermi de um gás de elétrons com densidade ρ. A energia de interação é dada por:

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}\, dr\, dr', \tag{2.62}$$

sendo essa uma aproximação clássica, também chamada de campo médio. Correções conhecidas para os efeitos de troca, correlação e gradientes de densidade podem ser introduzidas a partir desse modelo.

Entretanto, a aproximação de Thomas-Fermi falha em descrever corretamente a energia cinética, uma vez que a equação 2.61 não é adequada para sistemas eletrônicos mais complexos. Esse problema é tratado pelas equações de Kohn-Sham, discutidas na próxima seção, que fornecem uma solução auto-consistente para a energia cinética.

2.6.2 Kohn-Sham: Aproximações dos potenciais de troca e correlação

Após a divulgação da teoria de Thomas-Fermi, HARTREE (1928) propôs um conjunto de equações auto-consistentes de partícula única para a descrição aproximada da estrutura eletrônica de átomos. O conceito era fisicamente muito simples: cada elétron era considerado como movendo-se em um potencial efetivo de partícula única.

$$v_H(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr', \tag{2.63}$$

onde o primeiro termo representa o potencial devido a um núcleo de número atômico Z e o

segundo o potencial devido à distribuição média de densidade eletrônica $\rho(r)$ (a carga negativa do elétron foi considerada). Assim, cada elétron obedece à equação de Schrödinger de partícula única

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(r)\right\}\varphi_j(r) = \epsilon_j\varphi_j(r), \tag{2.64}$$

onde j denota tanto os números quânticos espaciais quanto os números de spin. A densidade média é dada por

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{N} |\varphi_j(r)|^2, \tag{2.65}$$

onde, no estado fundamental, a soma é feita sobre os N menores autovalores, para respeitar o princípio da exclusão de Pauli. As Equações 2.63 e 2.65 são chamadas de equações de Hartree auto-consistentes. Pode-se começar com uma primeira aproximação para $\rho(r)$ (por exemplo, da teoria de Thomas-Fermi), construir $v_H(r)$, resolver a Equação 2.64 para as φ_j, e recalcular $\rho(r)$ da Equação 2.65, que deve ser a mesma que a $\rho(r)$ inicial. Se não for, itera-se apropriadamente até que seja.

Foi constatado que as equações de Hartree descreviam estados fundamentais atômicos com maior precisão do que a teoria de Thomas-Fermi. A diferença entre essas abordagens estava nos diferentes tratamentos da energia cinética T (veja Equações 2.61 e 2.64). Foi estabelecida a tarefa de derivar as equações de Hartree a partir do princípio variacional de HK para a energia, Equações 2.58, 2.59 e 2.60, que são formalmente exatas e, portanto, deveriam incluir as equações de Hartree e suas melhorias. Isso prometia uma formulação do tipo Hartree que, assim como o princípio mínimo de HK, seria formalmente exata (KOHN; SHAM, 1965).

A equação diferencial de Hartree, Equação 2.64, tem a forma da equação de Schrödinger para elétrons não interagentes movendo-se no potencial externo v_{eff}. Para tal sistema, o princípio variacional de HK toma a forma

$$E_{v(r)}[\tilde{\rho}] \equiv \int v(r)\tilde{\rho}(r)dr + T_s[\tilde{\rho}(r)] \geqslant E, \tag{2.66}$$

onde $T_s[\tilde{\rho}(r)]$ equivale a energia cinética do estado fundamental de elétrons não interagentes com densidade $\tilde{\rho}(r)$.

As equações de Euler-Lagrange, incorporando o fato de que a expressão 2.65 é estacionária com respeito a variações de $\tilde{\rho}(r)$ que mantêm o número total de elétrons inalterado, são

$$\delta E_v[\tilde{\rho}(r)] \equiv \int \delta\tilde{\rho}(r)\left\{v(r) + \frac{\delta}{\delta\tilde{\rho}(r)}T_s[\tilde{\rho}(r)]|_{\tilde{\rho}\equiv\rho} - \epsilon\right\}dr = 0, \tag{2.67}$$

onde $\tilde{\rho}(r)$ é a densidade exata do estado fundamental para $v(r)$. Aqui, ϵ é um multiplicador de Lagrange para garantir a conservação de partículas. Agora, neste caso solúvel, de elétrons não interagentes, sabemos que a energia e a densidade do estado fundamental podem ser obtidas calculando-se as funções próprias $\varphi_j(r)$ e os autovalores ϵ_j das equações de partícula única não interagentes

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) - \epsilon_j\right)\varphi_j(r) = 0, \tag{2.68}$$

resultando em

$$E = \sum_{j=1}^{N} \epsilon_j; \quad \rho(r) = \sum_{j=1}^{N} |\varphi_j(r)|^2. \tag{2.69}$$

Voltando agora ao problema de elétrons interagentes, que anteriormente havia sido abordado aproximadamente pelas equações do tipo partícula única de Hartree, escrevemos deliberadamente o funcional $F[\tilde{\rho}(r)]$ da Equação 2.59 na forma

$$F[\tilde{\rho}(r)] = T_s[\tilde{\rho}(r)] + \frac{1}{2}\int \frac{\tilde{\rho}(r)\tilde{\rho}(r')}{|r-r'|}drdr' + E_{\text{xc}}[\tilde{\rho}(r)], \tag{2.70}$$

onde $T_s[\tilde{\rho}(r)]$ é o funcional de energia cinética para elétrons não interagentes, Equação 2.66. O último termo, $E_{\text{xc}}[\tilde{\rho}(r)]$, o chamado funcional de energia de troca-correlação, é então definido pela Equação 2.70. O princípio variacional de HK para elétrons interagentes agora toma a forma

$$E_v[\tilde{\rho}(r)] \equiv \int v(r)\tilde{\rho}(r)dr + T_s[\tilde{\rho}(r)] + \frac{1}{2}\int \frac{\tilde{\rho}(r)\tilde{\rho}(r')}{|r-r'|}drdr' + E_{\text{xc}}[\tilde{\rho}(r)] \geqslant E. \tag{2.71}$$

As correspondentes equações de Euler-Lagrange, para um dado número total de elétrons, têm a forma

$$\delta E_v[\tilde{\rho}(r)] \equiv \int \delta\tilde{\rho}(r)\left\{v_{\text{eff}}(r) + \frac{\delta}{\delta\tilde{\rho}(r)}T_s[\tilde{\rho}(r)]\middle|\tilde{\rho}(r) = \rho(r) - \epsilon\right\}dr = 0, \tag{2.72}$$

onde

$$v_{\text{eff}}(r) \equiv v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + v_{\text{xc}}(r), \tag{2.73}$$

e

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta}{\delta\tilde{\rho}(r)}E_{xc}[\tilde{\rho}(r)]|_{\tilde{\rho}(r)=\rho(r)}. \tag{2.74}$$

Agora, a forma da Equação 2.72 é idêntica à da Equação 2.67 para partículas não interagentes movendo-se em um potencial externo efetivo v_{eff} em vez de $v(r)$, e assim concluímos que a densidade minimizadora $\rho(r)$ é dada pela solução da equação de partícula única

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) - \epsilon_j\right)\varphi_j(r) = 0, \tag{2.75}$$

com

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{N} |\varphi_j(r)|^2, \tag{2.76}$$

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{\text{xc}}(r), \tag{2.77}$$

onde $v_{\text{xc}}(r)$ é o potencial local de troca-correlação, dependendo funcionalmente de toda a distribuição de densidade $\tilde{\rho}(r)$ como dado pela Equação 2.74. Estas equações auto-consistentes são agora chamadas de equações de Kohn-Sham (KS).

A energia do estado fundamental é dada por

$$E = \sum_j \epsilon_j + E_{\text{xc}}[\rho(r)] - \int v_{\text{xc}}(r)\rho(r)dv - \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}. \tag{2.78}$$

Se negligenciarmos E_{xc} e v_{xc} completamente, as equações de KS 2.75-2.78 se reduzem às equações de Hartree auto-consistentes.

A teoria de KS pode ser considerada como a formalização exata da teoria de Hartree. Com os E_{xc} e v_{xc} exatos, todos os efeitos de muitos corpos são, em princípio, incluídos. Claramente, isso direciona a atenção para o funcional $E_{\text{xc}}[\tilde{\rho}(r)]$. A utilidade prática da DFT de estado fundamental depende inteiramente se as aproximações para o funcional $E_{\text{xc}}[\tilde{\rho}(r)]$ podem ser encontradas, que sejam ao mesmo tempo suficientemente simples e precisas. Na Figura 3 pode ser comparados os métodos HF e DFT (MORGON; CUSTODIO, 1995).

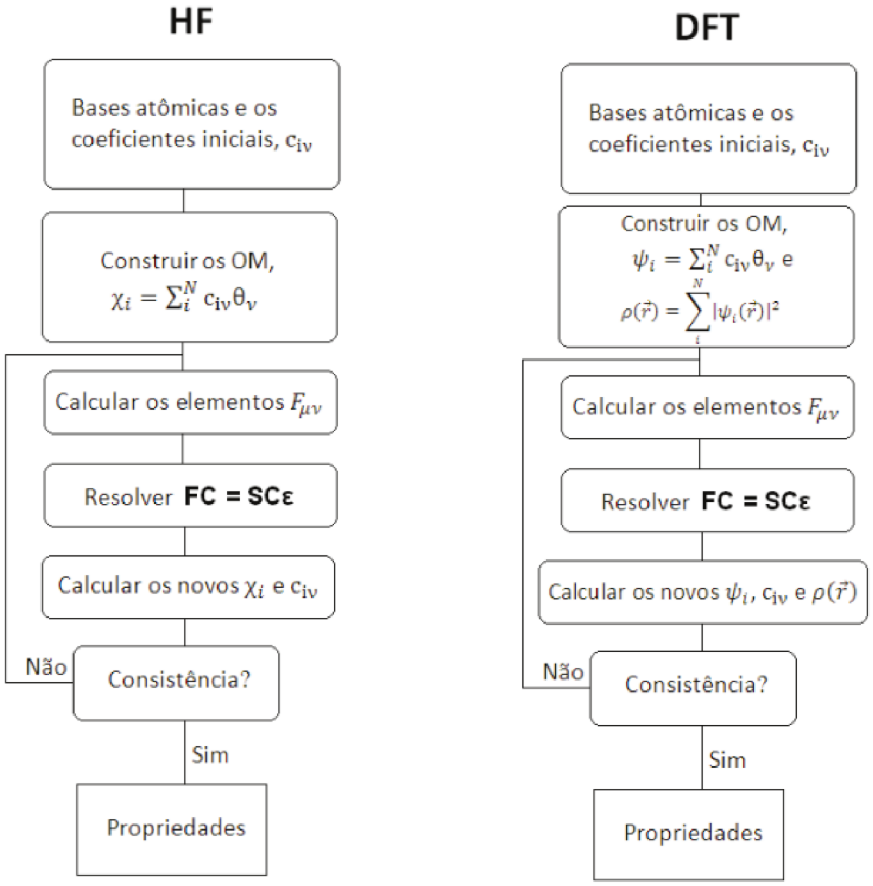


Figura 3: Fluxograma do ciclo auto-consistente dos métodos de cálculos HF e DFT, retirado do trabalho de SILVA et al. (2009). Neste fluxograma contém equações já apresentadas, como a que se resultou na equação matricial, Equação 2.51 e a do MO, Equação 2.47.

A aproximação mais simples para o potencial de troca e correlação, $v_{xc}[\rho](r)$, a Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês "*Local Density Approximation*"), foi proposta por KOHN; SHAM (1965) no mesmo artigo, assume-se que, localmente, a densidade varia muito pouco, permitindo que seja tratada como um gás de elétrons uniforme.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr, \tag{2.79}$$

onde ε_{XC} É a energia de troca-correlação por partícula de um gás uniforme. Em geral, esse termo pode ser separado em contribuições independentes de troca e correlação, as quais podem ser obtidas de forma relativamente simples,

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \tag{2.80}$$

Essa abordagem se baseia no modelo do gás homogêneo de elétrons da física do estado sólido, onde os núcleos atômicos são substituídos por uma carga positiva contínua e constante (KOHN; SHAM, 1965).

Ao longo dos anos, foram propostas diversas outras aproximações para o potencial de troca e

correlação. As mais populares são as Aproximações Generalizadas de Gradientes (GGA, do inglês "*Generalized Gradient Approximation*"), um pouco mais complexas que a LDA, envolvendo o gradiente da densidade (KOHN, 1999).

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]\rho(r)dr, \tag{2.81}$$

onde f_{XC}^{GGA} é uma função que depende de duas variáveis. Assim como no caso anterior, é comum separar as contribuições de troca e correlação para essa função.

$$f_{XC}^{GGA} = f_{X}^{GGA} + f_{C}^{GGA} \tag{2.82}$$

Já em Quântica, para moléculas em fase gasosa, os métodos mais utilizados são os híbridos, que combinam GGA com Hartree-Fock, oferecendo maior precisão que muitos métodos tradicionais, com simplicidade computacional para lidar com sistemas complexos. Existem diversos funcionais GGA, cada um variando na forma como suas funções são definidas e combinadas.

2.6.3 O funcional híbrido B3LYP

Notavelmente, o funcional B3LYP, veja Equação 2.83, sem otimizações específicas, demonstra um desempenho bastante eficaz em cálculos de estruturas, energias de compostos orgânicos e inorgânicos, e reações químicas. Como o método DFT mais amplamente utilizado, o B3LYP tem sido dominante no campo da DFT por quase três décadas (LU et al., 2013).

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1-a_C)E_c^{VWN}, \tag{2.83}$$

onde: E_x^{LSDA} é o funcional de troca local padrão da Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA, do inglês "*Local Spin Density Approximation*"). E_x^{HF} é o termo de troca do método HF. E_c^{VWN} é o funcional de correlação local de Vosko, Wilk e Nusair (VWN). ΔE_X^{B88} é a correção do gradiente de Becke para o funcional de troca. E_c^{LYP} que é funcional de correlação de Lee-Yang-Parr. E por fim a_0, a_x e a_c que são os três parâmetros empíricos $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$.

Sendo nesse último funcional de correlação local, E_c^{VWN}, que os *softwares* Orca versão 5 e Gaussian 09 de Frisch et al. (2016), aplicam de forma diferente no funcional híbrido B3LYP. VOSKO; WILK; NUSAIR (1980) não propuseram apenas um funcional de correlação local, eles recomendam o V por considerarem o mais simples, do que os demais proposto no mesmo trabalho, contudo no Gaussian por padrão, o parâmetro "B3LYP"aplica o funcional de correlação local III, enquanto no Orca este parâmetro utiliza o funcional V, mas é possível definir no Orca para ser calculado este funcional de correlação local conforme é no Gaussian, devendo utilizar o parâmetro "B3LYP/G".

O funcional B3LYP é amplamente utilizado na literatura para calcular propriedades de PAHs devido à sua combinação de precisão e eficiência computacional. Ele incorpora uma

parte exata de troca de Hartree-Fock com correlação empírica, fornecendo resultados confiáveis para energias, estruturas e propriedades espectroscópicas. Além disso, o B3LYP é computacionalmente eficiente, permitindo cálculos em sistemas grandes, como PAHs, com um custo computacional razoável.

2.7 O Momento de Dipolo e Intensidade no espectro IR

Uma molécula composta por N átomos possui um total de $3N$ graus de liberdade, dos quais 3 correspondem à translação do centro de massa e outros 3 à rotação. Assim, sobram $3N-6$ graus de liberdade associados às vibrações. No caso das moléculas lineares, que possuem apenas 2 graus de liberdade rotacional, o número de graus de liberdade vibracional é $3N-5$ (LEVINE, 2000; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

A intensidade das bandas no espectro de IR de uma molécula está diretamente relacionada às mudanças no momento de Dipolo durante as vibrações moleculares. Ele é definido como o produto da magnitude da carga e pela distância que separa as cargas d

$$\mu = e \times d, \tag{2.84}$$

para que um modo vibracional seja ativo no IR, é necessário que ocorra uma variação neste momento de Dipolo ao longo do ciclo de vibração (SOLOMONS; FRYHLE; SOLOMONS, 2012).

Em síntese, a interação com a radiação na faixa do IR ocorre quando há uma variação no momento de Dipolo da molécula durante uma vibração. A radiação IR é absorvida quando a frequência da vibração molecular coincide com a frequência da radiação incidente, causando uma transição entre níveis vibracionais. Se o momento de Dipolo não varia, a vibração é IR-inativa, pois não há interação com o campo elétrico da radiação. Ao absorver IR, a molécula ganha energia, aumentando a amplitude das vibrações, como estiramentos e deformações de ligações.

Assim como ocorre com qualquer oscilador harmônico, quando uma ligação molecular vibra, a energia de vibração é continuamente convertida de energia cinética para energia potencial, e vice-versa. A quantidade total de energia é proporcional à frequência da vibração, expressa por $E_{\text{osc}} \propto h\nu_{\text{osc}}$. Para um oscilador harmônico, essa energia é determinada pela constante de força K do sistema elástico, ou sua rigidez, e pelas massas (m_1 e m_2) dos dois átomos ligados. A frequência natural de vibração de uma ligação é dada pela equação:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}, \tag{2.85}$$

Essa equação é derivada da Lei de Hooke aplicada a sistemas em vibração. A massa reduzida μ do sistema é expressa como:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.86}$$

Há duas observações importantes a serem feitas. Primeiro, ligações mais fortes possuem uma constante de força K maior e, consequentemente, vibram em frequências mais altas do que ligações mais fracas entre átomos com as mesmas massas. Segundo, ligações entre átomos com massas maiores (maior massa reduzida, μ) vibram em frequências mais baixas comparadas a ligações entre átomos mais leves, mesmo quando se trata do mesmo tipo de ligação. De maneira geral, as ligações triplas são mais fortes do que as duplas ou simples entre os mesmos dois átomos, e, portanto, apresentam frequências de vibração mais altas (números de onda maiores). Para mais detalhes, vide BANWELL (1972); ATKINS; FRIEDMAN; FRIEDMAN (1997); PAVIA et al. (2010), que oferecem uma análise aprofundada do tema.

2.8 Potencial Eletrostático Molecular (MEP)

O MEP é uma quantidade que pode ser computada para qualquer posição r e é usada para determinar quantitativamente o grau em que uma carga positiva ou negativa é atraída ou repelida por uma molécula. O MEP pode ser calculado exatamente como:

$$V_{\mathrm{MEP}}(r) = \sum_{k}^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{|r - r_k|} - \int \Psi(r') \frac{1}{|r - r'|} \Psi(r') dr' \tag{2.87}$$

onde Z_k é a carga do núcleo k, r_k é a posição do núcleo k, e $\Psi(r)$ é a função de onda eletrônica.

Este cálculo não considera a polarização da molécula em resposta à carga de teste. No entanto, na prática computacional, o MEP geralmente é avaliado dentro do formalismo de HF ou DFT, sendo expresso como:

$$V_{\mathrm{MEP}}(r) = \sum_{k}^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{|r - r_k|} - \sum_{r,s} P_{rs} \int \varphi_r(r') \frac{1}{|r - r'|} \varphi_s(r') dr' \tag{2.88}$$

onde P é a matriz de densidade de um elétron, $\varphi_r(r)$ e $\varphi_s(r)$ são os orbitais atômicos da função de base utilizada.

O MEP é particularmente útil ao ser visualizado em superfícies ou regiões do espaço, pois fornece informações sobre a polaridade local. Por exemplo, o potencial mais negativo pode ser representado na cor vermelha, enquanto o mais positivo em azul, com o restante do espectro de cores representando os valores intermediários por interpolação linear (CRAMER, 2005; MURRAY; POLITZER, 2011).

METODOLOGIA

Para realizar os cálculos dos PAHs, é necessário seguir uma metodologia bem estruturada que abrange desde a definição das moléculas até a obtenção da geometria molecular, a escolha dos parâmetros para simulações e a análise dos resultados. Esse processo inclui etapas fundamentais, como a definição das moléculas a serem modeladas, a obtenção dos modos vibracionais, a extração e o tratamento dos dados, e a aplicação de fatores de escala baseados em dados experimentais. Além disso, são realizadas análises específicas e estimativas de memória computacional para geometrias moleculares maiores, garantindo que os recursos disponíveis sejam utilizados de forma eficiente.

3.1 Geometria Molecular e os PAHs Modelados

Para obter a geometria molecular, é possível utilizar tanto a construção direta com *softwares* computacionais voltados para o aspecto químico quanto a consulta a bancos de dados especializados. Entre os *softwares* utilizados, destacam-se o Avogadro, Chemdraw e Gabedit (ALLOUCHE, 2011). O Gabedit foi o mais empregado no método devido às suas inúmeras funcionalidades, como a construção de arquivos de entrada (*inputs*) para simulações em diversos programas, como Gaussian, Gamess, Q-Chem e Orca. Além disso, ele permite a leitura de arquivos de saída (*outputs*), plotando gráficos de UV-Vis, IR e Raman, exibindo os MO, e fornecendo diversas outras ferramentas úteis para análises químicas e cálculos computacionais.

Outra forma de obter a geometria molecular dos PAHs é a partir de bancos de dados. Nesta pesquisa, foi amplamente utilizado o PAHdb, que disponibiliza mais de 4 mil espécies espectrais, incluindo dados experimentais e teóricos. Com base nos dados do PAHdb, foram obtidas as geometrias de todos os PAHs analisados nesta pesquisa. Contudo, essas geometrias foram posteriormente otimizadas durante o processo do trabalho de cálculo.

Coroneno: Este é um PAH formado por 7 anéis aromáticos, sendo sua fórmula molecular $C_{24}H_{12}$, veja Figura 4

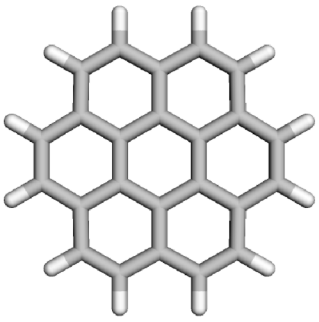


Figura 4: Geometria Molecular do Coroneno

Circumcoroneno: Este é um PAH formado por 19 anéis aromáticos, sendo sua fórmula

molecular $C_{54}H_{18}$, veja figura 5.

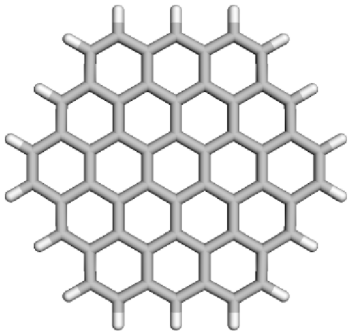


Figura 5: Geometria Molecular do Circumcoroneno

2C-coroneno: Este é um PAH formado por 37 anéis aromáticos, sendo sua fórmula molecular $C_{96}H_{24}$, veja Figura 6.

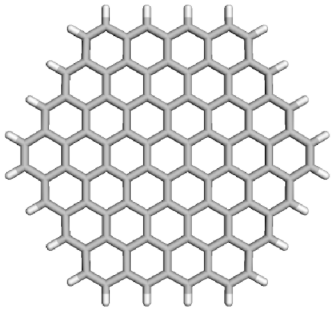


Figura 6: Geometria Molecular do 2C-coroneno

3C-coroneno:Este é um PAH formado por 61 anéis aromáticos, sendo sua fórmula molecular $C_{150}H_{30}$, veja Figura 7.

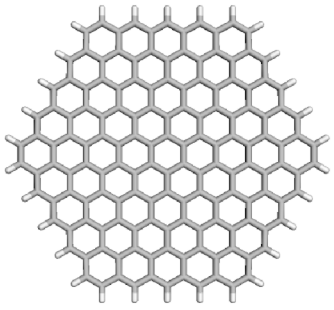


Figura 7: Geometria Molecular do 3C-coroneno

4C-coroneno: Este é um PAH formado por 91 anéis aromáticos, sendo sua fórmula molecular $C_{216}H_{36}$, veja Figura 8.

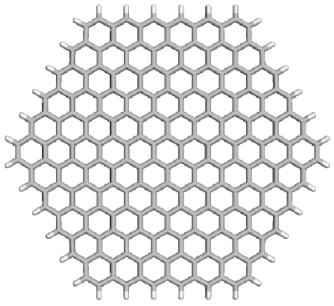


Figura 8: Geometria Molecular do 4C-coroneno

5C-coroneno:Este é um PAH formado por 127 anéis aromáticos, sendo sua fórmula molecular $C_{294}H_{42}$, veja Figura 9.

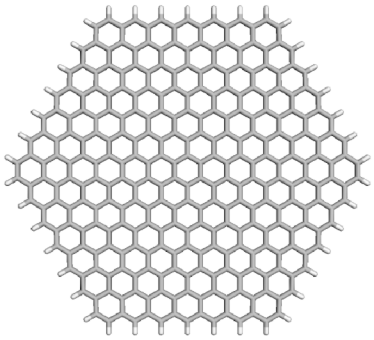


Figura 9: Geometria Molecular do 5C-coroneno

6C-coroneno: Este é um PAH formado por 169 anéis aromáticos, sendo sua fórmula molecular $C_{384}H_{48}$, veja Figura 10.

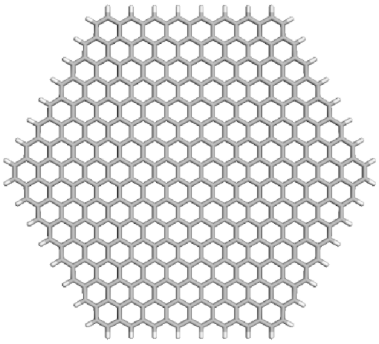


Figura 10: Geometria Molecular do 6C-coroneno

3.2 Parâmetros para obter os Modos Vibracionais dos PAH

Após a definição dos PAHs a serem investigados (veja a Tabela 4), o próximo passo é estabelecer os métodos e os parâmetros necessários para realizar os cálculos.

Tabela 4: Moléculas a serem analisadas

Nome	Fórmula Molecular
Coroneno	$C_{24}H_{12}$
Circumcoroneno	$C_{54}H_{18}$
2C-coroneno	$C_{96}H_{24}$
3C-Coroneno	$C_{150}H_{30}$
4C-Coroneno	$C_{216}H_{36}$
5C-Coroneno	$C_{294}H_{42}$
6C-Coroneno	$C_{384}H_{48}$

Construir o *Input* consiste em definir o método, funcional híbrido, função de base, tipo de cálculo, definir se é necessário fazer a otimização geométrica da molécula, especificar a quantidade de núcleos de processadores, limitar a memória máxima que pode ser utilizada e outros tipos de especificações necessário para cada caso.

A notação 6-31G descreve a distribuição das funções gaussianas usadas na base. Para átomos de carbono (C), a base 6-31G utiliza: 6 funções gaussianas primitivas para os orbitais internos, 3 funções gaussianas primitivas para a parte maior dos orbitais de valência e 1 função gaussiana primitiva para a parte menor (mais compacta) dos orbitais de valência.

Em termos de contração, a base 6-31G para o carbono pode ser representada como:

$$\text{C (10s, 4p)} \rightarrow [3s, 2p]$$

onde: 10s ; 10 funções gaussianas primitivas do tipo s, 4p; 4 funções gaussianas primitivas do tipo p, [3s, 2p]: 3 funções contraídas do tipo s e 2 funções contraídas do tipo p.

As funções contraídas são combinações lineares de funções gaussianas primitivas, usadas para reduzir o custo computacional sem perder precisão. Elas agrupam várias funções primitivas em uma única função, otimizando cálculos de estrutura eletrônica JENSEN (2017).

Para átomos de hidrogênio (H), a base 6-31G utiliza: 3 funções gaussianas primitivas para a parte maior dos orbitais de valência e 1 função gaussiana primitiva para a parte menor dos orbitais de valência.

Em termos de contração, a base 6-31G para o hidrogênio pode ser representada como:

$$\text{H (4s)} \rightarrow [2s]$$

onde: 4s; 4 funções gaussianas primitivas do tipo s, [2s]; 2 funções contraídas do tipo s (HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972; JENSEN, 2017; CRAMER, 2005).

Para a função de base, os ** mostra ser um conjunto de base polarizada, onde serão adicionados duas funções de polarização, a primeira de tipo d é acrescentado para os não hidrogênios e o outro conjunto de função de polarização de tipo p serão acrescentado para os hidrogênios, no Orca, para esta função de base, tem a disponibilidade de usar do Hidrogênio até o Zinco, no

Orca e Gaussian ainda pode ser utilizado “6-31G(d’, p’)"para ser utilizado essa função de base.

No PAHdb é utilizado a função de base 4-31G, esta notação assim como a 6-31G também descreve a distribuição das funções gaussianas usadas na base. Mas para átomos os de carbono (C), a base 4-31G utiliza: 4 funções gaussianas primitivas para os orbitais internos, 3 funções gaussianas primitivas para a parte maior (mais difusa) dos orbitais de valência e 1 função gaussiana primitiva para a parte menor dos orbitais de valência.

Em termos de contração, a base 4-31G para o carbono pode ser representada como:

$$\text{C (7s, 4p)} \rightarrow [2s, 2p]$$

onde: 7s; 7 funções gaussianas primitivas do tipo s, 4p; 4 funções gaussianas primitivas do tipo p e [2s, 2p]; 2 funções contraídas do tipo s e 2 funções contraídas do tipo p.

Para átomos de hidrogênio (H), a base 4-31G utiliza: 3 funções gaussianas primitivas para a parte maior dos orbitais de valência e 1 função gaussiana primitiva para a parte menor dos orbitais de valência.

Em termos de contração, a base 4-31G para o hidrogênio pode ser representada como:

$$\text{H (3s)} \rightarrow [2s]$$

onde: 3s; 3 funções gaussianas primitivas do tipo s e [2s]; 2 funções contraídas do tipo s (DITCHFIELD; HEHRE; POPLE, 1971; JENSEN, 2017; CRAMER, 2005).

É possível utilizar a função de base 6-31G** já contida no Orca. Para a função de base 4-31G, recorremos ao *Basis Set Exchange* de PRITCHARD et al. (2019) para obter a função de base para os átomos de carbono e hidrogênio, os únicos presentes nos PAHs estudados.

Definimos por utilizar a função de base 4-31G quando o uso da base 6-31G** se tornou inviável computacionalmente. Inicialmente, considerou-se o uso de funções de base maiores, como a 6-31G**, devido à sua capacidade de fornecer uma representação orbital mais precisa e uma melhor correspondência das intensidades de alongamento C–H com resultados experimentais. No entanto, o uso dessas bases aumenta significativamente o esforço computacional e complica o procedimento de escala, razões pelas quais optou-se por não utilizá-las, essa dificuldade também foi encontrada por PATHAK; RASTOGI (2005).

Com o apresentado anteriormente, definimos utilizar funcionais híbridos, onde o funcional B3LYP e a função de 4-31G foram escolhidas, mais um parâmetro foi definido, que é o de calcular a frequência numérica, isso foi necessário por conta da limitação de memória disponível, uma vez que a frequência analítica exige um alto custo computacional, e quando comparado numérico com analítico temos resultados próximos, com diferenças da resolução dos valores obtidos, veja Tabela 5 com todos os parâmetros.

Tabela 5: Parâmetros utilizados para o Orca - *INPUT*

Parâmetros de entrada para o cálculo no Orca	
Tipo de Trabalho	Frequência Numérica
Tipo de Método	Funcionais Híbridos
Otimização de Geometria	Sim
Método	DFT
Funcional de Troca e Correlação	B3LYP
Estado excitado	Não
Função de Base	4-31G

No Orca, o uso de funções de base auxiliares é fundamental para acelerar os cálculos de interação de Coulomb por meio do método Resolução da Identidade (RI, do inglês "*Resolution of Identity*"), conforme descrito por JENSEN (2017). Caso o usuário não especifique explicitamente uma função de base auxiliar, o Orca utiliza automaticamente o conjunto *def2/J* (NEESE, 2022). Esse conjunto foi projetado para minimizar o erro na aproximação da interação de Coulomb, alcançando uma precisão inferior a 0,15 kJ/mol por átomo, otimizando o desempenho sem comprometer a precisão dos cálculos. A escolha do *def2/J* também garante compatibilidade com uma ampla variedade de bases principais (WEIGEND, 2006).

Para realizar os cálculos dos PAHs com os parâmetros apresentados, foram utilizados os recursos apresentados no Apêndice 13. No entanto, para PAHs maiores, foi necessário recorrer ao *cluster* Sci-Com, do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo, devido à maior complexidade e aos elevados requisitos computacionais. Para otimizar o tempo de execução, foi essencial planejar de forma eficiente, considerando os *nodes* disponíveis, o tempo de fila e o número de submissões necessárias para concluir os cálculos.

Detalhes e justificativas sobre o computador, o *cluster* e os programas utilizados podem ser encontrados no Apêndice 13.

- Orca,
- GNU Fortran,
- *Open* MPI (GRAHAM; WOODALL; SQUYRES, 2006),
- Gaussian 09 (Frisch et al., 2016).

Propôs-se calcular os PAHs em estado neutro e ionizado (cátion e ânion) para as moléculas listadas na Tabela 4. No entanto, a falta de tempo e recursos suficientes comprometeu a conclusão dos cálculos dos dois maiores PAHs ionizados, o $C_{294}H_{42}$ e $C_{384}H_{48}$.

3.3 Extração e Tratamento dos Dados

Para extrair e tratar os dados dos resultados, após obter os valores dos espectros no IR, foi aplicada uma função de alargamento gaussiano com largura a meia altura (FWHM, do

inglês "*Full Width at Half Maximum*") de 15 cm^{-1}. Nos dados teóricos disponíveis no PAHdb, já são adicionados fatores de escala para o comprimento de onda, variando para diferentes comprimentos de ondas.

Os valores de intensidade das frequências foram tratados conforme calculados pelo *software* Orca e disponibilizados nos dados do PAHdb, em unidades de km/mol. Essa unidade representa o coeficiente de absorção integrado, de acordo com NEESE (2022) e NEUGEBAUER et al. (2002).

Os MEPs ilustram a distribuição em três dimensões de carga elétrica. O potencial eletrostático mensura a interação das cargas positivas com núcleos e elétrons de uma molécula ao longo da superfície. No mapa de MEP, as regiões com maior densidade de carga negativa são representadas em vermelho, enquanto as regiões com menor densidade de carga negativa (mais positivas) aparecem em azul.

E já os MOs descrevem a distribuição eletrônica em uma molécula, o que é fundamental para entender propriedades como a geometria molecular, reatividade química e espectroscopia molecular. Os MEPs e MOs foram obtidos com o UCSF QuimeraX, que é um programa que possibilita a visualização molecular e pode ser baixado gratuitamente para uso acadêmico e governamental, sem interesse lucrativos e pessoal, foi necessário utilização de um código tratar dos dados que referem a densidade eletrostática, disponível no *GitHub*.

3.4 Fatores de escala: múltiplos fatores de escala com base nos dados experimentais do Coroneno

Ainda neste trabalho utilizamos múltiplos fatores de escalas para aproximar os dados teóricos dos dados experimentais, para entender o método e analisar os resultados mais especificamente sobre isso, veja Apêndice 12. ou PAIÃO; SALES; PANSINI (2025)

3.5 Geometrias Moleculares Maiores e Estimativa de Memória Necessária

Alcançamos geometrias moleculares maiores em relação às disponíveis no banco de dados, chegando a estruturas com mais de 900 átomos. Essas geometrias foram elaboradas manualmente utilizando o Gabedit.

Dado que frequentemente enfrentamos limitações de recursos para determinados cálculos, especialmente para os PAHs maiores, como restrições de memória computacional, buscamos estabelecer uma relação entre o número de átomos de carbono e a quantidade mínima de memória necessária para realizar os cálculos. A partir dos dados de memória já obtidos, conseguimos estimar os requisitos computacionais para os demais PAHs, veja Apêndice 17.

A metodologia apresentada nesse capítulo pode ser ilustrada com o fluxograma, veja Figura 11.

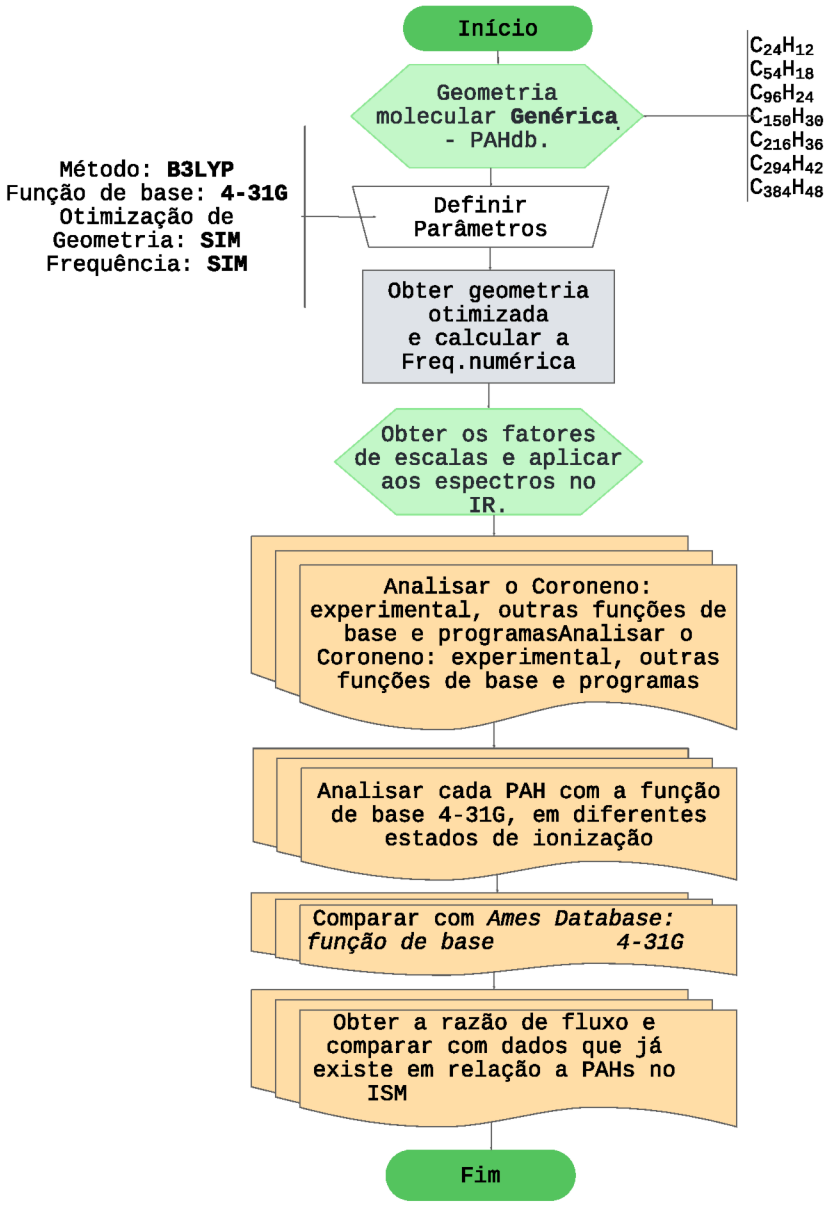


Figura 11: Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados os resultados obtidos para os PAHs mencionados, incluindo comparações com dados teóricos e experimentais disponíveis no PAHdb. Essas comparações abrangem análises no espectro no IR, MOs e os MEPs para estados neutros, cátions e ânions, além da avaliação de bandas específicas de emissão e suas razões de fluxo. Também serão discutidas as geometrias moleculares maiores alcançadas e a relação entre o número de carbono e os requisitos de memória computacional, destacando a expansão para cálculos de PAHs maiores.

4.1 Análise teórica, experimental: Coroneno

Dos PAHs analisados, apenas o Coroneno possui dados experimentais disponíveis no PAHdb. Com base nesses dados, foram obtidos os múltiplos fatores de escala utilizados para aproximar os resultados teóricos aos experimentais. Tendo como base o dado experimental do Coroneno, chegamos aos seguintes fatores de escalas, Tabela 6.

Tabela 6: Fatores de escala obtidos neste trabalho.

Função de base	**Fatores de escala**			
	A	**B**	**C**	**D**
	Intervalos do comprimento de onda (μm)			
	≤ 5	$> 5 \leq 10$	$> 10 \leq 15$	> 15
4-31G	1.035	1.040	1.058	1.045
6-31G**	1.040	1.020	1.031	1.042

Para comparação de espectros experimental *versus* teórico sendo aplicado os fatores de escalas obtidos veja a Figura 12.

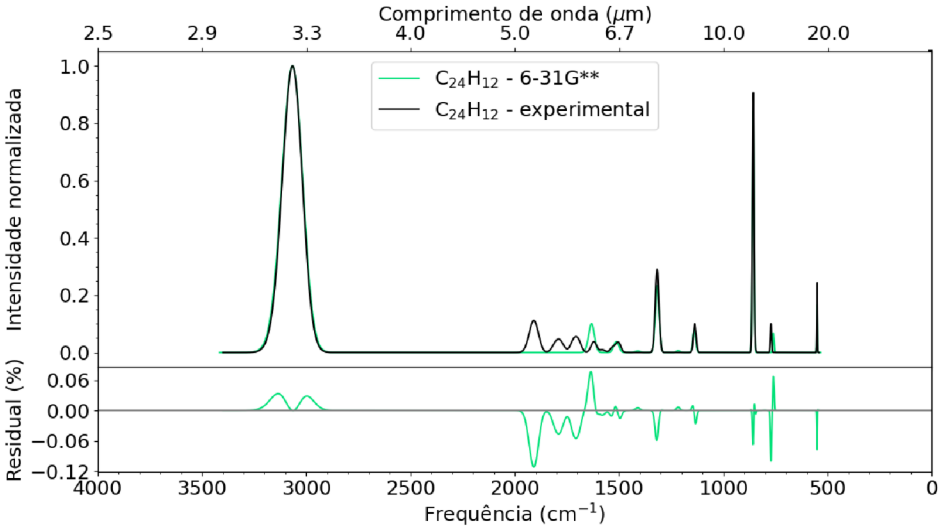


Figura 12: Espectros no IR do Coroneno neutro aplicado os fatores de escala, com função de base 6-31G**, obtido nesse trabalho e o experimental, obtido no PAHdb. Na parte inferior temos o residual dos dados teóricos em relação ao experimental, a identificação de cada espectro pode ser encontrado na legenda da figura.

Mais detalhes podem ser encontrados no artigo do Apêndice 12 , no resumo 10 e ainda no trabalho de PAIÃO; SALES; PANSINI (2025).

4.2 Espectros no IR: Neutros, Cátions e Ânions

Iniciamos a análise de todos espectros separados por cargas, PAHs neutros e ionizados, respectivamente nas Figuras 13 e 14.

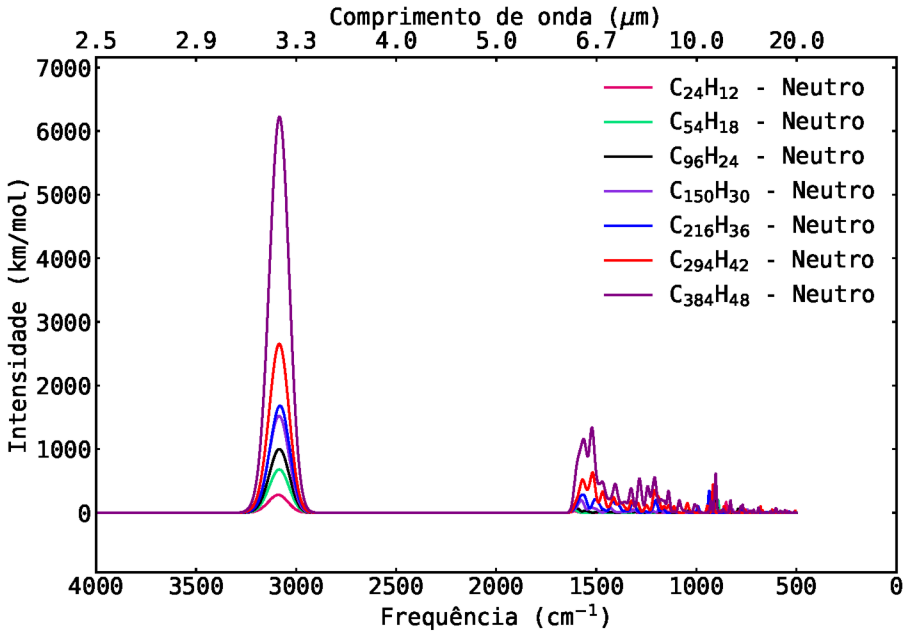


Figura 13: Espectros no IR dos PAHs neutros calculados com a função de base 4-31G, utilizando o funcional B3LYP. A identificação das moléculas modeladas, desde $C_{24}H_{12}$ até $C_{384}H_{48}$, está representada na legenda, com diferentes estados vibracionais evidenciados pelas intensidades das bandas no espectro. As regiões de maior intensidade correspondem às vibrações características das ligações C-H e C-C, enquanto as bandas em comprimentos de onda maiores estão associadas às vibrações das estruturas do esqueleto molecular.

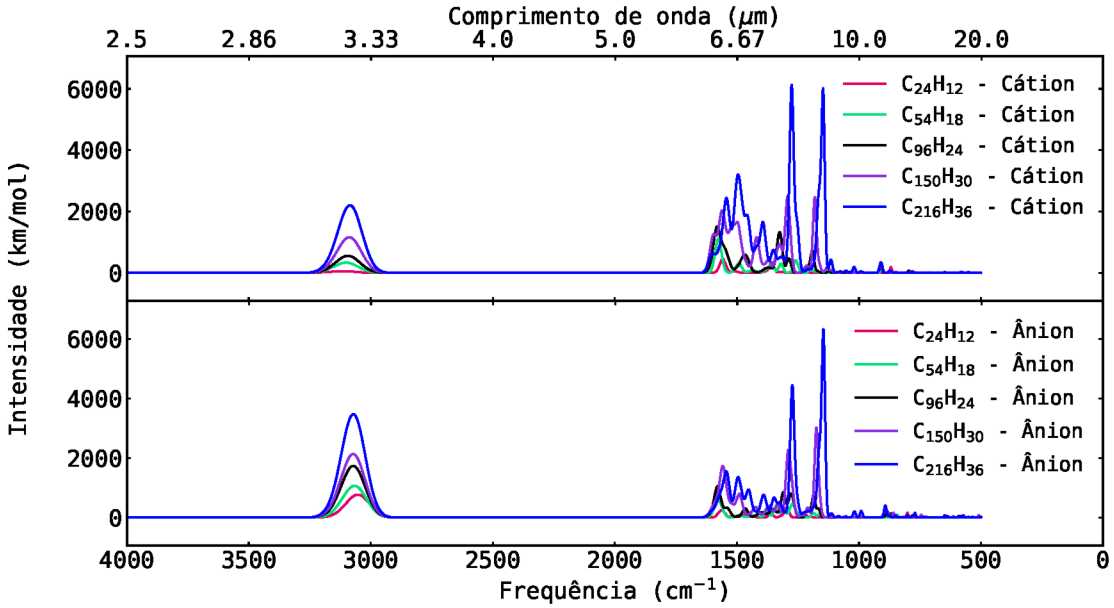


Figura 14: Espectros no IR dos PAHs em estados ionizados (cátions e ânions) calculados com a função de base 4-31G, utilizando o funcional B3LYP. A parte superior apresenta os espectros dos cátions, enquanto a parte inferior mostra os espectros dos ânions. As moléculas modeladas estão identificadas na legenda de cada gráfico, variando de $C_{24}H_{12}$ até $C_{216}H_{36}$. As bandas mais intensas correspondem às vibrações características das ligações C-H e C-C, enquanto as bandas em comprimentos de onda maiores refletem as vibrações estruturais do esqueleto molecular. Diferenças na intensidade e no deslocamento das bandas entre os estados de carga são destacadas.

Nota-se para os neutros, um crescimento das intensidades de acordo com o tamanho, mas próximos em comprimento de onda.

Propomos posteriormente analisar os espectros por regiões: de 3 até 3.5 μm, 5.5 até 10 μm e 10 até 20 μm. Dos PAHs estudados, temos os resultados com carga neutras e ionizados, cátions +1 e ânions -1, até o $C_{216}H_{36}$ e demais com carga neutra, ainda para essa análise destacamos algumas emissões bem conhecidas, como as de 3.3, 6.2, 7.7 e 11.3 μm, apresentadas nas Figuras 15, 16 e 17.

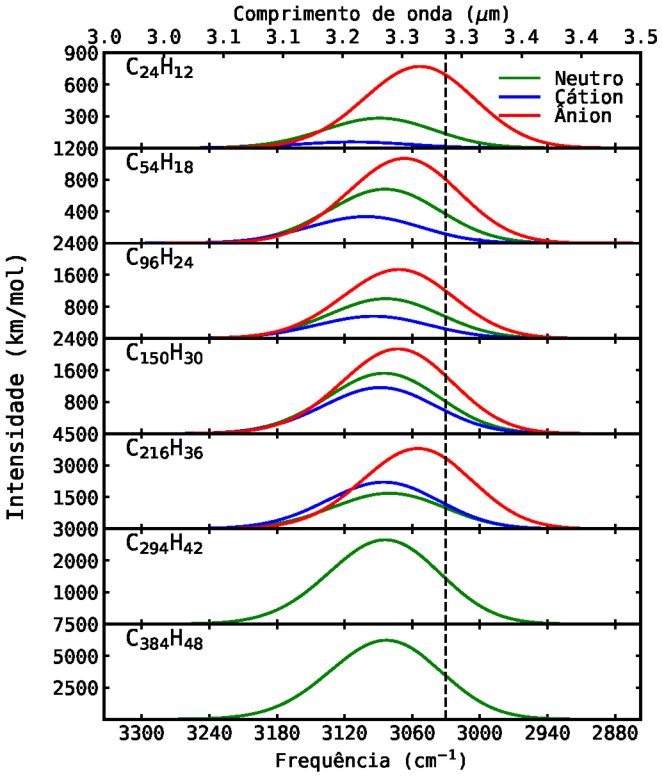


Figura 15: Comparação das bandas de vibração C-H no espectro IR para PAHs em diferentes estados de carga (neutro, cátion e ânion), calculados com a função de base 4-31G utilizando o funcional B3LYP. Cada linha representa uma molécula específica, variando de $C_{24}H_{12}$ até $C_{384}H_{48}$, conforme indicado à esquerda. A linha vertical pontilhada destaca o comprimento de onda em 3.3 μm, uma região característica das vibrações de estiramento das ligações C-H aromáticas.

Nessa primeira região, os ânions apresentam maiores intensidades seguido dos neutros e cátions, com exceção do $C_{216}H_{36}$, onde o neutro apresentou a menor intensidade.

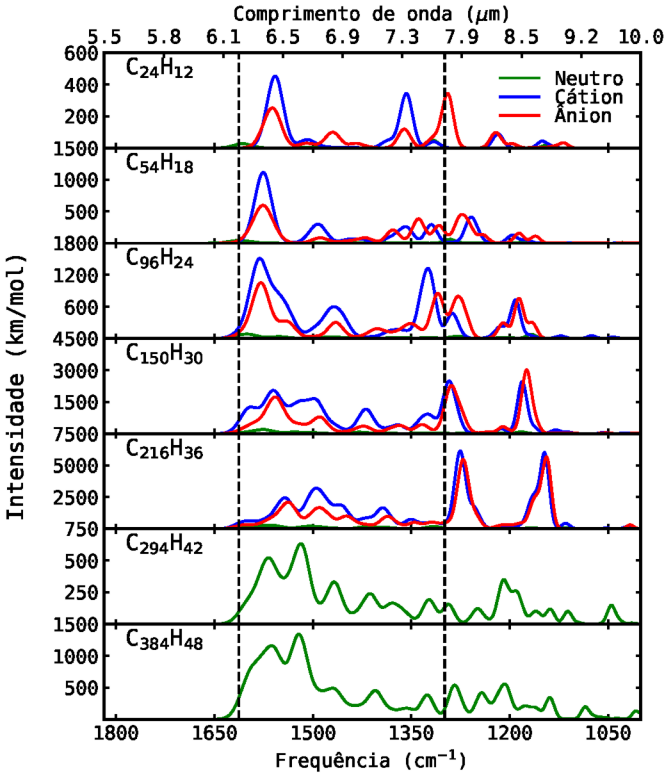


Figura 16: Comparação das bandas vibracionais no espectro IR na região de 6.2 μm, 7.7 μm e 11.3 μm para PAHs em diferentes estados de carga (neutro, cátion e ânion), calculados com a função de base 4-31G utilizando o funcional B3LYP. Cada linha representa uma molécula específica, variando de $C_{24}H_{12}$ até $C_{384}H_{48}$, conforme indicado à esquerda. As linhas verticais pontilhadas destacam os comprimentos de onda centrais de 6.2 μm, 7.7 μm e 11.3 μm, regiões associadas a vibrações características de ligações C-H e C-C em sistemas aromáticos.

Nessa segunda região, os cátions apresentaram as maiores intensidades, seguidos pelos ânions. Os neutros, por sua vez, exibiram intensidades tão baixas que são pouco perceptíveis em comparação aos demais estados de carga.

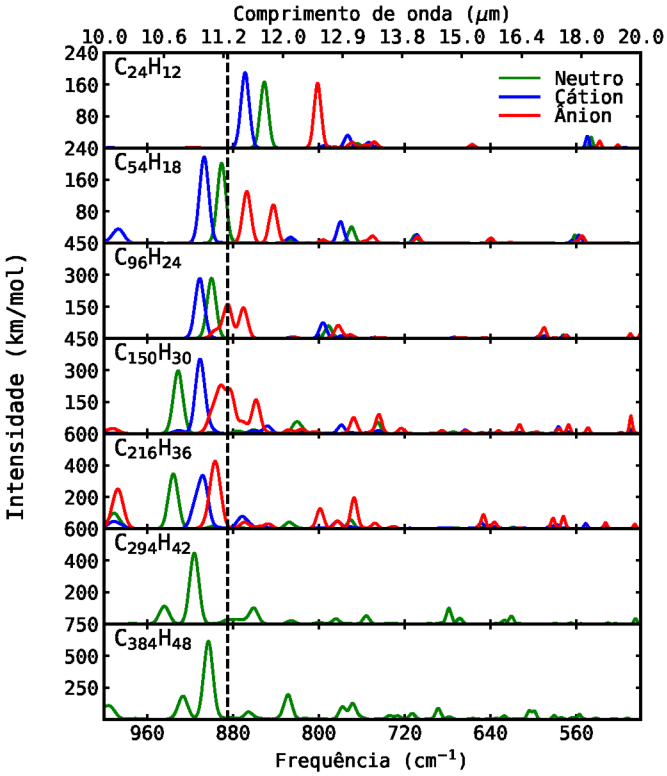


Figura 17: Comparação das bandas vibracionais no espectro IR na região de 11.3 μm e comprimentos de onda maiores, para PAHs em diferentes estados de carga (neutro, cátion e ânion), calculados com a função de base 4-31G utilizando o funcional B3LYP. Cada linha representa uma molécula específica, variando de $C_{24}H_{12}$ até $C_{384}H_{48}$, conforme indicado à esquerda. A linha vertical pontilhada destaca o comprimento de onda central de 11.3 μm, associado às vibrações de estiramento fora do plano das ligações C-H em sistemas aromáticos.

Na terceira e última região, fica mais evidente como o $C_{24}H_{12}$, neutro e ionizado, ocorre em comprimento de onda maiores do que os demais.

Esses resultados são consistentes e corroboram os obtidos por RICCA et al. (2012), que estudaram os mesmos PAHs e realizaram análises equivalentes. No entanto, para o $C_{216}H_{36}$, observou-se uma divergência significativa nas intensidades das bandas em relação ao esperado e aos dados reportados no estudo citado, sugerindo a necessidade de uma investigação mais aprofundada para identificar possíveis equívocos, uma vez que as intensidades obtidas foram superiores às previstas.

4.3 Comparação com o PAHdb: B3LYP/4-31G e Gaussian 09

Nesta seção, são comparados os espectros de IR teóricos disponíveis no PAHdb, calculados com a função de base 4-31G utilizando o *software* Gaussian 09 de Frisch et al. (2016), com os espectros de IR modelados neste trabalho, também calculados com a função de base 4-31G, mas utilizando o Orca. Destaca-se que, enquanto neste trabalho foram aplicados fatores de escala aos dados calculados, os espectros disponíveis no PAHdb já possuem esses fatores de escala incorporados. Para esta análise, as intensidades foram normalizadas ao valor máximo de

cada espectro.

Além disso, foram incluídos nesta análise os complexos definidos por Smith et al. (2007), conforme descritos na Tabela 3.

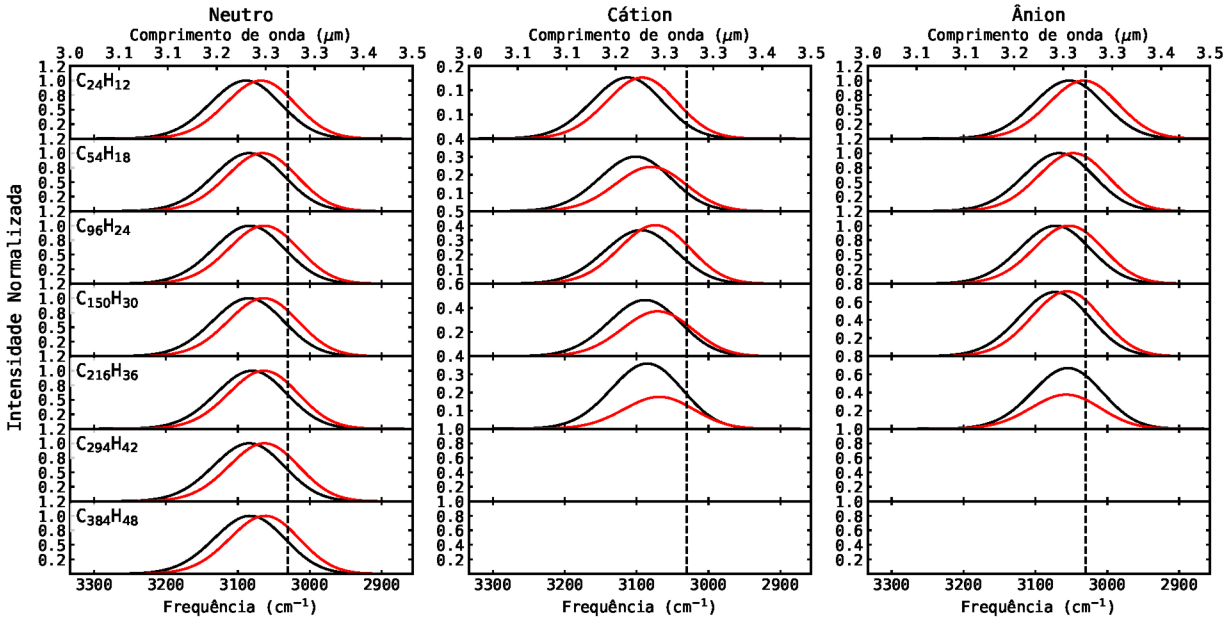


Figura 18: Comparação dos espectros no IR teórico obtido com o PAHdb (linha vermelha) e os calculados neste trabalho (linha preta) na faixa de 3 a 3.5 μm. A linha tracejada indica o comprimento de onda de 3.3 μm observado. A identificação das moléculas está indicada nos títulos das subfiguras.

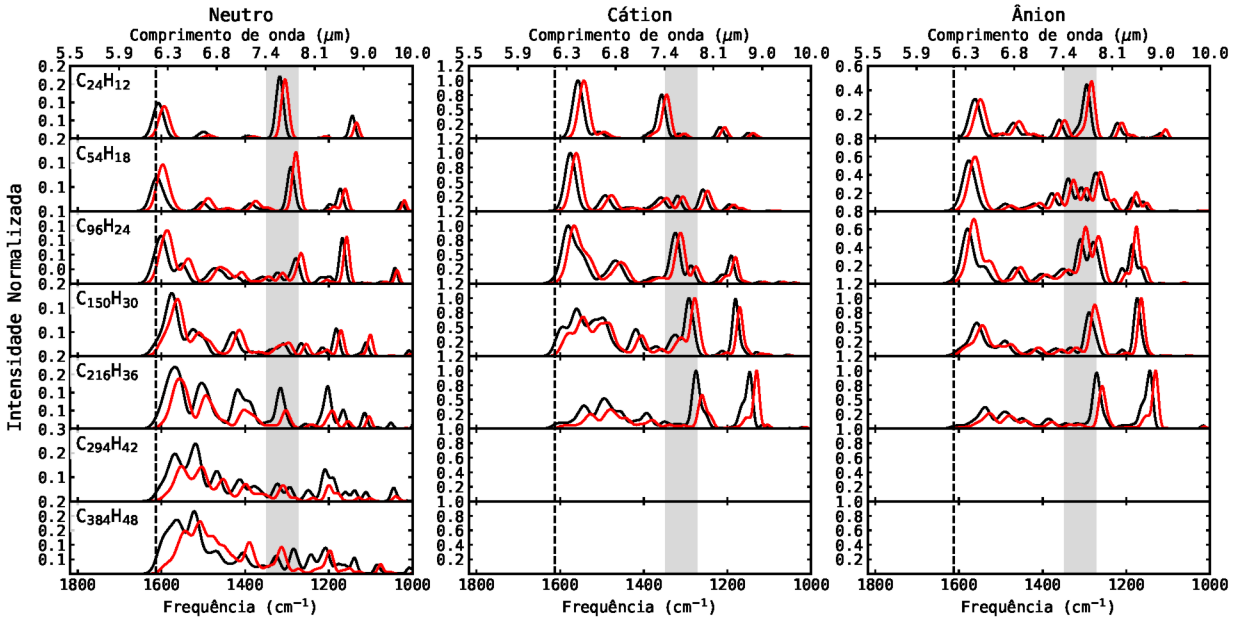


Figura 19: Comparação dos espectros no IR teórico obtidos com o PAHdb (linha vermelha) e os calculados neste trabalho (linha preta) na faixa de 5.5 a 10 μm. A linha tracejada indica o comprimento de onda de 6.2 μm observado, enquanto a região sombreada destaca o complexo de 7.7 μm conforme definido por Smith et al. (2007). A identificação das moléculas está indicada nos títulos das subfiguras.

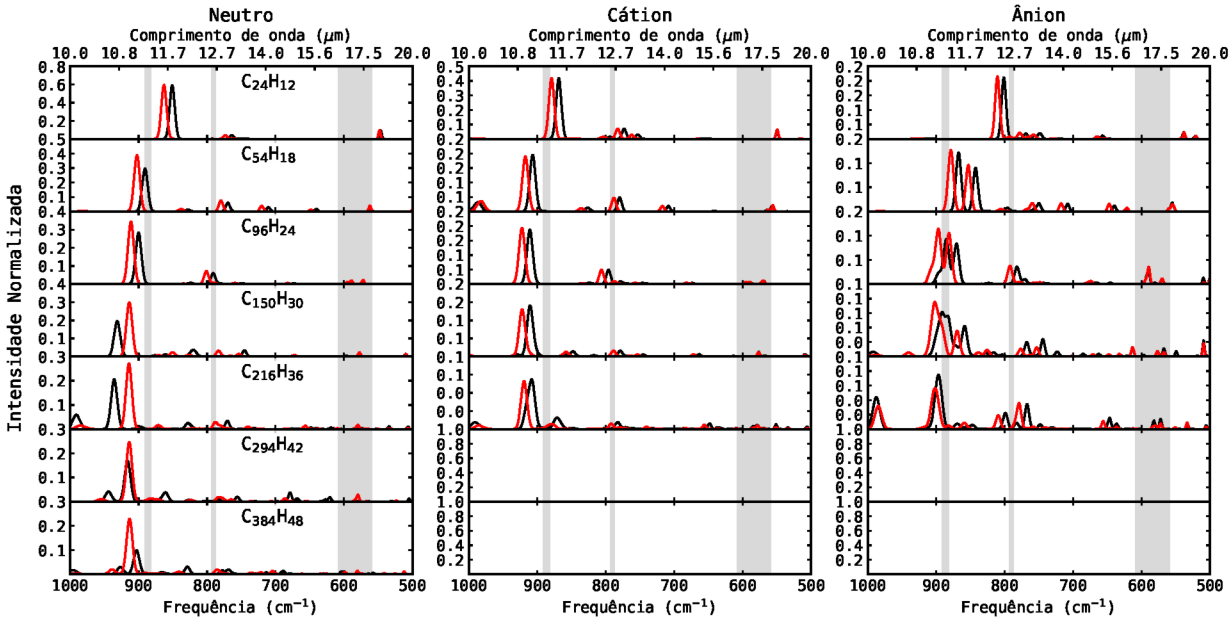


Figura 20: Comparação dos espectros no IR teórico obtidos com o PAHdb (linha vermelha) e os calculados neste trabalho (linha preta) na faixa de 10 a 20 μm. As regiões sombreadas destacam os complexos de 11.3, 12.7 e 17 μm conforme definidos por Smith et al. (2007). A identificação das moléculas está indicada nos títulos das subfiguras.

Por fim, nas referências dos dados obtidos no PAHdb, todos os PAHs estudados neste trabalho tiveram como principal referência RICCA et al. (2012). Além disso, outros estudos, como os de BAUSCHLICHER; RICCA (2014); BAUSCHLICHER; PEETERS; ALLAMANDOLA (2008); BAUSCHLICHER; BAKES (2000); LANGHOFF (1996), também investigaram pelo menos um desses PAHs, contribuindo para o desenvolvimento das análises realizadas.

Os espectros comparados apresentaram concordância, como era esperado, devido ao uso do mesmo método e, principalmente, da mesma função de base. No entanto, as diferenças observadas podem ser justificadas por várias razões.

Em primeiro lugar, a utilização de múltiplos fatores de escala pode ter contribuído para as diferenças. Enquanto os fatores utilizados em nossa análise foram obtidos a partir da análise experimental e teórica do Coroneno, os fatores disponíveis no PAHdb foram gerados por outro método.

Além disso, as diferenças entre os E_c^{VWN}, de formas distintas, foi possível configurar para que fossem iguais. No entanto, é necessário investigar se outros parâmetros precisam ser ajustados para garantir consistência. Outras possíveis diferenças, como as funções de base auxiliares empregadas em cada *software*, também devem ser avaliadas.

4.4 Orbitais moleculares: Neutros, Cátions e Ânions

Nesta seção, apresentamos a representação gráfica do orbital mais alto ocupado (HOMO, do inglês "*Highest Occupied Molecular Orbital*") e o orbital mais baixo desocupado (LUMO, do inglês "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*") dos PAHs neutros. Para os PAHs ionizados,

os orbitais apresentam elétrons desemparelhados, resultando nos estados de *Spin up* (α) e *Spin down* (β). Optamos por exibir aqui apenas o orbital correspondente ao estado α para os ionizados.

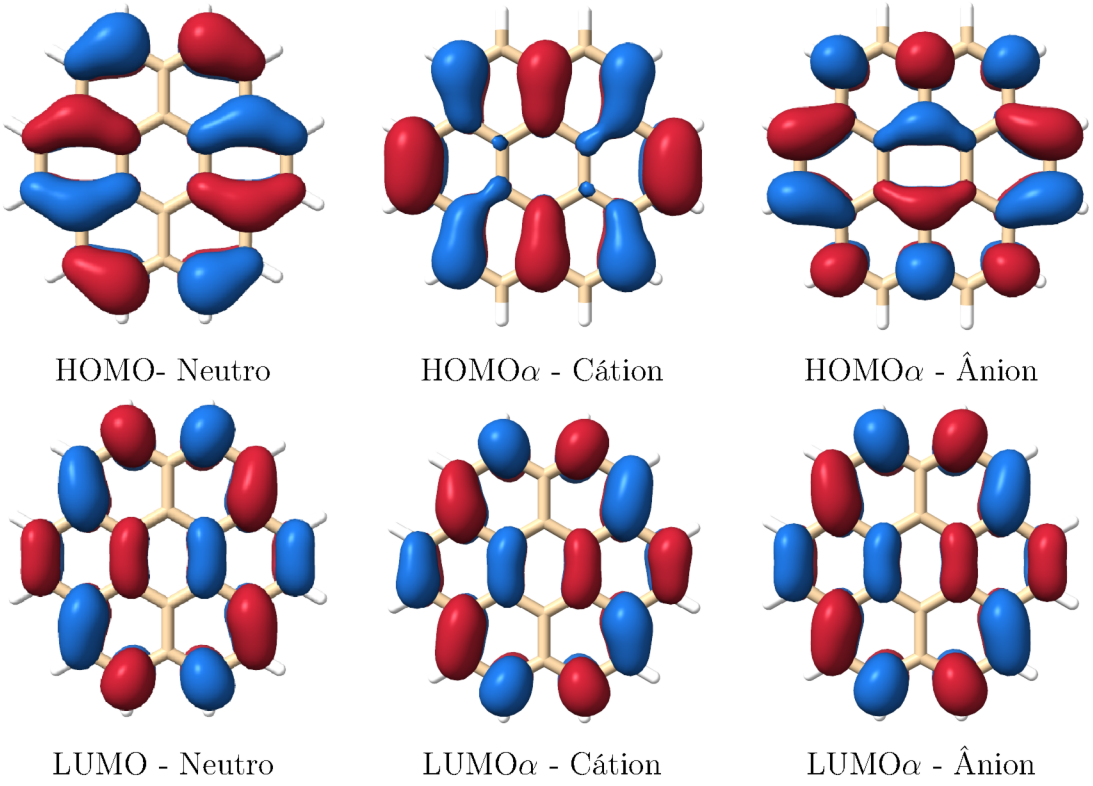


Figura 21: Representação dos orbitais HOMO e LUMO do Coroneno.

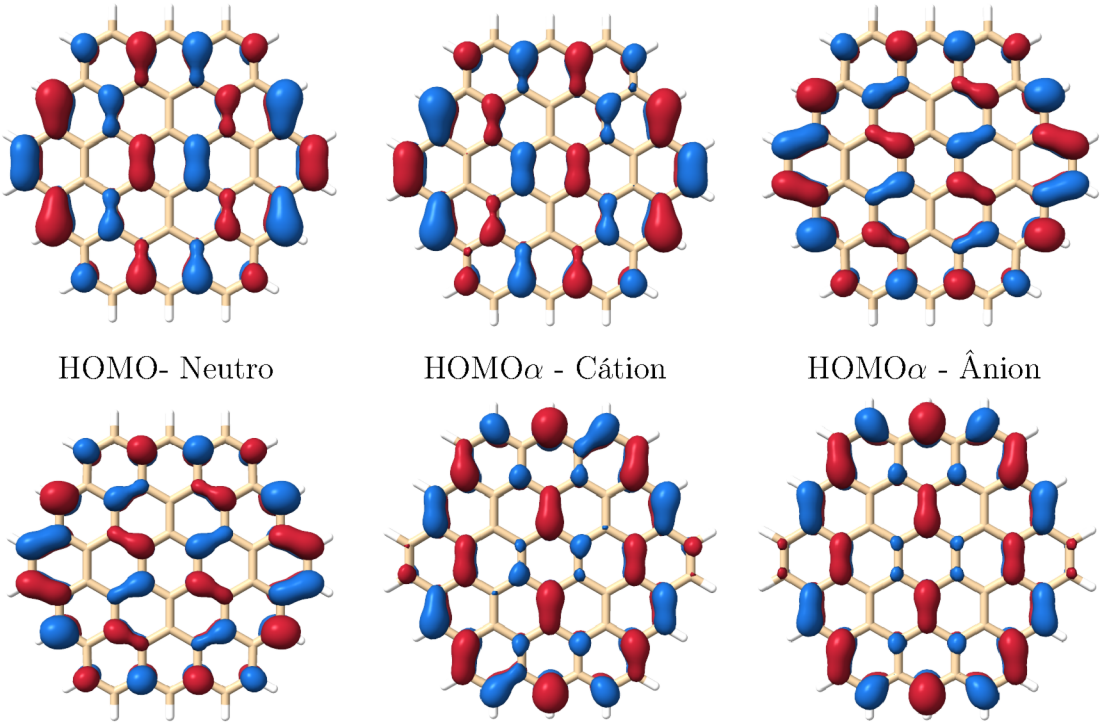


Figura 22: Representação dos orbitais HOMO e LUMO do Circumcoroneno.

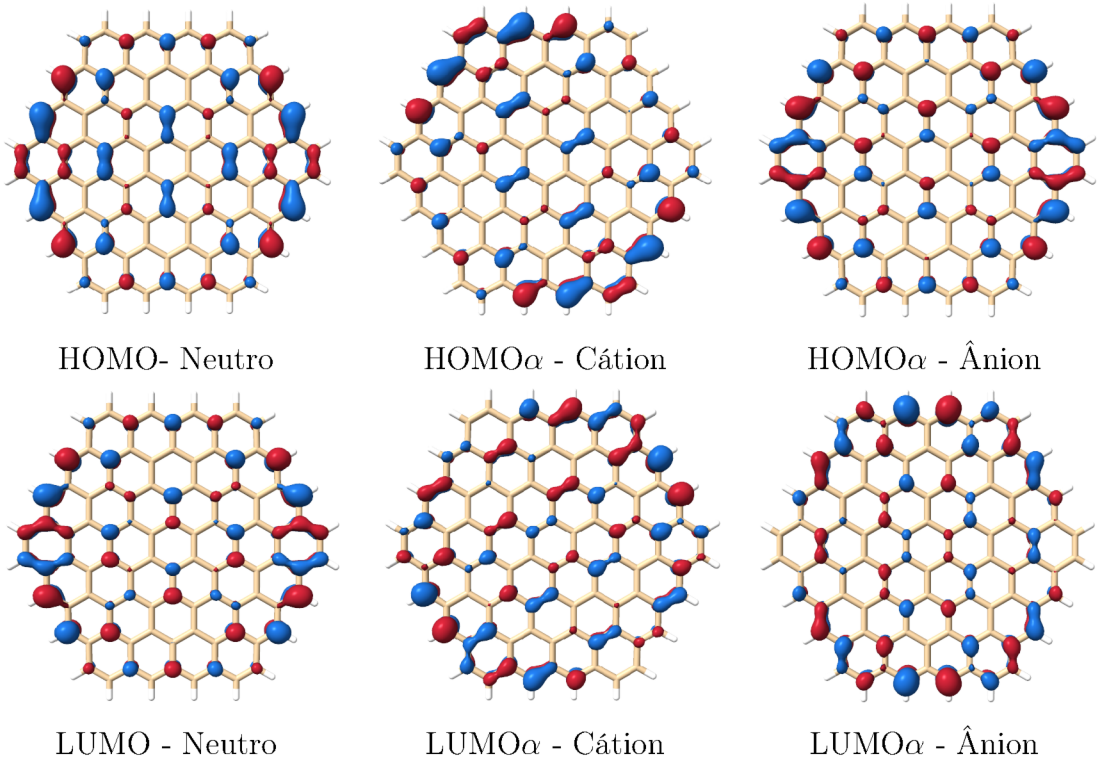


Figura 23: Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 2C-coroneno.

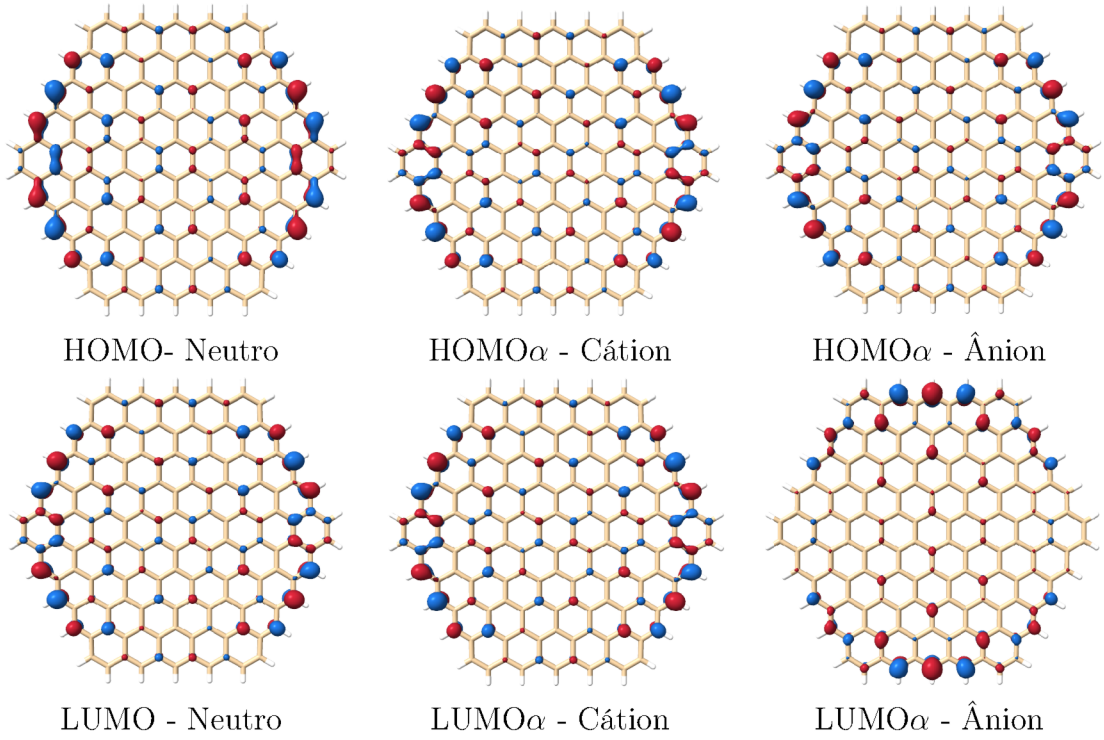


Figura 24: Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 3C-coroneno.

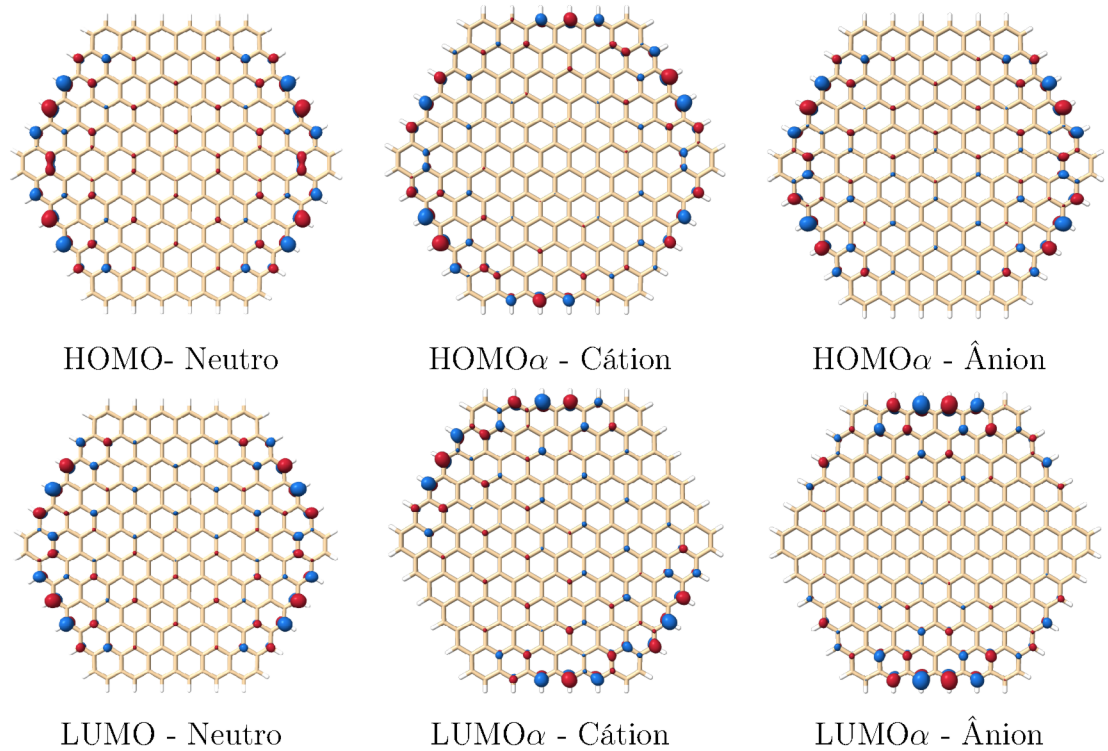
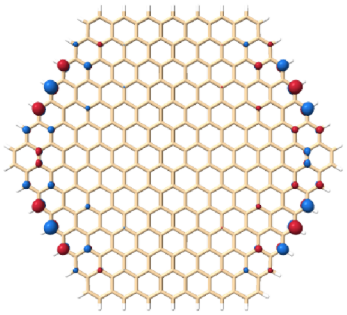
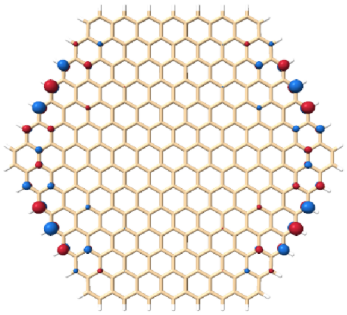


Figura 25: Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 4C-coroneno.

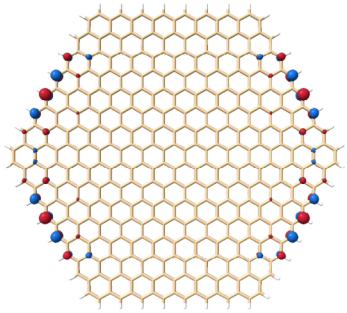


HOMO- Neutro

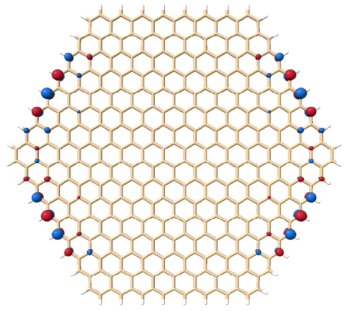


LUMO - Neutro

Figura 26: Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 5C-coroneno.



HOMO- Neutro



LUMO - Neutro

Figura 27: Representação dos orbitais HOMO e LUMO do 6C-coroneno.

Observou-se um certo padrão para os MOs dos PAHs neutros e para os ânions, contudo para os cátions, ao invés de ser pelas extremidades centrais (lado direito e esquerdo), em alguns deles se apresentaram de forma diagonal, como para o 2C-coroneno e 4C-coroneno. Como

mencionado na Seção 3.2, as funções de base selecionadas impacta diretamente nos MO, em analises realizadas por fora desse trabalho com a função de base 6-31G** teríamos padrões bem evidentes para cada estado de ionização, essas diferenças corroboram com PATHAK; RASTOGI (2005).

4.5 Potencial Eletrostático Molecular: Neutros, Cátions e Ânions

Antes de analisar os mapas de potenciais eletrostáticos moleculares (MEPs), é importante destacar que essas representações fornecem uma visão detalhada da distribuição de carga nas moléculas, permitindo identificar regiões de maior e menor densidade eletrônica. Esses mapas são fundamentais para compreender interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, afinidade com cargas e reatividade química.

Como já mencionado na Seção 2.8, utilizamos o intervalo de cores do vermelho ao azul ("*rainbow*", no programa) para representar as regiões de maior densidade negativa (vermelho) e menor densidade (azul). Essa escala facilita a visualização e interpretação das distribuições de carga ao longo das estruturas moleculares.

A seguir, apresentamos os resultados dos MEPs obtidos para os PAHs modelados neste estudo, com destaque para as diferenças observadas entre estados neutros e ionizados.

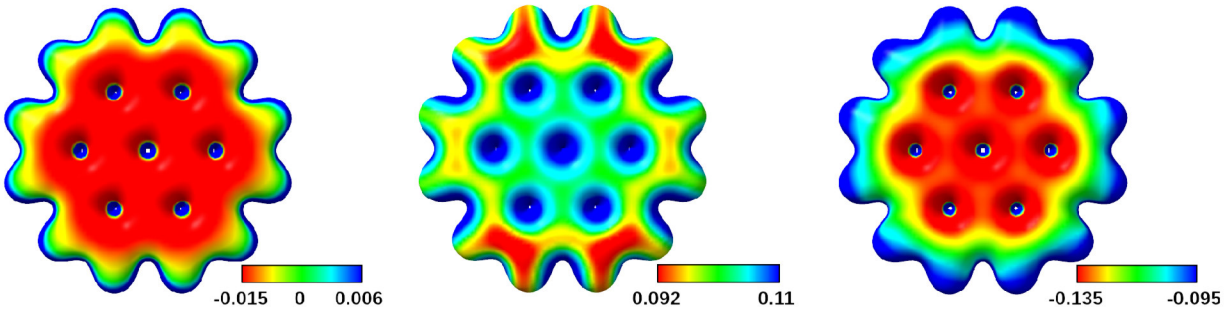


Figura 28: Potencial Eletrostático Molecular do Coroneno.

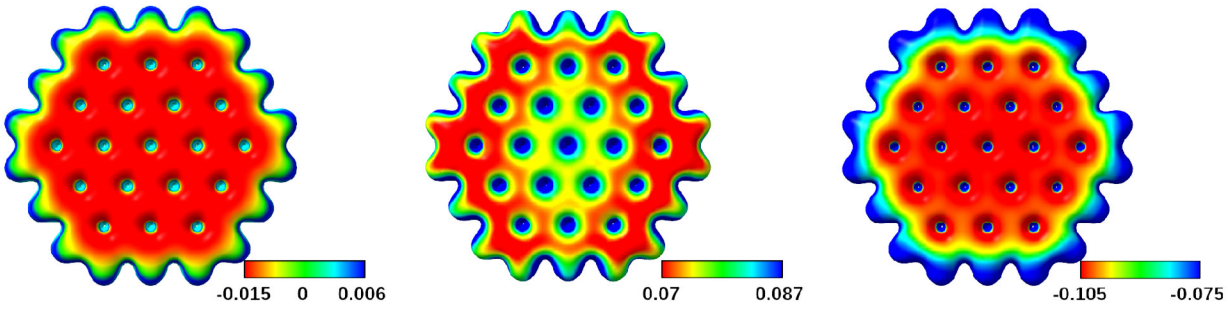


Figura 29: Potencial Eletrostático Molecular do Circumcoroneno.

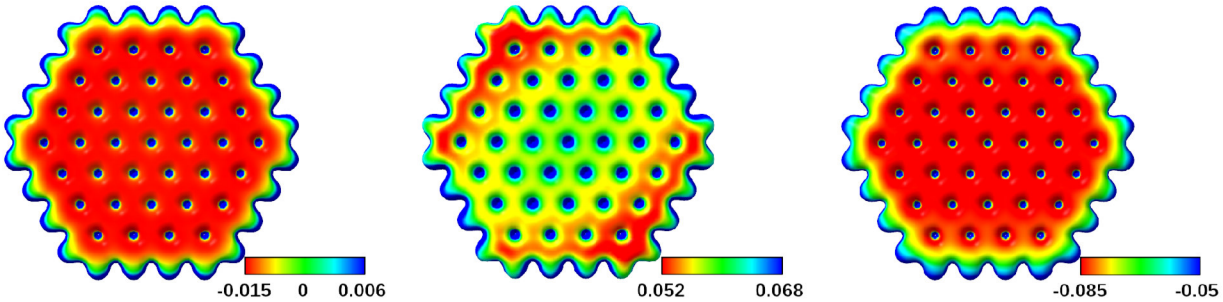


Figura 30: Potencial Eletrostático Molecular do 2C-coroneno.

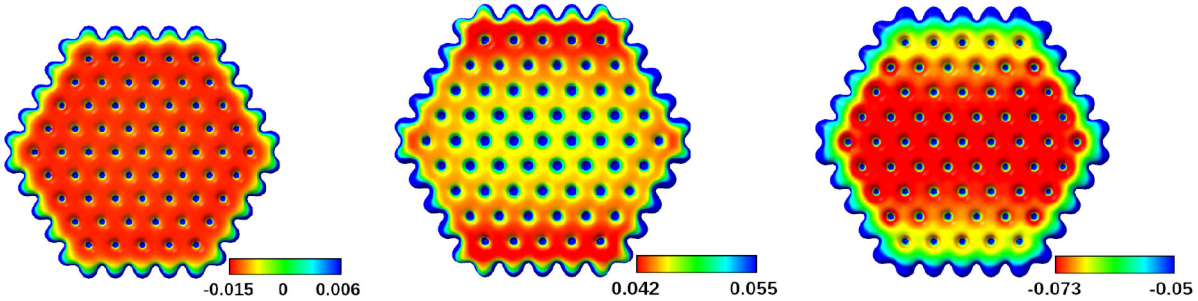


Figura 31: Potencial Eletrostático Molecular do 3C-coroneno.

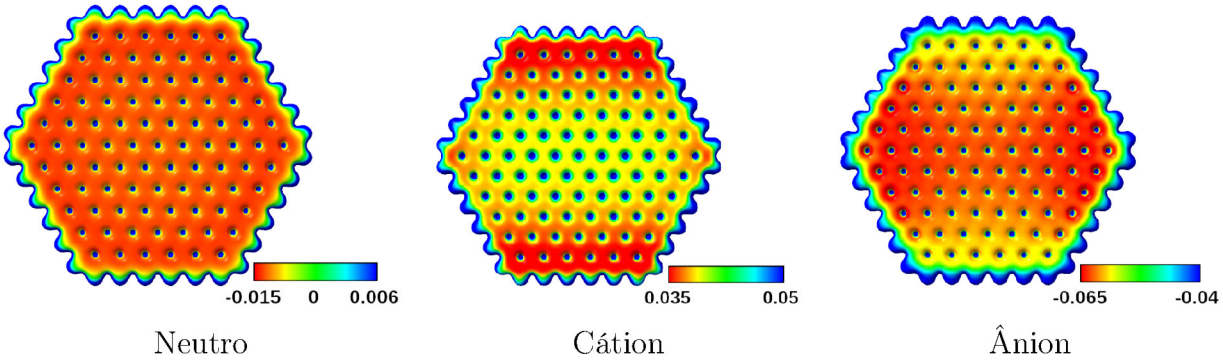


Figura 32: Potencial Eletrostático Molecular do 4C-coroneno.

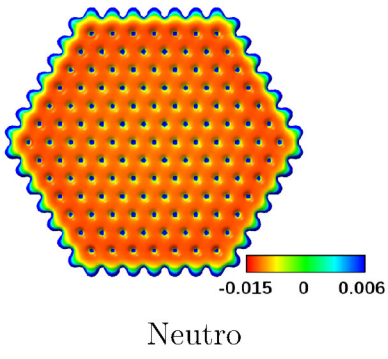
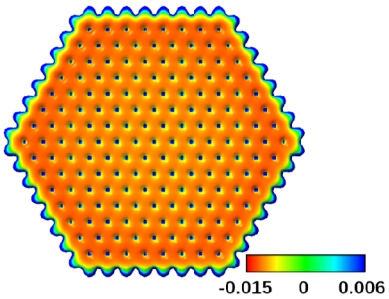


Figura 33: Potencial Eletrostático Molecular do 5C-coroneno.



Neutro

Figura 34: Potencial Eletrostático Molecular do 6C-coroneno.

Os neutros apresentaram um padrão de distribuição uniforme em ralação ao aumento do tamanho dos PAHs, os Cátions apresentam mais probabilidade de encontrar elétrons nas extremidades superior e inferior dos PAHs, já os Ânions a probabilidade de encontrar elétrons se concentra no centro, outra observação é que os valores das escalas só se manteve constante para os Neutros, e foram positivos e negativos, já para os ionizados, conforme as imagens, apresentarem resultados apenas positivos (cátions) ou apenas negativos (ânions) variando de acordo o tamanho do PAH, esse ajuste nas escalas foi necessário para conseguir ver as regiões com mais clareza.

4.6 Intensidade das bandas de emissão de PAHs em 6.2, 7.7 e 11.3 µm

Mensuramos os fluxos das bandas de emissão em 6.2, 7.7 e 11.3 µm para os PAHs neutros e ionizados. Ao obter os valores das intensidades e comprimento de onda dos ionizados, também fizemos o tratamento em conjunto no estado Ânion e Cátion, isso se fez necessário para obtermos uma análise única para os ionizados, ao invés de termos que analisar dois estados separados, chegando mais próximo do que foi proposto no trabalho de DRAINE; LI (2001), onde é observado uma única linha atribuída aos PAHs ionizados.

Para realizar essas medições utilizamos um código que permite calcular a área sob a curva de um espectro molecular em um intervalo de comprimento de onda selecionado pelo usuário. A área, que representa o fluxo total da radiação, é calculada utilizando a regra do trapézio, implementada pela função np.trapezoid da biblioteca *NumPy*. A regra do trapézio aproxima a integral da curva ao dividir a área sob ela em trapézios e somar suas áreas individuais. Matematicamente, isso é expresso pela Equação 4.1.

$$\text{Área} = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{(y_i + y_{i+1})}{2} \cdot (x_{i+1} - x_i) \tag{4.1}$$

Onde:

- x_i: Valores de comprimento de onda no intervalo selecionado.

- y_i: Valores de intensidade correspondentes.
- n: Número total de pontos no intervalo.
- $\frac{(y_i+y_{i+1})}{2}$: Média das intensidades entre dois pontos consecutivos.
- $(x_{i+1} - x_i)$: Distância entre dois pontos consecutivos.

O usuário seleciona dois ou três pontos no gráfico interativamente, definindo o intervalo de interesse. O código então aplica a regra do trapézio aos dados dentro desse intervalo, destacando a área calculada no gráfico e exibindo o valor do fluxo. Essa abordagem é eficiente e adequada para a análise quantitativa de espectros moleculares.

As medições dos fluxos foram realizadas de duas formas. A primeira foi utilizada quando havia apenas uma emissão próxima ao comprimento de onda esperado, sendo o fluxo calculado a partir de uma curva gaussiana. A segunda forma foi aplicada exclusivamente ao complexo de 7.7 µm, onde o intervalo de medição apresentava múltiplas emissões (mais de uma curva). Nesse caso, o fluxo foi medido considerando o intervalo entre o ponto mínimo e o ponto máximo do complexo (7.42 a 7.85 µm), conforme descrito no Apêndice 14.

Os valores obtidos estão apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Relação de intensidades obtidas neste trabalho.

Neutro					
	Fluxo integrado			Razões	
PAH	6.2 μm	7.7 μm	11.3 μm	6.2/7.7	11.3/7.7
$C_{24}H_{12}$	3.59	6.19	21.38	0.58	3.45
$C_{54}H_{18}$	6.81	8.03	25.41	0.85	3.16
$C_{96}H_{24}$	13.03	7.48	36.51	1.74	4.88
$C_{150}H_{30}$	33.52	9.44	37.66	3.55	3.99
$C_{216}H_{36}$	64.98	30.83	45.00	2.11	1.46
$C_{294}H_{42}$	110.22	48.34	57.73	2.28	1.19
$C_{384}H_{48}$	132.90	125.31	82.13	1.06	0.66
Cátion					
$C_{24}H_{12}$	58.69	11.67	24.58	5.03	2.11
$C_{54}H_{18}$	147.61	46.97	27.99	3.14	0.60
$C_{96}H_{24}$	241.15	268.67	36.49	0.90	0.14
$C_{150}H_{30}$	206.66	518.28	51.25	0.40	0.10
$C_{216}H_{36}$	106.76	589.79	58.58	0.18	0.10
Ânion					
$C_{24}H_{12}$	34.93	53.05	20.90	0.66	0.39
$C_{54}H_{18}$	94.82	109.81	16.75	0.86	0.15
$C_{96}H_{24}$	154.67	222.34	22.45	0.70	0.10
$C_{150}H_{30}$	60.20	398.85	52.74	0.15	0.13
$C_{216}H_{36}$	52.77	425.64	66.32	0.12	0.16

Duas observações devem ser destacadas:

Tabela 8: Relação de intensidades obtidas pela soma dos espectros ionizados.

Soma dos Ionizados					
	Fluxo integrado			Razões	
PAH	6.2 μm	7.7 μm	11.3 μm	6.2/7.7	11.3/7.7
$C_{24}H_{12}$	92.55	64.72	45.72	1.43	0.71
$C_{54}H_{18}$	240.25	157.03	44.88	1.53	0.29
$C_{96}H_{24}$	400.92	490.75	62.21	0.82	0.13
$C_{150}H_{30}$	284.38	917.65	99.42	0.31	0.11
$C_{216}H_{36}$	159.99	994.71	123.84	0.16	0.12

A primeira refere-se ao espectro do Coroneno ($C_{24}H_{12}$), onde, para comprimentos de onda maiores que 10 µm, as emissões apareceram deslocadas para comprimentos de onda superiores ao esperado, especialmente para o ânion. No entanto, consideramos como mais significativa a emissão em 11.3 µm, mesmo que algumas emissões estivessem mais próximas de 12.5 µm. Para verificar essa diferença, consulte a Figura 17.

A segunda observação diz respeito ao 3C-coroneno ($C_{150}H_{30}$), onde foram encontradas duas diferenças consideráveis nas bandas de 6.2 e 11.3 µm ao comparar diretamente os valores obtidos para a soma dos espectros com os valores medidos separadamente para cada estado. A diferença em 6.2 µm pode ser atribuída à precisão com que a curva gaussiana foi traçada sobre essa banda. Já a diferença em 11.3 µm ocorreu porque apenas a emissão mais próxima desse comprimento de onda foi considerada. Caso ambas as emissões próximas a 11.3 µm fossem incluídas, os valores obtidos seriam mais consistentes com os medidos separadamente para cada estado.

4.7 Estudo do estado de ionização e tamanho dos PAHs

Com os dados de 27 PAHs em estados neutros e ionizados, treze objetos no ISM, como nebulosas e regiões de formação estelar, obtidos por ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023), é possível realizar uma análise conjunta com os PAHs calculados neste trabalho. Essa análise inclui a razão de fluxo das bandas em 6.2 µm e o complexo de 7.7 µm, bem como a razão de fluxo dos complexos 11.3 μm/7.7 μm. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 7 e também nos seguintes diagramas: Figura 35) Neutros e Cátions, de ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023) e obtidos neste trabalho. Na Figura 36) são adicionados os Ânions obtidos nesse trabalho. Figura 37) são traçadas linhas por ordem de tamanho dos PAHs obtidos neste trabalho, além de apresentar a soma dos espectros ionizados e também objetos de ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023). Na última Figura 38) adicionamos o modelo de DRAINE; LI (2001) e deixamos apenas os PAHs obtidos neste trabalho juntamente com os objetos de ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023).

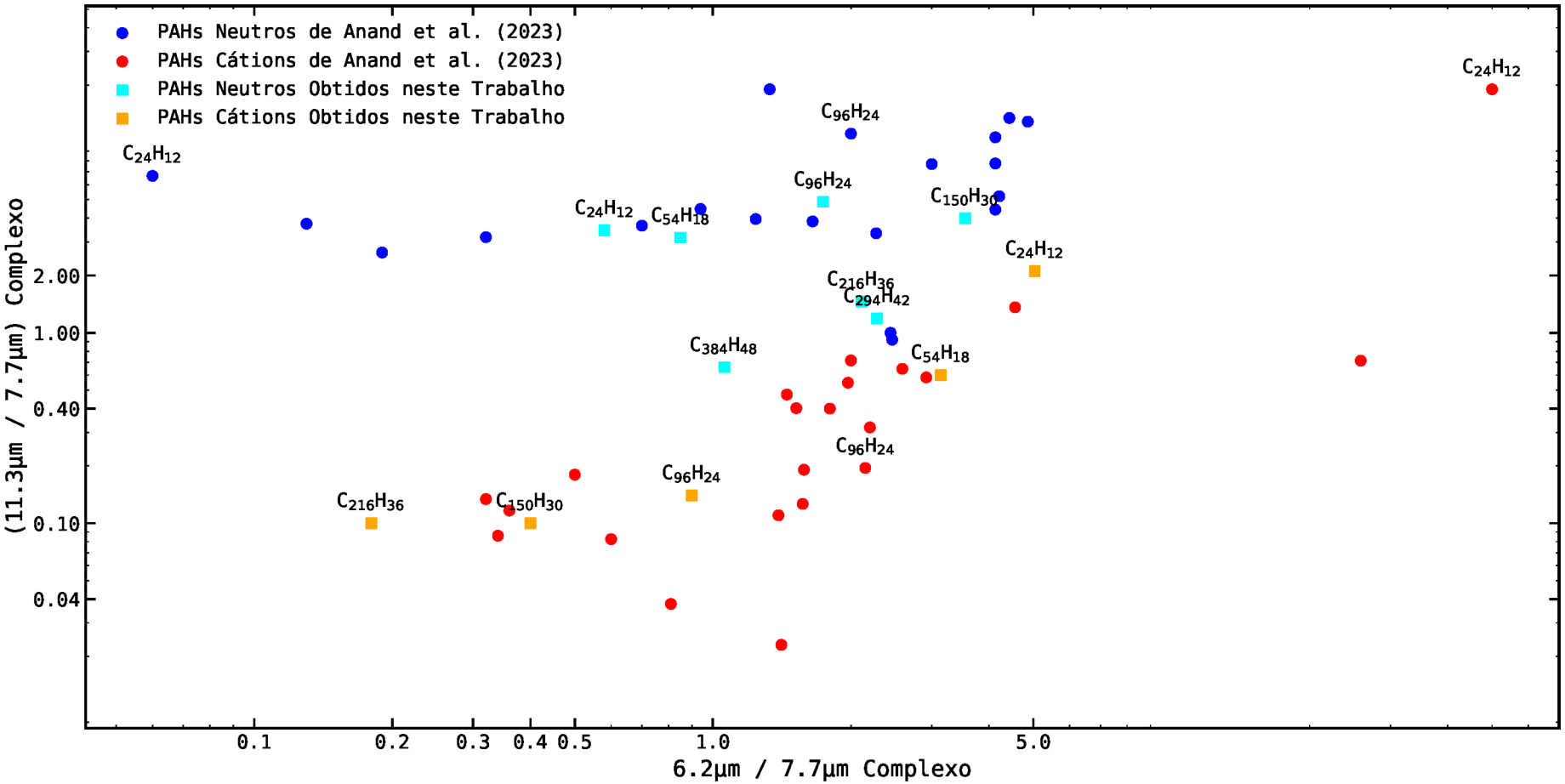


Figura 35: Diagrama comparativo das razões de fluxo de 6.2μm pelo complexo de 7.7μm e do complexo de 11.3μm pelo complexo de 7.7μm. Os dados apresentados incluem resultados obtidos neste trabalho (quadrados: ciano para neutros e amarelo para cátions) e de ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023) (círculos: azul para neutros e vermelho para cátions). As identificações específicas de algumas moléculas modeladas neste trabalho são destacadas no gráfico, permitindo observar as diferenças entre os estados de carga e modelagens anteriores.

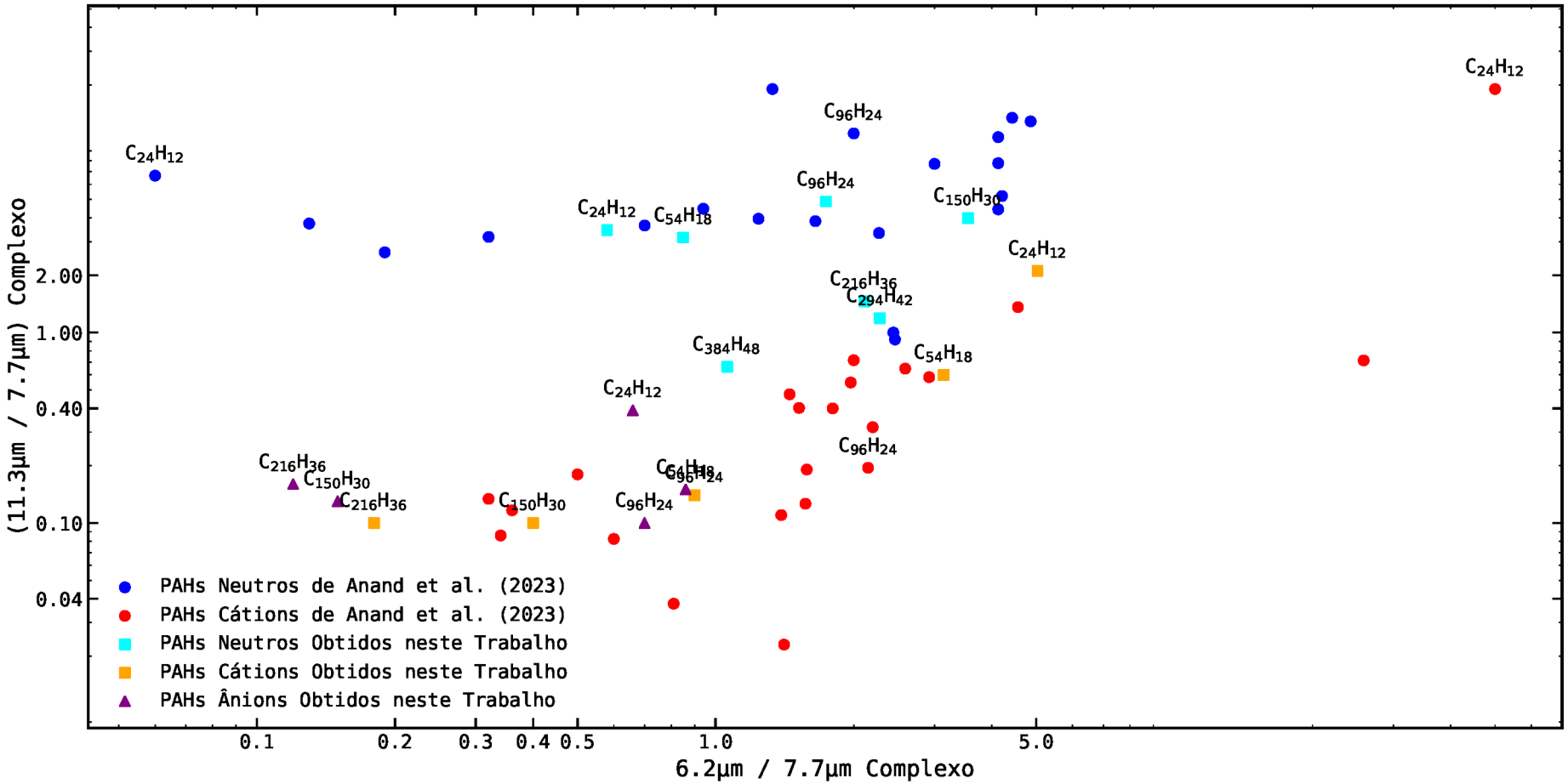


Figura 36: Diagrama comparativo das razões de fluxo de 6.2μm pelo complexo de 7.7μm e do complexo de 11.3μm pelo complexo de 7.7μm. Os dados apresentados incluem resultados obtidos neste trabalho para PAHs neutros (quadrados ciano), cátions (quadrados amarelos) e ânions (triângulos roxos), bem como dados observacionais de ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023) para PAHs neutros (círculos azuis) e cátions (círculos vermelhos). As identificações de algumas moléculas modeladas neste trabalho são destacadas no gráfico, permitindo observar as diferenças entre os estados de carga e modelagens anteriores.

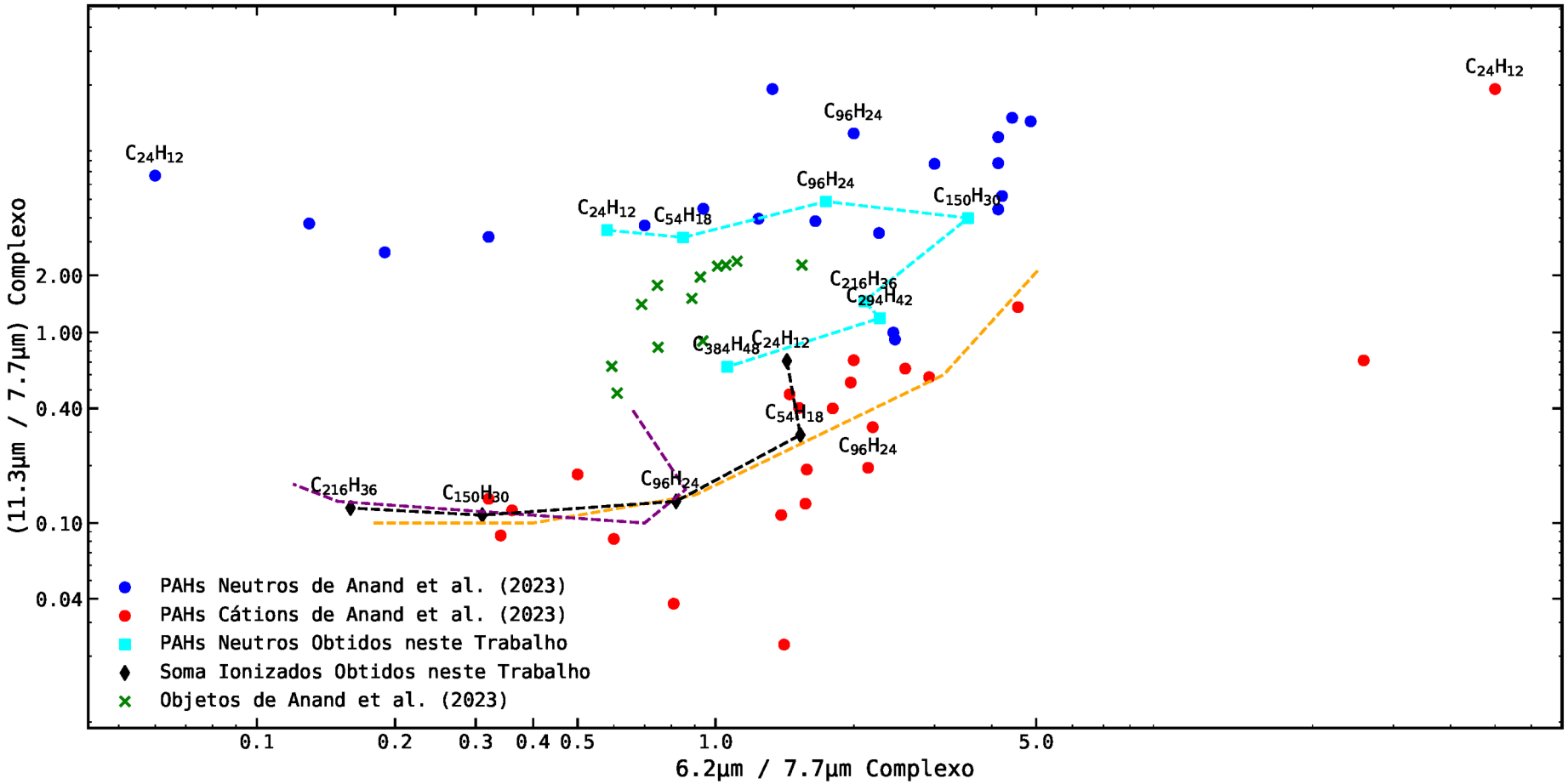


Figura 37: Diagrama comparativo das razões de fluxo de 6.2μm pelo complexo de 7.7μm e do complexo de 11.3μm pelo complexo de 7.7μm. Os dados incluem PAHs neutros (círculos azuis) e cátions (círculos vermelhos) obtidos por ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023), PAHs neutros (quadrados ciano) e somas ionizadas (losangos pretos) modeladas neste trabalho, bem como os objetos do ISM de ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023) (xis verdes). A distribuição dos dados evidencia tendências nas razões de fluxo para diferentes estados de carga e tamanhos moleculares.

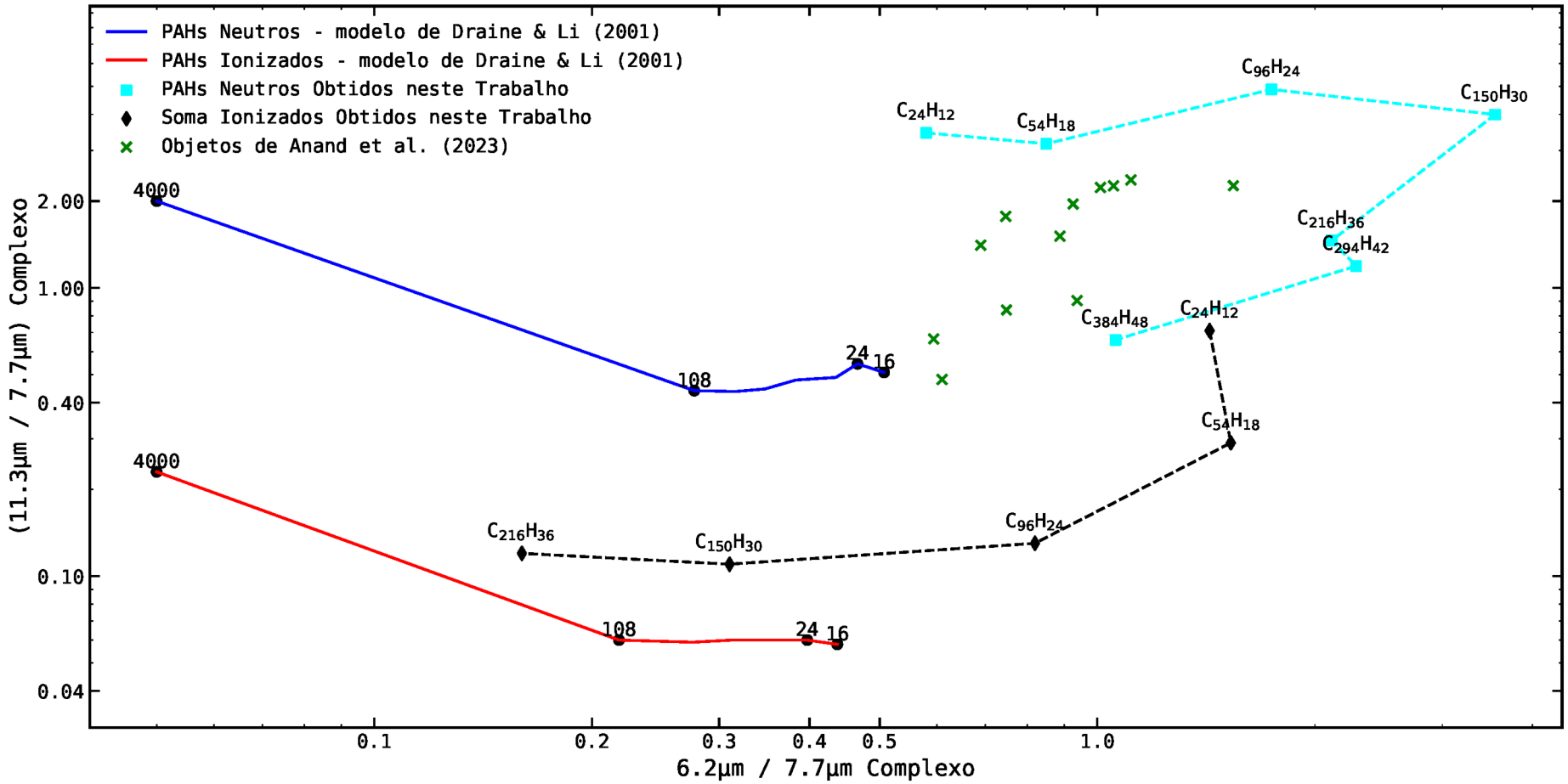


Figura 38: Diagrama comparativo das razões de fluxo de 6.2μm pelo complexo de 7.7μm e do complexo de 11.3μm pelo complexo de 7.7μm para PAHs neutros, ionizados e objetos do ISM. Os quadrados ciano correspondem aos PAHs neutros obtidos neste trabalho, os losangos pretos às somas dos ionizados, e os pontos verdes representam os objetos observacionais do ISM de ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023).

No primeiro diagrama (Figura 35), o $C_{96}H_{24}$, tanto em estado neutro quanto cátion, apresentou valores próximos aos calculados por ANAND; RASTOGI; KUMAR (2023), enquanto o $C_{24}H_{12}$ mostrou-se mais distante nas razões de fluxo para 6.2 μm/7.7 μm. Observa-se que os PAHs neutros apresentaram razões de 11.3 μm/7.7 μm superiores às razões de 6.2 μm/7.7 μm, destacando uma tendência entre os estados de carga, que é de os ionizados terem razões de fluxo menores quando comparados aos neutros para 6.2 μm/7.7 μm, corroborando com resultados de DRAINE; LI (2001).

No segundo diagrama (Figura 36), com a inclusão dos ânions evidencia que os cátions apresentam razões de fluxo mais elevadas, enquanto os ânions se concentram em regiões com menores razões de fluxo, reforçando a influência do estado de carga nas emissões detectadas.

No terceiro diagrama (Figura 37), os dados para os PAHs ionizados evidenciam uma relação inversa entre o tamanho molecular e as razões de fluxo, com moléculas maiores apresentando menores razões. Os neutros, por sua vez, mostraram valores mais próximos dos objetos observacionais, com destaque para o $C_{384}H_{48}$, que apresentou razões intermediárias em relação aos objetos do ISM.

No quarto e último diagrama (38), a soma dos espectros ionizados obtidos neste trabalho mostrou boa concordância com os PAHs modelados por DRAINE; LI (2001), tanto nas razões de fluxo quanto na sequência de tamanhos moleculares. No entanto, os valores para os PAHs neutros ainda apresentam dispersão, sugerindo a necessidade de uma investigação mais detalhada para identificar possíveis tendências relacionadas ao tamanho das moléculas.

Os estudos de KERKENI et al. (2022) e RIGOPOULOU et al. (2021) destacam a importância de entender as propriedades de PAHs em diferentes contextos astrofísicos.

As metodologias computacionais utilizadas para prever os espectros de MIR de PAHs grandes, como discutido em KERKENI et al. (2022), que alcançou calcular propriedades de PAHs com até 1498 átomos de carbono (com mecânica clássica), são relevantes para os resultados apresentados aqui. Além disso, as restrições estabelecidas em RIGOPOULOU et al. (2021) sobre os tamanhos, cargas e campos de radiação de PAHs em galáxias, bem como as razões de fluxos calculadas nesse estudo, são consistentes com as tendências observadas nos resultados.

Essas conexões reforçam a importância de considerar as propriedades físicas de PAHs pericondensados para entender melhor seu papel nos ambientes astrofísicos.

Neste trabalho, como expectativa futura, obtivemos geometrias moleculares maiores do que as tralhadas aqui e também disponível no PAHdb. O PAH com a maior geometria molecular disponível no PAHdb é o $C_{384}H_{48}$. Utilizando o Gabedit, foi possível construir as estruturas moleculares apresentadas no Apêndice 16.

Além disso, com perspectiva de continuidade também apresentamos neste trabalho uma alternativa que estima a memória computacional necessária para realizar os cálculos no Apêndice 17 e 10, onde levamos em conta a quantidade de carbono e valores já verificados, neste último apêndice para o PAH $C_{864}H_{72}$ estimamos ser necessário 19.3 GB para dar sequência com esta metodologia, a priori a máquina que seria capaz de calcular com uma quantidade de núcleo suficiente para realizar no menor tempo seria o cluster do Laboratório Nacional de Computação

Científica - LNCC. Neste apêndice contém os valores de memória máxima utilizada, obtidas nos arquivos de saídas, e os estimados, assim como tabela e gráfico com essas informações.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, investigamos as propriedades de PAHs em estados neutros, catiônicos e aniônicos, analisando geometrias moleculares, espectros no IR, MOs e MEPs. Utilizando ferramentas computacionais como Gabedit e Orca, expandimos o conjunto de geometrias moleculares disponíveis no PAHdb, alcançando estruturas com até 936 átomos. Ressalta-se que essas geometrias podem servir como entrada inicial para os cálculos, porém não foram otimizadas, limitando as análises detalhadas a moléculas de até $C_{384}H_{48}$. Esse avanço permitiu explorar novas propriedades vibracionais e eletrônicas, incluindo a determinação de fatores de escala para ajustar os dados teóricos aos experimentais.

Os resultados obtidos indicam uma boa correspondência entre os espectros teóricos e experimentais para os PAHs estudados, corroborando com trabalhos anteriores, como RICCA et al. (2012). No entanto, algumas diferenças foram observadas, principalmente em estados ionizados, como no caso do $C_{216}H_{36}$, que podem ser atribuídas a possíveis inconsistências à analise dos dados ou nos parâmetros utilizados. Além disso, destacamos a importância de considerar a influência dos diferentes *softwares* e métodos utilizados que podem impactar os resultados.

As razões de fluxo para as bandas em 6.2, 7.7 e 11.3 µm foram mensuradas, com especial atenção ao complexo de 7.7 µm, onde múltiplas emissões foram consideradas. Apesar das limitações, como a falta de dados experimentais para PAHs maiores, os resultados obtidos para os fluxos são consistentes e reforçam a viabilidade do método apresentado.

Em síntese, os resultados obtidos neste trabalho contribuem significativamente para a compreensão dos espectros teóricos de PAHs e suas aplicações em astrofísica. Além disso, os estudos realizados por outros autores, como DA ROSA et al. (2021), SILVA-RIBEIRO et al. (2021) e SALES; PASTORIZA; RIFFEL (2010), demonstram a importância da investigação contínua sobre os PAHs e suas interações com outros elementos.

As perspectivas incluem a exploração de outras razões de fluxo, como sugerido por SALES; PASTORIZA; RIFFEL (2010), e a investigação da interação entre PAHs e outros elementos, como PANHs, conforme abordado por CANELO et al. (2018). Além disso, a consideração da fotoionização e fotodissociação por Raio X, como discutido por MONFREDINI et al. (2019), pode ser fundamental para entender melhor o comportamento dos PAHs em diferentes ambientes astrofísicos.

Em última análise, os resultados deste trabalho e as perspectivas apontam para a necessidade contínua de investigação sobre os PAHs e suas aplicações em astrofísica, contribuindo assim para o avanço do conhecimento nessa área.

Nossa abordagem computacional foi validada pela obtenção de resultados próximos aos apresentados na bibliometria (Capítulo 1), demonstrando a eficácia dos métodos utilizados. Em particular, os estudos de SIMON (2007); PATHAK; RASTOGI (2007) apresentam uma forte correlação com nossos resultados, tanto em termos de métodos quanto de moléculas investigadas.

Em relação aos requisitos computacionais, estabelecemos uma relação entre o número de átomos de carbono e a memória computacional necessária para realizar cálculos bem-sucedidos. Essa análise é particularmente importante para calcular PAHs maiores, garantindo uma alocação eficiente de recursos e possibilitando a continuidade de estudos em sistemas mais complexos.

Ainda como perspectivas, pretendemos expandir o estudo para PAHs maiores, aproveitando as geometrias moleculares alcançadas neste trabalho como ponto de partida. Além disso, buscamos desenvolver formas mais acuradas de obter as razões de fluxo, reduzindo as incertezas associadas às medições e aos ajustes teóricos. Também pretendemos investigar novos modelos que possam colaborar significativamente com a astrofísica no ISM, fornecendo *insights* adicionais sobre os processos químicos e físicos que envolvem os PAHs em ambientes interestelares.

Esses esforços têm o potencial de contribuir não apenas para o entendimento detalhado das propriedades dos PAHs, mas também para a construção de modelos mais robustos e abrangentes, consolidando o papel dessas moléculas na evolução do ISM e na química do universo.

REFERÊNCIAS

Allamandola, L. J.; Tielens, A. G. G. M.; Barker, J. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands: auto exhaust along the milky way. **The Astrophysical Journal Letters**, [S.l.], v.290, p.L25–L28, Mar. 1985.

ALLOUCHE, A.-R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, [S.l.], v.32, n.1, p.174–182, 2011.

ANAND, R. K.; RASTOGI, S.; KUMAR, B. PAH emission features in star-forming regions and late type stars. **Journal of Astrophysics and Astronomy**, [S.l.], v.44, n.1, p.47, May 2023.

ANDREWS, H.; BOERSMA, C.; WERNER, M.; LIVINGSTON, J.; ALLAMANDOLA, L.; TIELENS, A. PAH Emission at the Bright Locations of PDRs: the grandPAH Hypothesis. **Astrophysical Journal**, [S.l.], v.807, 07 2015.

ARIA, M.; CUCCURULLO, C. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. **Journal of Informetrics**, [S.l.], v.11, n.4, p.959–975, 2017.

ATKINS, P.; FRIEDMAN, R.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. [S.l.]: Oxford University Press, 1997. n.v. 1. (Molecular Quantum Mechanics).

AUDIBERT, A.; RIFFEL, R.; SALES, D. A.; PASTORIZA, M. G.; RUSCHEL-DUTRA, D. Probing the active galactic nucleus unified model torus properties in Seyfert galaxies. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v.464, n.2, p.2139–2173, 09 2016.

BANWELL, C. **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1972. (European chemistry series).

BAUSCHLICHER, C.; BAKES, E. Infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Chemical Physics**, [S.l.], v.262, n.2, p.285–291, 2000.

BAUSCHLICHER, C. W.; PEETERS, E.; ALLAMANDOLA, L. J. The Infrared Spectra of Very Large, Compact, Highly Symmetric, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v.678, n.1, p.316, may 2008.

BAUSCHLICHER, C. W.; RICCA, A. The infrared spectra of C96H25 compared with that of C96H24. **Theoretical Chemistry Accounts**, [S.l.], v.133, n.4, p.1454, 2014.

BAUSCHLICHER, C. W.; RICCA, A.; BOERSMA, C.; ALLAMANDOLA, L. J. The NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database: Computational Version 3.00 with Updated Content and the Introduction of Multiple Scaling Factors. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, [S.l.], v.234, n.2, p.32, Feb. 2018.

BOERSMA, C.; BAUSCHLICHER, C. W.; RICCA, A.; MATTIODA, A. L.; CAMI, J.; PEETERS, E.; ARMAS, F. S. de; SABORIDO, G. P.; HUDGINS, D. M.; ALLAMANDOLA, L. J. THE NASA AMES PAH IR SPECTROSCOPIC DATABASE VERSION 2.00: UPDATED CONTENT, WEB SITE, AND ON(OFF)LINE TOOLS. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, [S.l.], v.211, n.1, p.8, Feb. 2014.

BOHR, N. XXXVII. On the constitution of atoms and molecules. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, [S.l.], v.26, n.153, p.476–502, 1913.

BORN, M. Zur Quantenmechanik der Stoßsvorgänge. **Zeitschrift für Physik**, [S.l.], v.37, n.12, p.863–867, 1926.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, [S.l.], v.389, n.20, p.457–484, 1927.

CANELO, C. M. **Distribuição cósmica de aromáticos e outras espécies de interesse biótico**. 2020. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Universidade de São Paulo.

CANELO, C. M.; FRIAçA, A. C. S.; SALES, D. A.; PASTORIZA, M. G.; RUSCHEL-DUTRA, D. Variations in the 6.2 μm emission profile in starburst-dominated galaxies: a signature of polycyclic aromatic nitrogen heterocycles (PANHs)? **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v.475, n.3, p.3746–3763, 01 2018.

Castellanos, P.; Candian, A.; Zhen, J.; Linnartz, H.; Tielens, A. G. G. M. Photoinduced polycyclic aromatic hydrocarbon dehydrogenation The competition between H- and H2-loss. **A&A**, [S.l.], v.616, p.A166, 2018.

CHATTERJEE, K.; DOPFER, O. Infrared spectroscopy of hydrated polycyclic aromatic hydrocarbon cations: naphthalene+–water. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [S.l.], v.19, p.32262–32271, 2017.

CRAMER, C. **Essentials of Computational Chemistry**: Theories and Models. [S.l.]: Wiley, 2005.

DA ROSA, R. C.; SALES, D. A.; CANELO, C. M.; MIRANDA, B. M. A. Análise computacional do hidrocarboneto aromático policíclico antraceno e sua aplicação na astroquímica. **Cadernos de Astronomia**, [S.l.], v.2, n.2, p.132, ago. 2021.

DAVISSON, C.; GERMER, L. H. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. **Phys. Rev.**, [S.l.], v.30, p.705–740, Dec 1927.

DE BROGLIE, L. **Recherches sur la théorie des Quanta**. 1924. Theses — Migration - université en cours d'affectation.

DEVI, G.; BURAGOHAIN, M.; PATHAK, A. DFT study of five-membered ring PAHs. **Planetary and Space Science**, [S.l.], v.183, p.104593, 2020. Special issue on Cosmic Dust X.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v.54, n.2, p.724–728, 01 1971.

DORS OLI L., J.; HäGELE, G. F.; CARDACI, M. V.; PéREZ-MONTERO, E.; KRABBE, A. C.; VíLCHEZ, J. M.; SALES, D. A.; RIFFEL, R.; RIFFEL, R. A. Optical and mid-infrared neon abundance determinations in star-forming regions. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v.432, n.3, p.2512–2528, 05 2013.

DRAINE, B. T.; LI, A. Infrared Emission from Interstellar Dust. I. Stochastic Heating of Small Grains. **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v.551, n.2, p.807, apr 2001.

FIORINI FILHO, L. **Estudo teórico das propriedades eletrônicas dos aglomerados de (SrO)n**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) — Universidade Federal do Espírito Santo.

Frisch, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; AL. et. **Gaussian 09 Revision D.01**. Gaussian Inc. Wallingford CT.

Gillett, F. C.; Forrest, W. J.; Merrill, K. M. 8 - 13-micron spectra of NGC 7027, BD +30 3639, and NGC 6572. **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v.183, p.87, July 1973.

GRAHAM, R. L.; WOODALL, T. S.; SQUYRES, J. M. Open MPI: A Flexible High Performance MPI. , Berlin, Heidelberg, p.228–239, 2006.

GRIFFITHS, D. **Introduction to Quantum Mechanics**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2005. (Pearson international edition).

HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, [S.l.], v.24, n.1, p.89–110, 1928.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v.56, n.5, p.2257–2261, 03 1972.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, [S.l.], v.136, p.B864–B871, Nov 1964.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Density functional theory (DFT). **Phys. Rev**, [S.l.], v.136, p.B864, 1964.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. [S.l.]: Wiley, 2017.

KERKENI, B.; GARCíA-BERNETE, I.; RIGOPOULOU, D.; TEW, D. P.; ROCHE, P. F.; CLARY, D. C. Probing computational methodologies in predicting mid-infrared spectra for large polycyclic aromatic hydrocarbons. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v.513, n.3, p.3663–3681, 04 2022.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. **Rev. Mod. Phys.**, [S.l.], v.71, p.1253–1266, Oct 1999.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, [S.l.], v.140, p.A1133–A1138, Nov 1965.

LANGHOFF, S. R. Theoretical Infrared Spectra for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Neutrals, Cations, and Anions. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.l.], v.100, n.8, p.2819–2841, 1996.

LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. [S.l.]: Prentice Hall, 2000. (QUANTUM CHEMISTRY).

LEVY, M. Electron densities in search of Hamiltonians. **Phys. Rev. A**, [S.l.], v.26, p.1200–1208, Sep 1982.

LU, L.; HU, H.; HOU, H.; WANG, B. An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity. **Computational and Theoretical Chemistry**, [S.l.], v.1015, p.64–71, 2013.

Malloci, G.; Mulas, G.; Cecchi-Pestellini, C.; Joblin, C. Dehydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and UV bump. **A&A**, [S.l.], v.489, n.3, p.1183–1187, 2008.

MATTIODA, A. L.; HUDGINS, D. M.; BOERSMA, C.; BAUSCHLICHER, C. W.; RICCA, A.; CAMI, J.; PEETERS, E.; ARMAS, F. S. de; SABORIDO, G. P.; ALLAMANDOLA, L. J. The NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database: The Laboratory Spectra. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, [S.l.], v.251, n.2, p.22, Dec. 2020.

MONFREDINI, T.; QUITIáN-LARA, H. M.; FANTUZZI, F.; WOLFF, W.; MENDOZA, E.; LAGO, A. F.; SALES, D. A.; PASTORIZA, M. G.; BOECHAT-ROBERTY, H. M. Destruction and multiple ionization of PAHs by X-rays in circumnuclear regions of AGNs. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v.488, n.1, p.451–469, 04 2019.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, [S.l.], v.18, n.1, p.44–55, 1995.

MURRAY, J. S.; POLITZER, P. The electrostatic potential: an overview. **WIREs Computational Molecular Science**, [S.l.], v.1, n.2, p.153–163, 2011.

NEESE, F. Software update: the orca program system—version 5.0. **WIREs Computational Molecular Science**, [S.l.], v.12, 2022.

NEUGEBAUER, J.; REIHER, M.; KIND, C.; HESS, B. A. Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—Raman and IR spectra for Buckminsterfullerene. **Journal of Computational Chemistry**, [S.l.], v.23, n.9, p.895–910, 2002.

Omont, A. Physics and chemistry of interstellar polycyclic aromatic molecules. **Astronomy & Astrophysics**, [S.l.], v.164, p.159–178, Aug. 1986.

OOMENS, J.; SARTAKOV, B. G.; MEIJER, G.; von Helden, G. Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions. **International Journal of Mass Spectrometry**, [S.l.], v.254, n.1, p.1–19, 2006.

PAIÃO, M. B.; SALES, D. A.; PANSINI, F. N. N. Estudo das Emissões de espectros no IR de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos Pericondensados. In: CONFERÊNCIA SUL EM MODELAGEM COMPUTACIONAL (10º MCSUL) E X SEMINáRIO E WORKSHOP EM ENGENHARIA OCEÂNICA (X SEMENGO), 10., 2025. **Anais...** Even3, 2025.

PATHAK, A.; RASTOGI, S. Theoretical IR spectra of large PAHs in study of UIR features. **Proceedings of The International Astronomical Union**, [S.l.], v.235, 01 2005.

PATHAK, A.; RASTOGI, S. Theoretical infrared spectra of large polycyclic aromatic hydrocarbons. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.l.], v.67, n.3, p.898–909, 2007.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª.ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.

Peeters, E.; Spoon, H. W. W.; Tielens, A. G. G. M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as a Tracer of Star Formation? **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v.613, n.2, p.986–1003, Oct. 2004.

PRITCHARD, B. P.; ALTARAWY, D.; DIDIER, B.; GIBSON, T. D.; WINDUS, T. L. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community. **Journal of Chemical Information and Modeling**, [S.l.], v.59, n.11, p.4814–4820, 2019. PMID: 31600445.

PUGET, J. L.; LéGER, A. A New Component of the Interstellar Matter: Small Grains and Large Aromatic Molecules. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, [S.l.], v.27, n.Volume 27, 1989, p.161–198, 1989.

REITSMA, G.; BOSCHMAN, L.; DEUZEMAN, M. J.; GONZÁLEZ-MAGAÑA, O.; HOEKSTRA, S.; CAZAUX, S.; HOEKSTRA, R.; SCHLATHÖLTER, T. Deexcitation Dynamics of Superhydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations after Soft-x-Ray Absorption. **Phys. Rev. Lett.**, [S.l.], v.113, p.053002, 7 2014.

RICCA, A.; BAUSCHLICHER, C. W.; BOERSMA, C.; TIELENS, A. G. G. M.; ALLAMANDOLA, L. J. The infrared spectroscopy of compact polycyclic aromatic hydrocarbons containing up to 384 carbons. **Astrophys. J.**, [S.l.], v.754, n.1, p.75, July 2012.

RIGOPOULOU, D.; BARALE, M.; CLARY, D. C.; SHAN, X.; ALONSO-HERRERO, A.; GARCíA-BERNETE, I.; HUNT, L.; KERKENI, B.; PEREIRA-SANTAELLA, M.; ROCHE, P. F. The properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in galaxies: constraints on PAH sizes, charge and radiation fields. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v.504, n.4, p.5287–5300, 04 2021.

ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Rev. Mod. Phys.**, [S.l.], v.23, p.69–89, Apr 1951.

Salama, F.; Bakes, E. L. O.; Allamandola, L. J.; Tielens, A. G. G. M. Assessment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon–Diffuse Interstellar Band Proposal. **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v.458, p.621, Feb. 1996.

SALES, D. A. **Propriedades físicas dos silicatos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes na região nuclear das galáxias Seyferts e Starburst**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, RS, Brasil. Acesso em: 2025-01-06.

SALES, D. A.; PASTORIZA, M. G.; RIFFEL, R. POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON AND EMISSION LINE RATIOS IN ACTIVE GALACTIC NUCLEI AND STARBURST GALAXIES. **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v.725, n.1, p.605, nov 2010.

SALES, D. A.; PASTORIZA, M. G.; RIFFEL, R.; WINGE, C. Polycyclic aromatic hydrocarbon in the central region of the Seyfert 2 galaxy NGC 1808. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v.429, n.3, p.2634–2642, 01 2013.

SALES, D. A.; PASTORIZA, M. G.; RIFFEL, R.; WINGE, C.; RODRíGUEZ-ARDILA, A.; CARCIOFI, A. C. THE COMPTON-THICK SEYFERT 2 NUCLEUS OF NGC 3281: TORUS CONSTRAINTS FROM THE 9.7 μm SILICATE ABSORPTION. **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v.738, n.1, p.109, aug 2011.

SALES, D. A.; RUSCHEL-DUTRA, D.; PASTORIZA, M. G.; RIFFEL, R.; WINGE, C. High spatial resolution of the mid-infrared emission of the Compton-thick type 2 Seyfert galaxy, Markarian 3. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v.441, n.1, p.630–639, 05 2014.

SILVA CHAVES, W. da. **Modelagem computacional de moléculas orgânicas em galáxias ativas**: os casos do naftaleno, pireno e coroneno. 2023. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) — Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, RS, Brasil. Acesso em: 2025-01-06.

SILVA-RIBEIRO, A.; KRABBE, A. C.; CANELO, C. M.; MONTEIRO, A. F.; SALES, D. A.; HERNANDEZ-JIMENEZ, J. A.; ANDRADE, D. P. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the ionized gas in galaxies with active nuclei. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v.509, n.1, p.327–344, 10 2021.

SILVA, V. H.; C. JúNIOR, P. S.; OLIVEIRA, H. C. B.; CAMARGO, A. J. Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares. **Revista Processos Químicos**, [S.l.], v.3, n.6, p.9–16, jul. 2009.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition**. [S.l.]: Wiley, 2005.

SIMON, A. Thermochemistry and Infrared Spectroscopy Of Neutral And Cationic Iron - polycyclic Aromatic Hydrocarbon Complexes Of Astrophysical Interest: Fundamental Density Functional Theory Studies. **J. Phys. Chem. A**, [S.l.], v.111, p.9745–9755, 2007.

SLATER, J. C. Molecular Energy Levels and Valence Bonds. **Phys. Rev.**, [S.l.], v.38, p.1109–1144, Sep 1931.

Smith, J. D. T.; Draine, B. T.; Dale, D. A.; Moustakas, J.; Kennicutt, R. C.; Helou, G.; Armus, L.; Roussel, H.; Sheth, K.; Bendo, G. J. The Mid-Infrared Spectrum of Star-forming Galaxies: Global Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emission. **ApJ**, [S.l.], v.656, p.770–791, 2007.

SOLOMONS, T.; FRYHLE, C.; SOLOMONS, T. **Química orgânica 1**. [S.l.]: LTC, 2012. (Química orgânica).

STEGLICH, M.; JäGER, C.; HUISKEN, F.; FRIEDRICH, M.; PLASS, W.; RäDER, H.-J.; MüLLEN, K.; HENNING, T. The abundances of hydrocarbon functional groups in the interstellar medium inferred from laboratory spectra of hydrogenated and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, [S.l.], v.208, n.2, p.26, 9 2013.

SZCZEPANSKI, J.; WANG, H.; VALA, M.; TIELENS, A. G. G. M.; EYLER, J. R.; OOMENS, J. Infrared Spectroscopy of Gas-Phase Complexes of Fe+ and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v.646, n.1, p.666, 7 2006.

THROWER, J. D.; JøRGENSEN, B.; FRIIS, E. E.; BAOUCHE, S.; MENNELLA, V.; LUNTZ, A. C.; ANDERSEN, M.; HAMMER, B.; HORNEKæR, L. Experimental evidence for the formation of highly superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons through h atom addition and their catalytic role in h2 formation. **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v.752, n.1, p.3, 5 2012.

TIELENS, A. Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules*. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, [S.l.], v.46, n.Volume 46, 2008, p.289–337, 2008.

Tielens, A. G. G. M. **The Physics and chemistry of the interestelar medium**. [S.l.]: Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

TRZESNIAK, D. R. F.; CANUTO, S. **Modelagem quântica de inibidores enzimáticos**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) — Universidade de São Paulo.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, [S.l.], v.58, n.8, p.1200–1211, 1980.

WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [S.l.], v.8, p.1057–1065, 2006.

APÊNDICES

RESUMOS APRESENTADOS EM EVENTOS

Até então no curso de mestrado foram publicados três resumos em anais de eventos, dois relacionados à bibliometria realizada com ênfase na pesquisa, e o último referente à resultados obtidos para o Coroneno.

22ª MOSTRA DA PRODUÇÃO UNIVERSITÁRIA - MPU, 24° ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
22ª Mostra da Produção Universitária – MPU
Rio Grande/RS, Brasil, 25 a 27 de outubro de 2023
ISSN: 2317-4420

MODELAGEM BIBLIOMÉTRICA SOBRE TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA EM ESTUDOS DE PAHs EM GALÁXIAS

PAIÃO, Mateus B.

SALES, Dinalva A.
mateuspaiao159@gmail.com
Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Palavras-chave: PAH; DFT; ISM; *Bibliometrix*; *Walktrap*.

1 INTRODUÇÃO

Partindo da importância e a necessidade de obter referências bibliográficas, esta modelagem pode colaborar para essa situação que muitas vezes é tão frustrada e árdua para alguns. Para obter e analisar as referências bibliográficas, é utilizado um método que aplica o *Bibliometrix* (ARIA; CUCCURULLO, 2017) que está disponível na linguagem R, pode-se realizar análises profundas e interativas dos dados da bibliografia. *Scopus* e *Web of Science* (WoS), são as plataformas utilizadas para obter os dados, estas ainda permitem fazer analises métricas, pois possuem informações necessárias sobre os artigos e pesquisas que se desejam. Com o *Bibliometrix*, pode fazer comparações de agrupamentos e ranquear por citação e assim fornecer informações capazes de definir quais referências e a relevância a se utilizar para a escrita e pesquisa.

Nesse caso utiliza o *Bibliometrix* para analisar os arquivos-bases adquiridos nas plataformas *Scopus* e WoS que se referem a aplicação da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) aplicada em estudos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) em galáxias. Inicialmente essa ferramenta ajuda a analisar referências, podem colaborar com qualquer linha e tema de pesquisa, inclusive para a que é abordada nesse caso, se aplicada corretamente e compreendida a aplicabilidade. Após a utilização do método da bibliometria, onde se usou o *Bibliometrix* para analisar os dados de diversas formas, com o R para tratar os dados encontrados nas bases *Scopus* e WoS, e a revisão sistemática, foram encontrados diversos artigos que podem colaborar na investigação do tema. Entre eles, dez foram selecionados para serem estudados por serem os mais citados globalmente.

2 METODOLOGIA

Para identificar artigos que se referem ao tema especifico, sobre DFT aplicada em estudos de PAHs em galáxias, a aplicação das ferramentas pode ser dividas em três etapas: coleta de dados na *Scopus* e WoS, tratamento de dados em R e também a análise com o *Bibliometrix*. Partindo disso será usado essas etapas para buscar as obras sobre DFT aplicada em estudos de PAHs em galáxias, com o critério de busca em inglês, pois se tem maior efetividade na busca, com as palavras-chave: *PAH, DFT e ISM*. Artigos em periódicos e artigos em conferências foram os tipos de publicação pesquisado.

ISSN: 2317-4420

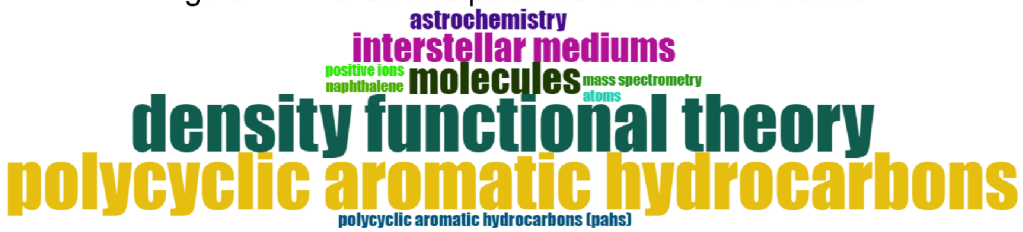
Para coletar os dados na *Scopus* e Wos se dá por meio do portal de periódicos da CAPES, onde para cada um tem um modo de pesquisar as palavras-chave e o período, e assim se faz para ambos. Para um melhor resultado na pesquisa foram inseridas as palavras-chave: *"Polycyclic and Aromatic and Hydrocarbons"*, *"Density and functional and theory"* e *"Interstellar and Medium"*. Após encontrar os trabalhos pesquisados se faz o *Download*.

Com isso obteve um total de dois arquivos a ser analisados e adicionados no *Script*, um da *Scopus* e outro da WoS. Nessa coleta de dados foi definido desde 1960, pois era o máximo para uma das pesquisadas. Após conseguir os dados a ser trabalhado é necessário fazer um tratamento para analisar e conseguir utilizar o *Bibliometrix*, com esse objetivo se utiliza o R, para criar um *script* que fará esse tratamento de dados e no fim abrir o *Bibliometrix* assim partindo para parte final da análise.

Esse *script* inicia com o comando de instalar o pacote do *Bibliometrix*. Se faz o carregamento e conversão dos arquivos baixado para o formado *Bibliometrix*, depois unifica os dois arquivos em apenas um, gerando outro arquivo em "csv". Após ter o documento que unifica os dois originais é possível gerar uma sumarização dos dados no R e ainda definir a quantidade que será apresentado nesse sumário, e com isso gerado é possível gerar um gráfico da quantidade de citações em função dos anos.

Ao fim do *script* é dado o comando para abrir o *Biblioshiny*, que é uma ferramenta já incluída no *Bibliometrix* que vai ser utilizada para geração e visualização de diferentes análises bibliométricas. Quando passa para análise no *Biblioshiny* temos que adicionar o arquivo gerado pelo *script*. Após inserido o arquivo, consegue uma gama de análises, basta abrir o *Biblioshiny* com o arquivo unificado, e selecionar a opção que deseja visualizar. Outro exemplo da capacidade do *Bibliometrix* é a geração da análise veja as palavras-chave dos artigos, figura 1.

Figura 1: Análise das palavras-chave encontradas



Fonte: O autor.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após encontrado os dados por meio dos Periódicos da Capes, *Scopus* e Wos, e o tratamento necessário pelo R, consegue-se partir para a análise. Com utilização do *Bibliometrix* se analisou toda a bibliometria dos artigos encontrados, seguindo o método proposto, consegue ter uma visão precisa do que a comunidade científica já mencionaram em relação a uma linha de pesquisa, as principais fontes sobre as publicações, autores com mais citações, a colaboração dos países comparando visualmente com o mapa mundial, além gerar diversos gráficos e possuir a opção de

ISSN: 2317-4420

salvar os dados de diferentes formas. Além disso, tem como selecionar as informações, gráficos e entre outras coisas e marcar para ser salvo em único relatório.

É necessário se atentar a mudar os filtros antes de tentar plotar, pois vem com alguns valores padrões que podem deduzir que está está com erro, mas alterando a quantidade se soluciona o problema. Tem como observar as palavras-chave encontradas a partir dos dados obtidos. É gerado resumos das informações dos dados gerados pelo *Bibliometrix*, apesar de no momento da pesquisa na *Scopus* e WoS ser colocado a partir da década de 60, foi encontrado artigos no intervalo de tempo de 2004 a 2022 que satisfazia as condições da pesquisa.

Com esta modelagem foi identificado os dez principais artigos que se referem a DFT aplicado em estudos de PAHs em galáxias, pois os mesmos são os mais citados globalmente, veja a tabela 1, e por incluírem as três principais palavras-chave determinadas no início da pesquisa: PAH, DFT e ISM.

Tabela 1: Citações globais dos artigos obtidos

Artigo	***Citações totais***
1º(OOMENS et al., 2006)	452
2º(THROWER et al., 2012)	70
3º(Castellanos, P. et al., 2018)	46
4º(REITSMA et al., 2014)	44
5º(Malloci, G. et al., 2008)	43
6º(SZCZEPANSKI et al., 2006)	41
7º(SIMON, 2007)	38
8º(STEGLICH et al., 2013)	35
9º(VALA et al., 2009)	30
10º(PATHAK; RASTOGI, 2007)	29

A etapa que pode impactar de forma atípica na pesquisa e resultados é definição das palavras-chave usadas. Foram obtidos resultados e informações satisfatória e as dificuldades encontradas foram apresentadas aqui, desde a introdução que encontra parte dos resultados. Com o alcançado neste trabalho, o método e os resultados se mostram satisfatório e também replicável, se seguida a metodologia e as observações aqui apresentadas, a outras temáticas além dessa utilizada.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A coleta de dados na *Scopus* e WoS conseguiu alcançar dados suficientes e intrinsecamente relacionados ao tema de pesquisa definido. No tratamento de dados em R se tem detalhes de como ocorreu. E na análise bibliométrica com *Bibliometrix* conseguiu uma análise geral e em certos momentos específicos dos dados encontrados. Como visto, a utilização do *Bibliometrix* colabora de forma significativa e prática para trabalhar com dados bibliométricos, ora vista que após determinar o método da pesquisa e assim realizada, conseguiu-se analisar as informações que podem orientar no sentido do que se tem sobre determinada linha de pesquisa, servindo como uma ferramenta útil como suporte no momento de procurar o que tem na comunidade científica.

ISSN: 2317-4420

5 REFERÊNCIAS

ARIA, M.; CUCCURULLO, C. bibliometrix: An r-tool for comprehensive science mapping analysis. **Journal of Informetrics**, Elsevier, v. 11, n. 4, p. 959–975, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joi.2017.08.007>.

Castellanos, P. et al. Photoinduced polycyclic aromatic hydrocarbon dehydrogenation the competition between h- and h2-loss. **A&A**, v. 616, p. A166, 2018.

Malloci, G. et al. Dehydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and uv bump. **A&A**, v. 489, n. 3, p. 1183–1187, 2008.

OOMENS, J. et al. Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 254, n. 1, p. 1–19, 2006. ISSN 1387-3806. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380606002570>.

PATHAK, A.; RASTOGI, S. Theoretical infrared spectra of large polycyclic aromatic hydrocarbons. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3, p. 898–909, 2007. ISSN 1386-1425. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142506005270>.

REITSMA, G. et al. Deexcitation dynamics of superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbon cations after soft-x-ray absorption. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 113, p. 053002, 7 2014.

SIMON, A. Thermochemistry and infrared spectroscopy of neutral and cationic ironpolycyclic aromatic hydrocarbon complexes of astrophysical interest: fundamental density functional theory studies. **J. Phys. Chem. A**, v. 111, p. 9745–9755, 2007.

STEGLICH, M. et al. The abundances of hydrocarbon functional groups in the interstellar medium inferred from laboratory spectra of hydrogenated and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, The American Astronomical Society, v. 208, n. 2, p. 26, 9 2013.

SZCZEPANSKI, J. et al. Infrared spectroscopy of gas-phase complexes of fe+ and polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. **The Astrophysical Journal**, v. 646, n. 1, p. 666, 7 2006.

THROWER, J. D. et al. Experimental evidence for the formation of highly superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons through h atom addition and their catalytic role in h2 formation. **The Astrophysical Journal**, The American Astronomical Society, v. 752, n. 1, p. 3, 5 2012.

VALA, M. et al. H2 ejection from polycyclic aromatic hydrocarbons: Infrared multiphoton dissociation study of protonated 1,2-dihydronaphthalene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 5784–5791, 2009.

9ª SEMANA INTEGRADA UFPEL - SIIEP, NO XXV ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO

MODELAGEM BIBLIOMÉTRICA SOBRE TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA EM ESTUDOS DE PAHs EM GALÁXIAS

MATEUS B. PAIÃO[1]; DINALVA A. SALES[2]

[1]*Universidade Federal do Rio Grande – mateuspaiao159@gmail.com*[1]
[2]*Universidade Federal do Rio Grande – dinalvaires@gmail.com*[2]

1. INTRODUÇÃO

Partindo da importância e da necessidade de obter referências bibliográficas, esta modelagem pode colaborar para essa situação que muitas vezes é tão frustrada e árdua para alguns. Para obter e analisar as referências bibliográficas, é utilizado um método que aplica o Bibliometrix (ARIA; CUCCURULLO, 2017) que está disponível na linguagem R, pode-se realizar análises profundas e interativas dos dados da bibliografia. Scopus e Web of Science (WoS), são as plataformas utilizadas para obter os dados, estas ainda permitem fazer análises métricas, pois possuem informações necessárias sobre os artigos e pesquisas que se desejam. Com o Bibliometrix, pode fazer comparações de agrupamentos e ranquear por citação e assim fornecer informações capazes de definir quais referências e a relevância a se utilizar para a escrita e pesquisa. Nesse caso utiliza o Bibliometrix para analisar os arquivos-bases adquiridos nas plataformas Scopus e WoS que se referem a aplicação da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) aplicada em estudos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) em galáxias. Inicialmente essa ferramenta ajuda a analisar referências, podem colaborar com qualquer linha e tema de pesquisa, inclusive para a que é abordada nesse caso, se aplicada corretamente e compreendida a aplicabilidade. Após a utilização do método da bibliometria, onde se usou o Bibliometrix para analisar os dados de diversas formas, com o R para tratar os dados encontrados nas bases Scopus e WoS, e a revisão sistemática, foram encontrados diversos artigos que podem colaborar na investigação do tema. Entre eles, dez foram selecionados para serem estudados por serem os mais citados globalmente

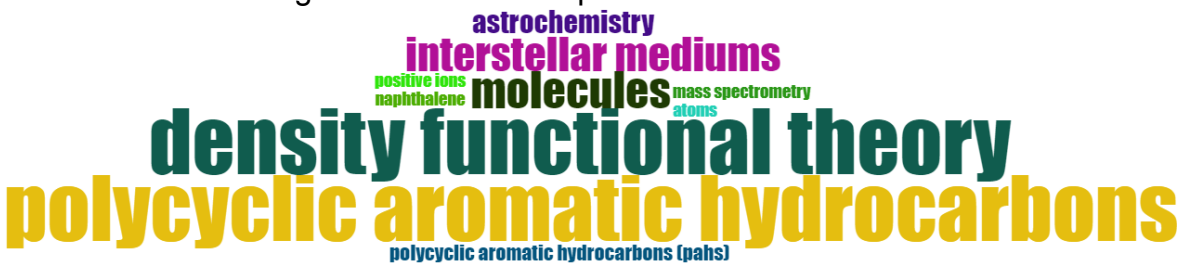
2. METODOLOGIA

Para identificar artigos que se referem ao tema específico, sobre DFT aplicada em estudos de PAHs em galáxias, a aplicação das ferramentas pode ser dividas em três etapas: coleta de dados na Scopus e WoS, tratamento de dados em R e também a análise com o Bibliometrix. Partindo disso, será usado essas etapas para buscar as obras sobre DFT aplicada em estudos de PAHs em galáxias, com o critério de busca em inglês, pois se tem maior efetividade na busca, com as palavras-chave: PAH, DFT e ISM. Artigos em periódicos e artigos em conferências foram os tipos de publicação pesquisados. Para coletar os dados na Scopus e Wos se dá por meio do portal de periódicos da CAPES, onde para cada um tem um modo de pesquisar as palavras-chave e o período, e assim se faz para ambos. Para um melhor resultado na pesquisa foram inseridas as palavras-chave: "Polycyclic and Aromatic and Hydrocarbons", "Density and functional and theory" e "Interstellar and Medium". Após encontrar os trabalhos pesquisados se faz o Download. Com isso obteve um total de dois arquivos a serem analisados e adicionados no Script, um da Scopus e outro da WOS. Nessa

coleta de dados foi definido desde 1960, pois era o máximo para uma das pesquisadas.

Após conseguir os dados a ser trabalhado é necessário fazer um tratamento para analisar e conseguir utilizar o Bibliometrix, com esse objetivo se utiliza o R, para criar um script que fará esse tratamento de dados e no fim abrir o Bibliometrix assim partindo para parte final da análise. Esse script inicia com o comando de instalar o pacote do Bibliometrix. Se faz o carregamento e conversão dos arquivos baixados para o formado Bibliometrix, depois unifica os dois arquivos em apenas um, gerando outro arquivo em "csv". Após ter o documento que unifica os dois originais é possível gerar uma sumarização dos dados no R e ainda definir a quantidade que será apresentado neste sumário, e com isso gerado é possível gerar um gráfico da quantidade de citações em função dos anos. Ao fim do script é dado o comando para abrir o Biblioshiny , que é uma ferramenta já incluída no Bibliometrix que vai ser utilizada para geração e visualização de diferentes análises bibliométricas. Quando passa para análise no Biblioshiny temos que adicionar o arquivo gerado pelo script. Após inserido o arquivo, consegue uma gama de análises, basta abrir o Biblioshiny com o arquivo unificado, e selecionar a opção que deseja visualizar. Outro exemplo da capacidade do Bibliometrix é a geração da análise, veja as palavras-chave dos artigos, figura 1.

Figura 1: Análise das palavras-chave encontradas



Fonte: O autor.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após encontrado os dados por meio dos Periódicos da Capes, Scopus e Wos, e o tratamento necessário pelo R, consegue-se partir para a análise. Com utilização do Bibliometrix se analisou toda a bibliometria dos artigos encontrados, seguindo o método proposto, consegue ter uma visão precisa do que a comunidade científica já mencionaram em relação a uma linha de pesquisa, as principais fontes sobre as publicações, autores com mais citações, a colaboração dos países comparando visualmente com o mapa mundial, além gerar diversos gráficos e possuir a opção de salvar os dados de diferentes formas. Além disso, tem como selecionar as informações, gráficos e entre outras coisas e marcar para ser salvo em único relatório. É necessário se atentar a mudar os filtros antes de tentar plotar, pois vem com alguns valores padrões que podem deduzir que está está com erro, mas alterando a quantidade se soluciona o problema. Tem como observar as palavras-chave encontradas a partir dos dados obtidos. É gerado resumos das informações dos dados gerados pelo Bibliometrix, apesar de no momento da pesquisa na Scopus e WOS ser colocado a partir da década de 60, foram encontrados artigos no intervalo de tempo de 2004 a 2022 que satisfazia as condições da pesquisa. Com esta modelagem foi identificado os dez principais

artigos que se referem a DFT aplicado em estudos de PAHs em galáxias, pois os mesmos são os mais citados globalmente, veja a tabela 1, e por incluírem as três principais palavras-chave determinadas no início da pesquisa: PAH, DFT e ISM.

Tabela 1: Citações globais dos artigos obtidos

Artigo	Citações totais
1º(OOMENS et al., 2006)	452
2º(THROWER et al., 2012)	70
3º(Castellanos, P. et al., 2018)	46
4º(REITSMA et al., 2014)	44
5º(Malloci, G. et al., 2008)	43
6º(SZCZEPANSKI et al., 2006)	41
7º(SIMON, 2007)	38
8º(STEGLICH et al., 2013)	35
9º(VALA et al., 2009)	30
10º(PATHAK; RASTOGI, 2007)	29

A etapa que pode impactar de forma atípica na pesquisa e resultados é a definição das palavras-chave usadas. Foram obtidos resultados e informações satisfatórias e as dificuldades encontradas foram apresentadas aqui, desde a introdução que encontra parte dos resultados. Com o alcançado neste trabalho, o método e os resultados se mostram satisfatórios e também replicáveis, se seguida a metodologia e as observações aqui apresentadas, a outras temáticas além dessa utilizada.

4. CONCLUSÕES

A coleta de dados na Scopus e WoS conseguiu alcançar dados suficientes e intrinsecamente relacionados ao tema de pesquisa definido. No tratamento de dados em R se tem detalhes de como ocorreu. E na análise bibliométrica com Bibliometrix conseguiu uma análise geral e em certos momentos específicos dos dados encontrados. Como visto, a utilização do Bibliometrix colabora de forma significativa e prática para trabalhar com dados bibliométricos, ora vista que após determinar o método da pesquisa e assim realizada, conseguiu-se analisar as informações que podem orientar no sentido do que se tem sobre determinada linha de pesquisa, servindo como uma ferramenta útil como suporte no momento de procurar o que tem na comunidade científica. Nas conclusões o autor deve apresentar objetivamente qual a inovação obtida com o trabalho, evitando apresentar resultados neste espaço.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARIA, M.; CUCCURULLO, C. bibliometrix: An r-tool for comprehensive science mapping analysis. **Journal of Informetrics**, Elsevier, v. 11, n. 4, p. 959–975, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joi.2017.08.007>.

Castellanos, P. et al. Photoinduced polycyclic aromatic hydrocarbon dehydrogenation the competition between h- and h2-loss. **A&A**, v. 616, p. A166, 2018.

Malloci, G. et al. Dehydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and uv bump. **A&A**, v. 489, n. 3, p. 1183–1187, 2008.

OOMENS, J. et al. Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 254, n. 1, p. 1–19, 2006. ISSN 1387-3806. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380606002570>.

PATHAK, A.; RASTOGI, S. Theoretical infrared spectra of large polycyclic aromatic hydrocarbons. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3, p. 898–909, 2007. ISSN 1386-1425. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142506005270>.

REITSMA, G. et al. Deexcitation dynamics of superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbon cations after soft-x-ray absorption. **Phys. Rev. Lett**., American Physical Society, v. 113, p. 053002, 7 2014.

SIMON, A. Thermochemistry and infrared spectroscopy of neutral and cationic ironpolycyclic aromatic hydrocarbon complexes of astrophysical interest: fundamental density functional theory studies. **J. Phys. Chem. A**, v. 111, p. 9745–9755, 2007.

STEGLICH, M. et al. The abundances of hydrocarbon functional groups in the interstellar medium inferred from laboratory spectra of hydrogenated and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons. The Astrophysical Journal Supplement Series, **The American Astronomical Society**, v. 208, n. 2, p. 26, 9 2013.

SZCZEPANSKI, J. et al. Infrared spectroscopy of gas-phase complexes of fe+ and polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. **The Astrophysical Journal**, v. 646, n. 1, p. 666, 7 2006.

THROWER, J. D. et al. Experimental evidence for the formation of highly superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons through h atom addition and their catalytic role in h2 formation. **The Astrophysical Journal**, The American Astronomical Society, v. 752, n. 1, p. 3, 5 2012.

VALA, M. et al. H2 ejection from polycyclic aromatic hydrocarbons: Infrared multiphoton dissociation study of protonated 1,2-dihydronaphthalene. **J. Am. Chem.**, Soc., v. 131, p. 5784–5791, 2009

23ª MOSTRA DA PRODUÇÃO UNIVERSITÁRIA - MPU, 25° ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
23ª Mostra da Produção Universitária – MPU
Rio Grande/RS, Brasil, 27 a 29 de novembro de 2024
ISSN: 2317-4420

APLICAÇÃO DA DFT PARA ESTUDO DE PAHS GRANDES: LIMITAÇÕES E ALTERNATIVAS

PAIÃO, Mateus B.

SALES, Dinalva A.
mateuspaiao159@gmail.com
Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos; Teoria do Funcional da Densidade; Orca; Memória Computacional; Espectros IR.

1 INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) são moléculas que desempenham um papel crucial na física do meio interestelar (ISM). Essas moléculas são de grande interesse devido à sua relevância em processos astrofísicos, incluindo a formação de estrelas e planetas. Nas últimas décadas, diversos trabalhos têm corroborado para um entendimento mais profundo sobre esse tema (TIELENS, 2008; SALES et al., 2013; RICCA et al., 2012). No entanto, estudar PAHs de grandes dimensões utilizando métodos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) apresenta desafios significativos em termos de tempo de computação e uso de recursos. Neste trabalho, exploramos as limitações associadas à aplicação da DFT para o estudo de PAHs de grande porte e discutimos alternativas que podem ser consideradas para otimizar esses estudos.

2 METODOLOGIA

A metodologia deste estudo baseou-se em cálculos da DFT utilizando o software Orca, aplicando as funções de base 4-31G e 6-31G**. As moléculas de PAH foram analisadas tanto em suas formas neutras quanto catiônicas. Para cada uma das configurações, foram realizados cálculos que incluíram a otimização geométrica e a simulação dos espectros de infravermelho (IR).

Os cálculos foram conduzidos em um ambiente de computação de alto desempenho, utilizando múltiplos núcleos do CPUs para reduzir o tempo de processamento. Especificamente, foi explorada a relação entre o número de núcleos e o tempo necessário para a finalização dos cálculos, bem como a quantidade de memória utilizada por núcleo. Os resultados foram visualizados e comparados em gráficos que destacam estas relações, permitindo uma avaliação detalhada da eficiência computacional para diferentes tamanhos de PAHs.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nas Figuras 1 e 2 evidenciam uma relação direta entre o número de núcleos utilizados e o tempo necessário para a conclusão dos cálculos DFT, bem como a memória requerida por núcleo. Como esperado, o aumento

ISSN: 2317-4420

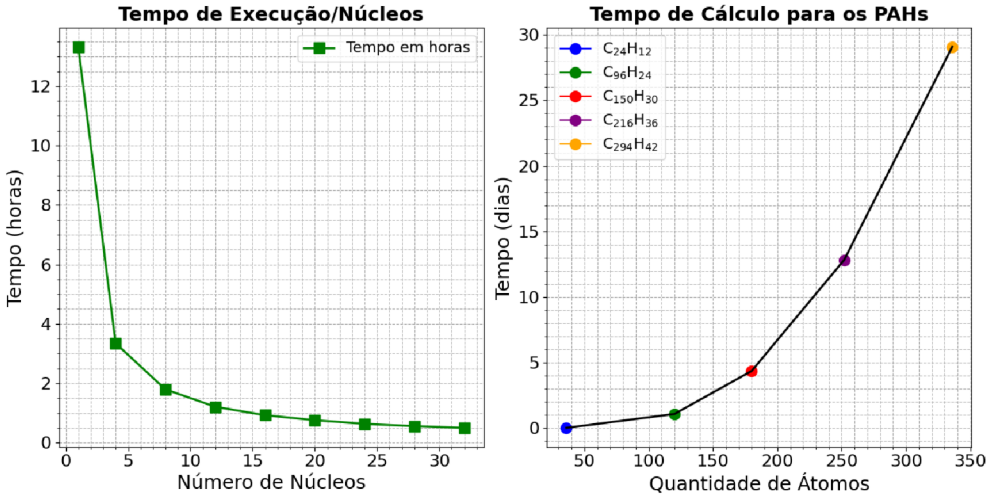


Figura 1: No lado esquerdo, relação de número de núcleos utilizados com o tempo necessário para finalizar o calculo utilizando a função de base 6-31G** no Orca, no lado direito, tempo necessário para finalizar PAHs maiores, todos utilizando 32 núcleos.

do número de núcleos contribui para a redução do tempo de processamento, embora com uma eficiência decrescente à medida que mais núcleos são adicionados. Este comportamento sugere a existência de um limite para melhorar a utilização de recursos computacionais para cada tipo de cálculo.

Além disso, os espectros de infravermelho (IR) simulados para o coroneno neutro e catiônico, apresentados na Figura 3, mostram uma boa concordância com os dados experimentais disponíveis no banco de dados NASA Ames PAH IR *Spectroscopic Database* [1] (BAUSCHLICHER et al., 2018; BOERSMA et al., 2014; MATTIODA et al., 2020)

Realizamos o tratamento de dados e a aplicação de múltiplos fatores de escala para aproximar as emissões em comprimentos de ondas esperados experimentalmente. As diferenças observadas nos espectros indicam como as diferentes cargas influenciam a distribuição eletrônica e, consequentemente, as frequências vibracionais das moléculas.

Esses resultados confirmam as capacidades e limitações do DFT para o estudo de grandes PAHs, destacando a importância de uma escolha criteriosa dos recursos computacionais e dos métodos de correção para se obter resultados precisos e confiáveis.

Para compreender como a quantidade de núcleos impacta no tempo de execução realizamos diversas simulações similares alterando apenas a quantidade de núcleos utilizados. O sendo o Coroneno escolhido entre os PAHs para realizar essa análise, iniciamos com um núcleo e em seguida quatro, após isso foi adcionando quatro até chegar à 32, que é limite que temos disponível.

[1] <https://www.astrochemistry.org/pahdb/>

ISSN: 2317-4420

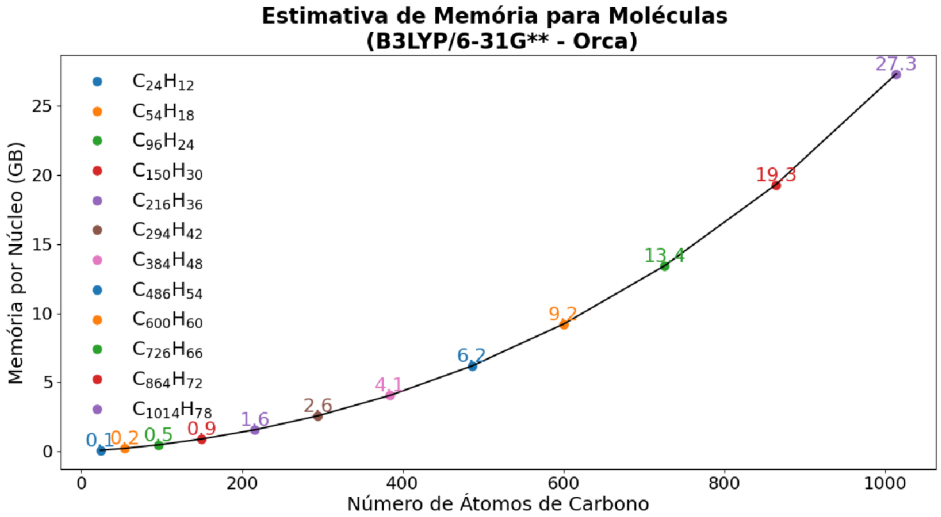
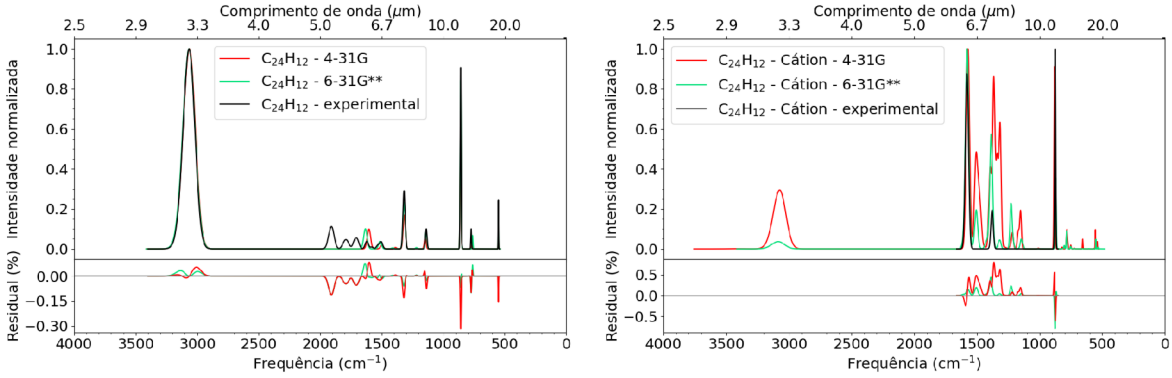


Figura 2: Estimativa da memória necessária por núcleo para utilizar a função de base 6-31G** com Orca.



(a) Neutro (b) Cátion

Figura 3: Espectros no IR do Coroneno neutro e cátion aplicado os fatores de escala, com função de base 4-31G e 6-31G**, obtido nesse trabalho e o experimental, obtido no PAHdb. Na parte inferior temos o residual dos dados teóricos em relação ao experimental, a identificação de cada espectro pode ser encontrado na legenda da figura.

ISSN: 2317-4420

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho demonstrou que a aplicação de DFT, aliada as funções de base 4-31G e 6-31G**, é eficaz para a simulação de espectros IR de PAHs grandes, como o coroneno. No entanto, também ficou evidente que a eficiência computacional é altamente dependente do número de núcleos utilizados e da capacidade de memória disponível.

Os resultados obtidos ressaltam a necessidade de otimização dos recursos computacionais para estudos futuros, especialmente ao lidar com moléculas maiores ou mais complexas. Sugere-se a implementação de paralelização e a consideração de funções de base alternativas, como a 4-31G, que possam reduzir o tempo de processamento e manter uma boa precisão quanto outras mais custosas computacionalmente.

Este estudo contribui para o campo da astroquímica ao fornecer uma análise detalhada das propriedades vibracionais e eletrônicas dos PAHs, destacando as interações que podem ocorrer em diferentes condições no ISM.

5 REFERÊNCIAS

BAUSCHLICHER, C. W. et al. The nasa ames pah ir spectroscopic database: Computational version 3.00 with updated content and the introduction of multiple scaling factors. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, American Astronomical Society, v. 234, n. 2, p. 32, fev. 2018. ISSN 1538-4365. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3847/1538-4365/aaa019>.

BOERSMA, C. et al. The nasa ames pah ir spectroscopic database version 2.00: Updated content, web site, and on(off)line tools. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, American Astronomical Society, v. 211, n. 1, p. 8, fev. 2014. ISSN 1538-4365. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/0067-0049/211/1/8>.

MATTIODA, A. L. et al. The nasa ames pah ir spectroscopic database: The laboratory spectra. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, American Astronomical Society, v. 251, n. 2, p. 22, dez. 2020. ISSN 1538-4365. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3847/1538-4365/abc2c8>.

RICCA, A. et al. The infrared spectroscopy of compact polycyclic aromatic hydrocarbons containing up to 384 carbons. **Astrophys. J.**, American Astronomical Society, v. 754, n. 1, p. 75, jul. 2012.

SALES, D. A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon in the central region of the Seyfert 2 galaxy NGC 1808. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 429, n. 3, p. 2634–2642, 01 2013. ISSN 0035-8711. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/mnras/sts542>.

TIELENS, A. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules*. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, Annual Reviews, v. 46, n. Volume 46, 2008, p. 289–337, 2008. ISSN 1545-4282. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211>.

ARTIGOS COMPLETOS SUBMETIDOS EM ANAIS DE EVENTOS

Até então no curso de mestrado foram aceitos para publicação dois artigos completos em anais de eventos, um relacionado à bibliometria realizada com ênfase na pesquisa e o último referente à obtenção de fatores de escalas e outras propriedades.

10ª CONFERÊNCIA SUL EM MODELAGEM COMPUTACIONAL - MCSUL, X SEMINÁRIOS E WORKSHOP EM ENGENHARIA OCEÂNICA - X SEMENGO

10º CONFERÊNCIA SUL EM MODELAGEM COMPUTACIONAL
X SEMINÁRIO E WORKSHOP EM ENGENHARIA OCEÂNICA
4, 5 e 6 de dezembro de 2024 / Universidade Federal do Rio Grande - FURG/ Rio Grande - RS

Estudo bibliométrico sobre a aplicação da teoria do funcional da densidade de PAHs na astrofísica

Mateus Batista Paião[1]*; Dinalva A. Sales[1]†

Resumo: O presente trabalho aborda a modelagem bibliométrica utilizando o pacote *Bibliometrix*, aplicado à Teoria do Funcional da Densidade (DFT) em Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) no contexto astrofísico. O objetivo inicial é identificar uma lista dos dez artigos mais citados globalmente sobre o tema de pesquisa. A partir da definição do tema, foram estabelecidas palavras-chave relevantes: PAH, DFT e Meio Interestelar (ISM). Para a coleta de dados, foram utilizadas as bases *Scopus* e *Web of Science* (WoS). A pesquisa foi conduzida utilizando essas palavras-chave para garantir a abrangência e a relevância dos dados coletados. Após a coleta, os dados foram processados em *R*, com a aplicação de um algoritmo detalhado em fluxograma, garantindo a reprodutibilidade e a sequência do processo de tratamento dos dados. Em seguida, foi realizada a análise de agrupamento utilizando o algoritmo *Walktrap*, um dos métodos padrão no *Bibliometrix*. Diversas análises foram conduzidas, incluindo a identificação da frequência de palavras-chave nos dados obtidos, e outras visualizações importantes para compreender as tendências de pesquisa no campo. A metodologia permitiu a identificação dos dez artigos principais para a catalogação, bem como dos principais autores, periódicos e instituições que abordam a temática selecionada. A aplicação da metodologia demonstrou sua capacidade de ser adaptada para outras temáticas além dessa, o que amplia seu potencial de uso em outras pesquisas bibliométricas.

Palavras-chave: Molécula orgânica; Teoria do Funcional da Densidade; Meio Interestelar; *Bibliometrix*; *Walktrap*

*mateuspaiao159@gmail.com
†dinalvaires@gmail.com
[1]Universidade Federal do Rio Grande - Furg/ Rio Grande - RS.

1 Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) desempenha um papel fundamental no estudo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs, do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) em contextos astrofísicos. Os PAHs, compostos predominantemente por átomos de hidrogênio e carbono, têm sido objeto de análise para identificar padrões entre suas diferentes classes, principalmente em espectros no infravermelho (IR, do inglês "*Infrared*") (Gillett, Forrest, e Merrill, 1973 e Puget e Léger, 1989). Esses compostos têm sido amplamente estudados devido à sua presença no Meio Interestelar (ISM, do inglês *Interstellar Medium*) e suas contribuições para processos químicos fundamentais (Canelo *et al.*, 2018; Sales *et al.*, 2013 e Tielens, 2008).

Uma etapa essencial na redação e pesquisa de qualquer tema é a seleção e análise das referências bibliográficas. Este trabalho tem como objetivo mapear os artigos mais relevantes sobre a aplicação de DFT em PAHs, proporcionando uma visão detalhada das tendências e avanços na área. Pesquisadores frequentemente enfrentam desafios ao selecionar as referências mais relevantes e ao analisar o material coletado. O estudo usando a modelagem bibliométrica pode ser uma abordagem eficaz para superar esses obstáculos, que são frequentemente frustrantes e exigentes. Estudos bibliométricos rigorosos podem estabelecer fundamentos sólidos para o avanço de um campo de maneira inovadora e significativa. Permitindo aos pesquisadores obter uma visão abrangente, identificar lacunas no conhecimento, gerar novas hipóteses de pesquisa e posicionar adequadamente suas contribuições no contexto do campo estudado (Donthu *et al.*, 2021).

Portanto, a bibliometria é adequado para guiar e estruturar a pesquisa científica, oferecendo uma análise quantitativa e qualitativa da produção acadêmica em diversas áreas do conhecimento. A bibliometria também pode ser usada para mapear e avaliar a evolução do conhecimento científico, identificando tendências, lacunas e influências. Nesse sentido, além de examinar a produtividade de autores e instituições através de técnicas bibliométricas, pesquisadores podem tomar decisões estratégicas mais informadas, escolher tópicos de pesquisa relevantes, identificar periódicos apropriados e selecionar parceiros colaborativos. Assim, a bibliometria contribui para a integridade, eficiência e inovação na ciência, promovendo uma pesquisa mais robusta e bem fundamentada (ver Raan, 2003, para uma revisão).

Para a escolha e análise de referências bibliográficas, utilizamos o método fornecido pelo pacote *Bibliometrix* de Aria e Cuccurullo (2017), disponível na linguagem de programação R. Este pacote permite realizar análises profundas e interativas dos dados bibliográficos, facilitando a identificação das referências mais relevantes e a compreensão das tendências de pesquisa.

As plataformas *Scopus* e *Web of Science* (WoS) foram utilizadas para obter os dados da revisão sistemática. Essas bases de dados permitem realizar análises métricas detalhadas, pois contêm todas as informações necessárias sobre os artigos e pesquisas relevantes, servindo como um banco de dados apropriado para a pesquisa realizada. Com o uso

do pacote *Bibliometrix*, é possível comparar diversos agrupamentos, como o *Walktrap* de Pons e Latapy (2005), e classificar os artigos por número de citações, fornecendo informações capazes de definir quais referências são mais relevantes para a escrita e pesquisa.

Inicialmente, essa ferramenta auxilia na análise das referências, podendo colaborar com qualquer linha e tema de pesquisa. Contudo, é essencial aplicá-la corretamente e entender seu funcionamento, pois, se não for utilizada de acordo com as necessidades específicas de cada caso, seus resultados não serão confiáveis. O *Bibliometrix* se mostra eficaz não apenas para o tema abordado neste estudo, mas também para diversas outras áreas de investigação científica.

Na era da informação, onde o volume de dados cresce exponencialmente, a bibliometria se torna uma ferramenta indispensável para garantir a relevância e a qualidade da pesquisa científica, promovendo uma ciência mais eficiente e bem fundamentada (DFMT, 2002).

2 Materiais e Métodos

Nesta seção descrevemos o método empregado, que consiste em uma pesquisa exploratória de caráter quantitativo, para identificar artigos sobre a aplicação da DFT em PAHs em objetos astrofísicos. As questões de pesquisa que guiaram este estudo incluem: 1) Quais são os artigos mais citados que utilizam DFT para estudar PAHs? 2) Quais são as tendências predominantes em pesquisa sobre DFT e PAHs? O critério para seleção dos 10 artigos mais citados foi baseado no número total de citações, garantindo que os artigos selecionados representassem contribuições significativas ao campo.

Desse modo, com o auxílio dos operadores booleanos, aplicou-se os termos *"Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" AND "Density Functional Theory" AND "Interstellar Medium"* como palavras-chave. Artigos em periódicos e artigos em conferências foram os tipos de publicação pesquisado. Para agilizar esse processo, utilizamos diversas ferramentas específicas. A aplicação das ferramentas pode ser dividas em três etapas principais: 1) coleta de dados na *Scopus* e WoS, 2) tratamento de dados em R e 3) a análise Bibliométrica com *Bibliometrix*.

2.1 Coleta de dados na *Scopus* e WoS

A coleta de dados nas bases *Scopus* e WoS foi realizada por meio do portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Para cada base de dados, foi necessário utilizar o mecanismo de busca específico, inserindo as palavras-chave e definindo o período de interesse. Para a pesquisa nas bases de dados, as palavras-chave foram inseridas de forma completa (sem utilizar siglas) separando cada palavra com o "*and*". Isso permite a identificação de mais artigos relacionados ao tema em relação de quando utiliza apenas as siglas.

Após identificar os estudos relevantes, que neste caso atendiam ao critério de incluir

as três palavras-chave definidas na pesquisa, procedeu-se ao *download* dos dados para análise. Foram obtidos dois arquivos, um da base *Scopus* e outro da WoS, que foram utilizados para o tratamento e a análise no algoritmo. Tendo assim uma metodologia com abordagem quantitativa, pois envolve a coleta e análise de dados específicos de duas bases de dados (Scopus e WoS) para extrair informações que podem ser quantificáveis e analisadas numericamente.

2.2 Tratamento dos dados em R

R é uma linguagem de programação estatística e de análise de dados amplamente utilizada na pesquisa científica e acadêmica. O R oferece uma vasta gama de pacotes e funcionalidades para manipulação, visualização e modelagem de dados. No contexto de análises bibliométricas, R é frequentemente utilizado para preparar dados bibliográficos e realizar análises quantitativas sobre publicações científicas, incluindo análises de coautoria, redes de citação e tendências de pesquisa entre outras. Após a obtenção dos dados a serem trabalhados, é essencial realizar um pré-processamento para facilitar a análise usando o *Bibliometrix*. Neste contexto, é empregado o R. Ele permite desenvolver um algoritmo personalizado para o tratamento dos dados coletados. O fluxograma deste algoritmo está representado na figura 1.

O algoritmo começa com a instalação do pacote necessário, o *Bibliometrix*. Esta instalação é necessária apenas na primeira execução, pois o pacote fica disponível nas execuções subsequentes, seguindo o padrão de outras linguagens de programação. Em seguida, o pacote é carregado para uso no algoritmo. Os documentos da *Scopus* e *WoS* são convertidos para o formato CSV e, posteriormente, unificados em um único arquivo CSV. A partir deste arquivo, é criada uma tabela que seleciona variáveis como DOI, ano de publicação, autores, títulos, fontes, tipos, palavras-chave e citações totais. Os dados são sumarizados no ambiente do R, permitindo definir a quantidade de informações a serem apresentadas. Por exemplo, é possível listar os dez artigos mais citados globalmente e as dez palavras-chave mais frequentes. Por fim, o *BiblioShiny* é aberto na página de navegação, uma ferramenta inclusa no *Bibliometrix*, é utilizada para realizar e visualizar análises bibliométricas dos dados estudados neste trabalho.

2.3 Análise de agrupamento e *Walktrap*

A análise bibliométrica com o uso do *Biblioshiny* destaca-se especialmente devido aos agrupamentos. Agrupamento, segundo Jain e Dubes (1988), é o conceito de sintetizar algoritmos para agrupar objetos. Por exemplo, em um conjunto de dados com 25 objetos, é possível agrupá-los em apenas três grupos, buscando uma divisão que evidencie de forma objetiva as semelhanças que os colocam no mesmo grupo e as divergências entre eles.

Para realizar essa análise, é essencial empregar métricas como a distância Euclidiana e a distância de Manhattan. A distância Euclidiana é amplamente utilizada em contextos

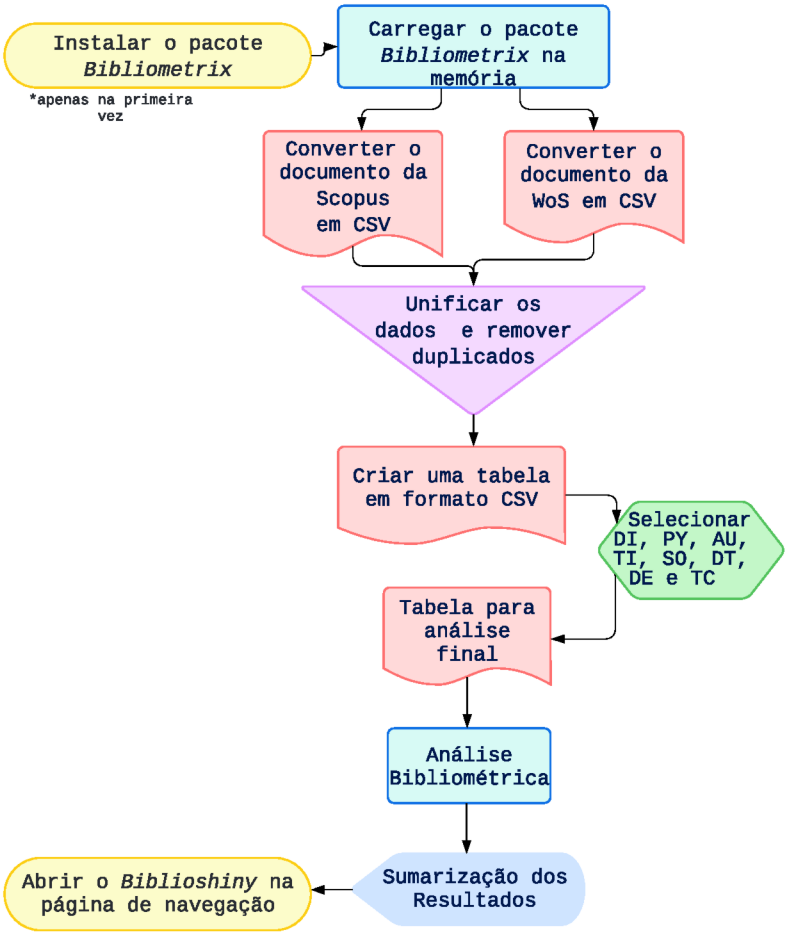


Figura 1: Fluxograma do algoritmo para utilização do pacote `Bibliometrix`.

onde a medida da distância em linha reta é relevante, como em problemas de geometria, *clustering* (agrupamento de dados) e visão computacional. Por outro lado, a distância de Manhattan é apropriada para cenários onde os movimentos são restritos a eixos perpendiculares, sendo comumente aplicada em jogos de tabuleiro, problemas de otimização de caminhos em redes reticuladas e em redes de grade [1].

A escolha da métrica influencia diretamente na homogeneidade dos grupos, sendo que métricas distintas geram agrupamentos diferentes. Existem dois modelos de problema para o agrupamento: o problema de agrupamento clássico, em que se define o número de grupos, e o problema de agrupamento automático, em que não é necessário definir a quantidade de grupos na análise. O *Biblioshiny* permite definir a quantidade de grupos, mas também realiza uma análise automática dos agrupamentos, deixando ao usuário a decisão do que é mais favorável para seus objetivos. Há uma variedade de algoritmos disponíveis para tratar dos agrupamentos, diferenciando-se na métrica, distâncias e lógica utilizada. Neste trabalho, descreveremos a lógica de um desses algoritmos, o *Walktrap*, uma opção disponível no *Biblioshiny*.

[1] `https://www.nist.gov/dads/` (acessado em 8 Julho 2024)

O algoritmo *Walktrap* é um algoritmo de detecção de comunidades baseado em caminhada aleatória. Sua lógica consiste em percorrer a rede de forma aleatória, mantendo-se na mesma comunidade. A medida de similaridade é determinada pelo percurso realizado, o que implica o cálculo da distância entre os vértices com base no percurso do *random walk* (Pons e Latapy, 2005).

2.4 Análise Bibliométrica com *Bibliometrix*

É importante ressaltar que a análise pode ser iniciada a partir dos dados gerados no próprio algoritmo, pois ele apresenta uma classificação abrangente de acordo com a quantidade especificada. Além disso, é possível visualizar o gráfico mencionado na subseção 2.2. Ao passar para a análise no *Biblioshiny*, que é aberto ao final da execução, é necessário adicionar o arquivo gerado pelo algoritmo, e após selecionar as opções desejadas, é possível interagir e analisar uma variedade de informações.

3 Resultados e Discussão

Os dados coletados foram suficientes e diretamente relacionados ao tema de pesquisa definido inicialmente. Na tabela 1, são apresentados os dez artigos mais citados, fornecendo uma visão clara das contribuições mais relevantes no campo da DFT aplicada a PAHs. Esses resultados destacam a importância de palavras-chave bem definidas, como PAH, DFT e ISM, para obter resultados relevantes.

Tabela 1: Os dez artigos mais citados globalmente obtidos com a bibliometria em ordem decrescente de citações. O ano varia de 2006 à 2018 e citações 22 à 468.

Artigo	Citações totais
1º Oomens *et al.*, 2006	468
2º Thrower *et al.*, 2012	77
3º Castellanos, P. *et al.*, 2018	56
4º Reitsma *et al.*, 2014	48
5º Malloci, G. *et al.*, 2008	47
6º Szczepanski *et al.*, 2006	42
7º Steglich *et al.*, 2013	40
8º Simon, 2007	38
9º Pathak e Rastogi, 2007	35
10º Chatterjee e Dopfer, 2017	22

Após a obtenção dos dados por meio dos periódicos da CAPES, *Scopus* e WoS, e o tratamento realizado no R conforme o fluxo apresentado na figura 1, foi possível avançar para a análise. Com a utilização do *Bibliometrix*, foi feita uma análise abrangente da bibliometria dos artigos encontrados. Com base nos dados sumarizados, apresentado na seção 2.2, é gerado o gráfico que mostra a quantidade de citações ao longo dos anos, figura 2, observa-se um pico significativo em 2005, seguido por uma diminuição gradual nas citações ao longo dos anos subsequentes.

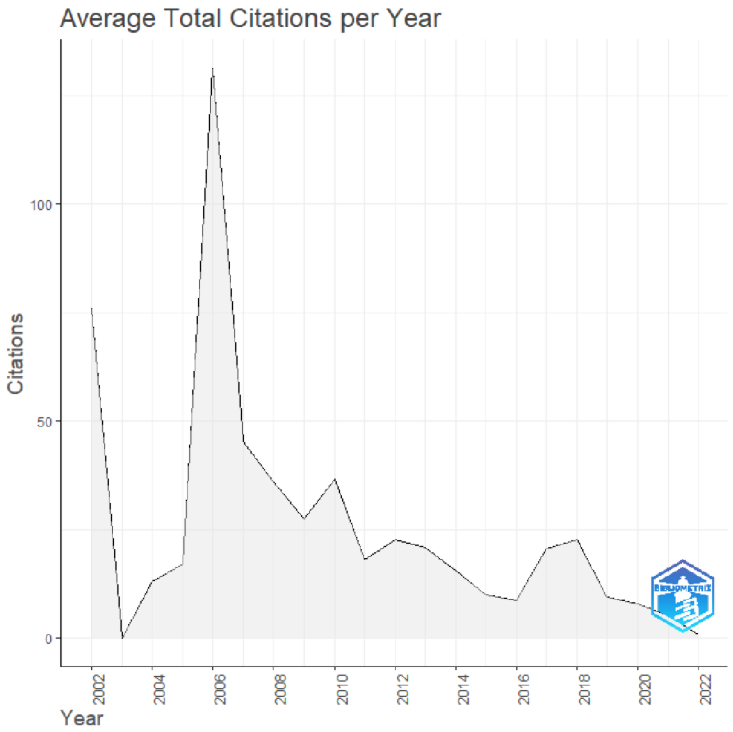


Figura 2: Média total de citações por ano de 2002 à 2022.

Seguindo o método proposto, foi possível obter uma visão precisa do que a comunidade científica mencionou em relação à linha de pesquisa pretendida, identificar as principais fontes das publicações, os autores mais citados e visualizar a colaboração entre os países comparando visualmente com o mapa mundial, como mostra a figura 3.

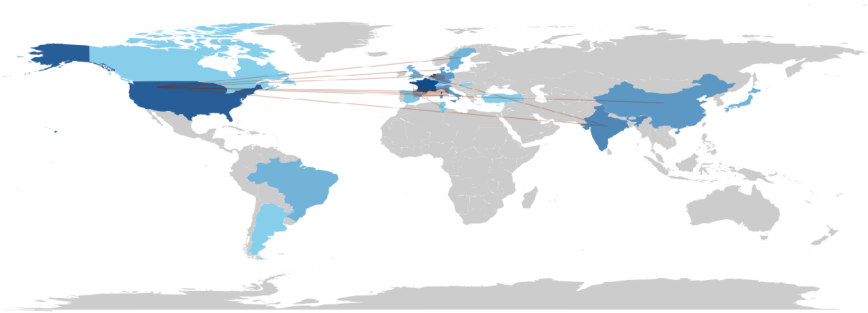


Figura 3: O mapa do mundo de colaboração dos países, países com colaborações mais frequentes são destacados com cores mais intensas.

O agrupamento por acoplamento gerado com o *Walktrap*, mencionado na seção 2.3, permitiu chegar à visualização apresentada na figura 4.

A análise bibliométrica revelou as palavras-chave mais frequentes, conforme ilustrado na figura 5 que exibe as principais presentes nos artigos de forma visual, onde o tamanho da fonte é proporcional à quantidade de vezes que as palavras aparecem. A figura 6 apresenta um resumo das informações dos dados gerados pelo *Bibliometrix*. Apesar de ter sido definido o período de pesquisa a partir de 1960, foram encontrados artigos apenas no intervalo de 2004 à 2024 que atendiam às condições da pesquisa, que incluíam as três

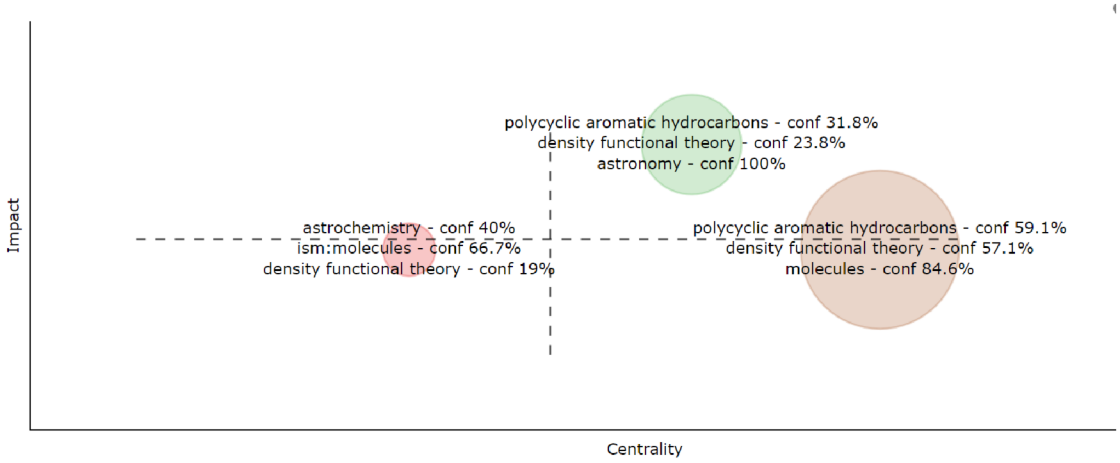


Figura 4: Análise do agrupamento por acoplamento, eixo **y** representa o impacto, o eixo **x** representa a centralidade, temos: *cluster* (1) verde no quadrante superior direito (alto impacto e alta centralidade), *cluster* (2) marrom no quadrante inferior direito (alta centralidade, baixo impacto), *cluster* (3) vermelho no quadrante inferior esquerdo (baixo impacto e baixa centralidade),

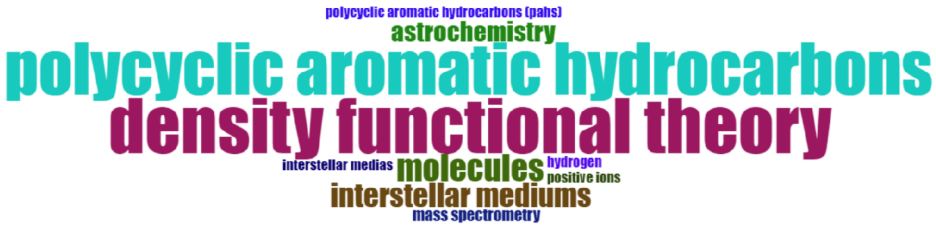


Figura 5: Nuvem de palavras-chave. Estas são as dez palavras mais encontradas quando se faz a análise das palavras-chave, o tamanho da fonte está relacionado com a quantidade de vezes que se obtém nos dados bibliométricos.

palavras-chave em conjunto.

Além dos resultados anteriores, esta pesquisa também empregou métodos de modelagem bibliométrica para explorar aspectos cruciais da colaboração e impacto na área estudada. A análise da rede de colaboração entre os autores (figura 7) revelou padrões de coautoria e conexões entre grupos de pesquisa, identificando colaborações significativas que impulsionam o avanço do campo. A rede de co-citação (figura 8) foi examinada para mapear as relações entre trabalhos citados em comum, destacando os temas centrais e as contribuições influentes na literatura científica. O gráfico de três campos (figura 9) proporcionou uma visualização detalhada da interdisciplinaridade na pesquisa, evidenciando como diferentes áreas do conhecimento se interconectam e contribuem para o desenvolvimento de novas abordagens e teorias.

3.1 Análise dos dez artigos selecionados

Dentre os documentos obtidos com a bibliometria foram selecionados dez artigos para serem analisados, da tabela 1, e serão brevemente descrito à seguir por ordem decrescente de quantidade de citação.



Figura 6: Informações principais da análise bibliométrica no intervalo de tempo de 2004 à 2024. Inclui 67 documentos de 31 fontes, com uma taxa de crescimento anual de -3,41%.

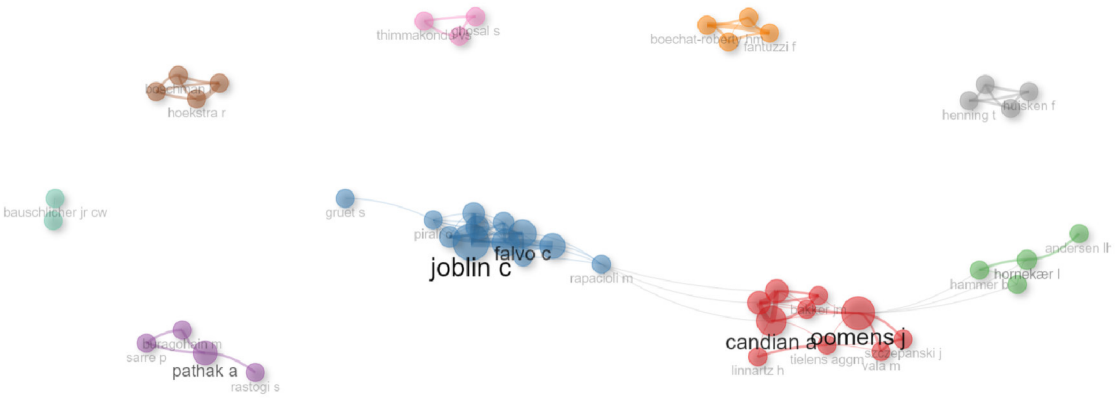


Figura 7: A imagem mostra a rede de colaboração entre os autores, cada nó representa um autor, e as arestas (linhas) indicam a colaboração entre eles. As cores diferentes dos nós representam *clusters* de coautoria, enquanto o tamanho do nó reflete o número de publicações. Os pesquisadores "Joblin C.", "Candian A."e "Oomens"são destacados como os autores centrais com o maior número de colaborações e publicações, sugerindo seu papel crucial na rede de pesquisa.

No artigo de Oomens *et al.* (2006), *Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions*, é apresentado uma revisão que trata de espectroscopia de IR de íons moleculares em fase gasosa selecionados em massa, é usado uma armadilha para armazenar os íons e isolá-los. Estes experimentos concentram nos PAHs por terem mais ocorrência no ISM, que se manifestam tanto na forma neutra quanto na forma catiônica. É investigado diversas áreas da química fundamental, exemplificando, seria as espécies pronadas e íons de fragmentos moleculares. Com os resultados do experimento se faz comparação com os resultados teóricos que se utilizam da DFT, faz discussões com os resultados obtidos dos experimentos. Apresentam um modelo matemático que descreve os efeitos da anarmonicidade, onde justifica qualitativamente, com as observações, que a resposta espectral pode oscilar dependendo do fragmento, permitindo direcionar reações de dissociação de forma não coerente pelo comprimento de onda da excitação infravermelha. É ilustrado diversas imagens no artigo demonstrando do que está se tratando, tendo uma análise dos espectros junto com PAHs .

Com Thrower *et al.* (2012), *Experimental evidence for the formation of highly superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons through h atom addition and their*

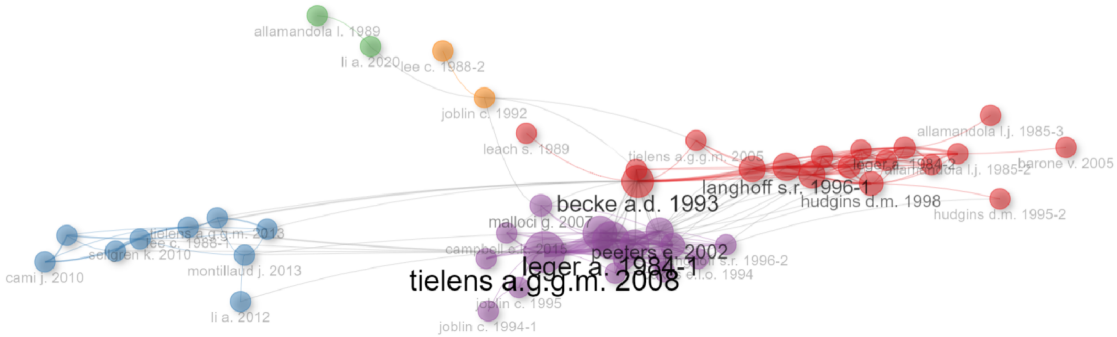


Figura 8: Na rede de cocitação cada nó representa um trabalho, e o tamanho do nó indica a quantidade de vezes que o trabalho é citado. A proximidade dos nós reflete a frequência de cocitação, com grupos maiores indicando trabalhos que são frequentemente citados juntos.

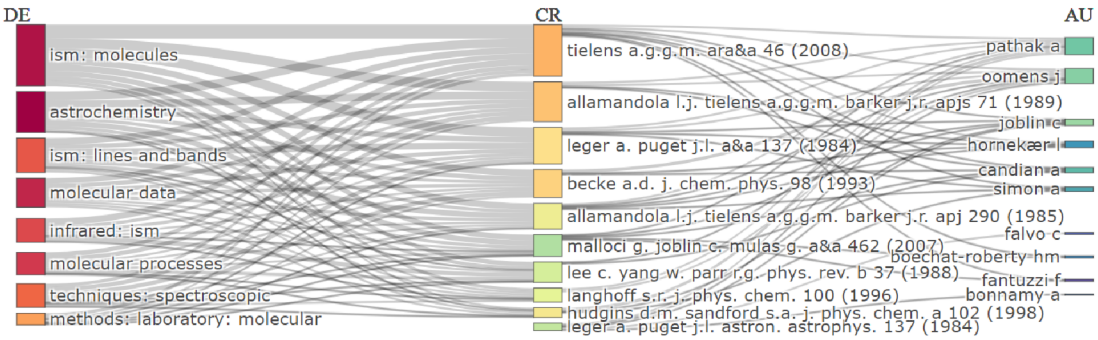


Figura 9: Na imagem do gráfico de três campos tem-se à esquerda a coluna das palavras-chave, no meio as publicações e à direita os autores

catalytic role in H_2 *formation*, é descrito que as medições das espectrometrias de massas demonstram PAHs coroneno altamente superhidrogenados se originando, por meio das reações que se adiciona átomos de H, seguindo com outros processos pode chegar também na formação de H_2. Com a aplicação da DFT e com o código GPAW, confirmam uma estabilidade desses PAHs que estão superhidrogenados, levando em consideração que o H e também H_2 estão se perdendo no processo, indicando que os PAHs neutros podem prover reações em que se perde H_2. Chegando ao resultado que os PAHs superhidrogenados tem possibilidade de serem formados e também ser utilizado como forma de catalisadores de H_2, que originam-se no ISM, especificamente em regiões de baixo fluxo UV. É ilustrado diversas imagens, tabelas e gráficos que ajudam a compreender do que refere-se o estudo.

Em seu trabalho Castellanos, P. *et al.* (2018), *Photoinduced polycyclic aromatic hydrocarbon dehydrogenation The competition between H- and* H_2 *-loss*, se referem majoritariamente sobre PAHs, que compõe o equilíbrio do carbono no ISM, servindo como bloqueador desse carbono elementar. Os PAHs repartidos por conta dos fótons energéticos geram outros de diferentes formatos, incluindo fulerenos. Mas todos esses processos envolvidos no surgimento de outros, se encontra desconhecido. O artigo se aprofunda no início do processo de fragmentação, considerando resultados de experimentos, DFT em modelagem com a utilização de simuladores de Monte Carlo. Para determinar o ponto provável dessa fragmentação, são analisadas as bordas dos PAHs onde se encontram os

átomos de H livres, considerando as vias de fotodissociação para as nove PAHs escolhidas. Um dos pontos observados é que, à medida que as moléculas aumentam de tamanho, há uma maior perda de H_2 e uma menor perda de H. As áreas onde essas perdas ocorrem indicam a provável fragmentação.

Com Reitsma *et al.* (2014), *Deexcitation Dynamics of Superhydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations after Soft-x-Ray Absorption*, é abordado novamente sobre um PAH superhidrogenado, que nesse caso se desdobra com o coroneno em fase gasosa, logo após sofrer absorção suave de raio-x, as transições observadas do C consistiu em provocar excitações por ressonância em $h\nu$=285eV. O buraco que surgi após aplicado a excitação é analisado, se justifica por conta do decaimento de Auger e também o elétron que acaba sendo liberado por estar na forma de elétron de Auger. A energia liberada durante o processo é calculada por meio da DFT, usando a energia mencionada do tipo Arrhenius se chega a uma conformidade com os dados experimentais que já foram obtidos. Chegou-se a conclusão que o resultado dessa observação é de suma importância para entender a existência de PAHs no ISM e reflete diretamente os aspectos que o grafeno possuí para sua hidrogenação.

Na pesquisa de Malloci, G. *et al.* (2008), *Dehydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and UV bump (Research Note)*, aplica DFT para observar que diversas misturas de PAHs podem influenciar o aumento de radiação UV em aproximadamente 217,5 nm na curva de extinção. Relata-se que os PAHs de médio tamanho são altamente hidrogenados. Diversas análises de dados observacionais são apresentadas e comparadas com estudos teóricos, chegando a conclusões que corroboram as hipóteses propostas. Observa-se a utilização do funcional híbrido B3LYP, tanto para o estado fundamental do elétron quanto para sua extensão dependente do tempo (TD-DFT).

Na publicação de Szczepanski *et al.* (2006), *Infrared spectroscopy of gas-phase complexes of fe+ and polycyclic aromatic hydrocarbon molecules*, refere que a medição da densidade visível do ferro no ISM se torna complexa em conjunto com os PAHs. São ilustrados e descritos exemplos que demonstram essa afirmação, como ferro-PAH catiônicos com benzeno, naftaleno e fluoreno. A modelagem computacional utilizada para este trabalho foi fundamentada em cálculos de suporte das geometrias, estabilidades relativas e frequências vibracionais harmônicas dos complexos, utilizando DFT com o funcional MPW1PW91 e o conjunto de bases 6-31+G(d,p).

O trabalho de Steglich *et al.* (2013), *The abundances of hydrocarbon functional groups in the interstellar medium inferred from laboratory spectra of hydrogenated and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons*, analisa PAHs contendo grupos metil ($–CH_3$), metileno (CH_2) ou CH, que são semelhantes ao diamante. Esses compostos foram submetidos a análises em temperatura ambiente, baixa temperatura e também com relação a DFT no ISM. Considerando que os PAHs são bloqueados em formatos de grãos, os dados foram analisados e concluído que, entre as melhores possibilidades, principalmente nas nebulosas protoplanetárias, os grupos mencionados ligados aos PAHs, ou seja, H em grande quantidade especificamente nas periferias moleculares, conseguem se manter na

presença de uma estrela próxima.

No trabalho de Simon (2007), *Thermochemistry and Infrared Spectroscopy of Neutral and Cationic Iron-Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Complexes of Astrophysical Interest: Fundamental Density Functional Theory Studies*, trabalha-se com três PAHs de tamanho crescente: naftaleno ($C_{10}H_8$), pireno ($C_{16}H_{10}$) e coroneno ($C_{24}H_{12}$). A partir dessas moléculas, são realizados cálculos abrangentes sobre termodinâmica, características espectroscópicas e complexos de Ferro-PAHs tanto neutros quanto catiônicos. Para a modelagem realizada neste estudo, foram conduzidas otimizações de geometria e cálculos de frequência utilizando métodos híbridos de Hartree-Fock/DFT. Destaca-se a importância crucial do uso de DFT, pois contribui para o custo computacional eficiente ao lidar com PAHs de tamanho considerável. Conclui-se que este trabalho representa um avanço significativo na compreensão dos complexos Ferro-PAHs no ISM.

No trabalho de Pathak e Rastogi (2007), *Theoretical infrared spectra of large polycyclic aromatic hydrocarbons*, partem das pesquisas espectroscópicas teóricas e experimentais, destaca-se o papel crucial dos grandes PAHs nas emissões de bandas do Infravermelho Médio (MIR, do inglês "*Mid Infrared*"). O estudo analisa oito PAHs de grande porte para comparar suas bandas espectrais, utilizando DFT em conjunto com cada molécula e suas respectivas bandas. Os resultados indicam uma considerável concordância entre as bandas, mas também revelam que o tamanho influencia significativamente essas características espectrais. Além disso, sugere-se que estas variações nas bandas no MIR possam contribuir para outras complexidades observadas no ISM.

No artigo de Chatterjee e Dopfer (2017), *Infrared spectroscopy of hydrated polycyclic aromatic hydrocarbon cations: naphthalene+–water*, apresenta que os PAHs ocorrem no ISM em grãos de gelo. Caracterizar PAHs hidratados e seus cátions é crucial para entender sua estabilidade em ambientes interestelares e biológicos. Este estudo analisou o espectro de fotodissociação por IR (IRPD) do cátion radical naftaleno$^+$-H_2O (Np^+-H_2O) usando cálculos de DFT para determinar sua estrutura e ligações intermoleculares. A monohidratação de Np^+ leva à formação de uma ligação iônica CH. . . O bifurcada. A energia de dissociação de Np^+-H_2O foi estimada em $\sim 2800 \pm 300$ cm^{-1}. Comparado ao cátion benzeno, Np^+-H_2O mostra diferenças estruturais e de energia de ligação, destacando a influência dos múltiplos anéis aromáticos na hidratação dos cátions, PAHs$^+$, estrutura e força de ligação ao ionizar PAHs hidratados.

Após a análise dos dez artigos selecionados, é evidente que a DFT desempenha um papel central na compreensão dos PAHs no ISM. Os trabalhos abordam tendências que variam desde a fragmentação de PAHs sob radiação ultravioleta até a formação de compostos hidrogenados e interações com metais, como o ferro. A DFT se destaca como uma ferramenta indispensável para modelagem e interpretação de dados experimentais, permitindo *insights* detalhados sobre a estabilidade molecular, espectros no IR e processos de fotodissociação. Essa abordagem consolidou sua relevância na astrofísica molecular, abrindo caminhos para novas investigações e avanços no campo.

4 Conclusões

Demonstrou-se ser significativo e prático utilizar o *Bibliometrix* para trabalhar com dados bibliométricos. A análise realizada permitiu identificar os dez principais artigos mais citados globalmente sobre a aplicação da DFT de PAHs em objetos da astrofísica, como mostra a tabela 1, os quais incluem as três principais palavras-chave determinadas no início da pesquisa: PAH, DFT e ISM. Destaca-se que a definição das palavras-chave pode impactar significativamente nos resultados da pesquisa, sendo fundamental escolher termos que sejam precisos e específicos para evitar obter um grande número de documentos não relevantes ou não encontrar informações relevantes.

Ainda neste trabalho, descrevemos a metodologia utilizada e apresentamos as seguintes conclusões sobre a bibliometria aplicada ao estudo da DFT em PAHs na astrofísica:

- Os dados coletados na *Scopus* e WoS foram suficientes e diretamente relacionados ao tema de pesquisa definido inicialmente.
- O processo de tratamento dos dados foi detalhado, destacando o uso do fluxograma apresentado, o que contribuiu para uma análise mais precisa.
- A compreensão da lógica por trás dos algoritmos de agrupamento, como o *Walktrap*, mostrou-se eficaz para dados estatísticos.
- Foi possível realizar uma análise bibliométrica com *Bibliometrix* de forma geral e, em certos momentos, específica dos dados encontrados, utilizando o *Bibliometrix* como ferramenta principal.

Os artigos selecionados destacaram avanços significativos no entendimento da interação entre PAHs e o ISM, consolidando a relevância da DFT como uma ferramenta indispensável para esses estudos. Os resultados apresentados também reforçam a aplicabilidade da metodologia utilizada para mapear conhecimentos científicos em outras áreas de pesquisa.

Agradecimentos

Agradeço à CAPES pelo suporte financeiro concedido através do Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional (PPGMC), o qual foi fundamental para a realização deste trabalho.

Referências

Aria, M. e C. Cuccurullo (2017). “bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis”. Em: *Journal of Informetrics* 11.4, pp. 959–975. URL: https://doi.org/10.1016/j.joi.2017.08.007.

Canelo, C. M., A. C. S. Friaça, D. A. Sales, M. G. Pastoriza, e D. Ruschel-Dutra (2018). "Variations in the 6.2 m emission profile in starburst-dominated galaxies: a signature of polycyclic aromatic nitrogen heterocycles (PANHs)?" Em: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 475.3, pp. 3746–3763. DOI: 10.1093/mnras/stx3351. URL: https://doi.org/10.1093/mnras/stx3351.

Castellanos, P., Candian, A., Zhen, J., Linnartz, H., e Tielens, A. G. G. M. (2018). "Photoinduced polycyclic aromatic hydrocarbon dehydrogenation The competition between H- and H2-loss". Em: *A&A* 616, A166. DOI: 10.1051/0004-6361/201833220.

Chatterjee, K. e O. Dopfer (2017). "Infrared spectroscopy of hydrated polycyclic aromatic hydrocarbon cations: naphthalene+–water". Em: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (48), pp. 32262–32271. DOI: 10.1039/C7CP06893J. URL: http://dx.doi.org/10.1039/C7CP06893J.

DFMT, F. (2002). "Bibliometría: importancia de los indicadores bibliométricos". Em: *El estado de la ciencia: principales indicadores de ciencia y tecnología Iberoamericanos/interamericanos*. Ed. por A. M. Buenos Aires, AR: Artes Gráfica Integradas, pp. 25–42.

Donthu, N., S. Kumar, D. Mukherjee, N. Pandey, e W. M. Lim (2021). "How to conduct a bibliometric analysis: An overview and guidelines". Em: *Journal of Business Research* 133, pp. 285–296. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2021.04.070. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0148296321003155.

Gillett, F. C., W. J. Forrest, e K. M. Merrill (1973). "8 - 13-micron spectra of NGC 7027, BD +30 3639, and NGC 6572." Em: 183, p. 87. DOI: 10.1086/152211.

Jain, A. K. e R. C. Dubes (1988). *Algorithms for clustering data*. Prentice-Hall, Inc.

Malloci, G., Mulas, G., Cecchi-Pestellini, C., e Joblin, C. (2008). "Dehydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and UV bump". Em: *A&A* 489.3, pp. 1183–1187. DOI: 10.1051/0004-6361:200810177.

Oomens, J., B. G. Sartakov, G. Meijer, e G. von Helden (2006). "Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions". Em: *International Journal of Mass Spectrometry* 254.1, pp. 1–19. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijms.2006.05.009. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380606002570.

Pathak, A. e S. Rastogi (2007). "Theoretical infrared spectra of large polycyclic aromatic hydrocarbons". Em: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67.3, pp. 898–909. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.007. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142506005270.

Pons, P. e M. Latapy (2005). "Computing Communities in Large Networks Using Random Walks". Em: *Computer and Information Sciences - ISCIS 2005*. Ed. por p. Yolum, T. Güngör, F. Gürgen, e C. Özturan. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 284–293.

Puget, J. L. e A. Léger (1989). "A New Component of the Interstellar Matter: Small Grains and Large Aromatic Molecules". Em: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*

27.Volume 27, 1989, pp. 161–198. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev.aa.27.090189.001113. URL: https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.aa.27.090189.001113.

van Raan, A. (2003). "The use of bibliometric analysis in research performance assessment and monitoring of interdisciplinary scientific developments". Em: *TATuP - Journal for Technology Assessment in Theory and Practice* 12.1, 20–29. DOI: 10.14512/tatup.12.1.20. URL: https://www.tatup.de/index.php/tatup/article/view/6584.

Reitsma, G., L. Boschman, M. J. Deuzeman, O. González-Magaña, S. Hoekstra, S. Cazaux, R. Hoekstra, e T. Schlathölter (2014). "Deexcitation Dynamics of Superhydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations after Soft-x-Ray Absorption". Em: *Phys. Rev. Lett.* 113 (5), p. 053002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.053002.

Sales, D. A., M. G. Pastoriza, R. Riffel, e C. Winge (2013). "Polycyclic aromatic hydrocarbon in the central region of the Seyfert 2 galaxy NGC 1808". Em: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 429.3, pp. 2634–2642. DOI: 10.1093/mnras/sts542. URL: https://doi.org/10.1093/mnras/sts542.

Simon, A. (2007). "Thermochemistry and Infrared Spectroscopy Of Neutral And Cationic Ironpolycyclic Aromatic Hydrocarbon Complexes Of Astrophysical Interest: Fundamental Density Functional Theory Studies". Em: *J. Phys. Chem. A* 111 (39), pp. 9745–9755. DOI: 10.1021/jp072506a.

Steglich, M., C. Jäger, F. Huisken, M. Friedrich, W. Plass, H.-J. Räder, K. Müllen, e T. Henning (2013). "The abundances of hydrocarbon functional groups in the interstellar medium inferred from laboratory spectra of hydrogenated and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons". Em: *The Astrophysical Journal Supplement Series* 208.2, p. 26. DOI: 10.1088/0067-0049/208/2/26.

Szczepanski, J., H. Wang, M. Vala, A. G. G. M. Tielens, J. R. Eyler, e J. Oomens (2006). "Infrared Spectroscopy of Gas-Phase Complexes of Fe+ and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules". Em: *The Astrophysical Journal* 646.1, p. 666. DOI: 10.1086/504867.

Thrower, J. D., B. Jørgensen, E. E. Friis, S. Baouche, V. Mennella, A. C. Luntz, M. Andersen, B. Hammer, e L. Hornekær (2012). "Experimental evidence for the formation of highly superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons through h atom addition and their catalytic role in h2 formation". Em: *The Astrophysical Journal* 752.1, p. 3. DOI: 10.1088/0004-637X/752/1/3.

Tielens, A. (2008). "Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules*". Em: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 46.Volume 46, 2008, pp. 289–337. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211. URL: https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211.

10º CONFERÊNCIA SUL EM MODELAGEM COMPUTACIONAL
X SEMINÁRIO E WORKSHOP EM ENGENHARIA OCEÂNICA
4, 5 e 6 de dezembro de 2024 / Universidade Federal do Rio Grande - FURG/ Rio Grande - RS

Estudo das Emissões de espectros no IR de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos Pericondensados

Mateus B. Paião[1]*; Dinalva A. Sales[1]†; Fernando N. N. Pansini[2]‡

Resumo: Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) são compostos de interesse científico devido à relevância em vários contextos, incluindo o Meio Interestelar (ISM). Este estudo analisa PAHs pericondensados da família do Coroneno, como o Coroneno ($C_{24}H_{12}$), $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$ e $C_{150}H_{30}$. Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP e a função de base 6-31G**, foi calculado propriedades eletrônicas e moleculares, com foco em espectros no infravermelho (IR) e após, obtemos os fatores de escala. A utilização da DFT é essencial para estudar PAHs complexos, devido ao baixo custo computacional se comparado com outros métodos correlacionados. Os espectros experimentais no IR da molécula de coroneno foi usado para determinar múltiplos fatores de escala e ajustar os cálculos teóricos, melhorando a concordância dos espectros no IR derivados neste estudo com dados experimentais. Também é apresentado os Orbitais Moleculares (MO) e o Potencial Eletrostático Molecular (MEP) para validar os cálculos de DFT, fornecendo *insights* sobre distribuição eletrônica e propriedades reativas. Os resultados contribuem para a compreensão abrangente das propriedades moleculares desses compostos, destacando a importância de obter fatores de escala precisos para aproximar as simulações aos dados experimentais, contribuindo para o estudo dessas moléculas em diferentes ambientes físicos e astrofísicos.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos; Teoria do Funcional da Densidade; coroneno; Espectroscopia no infravermelho; Fatores de escala

*mateuspaiao159@gmail.com
†dinalvaires@gmail.com
‡fernandopansini@gmail.com
[1]Universidade Federal do Rio Grande - Furg/ Rio Grande - RS.
[2]Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo - Ufes/ Vitória - ES.

1 Introdução

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs, do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*), entre as diversas opções de estudo de compostos orgânicos, destacam-se por sua viabilidade, tanto em termos de estrutura molecular quanto na análise de padrões em diferentes moléculas. Esses compostos são formados principalmente por átomos de carbono e hidrogênio, apresentando estruturas relativamente simples. O número de pesquisas envolvendo PAHs aumentou significativamente, devido à sua presença em diversos contextos, incluindo o Meio Interestelar (ISM, do inglês "*Interstellar Medium*", Sales, Pastoriza, e Riffel, 2010; Sales *et al.*, 2013 e Tielens, 2008).

Essa presença de PAHs no ISM é defendida mais especificamente por conta de bandas do espectro no Infravermelho (IR, do inglês "*Infrared*") não identificadas (UIR, do inglês "*Unidentified Infrared Bands*") sendo as bandas de emissões de 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 12.7 e 16.4 μm, onde majoritariamente destas bandas fazem parte do espectro no Infravermelho Médio (MIR, do inglês "*Mid Infrared*", Allamandola, Tielens, e Barker, 1985; Gillett, Forrest, e Merrill, 1973 e Puget e Léger, 1989).

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês "*Density Functional Theory*") é amplamente utilizada para calcular as propriedades eletrônicas e moleculares dos PAHs, permitindo uma análise detalhada e consideravelmente precisa, implementada em *softwares* abertos como o Orca (Neese, 2022). A DFT tem se mostrado uma ferramenta poderosa para estudar diversas estruturas e classes de moléculas, com ele é possível trabalhar PAHs de diversos tamanhos, especialmente aos quais ainda não existem dados experimentais disponíveis. Essa abordagem permite a comparação com outros dados teóricos já existentes e preenchendo lacunas deixadas pela experimentação. No banco de dados da NASA Ames PAH IR *Spectroscopic Database* [1] (PAHdb, Bauschlicher *et al.*, 2018; Boersma *et al.*, 2014 e Mattioda *et al.*, 2020), há uma disparidade significativa entre o número de moléculas teóricas e experimentais: 4233 teóricas contra apenas 84 experimentais. O maior PAH com dados experimental presente no banco de dados é o $C_{50}H_{22}$, enquanto o maior PAH com dados teóricos é o $C_{384}H_{48}$.

A figura 1 ilustra diferentes tipos de PAHs, classificando-os em pericondensados e catacondensados. Os pericondensados, mostrados à esquerda, são caracterizados por ter ao menos um Carbono compartilhado a três ciclos aromáticos, enquanto os catacondensados, à direita, possuem no máximo um Carbono compartilhado a dois ciclos aromáticos Salama *et al.* (1996).

Obter fatores de escala precisos à partir de dados de espectros no IR, teóricos e experimentais, é crucial para garantir que os resultados teóricos sejam o mais próximo da realidade experimental. Esses fatores de escala ajustam as previsões teóricas, melhorando a concordância com os dados experimentais e aumentando a confiabilidade das simulações (Bauschlicher *et al.*, 2018).

Este estudo busca aprofundar o entendimento das propriedades moleculares dos PAHs, utilizando técnicas de modelagem quântica para obter resultados compatíveis com a

[1] `https://www.astrochemistry.org/pahdb/`

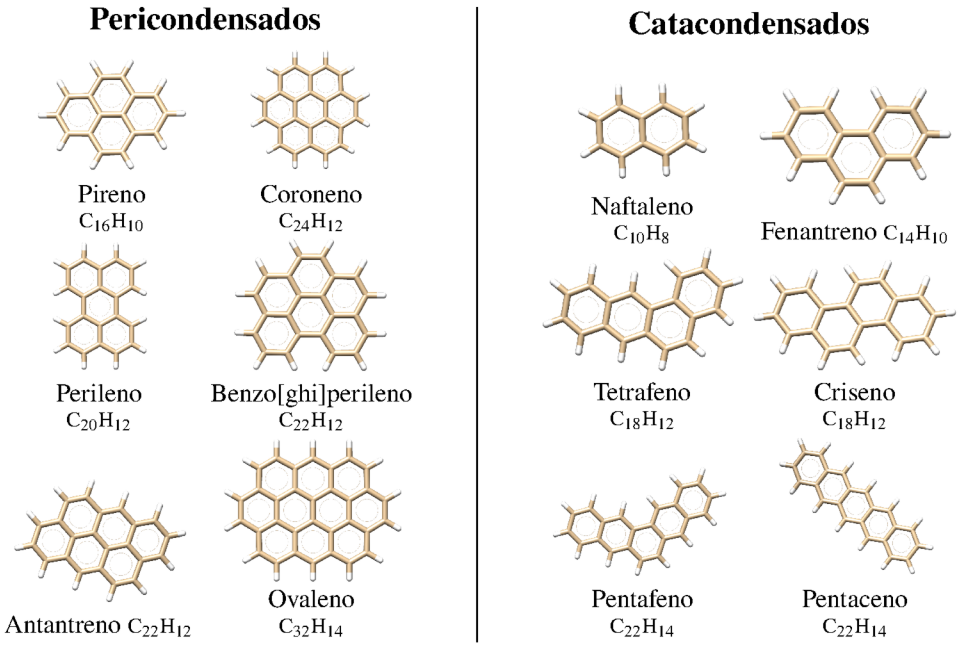


Figura 1: Pericondensados à esquerda e catacondensados à direita. Figura retirada do trabalho de Salama *et al.* (1996) e adaptada nesse trabalho.

realidade experimental, contribuindo assim para o avanço do conhecimento científico nessa área.

O estudo conta objetivos múltiplos e interconectados. Primeiramente, visa-se analisar os espectros no IR de PAHs com tamanhos crescentes, focando nos compostos pericondensados centralmente da família do coroneno. Os compostos de interesse são especificamente, o coroneno ($C_{24}H_{12}$), Circum-coroneno ($C_{54}H_{18}$), 2C-coroneno ($C_{96}H_{24}$) e 3C-coroneno ($C_{150}H_{30}$). A fórmula estrutural geral desses PAHs é $C_{6r^2}H_{6r}$. Seus ciclos hexagonais podem ser obtidos com $3r^2 - 3r + 1$, e os anéis são organizados em $r - 1$ em volta do ciclo do centro, onde r é a quantidade de anéis em um dos seis lado da estrutura molecular (Omont, 1986).

Em seguida, pretende-se obter fatores de escala à partir do espectro no IR do PAH coroneno, determinado experimentalmente, aplicar esses fatores nos espectros teóricos do coroneno, tanto neutro quanto ionizados. Esta análise permitirá validar a precisão dos métodos teóricos empregados com o os métodos experimentais. Por fim, visa-se gerar os Orbitais Moleculares (MO, do inglês "*Molecular Orbital*") e ilustrar o Potencial Eletrostático Molecular (MEP, do inglês "*Molecular Electrostatic Potential*") para validar os cálculos realizados por meio da DFT. Através dessas visualizações, espera-se obter *insights* valiosos sobre a distribuição eletrônica e as propriedades reativas dos compostos estudados.

2 Metodologia

2.1 Simulação numérica através do *software* ORCA

A escolha do funcional de troca e correlação em cálculos de estrutura eletrônica é um ponto fundamental e devemos levar em conta o sistema e as propriedades de interesse. Nesse sentido, o B3LYP tem sido largamente usado na literatura na descrição das propriedades eletrônicas e na determinação dos espectros infravermelho de sistemas como os coronenos (Lu *et al.*, 2013; Martin, 1996 e Ricca *et al.*, 2012). Neste trabalho o B3LYP será usado em todos os cálculos computacionais, juntamente com o conjunto de base 6-31G** de Hehre, Ditchfield, e Pople (1972). Os critérios de convergência usados foram os definidos como padrão no pacote computacional Orca 5, que é o *software* adotado neste trabalho. A forma desse funcional pode ser escrita como;

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_C)E_c^{VWN}, \quad (1)$$

Onde: E_x^{LSDA} é o funcional de troca local padrão da Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA, do inglês "*Local Spin Density Approximation*"), E_x^{HF} é um híbrido de troca exata Hartree-Fock, ΔE_X^{B88} é a correção do gradiente de Becke para o funcional de troca. E_c^{LYP} que é funcional de correlação de Lee-Yang-Parr. a_0, a_x e a_c que são os três parâmetros empíricos $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$. E por fim E_c^{VWN} é o funcional de correlação local de Vosko, Wilk, e Nusair (VWN, Vosko, Wilk, e Nusair, 1980).

2.2 Espectro no IR: obtenção e tratamento de dados

As geometrias do PAHdb (Bauschlicher *et al.*, 2018; Boersma *et al.*, 2014 e Mattioda *et al.*, 2020) foram usadas como ponto de partida para a otimização das estruturas. As frequências vibracionais e as intensidades dos picos ativos no espectro infravermelho foram calculadas para as estruturas otimizadas. Em todos os casos, sistemas neutros e carregados, nenhuma frequência imaginária foi observada, garantindo que a estrutura obtida é um mínimo real, todos os parâmetros podem ser visto na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros utilizados para o Orca - *Input*

Parâmetros de entrada para o cálculo no Orca	
Tipo de Trabalho	Frequência Numérica
Tipo de Método	Funcionais Híbridos
Método	B3LYP
Otimização de Geometria	Sim
Estado excitado	Não
Função de Base	6-31G** / 4-31G

Os dados teóricos disponíveis no PAHdb para o coroneno foram calculados utilizando o software Gaussian, com o mesmo funcional híbrido, mas empregando a função de base 4-31G conforme definido por Ditchfield, Hehre, e Pople (1971). Nesses cálculos, foram aplicados múltiplos fatores de escala, cada um determinado com base no comprimento de

onda. Para os resultados teóricos obtidos com o Orca, também calculamos fatores de escala para a função de base 4-31G, com o objetivo de aproximar os resultados teóricos dos dados experimentais. No entanto, para os demais cálculos, foi utilizada a função de base 6-31G**, motivo pelo qual a análise dos espectros no IR e outros resultados será focada nessa função de base. Os fatores de escala e os intervalos nos quais são aplicados estão detalhados na tabela 2.

Tabela 2: Fatores de escala obtidos por Bauschlicher *et al.* (2018).

Função de base	**Fatores de escala**		
	1	**2**	**3**
	Intervalos do comprimento de onda (μm)		
	> 9	$> 4 \leq 9$	≤ 4
4-31G	0.956	0.952	0.960
6-31G**	0.979	0.973	0.961

Para realizar as análises, uma função de alargamento gaussiano com largura à meia altura (FWHM, do inglês *"Full Width at Half Maximum"*) de 15 cm^{-1} foi aplicada aos espectros no IR, teórico e experimental. Além disso, as intensidades foram normalizadas pelo máximo de cada espectro.

No Orca, uma vez finalizado os cálculos dos parâmetros submetidos, os resultados presentes nos arquivos podem ser analisados em diversos *softwares* que possibilitam uma interatividade e análise dos dados, sendo possível Observar estes dados de diferentes formas. utilizamos o *software* UCSF ChimeraX (Pettersen *et al.* (2021) para obter os MEPs e os MOs. A metodologia adotada pode ser mais verificada no fluxograma figura 2.

3 Resultados e Discussões

3.1 Determinação dos fatores de escala pra calibração dos espectros no IR

Após realizado os cálculos e tratado os dados da frequência, foi obtido os espectros no IR, onde conseguimos analisar os PAHs com cargas neutras no mesmo gráfico, conforme imagem 3.

Observa-se emissões com intensidades crescente de acordo com o tamanho da estrutura molecular do PAH e emissões com frequências (cm^{-1}) próximas.

Dos PAHs que foram trabalhados, somente o coroneno possui dados experimentais no PAHdb, com carga neutra e cátion, com isso, podemos comparar o experimental junto com os dados teóricos obtidos nesse trabalho, sem ser aplicado nenhum fator de escala, veja figura 4.

Nota-se a maior diferença em intensidade, em relação ao experimental ocorrendo para as emissões com carga cátion, enquanto o neutro apresentou intensidade próximas.

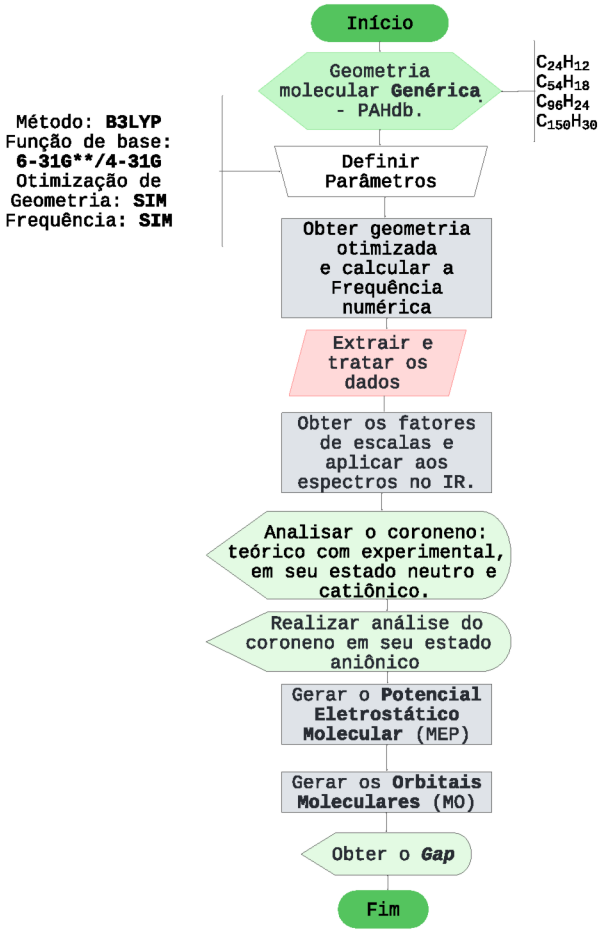


Figura 2: Fluxograma da metodologia adotada nesse trabalho.

Observamos em ralação ao comprimento de ondas:

- Os picos calculados com o nível de teoria B3LYP/6-31G** ocorrem em comprimento de onda menores em relação ao experimental.
- Sendo assim necessário obter fatores de escala que vão aumentar o comprimento de onda, de forma a ficar mais próximas as emissão experimental.

Tendo então os dados experimentais, buscamos definir os fatores de escala, que consistem em aplicar correções empíricas para ajustar os resultados da DFT aos dados experimentais. Este processo envolve um método empírico iterativo, onde ajustamos múltiplas vezes os fatores de escala para alcançar uma correspondência mais precisa com os dados experimentais. Incrementamos quatro fatores de escala distintos, cada um aplicável a intervalos específicos de comprimento de onda, conforme ilustrado na tabela 3.

Analisando os espectros no IR, o calculado nesse trabalho e o experimental, juntamente com o residual destes espectros, chegamos ao seguinte resultado, veja a figura 5 .

Não foi possível comparar o cálculo realizado o coroneno ionizado, ânion, com o experimental, mas de toda forma aplicamos os fatores de escala obtidos à partir do neutro, resultando na figura 6.

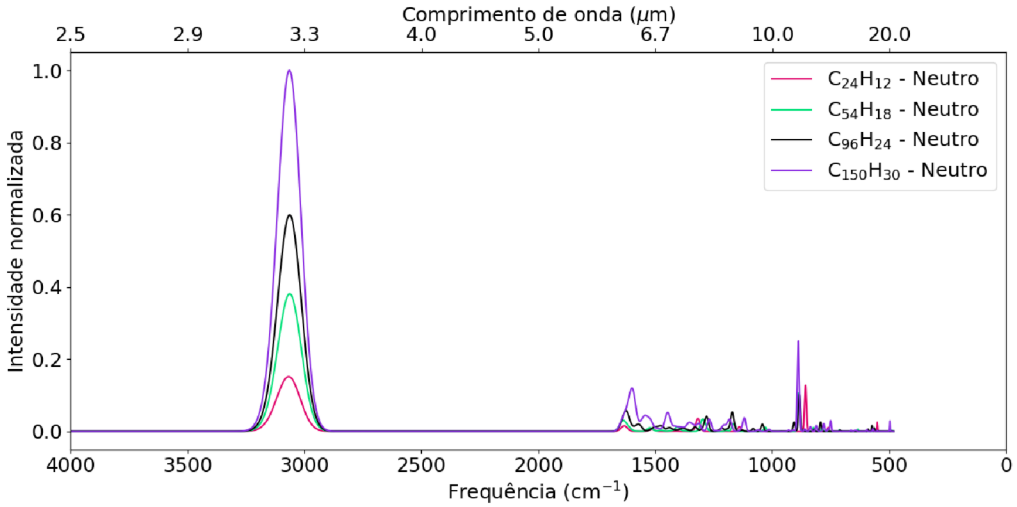


Figura 3: Espectros no IR, sem aplicação de fator de escala, obtido com a B3LYP/6-31G**.

Tabela 3: Fatores de escala obtidos neste trabalho.

Função de base	**Fatores de escala**			
	A	**B**	**C**	**D**
	Intervalos do comprimento de onda (μm)			
	≤ 5	$> 5 \leq 10$	$> 10 \leq 15$	> 15
4-31G	1.035	1.040	1.058	1.045
6-31G**	1.040	1.020	1.031	1.042

Podemos ver que em relação ao comprimento de onda sendo aplicados os fatores de escala:

- Os fatores de escala obtidos nesse trabalho aumentou o comprimento de onda em relação ao dado original, se aproximando do experimental.
- Analisando o residual da função de base 6-31G** com o experimental, apresentou resíduo de $\simeq$ 12 % para o estado neutro em $\simeq$ 5 μm, onde somente o experimental apresentou emissão para este comprimento de onda, já para o cátion, de $\simeq$ 75 % próximo a 11.2 μm, devido a intensidade do experimental ser significativamente maior que o modelado. Os demais resíduos se devem às diferenças de intensidades em mesmo comprimento de onda ou onde não ocorrem intensidades entre eles.
- As intensidades que são apresentadas nos comprimentos de ondas de $\simeq$ 3.3, 7.7, 11.6 e 18.2 μm estão com melhor proximidade do experimental, sendo alguns desses comprimentos do UIR, encontradas em espectros no IR de objetos no ISM.
- Conseguimos aproximar os dados teóricos para as características conhecidas da emissão no espectro no IR em 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 e 11.3 μm, onde são especificidades dos modos vibracionais de alongamento (no inglês, *stretching*) e flexão (no inglês, *bending*) de materiais de PAHs, já apontados por Allamandola, Tielens, e Barker

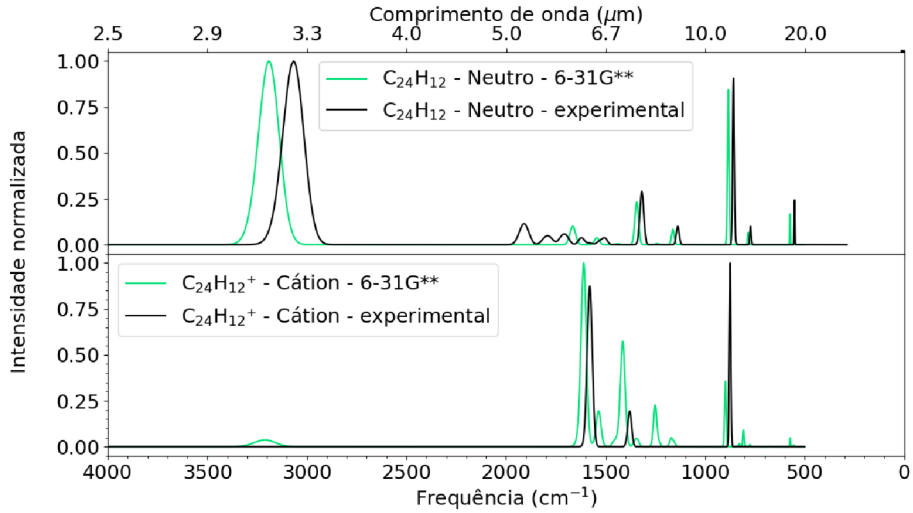


Figura 4: Espectros no IR do coroneno, sem ser aplicado fatores de escalas, calculado com a função de base 6-31G** e o experimental, obtido no PAHdb. Na parte superior com carga neutra, na parte inferior com carga ionizada, cátions.

(1989), e em *review* de Tielens (2008).

3.2 Potencial Eletrostático Molecular

O MEP fornece uma visão detalhada das regiões da molécula com maior densidade eletrônica negativa e positiva, sendo uma ferramenta essencial para prever interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, e locais de reatividade química (Murray e Politzer, 2011). A figura 7 ilustra o MEP obtido do Coreneno, destacando as áreas de diferentes potenciais eletrostáticos.

Na figura 7, as regiões em vermelho indicam a presença de densidade eletrônica elevada, enquanto as áreas em azul indicam uma menor densidade eletrônica, os valores estão em Hartree (E_h).

O coroneno neutro apresenta uma distribuição equilibrada de densidade eletrônica, com regiões centrais mais negativas devido à maior concentração de elétrons. O coroneno catiônico, com menos elétrons, apresenta um potencial eletrostático positivo, especialmente no centro, onde a perda de elétrons é mais significativa. O coroneno aniônico, com excesso de elétrons, apresenta um potencial eletrostático negativo, refletindo a alta densidade eletrônica adicional.

Essas variações no MEP demonstram como a adição ou remoção de elétrons afeta diretamente a distribuição de potencial eletrostático e, por consequência, a reatividade química e as interações intermoleculares da molécula.

3.3 Orbitais Moleculares

Além da análise do MEP, foi obtido as energias dos MOs com carga neutra, estando os elétrons emparelhados, e quando ionizados dos MOs α (*spin up*, do inglês, spin para

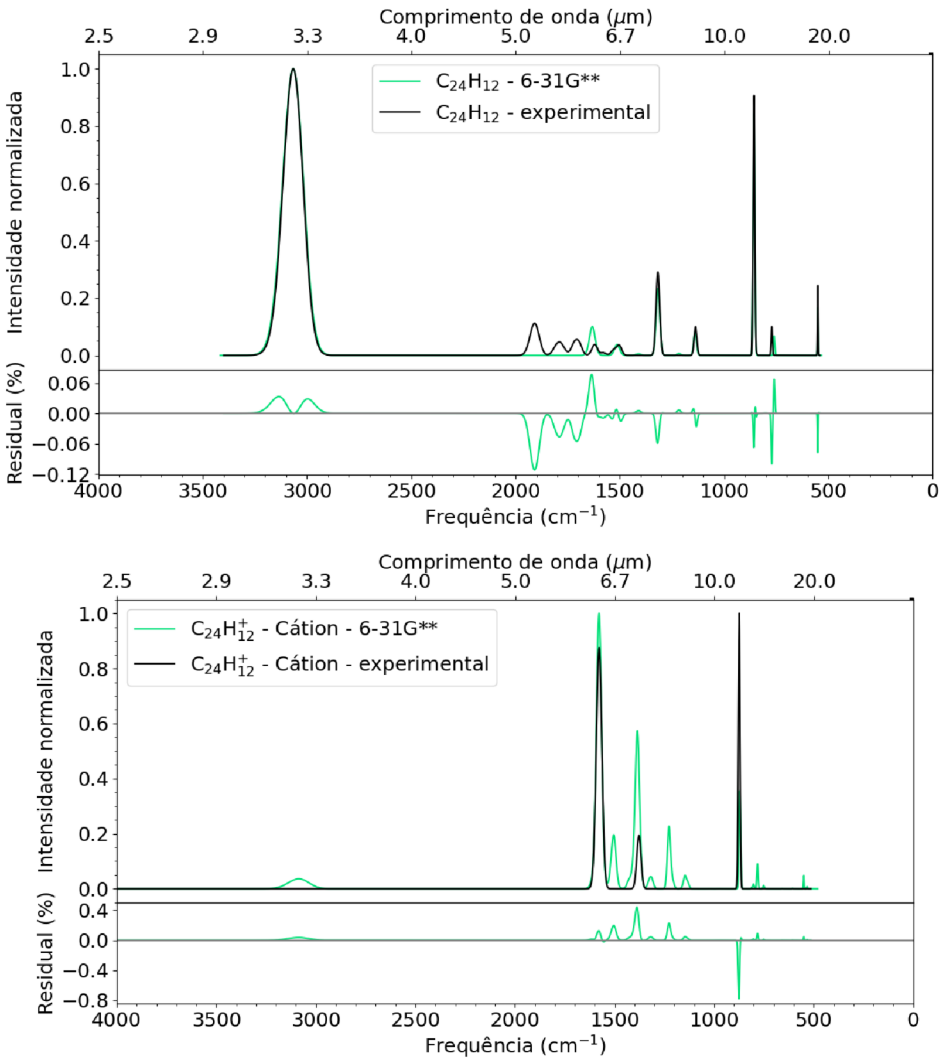


Figura 5: Espectros no IR do coroneno neutro e cátion aplicado os fatores de escala, com função de base 6-31G**, obtido nesse trabalho e o experimental, obtido no PAHdb. Na parte inferior temos o residual dos dados teóricos em relação ao experimental, a identificação de cada espectro pode ser encontrado na legenda da figura.

cima) do coroneno. A tabela 4 apresenta as energias dos MOs de transição do coroneno, incluindo os orbitais de mais alta energia ocupados (HOMO, do inglês "*Highest Occupied Molecular Orbital*") e os orbitais de mais baixa energia desocupados (LUMO, do inglês "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*"). Com estes valores podemos obter o *Gap* (ou *band gap*, em inglês), que refere-se à diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, veja equação 2.

$$Gap = |E_{HOMO} - E_{LUMO}|. \tag{2}$$

Como ilustrado na tabela 4, as energias dos orbitais HOMO e LUMO, do coroneno neutro, é respectivamente, -5,364 eV e -1,326 eV, resultando em um *Gap* de 4,038 eV para os orbitais HOMO e LUMO, esses valores indicam que o coroneno possui uma diferença significativa de energia entre o orbital ocupado de mais alta energia e o orbital desocupado

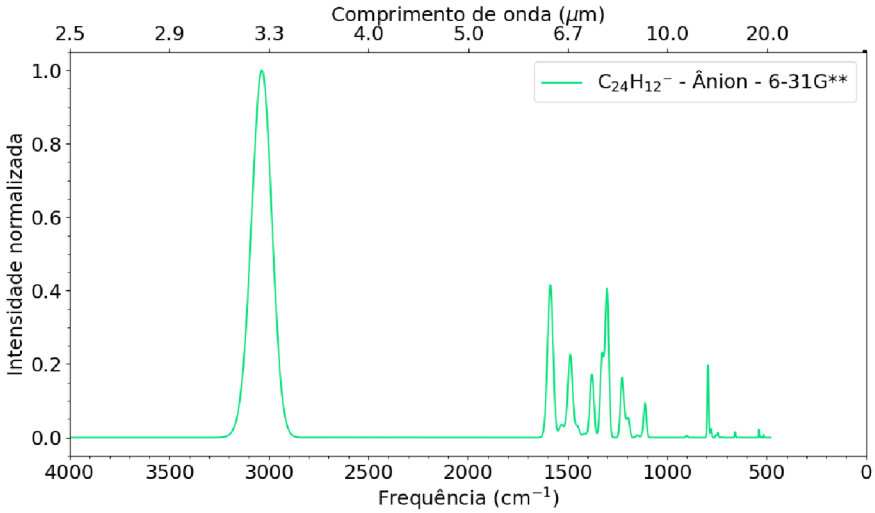
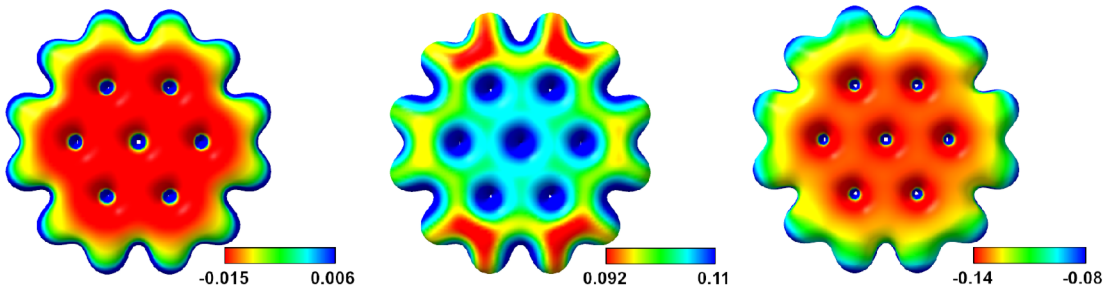


Figura 6: Espectro no IR do coroneno em Ânion $^{-1}$, aplicado os fatores de escala, com função de base 6-31G**, obtido nesse trabalho.



(a) Neutro **(b)** Cátion **(c)** Ânion

Figura 7: Potencial Eletrostático Molecular do coroneno, valores em E_h.

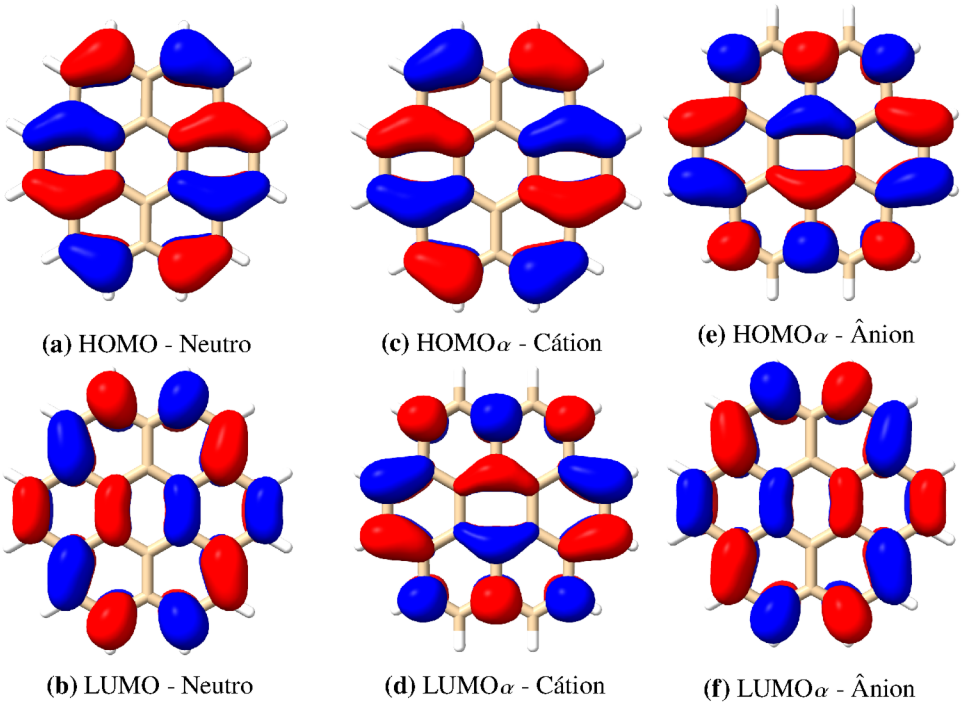
de mais baixa energia, o que sugere uma certa estabilidade eletrônica, este resultado se equipara aos resultados obtidos por Kateris, Jayaraman, e Wang (2023) utilizando função de base e *software* diferentes.

Na análise dos orbitais moleculares, foram gerados e visualizados os orbitais HOMOs e os LUMOs para o coroneno. A figura 8 ilustra todos os orbitais da tabela 4.

A alternância de cores (vermelho e azul) indica as fases positiva e negativa das funções de onda, que são cruciais para a interação entre os orbitais durante reações químicas. A representação gráfica desses orbitais oferece informações essenciais sobre a distribuição da densidade eletrônica, a reatividade química e as propriedades eletrônicas da molécula.

Orbital	Energia (eV)		
	Neutral	Cátion	Ânion
HOMO	-5,364	-9.142	1,257
LUMO	-1,326	-5.420	2,387
Gap	4,038	3,722	1,130

Tabela 4: Energia (eV) dos orbitais do coroneno e o *gap*



(a) HOMO - Neutro **(c)** HOMOα - Cátion **(e)** HOMOα - Ânion

(b) LUMO - Neutro **(d)** LUMOα - Cátion **(f)** LUMOα - Ânion

Figura 8: Representação dos orbitais HOMO e LUMO com carga neutra e dos orbitais α ionizados do coroneno

Os MOs desempenham um papel crucial na compreensão dos mecanismos de reação, envolvendo interações que resultam na quebra e na formação de ligações químicas. A análise dos orbitais moleculares complementa a análise do MEP, fornecendo uma visão tridimensional da distribuição de carga na molécula.

4 Considerações finais e perspectivas

- A aplicação de múltiplos fatores de escala em PAH, com o coroneno, demonstrou ser fundamental para a melhoria da concordância entre os cálculos teóricos e os dados experimentais, no que diz respeito aos espectros no IR.
- A utilização da DFT permitiu uma análise detalhada das propriedades moleculares desses compostos, por meio dos Espectros no IR, o MEP e dos MOs, fornecendo *insights* valiosos sobre distribuição eletrônica e reatividade.
- Além de se aproximar do experimental, conseguimos alinhar também no que diz respeito as emissões devido as vibrações *stretching* e *bending* dos PAHs, apresentadas nas seções 1 e 3.1, este fato permite ter uma comparação mais acurada com relação ao ISM.
- Como os PAHs calculados tem emissões em comprimento de onda similares poderemos vir à aplicar estes fatores de escalas nos demais PAHs que são maiores em relação a geometria molecular, sendo o Circum-coroneno, 2C-coroneno e 3C-coroneno e outros.

- Deve-se considerar que os *softwares* Orca e Gaussian aplicam os funcionais de correlação local, E_c^{VWN}, de forma diferente, isso corrobora com a diferença no espectro no IR e consequentemente nos fatores de escala obtidos no PAHdb. Além disso cabe conhecer outras possíveis diferenças, como as funções de base auxiliares utilizadas em ambos.

Agradecimentos

M. B. Paião agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro concedido através do Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional (PPGMC), o qual foi fundamental para a realização deste trabalho. D. A. Sales agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à pesquisa do estado do Rio Grande do Sul (FAPERGs) pelo suporte financeiro. Gostaríamos de agradecer o uso dos recursos computacionais fornecidos pelo Sci-Com Lab do Departamento de Física da UFES, que foram financiados pela FAPES (Brasil, TO 1081/2022).

Referências

Allamandola, L. J., A. G. G. M. Tielens, e J. R. Barker (1985). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands: auto exhaust along the milky way." Em: 290, pp. L25–L28. DOI: 10.1086/184435.

Allamandola, L. J., A. G. G. M. Tielens, e J. R. Barker (1989). "Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: The Infrared Emission Bands, the Excitation/Emission Mechanism, and the Astrophysical Implications". Em: 71, p. 733. DOI: 10.1086/191396.

Bauschlicher, C. W., A. Ricca, C. Boersma, e L. J. Allamandola (2018). "The NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database: Computational Version 3.00 with Updated Content and the Introduction of Multiple Scaling Factors". Em: *The Astrophysical Journal Supplement Series* 234.2, p. 32. DOI: 10.3847/1538-4365/aaa019. URL: http://dx.doi.org/10.3847/1538-4365/aaa019.

Boersma, C., C. W. Bauschlicher, A. Ricca, A. L. Mattioda, J. Cami, E. Peeters, F. S. de Armas, G. P. Saborido, D. M. Hudgins, e L. J. Allamandola (2014). "THE NASA AMES PAH IR SPECTROSCOPIC DATABASE VERSION 2.00: UPDATED CONTENT, WEB SITE, AND ON(OFF)LINE TOOLS". Em: *The Astrophysical Journal Supplement Series* 211.1, p. 8. DOI: 10.1088/0067-0049/211/1/8. URL: http://dx.doi.org/10.1088/0067-0049/211/1/8.

Ditchfield, R., W. J. Hehre, e J. A. Pople (1971). "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules". Em: *The Journal of Chemical Physics* 54.2, pp. 724–728. DOI: 10.1063/1.1674902. URL: https://doi.org/10.1063/1.1674902.

Gillett, F. C., W. J. Forrest, e K. M. Merrill (1973). “8 - 13-micron spectra of NGC 7027, BD +30 3639, and NGC 6572.” Em: 183, p. 87. DOI: 10.1086/152211.

Hehre, W. J., R. Ditchfield, e J. A. Pople (1972). “Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 56.5, pp. 2257–2261. DOI: 10.1063/1.1677527. URL: https://doi.org/10.1063/1.1677527.

Kateris, N., A. S. Jayaraman, e H. Wang (2023). “HOMO-LUMO gaps of large polycyclic aromatic hydrocarbons and their implication on the quantum confinement behavior of flame-formed carbon nanoparticles”. Em: *Proceedings of the Combustion Institute* 39.1, pp. 1069–1077. DOI: https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.168. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748922001900.

Lu, L., H. Hu, H. Hou, e B. Wang (2013). “An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity”. Em: *Computational and Theoretical Chemistry* 1015, pp. 64–71. DOI: https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.04.009. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X13001576.

Martin, J. M. (1996). “The vibrational spectra of corannulene and coronene. A density functional study”. Em: *Chemical physics letters* 262.1-2, pp. 97–104.

Mattioda, A. L., D. M. Hudgins, C. Boersma, C. W. Bauschlicher, A. Ricca, J. Cami, E. Peeters, F. S. de Armas, G. P. Saborido, e L. J. Allamandola (2020). “The NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database: The Laboratory Spectra”. Em: *The Astrophysical Journal Supplement Series* 251.2, p. 22. DOI: 10.3847/1538-4365/abc2c8. URL: http://dx.doi.org/10.3847/1538-4365/abc2c8.

Murray, J. S. e P. Politzer (2011). “The electrostatic potential: an overview”. Em: *WIREs Computational Molecular Science* 1.2, pp. 153–163. DOI: https://doi.org/10.1002/wcms.19. URL: https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.19.

Neese, F. (2022). “Software update: the orca program system—version 5.0”. Em: *WIREs Computational Molecular Science* 12 (5). DOI: 10.1002/wcms.1606.

Omont, A. (1986). “Physics and chemistry of interstellar polycyclic aromatic molecules.” Em: 164, pp. 159–178.

Pettersen, E. F., T. D. Goddard, C. C. Huang, E. C. Meng, G. S. Couch, T. I. Croll, J. H. Morris, e T. E. Ferrin (2021). “UCSF ChimeraX: Structure visualization for researchers, educators, and developers”. Em: *Protein Science* 30.1, pp. 70–82. DOI: https://doi.org/10.1002/pro.3943. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pro.3943.

Puget, J. L. e A. Léger (1989). “A New Component of the Interstellar Matter: Small Grains and Large Aromatic Molecules”. Em: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 27.Volume 27, 1989, pp. 161–198. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev.aa.27.090189.001113. URL: https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.aa.27.090189.001113.

Ricca, A., C. W. Bauschlicher, C. Boersma, A. G. G. M. Tielens, e L. J. Allamandola (2012). "The infrared spectroscopy of compact polycyclic aromatic hydrocarbons containing up to 384 carbons". Em: *Astrophys. J.* 754.1, p. 75.

Salama, F., E. L. O. Bakes, L. J. Allamandola, e A. G. G. M. Tielens (1996). "Assessment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon–Diffuse Interstellar Band Proposal". Em: 458, p. 621. DOI: 10.1086/176844.

Sales, D. A., M. G. Pastoriza, e R. Riffel (2010). "POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON AND EMISSION LINE RATIOS IN ACTIVE GALACTIC NUCLEI AND STARBURST GALAXIES". Em: *The Astrophysical Journal* 725.1, p. 605. DOI: 10.1088/0004-637X/725/1/605. URL: https://dx.doi.org/10.1088/0004-637X/725/1/605.

Sales, D. A., M. G. Pastoriza, R. Riffel, e C. Winge (2013). "Polycyclic aromatic hydrocarbon in the central region of the Seyfert 2 galaxy NGC 1808". Em: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 429.3, pp. 2634–2642. DOI: 10.1093/mnras/sts542. URL: https://doi.org/10.1093/mnras/sts542.

Tielens, A. (2008). "Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules*". Em: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 46.Volume 46, 2008, pp. 289–337. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211. URL: https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211.

Vosko, S. H., L. Wilk, e M. Nusair (1980). "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis". Em: *Canadian Journal of Physics* 58.8, pp. 1200–1211. DOI: 10.1139/p80-159. URL: https://doi.org/10.1139/p80-159.

INSTALAÇÕES E PRÉ-REQUISITOS

O computador utilizado de início possuí sistema operacional Linux, 32 GB de memória RAM e processador AMD Ryzen 5 4600G com *Radeon Graphics*, composto por 6 núcleos físicos e 12 núcleos virtuais.

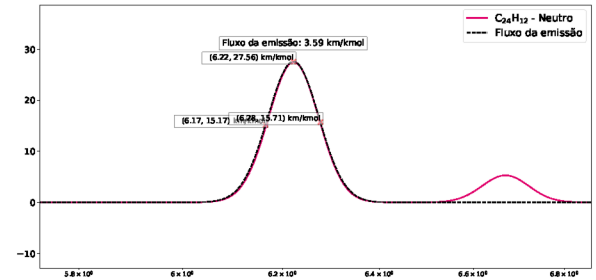
O *cluster* Sci-com conta com um *head node* equipado com um processador AMD Threadripper 5965WX (24 núcleos) e 125 GB de RAM. Ele é composto por diversos nós, incluindo configurações robustas, como o Threadripper 5975WX com 32 núcleos e até 256 GB de RAM, além de outros nós com 128 GB de RAM. Esses nós permitem a execução de filas longas (até 14 dias) e filas curtas (até 3 dias). Adicionalmente, há nós equipados com processadores Ryzen 9 5950X e 7950X (16 núcleos e 64 GB de RAM), ideais para tarefas de curta duração (3 dias e 5 horas). O *cluster* também possui um *storage* HDD de 96 TB e um *scratch* local SSD de 1 TB. O sistema operacional utilizado é o Rocky Linux, com gerenciamento de filas realizado pelo SLURM. A infraestrutura conta com uma conexão de rede de 1 Gbps (com *upgrade* planejado para 10 Gbps) e um *nobreak* de 11 KVA.

Orca: é um pacote computacional dedicado à química quântica, amplamente utilizado para análises baseadas na DFT. Ele oferece uma ampla gama de funcionais e métodos, permitindo a simulação de propriedades moleculares e a extração de dados já processados. As simulações e análises são realizadas por comandos no terminal, utilizando uma linguagem própria, similar a outros softwares do gênero, como o amplamente conhecido **Gaussian 09**, que também foi utilizado para reproduzir dados do PAHdb e realizar as análises das Seções 4.1 e 4.3. Entre os diferenciais do ORCA estão: ser gratuito, contar com um fórum de suporte ativo e permitir maior controle sobre os recursos computacionais durante a modelagem. Suas funcionalidades são comparáveis às do Gaussian 09, tornando-o uma alternativa eficiente.

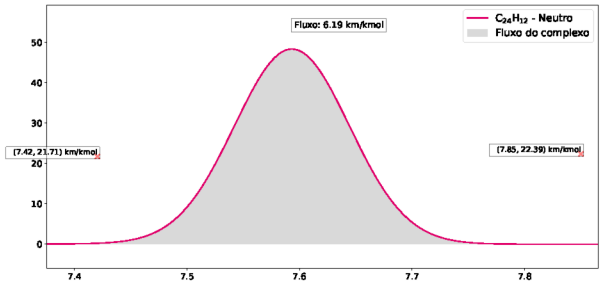
GNU Fortran: Durante as simulações de moléculas maiores, foram detectados erros que exigiram a instalação do GNU Fortran, um compilador de código aberto para a linguagem Fortran. Ele converte o código Fortran em código de máquina, permitindo sua execução. GNU Fortran é amplamente utilizado em computação científica, engenharia e pesquisa numérica, oferecendo otimizações que melhoram o desempenho dos cálculos.

***Open* MPI**: é uma implementação de código aberto da especificação MPI, usada para programação paralela em ambientes de alto desempenho. O *Open MPI* permite que os cálculos sejam distribuídos entre múltiplos núcleos ou processadores, aumentando significativamente a eficiência de tarefas intensivas. Sem essa ferramenta, as modelagens seriam processadas por padrão em um único núcleo, limitando o desempenho.

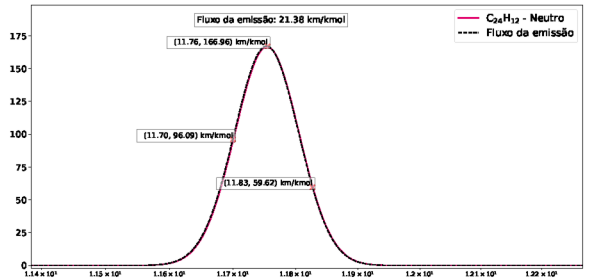
FIGURAS DAS MEDIÇÕES DE FLUXOS DOS ESPECTROS NO IR DOS PAHS



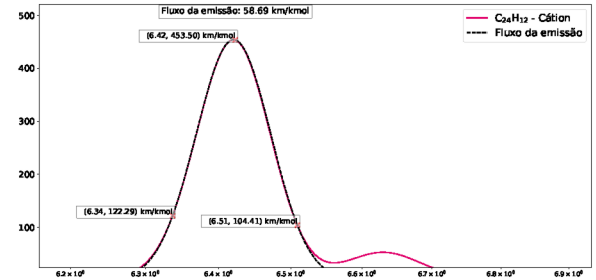
6.2 μm



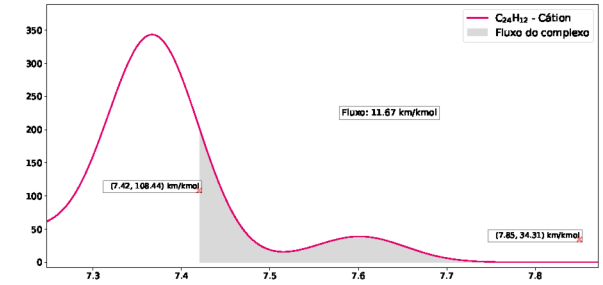
7.7 μm



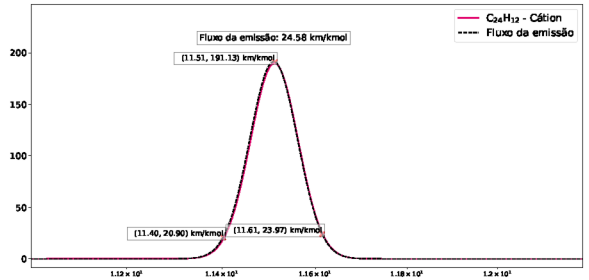
11.3 μm



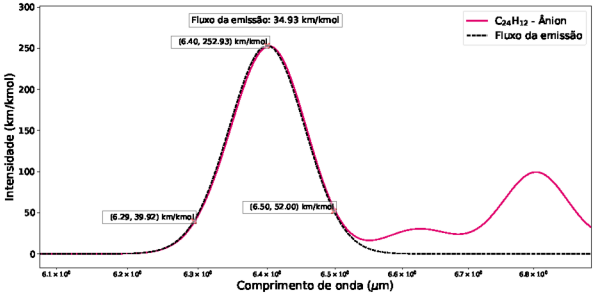
6.2 μm (+)



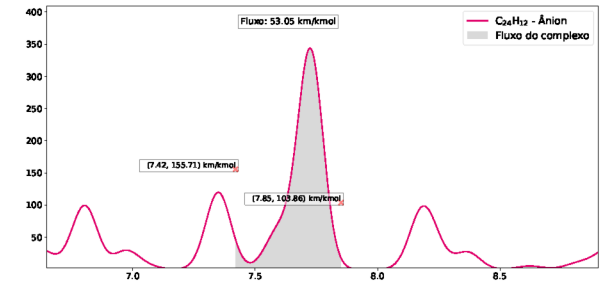
7.7 μm (+)



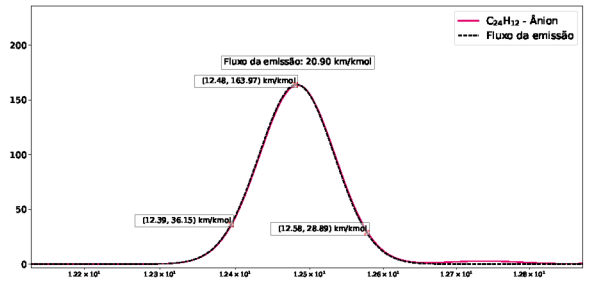
11.3 μm (+)



6.2 μm (-)

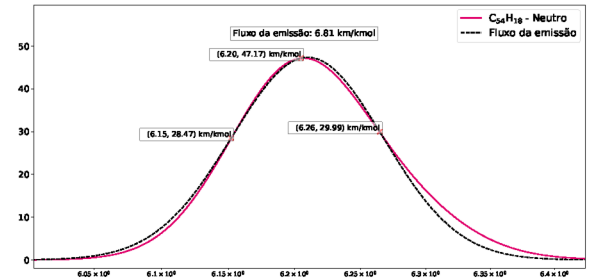


7.7 μm (-)

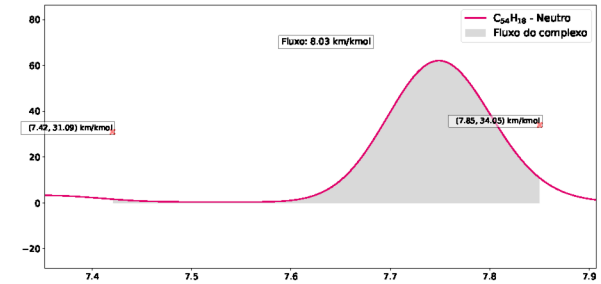


11.3 μm (-)

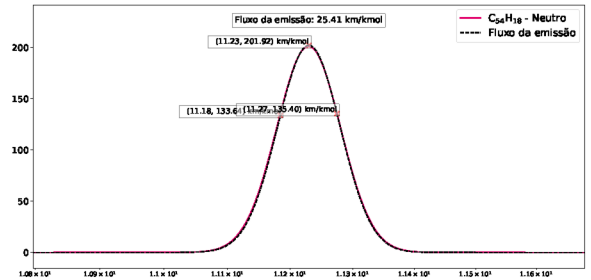
Figura 39: Imagens obtidas para o $C_{24}H_{12}$ nos diferentes estados de carga.



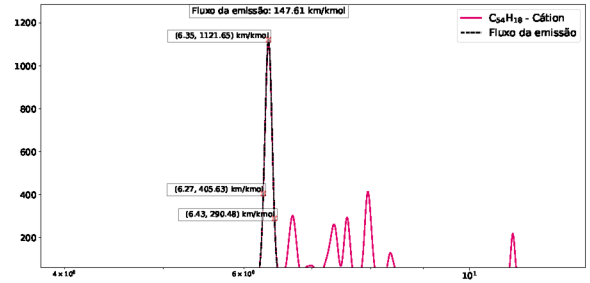
6.2 μm



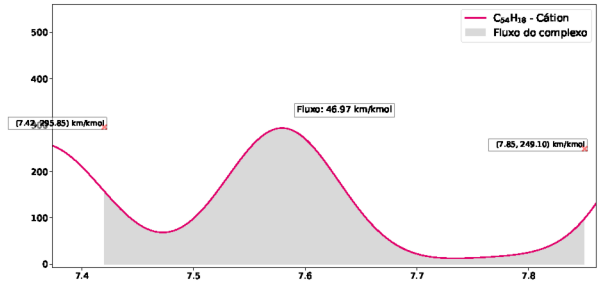
7.7 μm



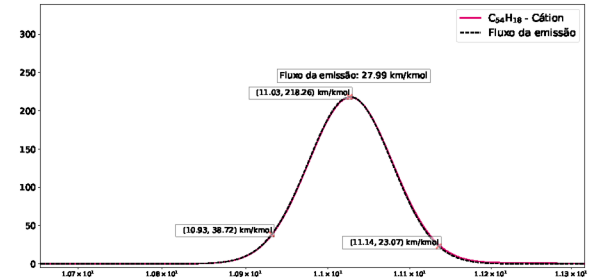
11.3 μm



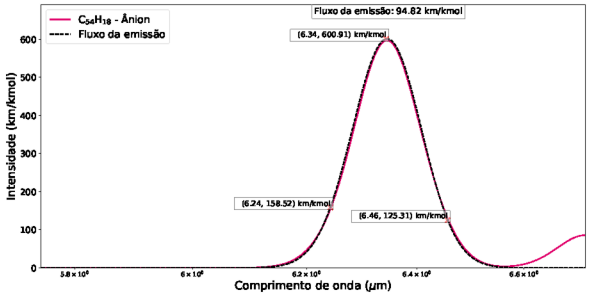
6.2 μm (+)



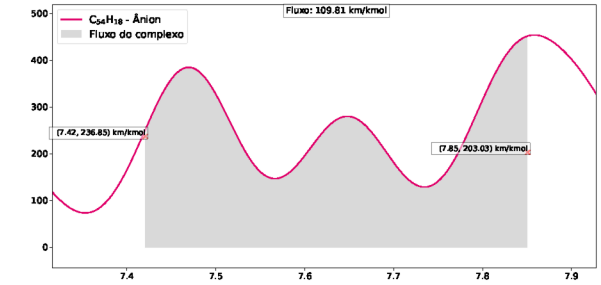
7.7 μm (+)



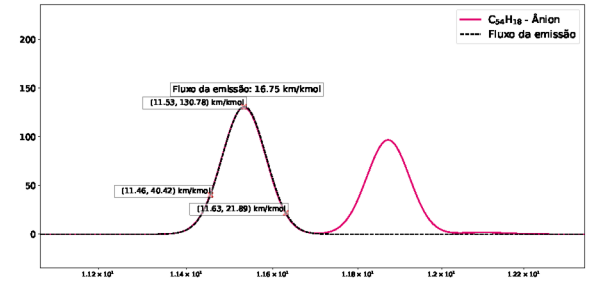
11.3 μm (+)



6.2 μm (-)

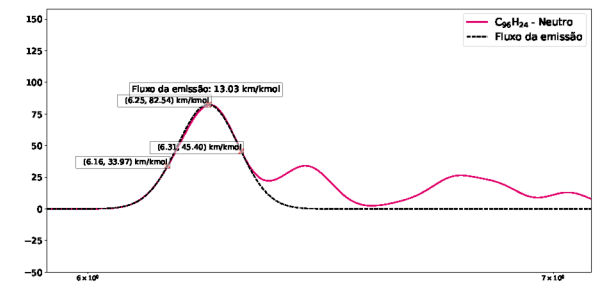


7.7 μm (-)

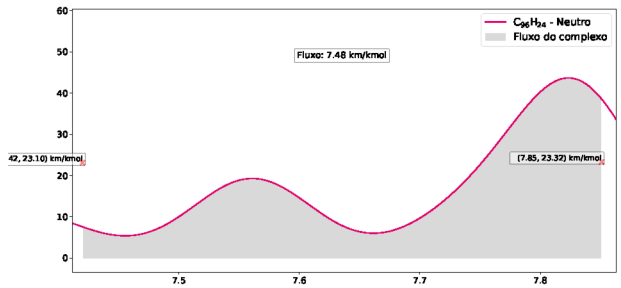


11.3 μm (-)

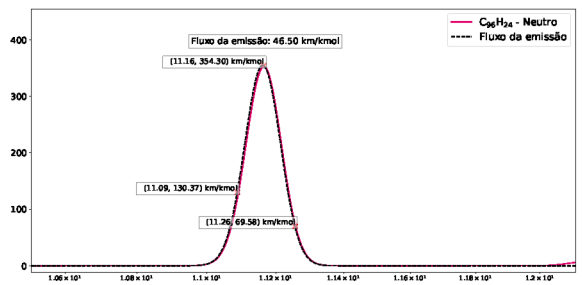
Figura 40: Imagens obtidas para o $C_{54}H_{18}$ nos diferentes estados de carga.



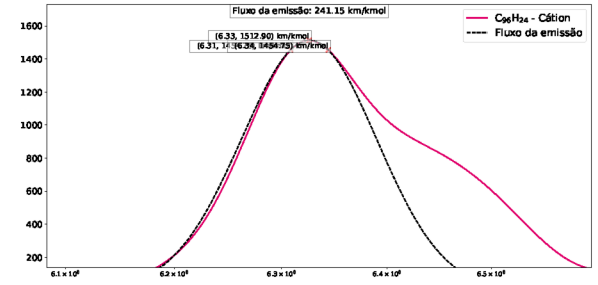
6.2 μm



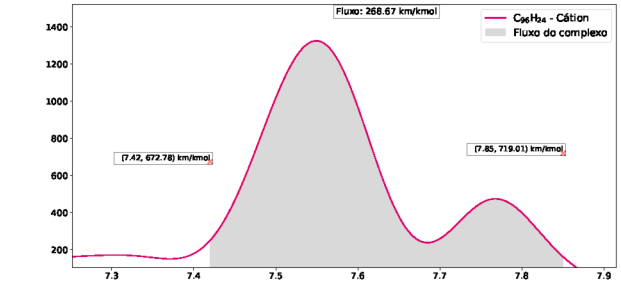
7.7 μm



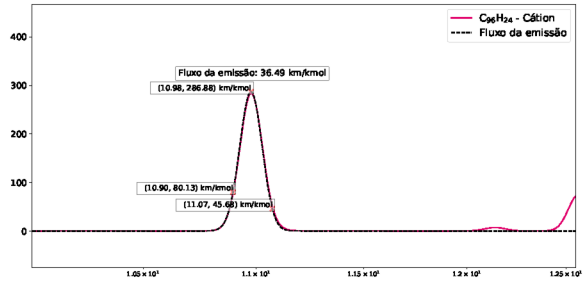
11.3 μm



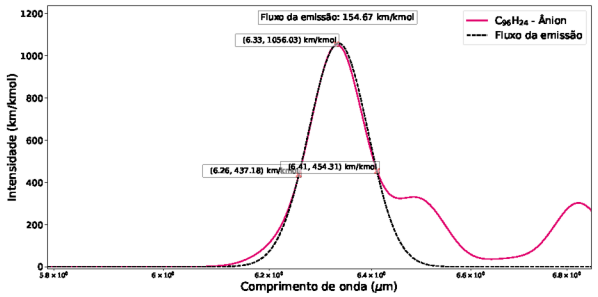
6.2 μm (+)



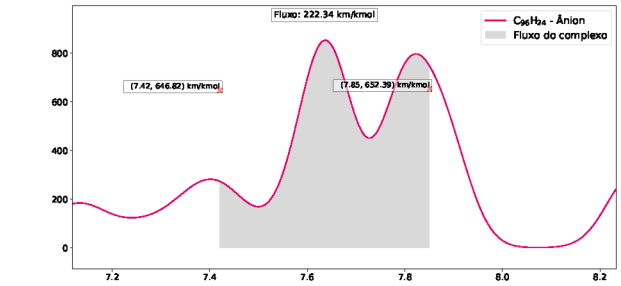
7.7 μm (+)



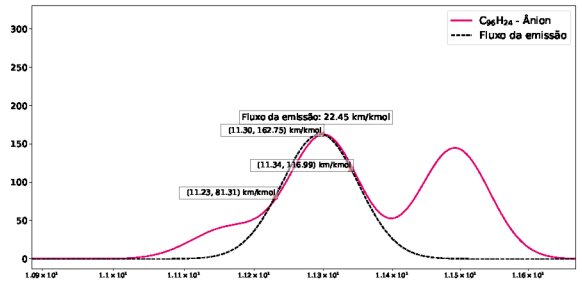
11.3 μm (+)



6.2 μm (-)

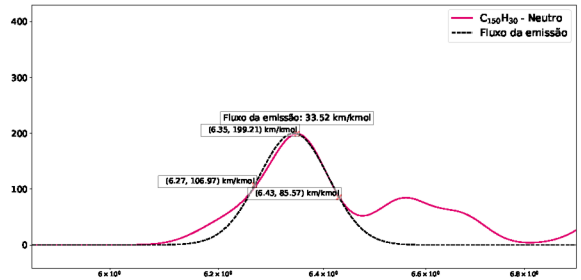


7.7 μm (-)

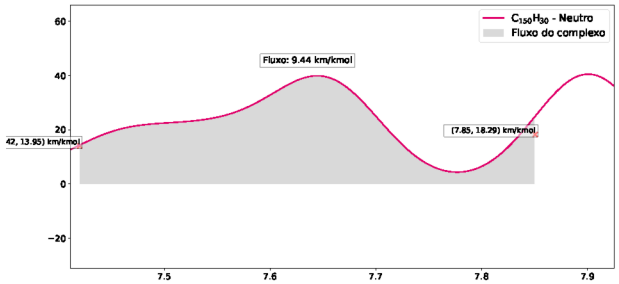


11.3 μm (-)

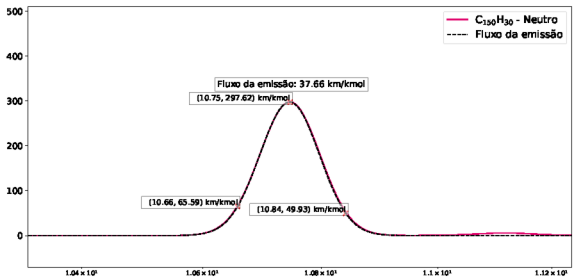
Figura 41: Imagens obtidas para o $C_{96}H_{24}$ nos diferentes estados de carga.



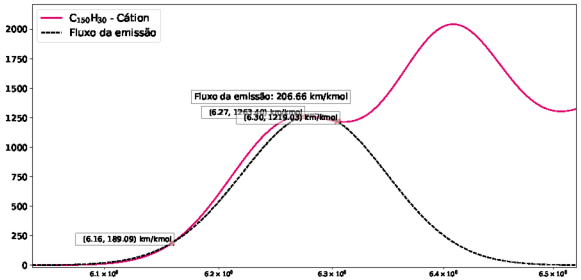
6.2 μm



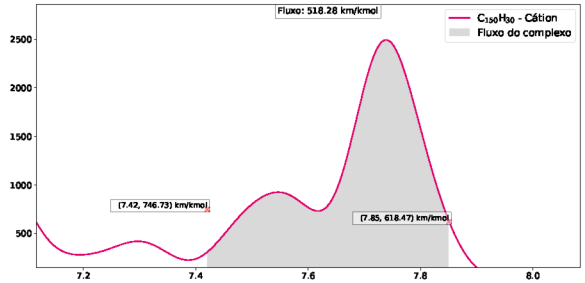
7.7 μm



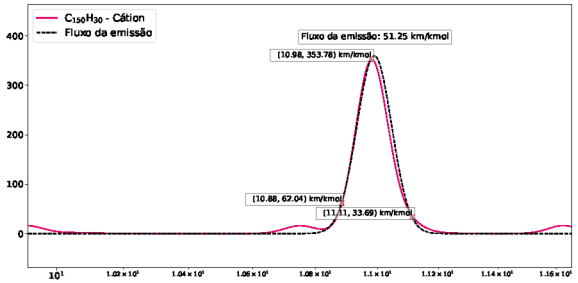
11.3 μm



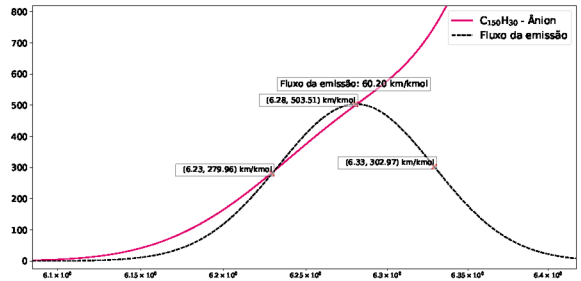
6.2 μm (+)



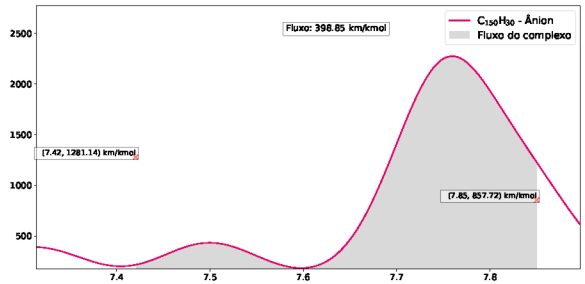
7.7 μm (+)



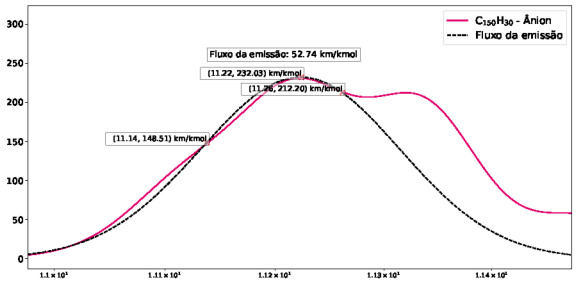
11.3 μm (+)



6.2 μm (-)

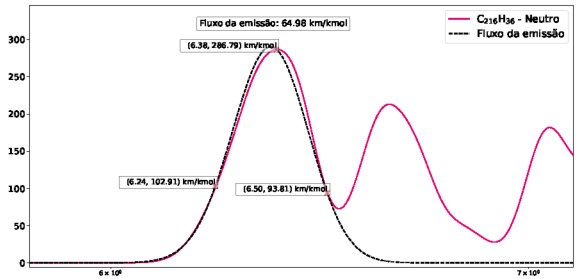


7.7 μm (-)

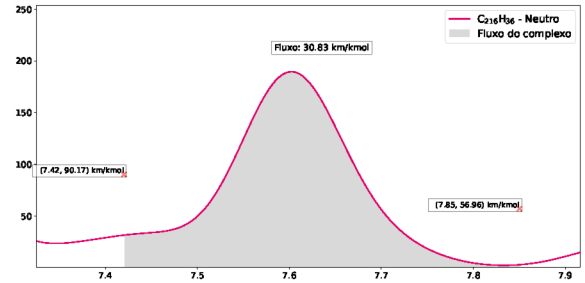


11.3 μm (-)

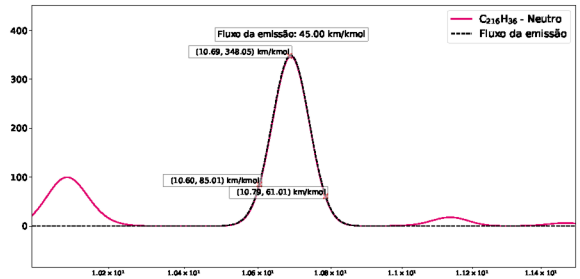
Figura 42: Imagens obtidas para o $C_{150}H_{30}$ nos diferentes estados de carga.



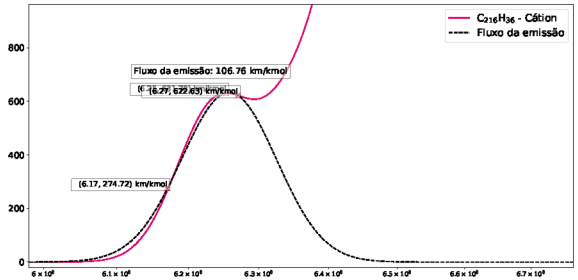
6.2 μm



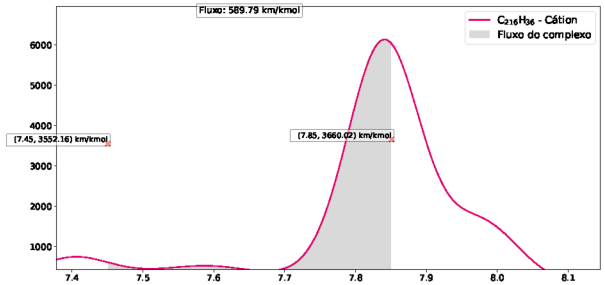
7.7 μm



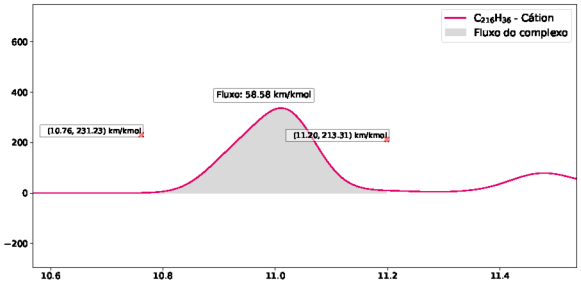
11.3 μm



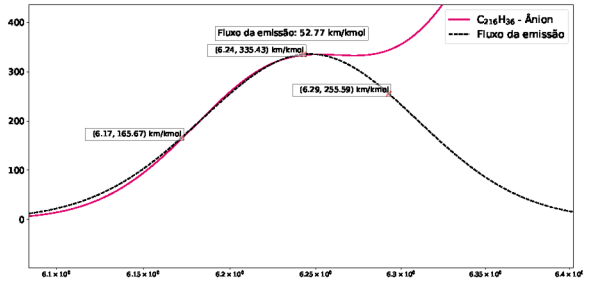
6.2 μm (+)



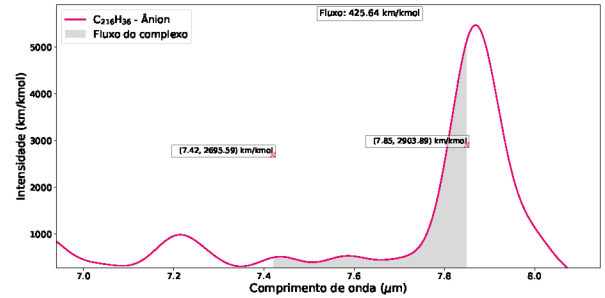
7.7 μm (+)



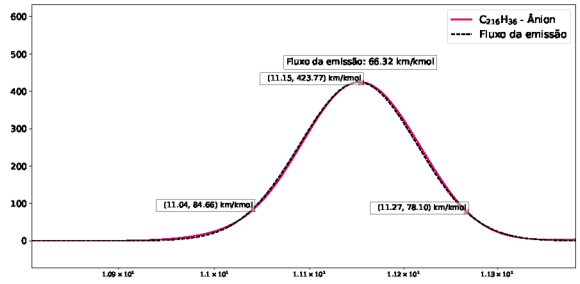
11.3 μm (+)



6.2 μm (-)

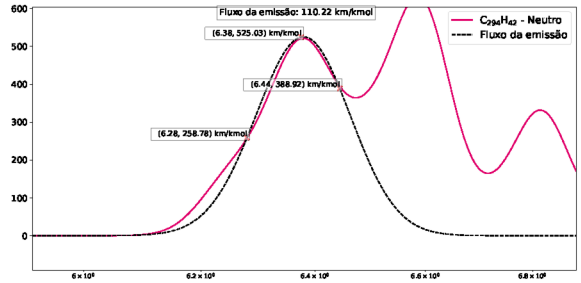


7.7 μm (-)

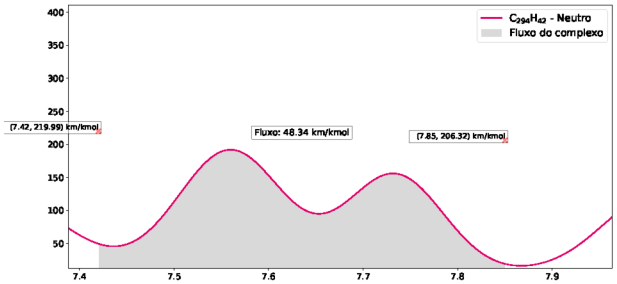


11.3 μm (-)

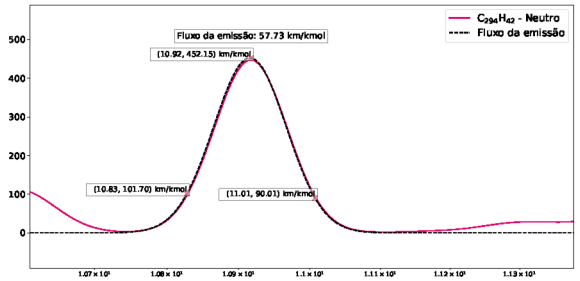
Figura 43: Imagens obtidas para o $C_{216}H_{36}$ nos diferentes estados de carga.



6.2 μm

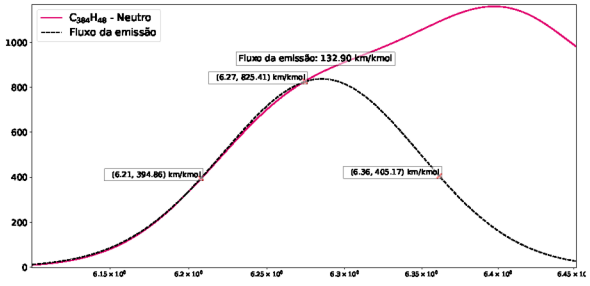


7.7 μm

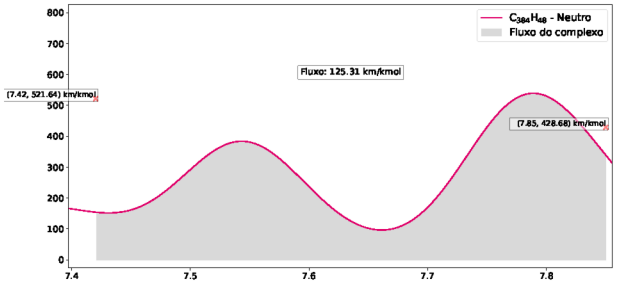


11.3 μm

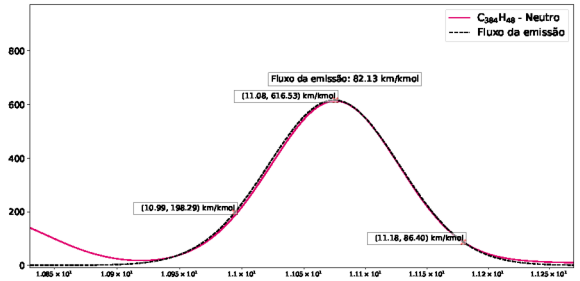
Figura 44: Imagens obtidas para $C_{294}H_{42}$.



6.2 μm



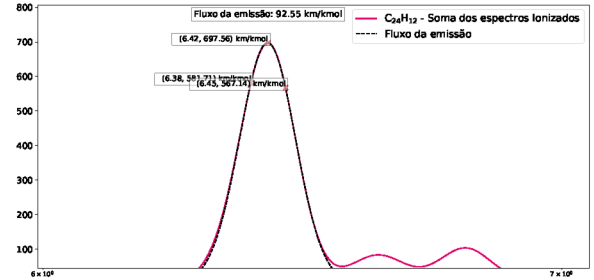
7.7 μm



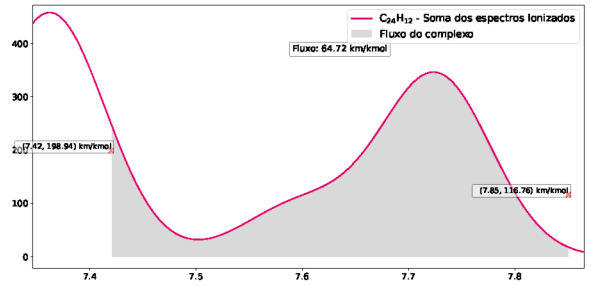
11.3 μm

Figura 45: Imagens obtidas para $C_{384}H_{48}$.

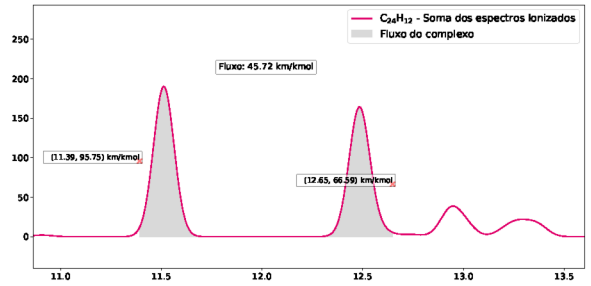
MEDIÇÕES DOS FLUXOS OBTIDOS À PARTIR DA SOMA DOS ESPECTROS IONIZADOS NO IR DOS PAHS



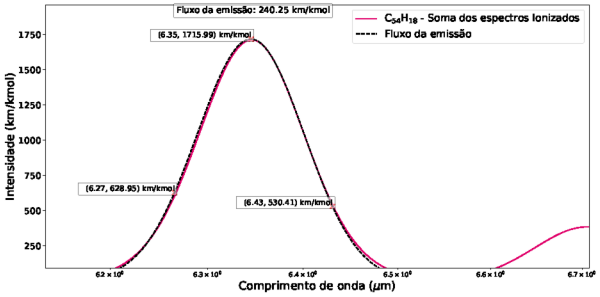
6.2 μm



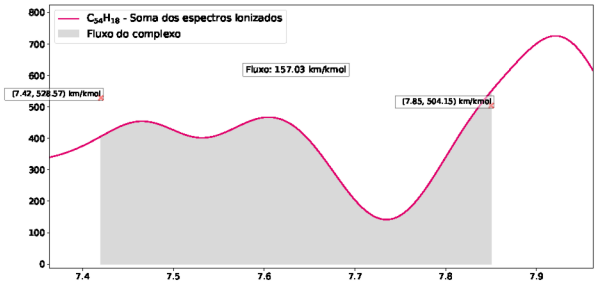
7.7 μm



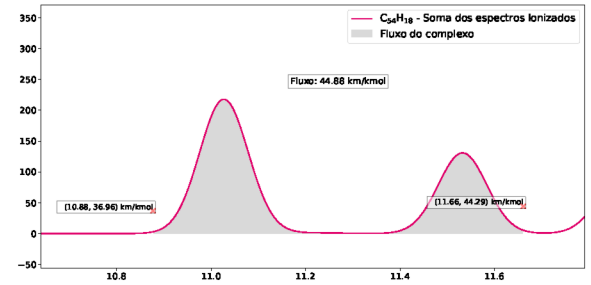
11.3 μm



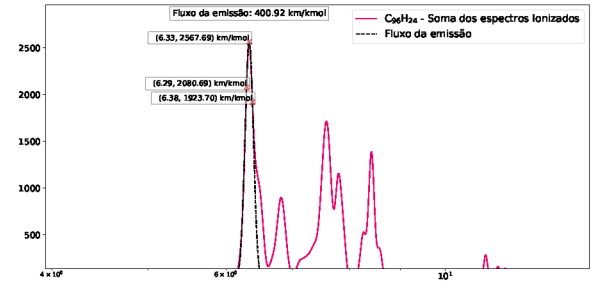
6.2 μm



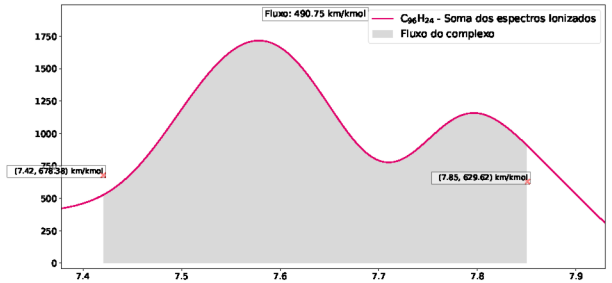
7.7 μm



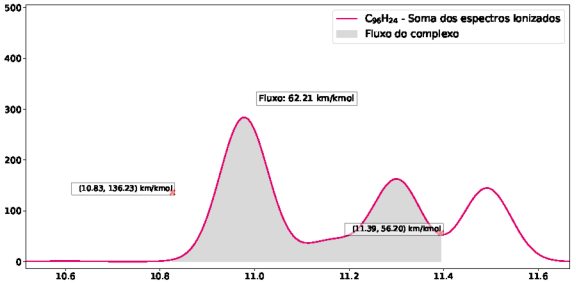
11.3 μm



6.2 μm

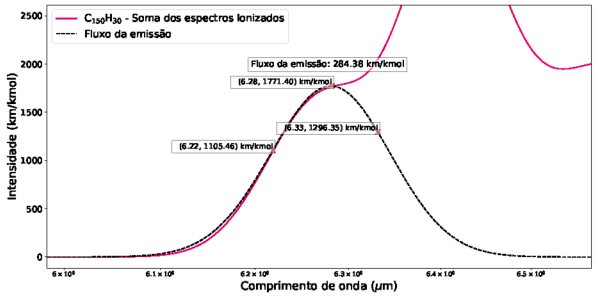


7.7 μm

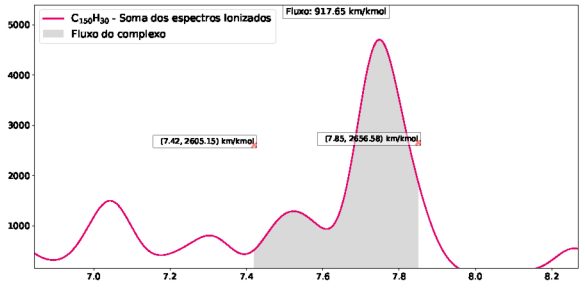


11.3 μm

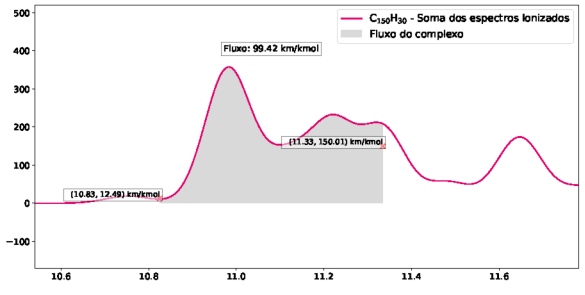
Figura 46: Soma dos espectros no IR cátion e ânion para o $C_{24}H_{12}$, na parte superior, $C_{54}H_{18}$, no meio, e $C_{96}H_{24}$, na parte inferior.



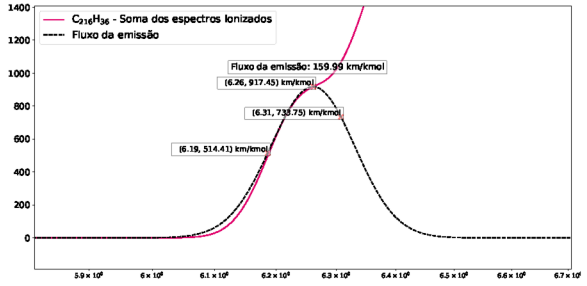
6.2 μm



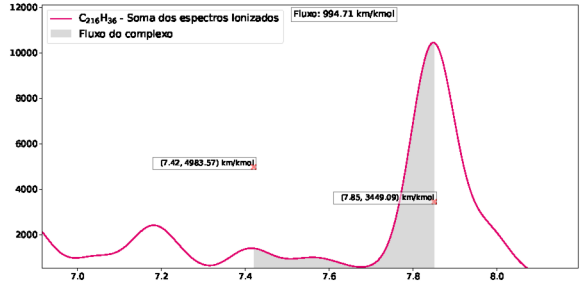
7.7 μm



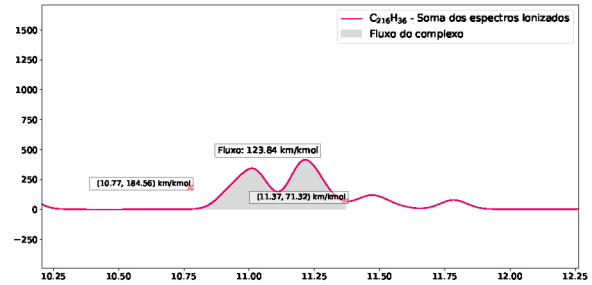
11.3 μm



6.2 μm



7.7 μm



11.3 μm

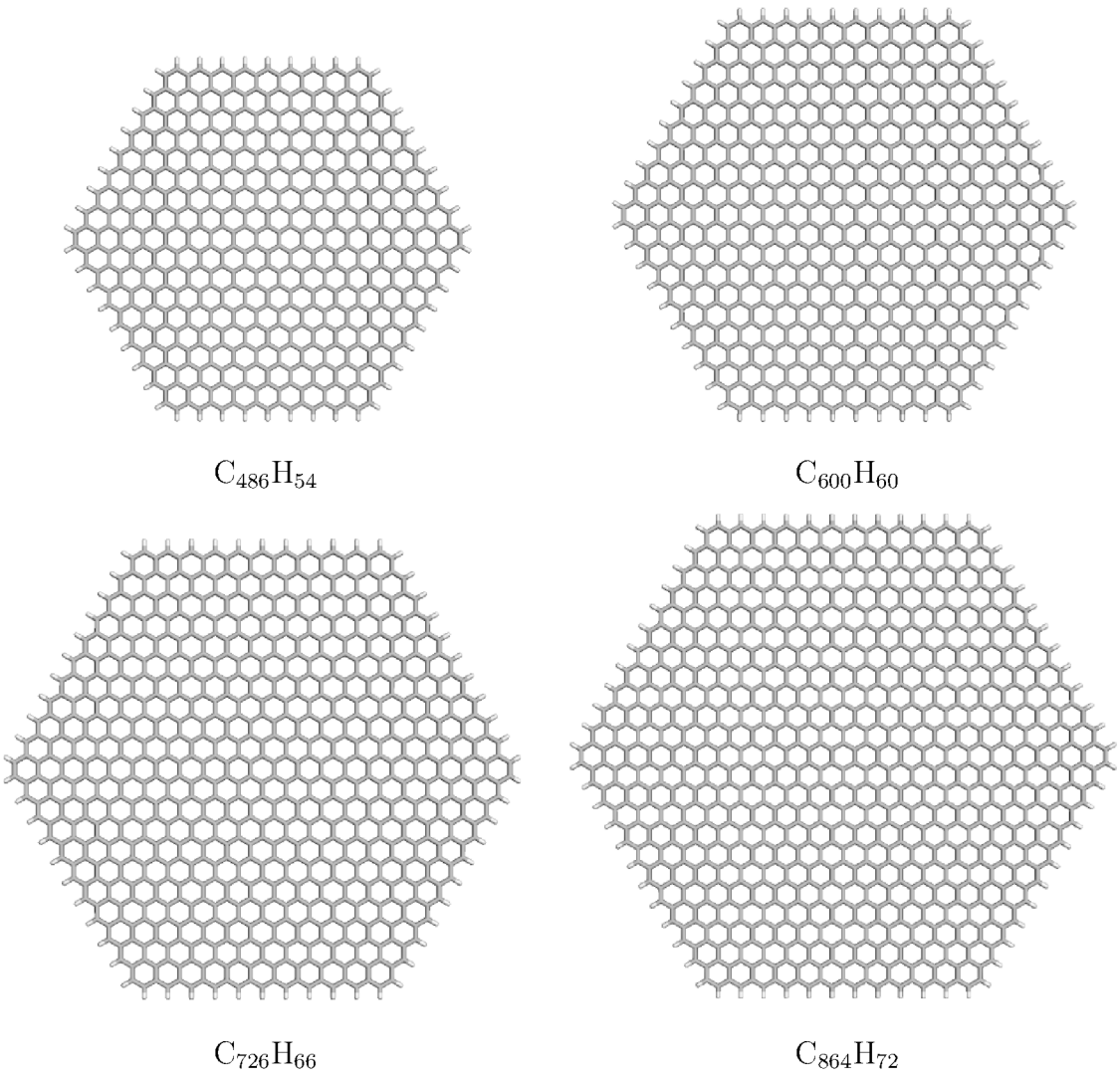
Figura 47: Soma dos espectros no IR cátion e ânion para o $C_{150}H_{30}$, na parte superior, e $C_{150}H_{30}$, na parte inferior.

GEOMETRIAS MOLECULARES DE PAHS MAIORES

Obtivemos os PAHs: $C_{486}H_{54}$, $C_{600}H_{60}$, $C_{726}H_{66}$ e $C_{864}H_{72}$, ilustrado na Figura 48.

Todas essas estruturas foram salvas em arquivos com extensão .xyz, que representam geometrias tridimensionais. Para cada átomo, o arquivo contém sua localização nos eixos x, y e z. Na primeira linha do arquivo, encontra-se o número total de átomos na geometria; na segunda linha, pode-se inserir qualquer descrição ou nome que não impacta na observação da estrutura. Nas demais linhas, cada átomo é representado pela abreviação de seu elemento químico, seguida de suas coordenadas. Veja, a seguir, as quatro primeiras linhas do arquivo .xyz para o $C_{486}H_{54}$:

```
540
XYZ file generated by gabedit : coordinates in Angstrom
C        -11.0681660000          16.3305080000          0.0213060000
C         -9.8364920000          15.6214970000          0.0201340000
...           ...                    ...                    ...
```



$C_{486}H_{54}$ $C_{600}H_{60}$

$C_{726}H_{66}$ $C_{864}H_{72}$

Figura 48: Geometrias moleculares dos PAHs desenvolvidas com auxílio do Gabedit.

RELAÇÃO DE QUANTIDADE DE ÁTOMOS E MEMÓRIA COMPUTACIONAL

Com os dados das moléculas simuladas, é possível analisar a quantidade máxima de memória necessária para cada etapa da modelagem. A etapa de SCF se destaca como a que mais consome memória em comparação com as outras etapas. Como pretendemos ampliar o tamanho dos PAHs, torna-se necessário estimar a memória requerida para concluí-los com êxito, conforme ilustrado na Figura 49.

Vale ressaltar que a memória necessária está diretamente relacionada ao número de núcleos do processador utilizados. Por exemplo, se uma molécula requer 3000 MB de memória por núcleo e são utilizados 10 núcleos, o consumo total será de 30000 MB. Caso a máquina não disponha de memória suficiente, o cálculo não poderá ser realizado com sucesso.

O método para estimar a memória computacional para diferentes moléculas baseia-se na análise dos dados já obtidos para algumas moléculas. Inicialmente, os valores de memória computacional das três menores moléculas conhecidas são utilizados como referência. A partir desses valores, calcula-se o "coeficiente"a para cada molécula, proposto como a razão entre a memória máxima obtida e a quantidade de átomos de carbono da molécula.

$$\text{Coeficiente} = \frac{\text{Memória Máxima}}{\text{Quantidade de Carbono}}$$

Em seguida, calcula-se a variação percentual entre os coeficientes de aumento consecutivos:

$$\text{Variação Percentual} = \frac{\text{Coeficiente}_{i+1} - \text{Coeficiente}_i}{\text{Coeficiente}_i}$$

Esta variação percentual é utilizada iterativamente para estimar os coeficientes de aumento das novas moléculas. O coeficiente de aumento para uma nova molécula é estimado com base no coeficiente de aumento da última molécula conhecida, ajustado pela variação percentual calculada:

$$\text{Novo Coeficiente} = \text{Coeficiente}_{\text{último}} \times (1 + \text{Variação Percentual})$$

Finalmente, a memória máxima da nova molécula é estimada multiplicando-se o novo coeficiente pela quantidade de átomos de carbono da nova molécula:

$$\text{Memória Estimada} = \text{Novo Coeficiente} \times \text{Quantidade de carbono}$$

Este método é aplicado para estimar a memória computacional das seguintes moléculas, $C_{150}H_{30}$, $C_{216}H_{36}$, $C_{294}H_{42}$, $C_{384}H_{48}$, cujos valores obtidos e estimados são apresentados na Tabela 9 e analisados na Figura 49 (o código utilizado está disponível no *GitHub*), ainda estimamos para PAHs maiores, podem ser visto com mais detalhes no Apêndice 10.

Tabela 9: Comparação entre valores obtidos e estimados de memória computacional para diferentes moléculas

Molécula	Valor Obtido (MB)	Valor Estimado (MB)	Diferença (%)
$C_{24}H_{12}$	71.2	-	-
$C_{54}H_{18}$	149.5	-	-
$C_{96}H_{24}$	298.1	-	-
$C_{150}H_{30}$	517.3	522.4	0.99%
$C_{216}H_{36}$	832.8	843.8	1.30%
$C_{294}H_{42}$	1337.7	1288.2	3.70%
$C_{384}H_{48}$	1999.5	1887.1	5.62%

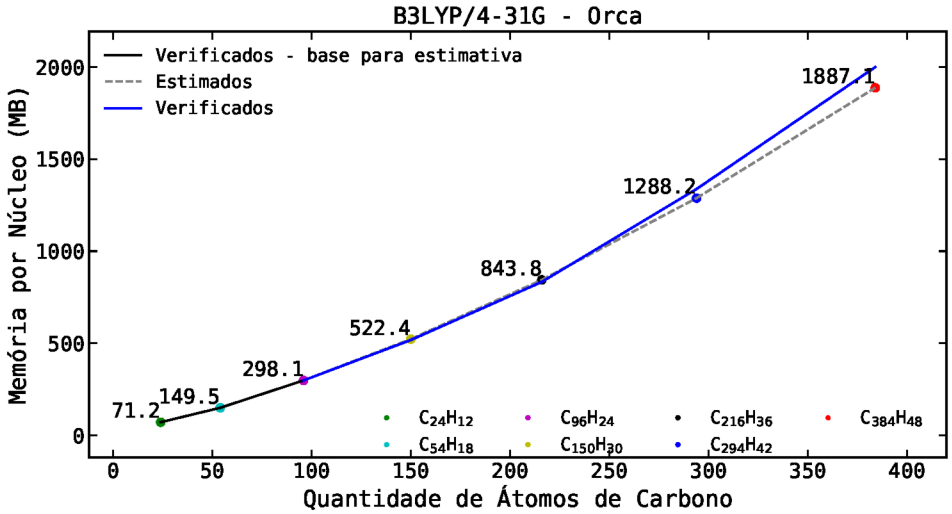


Figura 49: Relação entre memória máxima utilizada por núcleo e quantidade de átomos de carbonos das moléculas modelas e estimativa para as próximas, utilizando B3LYP/4-31G com o *software* Orca. A definição de cada ponto e de linha podem ser obtidas na legenda da figura.