

Universidade de Brasília
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Leonardo de Souza Barbosa

**Propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas
de nanobelt de carbeto de silício**

Brasília-DF

2019

Leonardo de Souza Barbosa

Propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas de nanobelt de carbeto de silício

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós graduação em física teórica do Instituto de Física da Universidade de Brasília para a obtenção do grau de mestre em física.

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: David Lima Azevedo

Brasília-DF

2019

“Propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas de nanobelt de carbeto de silício.”

Por

Leonardo de Souza Barbosa.

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:



Prof. David Lima Azevedo
IF/UnB



Prof. Ricardo Gargano
IF/UnB



Prof. Luciano Almeida Leal
CMBDF

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

*“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas. Para os cientistas, no final de toda
reflexão.
(Max Planck)*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus e a Virgem Maria por ter dado a mim e a minha família muitas bênçãos e a capacidade de poder seguir os meus estudos mesmo com todas as adversidades no caminho que nos afligem.

Agradeço muito ao meu pai, Francisco Hernani Barbosa (*in memoriam*) e a minha mãe, Maria Aparecida de Souza Barbosa por terem me dado todas as condições possíveis de estudo, morais e éticas que me fizeram ser a pessoa que sou hoje.

Agradecimento especial as minhas irmãs mais velhas, Luciane de Souza Barbosa e Lilian de Souza Barbosa que me ajudaram e me acompanharam durante todas as etapas da minha vida acadêmica.

Agradecimento especial a minha companheira Stefânia Knebel por toda paciência e apoio nos momentos mais difíceis durante essa caminhada.

Agradeço o Professor Dr. David Lima Azevedo por sua orientação, paciência, trabalho, amizade e por ter me mostrado o mundo fascinante da área de física molecular que guardarei na minha memória e coração durante todo meu tempo como pesquisador.

Agradeço aos amigos da pós-graduação que fiz durante esse mestrado que de certa forma contribuíram com a pesquisa.

Por fim, eu agradeço a fundação CAPES por ter me dado o suporte financeiro por meio da bolsa e a FAPDF.

Resumo

Recentemente, um *nanobelt* de carbono, nomeado de (12)ciclofenaceno foi sintetizado. Neste trabalho, nós propomos um *nanobelt* de carbeto de silício (SiC *Nanobelt*) derivado do (12)ciclofenaceno com uma fórmula molecular $C_{24}Si_{24}H_{24}$. Nós relatamos os resultados das propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas deste *nanobelt* teórico de carbeto de silício e sua possível síntese. As simulações foram feitas usando o *DMol3*, que é um pacote que usa a teoria do funcional da densidade para calcular as propriedades quânticas das moléculas com alta qualidade. Foi empregada as aproximações LDA e GGA com os funcionais PWC e PBE. Em nossos cálculos, usamos os conjuntos de base numéricas com duplas (DNP) e triplas (TNP) polarizações. Depois de uma otimização completa da geometria, nós encontramos que o SiC *Nanobelt* tem uma *binding energy* estimada em $-12,301$ Ha. É uma molécula com estrutura estável que tem característica de um semicondutor com um *gap* estimado de $2,15$ eV na base TNP com o funcional *GGA/PBE*. Obtemos as propriedades ópticas do SiC *Nanobelt* que absorve na região do visível com um comprimento de onda de aproximadamente 510 nm. As propriedades termodinâmicas como a entropia, entalpia, capacidade calorífica e a energia livre de Gibbs são também reportadas. A energia livre de Gibbs indica que acima de $720K$ ocorre uma reação espontânea. Esta reação espontânea sugere uma possível síntese do *nanobelt* de carbeto de silício.

Palavras-chaves: *Nanobelt*, (12)ciclofenaceno, carbeto de silício, eletrônica, semicondutor, óptica, termodinâmica, propriedades

Abstract

Recently, a carbon nanobelt, named (12)cyclophenacene was synthesized. In this work, we proposed a (12)cyclophenacene derivative of silicon carbide nanobelt (SiC Nanobelt) with a molecular formula $C_{24}Si_{24}H_{24}$. We report results of the electronic, optical and thermodynamic properties of this theoretical silicon carbide nanobelt and its potential synthesis. The simulations were carried out using the *DMol3*, which is a package that uses density functional theory to calculate quantum mechanical properties of molecules with high quality. It was employed LDA and GGA approximations with PWC and PBE functional. In our calculations, we have used a double numerical with polarization (DNP) and triple numerical polarization (TNP) basis sets. After a full geometry optimization, we found that SiC Nanobelt has an estimated binding energy around $-12,301$ Ha. It is a stable structure and has a semiconductor character with gap energy estimated with *GGA* within TNP around 2.15 eV. We have obtained optical properties of SiC Nanobelt that absorbs in the visible region with wavelength around 510 nm. The thermodynamic properties like entropy, enthalpy, heat capacity and Gibbs free energy are reported too. Gibbs free energy indicates that above 720K a spontaneous reaction occurs. This spontaneous reaction suggests a possible synthesis of silicon carbide nanobelt.

Keywords: Nanobelt, (12)cyclophenacene, silicon carbide, electronic, semiconductor, optical, thermodynamic, properties

Lista de ilustrações

Figura 1 – (10)ciclaceno proposto por Heilbronner omitindo os hidrogênios.	11
Figura 2 – <i>all-cis-hexabenz(12)annulene</i> em duas e três dimensões omitindo os hidrogênios.	11
Figura 3 – <i>nanobelts</i> propostos por Vögtle e Stoddart[1].	12
Figura 4 – Diferenças de nanotubos <i>armchair</i> e <i>zigzag</i>	13
Figura 5 – (12)ciclofenaceno.	13
Figura 6 – SiC <i>Nanobelt</i> omitindo os hidrogênios.	14
Figura 7 – Alongamento e contração da ligação.	17
Figura 8 – Variação do ângulo de ligação.	18
Figura 9 – Torsão numa determinada molécula.	19
Figura 10 – Esquema SCF de Kohn-Sham.	29
Figura 11 – SiC <i>Nanobelt</i> proposto em 3D.	35
Figura 12 – Comparação entre o SiC <i>Nanobelt</i> com o (12)ciclofenaceno.	37
Figura 13 – Orbitais moleculares ocupados mais alto (HOMO) do SiC <i>Nanobelt</i> no funcional PBE na base TNP, (<i>isovalue</i> , 0,03). Azul e amarela, positiva e negativa respectivamente.	40
Figura 14 – Orbitais moleculares não ocupados mais baixo (LUMO) do SiC <i>nanobelt</i> no funcional PBE na base TNP, (<i>isovalue</i> , 0,03). Azul e amarela, positiva e negativa respectivamente.	40
Figura 15 – Exemplificando a absorção e emissão óptica.	42
Figura 16 – Espectro de absorção óptica no vácuo do (12)ciclofenaceno.	43
Figura 17 – Espectro de absorção óptica no vácuo do <i>nanobelt</i> de carvão de silício.	44
Figura 18 – Absorção óptica em água do (12)ciclofenaceno.	45
Figura 19 – Absorção óptica em água do SiC <i>Nanobelt</i>	45
Figura 20 – Absorção óptica em diclorometano do (12)ciclofenaceno.	46
Figura 21 – Absorção óptica em diclorometano do SiC <i>Nanobelt</i>	47
Figura 22 – Curvas de entropia e capacidade calorífica do SiC <i>Nanobelt</i>	48
Figura 23 – Curvas da entalpia e da energia livre de gibbs do SiC <i>Nanobelt</i>	49
Figura 24 – Comparação entre as curvas de entropia do SiC <i>Nanobelt</i> e do (12)ciclofenaceno.	50
Figura 25 – Comparação entre as curvas de calor específico do SiC <i>Nanobelt</i> e do (12)ciclofenaceno.	51
Figura 26 – Comparação entre as curvas de entalpia do SiC <i>nanobelt</i> e do (12)ciclofenaceno.	52
Figura 27 – Comparação entre as curvas da energia livre de Gibbs do SiC <i>Nanobelt</i> e do (12)ciclofenaceno.	53

Lista de tabelas

Tabela 1 – Diâmetro em Ångström dos <i>nanobelts</i> a partir do seus respectivos centróides no funcional GGA/PBE na base TNP.	36
Tabela 2 – Comprimento das ligações observados do (12)ciclofenaceno em Å e o comprimento das ligações calculados do (12)ciclofenaceno e do SiC <i>Nanobelt</i> usando o funcional GGA/PBE na base TNP.	36
Tabela 3 – Energia total e <i>binding energy</i> , em Hartree (Ha) na base DNP do (12)ciclofenaceno e do SiC <i>Nanobelt</i>	38
Tabela 4 – Energia total e <i>binding energy</i> , em Hartree (Ha) na base TNP do (12)ciclofenaceno e do SiC <i>Nanobelt</i>	38
Tabela 5 – HOMO, LUMO e <i>gap</i> em elétron volt (eV) na base DNP.	39
Tabela 6 – HOMO, LUMO e <i>gap</i> em elétron volt (eV) na base TNP.	39
Tabela 7 – HOMO, LUMO e <i>gap</i> em elétron volt (ev) com o funcional B3LYP na base 6-31G* e DNP	41

Lista de abreviaturas e siglas

DFT	Density Functional Theory.
LDA	Local Density Aproximation
LSDA	Local Spin Density Aproximation
VWN	Vosko-Wilk-Nusair Fuctional
PWC	Perdew-Wang Functional
GGA	Generalized Gradient Aproximation
MIN	Minimal Basis
DN	Double Numerical Basis
DND	Double Numerical plus d-functions
DNP	Double Numerical Plus Polarization
TNP	Triple Numerical Plus Polarization
DNP+	Double Numerical plus polarization and diffuse functions.
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof functional
SiC	Carbeto de silício
SCF	Self Consistent Field
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr Functional
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr Functional
exp	Exponencial

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Introdução aos <i>Nanobelts</i>	11
1.2	Motivação e objetivos	13
2	CAMPOS DE FORÇAS EMPÍRICOS DA MECÂNICA MOLECULAR	15
2.1	Introdução	15
2.2	Modelos de campos de forças na mecânica molecular	15
2.2.1	Características principais dos campos de força em mecânica molecular	16
2.2.2	Alongamento e contração da ligação	17
2.2.3	Alteração dos ângulos de ligação	18
2.2.4	Termos de torção	18
2.2.5	Interações não-ligadas	19
2.2.5.1	Interações eletrostáticas	19
2.2.5.2	Interações de van der Waals	20
2.2.6	Campo de Força Universal	21
3	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	24
3.1	Introdução a teoria do funcional da densidade	24
3.1.1	Equações de Kohn-Sham	26
3.1.2	Esquema SCF de Kohn-Sham	28
3.2	Aproximação LDA e GGA para o funcional de troca e correlação	29
3.2.1	Aproximação LDA	29
3.2.2	Aproximação GGA e funcional PBE	31
3.2.2.1	Funcional PBE	31
3.2.2.2	Algumas características do funcional PBE	33
3.3	Funcional B3LYP	33
3.4	Pseudopotencial	34
3.5	Conjunto de Bases	34
4	RESULTADOS	35
4.1	Introdução	35
4.1.1	Metodologia	35
4.1.2	Comprimento das ligações e diâmetro das moléculas	36
4.1.3	Energia total e <i>binding energy</i>	38
4.2	Propriedades eletrônicas	38
4.3	Propriedades ópticas	41

4.4	Propriedades termodinâmicas	48
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	54
	Conclusão	54
	REFERÊNCIAS	56
	ANEXO A – TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO NA- CIONAL	61

1 Introdução

1.1 Introdução aos *Nanobelts*

Desde que foram idealizados, primeiro por químicos teóricos [2] nos anos 1950 os *nanobelts* de Carbono vêm intrigando físicos e químicos pelo fato de que poderiam servir como base para a síntese de nanotubos e também pelo fato deles pertencerem a uma classe de macrociclos cujos os orbitais p são radialmente orientados [2, 3]. A importância desses orbitais p radialmente orientados se deve ao fato da possibilidade de haver elétrons π deslocalizados, que é muito comum em anéis aromáticos e que geram uma forte estabilidade na molécula. O primeiro a estudar e propor de forma teórica a estrutura dos (n)Ciclacenos, um *nanobelt* parecido com os que existem hoje, foi Heilbronner [4] que está representado na Figura 1.

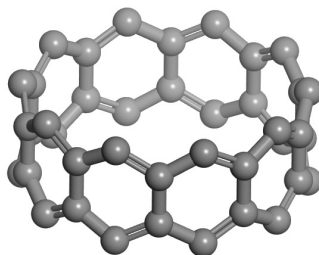
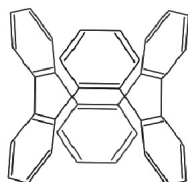
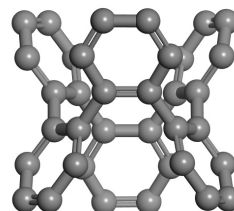


Figura 1 – (10)ciclaceno porposto por Heilbronner omitindo os hidrogênios.

A primeira tentativa de síntese de um *nanobelt* de carbono aconteceu em 1957 realizada por Wittig e Lehman. Eles conseguiram sintetizar com sucesso o *all-cis-hexabenzo(12)annulene* [5].



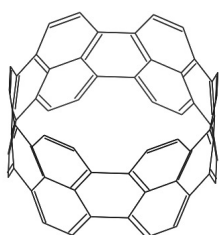
(a) 2D [1].



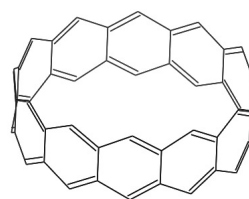
(b) 3D.

Figura 2 – *all-cis-hexabenzo(12)annulene* em duas e três dimensões omitindo os hidrogênios.

Outros grupos de pesquisa proporam novas estruturas de *nanobelts* e tentaram suas respectivas sínteses com o passar dos anos. Nos anos 1980, Vögtle [3, 6] propôs uma molécula com borda *armchair* conhecido como *belts* de Vögtle. Anos mais tarde tentou sintetizá-la, no entanto não obteve sucesso. Stoddart [7] também em meados dos anos 1980 tentou a síntese de uma estrutura com borda *zigzag* denominada como (12)ciclaceno similar com a estrutura proposta por Heilbronner presente na figura 1, no entanto houve apenas um sucesso parcial, pois não conseguiram sintetizar exatamente a molécula proposta inicialmente devido a sua alta reatividade, que acaba implicando uma não estabilidade molecular.



(a) belts de Vögtle.



(b) (12)ciclaceno.

Figura 3 – *nanobelts* propostos por Vögtle e Stoddart[1].

As propriedades eletrônicas dos *nanobelts*, que são determinadas pela sua estrutura e quiralidade [3], vêm chamando a atenção na área de ciências dos materiais pelo fato de preverem propriedades de fotoluminescência e eletroluminescência que podem levar a dispositivos ajustáveis que exibem propriedades fotofísicas especiais [2].

Há dois tipos principais de *nanobelts* que seguem a mesma nomenclatura de padrões de simetria de nanotubos[8]. Há os *nanobelts armchair* e os *zigzag* que seriam uma célula unitária do nanotubo com sua respectiva simetria. Os *nanobelts* do tipo (n)ciclaceno seguem um padrão *zigzag* enquanto os do tipo (n)ciclofenacenos seguem um padrão *armchair*. Os *nanobelts* do tipo *zigzag* ou ciclaceno são mais reativos comparados aos do tipo *armchair* ou ciclofenaceno pelo fato de possuírem menos anéis aromáticos de Clar [3]. O padrão de *armchair* e *zigzag* em nanotubos são definidos a partir da quiralidade, ou seja, dependem de como a folha de grafeno é enrolada. Nas figuras abaixo, é possível notar a diferença entre estes dois tipos de nanotubos.

(a) *Armchair*.(b) *Zigzag*.Figura 4 – Diferenças de nanotubos *armchair* e *zigzag*.

Em 2017, foi sintetizado e isolado pelo grupo do Itami e Segawa [9], um novo *nanobelt* de carbono denominado de (12)ciclofenaceno que está representado na figura 5. Este *nanobelt* pode ser considerado como um pequeno segmento de um nanotubo *armchair* (6,6) [1].



Figura 5 – (12)ciclofenaceno.

A síntese do (12)ciclofenaceno foi um grande marco, tanto para física teórica quanto para a química experimental, pois possibilitou novas tecnologias de síntese como também possibilitou novas idealizações de híbridos desta molécula com o mesmo formato.

1.2 Motivação e objetivos

A síntese do (12)ciclofenaceno mostra o tamanho do desafio tecnológico, pois marca uma reviravolta em 60 anos de um maior número de tentativas frustradas do que tentativas bem sucedidas de síntese dos *nanobelts*. Dessa forma, o estudo teórico dessas estruturas se torna fundamental devido ao fato de preverem a sua estabilidade e a possibilidade de síntese.

A motivação para elaborar essa dissertação veio sobretudo do sucesso da síntese do (12)ciclofenaceno e da possibilidade de construir e propor um híbrido dessa nova molécula com o auxílio de técnicas computacionais de simulação. Neste trabalho, propõe-se

um híbrido com a mesma geometria do (12)ciclofenaceno formado por carbeto de silício ($C_{24}Si_{24}H_{24}$), Figura 6, com o objetivo de se estudar teoricamente por simulação computacional, através da mecânica molecular e pela teoria do funcional de densidade ou DFT, as propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas deste novo *nanobelt* e analisar sua possível síntese, além de investigar suas possíveis aplicações. O nome proposto para esse novo *nanobelt* é *nanobelt* de carbeto de silício ou SiC *nanobelt* e é relatada pela primeira vez neste trabalho.

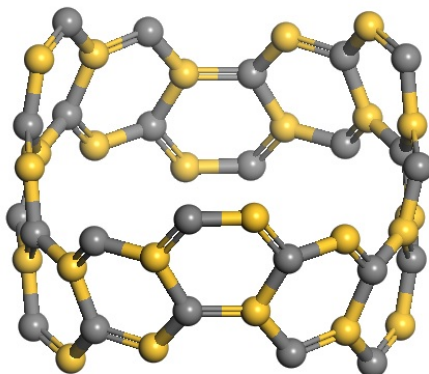


Figura 6 – SiC *Nanobelt* omitindo os hidrogênios.

Por ter muitos temas envolvidos, este trabalho está dividido em dois capítulos destinados ao apanhado teórico e metodológico; No capítulo 2 se discorrerá sobre a fundamentação teórica da mecânica molecular com seus respectivos campos de força. No capítulo 3, se dará um breve apanhado histórico e teórico sobre a Teoria do Funcional de Densidade abordando principalmente suas respectivas aproximações, funcionais e bases que foram empregadas nos cálculos realizados. Os resultados obtidos por meio da simulação computacional juntamente com suas respectivas análises estão presentes no capítulo 4. As conclusões deste trabalho estão presentes no capítulo 5.

2 Campos de forças empíricos da mecânica molecular

2.1 Introdução

Neste capítulo ver-se-á a mecânica molecular juntamente com a teoria por trás dos campos de forças empíricos. Os métodos de campos de forças empíricos da mecânica molecular, ao contrário dos métodos quânticos, ignora os movimentos dos elétrons [10], ou seja, a energia do sistema é calculada a partir das posições dos núcleos. Por este fato, a mecânica molecular é muito empregada em cálculos de sistemas de moléculas que apresentam um número considerável de átomos devido ao seu custo computacional não ser tão grande.

Neste trabalho foi usado como metodologia preliminar para se obter os resultados o campo de força Universal (*Universal Field*) incluído no pacote *Forcite* do programa *Materials Studio* para o cálculo da otimização de geometria da mecânica molecular. Este campo já se mostrou promissor e já está presente em vários pacotes de programas de mecânica molecular.

2.2 Modelos de campos de forças na mecânica molecular

Há vários modelos de campos de forças empíricos usados nos dias de hoje. Estes tipos de campos usam dados já medidos experimentalmente, como por exemplo o tamanho da ligação entre átomos. Em geral, os modelos de campos de forças atuais podem ser resumidos a um potencial da forma [10]:

$$V(r^N) = \sum \frac{k_i}{2}(l_i - l_0)^2 + \sum \frac{k_i}{2}(\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum \frac{V_n}{2}(1 + \cos(n\nu - \gamma)) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right\}. \quad (2.1)$$

Cujo o potencial $V(r^N)$ é uma função da posição dos N átomos do sistema. A equação do potencial (2.1) especifica as quatro contribuições principais de energias do sistema, que são respectivamente: Alongamento da ligação, variação dos ângulos da ligação, termos de torção e por fim, as contribuições dos termos não ligados que incluem termos cruzados e interações eletrostáticas e de van der Waals. O primeiro termo de (2.1) é a interação de pares de átomos que estão ligados. Este termo tem a forma de um potencial harmônico que mostra como a energia cresce à medida que o valor do comprimento se desvia do seu

valor de referência. O segundo termo também apresenta a forma do potencial harmônico e é a soma de todos os ângulos de valência da molécula. O terceiro termo é um potencial de torção que mostra como a energia varia à medida que a ligação rotaciona. O quarto termo de (2.1) são referentes a parte não ligada que são calculados entre todos os pares de átomos (ij) que estão em moléculas diferentes [11]. Neste campo de força mais simples, os termos não ligados são modelados pelo potencial eletrostático de Coulomb e pelo potencial de Lennard-Jones para o caso das interações de van der Waals.

Há campos de forças que apresentam potenciais mais rebuscados com termos e parâmetros a mais com o intuito de deixar, principalmente as propriedades estruturais, mais precisas. O campo de força Universal, que será tratado mais a frente, é um bom exemplo.

2.2.1 Características principais dos campos de força em mecânica molecular

Definir um campo de força qualquer não é apenas escrever a forma do funcional. Precisa-se definir também os parâmetros que estão no funcional. É importante ter em mente que podem ter funcionais iguais com parâmetros diferentes e também pode ter funcionais diferentes com parâmetros diferentes que cujos seus resultados podem ser comparados com alguma precisão relevante [10].

Uma das principais funções dos campos de força que são usados para o modelamento molecular é justamente identificar e reproduzir as propriedades estruturais das moléculas. Com o auxílio dos campos de força é possível prever, apesar da pouca precisão, o espectro molecular.

Uma importante característica do campo de força é a transferibilidade. A transferibilidade nada mais é do que se poder usar os mesmos conjuntos de parâmetros para moldar moléculas que são correlacionadas, ou seja, não é necessário mudar os parâmetros para moléculas que são de certa forma parecidas.

É preciso reforçar que os campos de forças são empíricos, baseados na experiência e observação, dessa forma não há uma forma correta para um campo de força [10]. A escolha de um campo de força deve ser baseada na sua precisão e no seu respectivo custo computacional. Atualmente, devido ao avanço computacional em processamento, a Mecânica Molecular consegue tratar de sistemas mais complexos de forma cada vez mais eficiente.

Ao se tratar um sistema na Mecânica Molecular por meio dos campos de força é preciso especificar o tipo de cada átomo que está presente no sistema. Especificar o tipo de átomo não é só colocar o seu respectivo número atômico. É necessário que o tipo de átomo contenha informações sobre sua hibridização que pode ser do tipo sp , sp^2 e sp^3 . O *input* ao se usar cálculos quânticos é bem mais sofisticado, pois além de conter o número atômico e hibridização, entra também dados sobre a multiplicidade de *spin*, a carga total

e a geometria do sistema.

2.2.2 Alongamento e contração da ligação

Um potencial mais rebuscado para se tratar esse alongamento e contração das ligações seria o potencial de Morse [12]:

$$v(l) = D_e \{1 - \exp[-a(l - l_0)]\}^2. \quad (2.2)$$

O potencial de Morse é um modelo de interação interatômica. Esse potencial tem sido amplamente usado em física molecular, tendo papel importante na descrição de modos vibracionais moleculares [13]. O parâmetro D_e representa a profundidade do mínimo do potencial em que $a = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}$. O parâmetro μ é a massa reduzida e ω é a frequência angular que é dada por $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

O potencial de Morse geralmente não é empregado nos campos de força. Este potencial requer três parâmetros que devem ser especificados para cada uma das ligações, assim gerando um aumento do custo computacional. Na mecânica molecular não é comum as ligações se desviarem tanto dos seus respectivos valores de equilíbrio. Como o potencial de Morse mostra desvios mais significativos dos seus valores de equilíbrio, então é preferível o uso de aproximações mais simples, como o potencial harmônico:

$$v(l) = \frac{k}{2}(l - l_0)^2. \quad (2.3)$$

O parâmetro l_0 é denominado parâmetro do comprimento de referência. Este parâmetro é o comprimento de ligação quando todos os demais termos do campo de força são definidos como zero [10]. Em contraste o valor de equilíbrio do comprimento de ligação é aquele cujo valor da energia é mínimo.

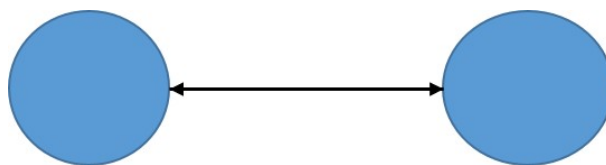


Figura 7 – Alongamento e contração da ligação.

O potencial harmônico (2.3) é uma aproximação aceitável da curva de energia nas regiões próximas do ponto de mínimo, ou seja, nas regiões próximas do estado de equilíbrio. No entanto, a medida que se afasta do ponto de equilíbrio esta aproximação não é mais aceitável. Pode-se adicionar termos de ordens superiores com a intenção de deixar o cálculo mais preciso, assim o potencial ficará da seguinte forma:

$$v(l) = \frac{k}{2}(l - l_0) \left[1 - k'(l - l_0) - k''(l - l_0)^2 - k'''(l - l_0)^3 \dots \right]. \quad (2.4)$$

2.2.3 Alteração dos ângulos de ligação

Os valores de desvios dos ângulos comparados a seus valores de referência geralmente é descrita usando um potencial harmônico do tipo:

$$v(\theta) = \frac{k}{2}(\theta - \theta_0)^2. \quad (2.5)$$

Em que k é uma constante de força da Lei de Hook. Observa-se a partir da equação (2.5) que o potencial da variação dos ângulos aumenta a medida que o ângulo se desvia do seu valor de referência θ_0 . Ao se comparar as energias para variar os ângulos de ligação com as energias para comprimir e esticar as ligações, nota-se que a energia para distorcer os ângulos da ligação é menor que a energia para comprimir e esticá-las.

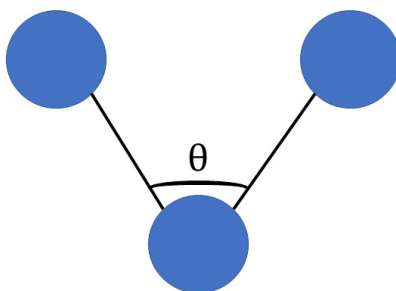


Figura 8 – Variação do ângulo de ligação.

É possível aprimorar o potencial harmônico (2.5) expandindo-o em série de potências com termos de ordens superiores. Assim, a fórmula geral deste potencial ficará:

$$v(\theta) = \frac{k}{2}(\theta - \theta_0) \left[1 - k'(\theta - \theta_0) - k''(\theta - \theta_0)^2 - k'''(\theta - \theta_0)^3 \dots \right]. \quad (2.6)$$

2.2.4 Termos de torção

Os termos de torção e a contribuição da parte não ligada são as que mais causam mudanças significativas na estrutura molecular. Geralmente os termos de torção estão pre-

sentes em campos de força usados para moléculas orgânicas, cujo seu respectivo potencial torsional apresenta a contribuição do quarteto ligado de átomos do sistema A-B-C-D [11].

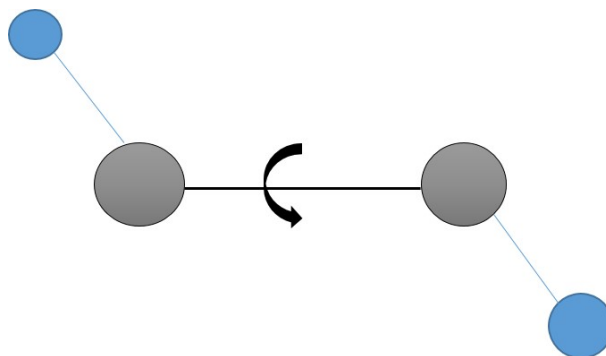


Figura 9 – Torsão numa determinada molécula.

Frequentemente, o potencial torsional é representado como uma expansão em série de cossenos da seguinte forma:

$$v(\nu) = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\nu - \gamma)]. \quad (2.7)$$

Tal que o ν é o ângulo de torsão e γ é o fator de fase. O parâmetro n é denominado de multiplicidade; seu valor indica o número de pontos mínimos a medida que a ligação é rotacionada em 360° . V_n indica uma barreira relativa para a rotação, já que outros termos contribuem para a altura da barreira, como por exemplo as interações não-ligadas. V_n varia a partir da natureza de ligação da molécula. Ao se pegar o exemplo de uma rotação numa ligação entre dois átomos de carbono com hibridização sp^3 [10, 11] o termo torsional pode ser representado com $n = 3$ e $\gamma = 0$, fornecendo mínimos para os seguintes ângulos de torsão; -60° , 60° e 180° e máximos em 0° e $\pm 120^\circ$.

2.2.5 Interações não-ligadas

Representam interações que não dependem de relações de ligação entre os átomos. Estas interações são divididas nas interações eletrostáticas e nas interações de van der Waals.

2.2.5.1 Interações eletrostáticas

Os elementos mais eletronegativos atraem mais elétrons quando comparados a elementos que não são tão eletronegativos [10], assim geram uma distribuição irregular de cargas em uma molécula. Esta distribuição de cargas podem ser aproximadas num arranjo fracionado de cargas pontuais por toda a molécula. Estas cargas são qualificadas

para descrever e reproduzir as propriedades eletrostáticas da molécula. Quando as cargas são restritas a seus centros nucleares, elas são chamadas de cargas atômicas parciais ou cargas atômicas de redes. A interação eletrostática entre duas moléculas ou até mesmo entre diferentes partes da molécula é calculada como uma soma de todas as interações entre pares de cargas pontuais. Empregando a Lei de Coulomb:

$$V(r) = \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.8)$$

Cujo N_a e N_b são os números de cargas pontuais nas duas moléculas. Esta é a expansão de multipolo central que é baseada nos multipolos: monopolo ou carga, dipolo, quadrupolo e octopolo [10]. O interesse principal está no monopolo que é o momento elétrico de menor ordem não nulo, no entanto para algumas moléculas, o monopolo pode não ser tão significativo, assim se faz necessário o uso de dipolos, quadrupolos e octopolos. Cada um dos momentos de multipolo podem ser representados por uma distribuição de cargas apropriada. Para representar o dipolo, usa-se duas cargas separadas a uma determinada distância. Um quadrupolo é representado por quatro cargas e um octopolo é representado por oito cargas. É necessário que todos os momentos não nulos de uma molécula sejam especificados para que assim se possa fazer uma descrição completa da distribuição de carga.

2.2.5.2 Interações de van der Waals

As interações eletrostáticas não abrangem todas as interações não ligadas de um sistema. Devido a isso, é necessário introduzir no campo de força a interação de van der Waals. Esta interação inclui a repulsão e atração entre átomos e moléculas do sistema. A interação de van der Waals apresenta duas contribuições principais: a parte atrativa de curto alcance e a parte da contribuição repulsiva. A parte atrativa, que varia com r^{-6} , é devida a dipolos instantâneos que surgem nas flutuações das nuvens eletrônicas. O dipolo instantâneo pode acabar por induzir um dipolo nos átomos vizinhos, assim criando um efeito atrativo de indução. A contribuição repulsiva, que varia com r^{-12} é devida ao princípio de exclusão de Pauli que proíbe dois elétrons tenham os mesmos números quânticos no sistema simultaneamente [11, 14]. A equação empírica que corresponde a essa interação é o potencial de Lennard-Jones que pode ser descrita como:

$$V(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.9)$$

O potencial de Lennard-Jones descreve a interação entre dois átomos. Há dois parâmetros ajustáveis neste potencial, são eles: o diâmetro de colisão σ , que é a distância entre duas partículas na qual o potencial é zero e a profundidade do poço ϵ .

Interação de van der Waals em sistema poliatômico

Em sistemas poliatômicos há cálculos de interações de van der Waals que envolvem diferentes átomos. Exemplificando, considere o cálculo de interação entre duas moléculas de dióxido de carbono CO_2 ; para realizar este cálculo usando um modelo de dois sítios precisaria de parâmetros de van der Waals não só para as interações carbono-carbono, mas também para as interações oxigênio-oxigênio e carbono-oxigênio. Um sistema que contém N átomos de diferentes tipos precisaria de um conjunto de parâmetros de $N(N-1)/2$ para a interação de diferentes átomos. A determinação destes parâmetros geralmente é bem complicada. Assume-se que estes parâmetros para interações cruzadas podem ser gerados da mesma maneira que os parâmetros dos átomos puros ao se usar a "regra de mistura". Pela regra de mistura de Lorentz-Berthelot, o diâmetro de colisão σ_{AB} para interação $A - B$ é uma média aritmética entre os valores de mesmo átomos [10]:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}). \quad (2.10)$$

E a altura do poço ε_{AB} é dado por uma média geométrica:

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB}}. \quad (2.11)$$

Ao se escrever em termos da separação do mínimo de energia r^* , obtém-se:

$$r_{AB}^* = R_{AA}^* + R_{BB}^*. \quad (2.12)$$

Em que R_{AA}^* e R_{BB}^* são variáveis atômicas iguais a metade de r_{AA}^* e r_{BB}^* respectivamente [10]. A regra de mistura de Lorentz-Berthelot apresenta resultados mais satisfatórios ao ser aplicada a átomos similares. O maior problema dessa regra é o fato do poço ser superestimado pela média geométrica.

Os parâmetros de van der Waals podem ser obtidos de muitas formas. Em alguns campos de forças, tais parâmetros são determinados a partir da análise de cristais ou usando simulações em líquidos e solventes de tal modo que estes parâmetros possam ser otimizados a fim de reproduzir uma gama maior de propriedades termodinâmicas [10].

2.2.6 Campo de Força Universal

O campo de força Universal é um conjunto de parâmetros fundamentais baseados em um conjunto de raios atômicos dependentes da hibridização, conjunto de ângulos de hibridização, parâmetros de interação de van der Waals, barreiras de torsão, inversão e

um conjunto de cargas nucleares efetivas [15]. A forma do campo de força é descrita por um potencial de energia que é uma superposição de várias interações de dois, três e quatro corpos. Este potencial de energia é escrito como uma soma de todas as contribuições:

$$V = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el}. \quad (2.13)$$

O termo E_R é devido a contração e alongamento da ligação, E_θ é devido a variação do ângulo de ligação, E_ϕ é devido a torsão do ângulo diedral, E_ω é devido aos termos de inversão. Os termos E_{vdw} e E_{el} são de contribuições não ligadas, são respectivamente a interação de van der Waals e a interação eletrostática.

Contração e alongamento da ligação

O termo que representa a contração e o alongamento da ligação do campo Universal é descrito como um oscilador harmônico como na equação (2.3) ou pode ser descrito como um potencial de Morse (2.2). O potencial de Morse descreve mais precisamente desde que a mesma inclua termos anarmônicos perto da região de equilíbrio e que leve a uma energia finita para romper as ligações [15, 16].

Variação do ângulo de ligação

O termo que representa a variação do ângulo de ligação no campo Universal, E_θ , não é como um potencial harmônico como na equação (2.5). Este termo é descrito como uma expansão de Fourier de cossenos em θ [15]:

$$E_\theta = K_{IJK} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\theta). \quad (2.14)$$

Usou-se a expansão de Fourier ao invés de um potencial harmônico pelo fato de que a equação (2.14) descreve melhor os movimentos de grande amplitude.

Termos de torsão

O termo de torsão no campo Universal, E_ϕ , para duas ligações IJ e KL conectada pela ligação JK , é descrito como uma expansão de Fourier:

$$E_\phi = K_{IJKL} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\phi)_{IJKL}. \quad (2.15)$$

Em que K_{IJKL} e os coeficientes C_n são determinados pela periodicidade do potencial, pelo ângulo de equilíbrio e pela barreira rotacional V_ϕ . Estas barreiras rotacionais são ajustadas a partir de dados experimentais de determinadas hibridizações.

Termos de inversão

Termos de inversão no campo de força universal são um ou dois termos de uma série de Fourier de cossenos em ω que são usados para átomos I ligados a outros três átomos J, K, L [15]. Para um átomo I ligado a três outros átomos J, K e L é inserido o termo de inversão que descreve a dificuldade de se forçar essas três ligações no mesmo plano. Este termo de inversão também pode descrever o quão é favorável manter as ligações no mesmo plano [16]. A expressão para o potencial de inversão é:

$$E_w = K_{IJKL} [C_0 + C_1 \cos(\omega_{IJKL}) + C_2 \cos(2\omega_{IJKL})]. \quad (2.16)$$

Em que K_{IJKL} é força constante em $kcal/mol$ e ω_{IJKL} é o ângulo entre o eixo IL e o plano IJK .

Interação de van der Waals

No campo de força Universal é usado um potencial de Lennard-Jones similar a equação (2.9) para descrever a interação de van der Waals. A expressão usada é do tipo:

$$E_{vdw} = D_{IJ} \left[-2 \left(\frac{x_{IJ}}{x} \right)^6 + \left(\frac{x_{IJ}}{x} \right)^{12} \right]. \quad (2.17)$$

Em que D_{IJ} é a profundidade do poço em $kcal/mol$ e x_{IJ} é o comprimento da ligação em Angstroms. Estas variáveis são obtidas de parâmetros homonucleares por meio das regras de mistura em sistemas poliatômicos dada pelas equações (2.10) e (2.11).

Interação eletrostática

No campo de força Universal, as interações eletrostáticas são calculadas por:

$$E_{el} = 332.0637 \left(\frac{Q_i Q_j}{\epsilon R_{ij}} \right). \quad (2.18)$$

Em que Q_i e Q_j são as cargas em unidades eletrônicas. R_{ij} é a distância em angstroms e ϵ é a constante dielétrica [15]. Aqui, a constante dielétrica é $\epsilon = 1$ para o campo de força Universal.

Exclusão dos termos não ligados

No campo de força Universal as interações não ligadas de van der Waals e eletrostática são excluídas para átomos que estão ligados uns aos outros.

3 Teoria do Funcional de Densidade

Neste capítulo será abordada os fundamentos teóricos da metodologia que permitiu os cálculos quânticos de otimização das moléculas estudadas.

3.1 Introdução a teoria do funcional da densidade

DFT ou *Density Functional Theory* ou numa tradução livre Teoria do Funcional de Densidade é uma abordagem quântica para se tratar as estruturas eletrônicas dos átomos e moléculas. Atualmente o DFT é a ferramenta mais promissora para o cálculo de estrutura eletrônica. É bastante usado para prever propriedades moleculares como por exemplo a estrutura de banda. Esta teoria usa a densidade total eletrônica $\rho(r)$ com o intuito de computar sistemas de muitos elétrons.

Os primórdios do DFT se deu quando Llewellyn H. Thomas e Enrico Fermi em 1927 usaram uma proposta estatística por meio da variável fundamental da densidade eletrônica para resolver a equação de Schrödinger ao invés de se usar a função de onda [17, 18, 19]. Em 1964 Hohenberg e Kohn publicaram dois teoremas que se tornaram a base para o DFT [20]. Em 1998, Walter Kohn, o criador do DFT e John Pople, o primeiro a implementar o DFT computacionalmente foram laureados com o Nobel de Química [1]. Ao se contrastar o DFT com os métodos semi-empíricos [21], nota-se que o hamiltoniano usado é bem definido o que faz que não seja necessário aproximações, a partir de dados empíricos, em nenhum dos parâmetros. Desta forma, o DFT pode ser considerado como uma teoria de natureza *ab initio* ou primeiros princípios. A teoria de funcional de densidade se desenvolveu bastante nas décadas seguintes principalmente com o avanço computacional e se mostrou muito eficiente em cálculos de otimização de geometria, estrutura eletrônica molecular, frequências vibracionais, descrevendo, principalmente, grandes sistemas moleculares de forma realística. Atualmente, devido ao sucesso teórico e experimental, a teoria do funcional de densidade vem sendo empregada em diversas áreas, como a área farmacêutica, na biotecnologia, na ciência dos materiais no estudo de polímeros e também em estado sólido [21].

A teoria do funcional de densidade é baseada em dois teoremas de Hohenberg-Kohn [20, 22]:

Primeiro teorema

As propriedades eletrônicas de um sistema podem ser obtidas de forma única a partir da densidade eletrônica $\rho(r)$ de tal forma que o potencial externo $v_{ext}(r)$ é o único funcional da densidade eletrônica.

Segundo teorema

Dada uma densidade eletrônica aproximada $\tilde{\rho}(r) > 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, onde N é o número de elétrons, então pelo princípio variacional a energia total será sempre maior ou igual comparada a energia exata do sistema, em outras palavras, $E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho]$, em que $E[\rho]$ é da forma de (3.7).

Dado um sistema molecular formado por N elétrons e M núcleos, tem-se da equação de Schrödinger eletrônica em unidades atômicas:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (3.1)$$

A Hamiltoniana eletrônica na aproximação de Born-Oppenheimer [23] \hat{H} , em unidades atômicas, é dada por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|R_A - r_i|}. \quad (3.2)$$

Cujo o primeiro termo dessa hamiltoniana é devido a energia cinética dos elétrons. O segundo e terceiro termos são interações elétron-elétron e elétron-núcleo respectivamente. O terceiro termo da equação (3.2) que representa a interação elétron-núcleo é denominado potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Este potencial externo é o responsável por determinar a hamiltoniana do sistema, permitindo obter a função de onda correspondente obtendo assim a densidade eletrônica do sistema [24]. O Potencial externo pode ser escrito como:

$$v_{ext}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|R_A - r_i|}. \quad (3.3)$$

A partir da equação (3.1) é possível encontrar uma expressão para a energia total $E[\rho]$ para o sistema de muitos elétrons. Usando a notação de brackets de Dirac, tem-se que a energia é dada por:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \left\langle \psi \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \psi \right\rangle + \langle \psi | v_{ext}(\vec{r}) | \psi \rangle. \quad (3.4)$$

A densidade eletrônica pode ser escrita, em unidades atômicas como:

$$\rho(\vec{r}) = \psi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}). \quad (3.5)$$

Logo, a partir da média do potencial externo na equação (3.4) e usando a definição (3.5), tem-se que:

$$\langle \psi | v_{ext}(\vec{r}) | \psi \rangle = \int \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)^* v_{ext}(\vec{r}) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.6)$$

Reescrevendo a energia total (3.4) a partir do resultado de (3.6) é obtido uma expressão simplificada da energia, em termos da densidade, que pode ser escrita como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.7)$$

O termo $F[\rho]$ é um funcional da densidade que independe do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ e que contém os termos relacionados a energia cinética dos elétrons interagentes e os termos das interações de Coulomb de longo alcance. $F[\rho]$ é escrito como [20, 22]:

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (3.8)$$

Assim, substituindo a expressão (3.8) em (3.7) a equação da energia pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.9)$$

A equação acima aparece no artigo de Kohn e Sham de 1965 [22]. É possível observar em (3.9) as respectivas correspondências com os dois teoremas de Hohenberg-Kohn de 1964 [20].

3.1.1 Equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham, por analogia, são a equação de Schrödinger para um sistema com partículas não-interagentes, no caso elétrons, que geram uma densidade eletrônica igual ao de um sistema com elétrons interagentes.

Em seu artigo, Kohn e Sham reescreveram o funcional da energia cinética de elétrons interagentes $T[\rho]$ do sistema (3.9) como sendo a soma de duas contribuições; um termo de elétrons de sistemas não-interagentes e um termo de troca e correlação, em outras palavras $T[\rho]$ pode ser escrito como:

$$T[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.10)$$

Onde $T_S[\rho]$ é a energia cinética de sistema de elétrons não-interagentes e $E_{xc}[\rho]$ é o termo que representa uma correção na energia cinética usando efeitos quânticos de correlação e de troca (*Exchange*). Quando a densidade eletrônica varia lentamente, $E_{xc}[\rho]$ pode ser escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.11)$$

Onde $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ é uma energia de correlação e troca por elétron num gás uniforme de elétrons com densidade $\rho(\vec{r})$ [22]. Aplicando (3.10) em (3.9) a energia total pode ser escrita como:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.12)$$

Minimizando o funcional da energia (3.12) com relação a $\rho(\vec{r})$, ou seja, $\frac{\delta E[\rho]}{\delta[\rho(\vec{r})]} = 0$ e usando o princípio variacional, encontra-se as equações de Kohn-Sham [22]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi^{KS}(\vec{r}) = E^{KS} \psi^{KS}(\vec{r}). \quad (3.13)$$

Em que $v_{eff}(\vec{r})$ é um potencial fictício efetivo, denominado também como potencial de Kohn-Sham que pode ser descrito da seguinte maneira:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (3.14)$$

A função de onda $\psi^{KS}(\vec{r})$ para um estado fundamental dos elétrons não-interagentes é representado por um determinante de Slater com N funções de onda de um elétron $\phi_i(r)$ [17]. O determinante de Slater mostra uma assimetria nas funções de onda que respeitam o princípio de exclusão de Pauli. Assim, pode-se escrever a função de onda $\psi^{KS}(\vec{r})$ como sendo:

$$\psi^{KS}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1^{KS}(\vec{r}_1) & \phi_2^{KS}(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N^{KS}(\vec{r}_1) \\ \phi_1^{KS}(\vec{r}_2) & \phi_2^{KS}(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N^{KS}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1^{KS}(\vec{r}_N) & \phi_2^{KS}(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N^{KS}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.15)$$

Onde cada elemento da matriz são os orbitais, $\phi_i(r)$ das funções de onda espaciais que são empregados na equação de Kohn-Sham, ou seja:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}). \quad (3.16)$$

Cujo os autovalores ε_i são as energias das respectivas autofunções ϕ_i . A densidade eletrônica do sistema fictício, ou seja, não-interagente $\rho_s(\vec{r})$ é igual a densidade eletrônica do sistema interagente $\rho(\vec{r})$, numa linguagem matemática, tem-se que:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}). \quad (3.17)$$

Agora, é preciso encontrar a forma final da energia da energia total (3.12). Para tal, multiplica-se a equação de Kohn-Sham (3.16) pela a função de onda complexa conjugada $\phi_i^{*KS}(\vec{r})$. Integrando essa expressão em todo o espaço e somando sobre todos os orbitais que são ocupados e usando a expressão (3.14), encontra-se a expressão final para a energia que é dada por:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.18)$$

Tal que $v_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca-correlação que inclui os termos de interação entre as partículas, que é dado por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.19)$$

O principal desafio para a teoria do funcional de densidade é encontrar expressões aproximadas para o $E_{xc}[\rho]$, já que não há ou ainda não se conhece expressões exatas para o mesmo. O funcional $E_{xc}[\rho]$ é universal e não depende dos materiais e moléculas que estão sendo investigadas. As aproximações mais usadas atualmente para o funcional de troca e correlação e que também foram usadas nesse trabalho são; *Local Density Approximation (LDA)* e *Generalized Gradient Approximation (GGA)*.

3.1.2 Esquema SCF de Kohn-Sham

Self-Consistent Field ou SCF é um método computacional iterativo que a partir de um *input* com a especificação da molécula, ou seja, dado os determinados números

atômicos, coordenadas nucleares, número de elétrons, conjunto de bases [25] e de um chute inicial da densidade eletrônica é possível resolver a equação de Kohn-Sham várias vezes até que os resultados converjam. A figura 10 é um esquema resumido do método SCF e suas respectivas etapas.

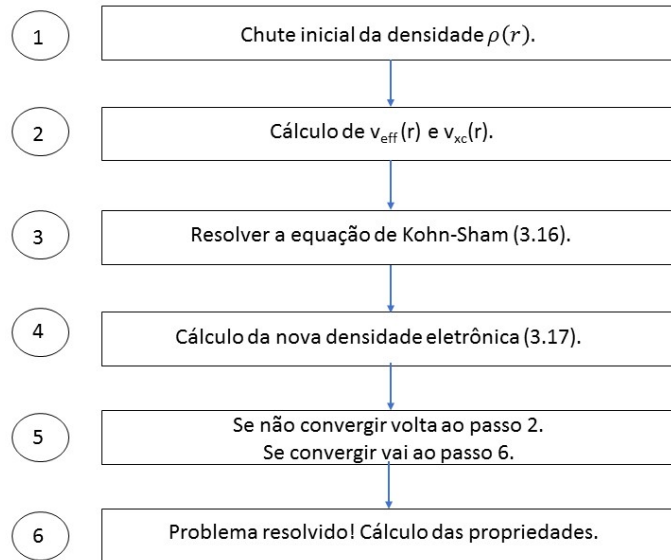


Figura 10 – Esquema SCF de Kohn-Sham.

Ao fim do processo SCF com a convergência dos resultados é gerado observáveis físicos que representam as propriedades calculadas durante o ciclo autoconsistente.

3.2 Aproximação LDA e GGA para o funcional de troca e correlação

3.2.1 Aproximação LDA

Na aproximação da densidade local ou LDA, a expressão para o funcional de energia de correlação e de troca pode ser considerado contínuo e escrito como na equação (3.11), ou seja, a densidade eletrônica é descrita como um gás uniforme de elétrons constante em todo o espaço. A energia de troca e correlação é dividida em dois termos; um termo de energia de troca e outro de energia de correlação, ou seja:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = \varepsilon_x^{LDA} + \varepsilon_c^{LDA} . \quad (3.20)$$

O funcional usado no LDA foi o PWC. Neste funcional é proposto uma representação analítica para a energia de correlação ε_c para um gás de elétron uniforme como função de

um parâmetro de densidade denominado Raio de Wigner-Seitz r_s e de uma polarização de *spin* ζ [26]. Este funcional por apresentar termos com correções de polarização de *spin* pode ser empregado numa aproximação denominada de LSDA (Local Spin Density Approximation). No funcional PWC, o termo de troca é dado por [27]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.21)$$

A representação proposta do termo de correlação é baseada em resultados de simulação de Monte Carlo quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes baseado no trabalho de Ceperley e Alder [28]. Uma dessas energias de correlação propostas baseadas no trabalho de Ceperley e Alder é uma relação paramétrica de Perdew e Zunger [29] que apresentam os seguintes resultados em unidades atômicas:

$$\varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} -0,1432/(1 + 1,9529r_s^{1/2} + 0,3334r_s), r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311\ln(r_s) - 0,0116r_s + 0,0020r_s\ln(r_s), r_s < 1 \end{cases}. \quad (3.22)$$

A energia de correlação proposta por Perdew e Zunger apresenta uma limitação, pois não se aplica a um sistema com o número ímpar de elétrons [10]. Outra energia de correlação também baseada pelo trabalho de Ceperley e Alder foi tratada por Vosko, Wilk e Nusair [30] no funcional VWN proposto por eles que é dado por:

$$\varepsilon_c^{VWN}(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0^2)}{X(x_0)} + \frac{b+2x_0}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}. \quad (3.23)$$

Em que $A = 0,0621814$; $x = r_s^{1/2}$; $X(x) = x^2 + bx + c$; $Q = (4c - b^2)^{1/2}$; $x_0 = -0,409286$; $b = 13,0720$; $c = 42,7198$ em unidades atômicas.

O funcional VWN apresenta uma forma analítica da energia de correlação bastante complicada. No funcional PWC, usado neste trabalho, a energia de correlação proposta é mais simples e seus resultados convergem com o funcional VWN. A energia de correlação do funcional PWC é dada em função do raio de Wigner-Seitz r_s e é escrita como [26, 24]:

$$\varepsilon_c^{PWC}(r_s) = \alpha_1(1 + \alpha_2 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{\alpha_1 \left(\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{\frac{3}{2}} + \beta_4 r_s^2 \right)} \right]. \quad (3.24)$$

com $\alpha_1 = 0,062182$; $\alpha_2 = 0,21370$; $\beta_1 = 7,5957$; $\beta_2 = 3,5876$; $\beta_3 = 1,6382$; $\beta_4 = 0,49294$; para $\varepsilon_c^{PWC}(r_s)$ e $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ em unidades atômicas [24].

Em situações em que a densidade eletrônica varia bastante, como por exemplo em algumas moléculas e proteínas, a aproximação LDA falha, dessa forma se faz necessário

incluir um gradiente da densidade eletrônica com o intuito de tratar a não homogeneidade presentes em alguns sistemas eletrônicos.

3.2.2 Aproximação GGA e funcional PBE

Para sistemas cuja a densidade eletrônica não é uniforme, se faz necessário o emprego da aproximação do gradiente generalizado ou GGA que utiliza uma aproximação não local. Pelo fato da densidade eletrônica não ser constante, a expressão (3.11), que representa energia E_{xc} precisa ser modificada a fim de introduzir um gradiente da densidade eletrônica. Desta forma E_{xc} é escrito como [1, 31]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \int f_{xc}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}), \nabla(\rho^\uparrow(\vec{r})), \nabla(\rho^\downarrow(\vec{r}))) d^3\vec{r}. \quad (3.25)$$

Em que $\rho^\uparrow(\vec{r})$ e $\rho^\downarrow(\vec{r})$ são densidades de *spin* eletrônicas, tal que $\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r})$. A grande questão é encontrar a melhor expressão para f_{xc} na equação (3.25) o que gera bastante debate [31]. Em geral, o funcional de troca e correlação E_{xc}^{GGA} é escrito como uma contribuição da soma da energia de troca E_x^{GGA} calculado a partir do valor esperado da interação elétron-elétron usando um determinante de Slater dos orbitais de Kohn-Sham [32] e da energia de correlação E_c^{GGA} que surge de dentro da função de onda da interação e, portanto, é de ordem superior na interação elétron-elétron. E_{xc}^{GGA} é escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (3.26)$$

3.2.2.1 Funcional PBE

Um dos funcionais mais usados atualmente é o PBE [31, 33, 34] que é um funcional não empírico para a aproximação do gradiente generalizado. Um funcional não empírico ou *ab initio* usa apenas as regras gerais da mecânica quântica para definir seus respectivos parâmetros [35]. O funcional PBE foi contruído para manter a confiabilidade e as características corretas da aproximação LSDA. O funcional de troca e correlação $E_{xc}^{PBE}[\rho]$ é dividido no termo de troca e correlação como na equação (3.26). O funcional de troca no caso do PBE é:

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\rho) f_x^{PBE}(s) d^3\vec{r}. \quad (3.27)$$

Onde ε_x é dado pela expressão (3.21) e

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}. \quad (3.28)$$

Em que $\kappa = 0,804$ e $\mu = 0,21951$ e s é a densidade do gradiente reduzida (3.29).

Algumas restrições físicas são satisfeitas usando a densidade do gradiente reduzida para o spin, s , que é dada por:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}}. \quad (3.29)$$

A expressão da densidade reduzida do gradiente (3.28) é um parâmetro adimensional e um argumento da função f_{xc} que corrige o modelo de um gás de elétrons uniforme, ou seja, é um parâmetro que representa uma inhomogeneidade local do sistema que mede quão rápido e quanto a densidade varia [32].

O termo de correlação do funcional PBE é [31]:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f_c^{PBE}(r_s, \zeta) d^3\vec{r}. \quad (3.30)$$

Em que f_c^{PBE} é dado por :

$$f_c^{PBE}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^h(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, \tau). \quad (3.31)$$

Onde o termo $\varepsilon_c^h(r_s, \zeta)$ é o termo de correlação de uma distribuição homogênea para um gás de elétrons interagentes. O termo $H(r_s, \zeta, \tau)$ é dado pela seguinte expressão:

$$H(r_s, \zeta, \tau) = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} \tau^2 \left[\frac{1 + A\tau^2}{1 + A\tau^2 + A^2\tau^2} \right] \right\}. \quad (3.32)$$

Em que o parâmetro A é dado por:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\varepsilon_c^h / \left(\gamma \phi^3 e^2 / a_0 \right) \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (3.33)$$

Com $\zeta = \left(\frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho}\right)$ que é a polarização relativa de *spin*, $\tau = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2\phi k_s \rho}$ que é uma outra densidade reduzida do gradiente adimensional em que $k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_0}}$ e $K_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$. Aqui

$\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] / 2$ é uma fator de escala de *spin* [31, 36], $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ e $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi \simeq 0,031091$.

No funcional PBE, a energia de troca-correlação depende da densidade ρ , da densidade reduzida s e polarização de *spin* ζ , sendo escrito como:

$$E_{xc}^{PBE}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}^{PBE}(r_s(\vec{r}), s(\vec{r}), \zeta(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (3.34)$$

A expressão (3.34) representa exatamente qualquer GGA quando a polarização de *spin* ζ independe de \vec{r} e é sempre aproximadamente válida [31].

Há outros funcionais que propõem novas melhorias e correções do funcional de troca-correlação E_{xc}^{GGA} . Há também funcionais híbridos que são uma composição de outros funcionais. Os funcionais mais usados hoje em dia, além do PBE, é o BLYP [37, 38] e o híbrido B3LYP [39, 40].

3.2.2.2 Algumas características do funcional PBE

O funcional mais universal da aproximação GGA é o PBE [35]. O fato de ser universal se dá pelo fato de que este funcional é construído usando apenas o formalismo teórico da mecânica quântica. Em resultados obtidos usando o funcional PBE, observa-se que para moléculas há uma melhora nas energias de ligação e atomização quando se compara com a aproximação LSDA [24]. O funcional PBE descreve de melhor forma os parâmetros de rede bem como as propriedades magnéticas de metais [24].

O funcional PBE se reduz a uma aproximação local LSDA quando a densidade reduzida do gradiente (3.29) vai a zero, ou seja, $s = 0$. Repare que o funcional de troca-correlação (3.34) é uma extrapolação contínua da energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo na aproximação LSDA. A aproximação GGA com o funcional PBE mantém as características e os resultados corretos da aproximação LSDA [34].

Para as densidades de valência, a dependência da polarização de *spin* ζ do funcional PBE de troca-correlação modifica pouco a medida que s varia, o que implica que para densidade de valência a dependência de *spin* das aproximações LSDA e GGA com funcional PBE são muito similares, assim E_{xc}^{PBE} cresce com o aumento da polarização de *spin* [34].

3.3 Funcional B3LYP

Funcionais híbridos, como o B3LYP, são funcionais que diferem dos funcionais da aproximação GGA por incluírem um termo adicional que representa o termo de troca calculado pelo método de Hartree-Fock. O funcional de troca-correlação, E_{xc}^{B3LYP} , do

funcional B3LYP é dado por uma combinação linear dos termos de troca e de correlação de outros funcionais com três coeficientes de Becke e é dado por [40, 39]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN}. \quad (3.35)$$

Em que os coeficientes são $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$. Estes coeficientes foram sugeridos por Becke [40, 38]. No funcional acima está presente ainda o funcional de correlação de LYP [37, 38] e o termo de correlação de Vosko-Wilk-Nusair, E_c^{VWN} , que pode ser visualizado na equação (3.23).

3.4 Pseudopotencial

O pseudopotencial é um potencial efetivo cuja a finalidade é tratar sistemas usando apenas a contribuição dos elétrons da camada de valência. O núcleo atômico e os elétrons mais próximos do núcleo não participam de forma contundente das ligações químicas, assim as propriedades físicas de uma molécula são determinadas na maior parte pelos elétrons da camada de valência que apresentam grande participação nas ligações químicas [41]. Em geral, o potencial efetivo real é substituído pelo pseudopotencial que remove a contribuição dos núcleos e dos elétrons próximos ao núcleo e escreve os elétrons de valência como uma pseudofunção de onda com o intuito de facilitar os cálculos a fim de minimizar o custo computacional. O pseudopotencial usado nesse trabalho foi o *density functional semicore pseudopotential* ou DSPP [42].

3.5 Conjunto de Bases

Os conjuntos de bases usados nesse trabalho estão presente no módulo *DMol3* do programa *Materials Studio*. Nesse módulo estão presentes as seguintes bases: MIN, DN, DND, DNP, TNP e DNP+ que são de natureza numérica [43]. Essas notações de base são restritas ao programa usado, no entanto elas têm uma equivalência com os conjuntos de base *Gaussian double-zeta* (DZ) e *triple-zeta* (TZ). As bases usadas nos cálculos apresentados no capítulo 4 foram as bases DNP e TNP. A base DNP ou *Double Numerical Plus Polarization* é uma base que inclui uma polarização no orbital p em todos os átomos de hidrogênio, ela é análoga a base 6-31G** [44, 45, 46, 47]. Essa base dá uma precisão melhor, porém com um custo computacional um pouco alto. A outra base TNP [48] ou *Triple Numerical Plus Polarization* adiciona funções de polarização em todos os átomos, ela é análoga a base 6-311G** [49]. Essa base dá uma precisão maior comparada a base DNP, no entanto seu custo computacional é bem maior. As bases DNP e TNP foram usadas nas aproximações LDA e GGA.

4 Resultados

4.1 Introdução

Neste capítulo será apresentado as propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas do SiC *Nanobelt*. Com base nas simulações e cálculos feitos foi possível determinar o gap desta molécula bem como sua absorção óptica e suas propriedades termodinâmicas.

4.1.1 Metodologia

O *nanobelt* de carbeto de silício está representado na figura 11. O (12)ciclofenaceno foi construído a partir da folha de grafeno e o SiC *Nanobelt* foi construído a partir do (12)ciclofenaceno. A primeira otimização da geometria foi feita usando a mecânica molecular, por meio do módulo *Forcite* do programa *Materials Studio*, devido a seu custo computacional ser menor. Em seguida, a partir da pré-otimização realizada, utilizou-se a teoria do funcional de densidade, por meio do módulo DMol3 [43, 50] para encontrar a geometria de menor energia e calcular as propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas da molécula utilizando as aproximações LDA e GGA empregando um pseudopotencial. Uma grade de integração *Fine* foi usada para convergir as otimizações de geometria para alta precisão, controlando a precisão com que os elementos da matriz da hamiltoniana são computados. Para realizar a otimização da geometria, foram considerados os seguintes critérios de tolerância de convergência: mudança máxima de energia durante o ciclo autoconsistente (SCF) durante a otimização $1.0 \times 10^{-5} Ha$. Força máxima de $2,0 \times 10^{-3} Ha/\text{\AA}$, ou seja, específica a mudança máxima na força durante a otimização. Um deslocamento atômico máximo não superior a $5,0 \times 10^{-3} \text{\AA}$ durante a otimização e um limite para a convergência de densidade do SCF de $1,0 \times 10^{-6}$. Na aproximação LDA, usou-se o funcional PWC com as bases DNP e na aproximação GGA foi usado o funcional PBE com as bases DNP e TNP.

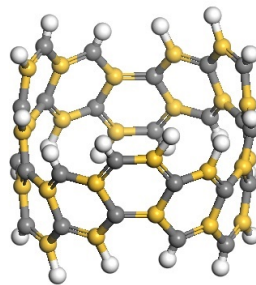


Figura 11 – SiC *Nanobelt* proposto em 3D.

4.1.2 Comprimento das ligações e diâmetro das moléculas

A figura 12 mostra a diferença entre o *nanobelt* híbrido de carbeto de silício ($C_{24}Si_{24}H_{24}$) e o (12)ciclofenaceno ($C_{48}H_{24}$). Essa diferença se dá sobretudo ao diâmetro dos *nanobelts*. Ligações de silício-carbono e silício-hidrogênio tendem a ser maiores quando comparadas as ligações de carbono-carbono e carbono-hidrogênio respectivamente, Tabela 2. Por esse motivo é de se esperar que o *nanobelt* híbrido de carbeto de silício possua um diâmetro maior quando comparado ao *nanobelt* (12)ciclofenaceno. Essa diferença entre os diâmetros calculados pode ser vista na tabela 1. Nota-se uma diferença nos diâmetros de 2, 14 Å que a nível molecular é bastante expressiva. Ao se comparar o diâmetro do (12)ciclofenaceno calculado aqui com o diâmetro apresentado no artigo [9], é possível observar uma convergência nos resultados. O diâmetro experimental do (12)ciclofenaceno foi de 8,324 Å que corrobora com o diâmetro calculado da mesma molécula na tabela 1. Na tabela 2, está presente o comprimento experimental ou observado e o comprimento calculado de algumas ligações entre os átomos de carbono do (12)ciclofenaceno [9]. Na tabela 2 está presente o comprimento das ligações do (12)ciclofenaceno usando o funcional GGA/PBE na base TNP a fim de corroborar a metodologia usada neste trabalho. Observa-se que os dados obtidos na tabela 2 são bem próximos, em que alguns comprimentos calculados são iguais aos valores experimentais.

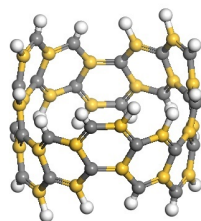
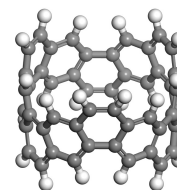
Tabela 1 – Diâmetro em Ångström dos *nanobelts* a partir do seus respectivos centróides no funcional GGA/PBE na base TNP.

Molécula	Diâmetro calculado	Diâmetro experimental
(12)ciclofenaceno	8,314	8,324
SiC <i>Nanobelt</i>	10,454	Não medido

Tabela 2 – Comprimento das ligações observados do (12)ciclofenaceno em Å e o comprimento das ligações calculados do (12)ciclofenaceno e do SiC *Nanobelt* usando o funcional GGA/PBE na base TNP.

(12)ciclofenaceno			SiC <i>Nanobelt</i>	
Ligação	Observado (Å)[9]	Calculado (Å)	Ligação	Calculado (Å)
C1-C1*	1,351(7)	1,360	Si1-C1*	1,741
C5-C9	1,345(4)	1,361	C5-Si9	1,742
C3-C3*	1,463(6)	1,461	Si3-C3*	1,803
C7-C11	1,464(4)	1,460	C7-Si11	1,803
C1-C2	1,444(4)	1,444	Si1-C2	1,791
C5-C6	1,450(4)	1,444	C5-Si6	1,793
C9-C10	1,453(4)	1,444	Si9-C10	1,791
C2-C3	1,422(4)	1,435	C2-Si3	1,813
C6-C7	1,424(4)	1,434	Si6-C7	1,817
C10-C11	1,423(4)	1,434	C10-Si11	1,813
C2-C8	1,397(4)	1,402	C2-Si8	1,766
C4-C6	1,393(4)	1,403	C4-Si6	1,772
C3-C4	1,404(4)	1,404	Si3-C4	1,766

Analisando as ligações observadas C1-C1* e C5-C9, nota-se que o tamanho dessas ligações podem indicar uma ligação dupla de carbono o que implica um caráter aromático, já que esse tipo de ligação (C=C) apresenta um comprimento típico de 1,337 Å [9]. Já para as ligações Si1-C1*, C5-Si9, C2-Si8, C4-Si6 e Si3-C4 do SiC Nanobelt indicam uma possível dupla ligação (Si=C), já que esse tipo de ligação apresenta um comprimento típico de 1,764 Å [51].

(a) SiC *Nanobelt*.

(b) (12)ciclofenaceno.

Figura 12 – Comparação entre o SiC *Nanobelt* com o (12)ciclofenaceno.

4.1.3 Energia total e *binding energy*

Após a otimização da geometria das moléculas, foi calculada a energia total das moléculas, em Hartree, que pode ser visualizada nas tabelas 3 e 4. Nestas tabelas são mostradas as respectivas energias calculadas usando o funcional LDA/PWC com a base DNP e TNP e o funcional GGA/PBE com a base DNP e TNP. É possível notar que em módulo, a energia total do *nanobelt* de carbeto de silício é bem maior do que a do (12)ciclofenaceno. Essa diferença expressiva da energia se deve ao fato do SiC *Nanobelt* possuir mais elétrons devido aos átomos de silício e pelo fato do silício possuir um número atômico maior que faz com que o valor esperado da hamiltoniana eletrônica se torne muito mais negativo.

Tabela 3 – Energia total e *binding energy*, em Hartree (Ha) na base DNP do (12)ciclofenaceno e do SiC *Nanobelt*.

Molécula	(12)Ciclofenaceno	(12)Ciclofenaceno	SiC	SiC
Funcional	LDA/PWC	GGA/PBE	LDA/PWC	GGA/PBE
Base	DNP	DNP	DNP	DNP
Energia Total	-1827,46628	-1841,82750	-7841,55361	-7872,71206
<i>Binding Energy</i>	-17,55989	-15,79407	-13,62821	-12,21354

Tabela 4 – Energia total e *binding energy*, em Hartree (Ha) na base TNP do (12)ciclofenaceno e do SiC *Nanobelt*.

Molécula	(12)Ciclofenaceno	(12)Ciclofenaceno	SiC	SiC
Funcional	LDA/PWC	GGA/PBE	LDA/PWC	GGA/PBE
Base	TNP	TNP	TNP	TNP
Energia Total	-1827,61739	-1841,96953	-7841,71944	-7872,88732
<i>Binding Energy</i>	-17,71100	-15,93610	-13,79404	-12,30196

No entanto, ao se comparar a *binding energy* que é a energia necessária para dissociar átomos individuais, observa-se que o SiC *Nanobelt* apresenta uma *binding energy* em módulo menor, o que implica que o (12)ciclofenaceno é mais estável eletronicamente quando comparado ao SiC *nanobelt*. Era de se esperar que o SiC *nanobelt* fosse menos estável, já que ligações silício-carbono são mais fracas quando comparadas a ligações carbono-carbono e necessitam de energias menores para que a ligação seja dissociada.

4.2 Propriedades eletrônicas

Conhecer as propriedades eletrônicas de uma molécula através dos cálculos do orbital mais alto ocupado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e do orbital mais baixo desocupado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é de grande importância para se determinar o *gap* de energia de uma molécula a fim de determinar se a mesma é condutora, semicondutora e isolante. O *gap* de energia é calculado pela diferença entre o LUMO e o HOMO, ou seja, $gap = LUMO - HOMO$. O *gap* foi calculado para a molécula

(12)ciclofenaceno e para a molécula proposta nesse trabalho o *nanobelt* de carbeto de silício. No cálculo do gap foi usado o funcional LDA/PWC com a base DNP e TNP e o funcional GGA/PBE com a base DNP e TNP. Nas tabelas 4 e 5, é possível verificar os resultados obtidos.

Há basicamente três tipos de materiais: os isolantes, os semicondutores e os condutores. O que distingue cada um deles é o modo como os elétrons respondem a um campo elétrico. Estes elétrons são organizados em bandas de energia que são separadas por regiões com certas energias em que não se permite a presença de orbitais. Essas regiões proibidas são chamadas de *band gap* [14].

Um material é denominado isolante se as bandas de energia permitidas estão totalmente preenchidas ou completamente vazias, assim os elétrons não se excitam em um campo elétrico aplicado. Um semicondutor puro no zero absoluto 0 K é um isolante, no entanto o *band gap* é de tal tamanho que pode levar a uma condutividade observável a partir de uma excitação térmica em temperaturas abaixo do ponto de fusão [52]. Quando uma ou duas bandas de energias estão levemente ligadas ou levemente vazias então se trata de um semicondutor. Para um material condutor não há um *band gap*, ou seja, não há uma separação entre as bandas de energia que estão parcialmente ocupadas [14]. Esta explicação é para um sólido que é geralmente cristalino que pode ser um condutor, semicondutor ou isolante. No entanto, pode-se usar esta explicação como analogia para se traçar um paralelo e explicar as propriedades semicondutoras de uma molécula.

Tabela 5 – HOMO, LUMO e *gap* em elétron volt (eV) na base DNP.

Molécula	(12)Ciclofenaceno	(12)Ciclofenaceno	SiC	SiC
Funcional	LDA/PWC	GGA/PBE	LDA/PWC	GGA/PBE
Base	DNP	DNP	DNP	DNP
HOMO	-4,84	-4,64	-5,05	-4,85
LUMO	-3,04	-2,85	-2,89	-2,72
<i>Gap</i>	1,80	1,79	2,16	2,13

Tabela 6 – HOMO, LUMO e *gap* em elétron volt (eV) na base TNP.

Molécula	(12)Ciclofenaceno	(12)Ciclofenaceno	SiC	SiC
Funcional	LDA/PWC	GGA/PBE	LDA/PWC	GGA/PBE
Base	TNP	TNP	TNP	TNP
HOMO	-4,78	-4,57	-5,06	-4,85
LUMO	-3,04	-2,82	-2,90	-2,70
<i>Gap</i>	1,74	1,75	2,16	2,15

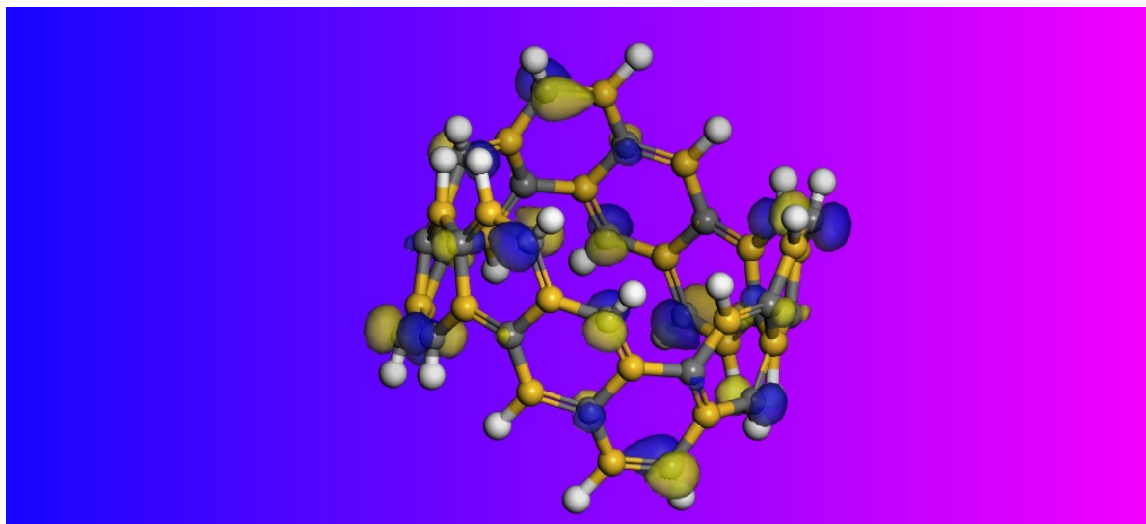


Figura 13 – Orbitais moleculares ocupados mais alto (HOMO) do SiC *Nanobelt* no funcional PBE na base TNP, (*isovalue*, 0,03). Azul e amarela, positiva e negativa respectivamente.

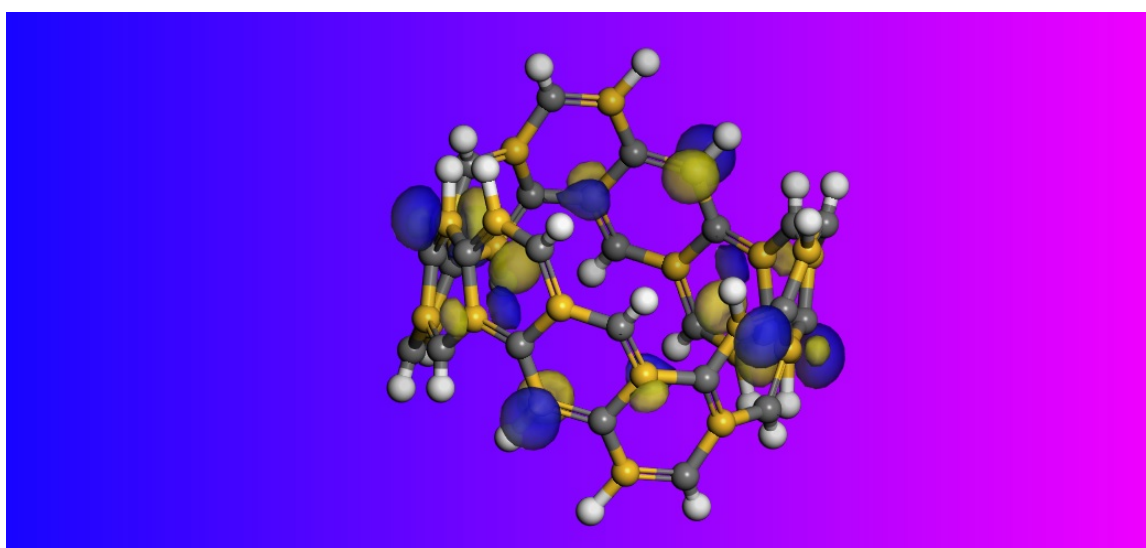


Figura 14 – Orbitais moleculares não ocupados mais baixo (LUMO) do SiC *nanobelt* no funcional PBE na base TNP, (*isovalue*, 0,03). Azul e amarela, positiva e negativa respectivamente.

Nas figuras 13 e 14 estão presentes os orbitais correspondentes ao HOMO e ao LUMO do SiC *nanobelt* calculados usando o funcional PBE na base TNP. É possível perceber que estes orbitais são radialmente orientados, assim como nos orbitais *p* dos *nanobelts* de carbono [2, 3] e também, nota-se que os orbitais HOMO estão posicionados nos átomos de carbono em cinza. A preferência dos orbitais HOMO estarem em átomos de carbono pode ser explicada pela a eletronegatividade, já que átomos de carbonos são mais eletronegativos que os átomos de silício.

Nota-se, pelos dados obtidos nas tabelas 5 e 6 que o (12)ciclofenaceno apresenta *gap* com características de um semicondutor, já que semicondutores típicos apresentam valores entre 0,5 a 2,0 eV. Já o *nanobelt* de carbeto de silício também apresenta características de um semicondutor, porém um semicondutor de *gap* longo, já que semicondutores de *gap* longo típicos apresentam valores acima de 2,0 eV [53]. Era de se esperar este comportamento de semicondutor deste *nanobelt*, já que o carbeto de silício puro *SiC* é um semicondutor bastante usado na indústria, principalmente em dispositivos eletrônicos usados em condições de alta potência, alta frequência e alta temperatura o que o capacita, por exemplo, em aplicações na área aeroespacial [54]. Muita atenção vem sido dada ao *SiC*, pois é atualmente um semicondutor de *gap* longo adequado a altas temperaturas e cujos os *gaps* variam de 2,0 eV a 7,0 eV dependendo dos vários politipos de *SiC* [55]. Espera-se que o *nanobelt* de carbeto de silício possua propriedades semelhantes ao carbeto de silício mencionadas acima.

No artigo da síntese do (12)ciclofenaceno [9], os autores realizaram cálculos do HOMO e LUMO usando o funcional B3LYP na base 6-31G*. Com base nisso, foi calculado o HOMO e LUMO do (12)ciclofenaceno e do *SiC Nanobelt* usando o funcional B3LYP na base DNP. Os resultados encontrados no artigo e calculados neste trabalho podem ser vistos na tabela 7 a fim de comparação.

Tabela 7 – HOMO, LUMO e *gap* em elétron volt (ev) com o funcional B3LYP na base 6-31G* e DNP

Molécula	(12)Ciclofenaceno[9]	(12)Ciclofenaceno	SiC
Funcional	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G*	DNP	DNP
HOMO	-4,92	-5,06	-5,34
LUMO	-1,97	-2,18	-1,98
<i>Gap</i>	2,95	2,88	3,36

Observa-se uma grande diferença nos *gaps* de energia nos dados reportados nas tabelas 5 e 7. Essa diferença se deve principalmente a metodologia usada através dos funcionais utilizados. Essa diferença era esperada já que o funcional PBE é um funcional da aproximação GGA não híbrido, e o B3LYP é um funcional híbrido que apresenta parâmetros próprios.

4.3 Propriedades ópticas

Nesta seção investigou-se as propriedades ópticas do (12)ciclofenaceno e do *SiC nanobelt*. Usando o módulo DMol3 do programa *Materials Studio* com o funcional PBE e a base TNP. Foi usado o COSMO [56, 57, 58], que está presente no DMol3, para tratar os efeitos dos solventes em uma molécula a partir de uma constante dielétrica contínua que representa o solvente. Fez-se um cálculo das propriedade ópticas, considerando as

moléculas no vácuo e em solventes, como a água e o diclorometano, encontrando assim um espectro de absorção óptica do (12)ciclofenaceno e do *nanobelt* de carbeto de silício. Calculou-se as propriedades ópticas em solventes, figuras 18 a 21, devido ao fato de que a absorção óptica experimental do (12)ciclofenaceno ter sido medida em uma solução de diclorometano [9].

A partir dos picos do espectro de absorção óptica é possível definir qual o espectro de emissão óptica da molécula. Os gráficos dos espectros de absorção são dados em função dos comprimentos de onda em que no eixo das ordenadas está presente uma grandeza adimensional denominada de "Força de oscilação" ou "*oscillator strength*" que é a absorvância.

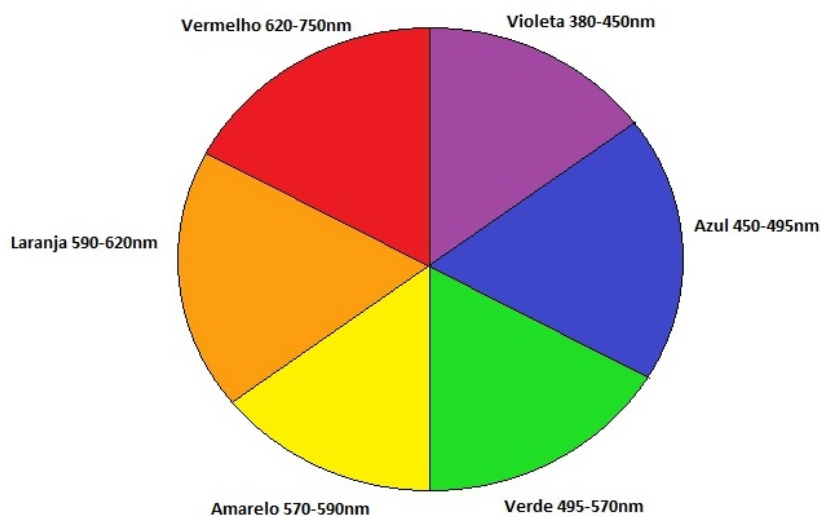


Figura 15 – Exemplificando a absorção e emissão óptica.

A figura 15 mostra qual é a correlação da cor absorvida para cor complementar emitida de uma molécula a partir de sua absorção em determinado comprimento de onda do visível. Por exemplo, se uma determinada molécula tiver uma absorção na região do visível do violeta, a mesma emite na região amarela do espectro visível, ou seja, a emissão e absorção estão em lados inversos no círculo da figura 15.

Os espectros de absorção ópticas no vácuo do (12)ciclofenaceno e do SiC *Nanobelt* podem ser visualizadas nas figuras 16 e 17. Percebe-se que o *nanobelt* (12)ciclofenaceno absorve na região do visível em que o pico de maior absorção se encontra num comprimento de onda de 532 nm, ou seja, esta molécula absorve, predominantemente, na região do visível que corresponde a cor verde. Pela figura 15, pode-se definir o espectro de emissão desta molécula. Pelo fato dela absorver na região do verde a mesma emite um espectro na região do visível que corresponde a cor vermelha.

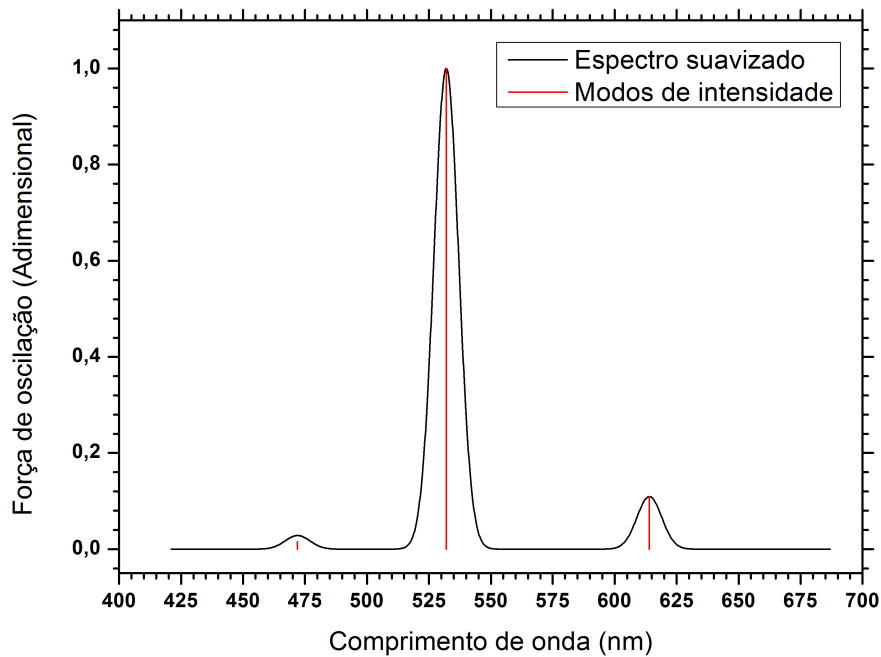


Figura 16 – Espectro de absorção óptica no vácuo do (12)ciclofenaceno.

O *nanobelt* de carbeto de silício apresenta três picos de absorção óptica, figura 17, em que todos eles se encontram no espectro visível correspondente a cor verde. O maior desses picos se encontra no comprimento de onda de 527 nm e o segundo maior pico se encontra em 511 nm. Pelo fato desta molécula absorver na região do espectro correspondente a cor verde, então o *nanobelt* de carbeto de silício emite um espectro óptico visível correspondente a cor vermelha.

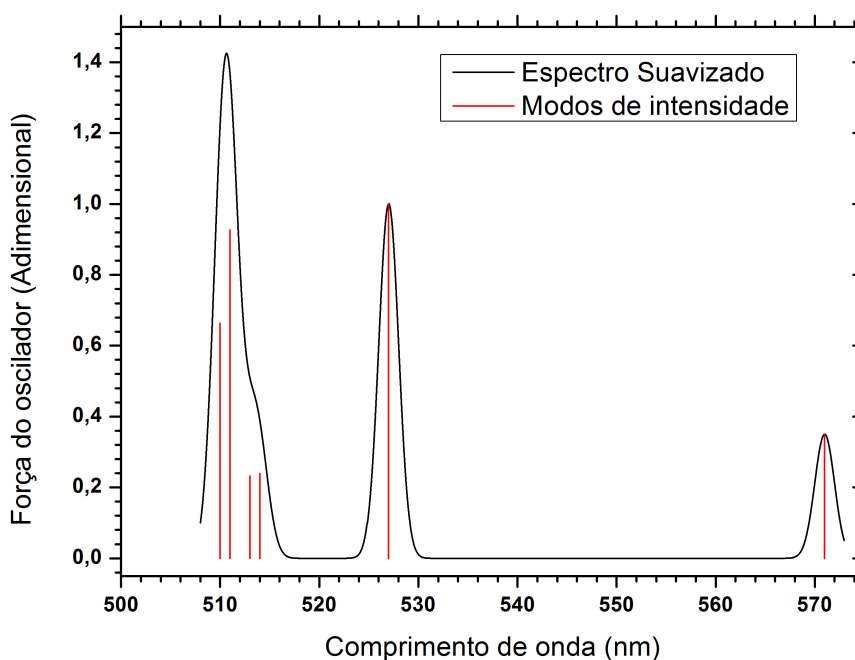


Figura 17 – Espectro de absorção óptica no vácuo do *nanobelt* de carbeto de silício.

Foi estudado também a absorção óptica do (12)ciclofenaceno e do *nanobelt* de carbeto de silício imersos em solventes a fim de observar alguma possível mudança no seus respectivos espectros de absorção e emissão. O primeiro solvente usado foi a água cuja a constante dielétrica usada no cálculo é de 78,54. Nas figura 18 e 19 está representada a absorção óptica em água do (12)ciclofenaceno e do *nanobelt* de carbeto de silício respectivamente.

Nota-se que na presença da água como solvente há mudança no espectro de absorção quando comparado com o espectro de absorção no vácuo. A principal mudança foi a translação do pico de maior absorção óptica do (12)ciclofenaceno que saiu de 532 nm no vácuo para 528 nm na presença de água. Apesar de ter ocorrido esta translação, o *nanobelt* (12)ciclofenaceno continuou absorvendo no espectro visível na região de comprimento de onda correspondente a cor verde. A ocorrência dessa translação quando comparada com a absorção no vácuo se deve principalmente ao efeito das cargas do solvente usado, que acaba interferindo nos níveis de energia do (12)ciclofenaceno, assim modificando o comprimento de onda da absorção óptica.

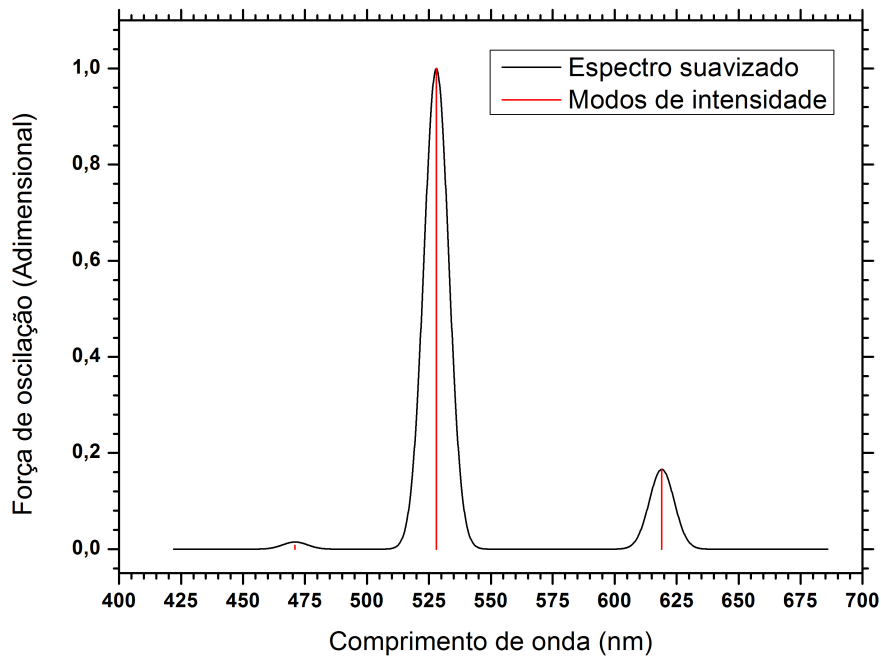
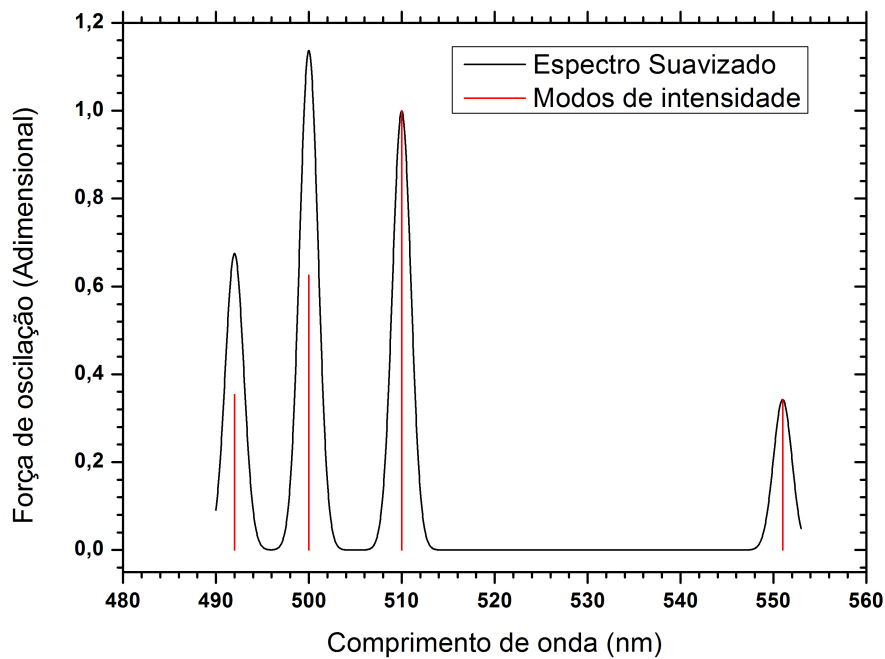


Figura 18 – Absorção óptica em água do (12)ciclofenaceno.

Figura 19 – Absorção óptica em água do SiC *Nanobelt*.

O espectro óptico do *nanobelt* de carbetto de silício também apresentou mudança na

sua absorção óptica quando imerso em água. Seus dois maiores picos de absorção também transladaram, em que o maior pico de absorção agora se encontra num comprimento de onda de 510 nm e o segundo maior se encontra em 500 nm. Mesmo imerso em água, o *nanobelt* de carbeto de silício ainda absorve no espectro visível correspondente a cor verde

No artigo escrito pelo grupo de Itami e Segawa [9] em que se realizou a síntese do (12)ciclofenaceno, a molécula em questão estava imersa em um solvente de diclorometano (CH_2Cl_2). Com o intuito de verificar alguma provável mudança no espectro de absorção, realizou-se o estudo da absorção óptica do (12)ciclofenaceno e do *nanobelt* de carbeto de silício imersos em diclorometano, figuras 20 e 21, cuja a constante dielétrica é de 8,93 [59, 60].

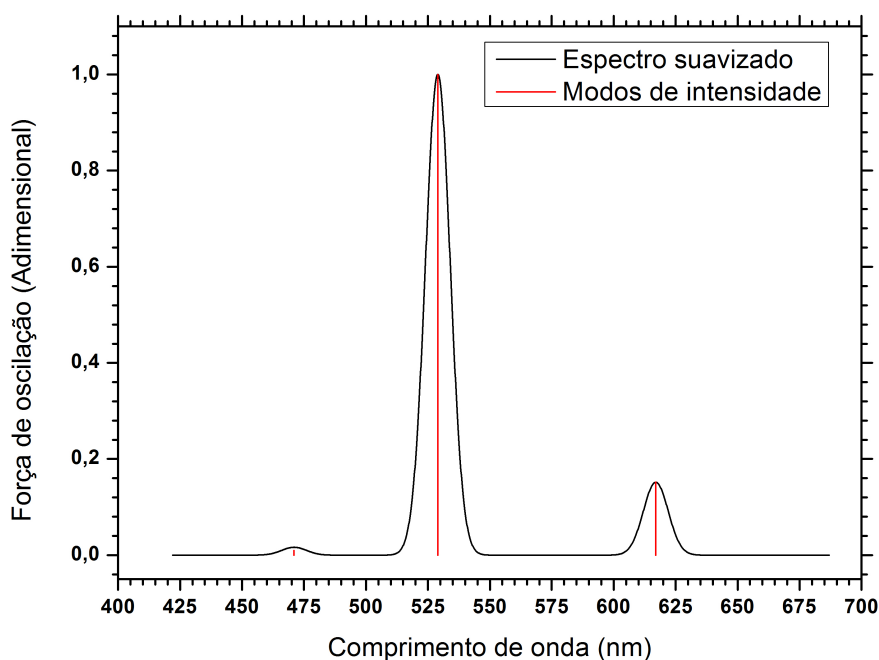


Figura 20 – Absorção óptica em diclorometano do (12)ciclofenaceno.

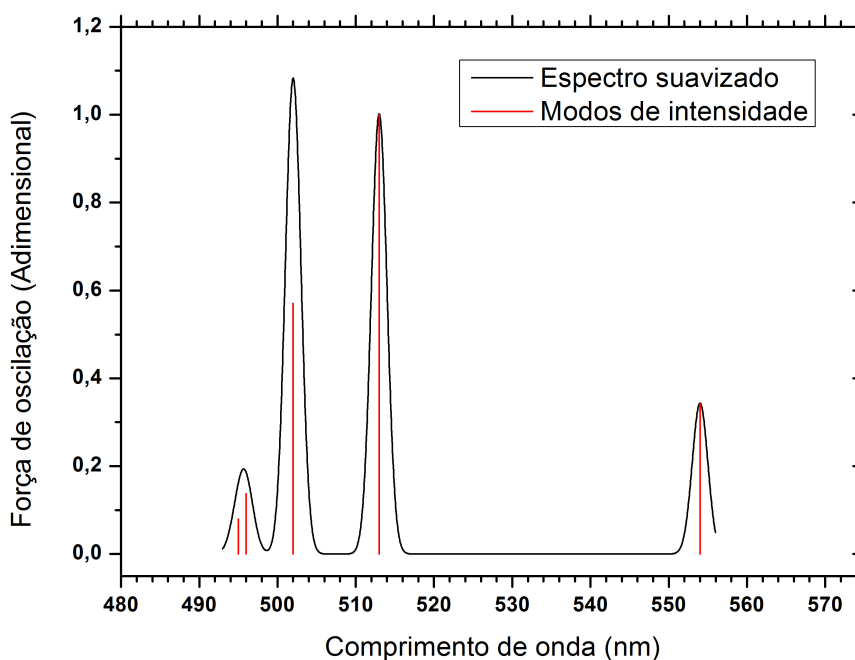


Figura 21 – Absorção óptica em diclorometano do SiC *Nanobelt*.

Ao se comparar a absorção óptica do (12)ciclofenaceno no vácuo, figura 16, com a absorção óptica dessa molécula imersa em diclorometano figura 20, verificou-se um deslocamento do maior pico de absorção, que no vácuo se encontra em 532 nm e foi para 529 nm quando imerso em diclorometano.

O *nanobelt* de carbeto de silício quando imerso em diclorometano, figura 21, também apresentou um *shift* do seu pico de maior absorção óptica quando comparado ao resultado no vácuo. Essa mudança, no pico de maior absorção foi de 527 nm no vácuo para 513 nm no diclorometano. No entanto, apesar de estar imerso no diclorometano ainda se mantém a absorção na região correspondente a cor verde e emissão no vermelho.

No artigo [9], se investigou as propriedades fotofísicas do (12)ciclofenaceno imerso em diclorometano (CH_2Cl_2). A absorção óptica do (12)ciclofenaceno apresentada no artigo apresenta duas bandas principais de absorção no ultravioleta a 284 nm e 313 nm e um espectro de fluorescência com uma absorção adquirida a partir de 500 nm. Estes dados apresentam um contraste quando comparado aos dados teóricos aqui apresentados na figura 20, já que não se detectou uma absorção no ultravioleta. No entanto, os dados teóricos corroboram com o espectro de fluorescência do (12)ciclofenaceno. Esse contraste se deve principalmente as impurezas presentes na amostra, já que somente 1% da amostra corresponde ao (12)ciclofenaceno.

O (12)ciclofenaceno apresenta uma fluorescência vermelha que é facilmente visível

em uma solução de diclorometano e no estado sólido [9]. Esta fluorescência corrobora com a propriedade de fotoluminescência de *nanobelts* [2, 3]. É possível especular que o SiC *Nanobelt* também possua propriedades de fotoluminescência com uma emissão no vermelho.

4.4 Propriedades termodinâmicas

Nesta seção investigou-se as propriedades termodinâmicas do *nanobelt* de carbeto de silício e as comparou com as propriedades termodinâmicas do (12)ciclofenaceno. Foi usado mais uma vez o módulo *DMol3* na aproximação GGA com o funcional PBE numa base DNP. Aqui não foi usado a base TNP devido ao grande custo computacional para este tipo de cálculo, já que esta base adiciona funções de polarização em todos os átomos. As propriedades termodinâmicas aqui calculadas foram; Entropia, Capacidade Calorífica, Entalpia e Energia Livre de Gibbs. Nas figuras 22 e 23 estão os resultados termodinâmicos obtidos para a molécula proposta neste trabalho, o SiC *Nanobelt*. Nas figuras 24 a 27 são comparadas as propriedades termodinâmicas do (12)ciclofenaceno, em vermelho, com o SiC *Nanobelt*, em preto. Esta comparação se faz necessária pelo fato do *nanobelt* (12)ciclofenaceno ter sido sintetizado [9].

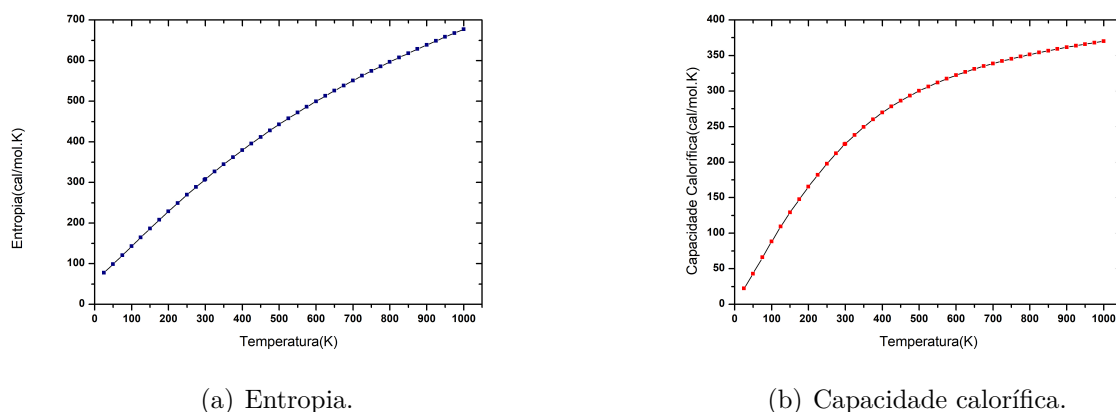
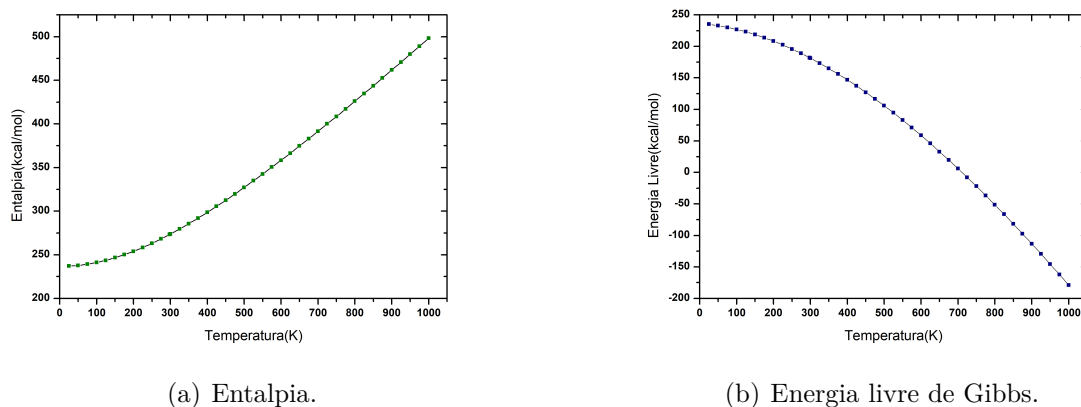


Figura 22 – Curvas de entropia e capacidade calorífica do SiC *Nanobelt*.

Figura 23 – Curvas da entalpia e da energia livre de gibbs do SiC *Nanobelt*.

A entropia mensura o grau de desordem de um dado sistema com o intuito de verificar como a molécula e a sua respectiva energia são distribuídas no sistema. Quanto mais energia na forma de calor um sistema recebe mais sua entropia tende a aumentar. A entropia é uma propriedade termodinâmica cuja a análise é significativa já que aumentos de entropia tendem levar a processos e reações espontâneas. Na figura 22 (a) está representada a entropia em função da temperatura do *nanobelt* de carbeto de silício. Observa-se que com um aumento da temperatura há um aumento na entropia desta molécula e que a entropia tende a uma saturação. Na figura 24, é comparada as entropias do (12)ciclofenaceno e do *nanobelt* de carbeto de silício. Observa-se que no intervalo de 0 K a 1000 K o SiC *Nanobelt* apresenta um aumento de entropia maior do que o (12)ciclofenaceno. O ponto inicial do gráfico da figura 24, a 25 K, apresenta um valor de entropia de 77,4 cal/mol.K para o SiC *Nanobelt* enquanto para o (12)ciclofenaceno apresenta um valor de 66,9 cal/mol.K. Já o ponto final, em 1000 K, apresenta um valor de entropia para o SiC *Nanobelt* de 677,3 cal/mol.K e para o (12)ciclofenaceno de 485,5 cal/mol.K.

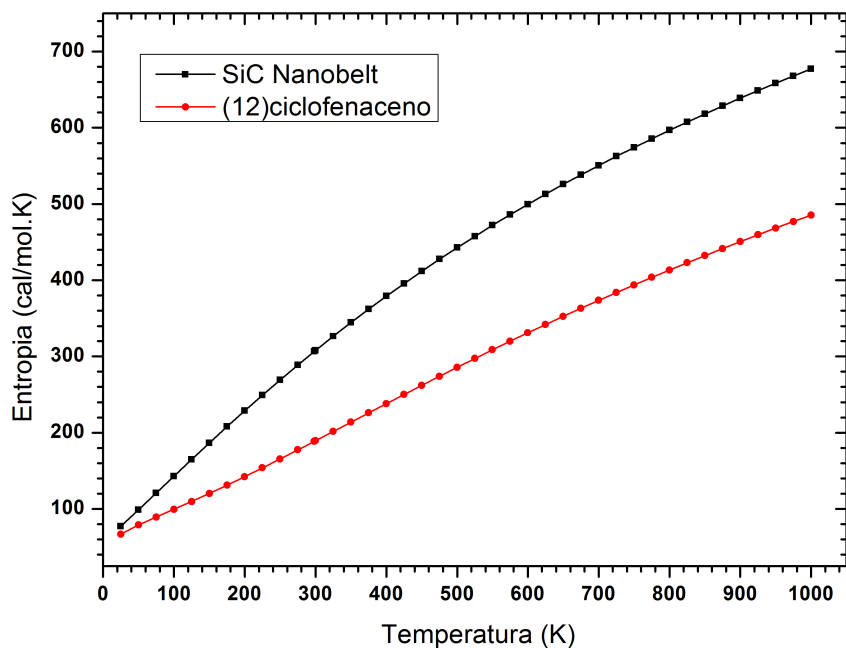


Figura 24 – Comparação entre as curvas de entropia do SiC *Nanobelt* e do (12)ciclofenaceno.

A capacidade calorífica de uma molécula mensura o quanto de energia na forma de calor é necessária para que aumente a temperatura desta molécula em 1 K. Na figura 22 (b) está representada a capacidade calorífica a pressão constante do *Nanobelt* de carbetto de silício em função da temperatura. Na figura 25 há a comparação da capacidade calorífica entre o (12)ciclofenaceno e o *nanobelt* de carbetto de silício. O primeiro ponto da curva para o SiC *Nanobelt* se encontra 25 K com a respectiva capacidade calorífica de 22,4 cal/mol.K enquanto para o (12)ciclofenaceno a 25 K a capacidade calorífica se encontra a 14,0 cal/mol.K. Já o ponto final, a 1000 K a capacidade calorífica para o SiC *Nanobelt* se encontra a 370,0 cal/mol.K enquanto para o (12)ciclofenaceno é de 336.4 cal/mol.K. Nota-se por esse gráfico que a uma mesma temperatura, o calor específico do *nanobelt* de carbetto de silício é maior do que o (12)ciclofenaceno. Isto implica que o SiC *Nanobelt* necessita de uma quantidade maior de energia quando comparado ao (12)ciclofenaceno para que haja a elevação da temperatura em 1 K. Por esse motivo, é de se esperar que o *nanobelt* de carbetto de silício também possa ser usado como um semiconductor em condições de altas temperaturas.

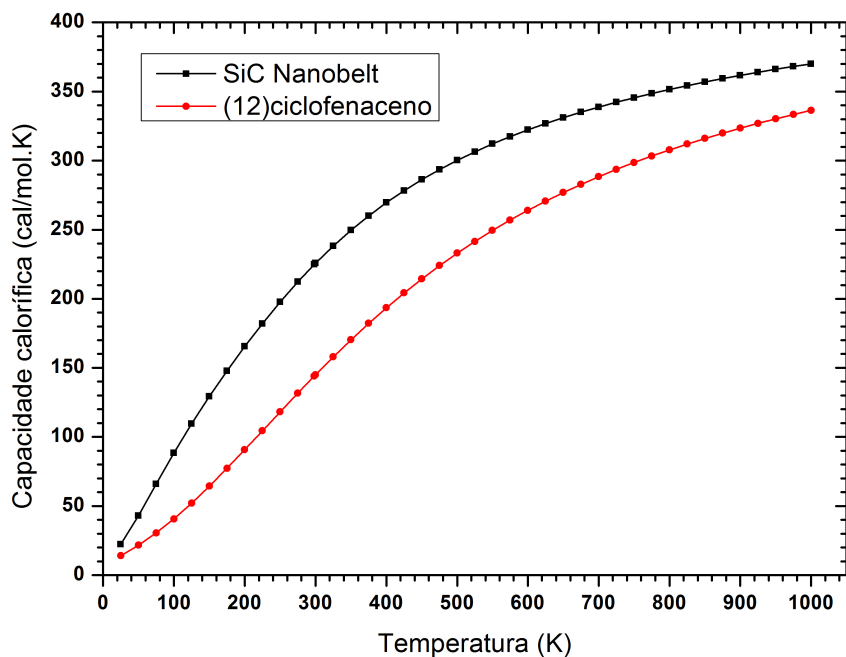


Figura 25 – Comparação entre as curvas de calor específico do SiC *Nanobelt* e do (12)ciclofenaceno.

A entalpia está relacionada com as trocas de energia na forma de calor que acontecem no decorrer de uma reação química. Na figura 23 (a) está representada a entalpia do *nanobelt* de carbeto de silício em função da temperatura. Na figura 26 há a comparação entre as entalpias do (12)ciclofenaceno e do *nanobelt* de carbeto de silício. Observa-se que o primeiro ponto da curva para o SiC *Nanobelt* a 25 K se encontra a 237,1 kcal/mol enquanto para o (12)ciclofenaceno se encontra a 339,6 kcal/mol. A 1000 K, SiC *Nanobelt* apresenta uma entalpia a 498,3 kcal/mol, já para o (12)ciclofenaceno é de 545,3 kcal/mol. Nota-se que o (12)ciclofenaceno apresenta uma entalpia de formação maior o que implica que o mesmo requer uma energia maior na reação química de formação, enquanto o SiC *Nanobelt* requer uma energia menor na reação química. A reação química de formação de ambas as moléculas é endotérmica o que implica uma variação positiva na entalpia de formação que pode ser observada na figura 26.

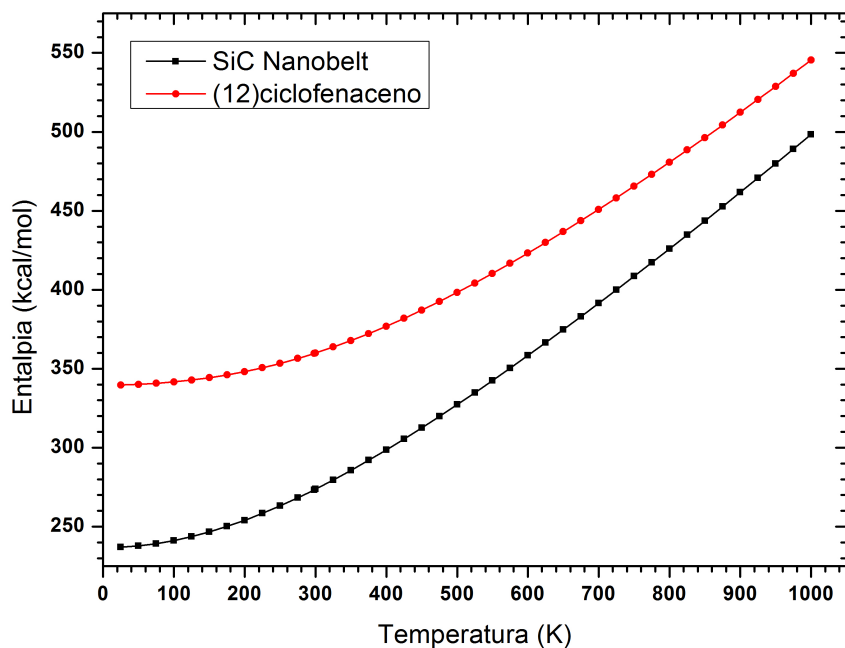


Figura 26 – Comparação entre as curvas de entalpia do SiC *nanobelt* e do (12)ciclofenaceno.

A energia livre de Gibbs mensura a energia útil de um dado sistema, ou seja, mensura a energia que realiza um trabalho já que nem toda a energia presente no sistema participa da reação química. A energia livre de Gibbs é definida pela diferença da entalpia pelo produto da entropia com a temperatura. A principal utilidade da energia livre de Gibbs é determinar a espontaneidade de uma determinada reação química. Esta espontaneidade é definida para valores negativos da energia livre. Na figura 23 (b) está representada a energia livre de Gibbs em função da temperatura do SiC *Nanobelt*. Nota-se que esta molécula apresenta valores negativos da sua respectiva energia livre. Na figura 27 há a comparação das energias livres do (12)ciclofenaceno e do *nanobelt* de carbeto de silício. Para uma temperatura de 25 K do SiC *Nanobelt* a energia livre se encontra a 235,1 kcal/mol enquanto para o (12)ciclofenaceno se encontra a 337,9 kcal/mol. A uma temperatura de 1000 K a energia livre do SiC *Nanobelt* é de -178,9 kcal/mol enquanto para o (12)ciclofenaceno é de 59,9 kcal/mol. É possível verificar neste gráfico que o SiC *Nanobelt* apresenta uma reação química espontânea devido aos valores negativos da energia livre nesse intervalo de temperatura. Numa análise mais profunda, a energia livre de Gibbs do SiC *Nanobelt* fica negativa a temperaturas superiores a 718 K, ou seja, a partir dessa temperatura a reação química para gerar este *Nanobelt* se torna espontânea. No intervalo de 0 K a 1000 K o *Nanobelt* (12)ciclofenaceno apresenta valores positivos da energia livre, ou seja, a reação química para gerar esta molécula não é espontânea neste intervalo de temperaturas.

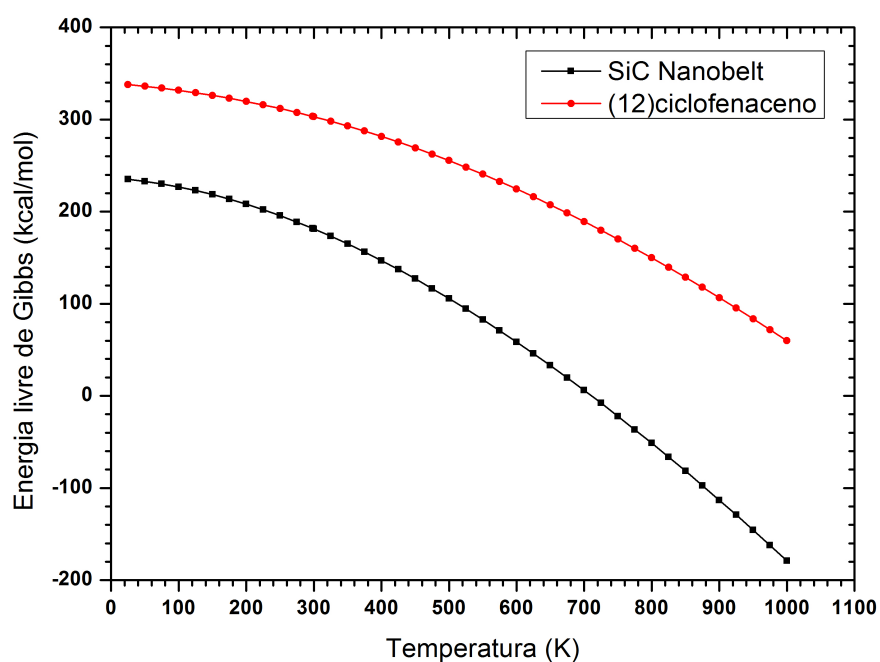


Figura 27 – Comparação entre as curvas da energia livre de Gibbs do SiC *Nanobelt* e do (12)ciclofenaceno.

Pode-se assim inferir que uma síntese do SiC *Nanobelt* seria mais favorável e necessitaria de menos energia para realizá-la ao se comparar apenas estes dados termodinâmicos obtidos. No entanto, o *nanobelt* (12)ciclofenaceno já foi sintetizado, assim espera-se que este *nanobelt* híbrido de carbeto de silício também possa ser sintetizado.

5 Conclusões e Perspectivas

O trabalho aqui apresentado dedicou-se a estudar, por meio da teoria do funcional da densidade, as propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas do SiC *Nanobelt* podendo assim realizar uma verificação da estabilidade e potencial síntese desta molécula. Usando o módulo *Forcite* do *Materials Studio* e empregando o campo de força Universal, montou-se o (12)ciclofenaceno a partir da folha de grafeno fazendo otimizações da geometria da respectiva molécula com a mecânica molecular e com a DFT usando o módulo DMol3 com funcional GGA/PBE. A partir do (12)ciclofenaceno foi montado o SiC *Nanobelt* substituindo alguns átomos de carbono por silício a fim de sempre deixar átomos de carbonos ligados com átomos de silícios. Realizou-se otimização da geometria nos pacotes *Forcite* e DMol3 do SiC *Nanobelt* com o qual obteve-se a energia total e a *binding energy* dessa molécula.

Os resultados obtidos através dos cálculos realizados com a metodologia escolhida neste trabalho corroboram com alguns dados experimentais do (12)ciclofenaceno como por exemplo o comprimento das ligações entre os átomos e o diâmetro da molécula. As simulações confirmam a estabilidade do SiC *Nanobelt* de forma consistente e sugerem uma possível síntese. Verificou-se que o SiC *Nanobelt* apresentou um caráter de semiconductor de *gap* largo, o que era esperado, já que estruturas de carbeto de silício são bem conhecidas por suas características semicondutoras.

O espectro de absorção óptica calculado para o (12)ciclofenaceno indica que o mesmo absorve na região do visível correspondente ao verde o que implica uma emissão óptica na região do vermelho o que corrobora com os dados do espectro de absorção experimental do (12)ciclofenaceno que apresenta uma profunda fluorescência vermelha [9]. Já o espectro de absorção óptica do SiC *Nanobelt* apresentou também uma absorção óptica na faixa correspondente a cor verde o que implica também uma emissão na região correspondente ao vermelho.

As propriedades termodinâmicas mostraram uma grande possibilidade de síntese do SiC *Nanobelt* a partir dos dados obtidos da energia livre de Gibbs. Observou-se que a energia livre apresentou valores negativos a partir de temperaturas maiores que 718 K, isso implica que a partir dessa temperatura há uma reação química espontânea. Já o (12)ciclofenaceno, que já foi sintetizado, não apresenta valores negativos da energia livre no respectivo intervalo de temperatura. Com base nesses dados é de se animar com uma possível síntese do SiC *Nanobelt*.

Há perspectivas de aplicações para o SiC *Nanobelt* em nanoeletrônica devido ao seu caráter semiconductor em condições de altas temperaturas e aplicações em fotônica já que

absorve no visível. Espera-se também que a síntese do SiC *Nanobelt* origine aplicações para uma nova tecnologia de síntese de nanotubos de carbetto de silício.

Referências

- [1] W. D. S. A. Miranda, Propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas de nanobelts, Exame de qualificação doutorado, Universidade de Brasília (2018).
- [2] D. Eisenberg, R. Shenhar, M. Rabinovitz, Synthetic approaches to aromatic belts: building up strain in macrocyclic polyarenes, *Chemical Society Reviews* 39 (8) (2010) 2879–2890.
- [3] X. Lu, J. Wu, After 60 years of efforts: The chemical synthesis of a carbon nanobelt, *Chem* 2 (2) (2017) 619–620.
- [4] E. Heilbronner, Molecular orbitals in homologen reihen mehrkerniger aromatischer kohlenwasserstoffe: I. die eigenwerte von lcao-mo's in homologen reihen, *Helvetica Chimica Acta* 37 (3) (1954) 921–935.
- [5] G. Wittig, G. Lehmann, Iv. mitteil. über neuartige synthesen von cyclopolyenen. Über die reaktionsweise von 2.2'-dilithium-diphenyl gegenüber metallchloriden; gleichzeitig ein beitrag zur synthese von poly-o-phenylenen, *European Journal of Inorganic Chemistry* 90 (6) (1957) 875–892.
- [6] F. Vögtle, A. Schröder, D. Karbach, Strategy for the synthesis of tube-shaped molecules, *Angew. Chem. Int.* 30 (5) (1991) 575–577.
- [7] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, Molecular belts and collars in the making: A hexaepoxyoctacosahydro[12]cyclacene derivative, *Angew. Chem. Int.* 26 (9) (1987) 892–894.
- [8] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *nature* 354 (6348) (1991) 56–58.
- [9] G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara, Y. Miyauchi, K. Itami, Synthesis of a carbon nanobelt, *Science* 356 (6334) (2017) 172–175.
- [10] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2nd Edition, Prentice Hall, Dorchester, 2001.
- [11] E. Moreira, Encapsulamento de β -caroteno em nanotubos de carbono utilizando modelagem molecular, Mestrado, Universidade Federal do Maranhão (2008).
- [12] P. M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels, *Phys. Rev.* 34 (1929) 57–64.

- [13] F. L. Moraes Barboza, A. J. Costa, N. F. Ribeiro, E. Drigo Filho, Solução analítica do potencial de morse em mecânica clássica, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 29 (4) (2007) 543–547.
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th Edition, Wiley, 1996.
- [15] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *Journal of the American Chemical Society* 114 (25) (1992) 10024–10035.
- [16] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, Dreiding: a generic force field for molecular simulations, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (26) (1990) 8897–8909.
- [17] M. d. A. SILVA, Modelos preditivos baseados em descritores moleculares e modos de interação receptor-ligante para inibidores de acetilcolinesterase, Doutorado, Universidade de Brasília (2017).
- [18] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23 (5) (1927) 542–548.
- [19] E. Fermi, Statistical method to determine some properties of atoms, *Rend. Accad. Lincei* 6 (1927) 602–607.
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.
- [21] N. H. Morgon, C. Rogério, Teoria do funcional de densidade, *Quim. Nova* 18 (1) (1995) 44–55.
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138.
- [23] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik* 389 (20) 457–484.
- [24] A. C. Pedroza, Teoria do funcional da densidade: uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica, *Physicae Organum* 2 (2016) 1–14.
- [25] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York, 1989.
- [26] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244–13249.
- [27] P. A. M. Dirac, Note on exchange phenomena in the thomas atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26 (3) (1930) 376–385.

- [28] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–569.
- [29] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048–5079.
- [30] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics* 58 (8) (1980) 1200–1211.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [32] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, A. Zupan, K. Burke, Nonlocality of the density functional for exchange and correlation: Physical origins and chemical consequences, *The Journal of Chemical Physics* 108 (4) (1998) 1522–1531.
- [33] K. Burke, J. P. Perdew, M. Ernzerhof, Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging, *The Journal of Chemical Physics* 109 (10) (1998) 3760–3771.
- [34] M. Ernzerhof, E. G. Scuseria, Assessment of the perdew–burke–ernzerhof exchange–correlation functional, *The Journal of Chemical Physics* 110 (11) (1999) 5029–5036.
- [35] D. Rappoport, N. R. M. Crawford, F. Furche, K. Burke, [Which functional should I choose?](#), 2008.
URL <http://dft.uci.edu/pubs/RCFB08.pdf>
- [36] Y. Wang, J. P. Perdew, Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 8911–8916.
- [37] A. D. Becke, A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics* 88 (4) (1988) 2547–2553.
- [38] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [39] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics* 98 (7) (1993) 5648–5652.
- [40] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (45) (1994) 11623–11627.

- [41] C. P. da Silva, *Computação de alto desempenho com placas gráficas para acelerar o processamento da teoria do funcional da densidade*, Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2010).
- [42] B. Delley, Hardness conserving semilocal pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155125.
- [43] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics* 92 (1) (1990) 508–517.
- [44] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics* 54 (2) (1971) 724–728.
- [45] P. C. Hariharan, J. A. Pople., The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theoret.Chim.Acta* 28 (1973) 213.
- [46] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, 6-31g* basis set for atoms k through zn, *The Journal of Chemical Physics* 109 (4) (1998) 1223–1229.
- [47] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, 6-31g* basis set for third-row atoms, *Journal of Computational Chemistry* 22 (9) (2001) 976–984.
- [48] B. Delley, Ground-state enthalpies: evaluation of electronic structure approaches with emphasis on the density functional method, *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (50) (2006) 13632–13639.
- [49] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. xx. a basis set for correlated wave functions, *The Journal of Chemical Physics* 72 (1) (1980) 650–654.
- [50] B. Delley, From molecules to solids with the dmol3 approach, *The Journal of Chemical Physics* 113 (18) (2000) 7756–7764.
- [51] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, Stable solid silaethylenes, *Journal of the American Chemical Society* 104 (21) (1982) 5667–5672.
- [52] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1st Edition, CENGAGE Learning, Cornell University, 1976.
- [53] A. Yoshikawa, H. Matsunami, Y. Nanishi, *Development and Applications of Wide Bandgap Semiconductors*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.

- [54] E. Pitthan, Filmes de SiO_2 depositados e crescidos termicamente sobre sic: Caracterização físico-química e elétrica, Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. (2013).
- [55] J. B. Casady, R. W. Johnson, Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review, *Solid State Electronics* 39 (1996) 1409–1422.
- [56] A. Klamt, G. Schüürmann, Cosmo: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993) 799–805.
- [57] B. Delley, The conductor-like screening model for polymers and surfaces, *Molecular Simulation* 32 (2) (2006) 117–123.
- [58] J. Tomasi, M. Persico, Molecular interactions in solution: An overview of methods based on continuous distributions of the solvent, *Chemical Reviews* 94 (7) (1994) 2027–2094.
- [59] L. da Silva Góes Filho, Estudo do efeito de solventes nas propriedades espectroscópicas do antibiótico norfloxacin: absorção, fluorescência estacionária e resolvida no tempo, Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2010).
- [60] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Edition, McGRAW-HILL, 1998.

ANEXO A – Trabalho Apresentado em Congresso Nacional

BARBOSA, S. L., AZEVEDO, D. L. Propriedades eletrônicas ópticas e termodinâmicas do *Nanobelt* de Carbetto de Silício. 5º Encontro de Física do Centro-Oeste, 2018, pirenópolis-GO.