

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Wilson Domingos Sidinei Alves Miranda

**Novas estruturas moleculares: um estudo
baseado na Teoria do Funcional da Densidade**

Brasília

2022

Wilson Domingos Sidinei Alves Miranda

**Novas estruturas moleculares: um estudo baseado na
Teoria do Funcional da Densidade**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: David Lima Azevedo

Brasília

31 de janeiro de 2022

Wilson Domingos Sidinei Alves Miranda

Novas estruturas moleculares: um estudo baseado na Teoria do Funcional da Densidade/ Wilson Domingos Sidinei Alves Miranda. – Brasília, 31 de janeiro de 2022.

78 p.: il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: David Lima Azevedo

Tese (doutorado) – Universidade de Brasília
Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física , 31 de janeiro de 2022.

1. BN-adamantano. 2. Isômeros. 3. DFT. 4. *Nanobelt*. 5. Penta-belt. I. David Lima Azevedo. II. Universidade de Brasília. III. Instituto de Física. IV. Título.

Wilson Domingos Sidinei Alves Miranda

Novas estruturas moleculares: um estudo baseado na Teoria do Funcional da Densidade

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

David Lima Azevedo
Orientador

Fernando Albuquerque de Oliveira
UnB - UFBA

Ricardo Gargano
IF-UnB

Edvan Moreira
UEMA

Brasília
31 de janeiro de 2022

*À minha mãe, que me deu suporte
inicial, e aos meus irmãos Eveline
e Idelbrando, que me apoiaram.*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. David Lima Azevedo, por suas explicações, sugestões, por sua ajuda durante a redação dos trabalhos e por sua amizade.

Aos meus amigos Leonardo, Fernando e Bruna pela convivência e troca de experiências ao longo do curso.

Às técnicas, Sandra, Jasciara e Nayara, da secretaria da pós-graduação pelo pronto atendimento quando necessário.

A todos os familiares que contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

A todos os colaboradores dos artigos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) pelo suporte computacional.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelo apoio financeiro.

À Secretaria de Estado de Educação do Distrito Federal que me deu suporte financeiro através do afastamento remunerado para estudos.

Ao Instituto de Física e à Universidade de Brasília pelo suporte educacional.

*“Os conceitos mais simples
são os mais abstratos.”*

Wilhelm Ostwald (1853–1932)

Resumo

Neste trabalho, investigamos sistematicamente as propriedades estruturais, eletrônicas e de absorção óptica dos isômeros de adamantano de nitreto de boro (BN) (B_xN_{10-x} , com $x = 4, 5$ ou 6), usando os métodos DFT e TD-DFT. Esses isômeros foram construídos substituindo os átomos de carbono da molécula de adamantano por átomos de boro e nitrogênio, mantendo todos os isômeros em configuração eletrônica de camada fechada. As nanoestruturas otimizadas indicam que estes isômeros de BN-adamantano apresentam boa estabilidade e o estudo atual indica que esses novos isômeros têm uma absorção excelente na região do UV-C, e uma absorção moderada nas regiões do UV-A e UV-B. Essas características permitem que estes novos isômeros de BN-adamantano sejam candidatos potenciais para o desenvolvimento de novos dispositivos nano-optoeletrônicos. Além disso, propomos teoricamente um novo tipo de *nanobelt* de carbono, que chamamos de Penta-belt (derivado da folha de penta-grafeno) com fórmula molecular $C_{36}H_{12}$. Para referência e comparação, adicionamos um *nanobelt* de carbono semelhante, $C_{48}H_{24}$, que foi sintetizado recentemente. Obtivemos, no âmbito da DFT, resultados para diversas propriedades do Penta-belt, tais como propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas. Esses resultados indicaram que o Penta-belt tem excelente estabilidade eletrônica comparável ao fulereno C_{60} ; se comporta como um semicondutor de *gap* pequeno ($\approx 0,40$ eV); absorve a cor azul e emite na cor laranja. Do ponto de vista termodinâmico, pode ser potencialmente sintetizado e a dinâmica molecular quântica revelou que o Penta-belt mantém sua integridade estrutural em temperatura muito elevada (em torno de 3100 K).

Palavras-chaves: BN-adamantano. Isômeros. DFT. *Nanobelt*. Penta-belt.

Abstract

In this work, we have systematically investigate the structural, electronic and optical absorption properties of the boron nitride (BN) adamantane isomers (B_xN_{10-x} , with $x = 4, 5$ or 6), using the DFT and TD-DFT methods. These isomers were constructed by replacing carbon atoms of the adamantane molecule by boron and nitrogen atoms and keeping all the isomers in closed-shell electronic configuration. The optimized nanostructures indicate that these BN-adamantane isomers have good stability and the current study indicates that these new isomers have excellent absorption in the UV-C region, and moderate absorption in the UV-A and UV-B regions. These characteristics allow this new BN-adamantane isomers to be a potential candidates for the development of new nano-optoelectronic devices. Furthermore, we theoretically propose a new type of carbon *nanobelt*, which we call Penta-belt (derived from the penta-graphene sheet) with molecular formula $C_{36}H_{12}$. For reference and comparison, we have added a similar carbon *nanobelt*, $C_{48}H_{24}$, which was synthesized recently. We obtained, in the scope of DFT, results for several properties of the Penta-belt, such as structural, electronic, optical and thermodynamic properties. These results indicated that the Penta-belt has excellent electronic stability comparable to fullerene C_{60} ; it behaves like a small *gap* semiconductor (≈ 0.40 eV); absorbs blue color and emits orange color. From a thermodynamic point of view, it can be potentially synthesized and quantum molecular dynamics revealed that the Penta-belt maintains its structural integrity at very high temperature (around 3100 K).

Keywords: BN-adamantane. Isomers. DFT. Nanobelt. Penta-belt.

Lista de ilustrações

Figura 1 – [10]ciclaceno proposto por Heilbronner em 1954 a) em 2D. b) Em 3D.	16
Figura 2 – Azulejo pentagonal do Cairo.	18
Figura 3 – <i>Nanobelt</i> de carbono sintetizado em 2017 com hidrogênios omitidos.	18
Figura 4 – Os seis isômeros de BN-adamantano com menores energias obtidas nas diferentes classes de isômeros estudadas. O BN-adamantano (BN-ada*) [1] também é mostrado para comparação. As cores magenta e azul representam boro e nitrogênio, respectivamente.	38
Figura 5 – Energias eletrônicas totais do adamantano (adaC), sila-adamantano (sila) e dos isômeros de BN-adamantano, juntamente com a estrutura do BN-adamantano (BN-ada*) proposta por Fyta [1]. Essas energias foram determinadas após a otimização da geometria através da aproximação PWC (barra preta) e HCTH (barra azul).	40
Figura 6 – Energia de ligação para as moléculas de adamantano (adaC), sila-adamantano (sila), isômeros de BN adamantano (B_4N_6 , B_5N_5 e B_6N_4) e BN-adamantano (BN-ada*) após a otimização da geometria através do PWC (barra preta) e HCTH (barra azul).	41
Figura 7 – HOMO (barra preta), LUMO (barra azul) e energia do <i>gap</i> (círculo vermelho proporcional à magnitude do <i>gap</i>) para o estado fundamental do adamantano (adaC), sila-adamantano (sila) e isômeros de BN-adamantano através do a) HCTH e b) PWC.	43
Figura 8 – Densidade dos estados de energia para o estado fundamental do adamantano (adaC), sila-adamantano (sila) e isômeros de BN-adamantano em função do nível de energia usando HCTH. O ponto zero (0 eV) refere-se ao nível de Fermi.	44
Figura 9 – Densidade dos estados de energia para o estado fundamental do adamantano (adaC), sila-adamantano (sila) e isômeros de BN-adamantano em função do nível de energia usando PWC. O ponto zero (0 eV) refere-se ao nível de Fermi.	45
Figura 10 – Isodensidade do HOMO e LUMO dos isômeros de BN-adamantano, adamantano (adaC) e sila-adamantano (sila), usando HCTH.	46
Figura 11 – Isodensidade do HOMO e LUMO dos isômeros de BN-adamantano, adamantano (adaC) e sila-adamantano (sila), usando PWC.	47
Figura 12 – Espectro de absorção óptica normalizado para os isômeros de BN-adamantano, adamantano (adaC) e sila-adamantano (sila) usando o funcional HCTH.	48
Figura 13 – <i>Penta-belt</i> proposto com hidrogênios ocultos a) em 2D. b) em 3D. . .	51

Figura 14 – <i>Penta-belt</i> proposto em 3D.	51
Figura 15 – Na aproximação LDA (<i>isovalue</i> : 0,03): a) Hexa-belt HOMO. b) Hexa-belt LUMO. c) Penta-belt HOMO. d) Penta-belt LUMO.	55
Figura 16 – Na aproximação GGA (<i>isovalue</i> : 0,03): a) Hexa-belt HOMO. b) Hexa-belt LUMO. c) Penta-belt HOMO. d) Penta-belt LUMO.	55
Figura 17 – O espectro de absorção óptica normalizado do Hexa-belt (linha preta sólida) e os resultados normalizados teóricos na aproximação GGA (linha tracejada vermelha). Na figura embutida, vemos a correlação entre os picos experimentais e os picos teóricos. A linha azul indica a linha mais bem ajustada com um coeficiente de correlação de 0,999.	56
Figura 18 – a) Espectro de absorção óptica do Hexa-belt (linha preta) e Penta-belt (linha vermelha) na aproximação LDA. b) Espectro de absorção óptica do Hexa-belt (linha preta) e Penta-belt (linha vermelha) na aproximação GGA.	57
Figura 19 – Gráficos na aproximação LDA do Hexa-belt (círculos pretos) e Penta-belt (quadrados vermelhos): a) Entropia ($cal/mol \cdot K$) \times Temperatura (K). b) Entalpia ($kcal/mol$) \times Temperatura (K). c) Energia livre de Gibbs ($kcal/mol$) \times Temperatura (K). d) Capacidade calorífica ($cal/mol \cdot K$) \times Temperatura (K).	58
Figura 20 – Gráficos na aproximação GGA do Hexa-belt (círculos pretos) e Penta-belt (quadrados vermelhos): a) Entropia ($cal/mol \cdot K$) \times Temperatura (K). b) Entalpia ($kcal/mol$) \times Temperatura (K). c) Energia livre de Gibbs ($kcal/mol$) \times Temperatura (K). d) Capacidade calorífica ($cal/mol \cdot K$) \times Temperatura (K).	59
Figura 21 – <i>Frames</i> de ruptura da dinâmica molecular quântica spin-polarizada para a) Hexa-belt b) Penta-belt.	60

Lista de tabelas

Tabela 1 – Comprimentos de ligação (em Å) dos isômeros de BN-adamantano. Os resultados PWC e HCTH são mostrados para comparação. . . .	42
Tabela 2 – Valores previstos de 3 energias de excitação TD-DFT-HCTH mais baixas (em eV e nm), transições orbitais e forças do oscilador (u.a.) para cada isômero de BN-adamantano.	49
Tabela 3 – Comprimentos de ligações do Hexa-belt (Å).	52
Tabela 4 – Comprimentos de ligações do Penta-belt (Å).	53
Tabela 5 – Energia total por átomo de carbono, em Ha , do fulereno C_{60} , Hexa-belt e Penta-belt.	54
Tabela 6 – Energia total do H_2 , em Ha	54
Tabela 7 – HOMO, LUMO, gap e dureza do fulereno C_{60} , Hexa-belt e Penta-belt (eV).	54
Tabela 8 – A energia de <i>binding</i> do fulereno C_{60} , Hexa-belt e Penta-belt (Ha). .	54

Lista de abreviaturas e siglas

ALDA	<i>Adiabatic Local Exchange Functional Approximation</i>
Å	Ångström
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DM	Dinâmica Molecular
DNP	Base Numérica Duplamente Polarizada
DOS	Densidades de Estados
DSPP	DFT <i>Semi-core Pseudopots</i>
<i>eV</i>	Elétron-volt
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
<i>Ha</i>	Hartree
HCTH	Funcional de Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy
HOMO	Orbital Molecular mais Alto Ocupado
k_B	Constante de Boltzmann
LDA	Aproximação da Densidade Local
LUMO	Orbital Molecular mais Baixo Desocupado
η	Dureza
PBC	Condições de Contorno Periódicas
PWC	Funcional de Perdew-Wang
QMD	Dinâmica Molecular Quântica
TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
UV	Ultravioleta

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Diamantóides	15
1.2	<i>Nanobelts</i>	16
1.3	Objetivos e organização	18
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1	Dinâmica Molecular	20
2.1.1	Cálculo da força	21
2.1.2	O intervalo de tempo na DM	22
2.1.3	<i>Ensemble</i>	23
2.1.4	Condições de contorno	24
2.1.5	Movimentação das partículas	24
2.1.6	Termostato	25
2.2	Teoria do funcional da densidade (DFT)	27
2.2.1	Densidade eletrônica	28
2.2.2	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	29
2.2.3	<i>Ansatz</i> de Kohn-Sham	30
2.2.3.1	Formalismo de Kohn-Sham	31
2.2.4	O funcional de troca e correlação	34
2.2.4.1	Aproximação da densidade local (LDA)	34
2.2.4.2	Aproximação do gradiente generalizado (GGA)	35
3	ISÔMEROS DE BN-ADAMANTANO	37
3.1	Metodologia	37
3.2	Propriedades estruturais	39
3.3	Propriedades eletrônicas	42
3.4	Propriedades ópticas	46
4	PENTA-BELT	50
4.1	Metodologia	50
4.2	Propriedades estruturais	52
4.3	Propriedades eletrônicas	53
4.4	Propriedades ópticas	56
4.5	Propriedades termodinâmicas	57
4.6	Dinâmica molecular	59

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	61
5.1	Isômeros de BN-adamantano	61
5.2	Penta-belt	61
5.3	Perspectivas de trabalhos futuros	62
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO	76
	APÊNDICE B – ARTIGO SUBMETIDO	77

1 Introdução

1.1 Diamantóides

Dentre as muitas nanoestruturas baseadas em carbono [2,3], os diamantóides [4] vêm recebendo cada vez mais interesse da comunidade científica na área de nanociências, devido às suas notáveis propriedades físicas. Alguns diamantóides podem ser obtidos na natureza em certos óleos crus de petróleo [5], condensado de gás ou reservatórios de gás natural, e por síntese através de processos químicos [6], como o rearranjo de hidrocarbonetos catalisados por ácido de Lewis [7], por exemplo. Estudos afirmam que possuem alta resistência mecânica [8,9], reatividade química [10,11] e estabilidade térmica [12].

Estudos teóricos e experimentais sinalizam os diamantóides como semicondutores com *gap* grande [13–18] e com excelentes propriedades de absorção óptica [19,20]. Essas características os colocam como um candidato potencial para uso no desenvolvimento de novos dispositivos nano-optoeletrônicos [14,21]. Além disso, os diamantóides também têm sido usados em aplicações biomédicas, como drogas antivirais [22,23], doença de Parkinson [24] e como um sistema de entrega de drogas [25]. Nos últimos anos, outras nanoestruturas semelhantes aos diamantóides foram amplamente propostas e estudadas, como os diamantóides formados por átomos de silício [26] e germânio [19] ou uma combinação de outros elementos da tabela periódica [27–32]. As propriedades físicas e químicas apresentadas por essas nanoestruturas são interessantes quando comparadas com as estruturas formadas por átomos de carbono [33,34]. Recentemente, foi proposta a viabilidade de sintetizar uma nova nanoestrutura, baseada em um estudo de estabilidade térmica, para os menores diamantóides (denominados de adamantano) à base de Silício (sila-damantano) [35]. Estudos com diamantóides dopados com átomos de boro e nitrogênio [36,37] têm ganhado destaque e mostram que as propriedades físicas, principalmente as eletrônicas, dos diamantóides podem ser ajustadas.

Por outro lado, devido à existência de várias nanoestruturas de BN (nanotubos de BN [38,39], nanocones de BN [40–42], fulerenos de BN [43–45] e h-BN [46,47]), Fyta [1] teoricamente propôs a existência de diamantóides de nitreto de boro realizando cálculos de DFT para nanoestruturas onde os átomos de carbono nos diamantóides baseados em carbono (adamantano, diamantano, triamantano, tetramantano, pentamantano, hexamantano e heptamantano) foram substituídos por átomos de boro e nitrogênio. A partir deste estudo, verificou-se que os isômeros de BN-adamantano são estáveis energeticamente (estabilidade relativa), mas menos estáveis em relação ao

carbono e ao sila-adamantano. Além disso, eles têm um caráter semicondutor.

No entanto, diferente do trabalho anterior realizado por Fyta [1], apresentamos um estudo eletrônico e de absorção óptica dos isômeros de BN-adamantano levando em consideração todas as combinações possíveis, substituindo os átomos de carbono da molécula de adamantano por átomos de boro e nitrogênio, e mantendo todos os isômeros em configuração eletrônica de camada fechada.

1.2 Nanobelts

Os químicos teóricos foram os primeiros a concentrarem seus estudos em cinturões (*belts*) aromáticos de carbono [48]. Heilbronner estudou de forma teórica a estrutura orbital nos [n]ciclacenos em 1954 [49]. Na Figura 1 está representado o [10]ciclaceno ($C_{40}H_{20}$). Os estudos teóricos de *belts* aromáticos de carbono continuam até hoje.

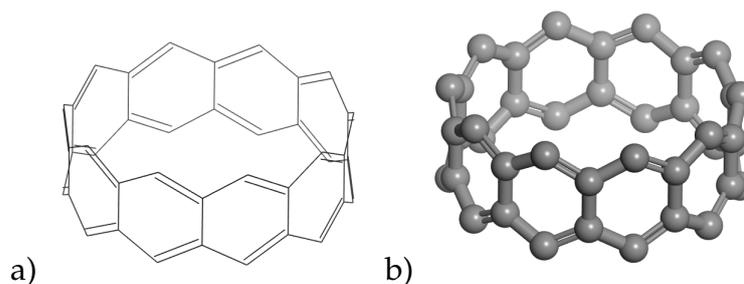


Figura 1 – [10]ciclaceno proposto por Heilbronner em 1954 a) em 2D. b) Em 3D.

Os *belts* aromáticos de carbono pertencem a uma classe única de macrociclos conjugados que são interessantes por causa de seus orbitais p de orientação radial. Além disso, eles têm a possibilidade de que sua preparação possa abrir caminho para uma síntese química racional de nanotubos de carbono [48], possuem propriedades eletrônicas de foto e eletro-luminescência previstas de forma teórica e ainda podem levar a confecção de dispositivos que são ajustáveis a partir de determinadas propriedades físicas especiais [48].

Os cicloparafenilenos, ciclacenos, ciclofenacenos e compostos relacionados chamaram mais atenção após a descoberta de fullerenos e nanotubos de carbono, visto que esses tipos de estruturas poderiam ser estruturas parciais dos novos alótropos de carbono [50].

Os *nanobelts* de carbono com borda *zigzag*, como [n]ciclacenos, são mais reativos do que os *nanobelts* de carbono com borda *armchair*, tais como [n]ciclofenacenos, porque possuem menos anéis aromáticos de Clar [51].

Ainda na década de 1950, Wittig e Lehman relataram a primeira tentativa de síntese química de *nanobelts* de carbono [52], sintetizaram com sucesso um *all-cis-hexabenzol[12]annulene* ($C_{36}H_{24}$), que poderia servir como um precursor do segmento de nanotubos de carbono *armchair* [3,3].

Em 1987, Stoddart e colaboradores relataram a primeira tentativa de síntese de um *nanobelt* de carbono com borda *zigzag*, o [12]ciclaceno ($C_{48}H_{24}$), mas sem sucesso. Alguns anos antes Vögtle propôs um novo tipo de *nanobelt* de carbono com borda *armchair*, hoje em dia, estes são chamados de *belts* de Vögtle ($C_{60}H_{24}$) [51], mas seu grupo tentou a síntese deste tipo de *belt*, começando a partir de ciclofanos macrocíclicos de cadeia dupla e, em seguida, realizando contração do anel e uma isomerização de valência e reação de desidrogenação [53], mas não obteve sucesso.

Adentrando século XXI, Schlüter sugeriu um novo tipo contendo um *nanobelt* aromático (Schlüter *belt*) [54], que deveria ser menos reativo e menos tenso do que os [n]ciclacenos. No mesmo ano, o grupo de Iyoda tentou sintetizar *nanobelts* de carbono com borda *armchair* os [n]ciclofenacenos de precursores de benzanuleno [50]. Ambos não lograram êxito na síntese.

Em 2003, o grupo de Nakamura relatou a síntese do primeiro *nanobelt* derivado de ciclofenaceno ($C_{40}H_{20}$), por reações de adição de vários passos e seleções a partir do fulereno C_{60} [55].

Esser e seus colaboradores reportaram em 2008 a síntese do [6,8]₃ciclaceno ($C_{30}H_{18}$), como o primeiro hidrocarboneto ciclaceno e modelo para um novo tipo de nanotubo de carbono [56].

Em 2011 Hirst e seus colaboradores realizaram um estudo teórico com os [5,7]_nciclacenos, que representam uma nova classe de todas as estruturas de carbono *sp*²-hibridizadas. Em contraste com os [n]ciclacenos isoméricos, [5,7]_nciclacenos são previstos como estável no funcional *B3LYP/6-31G** teórico [57].

Em 2015, um novo alótropo de carbono bidimensional denominado penta-grafeno (*penta-C*) foi relatado como metaestável com base em cálculos teóricos [58]. O *penta-C* é formado por anéis pentagonais de átomos de carbono com hibridização *sp*² ou *sp*³, e eles são organizados em um padrão conhecido como azulejo pentagonal do Cairo representado na Figura 2 [59].

Com base em conhecimentos e estratégias previamente acumulados, o grupo de Itami e Segawa em 2017 eventualmente conseguiu a síntese e o isolamento de um *nanobelt* de carbono primário, Figura 3, que pode ser considerado um segmento de nanotubo de carbono [6,6] e um isômero de [12]ciclofenaceno ($C_{48}H_{24}$) [60], que doravante será chamado de Hexa-belt.

Após a síntese do Hexa-belt realizada pelo grupo de Itami e Segawa em 2017,

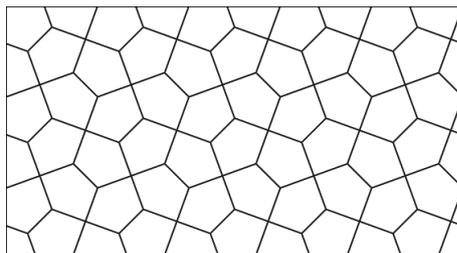
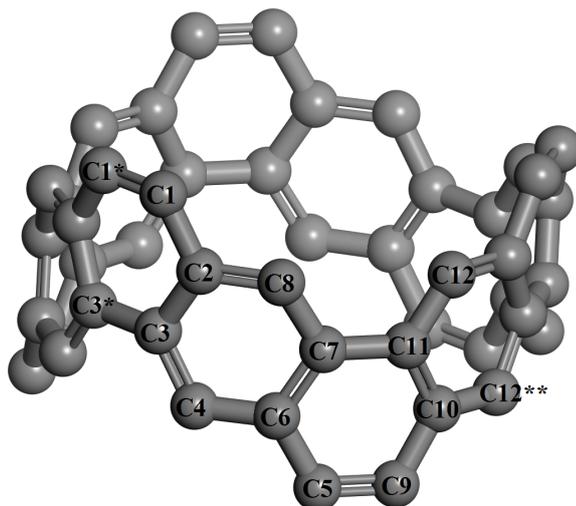


Figura 2 – Azulejo pentagonal do Cairo.

Figura 3 – *Nanobelt* de carbono sintetizado em 2017 com hidrogênios omitidos.

isto é, mais de 60 anos depois do primeiro *nanobelt* proposto, observamos o desafio tecnológico de síntese dessas novas estruturas, seja por conta de limitações de tecnologia e/ou a falta de metodologias eficazes. Desta forma, a investigação de tais estruturas do ponto de vista teórico é imprescindível. Além disso, o estudo de novos *nanobelts* pode levar a descobertas ou proposta de novas nanoestruturas com potenciais aplicações mecânicas, térmicas, eletrônicas e ópticas.

1.3 Objetivos e organização

Este trabalho tem como objetivo trazer novos isômeros de BN-adamantano apresentando propriedades eletrônicas e ópticas dessas novas nanoestruturas, além de propor um novo *nanobelt* de carbono, o Penta-belt, que é formado por pentágonos de átomos de carbono.

No capítulo 2 apresentamos os fundamentos teóricos utilizados nas simulações e cálculos de propriedades das nanoestruturas.

No capítulo 3 apresentamos a metodologia, propriedades estruturais, propriedades eletrônicas e ópticas dos isômeros de BN-adamantano.

No capítulo 4 apresentamos a metodologia, propriedades estruturais, propriedades eletrônicas, propriedades termodinâmicas, propriedades ópticas e os resultados da dinâmica molecular do Penta-belt.

No capítulo 5 apresentamos as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

2 Fundamentos teóricos

2.1 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM) é uma das ferramentas principais para realizar o estudo dos sistemas atômico-moleculares, através da simulação computacional, em que os efeitos da temperatura devem ser levados em conta. Sistemas físicos, químicos e biológicos compostos por muitos átomos ou moléculas, com propriedades regidas por processos envolvendo energia da ordem de $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura termodinâmica, podem ser estudados pela DM. Tais sistemas são intrinsecamente termodinâmicos e a sua compreensão é baseada na mecânica estatística [61]. Alder e Wainwright [62, 63] em 1957 utilizaram esse método pela primeira vez no cálculo de propriedades estática e dinâmica de substâncias, por meio de interações subjacentes entre moléculas. A simulação de dinâmica molecular considera a evolução temporal do sistema como sendo governada pela segunda lei de Newton [64], permitindo estudar problemas, tais como: transição de fase [65, 66], comportamento coletivo [67, 68], polímeros [69, 70], sólidos [71, 72]; proteínas [73, 74]; biomoléculas [75, 76], dinâmica dos fluidos [77, 78], entre outros, tanto de nível simples como de alta complexidade.

A simulação de dinâmica molecular está cada vez mais comum na realização de cálculos que descrevem a interação de muitos corpos na área da matéria condensada. Desde os primeiros testes realizados, há mais seis décadas [63, 79], as simulações de DM vem se mostrando eficientes em relação aos resultados experimentais, bem como traz resultados consistentes em problemas analisados do ponto de vista teórico. Com isso a DM mostra-se uma área bem estabelecida da ciência e que continuamente se desenvolve com o surgimento de modelos físicos [80, 81], algoritmos mais eficientes [82, 83] e computadores com mais memória, placas gráficas e processadores mais rápidos.

Simulação em DM é um método entre uma vasta quantidade que estuda o comportamento macroscópico de sistemas, utilizando o monitoramento do comportamento de evolução do sistema em escala molecular. Esses métodos podem ser categorizados pelo grau de precisão usado na determinação das posições moleculares [84]. Em métodos completamente estocásticos (Monte Carlo) para os métodos puramente determinísticos (Dinâmica molecular) há uma variedade de métodos. Entre eles: *Force-Biased Monte Carlo* [85, 86], *Brownian Dynamics* [87, 88], *General Langevin Dynamics* [89, 90], Dinâmica de partículas dissipativas [91, 92] e Dinâmica de colisões [93, 94].

2.1.1 Cálculo da força

A partir de um conjunto de átomos, onde \vec{r}_i representa a posição de cada átomo. Levando em conta que a Dinâmica Molecular é um método numérico que permite resolver problemas de N corpos, então $\vec{r}^N = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ representará o conjunto de vetores que defini a posição de cada centro de massa dos átomos do sistema. Cada partícula possui d graus de liberdade e pode interagir por meio do modelo de pares de interação, onde a partícula N está sujeita ao potencial $\phi(\vec{r}^N)$, que descreve a interação entre duas partículas. A força total da partícula i é \vec{F}_i em um instante de tempo t e a massa dessa partícula será m_i . Dessa forma, a equação de Newton do movimento para cada partícula, $i = 1, \dots, N$, pode ser escrita como:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i. \quad (2.1)$$

Supondo que as forças interatômicas são conservativas, formadas por pares de corpos, então leva a uma dependência apenas da distância de separação entre os pares. A força que a partícula j exerce sobre a partícula i pode ser escrita em termo do potencial de interação, logo

$$\vec{f}_{ij} = -\nabla_i \phi(r_{ij}). \quad (2.2)$$

Da terceira lei de Newton, temos $\vec{f}_{ij} = -\vec{f}_{ji}$, gerando duas forças para cada par de interação. Para retirar essa repetição, a força total sobre uma partícula i devido a interação das outras $N - 1$ será dada por:

$$\vec{F}_i = \sum_{j=1}^N \vec{f}_{ij}, \quad (j \neq i). \quad (2.3)$$

Comparando a equação 2.1 com a equação 2.2 para todas as partículas, obtemos:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \sum_{j=1}^N (-\nabla \phi_{ij}), \quad (2.4)$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é o módulo do vetor deslocamento que mede a distância entre as partículas i e j , e o potencial de interação, $\phi_{ij} = \phi(r_{ij})$. A parte fundamental da simulação está na seleção do potencial ou do conjunto de potenciais. As funções potenciais de interesse são geralmente baseadas na aproximação de Born-Oppenheimer, onde os elétrons são colocados afastados do núcleo, mas o movimento das partículas é monitorado pelo movimento do núcleo [95,96]. A energia potencial total do sistema será a soma do potencial, sem repetição, de interação entre cada par de corpos:

$$E_p = \sum_{i,j} \phi_{ij}. \quad (2.5)$$

A equação 2.4 é resolvida numericamente pela DM, tanto para uma pequena quantidade de partículas N , como para um potencial de interação ϕ_{ij} complicado. De

forma simplificada, a solução é obtida por meio do Algoritmo 2.1.

Algoritmo 2.1: Algoritmo de DM

- 1 **Entrada: Condições iniciais:** Escolha do potencial ϕ_{ij} como função da posição dos átomos; Determinação da posição r_i de todas as partículas; Determinação da velocidade v_i de todas as partículas.
 - 2 Repetir os passos 3, 4 e 5 até o sistema alcançar o equilíbrio.
 - 3 **Cálculo da Força:** A força é obtida pelo gradiente do potencial.
 - 4 **Atualização da configuração:** Depois de um determinado intervalo de tempo, as posições ocupadas pelas partículas serão diferentes e o movimento obedece as leis de Newton.
 - 5 **Sistema em equilíbrio?:** Se sim, o sistema fornece as propriedades físicas desejadas (posição, velocidade, energia, temperatura, pressão, etc), do contrário a simulação não termina e o algoritmo retorna para o passo 3.
-

2.1.2 O intervalo de tempo na DM

Uma aproximação do intervalo de tempo (*time step*), δt , pode ser obtida com o valor menor do que a metade do tempo médio de colisão entre as partículas. A determinação do valor a ser utilizado deve ser feita de acordo com o critério de conservação de energia [97,98]. Dessa forma, δt é melhor determinado empiricamente, por meio da verificação da flutuação de energia em diferentes rodadas da simulação. Na prática, os softwares de simulação em DM assumem o intervalo de tempo como sendo da ordem de femtossegundo (*fs*).

A equação 2.4 é resolvida por meio de expansão em série de potência:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)(\delta t)^2 + \dots \quad (2.6)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + a(t)\delta t + \frac{1}{2}b(t)(\delta t)^2 + \dots \quad (2.7)$$

$$a(t + \delta t) = a(t) + b(t)\delta t, \quad (2.8)$$

onde $r(t)$ é a posição, $v(t)$ é a velocidade e $a(t)$ é a aceleração de cada partícula. Os termos de ordem superior podem ser desconsiderados se a aceleração das partículas não muda significativamente durante um intervalo de tempo. Entretanto, a aceleração depende dos gradientes da energia potencial (equação 2.4) do sistema com relação as coordenadas de um átomo individual. Portanto, o *time step* deve ser pequeno o suficiente para que esses gradientes não mudem significativamente durante um único δt [99–102].

2.1.3 Ensemble

Alguns parâmetros macroscópicos podem ser mantidos constantes durante a simulação, exemplo: o número de partículas N no sistema, a pressão p a qual as partículas estão submetidas, o volume V ocupado pelos componentes desse sistema, a temperatura T e o potencial químico μ da substância [103]. Esses parâmetros em conjunto formam diferentes *ensembles*, e estabelecem uma equação de estado para o sistema, que permite a diferentes funções termodinâmicas serem convenientemente calculadas em um outro *ensemble*.

Um *ensemble* é um grande conjunto de réplicas de um sistema de interesse que diferem entre si nas atribuições das coordenadas e do momento às partículas [61]. Assim, cada réplica ocupa uma região no espaço de fase. Se o sistema for ergódico [104, 105], a média temporal, da qual as funções termodinâmicas são definidas, pode ser substituída por médias de *ensemble* [106, 107].

As equações de movimento diferentes geram sucessões de estados de acordo com o *ensemble* empregado. As equações de movimento de Newton geram estados com energias constantes e, se o sistema em estudo estiver livre de qualquer campo externo, podem ser aplicadas as equações de Newton de maneira simples e direta, para a obtenção das trajetórias das partículas [61]. Em geral, uma dada propriedade termodinâmica será obtida computando-se médias sobre as M configurações do sistema definidas pelas trajetórias de DM:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{M} \sum_{t=1}^M X_t(r^N, p^N). \quad (2.9)$$

No presente trabalho foi utilizado o *ensemble* canônico NVT, que é um conjunto de todos os sistemas cujo estado termodinâmico é caracterizado por um número fixo (N) de átomos, volume fixo (V) e temperatura fixa (T) [61, 103, 104]. A temperatura pode ser mantida fixa por meio de diversas maneiras, uma maneira bastante utilizada é a multiplicação das velocidades atômicas instantâneas por um coeficiente $\alpha = \sqrt{T_{desejada}/T(t)}$ a cada passo de simulação ou em intervalos regulares, de forma que a temperatura a cada instante ou passo da simulação, $T(t)$, converge progressivamente à temperatura desejada, $T_{desejada}$, mantendo-se nessa temperatura por todo o tempo restante de simulação. Esse método recebe o nome de escalonamento das velocidades. Entretanto, independente do método utilizado, é importante saber que todos eles equivalem efetivamente a um banho térmico, capaz de fornecer ou retirar energia térmica do sistema. Consequentemente, no *ensemble* NVT, a energia total não é conservada. Esse *ensemble* é fundamental para a etapa de termalização do sistema. Simulações neste *ensemble* podem ser utilizadas para realizar tratamentos térmicos, tais como a técnica de *annealing* [108, 109].

2.1.4 Condições de contorno

Em sua maioria as simulações em Dinâmica Molecular consideram que os átomos estão situados dentro de uma caixa, na qual as dimensões são: L_x , L_y e L_z , representando as direções no sistema de coordenadas tridimensional, xyz . Há maneiras de se considerar o confinamento das partículas de um determinado sistema, e a forma mais conveniente para realizar a escolha é analisando as características do problema a ser simulado. Por outro lado, há casos em que não se considera nenhuma caixa/célula que limite o movimento das partículas. Esse caso é muito comum quando a simulação é realizada para uma molécula isolada ou um sistema no vácuo. No entanto, quando o sistema apresenta dimensões que são essencialmente longas (consideradas infinitas), pode-se considerar uma condição de contorno periódica (*Periodic Boundary Conditions*, PBC). PBC é implementado na simulação, por meio da utilização de uma pequena parte do sistema, e essa tem que necessariamente estar longe das bordas. Essas partes são conhecidas por: caixa de simulação ou célula unitária. Durante a simulação quando um átomo atravessa as paredes da caixa, a condição PBC assume que ele retorna imediatamente pelo lado oposto [110].

2.1.5 Movimentação das partículas

Na DM é necessário especificar as posições e as velocidades iniciais de todos os átomos do sistema, para que as equações de movimento possam ser resolvidas. As posições são determinadas por meio do sistema de coordenadas, xyz , caso o sistema simulado seja em três dimensões. No entanto, as velocidades iniciais podem ser estabelecidas de diversas maneiras. A forma mais utilizada é a distribuição de Maxwell-Boltzmann [111–114]. Essa distribuição para uma temperatura T desejada é dada por:

$$P(v_{i\alpha}) = \left(\sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \right) \exp \left[-\frac{1}{2m_i v_{i\alpha}^2 k_B T} \right], \quad (2.10)$$

sendo que $\alpha = x, y, z$ é um parâmetro relacionado às dimensões do sistema e k_B a constante de Boltzmann. Com isso, considera-se que a energia cinética do sistema é determinada por uma temperatura previamente especificada:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (2.11)$$

em que m_i é a massa e v_i é a velocidade da partícula i . O sistema pode evoluir a partir do repouso, desde que seja atribuída velocidade inicial nula para todos os átomos. O fundamental é que, independente da escolha, o somatório das velocidades sobre todas as partículas do sistema seja um vetor nulo, para evitar o deslocamento da célula de simulação como um todo [115], isto é

$$p = \sum (m_i v_i) = 0. \quad (2.12)$$

A próxima fase em uma simulação de DM é determinar as posições e as velocidades em intervalos de tempos subsequentes. Isso é feito pela resolução das equações diferenciais de movimento, que governam o sistema sob a ação do potencial de interação entre as partículas. O Hamiltoniano que define o sistema [116] isolado é:

$$H_N(r^N, p^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \phi_N(r^N), \quad (2.13)$$

onde a soma da energia cinética e potencial do sistema é uma constante, ou seja, $H_N(r^N, p^N)$ é uma constante de movimento. Logo, conhecendo-se as posições r^N e as velocidades (ou o momento p) iniciais das partículas, é possível obter as coordenadas das partículas em qualquer tempo, apenas resolvendo as equações de movimento de Newton:

$$m\ddot{r}_i + \nabla_i \phi_N(r_{ij}^N) = 0, \quad (2.14)$$

em que N é o número total de partículas do sistema, que dá origem a equações diferenciais de segunda ordem acopladas. O método de diferenças finitas é a solução mais conveniente para resolver esse conjunto de equações [117, 118]. Na realidade, para cada classe de sistemas, existe um método mais apropriado. Contudo o objetivo é determinar o método de integração mais apropriado para resolver essas equações diferenciais. Assim, a movimentação das partículas pode seguir o método das diferenças finitas, segundo o algoritmo de Verlet [119–121] e seus variantes [122–125], ou o método *predictor-corrector*.

2.1.6 Termostato

As velocidades iniciais nas simulações de Dinâmica Molecular são configuradas por meio da distribuição de Maxwell-Boltzmann, equação 2.10. Então, se assumirmos que o sistema pode ganhar energia, logo ele pode adquirir temperaturas elevadas. Esse é um problema real nas simulações de DM, visto que é necessário um método para controlar temperatura durante toda a simulação. O aumento da temperatura é adquirido à medida que a velocidade das partículas aumenta, conforme a equação 2.11.

Fixou-se a temperatura e a energia total do sistema depois que as velocidades iniciais foram escolhidas, por opção. No entanto, esse método de fixar a temperatura não pode ser usado passo a passo na simulação, visto que as flutuações normais do sistema desaparecerão e isso ocasionaria uma perda de precisão na obtenção das propriedades do sistema. Para solucionar esse problema, há vários métodos, com o objetivo de controlar o máximo possível as variações da temperatura. Os métodos mais comuns são os termostatos de Nosé-Hoover [126–128], Berendsen [129] e Langevin [130, 131]. Para as simulações apresentadas nesse trabalho utilizou-se o termostato de Nosé-Hoover.

Para a temperatura permanecer constante em uma simulação de DM usando o termostato de Nosé-Hoover, considera-se um grande reservatório de calor acoplado ao sistema, onde esse reservatório de calor controla a temperatura do sistema, fazendo a temperatura flutuar em torno de um valor desejado. A interação térmica entre o reservatório e o sistema resulta em uma transferência de energia entre ambos. Usando o formalismo Lagrangiano e assumindo que o sistema é composto por N átomos, com coordenadas q'_i , massa m_i , potencial $U(q')$ e momento p'_i . Uma variável adicional artificial s será introduzida para estabelecer uma relação entre as variáveis virtuais (coordenadas q_i , momento p_i e tempo t) e as variáveis reais (q'_i, p'_i, t') [110], como segue:

$$q'_i = q_i \quad (2.15)$$

$$p'_i = p_i/s \quad (2.16)$$

$$dt' = dt/s. \quad (2.17)$$

Assim, a velocidade real será:

$$\frac{dq'_i}{dt'} = s \frac{dq'_i}{dt'} = s \frac{dq_i}{dt}. \quad (2.18)$$

A variável s aumenta a escala de tempo para um sistema estendido, desenvolvendo o papel de parâmetro de escalonamento no tempo. A Lagrangiana de um sistema estendido com N átomos, combinada com s e em termos das variáveis virtuais [110], é dada por:

$$L_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{q}_i^2 - U(q) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 g k T \ln(s), \quad (2.19)$$

onde Q é a massa efetiva associada com s . A magnitude de Q determina o acoplamento entre o reservatório e o sistema real, e também influencia as flutuações da temperatura. g representa o número total de graus de liberdade do sistema. A dependência do logaritmo em s é muito importante para produzir um *ensemble* canônico. O momento conjugado de q_i e s [110], são:

$$p_i = \frac{\partial L_{Nose}}{\partial \dot{q}_i} = m_i s^2 \dot{q}_i, \quad (2.20)$$

$$p_s = \frac{\partial L_{Nose}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}. \quad (2.21)$$

As equações 2.19, 2.20 e 2.21 fornecem o Hamiltoniano total para o sistema estendido:

$$H_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + U(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k T \ln(s). \quad (2.22)$$

A partir disso, as equações de movimento podem ser definidas dessa forma:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H_{Nose}}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2}, \quad (2.23)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial H_{Nose}}{\partial q_i} = -\frac{\partial U}{\partial q_i}, \quad (2.24)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H_{Nose}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q'}, \quad (2.25)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = \frac{\partial H_{Nose}}{\partial s} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} - gkT}{s}. \quad (2.26)$$

2.2 Teoria do funcional da densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade [132,133] (DFT) é uma teoria para a obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. Tornou-se um método muito popular e útil para tratar a matéria — átomos [134–136], moléculas [137–139] e sólidos [140–142] —, permitindo o cálculo de ligações químicas, de estrutura eletrônica e de estrutura de bandas na física do estado sólido [143,144]. O uso dessa teoria deve-se em boa parte ao equilíbrio entre o custo computacional e sua precisão, permitindo que sistemas com maior número de átomos possam ser tratados. Walter Kohn [145], o criador da DFT, e John Pople [146], o qual implementou a teoria computacionalmente, receberam o Prêmio Nobel de Química em 1998 por conta desses trabalhos. Esse tipo de cálculo é conhecido como cálculo de primeiros princípios ou “*ab initio*”, sendo denominado assim, porque o Hamiltoniano que representa o sistema, é formada por termos que apresentam sempre um significado físico, ou seja, nenhum termo é colocado através de parametrização ou argumentos empíricos.

Sabe-se que a função de onda total $\psi(\vec{r})$ é o objeto de estudo fundamental da mecânica quântica de tal forma que, se $\psi(\vec{r})$ for conhecida, temos acesso a toda informação desejada para um determinado estado do sistema. Isto é, sabe-se que em um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $v(\vec{r})$ a função de onda ψ , a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e todas as demais propriedades do estado fundamental desse sistema são obtidas através da resolução da equação de Schrödinger para muitos elétrons. Visto que $v(\vec{r})$ define o Hamiltoniano desse sistema, todas as propriedades anteriores serão funcionais de $v(\vec{r})$. No entanto, o problema é que a função de onda é uma quantidade que depende de $4N$ graus de liberdade espaciais ($3N$ graus espaciais e N graus de *spin*). Isto torna o tratamento computacional muito difícil.

Pierre Hohenberg e Walter Kohn [132] sugeriram usar a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ como objeto fundamental para resolver o problema anterior. Uma vez que sendo esta dependente somente de três graus de liberdade espaciais teremos como resultado equações no espaço tridimensional associadas a $\rho(\vec{r})$ muito mais simples do que a equação de Schrödinger. A contribuição desses autores para a DFT foi enunciada por meio de dois teoremas em 1964. Posteriormente, um importante

avanço na aplicabilidade da DFT foi feito em 1965 por Kohn e Sham [133]. Antes de 1964 as teorias na área da estrutura eletrônica da matéria eram baseadas nos trabalhos de Thomas e Fermi, que foram apresentados através de modelos em meados de 1920 [147,148].

2.2.1 Densidade eletrônica

Para um dado estado de um sistema eletrônico a densidade total é entendida como o número total de elétrons por unidade de volume nesse determinado estado [149]. Tal quantidade é designada por $\rho(\vec{r})$ e definida em termos da função de onda total como a integral múltipla sobre as coordenadas de *spin* de todos os elétrons e sobre todas as outras coordenadas espaciais, exceto em \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N, s_1, s_2, \cdots, s_N)|^2 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N ds_1 \cdots ds_N, \quad (2.27)$$

onde $\rho(\vec{r})$ determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons dentro do elemento de volume $d\vec{r}_1$, mas com *spin* arbitrário, enquanto os outros $N - 1$ elétrons possuem posições e *spins* arbitrários no estado representado por ψ . A função $\rho(\vec{r})$ é uma função positiva de três variáveis espaciais (x, y, z) com as propriedades de se anular no infinito e quando integrada sobre todo o volume gera o número total de elétrons N [149]:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N. \quad (2.28)$$

A densidade eletrônica é um observável e pode ser medida experimentalmente por difração de elétrons [150]. Uma de suas características importantes é que em qualquer posição de um átomo, $\rho(\vec{r})$ exibe um máximo com um valor finito, devido a força atrativa exercida pela carga positiva do núcleo. Nessas posições o gradiente da densidade tem uma descontinuidade e um pico aparece. Esse pico é uma consequência da singularidade na parte do Hamiltoniano $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ quando $r_{iA} \rightarrow 0$ [151]. Atualmente, tem-se reconhecido que as propriedades do pico estão intimamente relacionadas com a carga nuclear Z_A do núcleo A de acordo com [149]:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0, \quad (2.29)$$

onde $\bar{\rho}(\vec{r})$ é a media esférica de $\rho(\vec{r})$. Entre as outras propriedades da densidade, menciona-se o decaimento exponencial assintótico para distâncias grandes de todos os núcleos [149], ou seja,

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|], \quad (2.30)$$

onde I é o potencial exato da primeira ionização do sistema.

2.2.2 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Na área de estrutura eletrônica, o modelo mais antigo é o de Thomas-Fermi [147, 148]. Porém, esse modelo não gera bons resultados quando é aplicado a átomos ou moléculas, visto que eles assumiram uma forma muito simplificada para descrever a energia cinética, e os termos de troca e correlação eletrônica são desprezados. Essa situação mudou quando Hohenberg e Kohn publicaram um artigo em 1964 [132], demonstrando por meio de dois teoremas que a energia do estado fundamental e outras propriedades são definidas unicamente pela densidade eletrônica.

O objetivo da demonstração de Hohenberg-Kohn foi mostrar que o formalismo da densidade conduz a uma teoria exata para sistemas de muitos elétrons. Ela é aplicada para sistemas eletrônicos que interagem sob a ação de um potencial externo $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, incluindo alguns problemas de elétrons e núcleo fixados, onde o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.31)$$

A forma do Hamiltoniano eletrônico de um sistema de muitos elétrons dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [152] escrito em unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 1$), é dada por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.32)$$

Essa equação pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.33)$$

O termo $v(\vec{r}_i)$ na equação (2.32) e a energia de repulsão núcleo-núcleo V_{nn} são dados respectivamente por:

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad v_{nn} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}, \quad (2.34)$$

de tal forma que a energia total do sistema é igual a

$$W = E + V_{nn}. \quad (2.35)$$

É possível determinar tanto a função de onda quanto a energia total do estado fundamental do sistema minimizando o funcional de energia $E[\psi]$ por meio do método variacional [153], isto é:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0. \quad (2.36)$$

Para um sistema de N elétrons, o potencial externo $v(\vec{r})$ constrói completamente o Hamiltoniano da equação (2.32). Portanto, N e $v(\vec{r})$ determinam todas as propriedades do estado fundamental (não degenerado), visto que o potencial define uma estrutura nuclear para um sistema de tal forma que, junto com o número de elétrons, é possível se determinar todas as propriedades eletrônicas. Ao invés de, N e $v(\vec{r})$, Hohenberg e Kohn postularam que a variável básica da DFT seria a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Isso gerou dois teoremas que serão discutidos a seguir.

Teorema 2.1 *Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.*

Teorema 2.2 *Um funcional para a energia $E[\rho]$ em termos da densidade $\rho(\vec{r})$ pode ser definido, valendo para qualquer potencial externo $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade $\rho(\vec{r})$, que minimiza o funcional, é a densidade do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$.*

Podemos afirmar que todas as propriedades de um sistema definido por um potencial externo $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ são determinadas pela densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Em particular, a energia do estado fundamental associada com uma densidade ρ é calculada através do funcional

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{II}, \quad (2.37)$$

onde E_{II} é a energia de interação do núcleo e $F_{HK}[\rho]$ é um funcional que inclui todas as energias internas, cinética e potencial do sistema de interação do elétron. Esse funcional atinge seu valor mínimo em relação a todas as densidades permitidas, se e somente se, a densidade de tentativa inicial for igual a densidade exata do estado fundamental, ou seja, para $\rho^{(1)}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. Assim, a aplicabilidade desse método variacional é limitado a energia do estado fundamental, visto que a propriedade que fornece a menor energia possível do sistema é explicitamente usada. Portanto, não podemos utilizar diretamente essa estratégia para o problema, onde o objetivo é determinar energias e propriedades de estados excitados eletronicamente. Por esse motivo a teoria do funcional da densidade é uma teoria exata apenas para o estado fundamental.

2.2.3 Ansatz de Kohn-Sham

A teoria do funcional da densidade é o método mais utilizado para cálculos de estrutura eletrônica, por conta da aproximação proposta por Kohn e Sham em 1965, que troca o problema original de muitos corpos interagentes por um problema auxiliar de partículas independentes [133]. Isso é chamado de um *ansatz*, que seria

uma tentativa ou aproximação. O mesmo é entendido também como uma suposição matemática, especialmente sob a forma de uma função desconhecida, a qual é feita para facilitar a solução de uma equação ou problema.

O procedimento empregado por Kohn e Sham, conduz ao cálculo exato de propriedades de sistemas de muitos corpos, usando o método de partículas independentes; isso tem permitido gerar formulações aproximadas com notável sucesso [154–156]. Assim como o método de auto consistência [157], a aproximação de Kohn-Sham envolve partículas independentes, mas com uma densidade de partículas interagentes [133].

Na seção a seguir, será apresentada a formulação básica da aproximação de Kohn-Sham e as ideias para construir o funcional de troca e correlação.

2.2.3.1 Formalismo de Kohn-Sham

Com o objetivo de substituir as interações complicadas de um sistema de muitos corpos a aproximação de Kohn-Sham obedece o Hamiltoniano, escrito em unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 1$),

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_I \frac{\nabla_i^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (2.38)$$

por um sistema auxiliar que pode ser resolvido sem muitas dificuldades. O *ansatz* de Kohn-Sham assume que a densidade do estado fundamental do sistema original interagente é igual a de algum sistema não-interagente. Isso conduz a equações de partículas independentes, que descrevem um sistema não-interagente, considerado exatamente solúvel. No entanto, ainda é preciso incluir termos de muitos corpos no Hamiltoniano para que esse sistema de partículas independentes descreva perfeitamente o problema real (sistemas multieletrônicos). Sendo assim, esses termos são implementados no funcional de troca e correlação da densidade, que é um dos termos do Hamiltoniano não-interagente. Dessa forma a solução da equação nos fornece a densidade do estado fundamental e a energia do sistema interagente original com uma precisão limitada, sendo isso uma consequência das aproximações feitas no funcional de troca e correlação.

As equações de Kohn-Sham têm conduzido a aproximações muito úteis, que estão sendo a base da maioria dos cálculos conhecidos como previsões *ab initio* (primeiros princípios) de propriedades da matéria condensada e sistemas moleculares grandes. O funcional de troca e correlação pode ser construído por meio de duas aproximações básicas: pela aproximação da densidade local (LDA) ou por aproximação do gradiente generalizado (GGA). Contudo, estas aproximações falham para muitos casos onde o sistema apresenta elétrons fortemente correlacionados. Isso conduz a situações presentes, nas quais há grande interesse de se construir um funcional que

seja utilizado e manipulado de tal forma que as dificuldades e falhas sejam vencidas. A partir disso, é possível calcular as propriedades de estrutura eletrônica desses sistemas com maior precisão, lembrando que todos os métodos de cálculo de propriedades eletrônicas enfrentam dificuldades para resolver sistemas multieletrônicos fortemente correlacionados.

O *ansatz* de Kohn e Sham é aplicado para o estado fundamental, assim como, aos mais diversos sistemas que visam obter informações de propriedades eletrônicas. Os teoremas mais fundamentais da teoria do funcional da densidade (teorema 2.1 e 2.2) mostram que a princípio a densidade do estado fundamental determina todas as propriedades. Nos trabalhos teóricos atuais um grande desafio é desenvolver métodos para calcular propriedades do estado excitado, pois a DFT é uma teoria do estado fundamental.

O *ansatz* de Kohn-Sham apoia-se sobre duas suposições:

- A densidade exata do estado fundamental pode ser determinada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes. Isso é chamado de “*V* - representável não-interagente” e conduz a uma relação entre os sistemas real e auxiliar;
- O Hamiltoniano é escolhido para ter um operador de energia cinética usual e um potencial local efetivo $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r})$ atuando no elétron de *spin* σ no ponto \vec{r} . A forma local não é essencial, mas é uma simplificação extremamente útil que é muitas vezes entendida como definição característica da aproximação de Kohn-Sham. O potencial efetivo auxiliar $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r})$ pode ser dependente do *spin*.

O atual cálculo é executado para um sistema auxiliar de partículas-independentes definido pelo Hamiltoniano auxiliar

$$\hat{H}_{\text{aux}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}), \quad (2.39)$$

onde usou-se as unidades atômicas Hartree, $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$. Nesse ponto a forma de $V(\vec{r})$ não é especificada e a expressão pode ser aplicada para todo $V(\vec{r})$ no mesmo limite de interação; em seguida define-se o funcional para um limite de densidade. A densidade do sistema auxiliar é dada pelo somatório do quadrado dos orbitais

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.40)$$

a energia cinética de partículas-independentes T_s é dada por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \psi_i|^2, \quad (2.41)$$

e a energia de interação coulombiana clássica como auto-interação da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é expressa por

$$E_{\text{Hartree}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.42)$$

A aproximação de Kohn-Sham para descrever a completa interação do problema de muitos-corpos é feita com o objetivo de reescrever a expressão de Hohenberg-Kohn para a energia do estado fundamental, equação (2.37), na forma

$$E_{KS} = T_s[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{II} + E_{xc}[\rho], \quad (2.43)$$

onde V_{ext} é o potencial externo devido o núcleo e algum outro potencial externo, E_{II} é a interação entre os núcleos e E_{xc} é a energia de troca e correlação. Assim, somando o termo V_{ext} , E_{Hartree} e E_{II} , obtém-se a energia clássica de Coulomb. A energia cinética T_s de partículas independentes é dada explicitamente como um funcional de orbitais; entretanto, T_s deve ser um funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$ pelos argumentos de Hohenberg-Kohn aplicados no Hamiltoniano de partículas independentes, equação (2.39).

Todos os efeitos de troca e correlação da interação de muitos-corpos são agrupados no funcional de energia E_{xc} . Comparando a energia de Hohenberg-Kohn (2.37) e a energia de Kohn-Sham (2.43), encontra-se que E_{xc} pode ser escrita em termos do funcional de Hohenberg-Kohn como

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_{\text{Hartree}}[\rho]), \quad (2.44)$$

ou de forma mais explícita

$$E_{xc}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[\rho] + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}[\rho], \quad (2.45)$$

sendo que, $[\rho]$ denota um funcional de densidade $\rho(\vec{r})$ o qual depende da posição espacial de \vec{r} (podendo também depender do *spin*). Agora é possível ver que $E_{xc}[\rho]$ pode ser um funcional. Essa última equação mostra explicitamente que E_{xc} é justamente a diferença da energia cinética com a energia de interação interna da verdadeira interação do sistema multieletrônico, colocada nesse sistema fictício de partículas independentes, onde a interação elétron-elétron é substituída pela energia de Hartree. Se o funcional universal $E_{xc}[\rho]$, definido em (2.45), é conhecido, então a energia exata do estado fundamental de um problema de muito elétrons, poderá ser encontrada resolvendo a equação de Kohn-Sham para partículas independentes.

Se assumirmos que o funcional de troca e correlação é conhecido, podemos encontrar a densidade eletrônica do sistema e conseqüentemente as soluções da equação de Schrödinger. O maior custo computacional na resolução de problemas

relacionados a DFT está no processo de minimização de energia. No entanto, o sucesso dos resultados obtidos pelo uso da DFT em conjunto com as equações de Kohn-Sham está inteiramente relacionado com a escolha apropriada para o potencial de troca e correlação $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Com isso, existem várias aproximações para esse termo, nas quais, podemos destacar duas que são largamente utilizadas para fazer cálculos de estruturas eletrônicas, a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA).

2.2.4 O funcional de troca e correlação

O desafio principal do método de Kohn-Sham é descobrir um funcional que determine os termos de troca e correlação. Algumas aproximações foram propostas para resolver esse problema na literatura [157, 158]. Os termos que compõem o funcional de E_{xc} são: a energia cinética residual do sistema real, a energia de troca (devido a antissimetria do sistema), a energia de correlação coulombiana (repulsão intereletrônica) e a de correção de auto-interação (SIC). Essa última, refere-se ao fato de que a expressão clássica da repulsão da nuvem eletrônica, permite levar em conta a interação de um elétron com a densidade de carga criada por ele mesmo, o que deve ser compensado.

2.2.4.1 Aproximação da densidade local (LDA)

A forma mais simples de aproximação para o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ é a aproximação da densidade local (LDA). Nessa aproximação a densidade eletrônica é considerada como um gás de elétrons uniforme, cuja densidade eletrônica é constante por todo o espaço [159]. Assim a aproximação LDA vale para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia lentamente, ou seja, a energia $E_{xc}[\rho]$ é dada pelo funcional local

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) d^3r, \quad (2.46)$$

onde $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\vec{r})$. O *jellium* é um meio hipotético eletricamente neutro, de volume infinito, consistindo de um número infinito de elétrons interagentes movendo-se em um espaço, no qual uma carga positiva é distribuída de modo uniforme e contínuo. O número de elétrons por unidade de volume tem um valor diferente de zero e constante igual a $\rho(\vec{r})$. Os elétrons no *jellium* formam um gás de elétrons homogêneo. Efetuado a derivada de 2.46, teremos:

$$V_{xc}^{\text{LDA}} = \frac{\partial E_{xc}^{\text{LDA}}}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.47)$$

Kohn e Sham sugeriram o uso das equações 2.46 e 2.47 como aproximações para E_{xc} e V_{xc} , que é o procedimento chamado de aproximação da densidade local (LDA).

Na aproximação LDA, a energia $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))$ é formada pela soma de dois termos [158]: o primeiro é o de troca $\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho)$ e o segundo é o de correlação $\varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho)$. O primeiro é obtido exatamente para um gás de elétrons homogêneo (da mesma forma que é feito no modelo de Thomas-Fermi [147,148]), onde $\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) \propto \rho^{1/3}$ [144]. No entanto, o termo de correlação não tem uma forma analítica, por isso tem que ser parametrizado. Vários autores como Vasko, Wilk e Nusair [160], Perdew e Zunger [161], entre outros, fizeram a parametrização desses funcionais, com o objetivo de modelar um problema cada vez mais próximo dos resultados experimentais. Esses dois últimos autores, utilizaram os resultados encontrados por simulação de Monte Carlo Quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes que Ceperley e Alder [162] tinham publicado e, encontraram os seguintes resultados (em unidades Hartree)

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho), \quad (2.48)$$

sendo

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3}, \quad (2.49)$$

e

$$\varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho) = \begin{cases} -1432/(1 + 1,9529r_s^{1/2} + 0,3334r_s), & r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s, & r_s < 1 \end{cases}, \quad (2.50)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz, que foi incluído na aproximação do termo de correlação através das parametrizações vistas, podendo ser interpretado como a distância média entre dois elétrons no sistema auxiliar, com o intuito de tornar o custo computacional mais baixo e a implementação mais simples, ou seja,

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (2.51)$$

Porém, sabe-se que em sistemas reais a densidade eletrônica não é uniforme, então esta aproximação não é boa para descrever sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia rapidamente como em moléculas, proteínas, etc. Apesar disso, quando essa aproximação é utilizada para calcular estruturas de bandas e energias totais em sólidos como isolante e metal, os resultados são muito bons comparados com o experimental.

2.2.4.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

Uma melhora na abordagem LDA é a incorporação do gradiente da densidade eletrônica $[\nabla\rho(\vec{r})]$ no integrando da expressão da energia de E_{xc} . A densidade eletrônica deixa de ser constante e a sua variação é representada pelo seu gradiente dentro da função característica de troca e correlação. Isso é feito na aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a seguinte forma funcional semilocal

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f_{xc}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r})) d^3r. \quad (2.52)$$

Existem diversas sugestões para a dependência explícita, tanto da densidade como do gradiente da densidade, que constitui o integrando de f_{xc} . Isso tem sido feito incluindo-se funcionais semi-empíricos, os quais contêm parâmetros que são ajustados de acordo com valores encontrados na literatura ao invés de derivados de primeiros princípios.

Na prática, E_{xc}^{GGA} é geralmente escrito em termos das contribuições de troca e correlação, isto é:

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = E_x^{\text{GGA}} + E_c^{\text{GGA}}. \quad (2.53)$$

Soluções para esses dois termos são procuradas individualmente. Elas são difíceis de serem construídas, pois se trata de uma manipulação matematicamente complexa, a qual é realizada levando em conta as condições de contorno que os funcionais devem obedecer e, portanto, fornecer resultados satisfatórios. Isso não segue nenhuma teoria, ou seja, o guia para a construção desses funcionais são os dados obtidos experimentalmente. Por exemplo, a forma atual de E_x^{GGA} e E_c^{GGA} não contêm o entendimento da física que os mesmos se propõe a descrever.

O termo de troca, E_x^{GGA} , é reescrito como

$$E_x^{\text{GGA}} = E_x^{\text{LDA}} - \sum_{\sigma} \int f_{xc}(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.54)$$

O argumento da função f_{xc} é o gradiente da densidade reduzida para o *spin* σ

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})}, \quad (2.55)$$

onde s_{σ} é entendido como um parâmetro para representar a inhomogeneidade local do sistema. Ele pode assumir valores altos não só para gradientes grandes, mas também em regiões de densidade baixa, como acontece para pontos distantes do núcleo. O valor de s_{σ} é dividido por $\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})$ porque a expressão precisa ser adimensional, ou seja, a dimensão de densidade é $[r]^{-3}$. O seu gradiente tem dimensão $[r]^{-4}$ e portanto, o gradiente reduzido será adimensional.

Existe uma grande quantidade de trabalhos que propõem melhorias no comportamento do funcional E_{xc}^{GGA} . Essas modificações se dão por novos funcionais, correções nos funcionais existentes ou ainda métodos híbridos que consideram uma composição de funcionais. Atualmente os mais utilizados são baseados nos trabalhos de Perdew-Wang [163,164], de Perdew-Burke-Ernzerhof [165,166], de Lee-Yang-Parr-Becke [167], de Perdew [168] e de Becke [169–171].

3 Isômeros de BN-adamantano

Nesse capítulo aplicamos a abordagem da DFT para obter propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas para os isômeros de BN-adamantano. As características dos isômeros de BN-adamantano são comparadas com as conhecidas propriedades do adamantano (adaC) e sila-adamantano (sila) para verificar uma aplicação potencial desses novos sistemas.

3.1 Metodologia

Os isômeros de BN-adamantano são construídos a partir de diamontóides à base de carbono, ou seja, a partir do adamantano, sendo que os átomos de boro e nitrogênio podem substituir os átomos de carbono em diferentes locais, resultando, nesse caso, em três classes diferentes de isômeros: B_4N_6 , B_5N_5 e B_6N_4 (Figura 4). Cada isômero tem seis átomos de hidrogênio mantendo uma configuração eletrônica de camada fechada e evitando qualquer ligação oscilante [39, 172].

Os isômeros têm elementos repetidos, e uma permutação com elementos repetidos é calculada usando a seguinte equação:

$$P_n^{n_1, n_2} = \frac{n!}{n_1! n_2!} \quad (3.1)$$

Resultando em $P_{10}^{4,6} = P_{10}^{6,4} = 210$ possibilidades para os isômeros das classes B_4N_6 e B_6N_4 , e $P_{10}^{5,5} = 252$ possibilidades para o isômero da classe B_5N_5 . Uma minimização total de energia foi realizada para todos os 672 isômeros diferentes possíveis, então os dois isômeros de energia mais baixa foram selecionados para cada uma das três classes a seguir: a) B_4N_6 : isômeros 196 e 202, chamados de B_4N_6 -(196) e B_4N_6 -(202), b) B_5N_5 : isômeros 194 e 223, chamados de B_5N_5 -(194) e B_4N_6 -(223), e c) B_6N_4 : isômeros 124 e 198, chamados de B_6N_4 -(124) e B_4N_6 -(198).

Em seguida foram realizados cálculos de primeiros princípios de mecânica quântica usando o código DMol³ [174, 175] aplicado a cada estrutura molecular, dentro do formalismo da DFT [132, 133] na aproximação de densidade local (LDA) [176, 177] e na aproximação de gradiente generalizado (GGA) [178, 179]. O funcional LDA escolhido foi o Perdew-Wang (PWC) [164], que é uma parametrização recente dos dados de Ceperley e Alder [162]. Para o GGA, foi escolhido o funcional HCTH [180], recomendado para sistemas ligados por hidrogênio [181, 182].

Adotamos o pseudopotencial DSPP (*DFT Semi-core Pseudopots*) [183] para o tratamento do núcleo, uma vez que substitui os elétrons do núcleo por um único

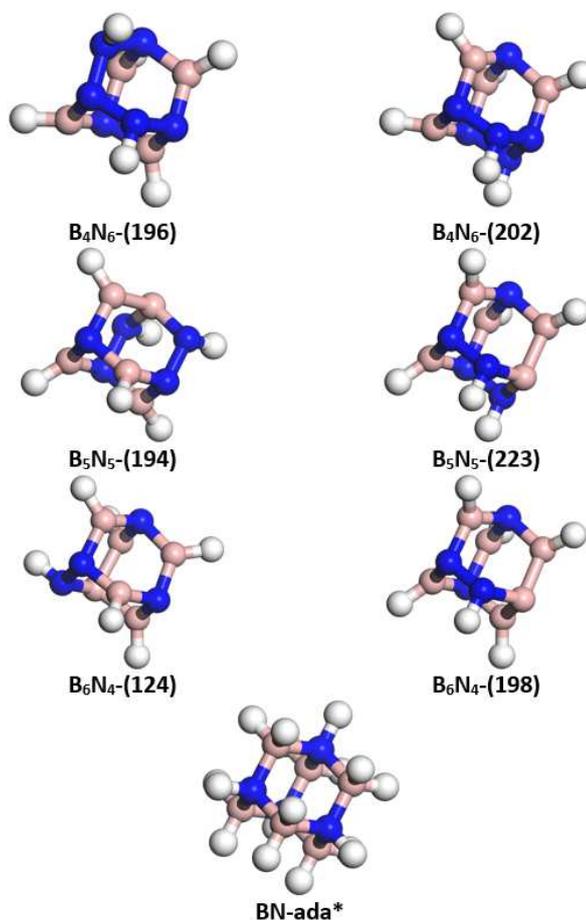


Figura 4 – Os seis isômeros de BN-adamantano com menores energias obtidas nas diferentes classes de isômeros estudadas. O BN-adamantano (BN-ada*) [1] também é mostrado para comparação. As cores magenta e azul representam boro e nitrogênio, respectivamente.

Fonte: Miranda *et al.* [173]

potencial efetivo, introduzindo algum grau de correção relativística no núcleo dentro do conjunto de base numérica dupla polarizada (DNP) [174]. Uma grade de integração *fine* foi usada para uma convergência mais precisa das otimizações geométricas.

Os seguintes limites para uma convergência apropriada foram aplicados para buscar uma conformação de energia mínima para cada sistema molecular: mudança máxima de energia abaixo de $1,0 \times 10^{-5} Ha$, força máxima de $2,0 \times 10^{-3} Ha/\text{Å}$ e deslocamento atômico máximo não superior a $5,0 \times 10^{-3} \text{Å}$. Um *cutoff* de espaço real global foi selecionado para cada sistema como um valor máximo dos *cutoffs* específicos para cada elemento desse sistema. Os *cutoffs* de espaço real para os elementos foram otimizados considerando as energias totais dos átomos no nível de qualidade *fine* dos cálculos do DMol³, obedecendo à seguinte equação:

$$\text{cutoff}_{global} = \max(\text{cutoff}_{atom_i}), \quad (3.2)$$

onde $atom_i \in$ átomos-do-sistema, os valores padrões do $cutoff_{atom_i}$ para cálculos de qualidade *fine* para H, N, C, B e Si são 3,1 Å, 3,4 Å, 3,7 Å, 4,1 Å e 4,6 Å, respectivamente; o $cutoff_{global}$ adotado foi 3,7 Å para o adamantano (adaC), 4,1 Å para o BN-adamantano e 4,6 Å para o sila-adamantano (sila).

Após um relaxamento total da geometria molecular, várias propriedades foram calculadas: a) geométricas: comprimentos e ângulos entre as ligações; b) eletrônicas: HOMO, LUMO, *band gap* eletrônico e densidade de estados (DOS); e c) absorção óptica.

3.2 Propriedades estruturais

A Figura 5 mostra a energia do estado fundamental para o adamantano (adaC), sila-adamantano (sila) e isômeros de BN-adamantano (B_4N_6 , B_5N_5 , B_6N_4). Esses resultados foram obtidos por meio dos funcionais PWC e HCTH e comparados com a molécula BN-adamantano (BN-ada*) proposta por Fyta [1], que não utilizou uma configuração de camada fechada e considerou apenas ligações heteronucleares (B–N ou N–B).

Como era esperado, o mesmo comportamento energético em ambas as abordagens é observado para cada molécula. Os isômeros de BN-adamantano (B_4N_6 , B_5N_5 e B_6N_4) são tão estáveis quanto a molécula de BN-ada*, adaC e sila, esta última atingindo o menor valor para energia total, em particular, o B_4N_6 e o B_5N_5 . Os isômeros de menor energia são: B_4N_6 -(196) e B_4N_6 -(202) com $-11743,1$ e $-11742,2$ eV, respectivamente, seguido por B_5N_5 -(194) e B_5N_5 -(223) com $-10929,9$ e $-10929,8$ eV, respectivamente. Os valores de energia total para os isômeros B_6N_4 -(124) e B_6N_4 -(198) com $-10117,4$ eV estão próximos da energia total do BN-ada* com $-10283,3$ eV comparável à energia mínima do adaC com $-10635,4$ eV. No entanto, a energia da molécula de sila-adamantano ($-79051,4$ eV) é menor do que a dos outros isômeros. Para evitar uma distorção, a energia do sila não é mostrada na Figura 5.

A partir da Figura 6 é possível observar a energia de ligação, especialmente para os isômeros de BN-adamantano (em torno de $-63,941$ eV), o que significa que todos esses isômeros são relativamente estáveis. Por outro lado, eles precisam de uma quantidade de energia menor para se dissociarem, enquanto o adaC precisa de uma energia maior, porém mais próxima ao sila.

A Tabela 1 mostra os valores de comprimento de ligação dos isômeros de BN-adamantano determinados com os funcionais PWC e HCTH. Dessa tabela, nota-se que os isômeros de BN-adamantano, adamantano (adaC) e sila-adamantano (sila) apresentam valores diferentes para os dois funcionais. No entanto, esses sistemas apresentam valores próximos aos obtidos por Fyta [1]. É importante lembrar que os isômeros presentes levaram em consideração apenas a configuração eletrônica de

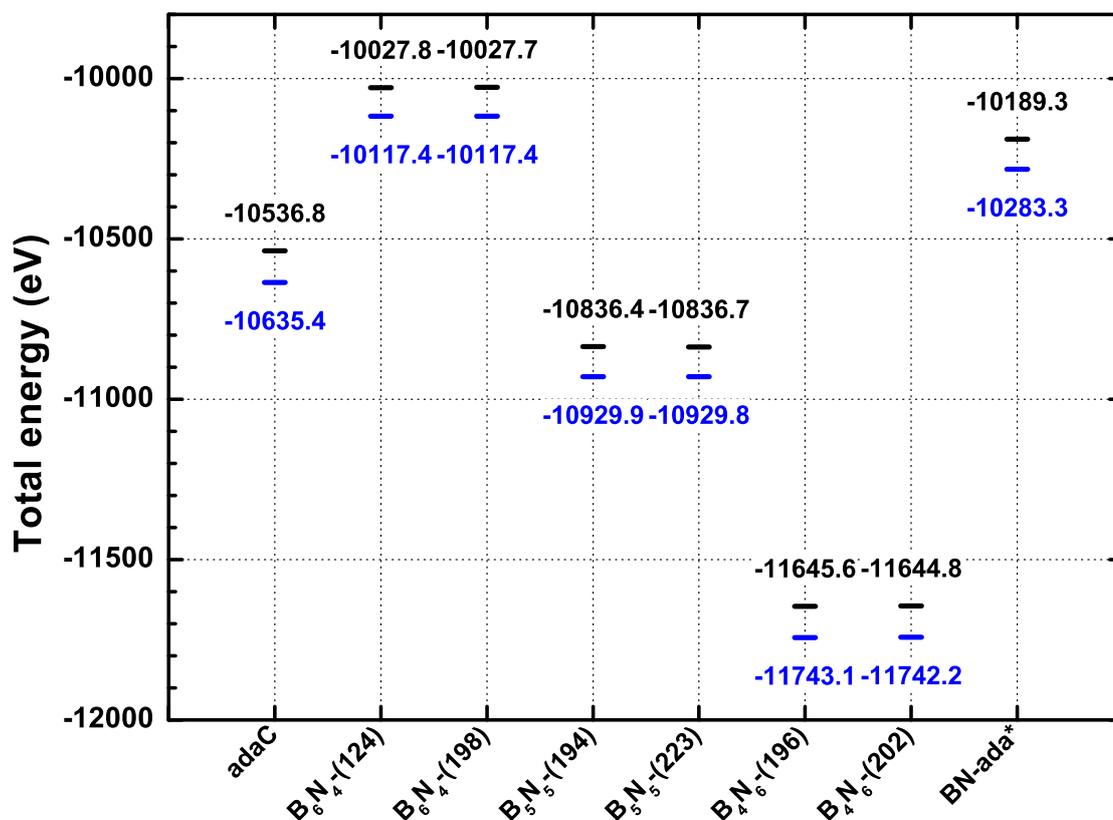


Figura 5 – Energias eletrônicas totais do adamantano (adaC), sila-adamantano (sila) e dos isômeros de BN-adamantano, juntamente com a estrutura do BN-adamantano (BN-ada*) proposta por Fyta [1]. Essas energias foram determinadas após a otimização da geometria através da aproximação PWC (barra preta) e HCTH (barra azul).

Fonte: Miranda *et al.* [173]

camada fechada e ligações homonucleares (N–N ou B–B), que produzem pequenas distorções nas gaiolas aumentando o comprimento das ligações em alguns casos.

De acordo com a literatura, o comprimento da ligação simples carbono-carbono experimental é de 1,54 Å e a distância carbono-hidrogênio é de 1,11 Å [184], enquanto os resultados teóricos recentes apontam para um valor 1,6% [35] maior do que os resultados experimentais. Para a molécula sila-adamantano, o comprimento da ligação simples de silício-silício experimental é de cerca de 2,36 Å [185], e para os comprimentos de ligação de silício-hidrogênio cerca de 1,49 Å [35,186]. Por outro lado, os resultados teóricos relatam uma variação de até 1,5% [35] superior ao resultado experimental. No caso dos isômeros de BN-adamantano, os comprimentos de ligação B–N nos isômeros B₄N₆, B₅N₅ e B₆N₄ variam de 1,41 a 1,84 Å, mas com a grande maioria dos comprimentos de ligação entre 1,4 e 1,5 Å, conforme relatado por Xiong *et al.* [39] e

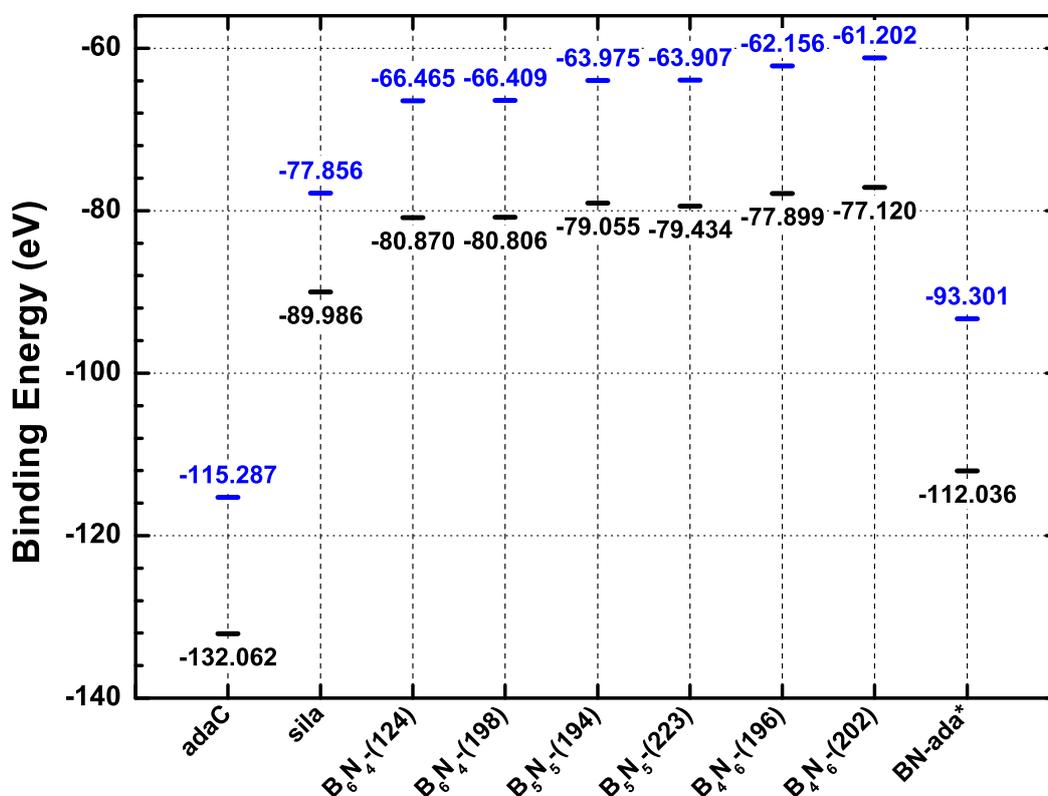


Figura 6 – Energia de ligação para as moléculas de adamantano (adaC), sila-adamantano (sila), isômeros de BN adamantano (B_4N_6 , B_5N_5 e B_6N_4) e BN-adamantano (BN-ada*) após a otimização da geometria através do PWC (barra preta) e HCTH (barra azul).

Fonte: Miranda *et al.* [173]

Fyta [1]. Os comprimentos de ligação B–B nos isômeros B_4N_6 , B_5N_5 e B_6N_4 variam de 1,59 a 1,79 Å, como esperado [39]. Os comprimentos das ligações N–N variam em média entre 1,3 e 1,5 Å [39], mas com um único caso de cerca de 2,5 Å devido às ligações homonucleares. Os comprimentos das ligações B–H e N–H estão dentro da faixa aceitável e de acordo com a literatura [1], variando de 1,19 a 1,20 Å, e 1,01 a 1,03 Å, respectivamente.

Considerando a configuração de camada fechada e ligações homonucleares, os ângulos das ligações N–B–N e B–N–B mudam muito em comparação com o trabalho de Fyta [1], mas apesar das distorções, as gaiolas não se quebram. Os ângulos de ligação N–B–N e B–N–B para os isômeros BN são: entre 112,91° – 124,40° e 75,39° – 115,49°, respectivamente, usando os funcionais de correlação de troca PWC e HCTH. No geral, as variações nos ângulos de ligação e comprimentos para os isômeros de BN-adamantano são maiores em comparação com o adamantano e

Tabela 1 – Comprimentos de ligação (em Å) dos isômeros de BN-adamantano. Os resultados PWC e HCTH são mostrados para comparação.

Ligações B_4N_6 -(196)			Ligações B_4N_6 -(202)			Ligações B_5N_5 -(194)		
(in Å)	PWC	HCTH	(in Å)	PWC	HCTH	(in Å)	PWC	HCTH
N1-B5	1.410	1.414	N1-B5	1.685	1.661	N1-N5	1.475	1.479
N1-B6	1.497	1.505	N1-B7	1.435	1.453	N1-B6	1.484	1.497
N1-B7	1.529	1.545	N1-N6	1.410	1.418	N1-B7	1.454	1.465
N2-B5	1.502	1.527	N2-B5	1.536	1.565	B2-N5	1.580	1.594
N2-B8	1.524	1.551	N2-B8	1.427	1.439	B2-N8	1.465	1.476
N2-N9	1.395	1.402	N2-B9	1.480	1.491	B2-B9	1.734	1.764
N9-N4	1.230	1.226	N4-B9	1.450	1.472	N4-B9	1.418	1.424
N4-B7	1.524	1.555	N4-B7	1.473	1.483	N4-B7	1.429	1.444
N4-N10	2.481	2.541	N4-N10	1.454	1.482	N4-B10	1.543	1.567
N3-N10	1.419	1.436	N3-N10	1.387	1.388	N3-B10	1.523	1.539
N3-B6	1.799	1.841	N3-N6	1.495	1.509	N3-B6	1.559	1.588
N3-B8	1.412	1.421	N3-B8	1.497	1.519	N3-N8	1.495	1.510
B5-H	1.207	1.202	B5-H	1.198	1.199	N5-H	1.021	1.010
B6-H	1.196	1.195	N6-H	1.027	1.016	B6-H	1.203	1.197
B7-H	1.210	1.205	B7-H	1.201	1.198	B7-H	1.205	1.202
B8-H	1.203	1.200	B8-H	1.201	1.195	N8-H	1.031	1.020
N9-H	1.035	1.025	B9-H	1.205	1.203	B9-H	1.202	1.200
N10-H	1.024	1.013	N10-H	1.024	1.014	B10-H	1.201	1.201
Ligações B_5N_5 -(223)			Ligações B_6N_4 -(124)			Ligações B_6N_4 -(198)		
(in Å)	PWC	HCTH	(in Å)	PWC	HCTH	(in Å)	PWC	HCTH
N1-B5	1.471	1.539	B1-B5	1.598	1.609	N1-B5	1.651	1.535
N1-N6	1.487	1.508	B1-B6	1.788	1.795	N1-B6	1.454	1.508
N1-B7	1.526	1.590	B1-N7	1.549	1.571	N1-B7	1.465	1.427
N2-B5	1.676	1.560	N2-B5	1.453	1.464	N2-B5	1.519	1.691
N2-B8	1.433	1.428	N2-B8	1.654	1.703	N2-B8	1.490	1.475
N2-B9	1.467	1.444	N2-B9	1.465	1.474	N2-B9	1.423	1.478
N4-B9	1.418	1.471	N4-N7	1.464	1.465	N4-B7	1.468	1.510
N4-B7	1.571	1.497	N4-B9	1.468	1.484	N4-B9	1.489	1.483
N4-N10	1.481	1.483	N4-B10	1.489	1.505	N4-N10	1.463	1.469
B3-N10	1.532	1.599	N3-B6	1.491	1.506	B3-B6	1.599	1.797
B3-N6	1.509	1.476	N3-B8	1.518	1.503	B3-B8	1.788	1.607
B3-B8	1.620	1.755	N3-B10	1.423	1.436	B3-N10	1.549	1.566
B5-H	1.200	1.197	B5-H	1.198	1.197	B5-H	1.199	1.197
N6-H	1.021	1.020	B6-H	1.201	1.197	B6-H	1.198	1.197
B7-H	1.204	1.197	N7-H	1.022	1.011	B7-H	1.198	1.198
B8-H	1.201	1.198	B8-H	1.199	1.196	B8-H	1.201	1.196
B9-H	1.202	1.202	B9-H	1.198	1.194	B9-H	1.205	1.192
N10-H	1.021	1.010	B10-H	1.205	1.200	N10-H	1.022	1.011

Fonte: Miranda *et al.* [173]

silica-adamantano [35] levando a diferenças nas propriedades dessas nanoestruturas.

3.3 Propriedades eletrônicas

Após a otimização da energia do estado fundamental nos funcionais HCTH e PWC, estudamos o comportamento eletrônico das estruturas mostradas na Figura 4. As energias do *gap* das estruturas otimizadas mais estáveis B_4N_6 , B_6N_4 e B_5N_5 são: 1,76 eV, 3,12 eV e 3,38 eV, respectivamente, de acordo com a Figura 7a.

Já na aproximação PWC, as energias do *gap* são: 1,70 eV, 2,81 eV e 3,01 eV, respectivamente, conforme Figura 7b. A energia do *gap* é estimada como a diferença

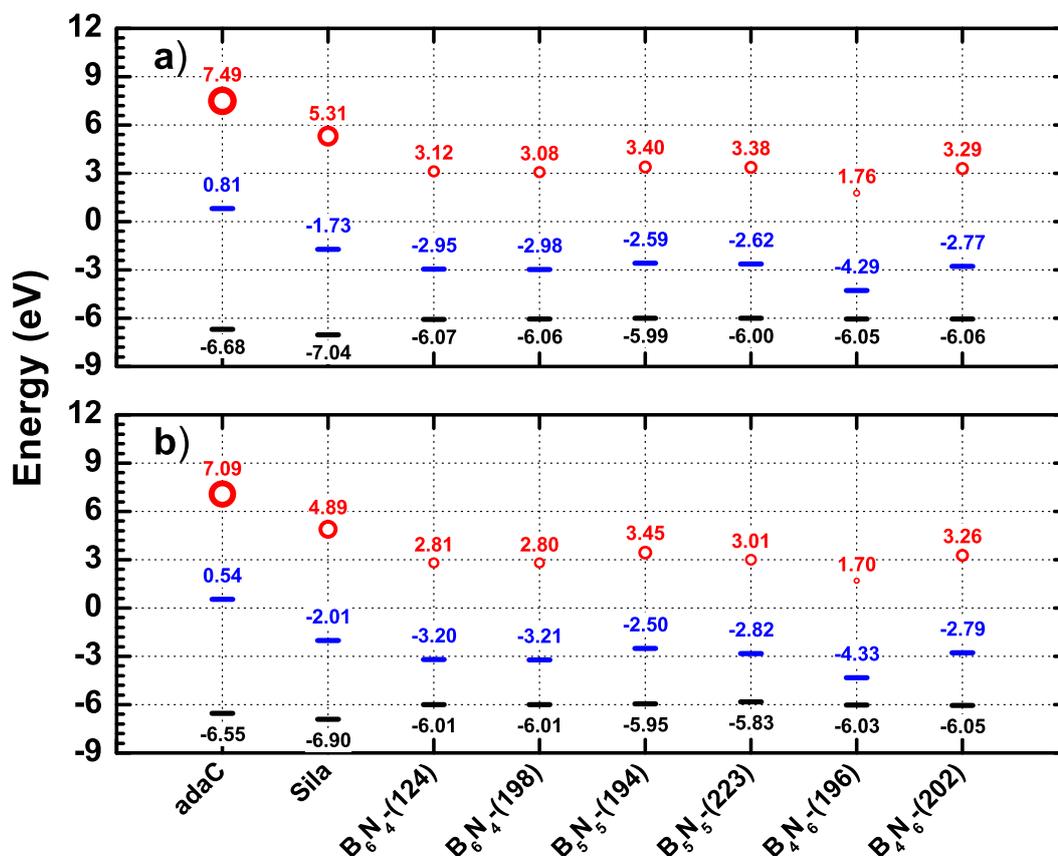


Figura 7 – HOMO (barra preta), LUMO (barra azul) e energia do *gap* (círculo vermelho proporcional à magnitude do *gap*) para o estado fundamental do adamantano (adaC), sila-adamantano (sila) e isômeros de BN-adamantano através do a) HCTH e b) PWC.

Fonte: Miranda *et al.* [173]

entre os níveis LUMO e HOMO para cada estrutura e, ambos os níveis de energia HOMO e LUMO são negativos, exceto para a molécula de adamantano (adaC) com característica anti-ligante. Este fato mostra que nem adicionar nem remover elétrons dos isômeros de BN-adamantano é energeticamente favorável, refletindo a estabilidade e inércia dos isômeros presentes. Ainda na Figura 7, descrevemos com mais detalhes cada energia de *gap*, sendo que para todos os isômeros sob PWC produz *gaps* menores do que o HCTH, exceto para o isômero $B_5N_5(194)$, mas a diferença é muito pequena. As magnitudes de energia de *gap* aqui mostram uma característica de semicondutor para esses isômeros que difere dos materiais de BN apresentados geralmente como isolantes. Observa-se ainda que os isômeros B_6N_4 , B_5N_5 e B_4N_6 (Figura 4), que contém ligações homonucleares, apresentam uma redução na energia do *gap* em relação ao isômero BN-ada*, que não contém ligações homonucleares (Figura 4). Assim, percebe-se que entre os isômeros B_6N_4 , B_5N_5 e B_4N_6 , Figura 4, há uma diminuição na energia

do *gap* correlacionada com a quantidade de ligações heteronucleares entre os átomos de boro e nitrogênio.

As Figuras 8 e 9 representam a densidade eletrônica de estados (DOS) para os sistemas investigados, sendo muito claros os valores obtidos para todos os *gaps*. De acordo com nossos resultados para PWC (HCTH), o isômero B_4N_6 -(196) tem uma energia de *gap* menor do que 1,70 eV (1,76 eV) em comparação com os outros isômeros de BN-adamantano e, desta forma, os efeitos eletrônicos e ópticos são favorecidos por menores demandas energéticas.

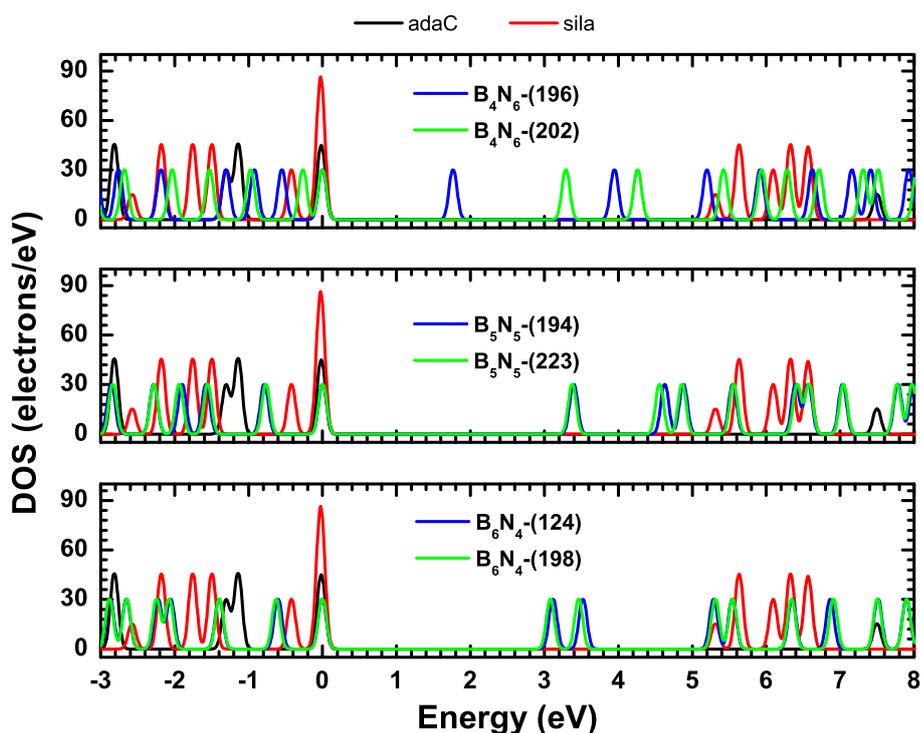


Figura 8 – Densidade dos estados de energia para o estado fundamental do adamantano (adaC), sila-adamantano (sila) e isômeros de BN-adamantano em função do nível de energia usando HCTH. O ponto zero (0 eV) refere-se ao nível de Fermi.

Fonte: Miranda *et al.* [173]

Podemos observar, comparando a DOS dos isômeros de BN-adamantano com a DOS do adaC e sila, conforme mostrado nas Figuras 7, 8 e 9, que as propriedades eletrônicas para sistemas na presença de átomos de boro e nitrogênio tendem a diminuir a energia do *gap*. Esses resultados são devidos à presença de ligações homonucleares e ao número de átomos de hidrogênio. Deve-se notar que a presença de estados logo acima do nível de Fermi são originados principalmente dos orbitais B-2*p* e N-2*p*. Embora a energia do *gap* para os isômeros de BN-adamantano mostre uma diminuição maior com o aumento das gaiolas, diferente da tendência dos diamantóides de carbono em que mostra uma diminuição lenta [1], revelando o caráter semiconductor dos isômeros

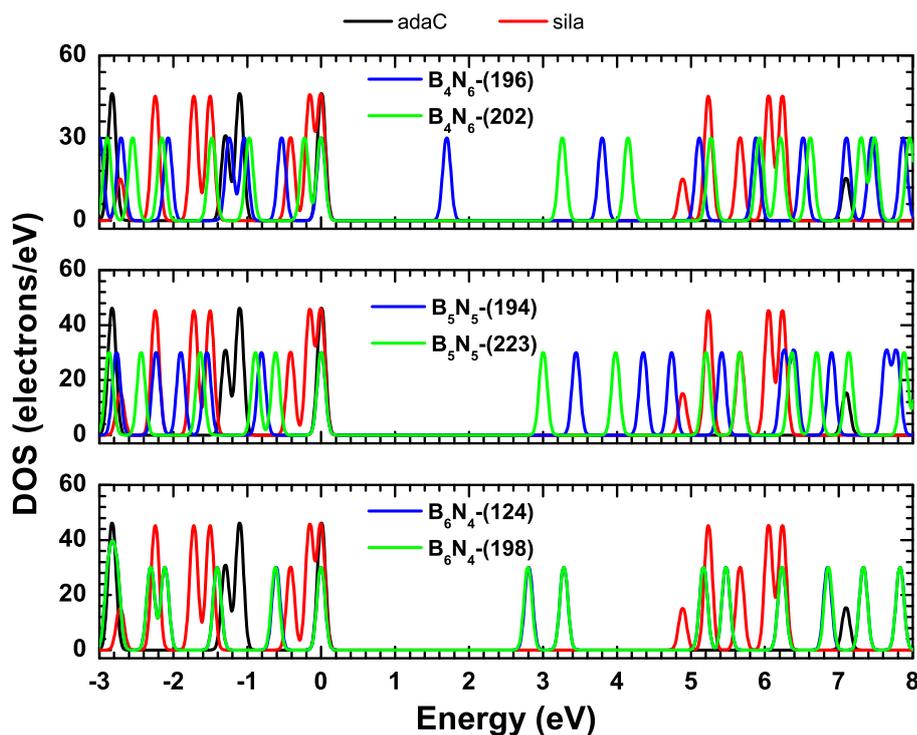


Figura 9 – Densidade dos estados de energia para o estado fundamental do adamantano (adaC), sila-adamantano (sila) e isômeros de BN-adamantano em função do nível de energia usando PWC. O ponto zero (0 eV) refere-se ao nível de Fermi.

Fonte: Miranda *et al.* [173]

de BN-adamantano. Neste trabalho, encontramos um resultado semelhante para uma estrutura menor de isômeros de BN-adamantano (B_4N_6 , B_6N_4 e B_5N_5), explorando seu isomerismo.

As Figuras 10 (HCTH) e 11 (PWC) mostram 16 orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) no estado fundamental abrangendo os isômeros de BN-adamantano: o B_4N_6 -(196), B_4N_6 -(202), B_5N_5 -(194), B_5N_5 -(223), B_6N_4 -(124) e B_6N_4 -(198), e as moléculas de adamantano (adaC) e sila-adamantano (sila), essas isodensidades correspondem aos valores mostrados na Figura 6.

Podemos observar que, no geral, os orbitais de fronteira estão espalhados pelos isômeros de BN-adamantano influenciando mais a força de ligação, indicando seu comportamento nucleófilo e eletrófilo, enquanto para as moléculas adaC e sila, os orbitais HOMO e LUMO são mais simetricamente distribuídos junto com as moléculas.

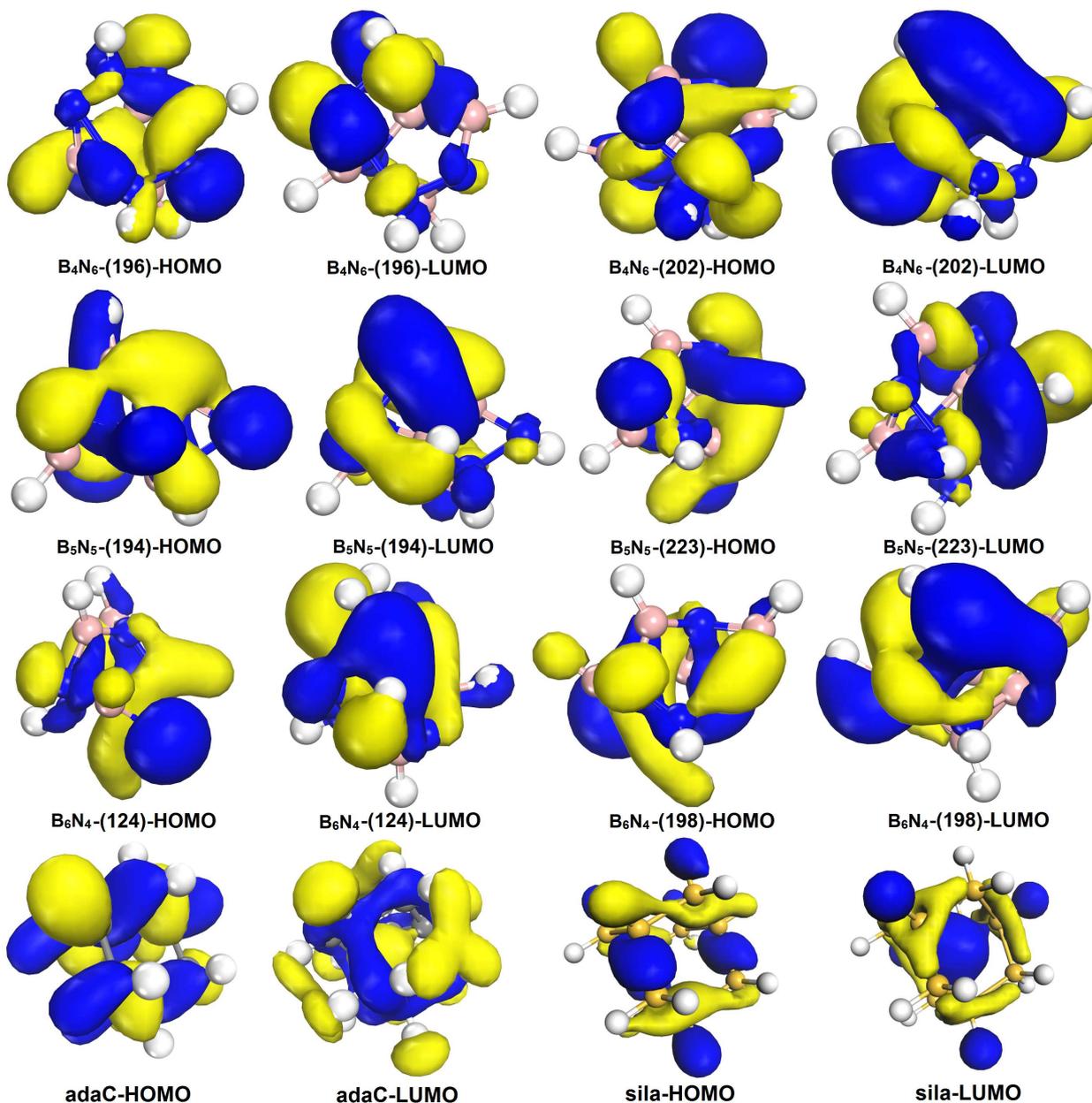


Figura 10 – Isodensidade do HOMO e LUMO dos isômeros de BN-adamantano, adamantano (adaC) e sila-adamantano (sila), usando HCTH.

Fonte: Miranda *et al.* [173]

3.4 Propriedades ópticas

Para explorar a absorção óptica do BN-adamantano, considerando os isômeros B_4N_6 -(196), B_4N_6 -(202), B_5N_5 -(194), B_5N_5 -(223), B_6N_4 -(124) e B_6N_4 -(198) e comparando-os com adaC e sila, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) [187] aplicando a excitação usando núcleo ALDA (*Adiabatic Local Exchange Functional Approximation*) com termos de correlação de troca incluído em estado singlete, e parametrização de Vasiliev *et al.* [188]. As excitações aparecem como

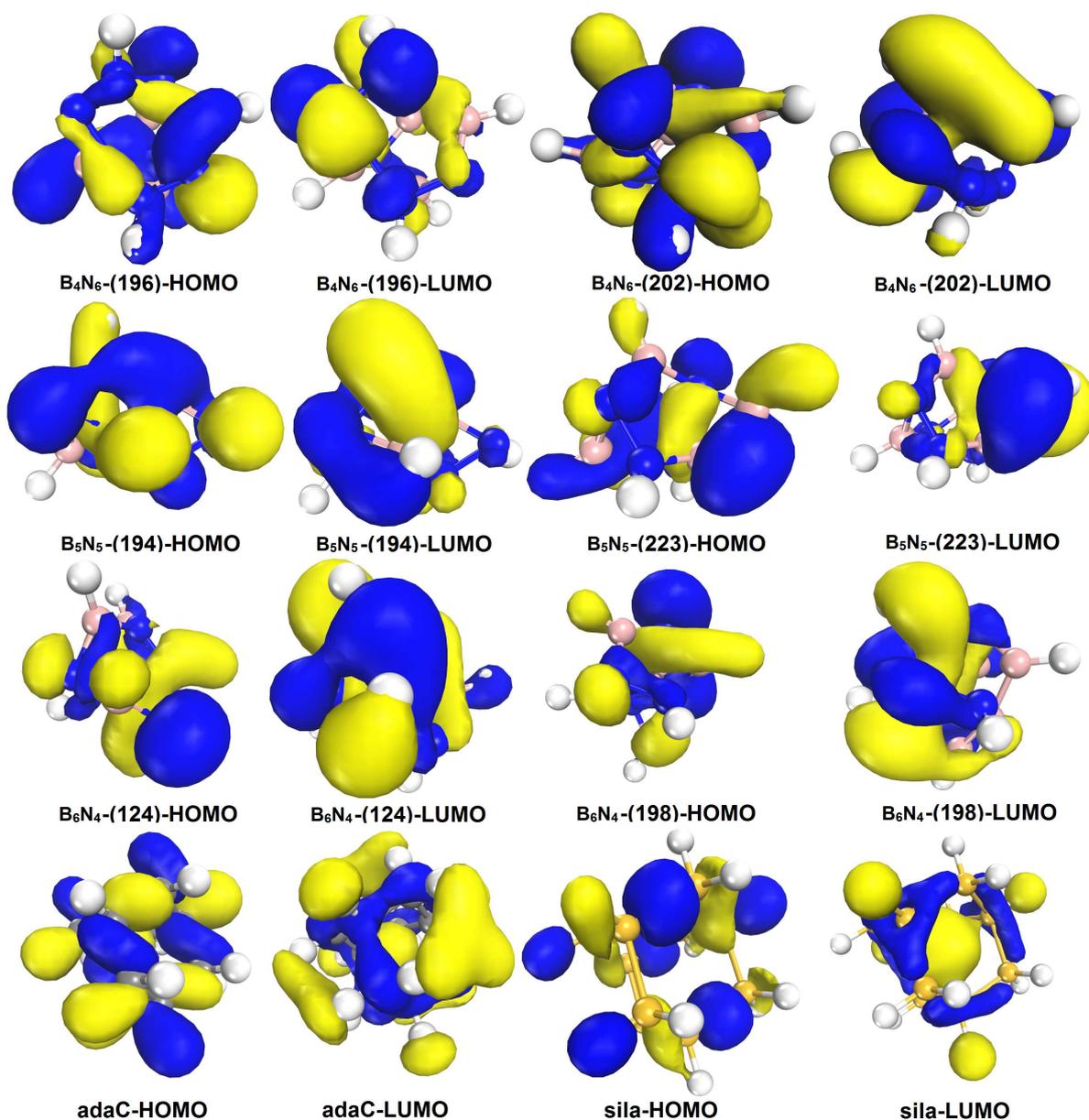


Figura 11 – Isodensidade do HOMO e LUMO dos isômeros de BN-adamantano, adamantano (adaC) e sila-adamantano (sila), usando PWC.

Fonte: Miranda *et al.* [173]

polos do tensor de polarizabilidade dinâmica dependente da frequência e, junto com seus componentes de resposta são encontrados a partir do problema de autovalor [187]:

$$QF_I = \Omega_I^2 F_I, \quad (3.3)$$

onde Ω_I são as energias de excitação, e os autovetores F_I descrevem os estados excitados multi-determinantes e o subscrito I indexa as excitações eletrônicas. A posição dos picos de absorção de UV foi calculada na aproximação HCTH porque os critérios de otimização eram mais rigorosos do que o usado para os cálculos do PWC.

A Figura 12 representa o espectro de absorção óptica para três regiões de

comprimento de onda: UV-A, UV-B e UV-C para os isômeros de BN-adamantano, adaC e sila. A partir da Figura 12, é possível notar que os picos de absorção dos isômeros de BN-adamantano mais intensos ocorrem na região do UV-C (100 – 280 nm).

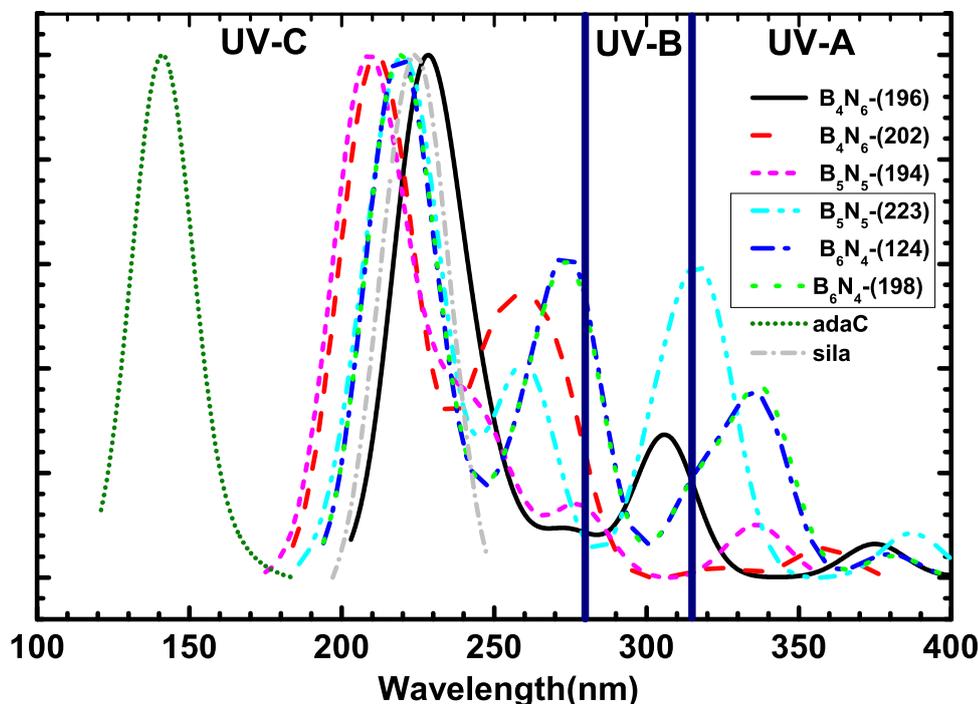


Figura 12 – Espectro de absorção óptica normalizado para os isômeros de BN-adamantano, adamantano (adaC) e sila-adamantano (sila) usando o funcional HCTH.

Fonte: Miranda *et al.* [173]

Todos os isômeros de BN-adamantano absorvem tão bem quanto o sila em torno de 200 nm (nesta faixa de comprimento de onda de 180 – 250 nm). Podemos observar também que o pico mais intenso da molécula adaC aparece à esquerda em 140 nm. Nas regiões UV-B e UV-A, os picos mais pronunciados ocorrem para os isômeros B_5N_5 -(223), B_6N_4 -(124) e B_6N_4 -(198) (destacados com um retângulo na legenda). Outros picos menos intensos ocorrem na faixa de 250 – 400 nm. Na prática, constatamos que esses isômeros de BN-adamantano absorvem muito bem a radiação ultravioleta, mais na região UV-C, e de forma moderada nas regiões UV-B e UV-A, ao contrário das moléculas adaC e sila que absorvem exclusivamente na região UV-C.

Na Tabela 2, fornecemos a primeira, a segunda e a terceira TD-DFT energias de excitação singleto (TD-ex) com a respectiva transição orbital e as forças do oscilador, para fins de comparação. As primeiras energias de excitação (excitações singleto TD-DFT) correspondem a uma transição HOMO-LUMO para os isômeros de BN-adamantano. Os valores calculados (TD-ex) para B_4N_6 -(196) são menores do que os outros isômeros correspondentes à região do visível (em nm), enquanto para os demais

isômeros, as energias de excitação ocorrem na região do UV.

Tabela 2 – Valores previstos de 3 energias de excitação TD-DFT-HCTH mais baixas (em eV e nm), transições orbitais e forças do oscilador (u.a.) para cada isômero de BN-adamantano.

Isômeros	De	Para	TD-ex [eV]	TD-ex [nm]	Força do oscilador
B_4N_6 -(196)	34	35	1,89	658	0,006131
	33	35	2,42	512	0,003449
	32	35	2,91	426	0,002553
B_4N_6 -(202)	34	35	3,46	358	0,002419
	33	35	3,83	324	0,000906
	34	36	4,46	278	0,000211
B_5N_5 -(194)	33	34	3,69	336	0,006157
	33	35	4,45	279	0,002233
	32	34	4,48	277	0,006099
B_5N_5 -(223)	33	34	3,21	387	0,003836
	32	34	3,88	320	0,021578
	33	35	4,01	309	0,001142
B_6N_4 -(124)	32	33	3,26	380	0,003265
	32	34	3,68	337	0,020997
	31	33	3,91	317	0,010866
B_6N_4 -(198)	32	33	3,26	381	0,002979
	32	34	3,67	338	0,022059
	31	33	3,91	317	0,010910

Fonte: Miranda *et al.* [173]

4 Penta-belt

O presente capítulo traz as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas, termodinâmicas e resultados da dinâmica molecular do novo *nanobelt* proposto, o Penta-belt.

4.1 Metodologia

O *Penta-belt* está representado nas Figuras 13 e 14. Para realizar os cálculos utilizou-se o código DMol³ [174, 175] aplicado à estrutura molecular, dentro do formalismo da DFT [132, 133]. Duas categorias de potenciais de troca e correlação foram levadas em conta: o potencial local (LDA) [176, 177] e o potencial corrigido pelo gradiente (GGA) [178, 179]. O potencial LDA escolhido foi o Perdew-Wang (PWC) [164], que é uma recente parametrização dos dados de Ceperley e Alder [162]. Para o potencial GGA, optamos pelo funcional HCTH, nomeado pelas iniciais dos autores [180], que propõem uma forma flexível de funcional corrigido pelo gradiente que é ajustada ao conjunto de moléculas de treinamento, já que o funcional exato nunca será encontrado e é recomendado para sistemas com ligações de hidrogênio [181, 182]. Todos os cálculos foram realizados levando em conta todos os elétrons dentro da base definida por polarização numérica dupla (DNP) [174]. Além disso, foi incluída uma função de polarização p em todos os átomos de hidrogênio, para melhor precisão e também recomendada para ligações de hidrogênio. Uma grade de integração *Fine* foi usada para convergir as otimizações de geometria para alta precisão, que controla a precisão com que os elementos da matriz de Hamilton são computados.

Para realizar a otimização de geometria dessas moléculas, os seguintes limiares foram considerados para uma convergência apropriada: mudança máxima de energia abaixo de 1.0×10^{-6} Ha, força máxima de 1.0×10^{-3} Ha/Å, e deslocamento atômico máximo não excedendo $2,5 \times 10^{-3}$ Å. Um *cuttloff* de espaço real global foi selecionado para cada sistema como um valor máximo dos pontos de *cuttloff* específicos para cada elemento desse sistema. *Cuttoffs* de espaço real para elementos foram otimizados considerando energias totais de átomos no nível de qualidade *Fine* de cálculos do DMol³.

Apenas para evitar repetições excessivas, de agora em diante, LDA significará LDA/PWC, e GGA significará GGA/HCTH.

Após a obtenção das estruturas moleculares otimizadas, foram avaliados seus potenciais termodinâmicos: entalpia, entropia, energia livre e capacidade calorífica em função da temperatura considerando o funcional LDA e GGA.

Calculamos a dureza (η) pela aproximação dada pelo Teorema de Koopmans [189]:

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2}, \quad (4.1)$$

moléculas duras tem um *gap* grande e moléculas moles tem um *gap* pequeno [190].

As propriedades eletrônicas são apresentadas nas Tabelas 5, 6 e 7 considerando os funcionais LDA e GGA. As propriedades ópticas são apresentadas por meio das curvas de absorção óptica considerando os funcionais LDA e GGA. As propriedades termodinâmicas são apresentadas pelos gráficos de entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e capacidade calorífica considerando o funcional GGA. Todos os cálculos foram realizados utilizando os módulos *Forcite* e *DMol³* do programa *Materials Studio*.

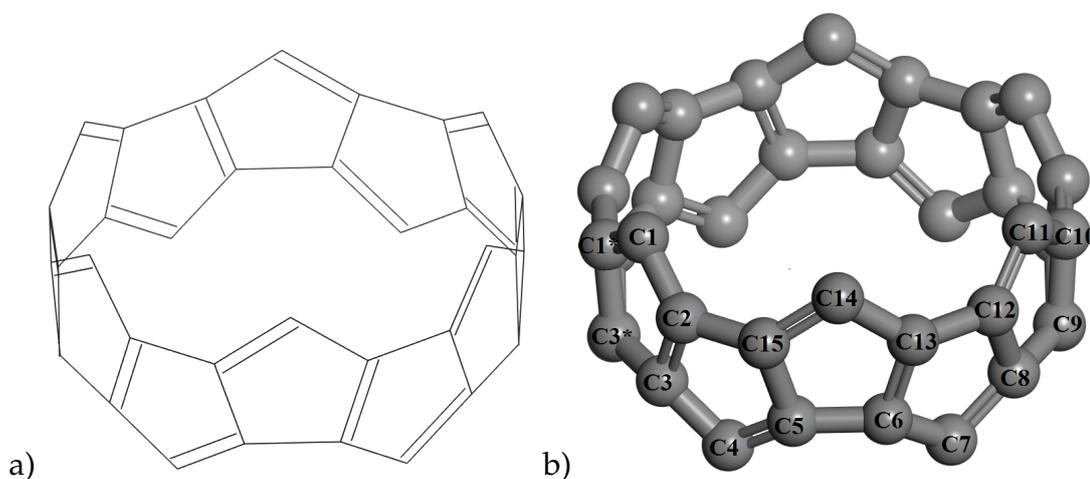


Figura 13 – *Penta-belt* proposto com hidrogênios ocultos a) em 2D. b) em 3D.

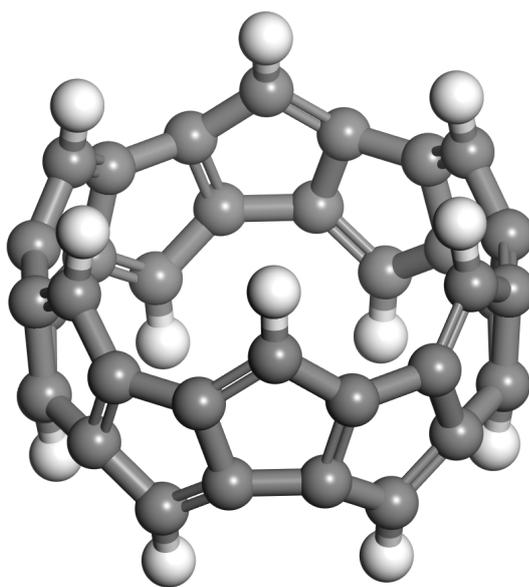


Figura 14 – *Penta-belt* proposto em 3D.

4.2 Propriedades estruturais

Para verificar a qualidade dos resultados apresentados, calculou-se os comprimentos de ligações do fulereno C_{60} e do Hexa-belt que possuem dados experimentais. Para o fulereno C_{60} (que possui duas ligações características) nas aproximações LDA/GGA, os resultados são 1,39/1,39 Å e 1,44/1,44 Å, apresentando uma excelente concordância com os dados experimentais: 1,401 Å e 1,458 Å [191]. Para o Hexa-belt, como pode ser observado na Tabela 3, há uma boa concordância com os dados experimentais de Povie *et al.* [60] (módulo de erro relativo máximo de 1,7% e 1,3%, respectivamente).

Tabela 3 – Comprimentos de ligações do Hexa-belt (Å).

Ligação	Exp. [60]	LDA	LDA Exp.	GGA	GGA
			Erro (%)		Erro (%)
C1-C1*	1,3517	1,353	0,1	1,353	0,1
C5-C9	1,3454	1,353	0,6	1,353	0,6
C3-C3*	1,4636	1,448	1,1	1,454	0,7
C7-C11	1,4644	1,448	1,1	1,454	0,7
C1-C2	1,444	1,429	1,0	1,437	0,5
C5-C6	1,4504	1,429	1,4	1,437	0,9
C9-C10	1,4534	1,429	1,7	1,435	1,3
C2-C3	1,4224	1,422	0,0	1,426	0,3
C6-C7	1,4244	1,422	0,1	1,426	0,1
C10-C11	1,4234	1,422	0,1	1,429	0,4
C2-C8	1,3974	1,392	0,4	1,395	0,2
C4-C6	1,3934	1,392	0,1	1,395	0,1
C10-C12**	1,3984	1,392	0,4	1,395	0,2
C3-C4	1,4044	1,391	0,9	1,396	0,6
C7-C8	1,4014	1,391	0,7	1,396	0,4
C11-C12	1,3984	1,391	0,5	1,394	0,3

Na Tabela 4, temos os resultados dos comprimentos de ligações do Penta-belt, que mostra pequenas diferenças nos comprimentos devido aos tipos de ligações que podem ser vistos na Figura 13b. O erro relativo máximo nos comprimentos de ligações entre essas aproximações é de cerca de 0,8%.

Tabela 4 – Comprimentos de ligações do Penta-belt (Å).

Ligação	LDA	GGA
C1*-C1	1,402	1,405
C1-C2	1,402	1,405
C2-C3	1,451	1,452
C3-C3*	1,420	1,424
C3-C4	1,402	1,405
C4-C5	1,402	1,405
C5-C6	1,421	1,424
C5-C15	1,451	1,452
C6-C7	1,402	1,405
C6-C13	1,451	1,452
C7-C8	1,402	1,405
C8-C9	1,421	1,424
C8-C12	1,451	1,452
C9-C10	1,451	1,452
C10-C11	1,402	1,405
C11-C12	1,402	1,405
C12-C13	1,421	1,424
C13-C14	1,402	1,405
C14-C15	1,402	1,405
C15-C2	1,421	1,424

4.3 Propriedades eletrônicas

A Tabela 5 mostra a energia total por átomo de carbono, em hartree, do fulereno C_{60} , Hexa-belt e Penta-belt, onde no caso dos *nanobelts* foi realizado o desconto da energia total referente aos átomos de hidrogênios, de acordo com a equação (4.2). Na Tabela 6 temos os valores da energia total do H_2 , em hartree. Com isso pode-se observar que a energia total por átomo de carbono do Penta-belt é maior do que a do fulereno C_{60} e do Hexa-belt.

$$E_{x/C} = \frac{E_x - \left(n_H \times \frac{E_{H_2}}{2} \right)}{n_C}, \quad (4.2)$$

onde $E_{x/C}$ é a energia total, x pode ser o Penta-belt ou Hexa-belt, E_x é a energia total da molécula, n_H é o número de átomos de hidrogênio, E_{H_2} é a energia total do H_2 e n_C é o número de átomos de carbono.

Os cálculos do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO), orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) [192], e *gap* (LUMO-HOMO) são mostrados na Tabela 7. Os resultados do *band gap* revelam que o Hexa-belt tem característica de semicondutor (1,79/1,83 eV) e o Penta-belt tem característica de semicondutor de *gap* curto (0,40 eV). Nas Figuras 15 e 16 são mostrados as representações do HOMO e LUMO

Tabela 5 – Energia total por átomo de carbono, em Ha , do fulereno C_{60} , Hexa-belt e Penta-belt.

Funcional	Molécula	C_{60}	Hexa-belt ($C_{48}H_{24}$)	Penta-belt ($C_{36}H_{12}$)
	LDA/PWC		-37,77842	-37,78846
GGA/HCTH		-38,10530	-38,11524	-38,10323

Tabela 6 – Energia total do H_2 , em Ha .

Funcional	Molécula	H_2
	LDA/PWC	
GGA/HCTH		-1,19035

nas duas aproximações. Adicionamos o *gap* do fulereno C_{60} como teste de referência. O *band gap* do C_{60} estimado para LDA/GGA é 1,67/1,70 eV, respectivamente, que está em razoável concordância quando comparado com o resultado experimental (1,86 eV) [193], um erro relativo de -10,2/-7,5%, respectivamente.

Tabela 7 – HOMO, LUMO, *gap* e dureza do fulereno C_{60} , Hexa-belt e Penta-belt (eV).

Molécula	C_{60}		Hexa-belt		Penta-belt	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
HOMO	-6,090	-5,905	-4,838	-4,712	-4,474	-4,341
LUMO	-4,420	-4,202	-3,046	-2,882	-4,072	-3,944
<i>gap</i>	1,670	1,703	1,792	1,830	0,403	0,397
η	0,835	0,852	0,896	0,915	0,201	0,199

Como pode ser visto na Tabela 8, a energia de *binding* (B_E) para o Hexa-belt é mais baixa do que a do Penta-belt; ambas estruturas apresentam uma energia de *binding* significativamente alta, o que sugere alta estabilidade. A ordem da energia de *binding* para ambas aproximações (LDA e GGA) é a seguinte: $B_E(C_{60}) < B_E(\text{Hexa-belt}) < B_E(\text{Penta-belt})$.

Tabela 8 – A energia de *binding* do fulereno C_{60} , Hexa-belt e Penta-belt (Ha).

Molécula	C_{60}		Hexa-belt		Penta-belt	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
<i>Binding</i>	-18,674	-15,874	-17,561	-15,217	-12,155	-10,470

A estimativa dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) nos fornece informações críticas sobre as propriedades optoeletrônicas e a compreensão dos picos do espectro de absorção no visível. Nesta base atômica (DNP), os cálculos de DFT indicam que o Hexa-belt (Penta-belt) tem os orbitais moleculares 156 (114) ocupados. Ambos orbitais HOMO e LUMO estão predominantemente localizados nas bordas dos hexágonos (Hexa-belt) e pentágonos (Penta-belt), indicando que o HOMO-LUMO é principalmente

orbital do tipo anti-ligante π . Nas (Figuras 15 e 16 no painel a) e c)) mostram que os orbitais HOMO têm preferência em estar localizados na transversal da estrutura e o LUMO na direção longitudinal (Figuras 15 e 16 no painel b) e d)).

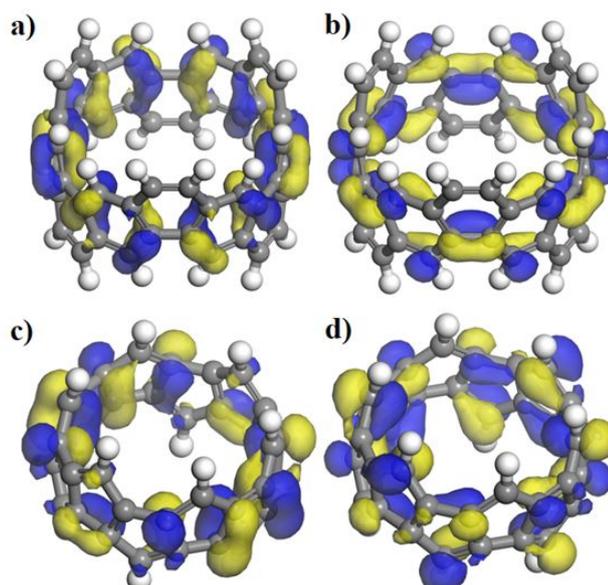


Figura 15 – Na aproximação LDA (*isovalue*: 0,03): a) Hexa-belt HOMO. b) Hexa-belt LUMO. c) Penta-belt HOMO. d) Penta-belt LUMO.

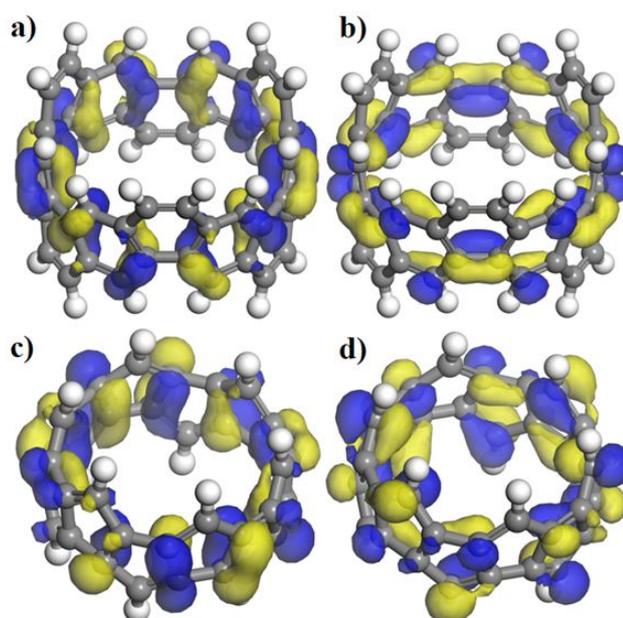


Figura 16 – Na aproximação GGA (*isovalue*: 0,03): a) Hexa-belt HOMO. b) Hexa-belt LUMO. c) Penta-belt HOMO. d) Penta-belt LUMO.

4.4 Propriedades ópticas

Calculou-se os espectros de absorção óptica para o Hexa-belt e Penta-belt implicitamente solvatado em um ambiente de diclorometano (CH_2Cl_2). Para realizar os cálculos, aplicamos a TD-DFT [187] com núcleo ALDA (*Adiabatic Local Exchange Functional Approximation*) os termos de correlação de troca em um estado singlete (nestes casos específicos, escolhemos os 80 estados mais baixos), e a parametrização de Vasiliev et al. [188]. As excitações aparecem como polos do tensor de polarizabilidade dinâmica dependente da frequência e, juntamente com seus componentes de resposta são encontrados a partir do problema de autovalor [187] da equação 3.3. Na Figura 17, mostramos os resultados experimentais de Povie et al. [60] em comparação com os resultados calculados da absorção óptica para o Hexa-belt. Há uma boa concordância para os quatro picos mais íngremes. Com base nessa concordância, estamos confiantes em nossos resultados teóricos para absorção óptica. Como pode ser visto, o Hexa-belt absorve predominantemente na região do ultravioleta.

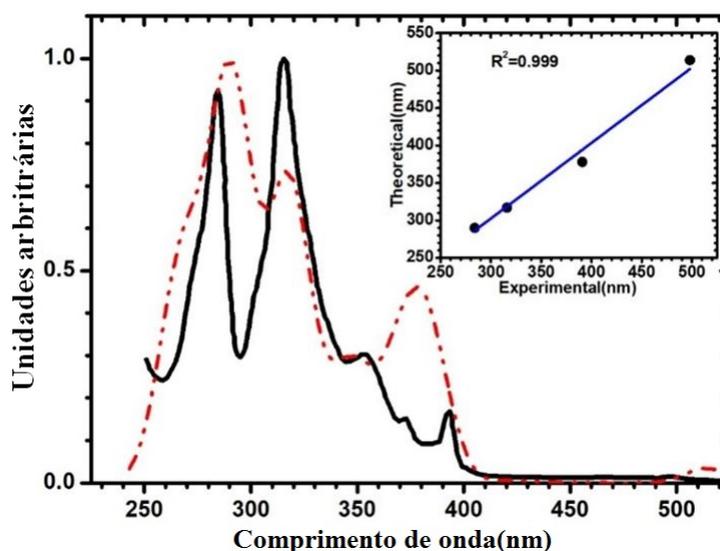


Figura 17 – O espectro de absorção óptica normalizado do Hexa-belt (linha preta sólida) e os resultados normalizados teóricos na aproximação GGA (linha tracejada vermelha). Na figura embutida, vemos a correlação entre os picos experimentais e os picos teóricos. A linha azul indica a linha mais bem ajustada com um coeficiente de correlação de 0,999.

Na Figura 18a, o Hexa-belt apresenta absorção óptica em quatro picos: 292, 319, 387 nm na região do ultravioleta, e um na região do visível em 529 nm (correspondente à cor verde); enquanto o Penta-Belt apresenta apenas três picos de absorção: 302, 366 nm na região do ultravioleta e um na região do visível 452 nm (correspondente à cor azul). Na Figura 18b, o Hexa-belt apresenta absorção óptica nos seguintes picos: 290, 317, 378 nm na região do ultravioleta e um na região do visível 514 nm (correspondente

à cor verde); enquanto o Penta-Belt apresenta três picos de absorção: 299, 376 nm na região do ultravioleta, e um na região do visível em 450 nm (correspondente à cor azul).

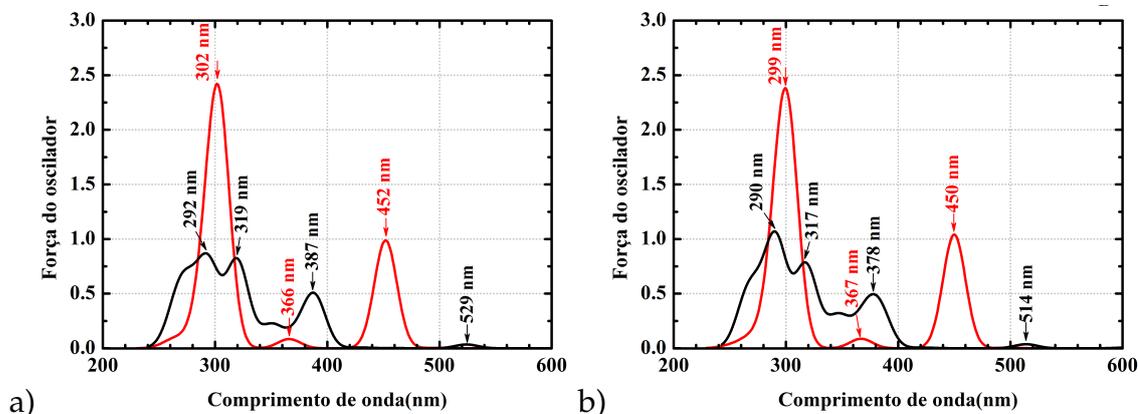


Figura 18 – a) Espectro de absorção óptica do Hexa-belt (linha preta) e Penta-belt (linha vermelha) na aproximação LDA. b) Espectro de absorção óptica do Hexa-belt (linha preta) e Penta-belt (linha vermelha) na aproximação GGA.

O Hexa-belt absorve as cores azul-verde e verde (514 nm/529 nm); teoricamente, o Hexa-belt, portanto, apareceria na cor vermelha a violeta. O Penta-belt, por outro lado, absorve a cor azul (450 nm/452 nm). Portanto, o Penta-belt apareceria na cor laranja.

Os resultados para as propriedades ópticas do Hexa-belt apresentaram boa concordância com o resultado experimental de Povie et al. [60].

4.5 Propriedades termodinâmicas

A entropia calculada em função dos aumentos de temperatura para o Hexa-belt e Penta-belt, de 0 a 1000 K, está representada na Figura 19a na aproximação LDA e na Figura 20a na aproximação GGA. O Penta-belt (quadrados vermelhos) tem uma entropia menor do que o Hexa-belt (círculos pretos) conforme a temperatura aumenta.

As Figuras 19b e 20b mostram o perfil de entalpia calculado em função da temperatura (em K), de 0 a 1000 K, para os *nanobelts* Hexa-belt e Penta-belt. Pode-se observar que a entalpia para a Penta-belt tem um comportamento quase linear a 298,15 K em função da temperatura, comportamento semelhante ocorre com o Hexa-belt.

As Figuras 19c e 20c mostram que a energia livre de Gibbs diminui à medida que a temperatura aumenta para o Hexa-belt e o Penta-belt, de 0 a 1000 K. A diminuição da energia livre para o Penta-belt é mais rápida do que para o Hexa-belt.

Para cada *nanobelt* estudado aqui, a entropia e a entalpia aumentam com o aumento da temperatura, enquanto a energia livre de Gibbs diminui. Nessas condições,

todas as reações são endotérmicas.

Como já mencionado, o Penta-belt exibe a menor energia livre no mesmo intervalo de temperatura em comparação com o Hexa-belt, sugerindo que a possibilidade de síntese do Penta-belt poderia ser mais favorável. Além disso, a energia livre do Penta-belt é positiva até 1000 K de temperatura, indicando que a reação não ocorre espontaneamente nessa faixa de temperatura.

As Figuras 19d e 20d apresentam a capacidade calorífica a pressão constante em função da temperatura entre 0 e 1000 K. Pode-se observar que a capacidade calorífica dos *nanobelts* Hexa-belt e Penta-Belt aumenta com o aumento da temperatura.

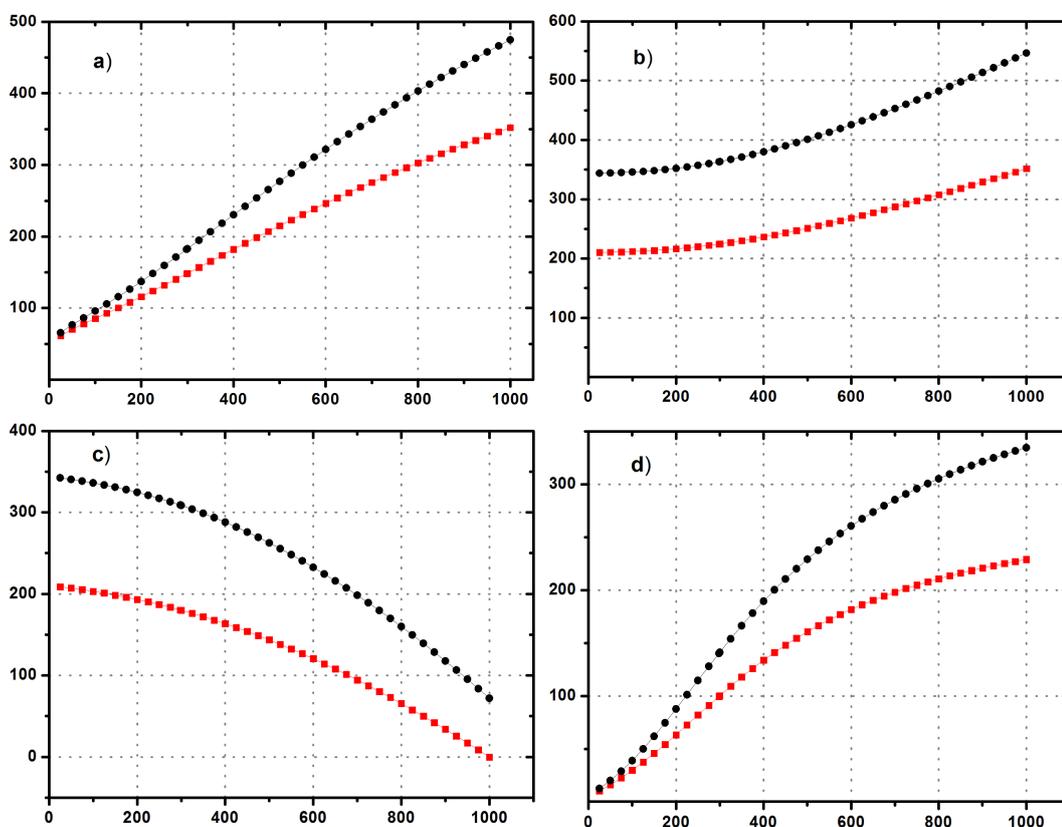


Figura 19 – Gráficos na aproximação LDA do Hexa-belt (círculos pretos) e Penta-belt (quadrados vermelhos): a) Entropia ($cal/mol \cdot K$) \times Temperatura (K). b) Entalpia ($kcal/mol$) \times Temperatura (K). c) Energia livre de Gibbs ($kcal/mol$) \times Temperatura (K). d) Capacidade calorífica ($cal/mol \cdot K$) \times Temperatura (K).

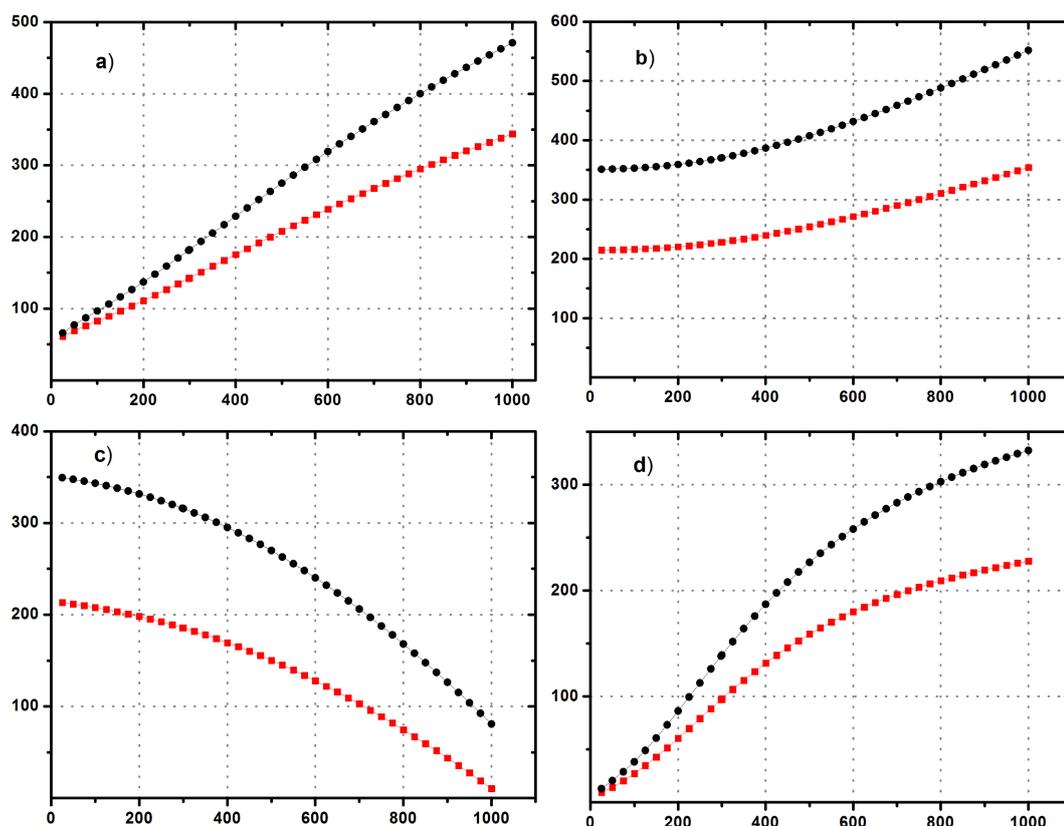


Figura 20 – Gráficos na aproximação GGA do Hexa-belt (círculos pretos) e Penta-belt (quadrados vermelhos): a) Entropia ($cal/mol \cdot K$) \times Temperatura (K). b) Entalpia ($kcal/mol$) \times Temperatura (K). c) Energia livre de Gibbs ($kcal/mol$) \times Temperatura (K). d) Capacidade calorífica ($cal/mol \cdot K$) \times Temperatura (K).

4.6 Dinâmica molecular

Para verificar a estabilidade da estrutura do Penta-belt sob altas temperaturas, realizamos simulações de dinâmica molecular quântica totalmente atomística (QMD) usando o programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [81] em um *ensemble* NVT com termostato Nose, com temperaturas variando de 1000 a 5000 K, em etapas de 500 K, *step* de tempo 1 fs e o tempo de produção de 10,0 ps. Para ajustar a temperatura de ruptura, realizamos uma QMD spin-polarizada de 3000 a 4000 K em etapas de 100 K. Em cada átomo de carbono e hidrogênio, aplicamos um conjunto de base polarizada dupla zeta e substituímos o núcleo atômico por um pseudopotencial não-relativístico de Ceperly-Alder [162] sem correção de núcleo, onde a configuração do estado fundamental eletrônico [$2s^2 2p^2$] e [$1s^1$] foram usados, respectivamente. Um corte de malha de 50 Rydberg ($\approx 680 eV$) para o cálculo da grade 3D para algumas integrais e a representação de densidades de

carga e potenciais foi usado. A Figura 21 abaixo apresenta um *frame* de ruptura para cada simulação de DM: a) Hexa-belt e b) Penta-belt. O Hexa-belt sofre uma ruptura em torno de 3400 K, enquanto o Penta-belt se quebra em torno de 3100 K, indicando alta estabilidade para ambas as estruturas.

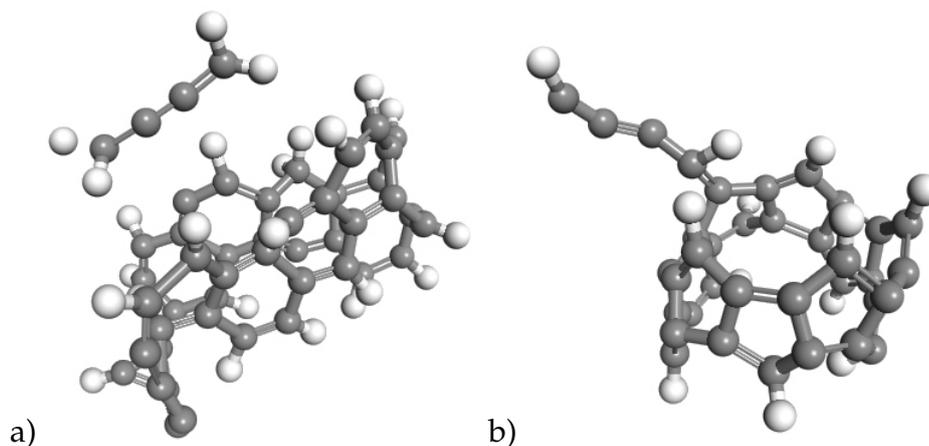


Figura 21 – *Frames* de ruptura da dinâmica molecular quântica spin-polarizada para a) Hexa-belt b) Penta-belt.

5 Conclusões e perspectivas

As conclusões serão apresentadas em seções separadas, na seção 5.1 será apresentado os resultados dos isômeros de BN-adamantano, na seção 5.2 será apresentado o resultado do Penta-belt e na seção 5.3 será apresentado perspectivas de trabalhos futuros.

5.1 Isômeros de BN-adamantano

Os isômeros de BN-adamantano estudados se mostraram estáveis energeticamente, e apresentam boa variação de *band gap*, tendo comportamento de semicondutor. Além disso, apresentam excelente absorção óptica na região do UV-C e moderada absorção nas regiões do UV-A e UV-B. Esses resultados indicam que os novos isômeros de BN-adamantano são candidatos a serem utilizados no desenvolvimento de novos dispositivos no campo nano-optoeletrônico.

5.2 Penta-belt

Nesse trabalho apresentamos o Penta-Belt como um novo *nanobelt* inspirado na síntese do Hexa-belt. Algumas diferenças podem ser destacadas: ambas as estruturas apresentaram alta energia de *binding*, o que indica que são muito estáveis; ambas as estruturas se comportam como semicondutores, o Hexa-belt se comporta como um semicondutor de *gap* intermediário ($\approx 1,87 \text{ eV}$), enquanto o Penta-belt se comporta como um semicondutor de *gap* pequeno ($\approx 0,40 \text{ eV}$).

Do ponto de vista óptico, o Hexa-belt absorve na região visível do espectro e aparece de vermelho a violeta, enquanto o Penta-belt absorve na cor azul e emite na cor laranja. A partir dos resultados da energia livre de Gibbs, embora o Hexa-belt tenha maior energia livre na faixa de 0 a 1000 K e já tenha sido sintetizado, o Penta-belt, por outro lado, apresentou no mesmo intervalo de temperatura, menor energia livre, mas a síntese não ocorreria de forma espontânea nesse intervalo de temperatura. Finalmente, os resultados da dinâmica molecular quântica indicaram que o Penta-belt apresenta alta estabilidade em temperaturas muito altas (em torno de 3100 K) e o Hexa-belt (em torno de 3400 K).

Esperamos que novas pesquisas teóricas/experimentais possam confirmar nossos resultados sobre o Penta-belt.

5.3 Perspectivas de trabalhos futuros

Uma das possibilidades de novos trabalhos é o estudo da estabilidade térmica e das frequências vibracionais do isômeros de BN-adamantano, visto que o BN-adamantano ainda não foi sintetizado.

No campo dos *nanobelts* já temos uma sequência de trabalho, onde vamos propor um novo *nanobelt* formado por hexágonos e pentágonos de forma alternada, que será chamado de Hexa-penta-belt ($C_{42}H_{18}$).

Referências

- 1 FYTA, M. Stable boron nitride diamondoids as nanoscale materials. *Nanotechnology*, v. 25, n. 36, p. 365601, 2014.
- 2 DRESSELHAUS, M. S.; TERRONES, M. Carbon-based nanomaterials from a historical perspective. *Proceedings of the IEEE*, v. 101, n. 7, p. 1522–1535, 2013.
- 3 HU, Y. et al. Carbon nanostructures for advanced composites. *Reports on Progress in Physics*, v. 69, n. 6, p. 1847–1895, 2006.
- 4 ZHOU, Y. et al. Derivatization of diamondoids for functional applications. *J. Mater. Chem. C*, v. 3, p. 6947–6961, 2015.
- 5 SCHOELL, M.; CARLSON, R. M. K. Diamondoids and oil are not forever. *Nature*, v. 399, p. 15–16, 1999.
- 6 LEE, S.; SEO, M. H. Synthesis and electro-optical properties of adamantane-based host and hole-transporting material for thermal stable blue phosphorescent oleds. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 17, n. 10, p. 7292–7296, 2017.
- 7 SCHOELL, M.; CARLSON, R. M. K. Diamondoids molecules. *Adv. Chem. Phys.*, v. 136, p. 207–258, 2007.
- 8 MOCHALIN, V. N. et al. Covalent incorporation of aminated nanodiamond into an epoxy polymer network. *ACS Nano*, v. 5, n. 9, p. 7494–7502, 2011.
- 9 MOCHALIN, V. N. et al. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, v. 7, p. 11–23, 2012.
- 10 GUNAWAN, M. A. et al. Diamondoids: functionalization and subsequent applications of perfectly defined molecular cage hydrocarbons. *New J. Chem.*, v. 38, p. 28–41, 2014.
- 11 FOKIN, A. A. et al. Selective preparation of diamondoid phosphonates. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 79, n. 11, p. 5369–5373, 2014.
- 12 DAHL, J. E.; LIU, S. G.; CARLSON, R. M. K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules. *Science*, v. 299, n. 5603, p. 96–99, 2003.
- 13 MCINTOSH, G. C. et al. Diamond fragments as building blocks of functional nanostructures. *Phys. Rev. B*, v. 70, p. 045401, 2004.
- 14 DRUMMOND, N. D. et al. Electron emission from diamondoids: A diffusion quantum monte carlo study. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 096801, 2005.
- 15 LU, A. J.; PAN, B. C.; HAN, J. G. Electronic and vibrational properties of diamondlike hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 035447, 2005.

- 16 SASAGAWA, T.; SHEN, Z.-x. A route to tunable direct band-gap diamond devices: Electronic structures of nanodiamond crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 7, p. 073704, 2008.
- 17 FOKIN, A. A.; SCHREINER, P. R. Band gap tuning in nanodiamonds: first principle computational studies. *Molecular Physics*, v. 107, n. 8-12, p. 823–830, 2009.
- 18 DEMJÁN, T. et al. Electronic and optical properties of pure and modified diamondoids studied by many-body perturbation theory and time-dependent density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 141, n. 6, p. 064308, 2014.
- 19 MARSUSI, F.; MIRABBASZADEH, K.; Ali Mansoori, G. Opto-electronic properties of adamantane and hydrogen-terminated sila- and germa-adamantane: A comparative study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 41, n. 7, p. 1151–1156, 2009.
- 20 LANDT, L. et al. Optical response of diamond nanocrystals as a function of particle size, shape, and symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, v. 103, p. 047402, 2009.
- 21 YANG, W. L. et al. Monochromatic electron photoemission from diamondoid monolayers. *Science*, v. 316, n. 5830, p. 1460–1462, 2007.
- 22 MAUGH, T. H. Panel urges wide use of antiviral drug. *Science*, v. 206, n. 4422, p. 1058–1060, 1979.
- 23 HURT, A. et al. Detection of adamantane-sensitive influenza a(h3n2) viruses in australia, 2017: a cause for hope? *Eurosurveillance*, v. 22, n. 47, 2017.
- 24 BLANPIED, T. A.; CLARKE, R. J.; JOHNSON, J. W. Amantadine inhibits nmda receptors by accelerating channel closure during channel block. *Journal of Neuroscience*, v. 25, n. 13, p. 3312–3322, 2005.
- 25 STIMAC, A. et al. Adamantane in drug delivery systems and surface recognition. *Molecules*, v. 22, n. 2, 2017.
- 26 ABDULSATTAR, M. A. Modeling the electronic, structural and vibrational properties of cubic sic nanocrystals built from diamondoid structures. *Silicon*, v. 8, p. 239–244, 2016.
- 27 SONG, Y.-D.; WANG, L.; WU, L.-M. The structures and nonlinear optical responses of li/na doped adamantane: A density functional study. *Optik*, v. 127, n. 22, p. 10825–10837, 2016.
- 28 ABDULJALIL, H. M.; ABDULSATTAR, M. A. Structural and spectroscopic properties of alp diamondoids: A dft study. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 13, n. 12, p. 4381–4386, 2018.
- 29 ABDULJALIL, H. M.; KHALEEL, M. K. Study of the geometrical optimization and energy gap of alas diamondoids. *JUBPAS*, v. 25, n. 3, p. 1000–1009, 2017.
- 30 ABDULJALIL, H. M.; ABDULSATTAR, M. A.; AL-AARAJI, N. A.-H. T. Optimization parameters and some electronic properties of alsb diamondoids: A density function theory study. *JOURNAL OF UNIVERSITY OF BABYLON for Pure and Applied Sciences*, v. 26, n. 6, p. 77–83, 2018.

- 31 ABDULSATTAR, M. A.; ABDULJALIL, H. M.; ABED, H. H. Formation energies of cdse wurtzoid and diamondoid clusters formed from cd and se atomic clusters. *Calphad*, v. 64, p. 37–42, 2019.
- 32 KADHIM, B. B.; ABDULSATTAR, M. A.; ALI, A. M. Quantum confinement effects of formation energies and vibrational properties of cds clusters: A dft study. *International Journal of Modern Physics B*, v. 33, n. 16, p. 1950163, 2019.
- 33 SHARMA, H.; SAHA, B.; BHATTACHARYYA, P. K. Sandwiches of n-doped diamondoids and benzene via lone pair–cation and cation–pi interaction: a dft study. *New J. Chem.*, v. 41, p. 14420–14430, 2017.
- 34 KUTSUMURA, N. et al. Synthesis of heterocyclic compounds with adamantane-like cage structures consisting of phosphorus, sulfur, and carbon. *Tetrahedron*, v. 73, n. 34, p. 5214–5219, 2017.
- 35 MIRANDA, W. et al. Ab initio vibrational and thermodynamic properties of adamantane, sila-adamantane (si10h16), and c9si1h16 isomers. *Journal of Molecular Structure*, v. 1122, p. 299–308, 2016.
- 36 GARCIA, J. C. et al. Functionalized adamantane: Building blocks for nanostructure self-assembly. *Phys. Rev. B*, v. 80, p. 125421, 2009.
- 37 GARCIA, J. et al. Boron and nitrogen functionalized diamondoids: A first principles investigation. *Diamond and Related Materials*, v. 19, n. 7, p. 837–840, 2010.
- 38 FAN, Y. et al. Electronic properties of bn/c nanotube heterostructures. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 9, p. 094304, 2010.
- 39 XIONG, M. et al. Pressure-induced boron nitride nanotube derivatives: 3d metastable allotropes. *Journal of Applied Physics*, v. 121, n. 16, p. 165106, 2017.
- 40 MACHADO, M.; PIQUINI, P.; MOTA, R. Electronic properties of selected bn nanocones. *Materials Characterization*, v. 50, n. 2, p. 179–182, 2003.
- 41 ZHI, C. et al. Electronic structure of boron nitride cone-shaped nanostructures. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 245419, 2005.
- 42 TIAN, Y. et al. Mechanical properties of boron nitride nanocones. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 10, p. 104316, 2012.
- 43 SEIFERT, G. et al. Boron-nitrogen analogues of the fullerenes: electronic and structural properties. *Chemical Physics Letters*, v. 268, n. 5, p. 352–358, 1997. ISSN 0009-2614.
- 44 POKROPIVNY, V. V. et al. Boron nitride analogs of fullerenes (the fulborenes), nanotubes, and fullerites (the fulborenites). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 154, n. 1, p. 214–222, 2000.
- 45 OHTA, Y. Possible mechanism of bn fullerene formation from a boron cluster: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, v. 37, n. 10, p. 886–895, 2016.

- 46 LUO, K. et al. New hexagonal boron nitride polytypes with triple-layer periodicity. *Journal of Applied Physics*, v. 121, n. 16, p. 165102, 2017.
- 47 LIU, L.; FENG, Y. P.; SHEN, Z. X. Structural and electronic properties of h-bn. *Phys. Rev. B*, v. 68, p. 104102, 2003.
- 48 EISENBERG, D.; SHENHAR, R.; RABINOVITZ, M. Synthetic approaches to aromatic belts: building up strain in macrocyclic polyarenes. *Chemical Society Reviews*, The Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 8, p. 2879–2890, 2010.
- 49 HEILBRONNER, E. Molecular orbitals in homologen reihen mehrkerniger aromatischer kohlenwasserstoffe: I. die eigenwerte von lcao-mo's in homologen reihen. *Helvetica Chimica Acta*, John Wiley & Sons, v. 37, n. 3, p. 921–935, 1954.
- 50 IYODA, M. et al. Conjugated molecular belts based on 3d benzannulene systems. In: PETRUKHINA, M. A.; SCOTT, L. T. (Ed.). *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. p. 311–342.
- 51 LU, X.; WU, J. After 60 years of efforts: The chemical synthesis of a carbon nanobelt. *Chem*, Elsevier, v. 2, n. 2, p. 619–620, 2017.
- 52 WITTIG, G.; LEHMANN, G. 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*, John Wiley & Sons, v. 90, n. 6, p. 875–892, 1957.
- 53 VÖGTLE, F.; SCHRÖDER, A.; KARBACH, D. Strategy for the synthesis of tube-shaped molecules. *Angew. Chem. Int.*, v. 30, n. 5, p. 575–577, 1991.
- 54 NEUDORFF, W. D. et al. The carbon skeleton of the belt region of fullerene C₈₄ (D₂). *Chem. Eur. J.*, Wiley-VCH, v. 9, n. 21, p. 2745–2757, 2003.
- 55 NAKAMURA, E. et al. Synthesis, structure, and aromaticity of a hoop-shaped cyclic benzenoid [10]cyclophenacene. *Journal of the American Chemical Society*, America Chemical Society, v. 125, n. 21, p. 2834–2835, 2003.
- 56 ESSER, B.; ROMINGER, F.; GLEITER, R. Synthesis of [6.8]₃cyclacene: Conjugated belt and model for an unusual type of carbon nanotube. *Journal of the American Chemical Society*, America Chemical Society, v. 130, n. 21, p. 6716–6717, 2008.
- 57 HIRST, E. S.; WANG, F.; JASTI, R. Theoretical analysis of [5.7]_ncyclacenes: Closed-shell cyclacene isomers. *Organic Letters*, America Chemical Society, v. 13, n. 23, p. 6220–6223, 2011.
- 58 ZHANG, S. et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015.
- 59 RESSOUCHE, E. et al. Magnetic frustration in an iron-based cairo pentagonal lattice. *Physical Review Letters*, America Physical Society, v. 103, n. 26, p. 267204–1–267204–4, 2009.
- 60 POVIE, G. et al. Synthesis of a carbon nanobelt. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 356, n. 6334, p. 172–175, 2017.

- 61 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- 62 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957.
- 63 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959.
- 64 RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. New York: Cambridge University Press, 2004.
- 65 KIM, H.; LI, F.-Y.; JANG, S. Phase transition of confined gold nanoparticles: Replica exchange molecular dynamics study. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 33, n. 3, p. 929–932, 2012.
- 66 XIA, J. et al. A molecular dynamics study of structural transition of ti during the rapid quenching process. *Physica B: Condensed Matter*, v. 407, n. 12, p. 2112–2118, 2012.
- 67 ALEXANDROV, B. S. et al. Dna dynamics is likely to be a factor in the genomic nucleotide repeats expansions related to diseases. *PLOS ONE*, v. 6, n. 5, p. 1–6, 2011.
- 68 XIAO-FENG, T. et al. Molecular dynamics simulation of collective behaviour of xe in UO₂. *Chinese Physics B*, v. 19, n. 5, p. 057102, 2010.
- 69 ZAMINPAYMA, E.; MIRABBASZADEH, K. Interaction between single-walled carbon nanotubes and polymers: A molecular dynamics simulation study with reactive force field. *Computational Materials Science*, v. 58, p. 7–11, 2012.
- 70 ENLOW, M. A. Binding of tnt to amplifying fluorescent polymers: An ab initio and molecular dynamics study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v. 33, p. 12–18, 2012.
- 71 CINČIĆ, D. et al. New insight into solid-state molecular dynamics: mechanochemical synthesis of azobenzene/triphenylphosphine palladacycles. *Chemical Communications*, v. 47, p. 11543–11545, 2011.
- 72 MENDELEV, M. I. et al. Molecular-dynamics study of solid–liquid interface migration in fcc metals. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 18, n. 7, p. 074002, 2010.
- 73 LINDAHL, E.; SANSOM, M. S. Membrane proteins: molecular dynamics simulations. *Current Opinion in Structural Biology*, v. 18, n. 4, p. 425–431, 2008.
- 74 MORI, T. et al. Molecular dynamics simulations of biological membranes and membrane proteins using enhanced conformational sampling algorithms. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, v. 1858, n. 7, Part B, p. 1635–1651, 2016.
- 75 KARPLUS, M.; MCCAMMON, J. A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. *Nature Structural & Molecular Biology*, v. 9, p. 646–652, 2002.
- 76 KASEMO, B. Biological surface science. *Surface Science*, v. 500, n. 1, p. 656–677, 2002.

- 77 PRAPROTNIK, M.; POBLETE, S.; KREMER, K. Statistical physics problems in adaptive resolution computer simulations of complex fluids. *Journal of Statistical Physics*, v. 145, p. 946–966, 2011.
- 78 OMELYAN, I. P.; KOVALENKO, A. Multiple time scale molecular dynamics for fluids with orientational degrees of freedom. ii. canonical and isokinetic ensembles. *The Journal of Chemical Physics*, v. 135, n. 23, p. 234107, 2011.
- 79 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. ii. behavior of a small number of elastic spheres. *The Journal of Chemical Physics*, v. 33, n. 5, p. 1439–1451, 1960.
- 80 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, v. 47, p. 558–561, 1993.
- 81 SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, mar 2002.
- 82 KASHMIRIAN, J. M. et al. Molecular dynamics extended for fluctuating networks: Application to water. *Journal of Computational Chemistry*, v. 33, n. 15, p. 1364–1373, 2012.
- 83 ISHII, A.; KIMIZUKA, H.; OGATA, S. Multi-replica molecular dynamics modeling. *Computational Materials Science*, v. 54, p. 240–248, 2012.
- 84 FREED, J. H. Stochastic modeling of molecular-dynamics. *Lecture notes in physics*, v. 184, p. 220–225, 1983.
- 85 RAO, M.; BERNE, B. J. On the force bias monte carlo simulation of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 71, n. 1, p. 129–132, 1979.
- 86 D'EVELYN, M. P.; RICE, S. A. Comment on the configuration space diffusion criterion for optimization of the force bias monte carlo method. *Chemical Physics Letters*, v. 77, n. 3, p. 630–633, 1981.
- 87 ERMAK, D. L.; MCCAMMON, J. A. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 69, n. 4, p. 1352–1360, 1978.
- 88 ROSSKY, P. J.; DOLL, J. D.; FRIEDMAN, H. L. Brownian dynamics as smart monte carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 69, n. 10, p. 4628–4633, 1978.
- 89 ADELMAN, S. A. Generalized langevin theory for many-body problems in chemical dynamics: General formulation and the equivalent harmonic chain representation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 71, n. 11, p. 4471–4486, 1979.
- 90 GRØNBECHE-JENSEN, N.; DONIACH, S. Long-time overdamped langevin dynamics of molecular chains. *Journal of Computational Chemistry*, v. 15, n. 9, p. 997–1012, 1994.
- 91 HOOGERBRUGGE, P. J.; KOELMAN, J. M. V. A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhysics Letters (EPL)*, v. 19, n. 3, p. 155–160, 1992.
- 92 GROOT, R. D.; WARREN, P. B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 107, n. 11, p. 4423–4435, 1997.

- 93 LIEBERMAN, M. Dynamics of a collisional, capacitive rf sheath. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 17, n. 2, p. 338–341, 1989.
- 94 YAN, M. et al. Numerical modeling of collisional dynamics of sr in an optical dipole trap. *Phys. Rev. A*, v. 83, p. 032705, 2011.
- 95 BATES, D. R. et al. Excitation and ionization of atoms by electron impact - the born and oppenheimer approximations part i and part ii. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 243, n. 860, p. 93–143, 1950.
- 96 HANDY, N. C.; YAMAGUCHI, Y.; SCHAEFER, H. F. The diagonal correction to the born–oppenheimer approximation: Its effect on the singlet–triplet splitting of ch₂ and other molecular effects. *The Journal of Chemical Physics*, v. 84, n. 8, p. 4481–4484, 1986.
- 97 FINCHAM, D. Choice of timestep in molecular dynamics simulation. *Computer Physics Communications*, v. 40, n. 2, p. 263–269, 1986.
- 98 RODIONOV, S. A.; SOTNIKOVA, N. Y. Optimal choice of the softening length and time step in N-body simulations. *Astronomy Reports*, v. 49, p. 470–476, 2005.
- 99 STUART, S. J.; HICKS, J. M.; MURY, M. T. An iterative variable-timestep algorithm for molecular dynamics simulations. *Molecular Simulation*, v. 29, n. 3, p. 177–186, 2003.
- 100 OSAKO, I.; DATTA-GUPTA, A.; KING, M. J. Timestep selection during streamline simulation via transverse flux correction. *SPE Reservoir Simulation Conference, All Days*, 2003.
- 101 JIANG, J.-W.; WANG, J.-S.; LI, B. Young’s modulus of graphene: A molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*, v. 80, p. 113405, 2009.
- 102 PEI, Q.; ZHANG, Y.; SHENOY, V. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene. *Carbon*, v. 48, n. 3, p. 898–904, 2010.
- 103 KITTEL, C. *Elementary Statistical Physics*. [S.l.]: Krieger Pub Co, 1988.
- 104 SACHS, I.; SEN, S.; SEXTON, J. *Elements Of Statistical Mechanics: With An Introduction To Quantum Field Theory And Numerical Simulation*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.
- 105 HUANG, K. *Statistical Mechanics, 2nd Edition*. [S.l.]: Wiley, 1987.
- 106 SMIRNOV, B. M. *Principles Of Statistical Physics: Distributions, Structures, Phenomena, Kinetics Of Atomic Systems*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- 107 GIBBS, J. W. *Elementary Principles in Statistical Mechanics: Developed With Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- 108 CLEVELAND, C. L.; LANDMAN, U.; BARNETT, R. N. Molecular dynamics of a laser-annealing experiment. *Phys. Rev. Lett.*, v. 49, p. 790–793, 1982.
- 109 BRUNGER, A. T. Simulated annealing in crystallography. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 42, n. 1, p. 197–223, 1991.

- 110 FRAZÃO, N. F. *Bioquímica Quântica de Fármacos Anti-Parkinsonianos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- 111 ZHIGILEI, L. V.; GARRISON, B. J. Velocity distributions of molecules ejected in laser ablation. *Applied Physics Letters*, v. 71, n. 4, p. 551–553, 1997.
- 112 ROUYER, F.; MENON, N. Velocity fluctuations in a homogeneous 2d granular gas in steady state. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 3676–3679, 2000.
- 113 MONTANERO, J. M.; SANTOS, A. Computer simulation of uniformly heated granular fluids. *Granular Matter*, v. 2.
- 114 NASH, L. K. *Elements of Statistical Thermodynamics, 2nd Edition*. [S.l.]: Addison-Wesley, 1972.
- 115 RAHMAN, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.*, v. 136, p. A405–A411, 1964.
- 116 MEYER, K.; HALL, G.; OFFIN, D. *Introduction to Hamiltonian Dynamical Systems and the N-Body Problem*. [S.l.]: Springer, 2008.
- 117 SMITH, G. D. *Numerical Solution Of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*. USA: Oxford University Press, 1986.
- 118 SMITH, G. D. *Finite Difference Methods For Ordinary And Partial Differential Equations: Steady-State And Time-Dependent Problems*. [S.l.]: SIAM, 2007.
- 119 VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, v. 159, p. 98–103, 1967.
- 120 VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, v. 165, p. 201–214, 1968.
- 121 PALMER, B. J. Direct application of shake to the velocity verlet algorithm. *Journal of Computational Physics*, v. 104, n. 2, p. 470–472, 1993.
- 122 LILL, J. The integration of molecular dynamics simulations with imposed temperature and stress. *Computer Physics Communications*, v. 79, n. 2, p. 219–248, 1994.
- 123 CHOI, K. et al. A second-order accurate method to a time domain analysis of wave propagation in an irregular mesh. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 32, n. 3, p. 938–941, 1996.
- 124 FIORI, S. Leap-frog-type learning algorithms over the lie group of unitary matrices. *Neurocomputing*, v. 71, n. 10, p. 2224–2244, 2008.
- 125 PATERLINI, M.; FERGUSON, D. M. Constant temperature simulations using the langevin equation with velocity verlet integration. *Chemical Physics*, v. 236, n. 1, p. 243–252, 1998.
- 126 NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984.
- 127 HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 1695–1697, 1985.

- 128 EVANS, D. J.; HOLIAN, B. L. The Nose-Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, v. 83, n. 8, p. 4069–4074, 1985.
- 129 BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- 130 LEMONS, D. S.; GYTHIEL, A. Paul Langevin's 1908 paper "On the Theory of Brownian Motion" ["Sur la théorie du mouvement brownien," C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530–533 (1908)]. *American Journal of Physics*, v. 65, n. 11, p. 1079–1081, 1997.
- 131 PASTOR, R. W.; BROOKS, B. R.; SZABO, A. An analysis of the accuracy of Langevin and molecular dynamics algorithms. *Molecular Physics*, v. 65, n. 6, p. 1409–1419, 1988.
- 132 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- 133 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- 134 HARRIS, J.; JONES, R. O. Density functional theory of 3d-transition element atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 68, n. 7, p. 3316–3317, 1978.
- 135 PERDEW, J. P.; MCMULLEN, E. R.; ZUNGER, A. Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: A simple analytic model and a challenge. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 23, n. 6, p. 2785–2789, 1981.
- 136 ZENG, H. et al. Controllable tuning of the electronic transport in pre-designed graphene nanoribbon. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 12, n. 6, p. 1611–1614, 2012.
- 137 GUNNARSSON, O.; HARRIS, J.; JONES, R. O. Density functional theory and molecular bonding. i. first-row diatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 67, n. 9, p. 3970–3979, 1977.
- 138 GUSE, M. P. An atoms in molecules approach to density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 75, n. 2, p. 828–833, 1981.
- 139 TASAL, E.; KUMALAR, M. Ab initio hartree–fock and density functional theory investigations on the conformational stability, molecular structure and vibrational spectra of 5-chloro-3-(2-(4-methylpiperazin-1-yl)-2-oxoethyl)benzo[d]thiazol-2(3h)-one drug molecule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 95, p. 282–299, 2012.
- 140 LESAR, R.; GORDON, R. G. Density-functional theory for the solid alkali cyanides. *The Journal of Chemical Physics*, v. 77, n. 7, p. 3682–3692, 1982.
- 141 LESAR, R.; GORDON, R. G. Density-functional theory for solid nitrogen and carbon dioxide at high pressure. *The Journal of Chemical Physics*, v. 78, n. 8, p. 4991–4996, 1983.
- 142 ZUBKOV, V. V.; KOMAROV, P. V. Simulating the ultrathin layer structure of dichloromethane on a solid substrate by means of density functional theory and molecular dynamics. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Springer, v. 86, n. 7, p. 1109–1115, 2012.

- 143 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- 144 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- 145 KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999.
- 146 POPLE, J. A. Nobel lecture: Quantum chemical models. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 71, n. 5, p. 1267–1274, 1999.
- 147 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.
- 148 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, v. 48, n. 1, p. 73–79, 1928.
- 149 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- 150 BLAKE, C. C. F. et al. Structure of lysozyme: A fourier map of the electron density at 6Å resolution obtained by x-ray diffraction. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 196, p. 1173–1176, 1962.
- 151 SZABO, A.; OSTLUMD, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. 1st. ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1982.
- 152 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie de molekeln. *Annalen der Physik*, Wiley-VCH Verlag, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 153 THORNTON, S.; MARION, J. *Classical Dynamics of Particles and Systems*. 5th. ed. United States of America: Thomson Brooks/Cole, 2004.
- 154 MOREIRA, E. et al. Structural, optoelectronic, infrared and raman spectra of orthorhombic srsno₃ from dft calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 184, n. 4, p. 921–928, 2011.
- 155 SHEDGE, S. V.; PAL, S.; KÖSTER, A. M. Validation and application of auxiliary density perturbation theory and non-iterative approximation to coupled-perturbed kohn–sham approach for calculation of dipole–quadrupole polarizability. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 510, n. 4, p. 185–190, 2011.
- 156 MAKMAL, A.; KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Dissociation of diatomic molecules and the exact-exchange kohn-sham potential: The case of lif. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 83, p. 062512, 2011.
- 157 MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. United Kingdom: Cambridge University Press, 2004.

- 158 VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- 159 SLATER, J. C. A simplification of the hartree-fock method. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 81, p. 385–390, 1951.
- 160 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, Canadian Science Publishing, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.
- 161 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, 1981.
- 162 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, 1980.
- 163 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 33, p. 8800–8802, 1986.
- 164 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 45, p. 13244–13249, 1992.
- 165 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- 166 BURKE, K.; PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M. Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 10, p. 3760–3771, 1998.
- 167 LEE, C.; YANG, W.; G.PARR, R. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, 1988.
- 168 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 33, p. 8822–8824, 1986.
- 169 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, 1988.
- 170 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. v. systematic optimization of exchange-correlation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 107, n. 20, p. 8554–8560, 1997.
- 171 BECKE, A. D. Exploring the limits of gradient corrections in density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., v. 20, n. 1, p. 63–69, 1999.
- 172 SINTHIKA, S. et al. Activation of co and co2 on homonuclear boron bonds of fullerene-like bn cages: first principles study. *Scientific Reports*, v. 5, n. 1, 2015.

- 173 MIRANDA, W. D. S. A. et al. Bn adamantane isomers: an optical absorption spectrum study. *Applied Physics A*, v. 127, n. 32, 2021.
- 174 DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 92, n. 1, p. 508–517, 1990.
- 175 DELLEY, B. From molecules to solids with the dmol3 approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 18, p. 7756–7764, 2000.
- 176 JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 61, p. 689–746, 1989.
- 177 GRITSENKO, O. V.; SCHIPPER, P. R. T.; BAERENDS, E. J. Exchange and correlation energy in density functional theory: Comparison of accurate density functional theory quantities with traditional hartree–fock based ones and generalized gradient approximations for the molecules li2, n2, f2. *The Journal of Chemical Physics*, v. 107, n. 13, p. 5007–5015, 1997.
- 178 Dal Corso, A. et al. Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 53, p. 1180–1185, Jan 1996.
- 179 FUCHS, M. et al. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 57, p. 2134–2145, Jan 1998.
- 180 HAMPRECHT, F. A. et al. Development and assessment of new exchange–correlation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 15, p. 6264–6271, 1998.
- 181 BOESE, A. D. et al. New generalized gradient approximation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 4, p. 1670–1678, 2000.
- 182 BOESE, A. D.; HANDY, N. C. A new parametrization of exchange–correlation generalized gradient approximation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 13, p. 5497–5503, 2001.
- 183 DELLEY, B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, p. 155125, 2002.
- 184 BAGRII, E. *Adamantanes: synthesis, properties, applications*. Moscow: Nauka, 1989.
- 185 FISCHER, J.; BAUMGARTNER, J.; MARSCHNER, C. Synthesis and structure of sila-adamantane. *Science*, v. 310, n. 5749, p. 825–825, 2005.
- 186 RAMACHANDRAN, G.; MANOGARAN, S. Vibrational spectra of adamantanes x10h16 and diamantanes x14h20 (x=c, si, ge, sn): A theoretical study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 766, n. 2, p. 125–135, 2006.
- 187 DELLEY, B. Time dependent density functional theory with DMol³. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 38, p. 384208, 2010.

- 188 VASILIEV, I.; ÖGÜT, S.; CHELIKOWSKY, J. R. First-principles density-functional calculations for optical spectra of clusters and nanocrystals. *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 115416, 2002.
- 189 CHATTARAJ, P. K.; PODDAR, A. Molecular reactivity in the ground and excited electronic states through density-dependent local and global reactivity parameters. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, n. 43, p. 8691–8699, 1999.
- 190 PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*, v. 27, n. 4, p. 734–740, 1988.
- 191 HEDBERG, K. et al. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C₆₀, from gas-phase electron diffraction. *Science*, v. 254, n. 5030, p. 410–412, 1991.
- 192 FUKUI, K.; YONEZAWA, T.; SHINGU, H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, v. 20, n. 4, p. 722–725, 1952.
- 193 SEMENOV, K. N. et al. Synthesis and identification water-soluble tris-malonate of light fullerene - C₆₀ [=C(COOH)₂]₃. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, v. 5, n. 2, p. 315–319, 2014.

APÊNDICE A – Artigo publicado

Applied Physics A (2021) 127:32
<https://doi.org/10.1007/s00339-020-04229-3>

Applied Physics A
Materials Science & Processing



BN adamantane isomers: an optical absorption spectrum study

Wilson D. S. Alves Miranda^{1,4} · Edvan Moreira² · Marcio S. Tavares^{2,3} · Samir S. Coutinho³ · Ricardo Gargano⁴ · David L. Azevedo⁴

Received: 13 October 2020 / Accepted: 18 December 2020 / Published online: 3 January 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021

Abstract

In this work, we have systematically investigated the structural, electronic, and optical absorption properties of the boron nitride (BN) adamantane isomers (B_xN_{10-x} , with $x=4, 5$ or 6), using both DFT and TD-DFT methods. These isomers were built by replacing carbon atoms of the adamantane molecule by boron and nitrogen atoms and keeping all isomers in closed-shell electronic configuration. Optimized nanostructures indicate that these BN adamantane exhibit good stability. In addition, the current study indicates that the new BN-isomers have an excellent absorption in the UV-C region, and a moderate absorption in the UV-B and UV-A regions. These characteristics enable this new BN adamantane as potential candidates to be used in the development of new nano-optoelectronic devices.

Keywords BN adamantane · Isomers · Optical absorption spectra · UV filters · DFT calculations

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04229-3>.

✉ Edvan Moreira
edvan.moreira@fisica.uema.br

¹ Secretaria de Estado de Educação do Distrito Federal, 70850-070 Brasília, DF, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Estadual do Maranhão, 65055-310 São Luís, MA, Brazil

³ Departamento de Física, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, 65030-005 São Luís, MA, Brazil

⁴ Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília-DF, Brazil

APÊNDICE B – Artigo submetido

Journal of Molecular Structure Penta-belt: a new carbon nanobelt --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Research Paper
Keywords:	Nanobelt; Penta-graphene; Penta-belt; Cyclophenacene
Corresponding Author:	Edvan Moreira, Ph.D. State University of Maranhão São Luís, BRAZIL
First Author:	W. D. S. A. Miranda
Order of Authors:	W. D. S. A. Miranda N. F. Frazão Edvan Moreira, Ph.D. D. L. Azevedo
Abstract:	In this study, we theoretically propose a new type of carbon nanobelt, which we call Penta-belt (derived from the penta-graphene sheet) with molecular formula C ₃₆ H ₁₂ . For reference and comparison, we have added a similar carbon nanobelt, C ₄₈ H ₂₄ , that recently has been synthesized. We have obtained within the scope of the density functional theory (DFT), results for several properties of the Penta-belt, such as structural, electronic, vibrational, optical, and thermodynamic. These results indicated that the Penta-belt has excellent electronic stability comparable to C ₆₀ ; it behaves like a semiconductor of a small gap (~0.40 eV); it absorbs blue color and consequently would appear in orange color. From a thermodynamic point of view, it could be potentially synthesized. Besides this, we verified through spin-polarized quantum molecular dynamics that the Penta-belt could maintain its structural integrity at a very high temperature (around 3100K).
Suggested Reviewers:	Pedro Corbi, Dr State University of Campinas: Universidade Estadual de Campinas ppcorbi@unicamp.br Subbiah Thamotharan, Dr Shanmugha Arts Science Technology & Research Academy: Shanmugha Arts Science Technology and Research Academy thamu@sctb.sastra.edu Qian Wang, Dr Peking University qianwang2@pku.edu.cn

Manuscript

[Click here to view linked References](#) 

ARTICLE

Penta-belt: a new carbon nanobeltW. D. S. A. Miranda^{a,b}, N. F. Frazão^{c,d}, E. Moreira^{*e} and D. L. Azevedo^a**Abstract**

In this study, we theoretically propose a new type of carbon nanobelt, which we call Penta-belt (derived from the penta-graphene sheet) with molecular formula $C_{36}H_{12}$. For reference and comparison, we have added a similar carbon nanobelt, $C_{48}H_{24}$, that recently has been synthesized. We have obtained within the scope of the density functional theory (DFT), results for several properties of the Penta-belt, such as structural, electronic, vibrational, optical, and thermodynamic. These results indicated that the Penta-belt has excellent electronic stability comparable to C_{60} ; it behaves like a semiconductor of a small gap (~ 0.40 eV); it absorbs blue color and consequently would appear in orange color. From a thermodynamic point of view, it could be potentially synthesized. Besides this, we verified through spin-polarized quantum molecular dynamics that the Penta-belt could maintain its structural integrity at a very high temperature (around 3100K).

Keywords: Nanobelt, Penta-graphene, Penta-belt, Cyclophenacene.

^aInstituto de Física, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, 70919-970, Brasília, DF, Brazil

^bSecretaria de Estado de Educação do Distrito Federal, Edifício Phenícia, SBN, 70040-020, Brasília, DF, Brazil

^cPPGCN/Biotec, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Campus Cuité, 58175-000, Cuité, PB, Brazil

^dDepartamento de Física, Universidade Federal de Campina Grande, Caixa Postal 10071, 58109-970, Campina Grande, PB, Brazil

^eDepartamento de Física, Universidade Estadual do Maranhão, Cidade Universitária Paulo VI, 65055-310, São Luís, MA, Brazil

^{*}Corresponding author.

E-mail address: edvan.moreira@fisica.uema.br (E. Moreira).