



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudos de estruturas cíclicas: nanobelt de
Nitreto de Boro e nanorings duplos**

Autor:
Bruna Cristina Corcino
Carneiro

Orientador:
Dr. David Lima Azevedo

*Dissertação submetida para cumprir os pré-requisitos
para a obtenção do grau de Mestre em Física*

no

Instituto de Física

7 de janeiro de 2024

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

CB894e Carneiro, Bruna Cristina Corcino
Estudos de estruturas cíclicas: nanobelt de Nitreto de Boro e nanorings duplos / Bruna Cristina Corcino Carneiro; orientador David Lima Azevedo. -- Brasília, 2023.
79 p.

Dissertação(Mestrado em Física) -- Universidade de Brasília, 2023.

1. Density Functional Theory (DFT). 2. Estabilidade Estrutural. 3. Propriedades Eletrônicas. 4. BN nanobelt. 5. Nanorings duplos. I. Lima Azevedo, David , orient. II. Título.

*Fugit impius nemine persequente;
justus autem, quasi leo confidens, absque terrore erit.
Liber Proverbiorum, XXVIII*

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por Sua constante orientação.

Ao meu esposo, Fernando Lessa Carneiro, expresso minha sincera gratidão. Sua compreensão, amor e apoio incondicional constituíram a âncora que me manteve firme ao longo deste árduo percurso. Agradeço-lhe por estar sempre ao meu lado e compartilhar esta jornada comigo.

Agradeço à minha amada família, em especial aos meus sogros, Josane Fátima e Marcelo Carneiro, cujo apoio foi inestimável ao longo da minha trajetória acadêmica e que sempre me incentivaram a perseverar.

Ao meu orientador, David Lima Azevedo, sou profundamente grata por suas orientações, sugestões e pela paciência que teve ao me guiar neste projeto. Sua contribuição foi inestimável, e sua amizade é um privilégio que valorizarei eternamente.

Aos meus amigos, Victória Morais, Rafael Passaglia, Leonardo Barbosa, Fernando Mouchrek e Wilson Domingos, agradeço por compartilharem comigo esta jornada acadêmica. As trocas de experiências, as conversas estimulantes e a amizade que compartilhamos tornaram esta jornada mais rica e memorável.

Aos membros da banca examinadora, agradeço por aceitarem participar e pelas valiosas contribuições.

À Universidade de Brasília, expresso minha gratidão pela minha formação acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), agradeço pelo suporte financeiro.

A todos que, de forma direta ou indireta, possibilitaram a conclusão deste trabalho, minha sincera gratidão.

Este trabalho não teria sido possível sem o apoio e o carinho de todos vocês. Muito obrigado por fazerem parte da minha jornada.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Resumo

Estudos de estruturas cíclicas: nanobelt de Nitreto de Boro e nanorings duplos

Desde a década de 1950, os pesquisadores teóricos na área de nanomateriais têm voltado sua atenção em desenvolver métodos computacionais capazes de criar estruturas de nanotubos que possam ser recriadas na natureza com o intuito de contribuir para o mercado tecnológico. Nesta perspectiva, esta pesquisa propõe a criação e análise de estruturas de *nanorings* e *nanobelt* que possam contribuir na construção e caracterização física de nanotubos. Neste trabalho, foram desenvolvidas 19 estruturas de *nanoring* teorizadas e calculadas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), as quais se mostraram estáveis e promissoras de serem sintetizadas. Neste estudo, efetuamos cálculos computacionais e conduzimos uma análise minuciosa de diversas propriedades, abrangendo aspectos estruturais, vibracionais, eletrônicos e ópticos. Porém, algumas dessas estruturas apresentaram resultados significativos eletronicamente: três delas apresentaram propriedades de semi condutores e uma estrutura apresentou propriedade de isolante. Todas estas propriedades eletrônicas possuem aplicabilidades promissoras em indústrias cosmética e energéticas. Além disso, uma estrutura *nanobelt* foi desenvolvida, o *nanobelt* de Nitreto de Boro. Ela foi calculada utilizando a DFT e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDFT) e foi identificada que ela pode ser uma possibilidade de substituição do [12]ciclofenaceno por ser mais estável e menos energético, o que contribui na detecção de radiação ultravioleta (UV).

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

*Abstract***Estudos de estruturas cíclicas: nanobelt de Nitreto de Boro e nanorings duplos**

Since the 1950s, theoretical researchers in the field of nanomaterials have focused on developing computational methods capable of creating nanotube structures that can be replicated in nature with the aim of contributing to the technological market. In this perspective, this research proposes the creation and analysis of nanoring and nanobelt structures that can contribute to the construction and physical characterization of nanotubes. In this work, 19 theorized nanoring structures were developed and calculated using Density Functional Theory (DFT), which proved to be stable and promising for synthesis. In this study, we conducted computational calculations and a detailed analysis of various properties, including structural, vibrational, electronic, and optical aspects.

However, some of these structures exhibited significant electronic results: three of them showed semiconductor properties, and one structure exhibited insulator properties. All these electronic properties have promising applications in cosmetic and energy industries. Furthermore, a nanobelt structure, Boron Nitride nanobelt, was developed. It was calculated using DFT and Time-Dependent Density Functional Theory (TDFT), and it was identified that it could be a potential replacement for [12]cyclophenacene as it is more stable and less energetic, contributing to ultraviolet (UV) radiation detection.

Lista de abreviaturas e siglas

<i>DFT</i>	Density Functional Theory
<i>TDDFT</i>	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
<i>LDA</i>	Local Density Aproximation
<i>PWC</i>	Perdew-Wang Functional
<i>GGA</i>	Generalized Gradient Aproximation
<i>DNP</i>	Double Numerical Plus Polarization
<i>PBE</i>	Perdew-Burke-Ernzerhof functional
<i>SCF</i>	Self Consistent Field
<i>B3LYP</i>	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr Functional
<i>DSPP</i>	Density funcional semi-core pseudo potentials
<i>Ha</i>	Hartree
Å	Angstrom
<i>eV</i>	Elétron-volt
η	Dureza
<i>HOMO</i>	Highest occupied molecular orbital
<i>LUMO</i>	Lowest unoccupied molecular orbital
<i>HLgap</i>	Diferença entre HOMO e LUMO
<i>DOS</i>	Densidade total de estado
<i>PDOS</i>	Densidade parcial de estado

Lista de Figuras

- 1.1 Ciclo de auto consistência. Adaptação de "Fazzio, Adalberto, Sylvio Canuto, and José David M. Vianna. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. Editora Livraria da Física, 2018." 10
- 2.1 Os nanoring duplos são formados a partir de dois tipos de elementos químicos que formam a estrutura. Para caracterizar corretamente as ligações químicas, esses elementos se alternam ao longo dos anéis e nas ligações entre os anéis, de forma que as ligações sempre ocorram entre elementos diferentes. As letras X e Y indicam a organização dos dois elementos químicos que formam a estrutura. 16
- 2.2 Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis: a) B_8As_8 , b) B_8N_8 , c) B_8P_8 e d) Ga_8As_8 17
- 2.3 Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis: e) B_8As_8 , f) B_8N_8 , g) B_8P_8 and h) Ga_8As_8 18
- 2.4 Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis: i) Ga_8Bi_8 , j) Ga_8N_8 , k) Ga_8P_8 and l) In_8As_8 18
- 2.5 Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis: m) In_8N_8 , n) In_8Bi_8 , o) In_8P_8 and p) Tl_8As_8 19
- 2.6 Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis: q) Tl_8Bi_8 , r) Tl_8N_8 and s) Tl_8P_8 19
- 2.7 Após realizar uma otimização completa da geometria dos nanorings duplos, foi possível determinar a energia de ligação em electron volts (eV) para cada uma das estruturas estudadas. Esses valores foram então comparados entre si, sendo apresentados de forma organizada, e em ordem crescente. É importante ressaltar que todos os cálculos foram realizados utilizando o funcional de troca e correlação GGA-PBE e com o conjunto de bases DNP. 20
- 2.8 HOMO (barra preta), LUMO (barra vermelha) e gap energy - HLgap (círculo azul) para o estado fundamental de moléculas de nanoring através do funcional GGA-PBE no conjunto de base DNP. 24
- 2.9 Orbital molecular de nanoanéis duplos calculados em PBE-DNP. A primeira coluna é a representação HOMO dos nanorings duplos e a segunda coluna é a representação LUMO dos nanorings duplos. As cores azul e amarela representam o positivo (ao quadrado da parte real da função de onda) e o negativo (ao quadrado da parte imaginária da função de onda), respectivamente. As isosuperfícies HOMO e LUMO são plotadas em $0,03 e/\text{Å}^3$ 25

2.10	Orbital molecular de nanoanéis duplos calculados em PBE-DNP. A primeira coluna é a representação HOMO dos nanorings duplos e a segunda coluna é a representação LUMO dos nanorings duplos. As cores azul e amarela representam o positivo (ao quadrado da parte real da função de onda) e o negativo (ao quadrado da parte imaginária da função de onda), respectivamente. As isosuperfícies HOMO e LUMO são plotadas em $0,03 \text{ e}/\text{Å}^3$	26
2.11	Orbital molecular de nanoanéis duplos calculados em PBE-DNP. A primeira coluna é a representação HOMO dos nanoanéis duplos e a segunda coluna é a representação LUMO dos nanoanéis duplos. As cores azul e amarela representam o positivo (ao quadrado da parte real da função de onda) e o negativo (ao quadrado da parte imaginária da função de onda), respectivamente. As isosuperfícies HOMO e LUMO são plotadas em $0,03 \text{ e}/\text{Å}^3$	27
2.12	Orbital molecular de nanoanéis duplos calculados em PBE-DNP. A primeira coluna é a representação HOMO dos nanoanéis duplos e a segunda coluna é a representação LUMO dos nanoanéis duplos. As cores azul e amarela representam o positivo (ao quadrado da parte real da função de onda) e o negativo (ao quadrado da parte imaginária da função de onda), respectivamente. As isosuperfícies HOMO e LUMO são plotadas em $0,03 \text{ e}/\text{Å}^3$	28
2.13	DOS total de nanoring duplo: a) Al_8N_8 , b) Al_8P_8 , c) B_8P_8 ed) B_8N_8 . Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-PBE e a base DNP.	29
2.14	Espectro de absorção óptica do nanoring duplo a) Al_8As_8 , b) Al_8Bi_8 , c) Al_8N_8 e d) Al_8P_8	30
2.15	Espectro de absorção óptica do nanoring duplo e) B_8As_8 , f) B_8N_8 , g) B_8P_8 e h) Ga_8As_8	30
2.16	Espectro de absorção óptica do nanoring duplo i) Ga_8Bi_8 , j) Ga_8N_8 , k) Ga_8P_8 e l) In_8As_8	31
2.17	Espectro de absorção óptica do nanoring duplo m) In_8Bi_8 , n) In_8N_8 , o) In_8P_8 e p) Tl_8As_8	31
2.18	Espectro de absorção óptica do nanoring duplo q) Tl_8Bi_8 , r) Tl_8N_8 e s) Tl_8P_8	32
3.1	Orbitais moleculares de fronteira BN Nanobelt calculados em PBE/DNP (Isovalor 0,015). a) representação BN Nanobelt HOMO e b) representação BN Nanobelt LUMO. As cores azul e amarelo representam o positivo (quadrado do módulo da parte real da função de onda) e negativo (quadrado do módulo da parte imaginária da função de onda), respectivamente. Os átomos de Boro, nitrogênio e hidrogênio são ilustrados por esferas rosa, azul e branca, respectivamente	36
3.2	BN Nanobelt total DOS e PDOS a) LDA-PWC, b) GGA-PBE.	37
3.3	Espectro Raman de nanobelt no 0-3600 intervalo de cm^{-1} usando a correlação de troca GGA-PBE funcional.	40
3.4	Cálculos de picos de absorção de BN Nanobelt realizados através do funcional PWC (linha tracejada vermelha) e PBE (linha preta sólida) considerando conjunto de base DNP e solvente diclorometano.	40
3.5	Potenciais termodinâmicos de (12)ciclofenaceno (círculos-vermelho) e BN Nanobelt (quadrado-azul): a) Entropia, b) Capacidade calorífica, c) Entalpia e d) Energia livre.	42

3.6	<i>Frame</i> de ruptura para BN Nanobelt a 3000K a) <i>Frame</i> 1070, b) <i>Frame</i> 1474.	43
A.1	Artigo publicado em 2022 na Computational and Theoretical Chemistry	47
B.1	Artigo publicado em 2023 na Journal of Molecular Structure.	49

Lista de Tabelas

2.1	Comprimentos de ligação das moléculas de nanoring duplo (distâncias em Å). Os resultados apresentados foram calculados utilizando o funcional GGA-PBE no conjunto de bases DNP.	21
2.2	Ordens de ligação das moléculas dos nanorings duplo. Os resultados apresentados foram calculados utilizando o funcional GGA-PBE no conjunto de bases DNP.	22
2.3	Cargas das moléculas de nanoanéis duplos (carga em e^{-1}). A análise de carga foi realizada com o funcional GGA-PBE com o conjunto de base DNP.	23
3.1	No presente estudo, foram investigadas as propriedades energéticas do (12)ciclofenaceno e BN Nanobelt, com foco nas energias totais e energias de ligação, em (Ha). Foram considerados os funcionais de troca-correlação PWC e PBE, bem como conjuntos de bases DNP, a fim de explorar de forma abrangente as características desses sistemas moleculares.	34
3.2	Foram realizados cálculos para determinar o comprimento de ligação (Å) e o ângulo de ligação (grau) do BN Nanobelt, levando em consideração os funcionais PWC e PBE, utilizando o conjunto de base DNP.	35
3.3	HOMO, LUMO, GAP e Dureza (η) energias (em eV) de (12)ciclofenaceno e BN Nanobelts considerando funcionais PBE e PWC com conjuntos de bases DNP.	36
3.4	Tabela de atribuição IR e Raman de BN Nanobelt	41

Índice

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Lista de abreviaturas e siglas	xiii
Lista de figuras	xiii
Lista de tabelas	xvii
Introdução	1
1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	5
1.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn	6
1.2 Equação de Kohn-Sham	7
1.3 Ciclo de auto consistência	9
1.4 Aproximações para o Funcional troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$)	9
1.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)	10
1.5 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	11
1.5.1 Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)	12
1.6 Pseudopotencial	12
1.7 Conjunto de Bases	12
2 Nanorings Duplos	15
2.1 Metodologia	15
2.2 Propriedades estruturais	16
2.3 Propriedades eletrônicas	21
2.4 Propriedades ópticas	29
3 Nanobelt de Nitreto de Boro	33
3.1 Metodologia	33
3.2 Propriedades estruturais	34
3.3 Propriedades eletrônicas	35
3.4 Propriedades vibracionais	36
3.5 Propriedades ópticas	39
3.6 Propriedades termodinâmicas	39
3.7 Propriedades da dinâmica quântica	42
4 Conclusões	45
Conclusões	45
A First-principle Investigation of Boron Nitride Nanobelt	47

B Double nanorings: structural and optoelectronic properties based on first principles calculations	49
--	-----------

Introdução

Átomos e moléculas representam as unidades fundamentais que compõem a matéria em sua extensão. A concepção da estrutura atômica remonta a aproximadamente o século V a.C., com Leucipo propondo a ideia de que todos os elementos naturais são formados por partículas de dimensões infinitesimalmente pequenas, que preenchem completamente o volume dos objetos e não podem ser subdivididas ainda mais [1].

No início do século XX, uma compreensão abrangente dos sistemas atômicos emergiu com o pleno desenvolvimento da teoria da Mecânica Quântica. Além de esclarecer a estrutura interna dos átomos, a Mecânica Quântica também desempenhou um papel fundamental na descrição e caracterização das interações atômicas, bem como na formação de estruturas moleculares.

Para investigar as propriedades físico-químicas de sistemas em escala microscópica, uma abordagem fundamentada na modelagem molecular teórica pode ser empregada. Essa abordagem faz uso dos princípios da Mecânica Quântica e envolve cálculos computacionais. Todavia, a modelagem molecular tem sido primordial na identificação de novos materiais e na descoberta de propriedades através de cálculos quânticos.

No contexto dos progressos da Mecânica Quântica e na modelagem molecular, emerge e se estabelece a nanociência e nanotecnologia (N&N). Esta área de estudo tem por objetivo a manipulação e a reconfiguração controlada de átomos e moléculas, visando à obtenção de novas estruturas e/ou propriedades inovadoras em materiais, caracterizando-se assim como uma abordagem multidisciplinar.

O termo “nano” denota uma fração equivalente a uma bilionésima parte de algo. Portanto, nanoestruturas podem ser descritas como qualquer entidade cujas dimensões, em pelo menos em uma das direções, se situem na ordem de grandeza de 100 nm ou menos. Porém, trata-se de nanoestruturas que abrangem desde átomos individuais (com cerca de $0,1\text{ nm}$ de tamanho) até conglomerados significativos compostos por até 10^8 átomos ou moléculas.

Em contrapartida, a expressão ‘nanotecnologia’ foi inicialmente popularizada em 1959 durante a renomada conferência proferida por Richard P. Feynman no Instituto de Tecnologia da Califórnia, intitulada “*There’s plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics*” [2]. Nessa palestra, Feynman examinou a concepção de efetuar modificações e intervenções em escala atômica de modo a conceber estruturas atômicas inovadoras. Esta nova visão do cientista inaugurou a era moderna da nanotecnologia.

Já no ano de 1952, L. V. Radushkevich e V. M. Lukyanovich divulgaram as primeiras representações claras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) que apresentavam um diâmetro de aproximadamente 50 nanômetros [3].

Em 1966, R. Young propôs a aplicação de piezo motores para o controle de posicionamento. Esses dispositivos agora desempenham um papel essencial no deslocamento da ponta em microscópios de tunelamento de varredura (STMs) e microscópios de força atômica (AFMs), alcançando uma precisão na ordem de 10^{-2} a 10^{-3} nanômetros. Dois anos depois, em 1968, A. Cho e J. Arthur estabeleceram os

princípios teóricos fundamentais que dariam origem à nanotecnologia aplicada ao processamento de superfícies [4].

Já na década de 1970, o cientista japonês N. Taniguchi cunhou o conceito de nanotecnologia em sua publicação intitulada "*Princípios Fundamentais no Conceito de Nanotecnologia*" [5]. Nesse trabalho, ele utilizou o termo para descrever operações controladas realizadas na escala nanométrica, tais como a deposição de filmes finos e a moagem por feixe de íons. Ele propôs que a expressão "nanotecnologia" fosse adotada para englobar todos os processos que ocorrem em objetos com dimensões inferiores a $1 \mu\text{m}$.

Em 1981, G. Binnig e H. Rohrer alcançaram um marco ao desenvolver seu primeiro Microscópio de Tunelamento (STM) no Laboratório de Pesquisa da IBM em Zurique [6], que possibilitou a observação de átomos individuais.

Já no ano de 1985 uma descoberta importante foi feita por R. Curl, H. Kroto e R. Smalley que identificaram o fulereno (ou *buckyballs*), uma molécula com semelhança estrutural a uma bola de futebol e composta por 60 átomos de carbono [7]. Essas esferas de carbono com fórmulas químicas C_{60} ou C_{70} são produzidas através da evaporação da grafite em uma atmosfera inerte. Esta descoberta representou um marco significativo que impulsionou consideravelmente o desenvolvimento da tecnologia voltada para a produção de outros nanomateriais de carbono, incluindo os nanotubos de carbono.

No ano seguinte, em 1987, o físico francês Jean-Marie Lehn introduziu os conceitos de "auto-organização" e "automontagem" na área. Já em 1990, D. Eigler e E.K Schweizer utilizam um microscópio de tunelamento (STM) para manipular 35 átomos de Xenônio individuais em uma superfície de níquel e formaram as letras do logotipo da "IBM" [8]. Essa conquista abriu caminho para futuros estudos que mostraram a capacidade de fixar átomos em superfícies de outros materiais, tornando a montagem submolecular uma realidade a partir desse ponto.

No ano de 1991, um avanço significativo ocorreu no campo da ciência dos materiais e da eletrônica. Nessa época, o físico norte-americano E. Yablonovich introduziu o conceito revolucionário de um metamaterial artificial, que mais tarde ficaria conhecido como "cristal fotônico" em homenagem ao seu criador [9]. Paralelamente, na mesma temporada, o físico holandês C. Dekker alcançou um feito notável ao criar o primeiro nanotransistor de efeito de campo, com base em nanotubos de carbono. Além disso, durante esse período, ele estava envolvido no desenvolvimento da tecnologia para produzir nanotubos com comprimentos superiores a 300 nanômetros.

Em 2001 uma equipe de cientistas da IBM alcançou um feito notável ao desenvolver os primeiros circuitos lógicos utilizando transistores de efeito de campo que se baseavam em nanotubos de carbono. Pela primeira vez na história um nanotubo foi responsável por realizar uma operação lógica, também foi a primeira vez que uma única molécula realizou todo papel de um circuito lógico.

Já em 2004, cientistas britânicos e russos obtiveram as primeiras amostras de grafeno, uma única camada de grafite com uma estrutura hexagonal bidimensional [10]. Os materiais à base de carbono tornaram-se a espinha dorsal de quase todos os campos da nanotecnologia e nanociência.

A partir das estruturas de carbono, pode-se construir diversas estruturas cíclicas. Estruturas cíclicas são materiais unidimensionais (1-D) pertencentes a um grupo específico de nanomateriais, caracterizados por sua estrutura circular e espessura na escala nanométrica (aproximadamente 10^{-9}). A menor entidade cíclica que pode ser concebida é representada pelos nanoanéis, também conhecidos como "nanorings". Propostos inicialmente por Hoffmann em 1966, os nanoanéis compostos por átomos de carbono, cada um com apenas duas ligações coordenadas (denominados

ciclo[n]carbonos), emergiram como uma categoria alternativa de alótropos de carbono molecular. O ciclo[18]carbono, designado como C_{18} , foi o primeiro membro dessa família a ser sugerido, com a previsão de que poderia exibir características de estabilidade aromática.

Já em 1989, F. Diederich fez um abrangente estudo utilizando cálculos *ab initio* onde determinou inúmeras características físico-químicas do nanoanéis C_{18} [11].

Pouco tempo depois, em 1993, S. W. McElvany *et al.* sugeriu que os nanoanéis de ciclocarbono seriam as pequenas peças que formariam os *nanobelts* de carbono. Onde *ciclo*[30]carbono (*ciclo* – C_{30}) produz predominantemente fulereno (C_{60}), os anéis menores *ciclo* – C_{18} e *ciclo* – C_{24} produzem o fulereno C_{70} [12].

No início dos anos 2000, através de cálculos quânticos Monte Carlo, as estruturas do nanoanéis de carbono C_{4N+2} foram analisadas [13], estas estruturas apresentaram grande estabilidade.

No ano de 2019, H. Anderson e colaboradores (Kaiser *et al.*, 2019) realizaram, pela primeira vez, a síntese do ciclo[18]carbono C_{18} , o que representou um marco significativo na pesquisa do carbono. Essa conquista pioneira abriu novas perspectivas para a síntese de diversos alótropos de carbono e materiais enriquecidos com carbono, por meio da coalescência de moléculas de ciclocarbonos.

Inspirados nas propriedades eletrônicas dos compostos de arseneto de gálio e seu análogo molecular na forma do nanoring duplo Ga_8As_8 [14], este trabalho relata o estudo computacional com diferentes geometrias de nanoring de Ga_8As_8 que propõem 19 estruturas inteiramente novas utilizando átomos dos grupos IIIA e VA da tabela periódica. Os casos estáveis que apresentavam frequências vibracionais positivas e cargas líquidas nulas, foram investigados e discutidos suas principais características moleculares focando principalmente em suas propriedades estruturais e eletrônicas.

A partir de um conjunto de *nanorings* pode-se formar os cinturões (*belts*) aromáticos, ou comumente chamados de *nanobelts*. Os cinturões (*belts*) aromáticos de carbono têm desafiado os químicos teóricos há várias décadas [15]. Essas estruturas microcíclicas conjugadas apresentam os orbitais p radialmente orientados, ou seja, ao fato da possibilidade de haver elétrons π deslocalizados, que é muito comum em anéis aromáticos, conferindo a essas estruturas uma notável estabilidade. Destarte, conseguimos classificar os nanotubos em dois principais tipos *zigzag* e *armchair* de acordo com seu índice quiral. Idealizado e proposto teoricamente em 1954 por von E. Heilbronner [16], o [n]Ciclacenos foi a primeira estrutura do tipo *nanobelt* de carbono, inaugurando assim uma nova classe de materiais a ser descoberta e analisada.

Logo em 1957, Wittig e Lehman realizam a sintaxe do *all-cishexabenzol[12]annulene* ($C_{36}H_{24}$) que foi a primeira tentativa de síntese do *nanobelts* de carbono [17].

Em 1987, Stoddart e colaboradores relataram a primeira tentativa sem sucesso do [12]ciclaceno ($C_{48}H_{24}$) [18], um *nanobelt* de carbono que possui uma borda do tipo *zigzag*.

Simultaneamente, ainda na década de 1980, Vögtle idealizou e propôs teoricamente um *nanobelt* de carbono com uma borda do tipo *armchair* [19], atualmente estes são chamados de *belts* de Vögtle ($C_{60}H_{24}$). Pouco tempo depois, em 1991, o grupo de Vögtle tentou sem sucesso a sintetizar o *belt* [20].

No ano de 2003 um importante marco no estudo dos *nanobelts* foi alcançado, o grupo de Nakamura conseguiu lograr êxito e sintetizaram o primeiro *nanobelt*, o [10]ciclaceno, um derivado do ciclofenaceno ($C_{40}H_{20}$).

Logo em 2017, o grupo do Itami e Segawa conseguiu sintetizar o *nanobelt* de carbono [12]ciclofenaceno ($C_{48}H_{24}$) [21]. Este *nanobelt* pode ser considerado como um pequeno segmento de um nanotubo com uma borda do tipo *armchair*.

No ano de 2022, registrou-se um avanço significativo na síntese do *nanobelt* de carbono Möbius [22], um tipo de *nanobelt* com propriedades topológicas distintas. O aspecto inovador desse feito reside na abordagem teórica e na utilização do método de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para a previsão e cálculo prévio dessa estrutura, evidenciando assim a robustez e a relevância das análises computacionais empregadas neste estudo. Tal abordagem, ao ser corroborada pela síntese bem-sucedida do *nanobelt*, amplifica ainda mais a confiabilidade dos resultados obtidos nesta pesquisa.

Com base nessas recentes conquistas sintéticas, podemos ver a importância dos *nanobelts* de carbono. Nos últimos anos, muita atenção tem sido dada às estruturas formadas por nitreto de Boro, como os nanotubos de nitreto de Boro, principalmente devido às suas propriedades interessantes, como alta condutividade térmica, piezoelectricidade, entre outras. Neste trabalho, será investigado o *nanobelt* de BN para que possa servir como semente para abrir uma nova maneira de sintetizar nanotubos de nitreto de Boro, diferenciando das pesquisas desenvolvidas com *nanobelt* que contém carbono [16, 21].

Este estudo está organizado do seguinte modo: no capítulo 1, apresenta-se a metodologia de cálculo utilizada neste estudo para descrevermos em detalhes o processo de cálculo para obter as propriedades dos Nanorings Duplos e *nanobelt* de BN. No capítulo 2, discutimos os resultados mais relevantes relacionados às propriedades físicas dos nanoanéis. Fornecemos informações detalhadas sobre a estrutura dessas moléculas, incluindo a otimização de geometria no estado fundamental, frequências, energias de ligação, comprimentos de ligação e cargas. Além disso, realizamos um cálculo abrangente das propriedades eletrônicas dos nanoanéis, como os orbitais de fronteira e a absorção óptica. No capítulo 3, discutimos os resultados obtidos sobre o *Nanobelts* de Nitreto de Boro, incluindo estabilidade estrutural e térmica, propriedades eletrônicas, absorção óptica, propriedades vibracionais, propriedades termodinâmicas e simulação de dinâmica quântica. Por fim, na Seção 4, apresentaremos nossas considerações finais.

Capítulo 1

Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Um dos maiores desafios da física da matéria condensada reside na análise das propriedades eletrônicas de átomos complexos e moléculas, o que se deve ao fato de que a dinâmica atômica e molecular é descrita na Mecânica Quântica pela equação de Schrödinger. No entanto, soluções exatas da equação de Schrödinger para poucos casos físicos estão disponíveis. Em situações em que ocorrem interações do tipo eletrostático e/ou atômico, é necessário considerar a equação de Schrödinger com muitos elétrons do tipo $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$, juntamente com métodos aproximativos [23] para se aproximar da realidade física do problema.

Uma das primeiras tentativas para a resolução da equação de Schrödinger com muitos elétrons, $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$, antes da formulação proposta por Hohenberg e Kohn, foi desenvolvida de forma independente por Llewellyn Thomas e Enrico Fermi. Isso resultou no modelo atômico de Thomas-Fermi [24, 25] no final de 1926, com uma abordagem semi-clássica para o problema. O que esses pesquisadores propuseram foi uma consideração estatística para a aproximação da distribuição de elétrons em um átomo. Essa formulação é conhecida como a aproximação de Thomas-Fermi (TF), que deu origem ao que se refere como o funcional de Thomas-Fermi [26]. Apesar de não representar um modelo preciso para cálculos de estruturas eletrônicas, foi o primeiro método a utilizar o funcional da densidade em oposição à função de onda para o problema de muitos corpos. A abordagem do modelo atômico de Thomas-Fermi, contrariando o modelo atômico de Bohr, trata os elétrons na eletrosfera como um gás eletrônico livre não interagente a 0K. Como os elétrons são tratados como não interagentes, não há efeitos de troca e correlação a serem analisados.

Atualmente, existem inúmeras abordagens para a resolução do problema dos átomos multieletrônicos e sistemas moleculares. Dentre essas abordagens, destacam-se o método de Hartree-Fock (HF) e pós Hartree-Fock (HF) [27, 28, 29] e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [30], que são abordagens que descrevem as propriedades de sistemas moleculares e átomos complexos. O método de Hartree-Fock (HF) é um método *ab initio* de campo autoconsistente (SCF) que surgiu no final da década de 1920. Ele busca resolver a equação de Schrödinger para muitos corpos e átomos multieletrônicos, considerando que a função de onda é dada por um determinante (o Determinante de Slater). Para isso, ele utiliza princípios físicos fundamentais, ou seja, é um método *ab initio*. O método de Hartree-Fock (HF) apresenta uma boa aproximação para sistemas atômicos e moleculares reduzidos, no entanto, possui um alto custo computacional e baixa precisão para sistemas complexos (como moléculas e sólidos), pois não leva em consideração a correlação eletrônica.

No que se refere ao método do Funcional da Densidade (DFT) ou Teoria do Funcional da Densidade (DFT), ele se mostrou uma ferramenta imprescindível para cálculos de estruturas de sistemas com muitos elétrons e átomos. Isso se deve ao fato de que passamos a lidar com esse tipo de problema através de sua densidade eletrônica. Os primeiros a legitimar o uso da densidade eletrônica como uma variável fundamental foram P. Hohenberg e W. Kohn [31]. A aproximação de Hohenberg-Kohn tem como principal desafio tentar descrever todas as propriedades de um sistema multieletrônico em termos da densidade eletrônica, pois independentemente do número de elétrons que compõem a sua eletrosfera, o problema se reduz à dependência de apenas 3 coordenadas espaciais. Devido a essa facilidade, o DFT tornou-se uma ferramenta imprescindível nos cálculos de estruturas eletrônicas para sistemas de muitos corpos, e esta formulação aplica-se a qualquer sistema de partículas interagentes submetidas a um potencial externo $V_{ext}(r)$. Neste trabalho, o método aplicado para o cálculo de propriedades físico-químicas foi o DFT.

1.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Até meados da década de 1960, obtínhamos as propriedades dos sistemas moleculares por meio da função de onda ($\psi(r)$). Essa metodologia mostrava-se ineficaz, uma vez que, por depender de inúmeras variáveis, apresentava um custo computacional elevado. Um dos grandes desafios da época era tentar reduzir o número de coordenadas de integração, que, no caso da função de onda para um sistema com N elétrons, totalizava $3N$ coordenadas. Ficou evidente na teoria de Thomas-Fermi que abordar problemas de sistemas multieletrônicos substituindo os orbitais por uma densidade eletrônica ρ era a abordagem mais conveniente. Essa mudança de perspectiva se tornou muito útil, pois substituímos uma função de onda por uma função escalar que depende apenas da posição r .

Em 1964, P. Hohenberg e W. Kohn demonstraram que era possível determinar a energia do estado fundamental unicamente por meio da densidade eletrônica. Por se tratar de um funcional, a energia depende de uma função, que, por sua vez, depende de variáveis. De modo geral, podemos expressar a energia como $E[\rho(\mathbf{r})]$. Graças a esse trabalho, W. Kohn foi laureado com o Prêmio Nobel de Química em 1998 [32]. O método se popularizou principalmente por oferecer um tratamento eficaz para o problema de muitos corpos, reduzindo o esforço computacional e proporcionando uma boa aproximação dos resultados. Em essência, a densidade eletrônica contém todas as informações necessárias para determinar a energia do sistema. Toda a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) se baseia em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn, a saber:

Teorema 1: *o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ ao qual um sistema multieletrônico está sujeito é um funcional exclusivo da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, além de uma constante aditiva [33].*

Em outras palavras, dada a densidade eletrônica do sistema, conseguimos determinar a Hamiltoniana (\hat{H}) do sistema, que, por sua vez, é unicamente determinada. Isso ocorre devido ao fato de que a energia total do sistema (\hat{H}) é um funcional da densidade eletrônica. Portanto, podemos expressar a energia como um funcional da

densidade eletrônica

$$E[\rho(r)] = T_{ext}[\rho(r)] + V_{ext,ext}[\rho(r)] + V_{ext,nuc}[\rho(r)]. \quad (1.1.1)$$

Os dois primeiros termos são invariantes para translações espaciais, e não depende do número de elétrons e das cargas nucleares. Esses termos compõem o funcional de Hohenberg - Kohn (F_{HK}),

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{ext}[\rho(r)] + V_{ext,ext}[\rho(r)], \quad (1.1.2)$$

logo, podemos reescrever 1.1.1 como

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + V_{ext,nuc}[\rho(r)]. \quad (1.1.3)$$

O termo $V_{ext,nuc}[\rho(r)]$ varia de acordo com o sistema escolhido. Portanto, quando atribuímos uma densidade de carga arbitrária $\rho(r)$, obtemos um valor esperado $\langle \psi | T_{ext} + V_{ext,ext} | \psi \rangle$. Desta forma, podemos observar como o valor esperado se modifica de acordo com a densidade de carga $\rho(r)$ escolhida. Desta forma, o funcional se torna

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{ext}[\rho(r)] + V_{ext,ext}[\rho(r)] = \langle \psi | T_{ext} + V_{ext} | \psi \rangle. \quad (1.1.4)$$

Teorema 2: *a energia pode ser um funcional da densidade eletrônica, $E[\rho]$, de tal modo que este funcional será mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0), ou seja, para $E[\rho_0]$.*

Portanto, temos que a densidade eletrônica $[\rho]$ que minimiza a energia total do funcional $E[\rho]$ é a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema. Juntos, esses dois teoremas nos fornecem a fundamentação teórica da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e nos permitem descrever sistemas de muitos elétrons unicamente a partir do funcional da energia, sem a necessidade de resolver a equação de Schrödinger completa para cada sistema individualmente, onde em muitos casos nem mesmo é possível chegar a tal resolução. Destarte, trataremos de forma mais aprofundada da Equação de Kohn-Sham na próxima seção.

1.2 Equação de Kohn-Sham

A célebre equação de Kohn-Sham foi proposta em 1965 no artigo "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" por Walter Kohn e Lu Sham como um método prático para obter uma aproximação para a energia total de um sistema eletrônico a partir da densidade eletrônica, considerando os efeitos de troca e correlação entre os elétrons [34]. A equação de Kohn-Sham é a equação basilar na teoria do funcional da densidade (DFT), e, se considerarmos a energia $E_0[\rho]$ como

$$E_0[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho]. \quad (1.2.1)$$

Podemos observar que a energia potencial da interação do tipo Coulombiana (núcleo-elétron) se forma pela soma sobre todos os $2N$ elétrons interagindo. Desta maneira,

o potencial pode ser escrito como

$$V_{Ne} = \sum_{i=1}^{2N} v(r_i), \quad (1.2.2)$$

sabemos que $v(r_i)$ é o potencial externo de atração entre os i elétrons e o núcleo atômico. Temos que

$$\int \psi \sum_{i=1}^{2N} f(r_i) \psi dt = \int \rho(r) f(r) dr. \quad (1.2.3)$$

Destarte, podemos escrever o potencial V_{Ne}

$$V_{Ne} = \int \rho(r) v(r) dr. \quad (1.2.4)$$

Por fim, a equação da energia se torna

$$E_0[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr. \quad (1.2.5)$$

Para tal, devemos determinar os funcionais $T_e(\rho)$ e $V_{ee}(\rho)$. Definiremos $\Delta T_s[\rho]$ como o desvio real da energia cinética, onde $\Delta T_s[\rho]$ será a diferença na energia cinética média do estado fundamental entre o sistema real e o sistema de elétrons não-interagentes, da seguinte forma:

$$\Delta T_s[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho], \quad (1.2.6)$$

onde, determinaremos o desvio real da energia potencial ΔV_{ee} . Nós, por sua vez, descrevemos a energia clássica de repulsão como a somatória das energias infinitesimais dos elementos de volume $\rho(r_1)dr_1$ e $\rho(r_2)dr_2$ separados um do outro por uma distância $[r_1r_2]$ multiplicado por meio. A soma infinitesimal é realizada por meio de uma integral, logo

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1r_2|} dr_1 dr_2. \quad (1.2.7)$$

Assim, a energia $E_0[\rho]$ pode ser escrita na forma

$$E_0[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + \Delta T_s[\rho] + T_s[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1r_2|} dr_1 dr_2, \quad (1.2.8)$$

ou,

$$E_0[\rho] = \Delta T_s[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]. \quad (1.2.9)$$

Portanto,

$$E_{XC}[\rho] \equiv T_s[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]. \quad (1.2.10)$$

Finalmente, este é o funcional da *energia de troca e correlação* ($E_{XC}[\rho]$). Neste caso, construímos um sistema de referência de elétrons não-interagentes de modo a possuir a mesma densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real, assim, temos

$$\rho(r) = \rho_r(r) = \sum_1^N |\psi_i^{KS}(r_i)|^2, \quad (1.2.11)$$

onde ψ_i^{KS} é o orbital espacial de Kohn-Sham [34]. Se impormos a condição de $\int \rho(r) dr = N$, obtendo:

$$\frac{\delta E_0}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 r_2|} dr_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)}, \quad (1.2.12)$$

onde definimos,

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 r_2|} dr_2, \quad (1.2.13)$$

e

$$V_{XC}(r) \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (1.2.14)$$

O termo $V_{XC}(r)$ é o potencial de troca e correlação obtido através da derivada funcional da energia de troca e correlação. Conhecendo-se de maneira exata a energia de troca e correlação, então, conheceremos o potencial de troca e correlação, uma vez que o potencial pode ser determinado através da derivada funcional da energia com respeito à densidade. Logo, a equação de Schrödinger para um sistema de partículas se representará da seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon \psi_i(r), \quad (1.2.15)$$

com

$$V_{KS}(r) = v(r) + v_H(r) + v_{XC}(r). \quad (1.2.16)$$

Conhecendo-se o potencial de troca e correlação ($E_{XC}[\rho]$), é possível obter a densidade eletrônica do sistema e, conseqüentemente, encontrar a solução da equação de Schrödinger para o sistema. A solução da equação de Schrödinger é encontrada mediante um cálculo autoconsistente, que se tornará nosso objeto de análise na próxima seção.

1.3 Ciclo de auto consistência

A solução da equação de Schrödinger para um sistema de partículas, como no 1.2.15, é sempre obtida através de cálculos autoconsistentes. O principal desafio no método de Kohn-Sham é encontrar um funcional que melhor se adeque aos termos de troca e correlação (obtendo-se assim $E_{XC}[\rho]$). O diagrama que representa o esquema de autoconsistência dos cálculos pode ser observado na Figura 1.1. O ciclo de autoconsistência continua até que a densidade eletrônica e os orbitais Kohn-Sham tenham convergido, com base nos parâmetros de convergência pré-definidos. Geralmente, isso ocorre após várias iterações do ciclo.

1.4 Aproximações para o Funcional troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$)

Os desafios do método de Kohn-Sham residem na busca por um funcional capaz de determinar os termos de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ de forma precisa e adequada ao sistema analisado. Atualmente, existem diversas aproximações e abordagens para solucionar essa problemática [35]. Os termos que compõem o funcional de $E_{xc}[\rho]$ englobam a energia cinética residual do sistema real, a energia de troca (advinda da antissimetria do sistema), a energia de correlação coulombiana (que representa a repulsão entre elétrons) e a correção de auto-interação (SIC). Este último aspecto refere-se à necessidade de compensar a interação de um elétron com a densidade

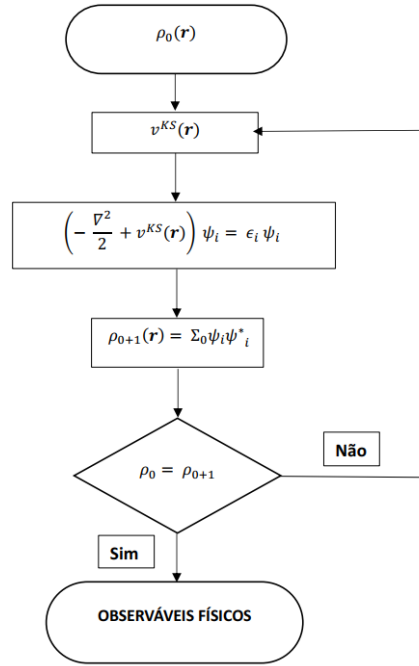


FIGURA 1.1: Ciclo de auto consistência. Adaptação de "Fazzio, Adalberto, Sylvio Canuto, and José David M. Vianna. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. Editora Livraria da Física, 2018."

de carga que ele mesmo cria, uma consideração que não é abordada pela expressão clássica da repulsão da nuvem eletrônica. A busca por um funcional apropriado que leve em conta todos esses componentes é fundamental para se obter resultados precisos e consistentes na descrição dos sistemas físicos em estudo. Existem várias aproximações para o termo $E_{xc}[\rho]$, discutiremos adiante as duas aproximações mais importantes, as mesmas foram usadas neste trabalho: a *Aproximação de Densidade Local (LDA)* e a *Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)*.

1.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A *Aproximação de Densidade Local (LDA)*, do inglês *Local Density Approximation*, foi proposta por Kohn-Sham na década de 1960 por Walter Kohn e Lu Sham [34] e foi refinada mais tarde por John P. Perdew e Andrew Zunger na década de 80[36]. O LDA é uma das alternativas mais simplistas para calcular o termo de troca e correlação. Para isso, assume-se localmente que todo o sistema se comporta como um gás de elétrons uniforme, onde localmente a densidade varia. Deste modo, temos que a densidade eletrônica $\rho(r)$ varia lentamente no espaço, de modo que o gás de elétrons seja considerado localmente uniforme em um pequeno elemento de volume dr , podendo ser escrita a energia de troca e correlação $E_{XC}(\rho)$ como

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] dr, \quad (1.4.1)$$

onde a energia de troca e correlação, $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$, é calculada em relação a uma nuvem eletrônica homogênea com densidade local dada por $\rho(r)$. Desta forma, podemos expressar o potencial de troca e correlação da seguinte maneira:

$$V_{XC}^{LDA} = \epsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{XC}[\rho(r)]}{\delta [\rho(r)]}, \quad (1.4.2)$$

a energia de troca e correlação pode ser escrita como

$$\epsilon_{XC}^{LDA} = \epsilon_X[\rho(r)] + \epsilon_C[\rho(r)]. \quad (1.4.3)$$

Portanto, podemos escrever

$$\epsilon_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) [\epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho)] dr. \quad (1.4.4)$$

O termo de troca ϵ_X surge de forma fácil para um gás homogêneo sabendo que as interações eletrostáticas são nulas, é será dada por

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{4}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\rho) dr. \quad (1.4.5)$$

A aproximação LDA é frequentemente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica de sólidos, apresentando bons resultados para sistemas que se caracterizam por possuir densidade eletrônica homogênea. Para sistemas em que isso não se verifica, a aproximação GGA é a mais indicada.

1.5 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Embora um bom desempenho seja alcançado por muitos sistemas, o método LDA não se revela capaz de fornecer uma descrição precisa das interações eletrônicas mais complexas. Na busca por corrigir as deficiências nas descrições eletrônicas do método LDA, surge a "Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)" do inglês "Generalized Gradient Approximation," proposta por John P. Perdew e Andrew Zunger em 1981 [36]. O GGA leva em consideração não apenas a densidade eletrônica, mas também o gradiente da densidade eletrônica, ou seja, a variação da densidade eletrônica em diferentes pontos do sistema. O GGA é uma aproximação mais precisa do que a LDA em muitos casos, porque a energia de troca e correlação pode depender não apenas da densidade eletrônica local, mas também de como essa densidade varia no espaço. Desta forma, a expressão de energia $E_{xc}[\rho]$ se reescreve como

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int f_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}), \nabla \rho \uparrow(\vec{r}), \nabla \rho \downarrow(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (1.5.1)$$

onde $\rho \uparrow(\vec{r})$ e $\rho \downarrow(\vec{r})$ se referem às densidades de *spin* eletrônicas, e a densidade total de spin se expressa como $\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r})$. Para determinar o valor de f_{xc} na equação de energia, utilizamos uma aproximação funcional. A energia de troca-correlação, E_{XC}^{GGA} , leva em consideração, para a sua determinação, o gradiente da densidade eletrônica (calcula-se o valor esperado da interação elétron-elétron usando um determinante de Slater dos orbitais de Kohn-Sham) [37]. Assim, E_{XC}^{GGA} se expressa na forma de

$$E_{XC}^{GGA} = E_{GGA}^x + E_{GGA}^c, \quad (1.5.2)$$

onde E_{GGA}^x se refere à energia de troca e E_{GGA}^c à energia de correlação. O GGA tem sido amplamente utilizado para o cálculo de suas próprias propriedades eletrônicas e estruturais, uma vez que demonstra um bom desempenho sem uma grande contrapartida de uso computacional [38]. Permite-se, assim, uma melhor descrição de sistemas com ligações químicas fortes, como moléculas e superfícies, e também se revela útil para sistemas com magnetismo e estados eletrônicos complexos.

1.5.1 Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

No funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) o fator de exchange assume a forma

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2}, \quad (1.5.3)$$

onde $\kappa = 0.804$ que é o valor máximo e $\mu = 0.295$. Temos também que

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})}, \quad (1.5.4)$$

de modo que $k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}$. O funcional PBE é projetado para recuperar a resposta linear do gás uniforme, garantindo que o coeficiente de gradiente efetivo de troca cancele o coeficiente de gradiente efetivo para a correlação. Assim, a energia de correlação E_c^{PBE} é escrita como

$$E_c^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho[e_c(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t)]d^3r, \quad (1.5.5)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz dado por

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (1.5.6)$$

O funcional mais abrangente da aproximação GGA é o PBE.

1.6 Pseudopotencial

Em nossos cálculos, empregamo-nos de pseudopotenciais para a análise das estruturas. Estes pseudopotenciais simplificam o tratamento das interações entre elétrons e núcleo atômico, proporcionando uma abordagem mais simplificada para as interações de natureza Coulombiana. Tal simplificação decorre, sobretudo, do fato de que os elétrons mais próximos do núcleo estão mais fortemente vinculados a ele, e, portanto, não se contribuem de maneira efetiva para as ligações químicas. Assim sendo, os elétrons da camada de valência se participam efetivamente nas ligações químicas. Logo, as propriedades físico-químicas se determinam primordialmente por esses elétrons que se localizam na camada de valência.

Neste trabalho utilizamo-nos do *Density functional Semi-core Pseudo Potentials* (DSPP) [39], que se é um pseudopotencial que se substitui os elétrons próximos ao núcleo (elétrons de caroço) por um único potencial efetivo. Os DSPPs se projetaram especificamente para o *DMol3* visando reproduzir cálculos mais precisos. Estes potenciais se têm uma contribuição não local para cada canal até $l = 2$, bem como uma contribuição não local para se contabilizarem os canais superiores.

1.7 Conjunto de Bases

De maneira geral, o custo computacional está intrinsecamente ligado à quantidade de parâmetros a serem otimizados. Com o intuito de contornar essa questão, nos valeremos de um conjunto de bases, visando reduzir o número de coeficientes a serem otimizados. Essa abordagem almeja abreviar e facilitar o cálculo de sistemas moleculares, proporcionando maior eficiência e praticidade.

As bases empregadas nos cálculos realizados na Seções 2 e 3 foram a base DNP. A base *Double Numerical Plus Polarization* (DNP) [40, 41], consiste em uma base de todos os átomos de hidrogênio, essa base é uma extensão da base 6-31G**, que incorpora uma polarização no orbital p de todos os átomos de hidrogênio. Embora a base DNP ofereça uma precisão aprimorada, é importante ressaltar que seu custo computacional é consideravelmente mais elevado. A base DNP foi utilizada na aproximação LDA com o funcional PWC e na aproximação GGA com o funcional PBE.

Capítulo 2

Nanorings Duplos

Neste capítulo, emprega-se a abordagem da DFT para se obter informações sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos duplos nanorings. Comparam-se essas características com as propriedades já conhecidas dos nanorings convencionais, a fim de avaliar o potencial de aplicação desses novos sistemas.

2.1 Metodologia

Os nanoanéis duplos inorgânicos foram construídos a partir da molécula Ga_8As_8 [14] por substituições sistemáticas dos átomos de gálio (Ga) e arsênio (As) em diferentes locais da molécula original, foram substituídos com átomos dos grupos Boro (B) e Nitrogênio (N): átomos de Alumínio (Al), Gálio (Ga), Índio (In), Tálho (Tl), Fósforo (P), Arsênio (As) e Bismuto (Bi); selecionando os casos energeticamente estáveis que apresentavam frequências vibracionais positivas e cargas zero dentro da configuração eletrônica do estado fundamental. Assim, os nanoanéis inorgânicos de menor energia obtidos são: Al_8As_8 , Al_8Bi_8 , Al_8P_8 , Al_8N_8 , B_8As_8 , B_8N_8 , B_8P_8 , Ga_8As_8 , Ga_8Bi_8 , Ga_8N_8 , Ga_8P_8 , In_8As_8 , In_8N_8 , In_8Bi_8 , In_8P_8 , Tl_8As_8 , Tl_8Bi_8 , Tl_8N_8 e Tl_8P_8 .

Realizamos cálculos *ab initio* de todos os elétrons utilizando o pacote DMol³[42, 43], aplicando-o à estrutura molecular dentro do formalismo da Teoria do Funcional de Densidade (DFT)[44, 45], com a consideração da aproximação de gradiente generalizado - GGA, usando o funcional PBE [46]. É importante notar que o funcional PBE não é empírico, ou seja, baseia-se unicamente nas regras gerais da mecânica quântica para determinar os parâmetros de maneira geral. Sendo o funcional mais universal da GGA, ele descreve adequadamente uma ampla gama de sistemas, o que justifica sua utilização para novas estruturas moleculares.

O código DMol³ utiliza orbitais numéricos para as funções básicas, onde cada função corresponde a um orbital atômico. Optamos pela base Dupla Numérica mais Polarização (DNP)[42], a qual é um equivalente numérico ao conjunto 6-31G(d,p)[47, 48, 49, 50] no programa Gaussian. O DNP inclui uma polarização no orbital p para maior precisão eletrônica nas simulações [51]. Escolhemos o conjunto de bases DNP devido ao seu custo-benefício em comparação com os conjuntos de bases gaussianas em termos de precisão por custo computacional [52]. Além disso, optamos pelo DNP devido à sua eficácia geral quando combinado com o funcional PBE em experimentos envolvendo clusters de alumínio.

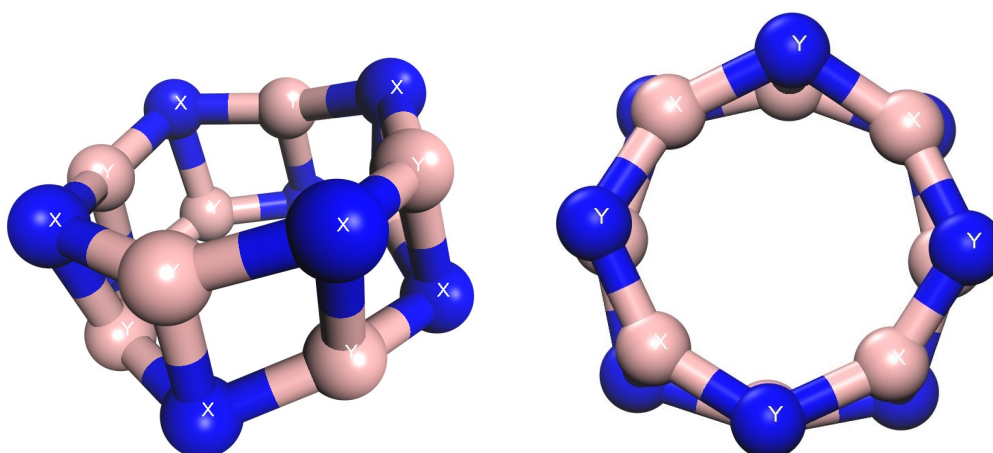
Utilizamos uma grade de integração fina para alcançar convergência nas otimizações geométricas com alta precisão, seguindo um procedimento semelhante ao de trabalhos anteriores [53, 54, 55, 56]. As otimizações de posições atômicas e comprimentos de ligações atômicas prosseguiram até atingir um mínimo na energia das moléculas inorgânicas de nanoring. Estabelecemos critérios de convergência, incluindo um deslocamento atômico máximo de $5,0 \times 10^{-3} \text{ \AA}$, uma força máxima de

$2,0 \times 10^{-3} \text{ Ha}/\text{\AA}$, uma variação máxima de energia inferior a $1,0 \times 10^{-5} \text{ Ha}$ e um limite para a convergência da densidade SCF de $1,0 \times 10^{-6}$. A utilização de uma grade de integração fina garante uma alta precisão no cálculo dos elementos da matriz Hamiltoniana e foi empregada para obter convergência nas otimizações geométricas.

Após a otimização molecular completa da geometria, avaliamos as propriedades eletrônicas dos nanoanéis inorgânicos, incluindo a largura de banda eletrônica e os orbitais de fronteira, nomeadamente os orbitais moleculares mais ocupados (HOMO) e os mais baixos desocupados (LUMO). Também consideramos frequências vibracionais e absorções ópticas, aplicando o funcional PBE. Além disso, empregamos o método de correlação de troca do kernel ALDA em conjunto com a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) [57] para calcular os espectros de absorção óptica dos nanoanéis inorgânicos, considerando os primeiros 24 estados excitados.

2.2 Propriedades estruturais

Com o objetivo de determinar a energia do estado fundamental de um nanoring duplo (conforme ilustrado nas Figuras 2.1(a) e 2.1(b)), realizou-se uma otimização minuciosa da geometria, utilizando o funcional GGA-PBE como método de cálculo.



(a) A vista superior de um nanoring duplo.

(b) A visão acima de um nanoring duplo.

FIGURA 2.1: Os nanoanéis duplos são formados a partir de dois tipos de elementos químicos que formam a estrutura. Para caracterizar corretamente as ligações químicas, esses elementos se alternam ao longo dos anéis e nas ligações entre os anéis, de forma que as ligações sempre ocorram entre elementos diferentes. As letras X e Y indicam a organização dos dois elementos químicos que formam a estrutura.

O software DMol³ tem a capacidade de gerar uma matriz Hessiana, que consiste em uma matriz que contém as derivadas segundas cartesianas. Essa matriz é fundamental para a realização do cálculo das frequências vibracionais. O cálculo das frequências vibracionais harmônicas é realizado por meio da diagonalização da sua própria matriz de segunda derivada ponderada em massa. Os elementos da matriz F são determinados de acordo com

$$F_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}. \quad (2.2.1)$$

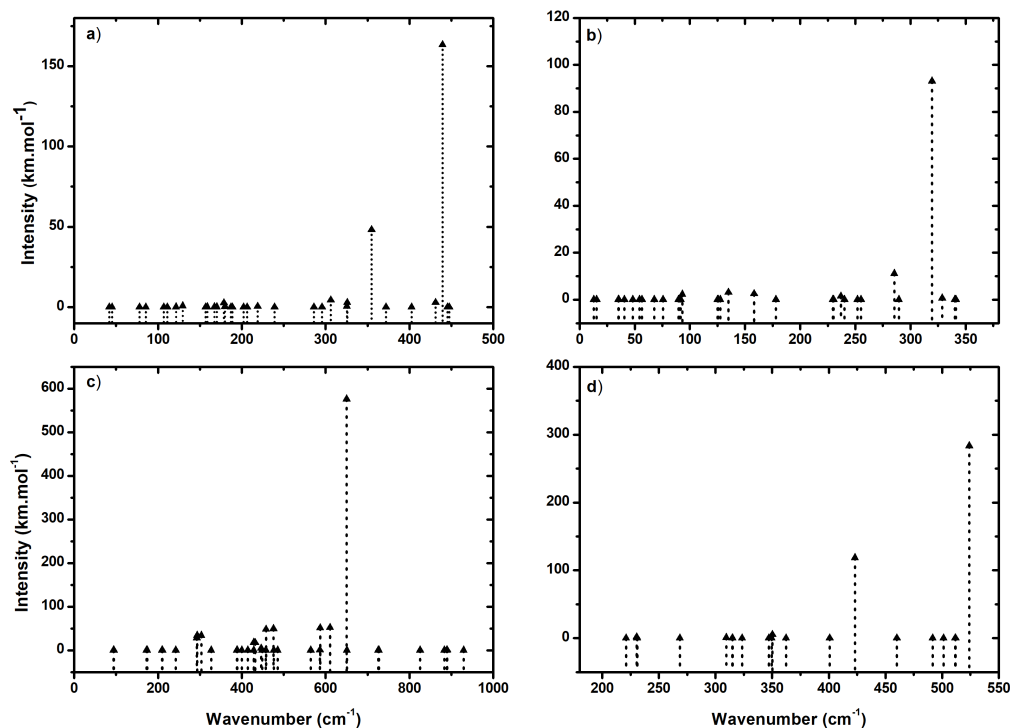


FIGURA 2.2: Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis: a) B_8As_8 , b) B_8N_8 , c) B_8P_8 e d) Ga_8As_8 .

Considerando que as coordenadas cartesianas de dois átomos são representadas por q_i e q_j , e que as massas desses átomos são denotadas por m_i e m_j , as frequências harmônicas podem ser calculadas através das raízes quadradas dos autovalores da matriz F .

As frequências vibracionais calculadas dos nanoanéis podem ser observadas nas Figuras 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, e 2.6. É importante destacar que as frequências positivas indicam a estabilidade das estruturas, uma vez que estados transitórios são representados por frequências imaginárias (ou seja, frequências negativas). Assim, a presença de frequências vibracionais positivas confirma a existência de um mínimo de energia local para os nanoanéis otimizados [58].

Em geral, a análise das frequências vibracionais é uma abordagem confiável para determinar a estabilidade de moléculas ou sistemas periódicos. Valores de frequência positivos indicam que o sistema está em um estado estável, em contraste com um estado de transição. Portanto, com base nas frequências vibracionais positivas obtidas por meio do funcional GGA-PBE para todas as outras estruturas moleculares, podemos expressar nossa confiança na qualidade dos resultados [59].

Após realizarmos os cálculos de estabilidade, comparamos as energias de ligação de forma normalizada, utilizando uma média aritmética simples. Nesse método, a energia de ligação de cada molécula se dividiu pelo número de átomos que a compõem (a energia de ligação se dividiu igualmente entre os dezesseis átomos). Os resultados que comparam as energias de ligação (em eV) dos nanorings calculados estão apresentados na Figura 2.7, com os cálculos sendo conduzidos utilizando o funcional GGA-PBE.

A energia de ligação se define como a quantidade de energia necessária para que o nanoanel ou os átomos que o compõem se desassociem. Em outras palavras, é a

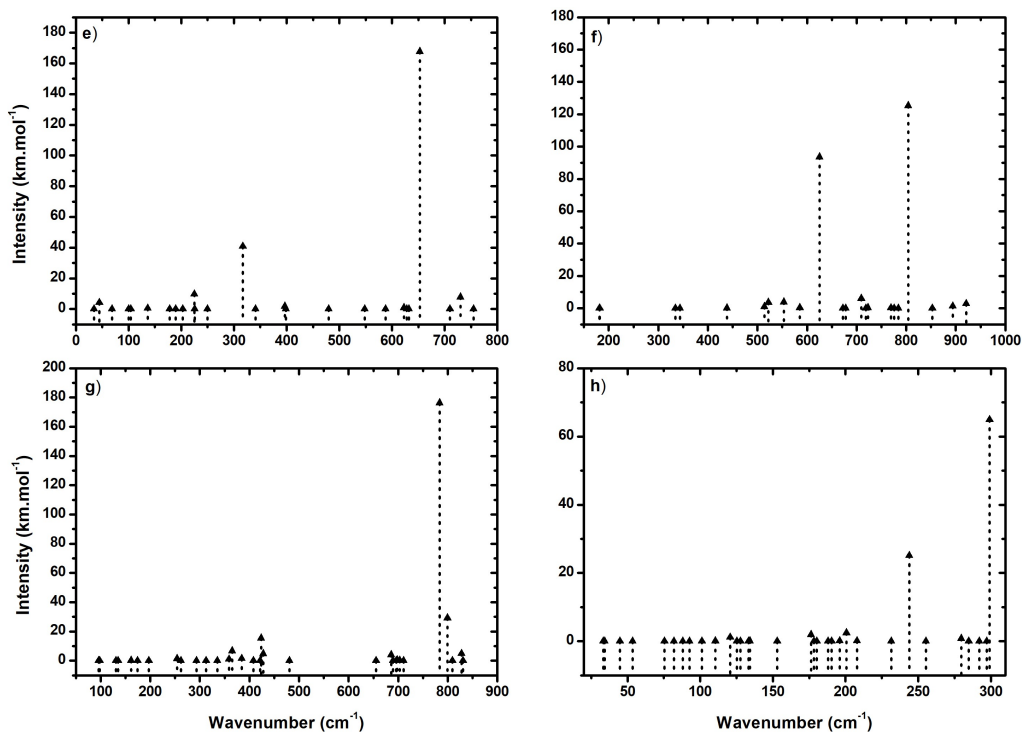


FIGURA 2.3: Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis: e) B_8As_8 , f) B_8N_8 , g) B_8P_8 and h) Ga_8As_8 .

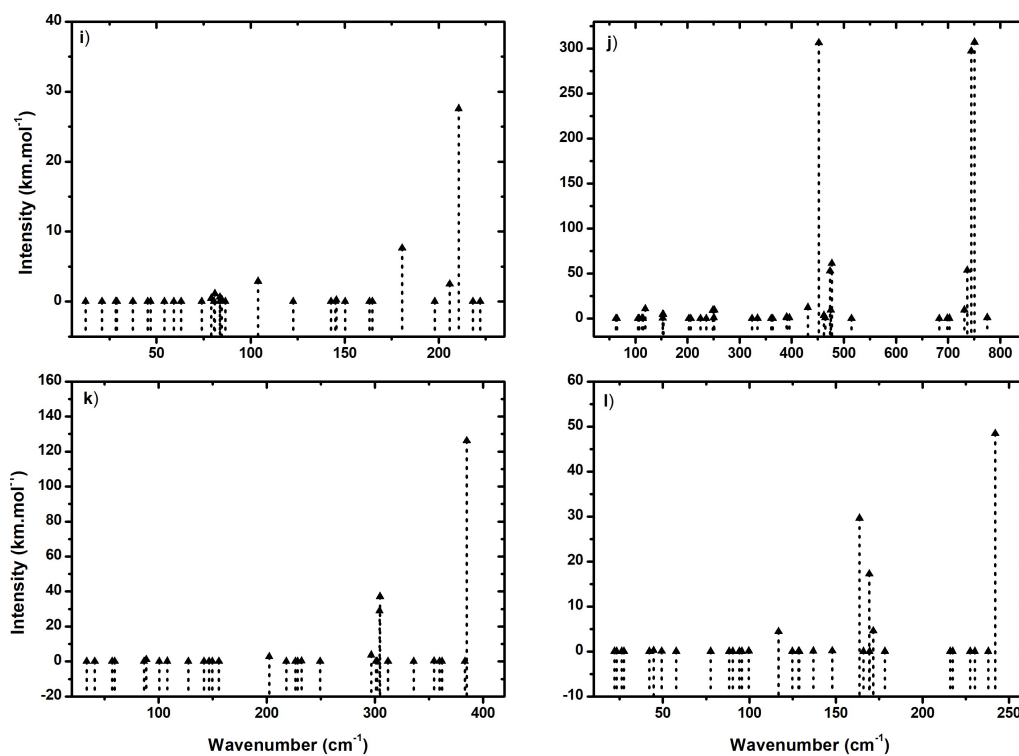


FIGURA 2.4: Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis: i) Ga_8Bi_8 , j) Ga_8N_8 , k) Ga_8P_8 and l) In_8As_8 .

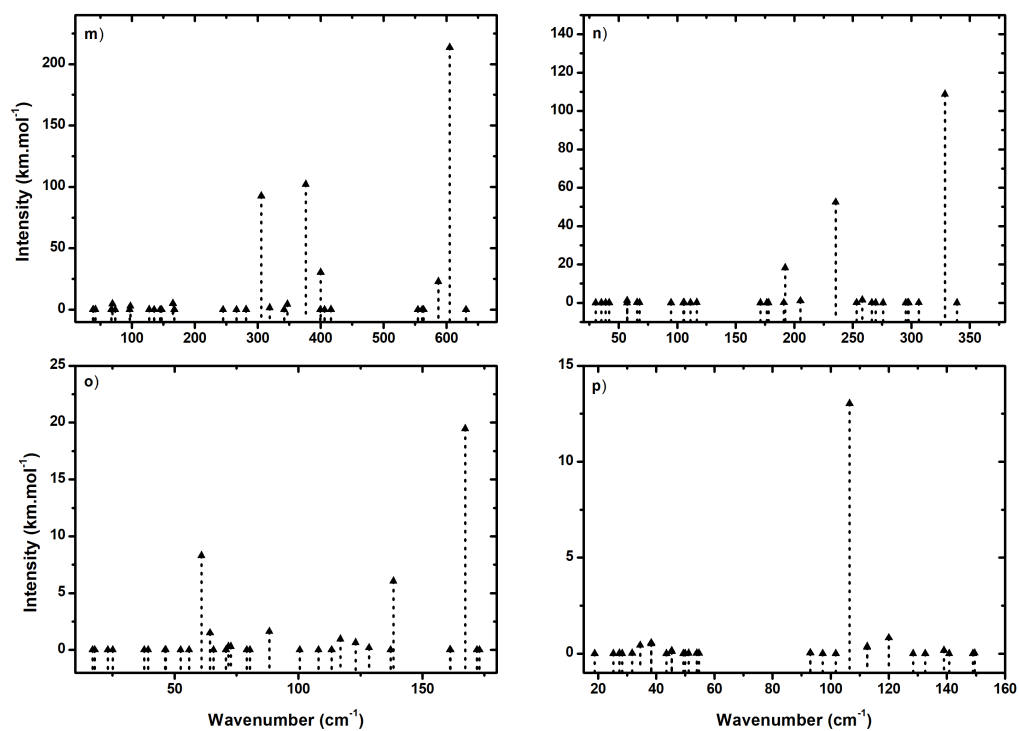


FIGURA 2.5: Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis:
m) In_8N_8 , n) In_8Bi_8 , o) In_8P_8 and p) Tl_8As_8 .

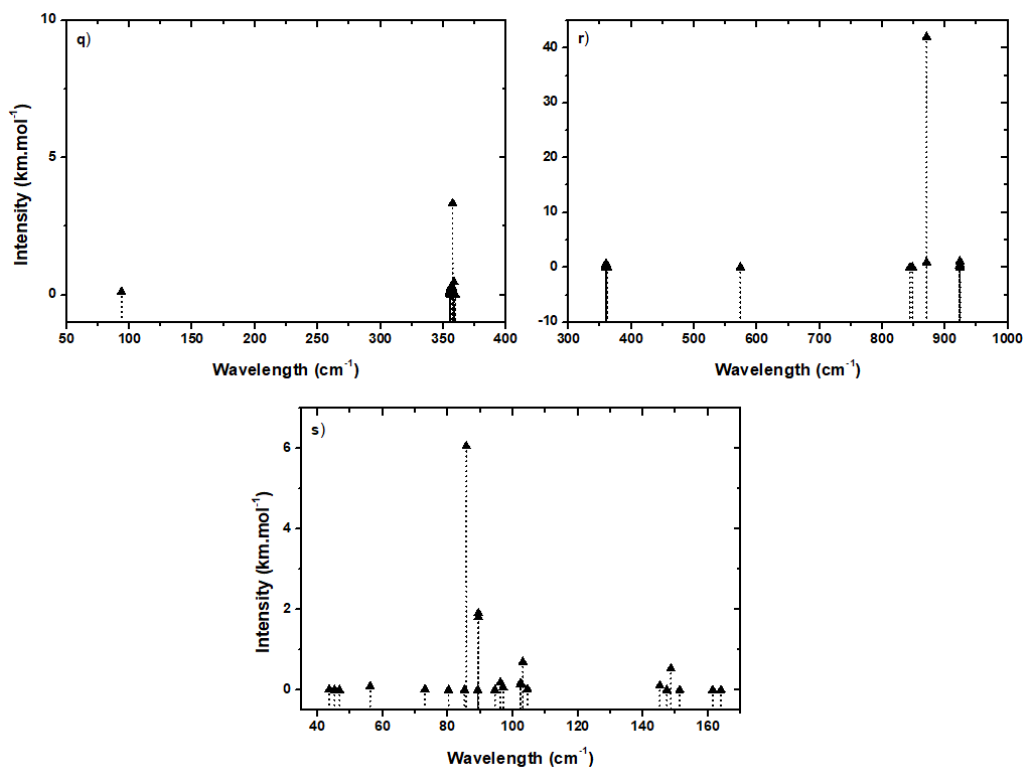


FIGURA 2.6: Frequências vibracionais dos seguintes nanoanéis:
q) Tl_8Bi_8 , r) Tl_8N_8 and s) Tl_8P_8 .

energia necessária para que os limites dos nanoanéis se rompam. Dentre as estruturas analisadas, Al_8As_8 demonstrou ter a maior energia de ligação em módulo. Os valores obtidos estão em consonância com os dados encontrados na literatura [60], e, adicionalmente, as energias se apresentam consistentes entre si.

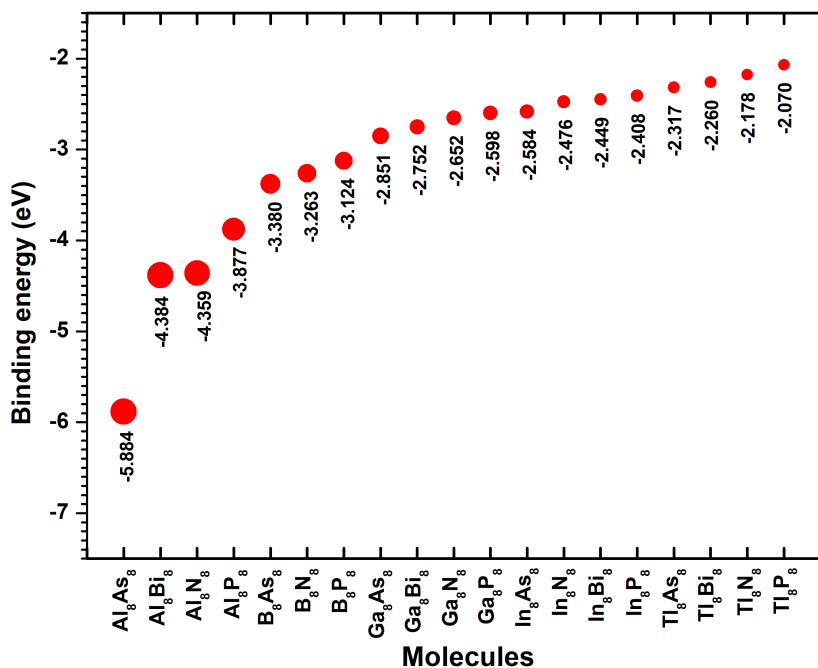


FIGURA 2.7: Após realizar uma otimização completa da geometria dos nanorings duplos, foi possível determinar a energia de ligação em electron volts (eV) para cada uma das estruturas estudadas. Esses valores foram então comparados entre si, sendo apresentados de forma organizada, e em ordem crescente. É importante ressaltar que todos os cálculos foram realizados utilizando o funcional de troca e correlação GGA-PBE e com o conjunto de bases DNP.

Os comprimentos de ligação dos nanorings foram calculados usando o funcional GGA-PBE, e os resultados estão apresentados na Tabela 2.1. Esses comprimentos de ligação desempenham um papel fundamental na avaliação da estabilidade das ligações químicas. Após a simulação das estruturas, procedemos ao cálculo dos comprimentos de ligação entre os elementos constituintes dos nanoanéis duplos. Essas medidas de comprimento de ligação foram realizadas tanto entre os anéis localizados no mesmo plano quanto entre anéis em planos diferentes. Em ambos os casos, os valores dos comprimentos de ligação obtidos para todas as novas estruturas são distintos e únicos.

Embora as ligações entre diferentes átomos (ou seja, A e B) no mesmo plano e entre planos diferentes sejam do mesmo tipo (AB), os comprimentos de ligação para essas ligações variam ligeiramente. Essa variação deve-se, em grande parte, aos diferentes ângulos que as ligações formam no mesmo plano e aos ângulos formados por ligações em planos diferentes. Durante o processo de relaxação, o algoritmo de otimização busca as posições ideais para minimizar a energia total e, conseqüentemente, reduzir a tensão entre as ligações. Após uma análise gráfica dos comprimentos de ligação em relação à energia de ligação, não foi possível encontrar qualquer

TABELA 2.1: Comprimentos de ligação das moléculas de nanoring duplo (distâncias em Å). Os resultados apresentados foram calculados utilizando o funcional GGA-PBE no conjunto de bases DNP.

Molécula	Mínimo	Média	Máximo
Al_8As_8	2.443	2.461	2.495
Al_8Bi_8	2.782	2.796	2.803
Al_8N_8	1.811	1.863	1.967
Al_8P_8	2.322	2.344	2.386
B_8As_8	1.985	2.065	2.106
B_8N_8	1.465	1.488	1.536
B_8P_8	1.880	1.930	1.955
Ga_8As_8	2.481	2.496	2.528
Ga_8Bi_8	2.800	2.816	2.825
Ga_8N_8	1.888	1.957	2.095
Ga_8P_8	2.355	2.379	2.428
In_8As_8	2.668	2.703	2.775
In_8N_8	2.117	2.191	2.340
In_8Bi_8	2.994	3.009	3.038
In_8P_8	2.550	2.602	2.706
Tl_8As_8	2.753	2.800	2.892
Tl_8Bi_8	3.078	3.097	3.137
Tl_8N_8	2.240	2.292	2.396
Tl_8P_8	2.636	2.701	2.832

correlação significativa entre a energia de ligação e o comprimento das ligações para essas estruturas. Com base em nossos cálculos de análise populacional, optamos por considerar as ordens dos títulos de Mayer (BO) [61]. BO de Mayer depende menos da escolha do conjunto de bases e é mais propenso a gerar resultados confiáveis para a ordenação das ligações. As ordens dos títulos estão detalhadas na Tabela 2.2.

Na busca pela análise completa de nanoanéis duplos, também se realizou uma análise de carga. Para isso, incorporou-se uma análise por meio da função de onda, que adotou um tratamento adequado das cargas atômicas [62]. A análise de carga encontra-se apresentada na Tabela 2.3, com base em todos os átomos que compõem cada uma das estruturas. Por razões de concisão e simplicidade, optou-se por apresentar a carga média para cada tipo de átomo em cada nanoring duplo. Os nanorings duplos que apresentaram a maior diferença em módulo entre diferentes átomos foram In_8N_8 , Tl_8N_8 , Al_8N_8 e Ga_8N_8 . Após uma análise minuciosa, constatou-se que não há correlação entre a energia de ligação e a carga (negativa ou positiva) de cada átomo em todas as estruturas.

2.3 Propriedades eletrônicas

Ao analisar a estabilidade de nanoanéis duplos a partir de suas propriedades eletrônicas, que se calcularam considerando o funcional GGA-PBE após a otimização completa da geometria, uma importante ferramenta de análise é a utilização dos orbitais de fronteira, nomeadamente, o HOMO (orbital molecular ocupado mais alto), o LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) e o HLGap (a diferença entre o HOMO e o LUMO em cada nanoring duplo). As moléculas coesivas apresentam um grande HLGap, ou seja, uma grande diferença energética entre o LUMO e o HOMO,

TABELA 2.2: Ordens de ligação das moléculas dos nanorings duplo. Os resultados apresentados foram calculados utilizando o funcional GGA-PBE no conjunto de bases DNP.

Molécula	Entre os planos	Mesmo plano	Tipo de ligação
Al_8As_8	0.862	0.841	Simple
Al_8Bi_8	0.932	0.793	Simple
Al_8N_8	0.721	1.069	Simple
Al_8P_8	0.902	0.926	Simple
B_8As_8	1.100	0.810	Simple
B_8N_8	0.929	1.078	Simple
B_8P_8	1.081	0.882	Simple
Ga_8As_8	0.897	0.809	Simple
Ga_8Bi_8	0.944	0.738	Simple
Ga_8N_8	0.617	1.012	Simple
Ga_8P_8	0.916	0.859	Simple
In_8As_8	0.801	0.825	Simple
In_8N_8	0.530	0.960	Simple
In_8Bi_8	0.889	0.757	Simple
In_8P_8	0.809	0.872	Simple
Tl_8As_8	0.756	0.814	Simple
Tl_8Bi_8	0.858	0.748	Simple
Tl_8N_8	0.537	0.835	Simple
Tl_8P_8	0.747	0.862	Simple

ou seja, sua dureza. Para estimar a dureza (η) dos sistemas, podemos aplicar o teorema de Koopman, como mencionado por [63] e [64], i.e.,

$$\eta = \frac{(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})}{2}. \quad (2.3.1)$$

As moléculas classificadas como duras se possuem uma diferença significativa entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO, resultando em uma grande lacuna de energia conhecida como gap-HL [65]. Por outro lado, as moléculas consideradas moles se apresentam uma diferença menor entre os níveis energéticos do HOMO e LUMO, resultando em uma lacuna de energia reduzida [66]. Essa relação entre a dureza molecular e o gap-HL se desempenha um papel fundamental na reatividade química, onde um gap-HL maior está associado a uma maior estabilidade cinética, enquanto um gap-HL menor se indica uma menor estabilidade química [66]. A partir dos nanorings duplos calculados, a estrutura B_8N_8 se apresentou a maior dureza com um HLgap de 4.739 eV. Dentre os novos nanoring duplos, do ponto de vista do HLgap, quatro estruturas apresentaram maior dureza, a saber: B_8N_8 , Al_8N_8 , Al_8P_8 e B_8P_8 . O nanoring duplo B_8N_8 possui um HLgap de 4.739 eV, mostrando propriedades de um material isolante. Os demais semicondutores que apresentaram absorção no visível são: Al_8N_8 (HLgap de 2.064 eV), Al_8P_8 (HLgap de 1.678 eV), e o B_8P_8 (HLgap de 1.561 eV).

Ainda no que diz respeito à análise dos orbitais HOMO e LUMO, as Figuras 2.9, 2.10, 2.11 e 2.12 apresentam densidade detalhada dos dezenove novos nanorings duplos, organizados por tipo de átomo e por orbital. Esses gráficos permitem uma visualização precisa da distribuição de densidade eletrônica para cada orbital, o que é crucial para a compreensão das propriedades eletrônicas dessas estruturas.

A Figura 2.9 mostra os orbitais HOMO (primeira coluna) e LUMO (segunda coluna) dos seguintes nanorings duplos: Al_8As_8 (átomos de *Al* mostram-se em azul e átomos de *Como* mostram-se em cinza), Al_8Bi_8 (átomos de *Al* mostram-se em azul e átomos

TABELA 2.3: Cargas das moléculas de nanoanéis duplos (carga em e^{-1}). A análise de carga foi realizada com o funcional GGA-PBE com o conjunto de base DNP.

Molécula	Átomo	Menor carga	Média das carga	Maior carga
Al_8As_8	Al	0.663	0.664	0.664
	As	-0.663	-0.664	-0.664
Al_8Bi_8	Al	0.369	0.374	0.372
	Bi	-0.370	-0.373	-0.372
Al_8N_8	Al	0.785	0.788	0.787
	N	-0.787	-0.787	-0.787
Al_8P_8	Al	0.247	0.248	0.248
	P	-0.247	-0.248	-0.248
B_8As_8	B	0.438	0.441	0.440
	As	-0.439	-0.440	-0.440
B_8N_8	B	0.343	0.344	0.344
	N	-0.343	-0.344	-0.344
B_8P_8	B	0.123	0.123	0.123
	P	-0.122	-0.124	-0.123
Ga_8As_8	Ga	0.472	0.467	0.469
	As	-0.469	-0.469	-0.469
Ga_8Bi_8	Ga	0.197	0.199	0.198
	Bi	-0.198	-0.199	-0.198
Ga_8N_8	Ga	0.765	0.766	0.766
	N	-0.766	-0.766	-0.766
Ga_8P_8	Ga	0.023	0.023	0.023
	P	-0.023	-0.023	-0.023
In_8As_8	In	0.618	0.619	0.619
	As	-0.618	-0.619	-0.619
In_8Bi_8	In	0.375	0.375	0.375
	Bi	-0.374	-0.375	-0.375
In_8N_8	In	0.909	0.909	0.909
	N	-0.908	-0.909	-0.909
In_8P_8	In	0.246	0.246	0.246
	P	-0.246	-0.246	-0.246
Tl_8As_8	Tl	0.659	0.660	0.660
	As	-0.659	-0.660	-0.660
Tl_8Bi_8	Tl	0.432	0.435	0.434
	Bi	-0.433	-0.433	-0.433
Tl_8N_8	Tl	0.896	0.897	0.900
	Bi	-0.896	-0.897	-0.900
Tl_8P_8	Tl	0.314	0.316	0.315
	P	-0.315	-0.315	-0.315

de *Bi* mostram-se em roxo), Al_8N_8 (átomos de *Al* mostram-se em azul e átomos de *N* mostram-se em cinza), Al_8P_8 (átomos de *Al* mostram-se em azul e átomos de *P* mostram-se em roxo) e B_8As_8 (*B* átomos mostram-se em marrom e átomos de *As* mostram-se em roxo). Podemos observar que, de maneira geral, os orbitais HOMO e LUMO se distribuem ao longo do nanoring duplo, influenciando a formação da ligação com uma certa distribuição simétrica em relação aos planos paralelos aos eixos dos nanorings.

A Figura 2.10 mostra-se a si mesma, exibindo os orbitais HOMO (primeira coluna) e LUMO (segunda coluna) dos seguintes nanoanéis: B_8N_8 (com os átomos de *B* apresentando-se em marrom e os átomos de *N* em azul), B_8P_8 (com os átomos de *B* apresentando-se em marrom e os átomos de *P* em roxo), Ga_8As_8 (com os átomos de *Ga* apresentando-se em roxo e os átomos de *As* em marrom), Ga_8Bi_8 (com os átomos de *Ga* apresentando-se em marrom e os átomos de *Bi* em roxo) e Ga_8N_8 (com os átomos de *Ga* apresentando-se em marrom e os átomos de *N* em azul). Da mesma forma que no caso anterior, podemos observar que, de maneira geral, os orbitais

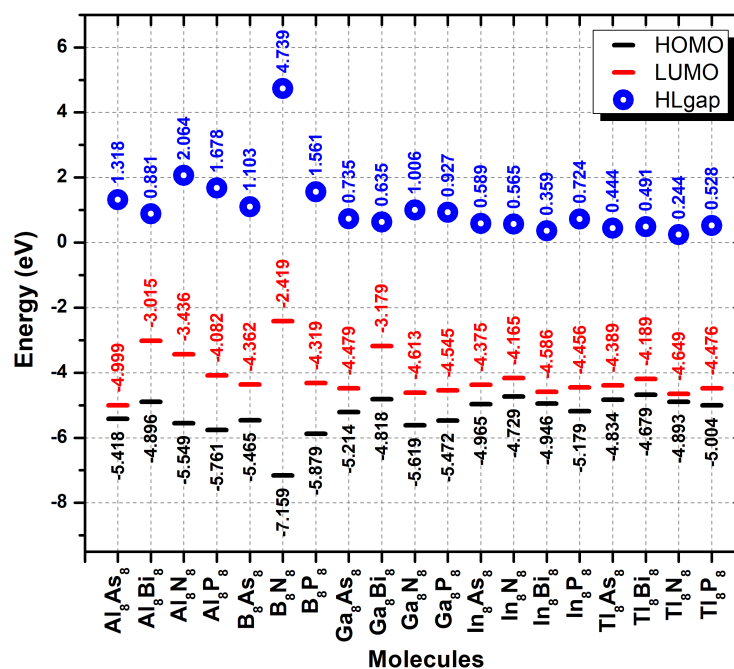


FIGURA 2.8: HOMO (barra preta), LUMO (barra vermelha) e gap energy - HLGAP (círculo azul) para o estado fundamental de moléculas de nanoring através do funcional GGA-PBE no conjunto de base DNP.

HOMO e LUMO se distribuem pelo nanoring duplo, influenciando a sua própria formação da ligação, com uma certa distribuição de densidade simétrica em relação aos planos paralelos aos eixos dos nanorings.

A Figura 2.11 mostra-se a si mesma, exibindo os orbitais HOMO (primeira coluna) e LUMO (segunda coluna) dos seguintes nanoanéis: Ga_8P_8 (átomos de Ga mostram-se a si mesmos em marrom e átomos de P mostram-se a si mesmos em azul), In_8As_8 (In átomos mostram-se a si mesmos em marrom e átomos de As mostram-se a si mesmos em roxo), In_8Bi_8 (In átomos mostram-se a si mesmos em marrom e átomos de Bi mostram-se a si mesmos em roxo), In_8N_8 (In átomos mostram-se a si mesmos em marrom e átomos de N mostram-se a si mesmos em azul) e In_8P_8 (In átomos mostram-se a si mesmos em marrom e átomos de P mostram-se a si mesmos em roxo). Como podemos observar, os orbitais HOMO e LUMO também se distribuem pelos nanoanéis duplos, influenciando a formação da ligação com uma distribuição de densidade simétrica em relação aos planos paralelos aos eixos dos nanoanéis.

A Figura 2.12 mostra-se a si própria, exibindo os orbitais HOMO (primeira coluna) e LUMO (segunda coluna) dos seguintes nanoanéis: Tl_8As_8 (os átomos de Tl mostram-se a si próprios em marrom, e os átomos de As mostram-se a si próprios em roxo), Tl_8Bi_8 (os átomos de Tl mostram-se a si próprios em marrom, e os átomos de Bi mostram-se a si próprios em roxo), Tl_8N_8 (os átomos de Tl mostram-se a si próprios em marrom, e os átomos de N mostram-se a si próprios em roxo), e Tl_8P_8 (os átomos de Tl mostram-se a si próprios em marrom, e os átomos de P mostram-se a si próprios em roxo). Para estes nanoanéis, os orbitais HOMO e LUMO também se espalham pelos nanoanéis duplos, com menor densidade, influenciando mais a

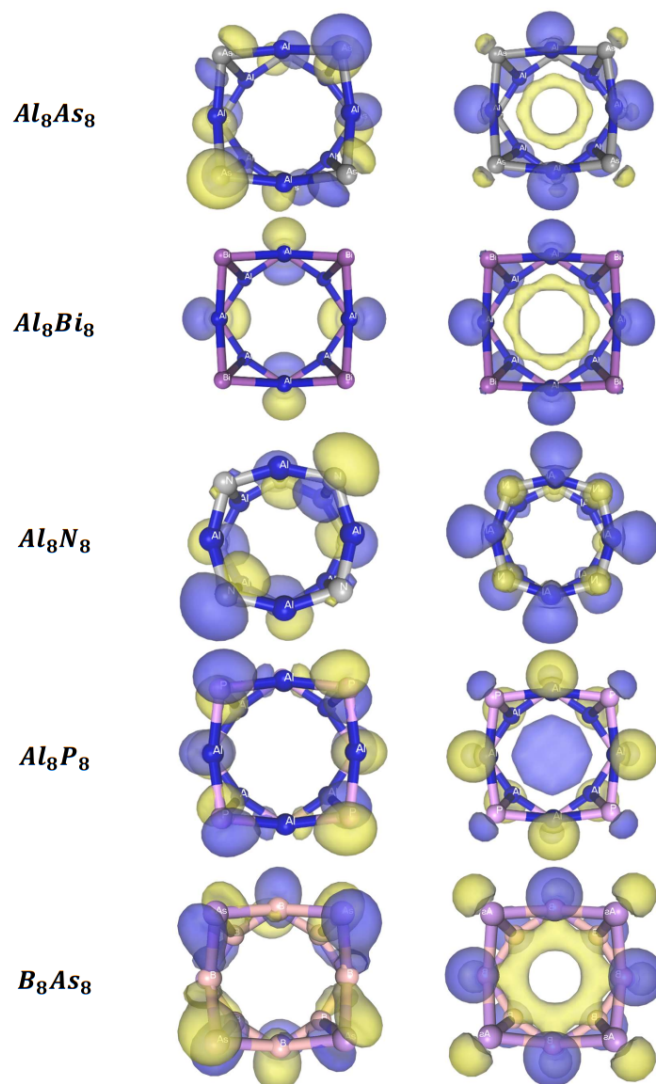


FIGURA 2.9: Orbital molecular de nanoanéis duplos calculados em PBE-DNP. A primeira coluna é a representação HOMO dos nanorings duplos e a segunda coluna é a representação LUMO dos nanorings duplos. As cores azul e amarela representam o positivo (ao quadrado da parte real da função de onda) e o negativo (ao quadrado da parte imaginária da função de onda), respectivamente. As isosuperfícies HOMO e LUMO são plotadas em $0,03 e/\text{Å}^3$.

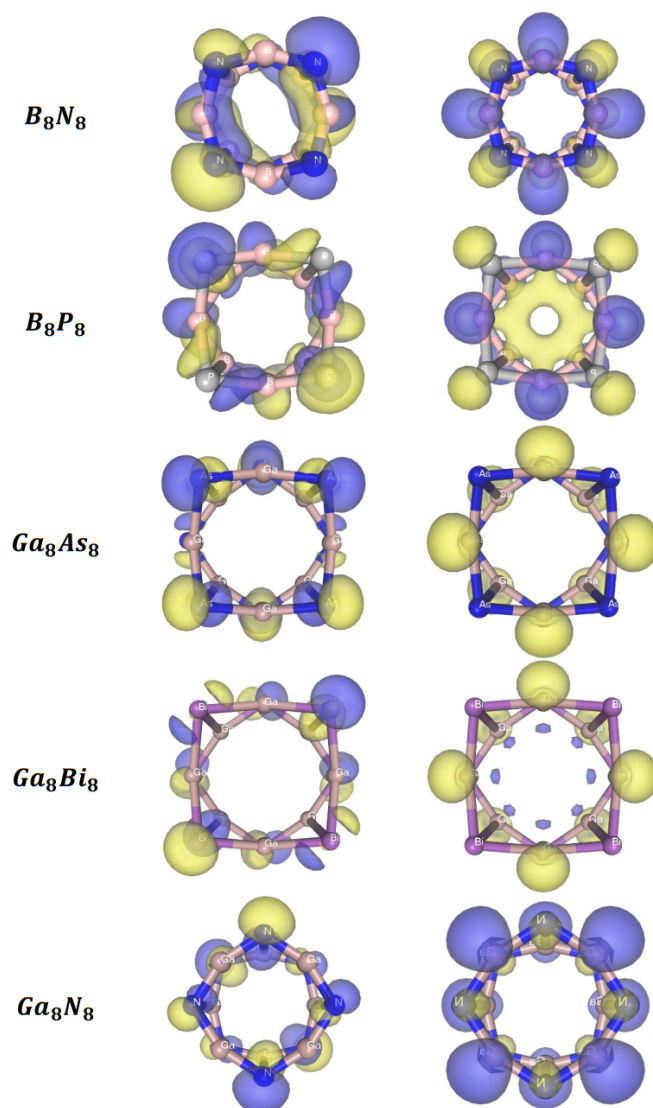


FIGURA 2.10: Orbital molecular de nanoanéis duplos calculados em PBE-DNP. A primeira coluna é a representação HOMO dos nanorings duplos e a segunda coluna é a representação LUMO dos nanorings duplos. As cores azul e amarela representam o positivo (ao quadrado da parte real da função de onda) e o negativo (ao quadrado da parte imaginária da função de onda), respectivamente. As isosuperfícies HOMO e LUMO são plotadas em $0,03 e/\text{Å}^3$.

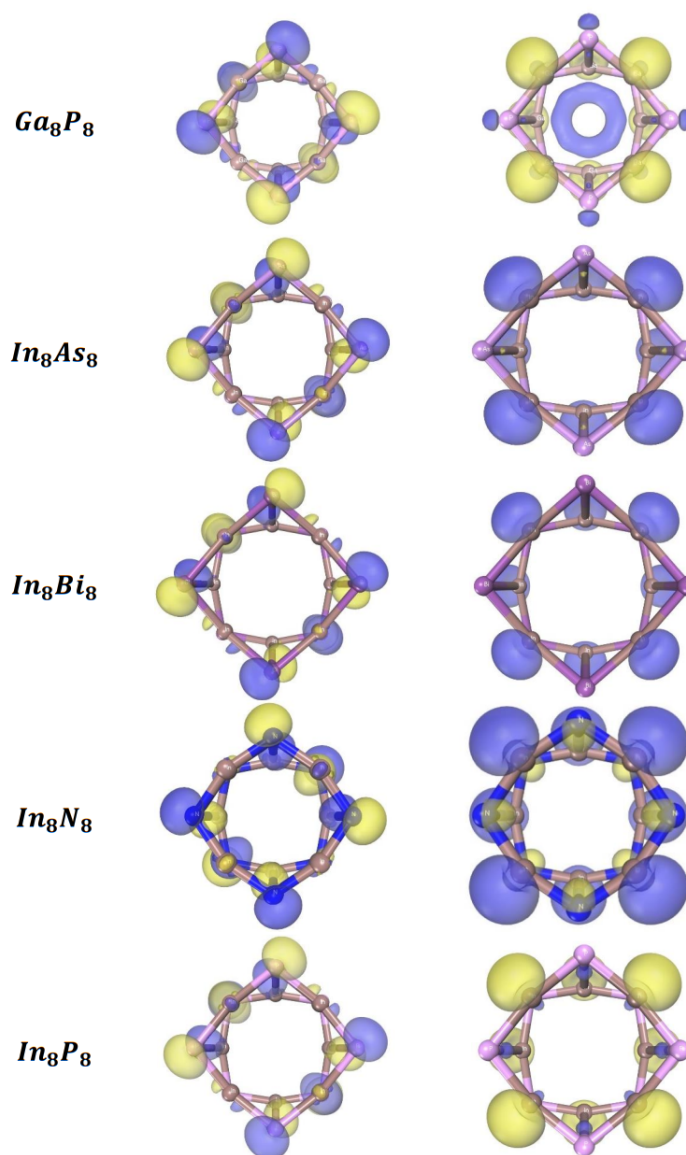


FIGURA 2.11: Orbital molecular de nanoanéis duplos calculados em PBE-DNP. A primeira coluna é a representação HOMO dos nanoanéis duplos e a segunda coluna é a representação LUMO dos nanoanéis duplos. As cores azul e amarela representam o positivo (ao quadrado da parte real da função de onda) e o negativo (ao quadrado da parte imaginária da função de onda), respectivamente. As isosuperfícies HOMO e LUMO são plotadas em $0,03 e/\text{Å}^3$.

força de ligação, indicando os seus próprios comportamentos nucleófilos e eletrófilos, e distribuem a densidade de forma simétrica em relação aos planos paralelos aos eixos dos nanoanéis.

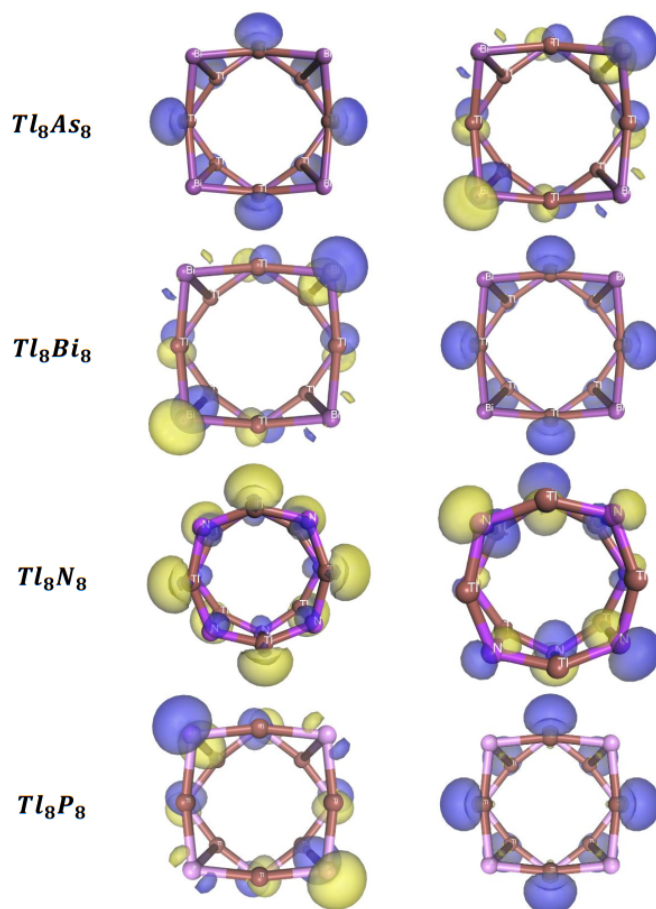


FIGURA 2.12: Orbital molecular de nanoanéis duplos calculados em PBE-DNP. A primeira coluna é a representação HOMO dos nanoanéis duplos e a segunda coluna é a representação LUMO dos nanoanéis duplos. As cores azul e amarela representam o positivo (ao quadrado da parte real da função de onda) e o negativo (ao quadrado da parte imaginária da função de onda), respectivamente. As isosuperfícies HOMO e LUMO são plotadas em $0,03 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Após realizar cálculos que geraram novas configurações, observa-se que certos nanoanéis exibiram uma torção única das camadas [67], que envolvem a rotação das camadas umas em relação às outras. Acredita-se que essas torções sejam observadas nas estruturas devido ao raio atômico do material ser maior, sendo necessário um deslocamento entre as nanocamadas para permitir o arranjo molecular.

Além disso, durante a investigação das propriedades eletrônicas dos nanoanéis duplos, os cálculos foram realizados com otimização geométrica utilizando o funcional GGA-PBE. Na Figura 2.13 mostra-se o DOS dos nanoanéis Al_8N_8 , Al_8P_8 , B_8P_8 e B_8N_8 . Observa-se que o orbital p possui uma contribuição maior em torno do nível de Fermi.

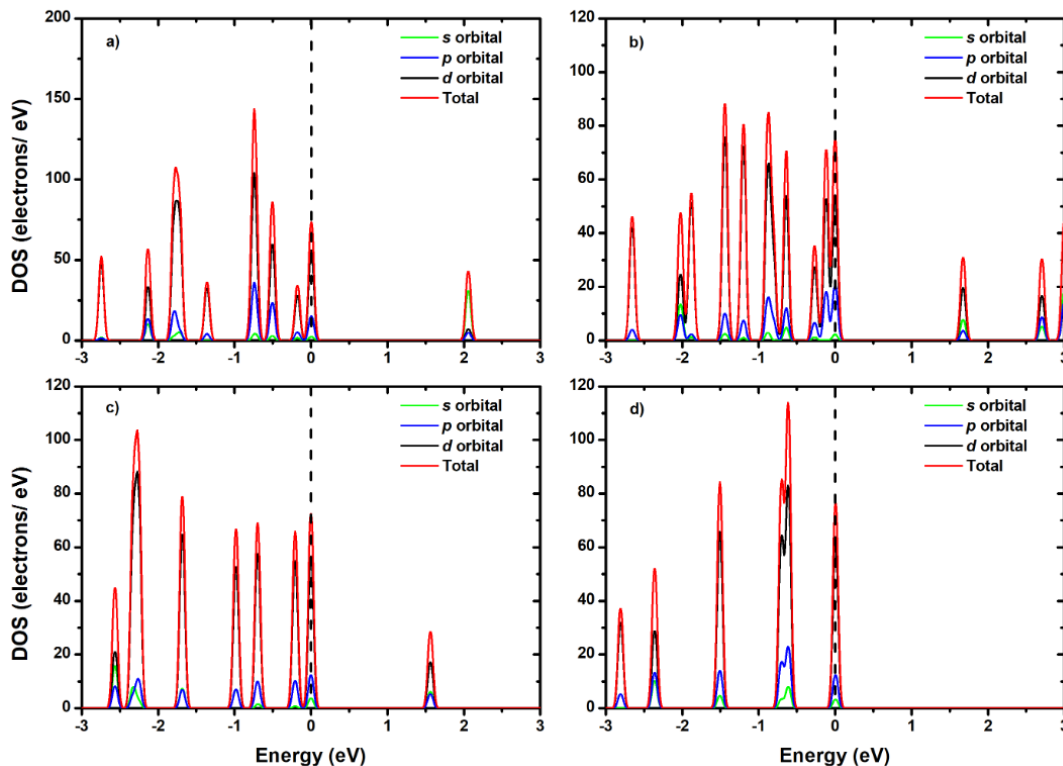


FIGURA 2.13: DOS total de nanoring duplo: a) Al_8N_8 , b) Al_8P_8 , c) B_8P_8 e d) B_8N_8 . Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-PBE e a base DNP.

2.4 Propriedades ópticas

A fim de complementar as propriedades dos nanoanéis recentemente propostos, realizamos uma análise óptica abrangente das estruturas. Os resultados obtidos não apenas nos permitiram obter informações valiosas sobre as propriedades ópticas destas nanoestruturas, como também destacaram sua importância para aplicações futuras. Na verdade, de todos os nanoanéis analisados, apenas quatro apresentaram a absorção mais forte na região visível do espectro eletromagnético, a saber: Al_8N_8 , Al_8P_8 , B_8P_8 , Ga_8N_8 e Ga_8P_8 . Tais resultados enfatizam a singularidade destas nanoestruturas e demonstram aplicações potenciais. Para a análise óptica, examinamos os espectros de absorção óptica dos quatro nanorings, e os resultados correspondentes podem ser vistos nas Figuras 2.14 para Al_8N_8 , em 2.15 para Al_8P_8 , 2.16 para B_8P_8 , 2.17 para Ga_8N_8 e 2.18 para Ga_8P_8 . Além disso, dos quatro nanoanéis duplos, três nanoanéis duplos apresentam picos de maior intensidade na região visível, enquanto apenas um apresenta picos menos intensos, nomeadamente a estrutura Al_8N_8 . No entanto, os limites de comprimento de onda dessas novas estruturas sugerem que esses nanoanéis duplos (Al_8N_8 , Al_8P_8 , B_8P_8 , Ga_8N_8 e Ga_8P_8) podem ser usados como sensores ópticos pois absorvem na faixa do visível no espectro de absorção.

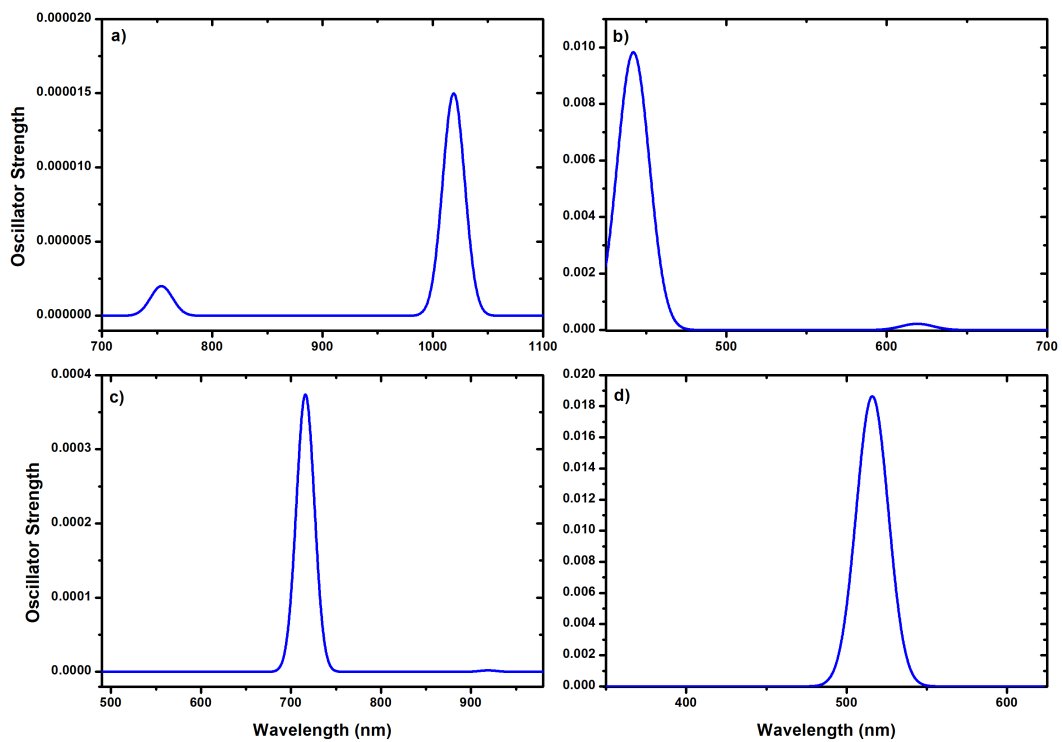


FIGURA 2.14: Espectro de absorção óptica do nanoring duplo a) Al_8As_8 , b) Al_8Bi_8 , c) Al_8N_8 e d) Al_8P_8 .

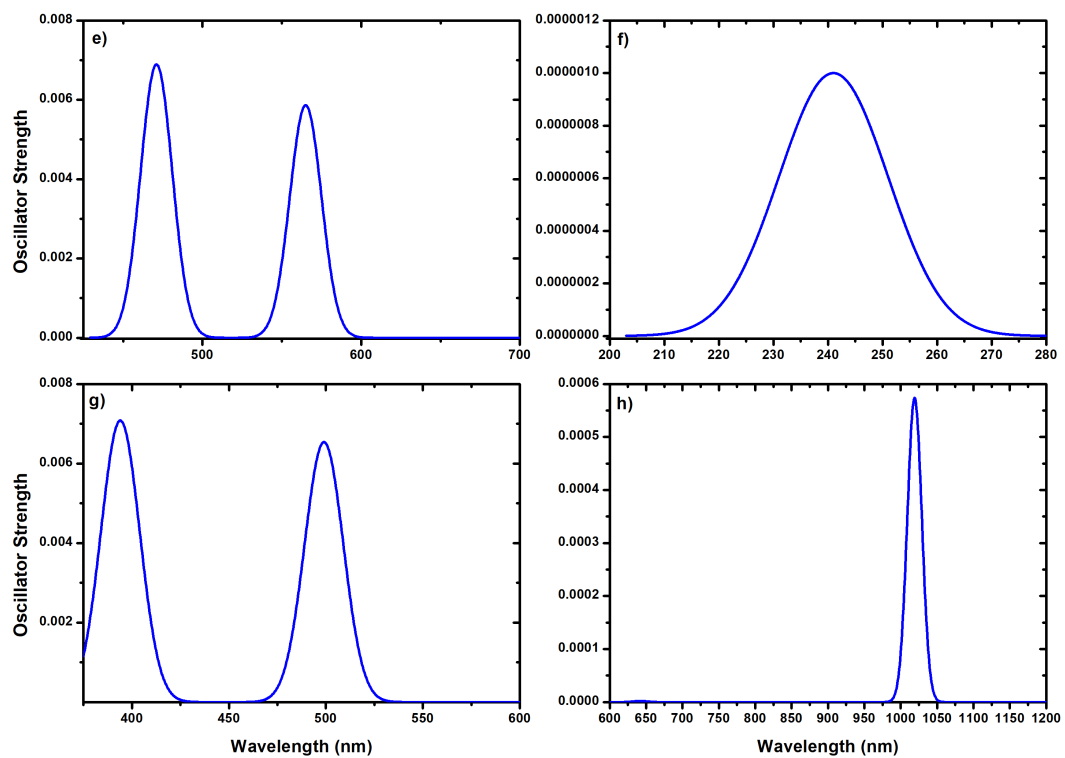


FIGURA 2.15: Espectro de absorção óptica do nanoring duplo e) B_8As_8 , f) B_8N_8 , g) B_8P_8 e h) Ga_8As_8 .

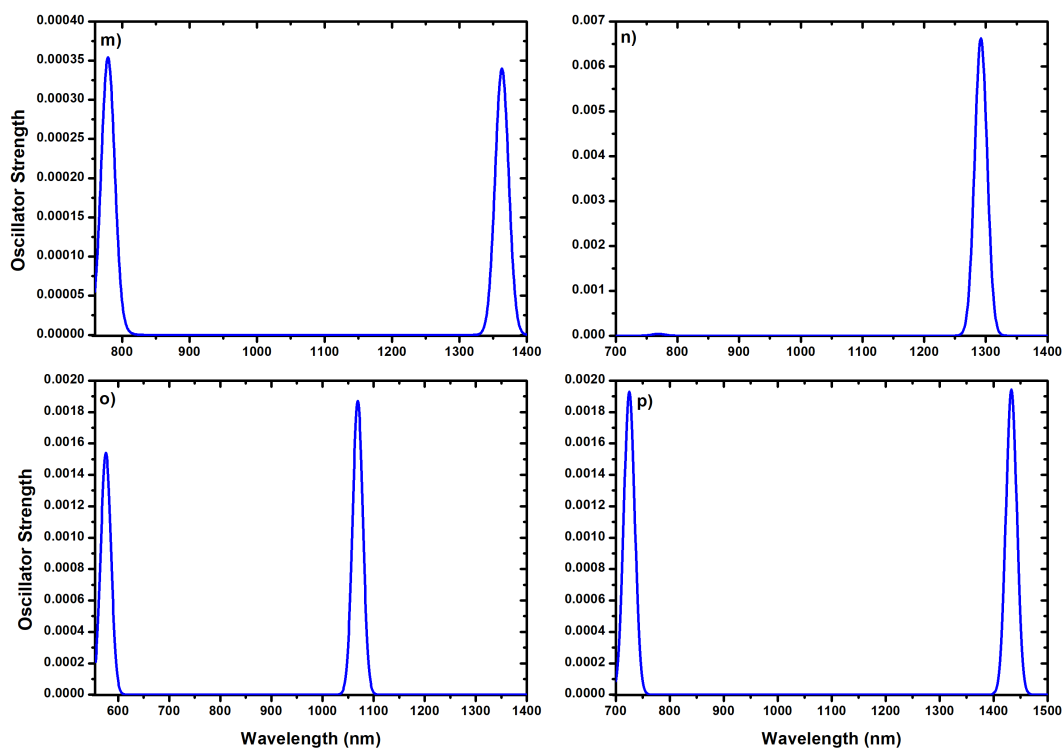


FIGURA 2.16: Espectro de absorção óptica do nanoring duplo i) Ga_8Bi_8 , j) Ga_8N_8 , k) Ga_8P_8 e l) In_8As_8 .

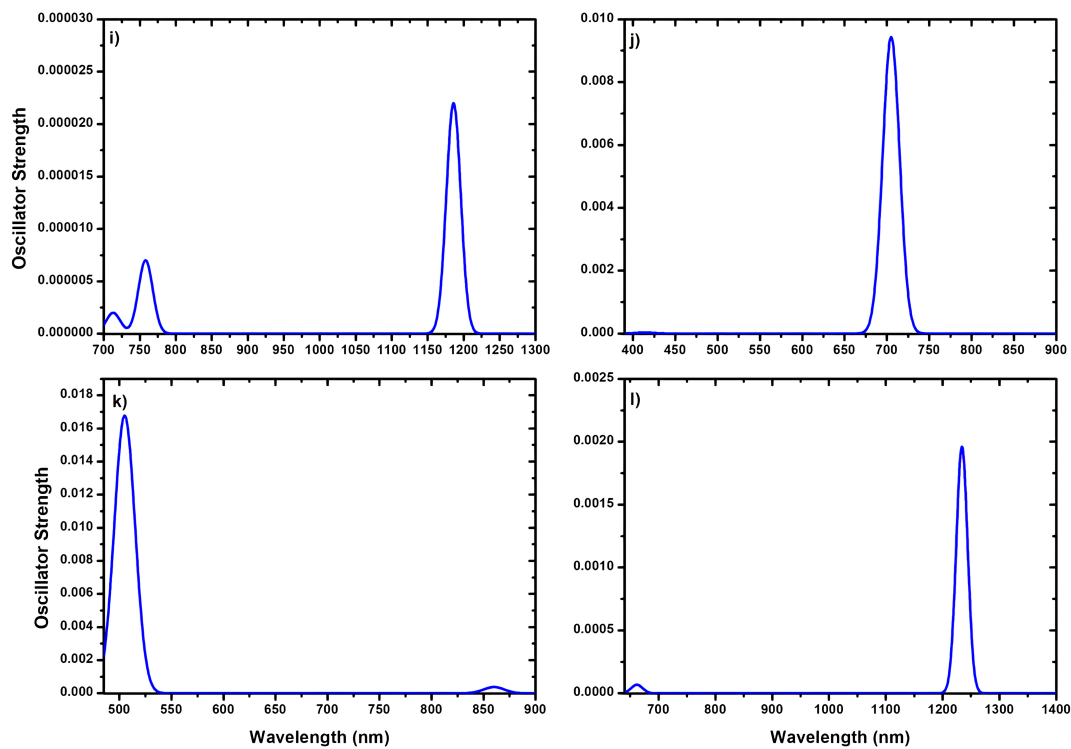


FIGURA 2.17: Espectro de absorção óptica do nanoring duplo m) In_8Bi_8 , n) In_8N_8 , o) In_8P_8 e p) Tl_8As_8 .

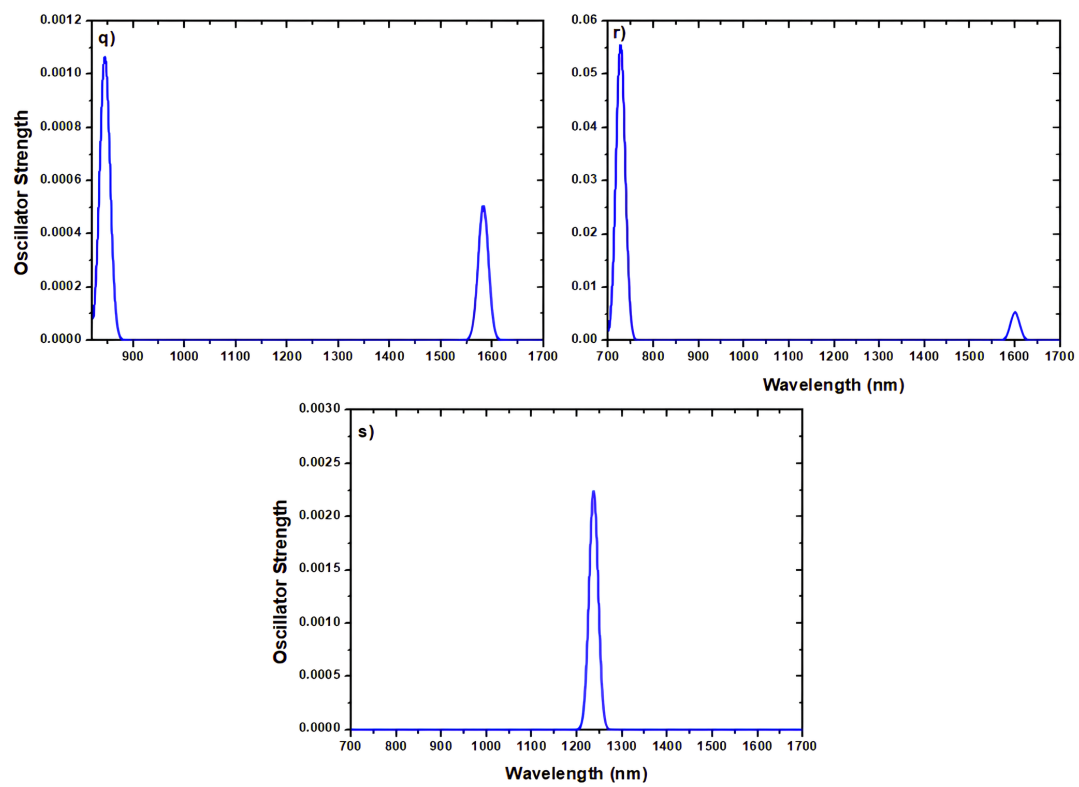


FIGURA 2.18: Espectro de absorção óptica do nanoring duplo q) Tl_8Bi_8 , r) Tl_8N_8 e s) Tl_8P_8 .

Capítulo 3

Nanobelt de Nitreto de Boro

No presente capítulo, empregamo-nos da abordagem do DFT com o intuito de obter informações detalhadas acerca das propriedades estruturais, eletrônicas, termodinâmicas e ópticas dos Nanobelts de BN. Nosso objetivo principal consistiu em realizar uma comparação criteriosa dessas características com as propriedades já estabelecidas dos nanobelts convencionais, visando avaliar minuciosamente o nosso potencial de aplicação dos promissores sistemas em estudo [68].

3.1 Metodologia

O BN Nanobelt, uma nanoestrutura de nitreto de Boro, foi modelado utilizando o software molecular DMol³ [42, 43]. Para a otimização completa da geometria, os funcionais LDA-PWC [69, 70, 71] e GGA-PBE [46] foram empregados. Utilizamos o conjunto de base Double Numerical Plus Polarization (DNP), que incorpora uma função p de polarização em todos os átomos de hidrogênio. Além disso, estabelecemos critérios de convergência, com uma variação máxima de energia abaixo de $1,0 \times 10^{-5} Ha$, força máxima de $2,0 \times 10^{-3} \frac{Ha}{\text{Å}}$, e um deslocamento máximo inferior a $5,0 \times 10^{-3} \text{Å}$. Todos os cálculos foram realizados utilizando o método DFT semi-core pseudopotentials (DSPP) [72], que se substituiu por um único potencial efetivo os elétrons do núcleo.

Após a obtenção da nanoestrutura molecular otimizada por meio do código DMol³, as frequências vibracionais e Raman foram avaliadas, levando em consideração o espectro Raman e utilizando apenas o funcional GGA-PBE, devido aos critérios rigorosos de otimização de geometria. As propriedades vibracionais do nanobelt de nitreto de Boro ($B_{24}N_{24}H_{24}$) serão apresentadas e comparadas com resultados anteriores da literatura.

A absorção óptica foi avaliada para os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE, utilizando o conjunto de bases DNP e considerando os primeiros 80 estados excitados. Além disso, aplicamos o modelo de solvatação COSMO [73] para analisar os efeitos do solvente na absorção óptica, com o solvente diclorometano e uma constante dielétrica de $\epsilon = 9,08$. A aproximação funcional de troca local adiabática (ALDA) [74] foi utilizada em conjunto com a teoria funcional dependente do tempo (TDDFT) [75].

As propriedades termodinâmicas do BN Nanobelt foram calculadas com funcional GGA-PBE e base DNP. Todos os cálculos foram realizados a uma temperatura de 0 K para estimar as propriedades termodinâmicas em temperatura finita. Foram considerados os componentes translacionais, rotacionais e vibracionais para determinar a entalpia, entropia, energia livre e capacidade térmica a pressão constante [76, 77].

Para verificar a estabilidade da estrutura BN Nanobelt em altas temperaturas, realizamos simulações de dinâmica molecular quântica (QMD) totalmente atomísticas, utilizando o código SIESTA (Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos) [78]. As simulações foram executadas em um conjunto NVT com Termostato de nariz, com temperaturas variando de 1000 a 5000 K, em incrementos de 500 K, um passo de tempo de 1 fs e um tempo de produção de 2,0 ps. Para ajustar a temperatura de ruptura, realizamos uma simulação de QMD de 3000 a 4000 K, em incrementos de 100 K. Para os átomos de Boro, nitrogênio e hidrogênio, utilizamos pseudopotenciais não relativísticos do tipo Ceperly-Alder [79] sem correção de núcleo. As configurações eletrônicas do estado fundamental $[2s^2 2p^1]$, $[2s^2 2p^3]$ e $[1s^1]$ foram utilizadas para Boro, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. Utilizamos um cutoff de energia de 50 Rydberg (~ 680 eV) para o cálculo da grade 3D, algumas integrais e a representação de densidades de carga e potenciais.

3.2 Propriedades estruturais

Foram realizadas comparações entre a energia total e a energia de ligação do BN Nanobelt e a molécula de [12]ciclofenaceno utilizando a abordagem GGA-PBE, conforme se apresenta na Tabela 3.1. Verificou-se que a energia total do BN Nanobelt se reduz aproximadamente 1,45 vezes mais em comparação com a do ciclofenaceno. Essa diferença pode ser atribuída ao hamiltoniano eletrônico, que descreve cada um dos sistemas moleculares. O BN Nanobelt possui um maior número de elétrons em relação ao ciclofenaceno, o que resulta em uma diminuição da energia do sistema. Além disso, os resultados da energia de ligação revelam que as ligações carbono-carbono do BN Nanobelt são mais fortes e requerem maior energia para se dissociarem do que as ligações Boro-nitrogênio. Essa análise dos resultados indica uma boa estabilidade eletrônica para o BN Nanobelt.

TABELA 3.1: No presente estudo, foram investigadas as propriedades energéticas do (12)ciclofenaceno e BN Nanobelt, com foco nas energias totais e energias de ligação, em (Ha). Foram considerados os funcionais de troca-correlação PWC e PBE, bem como conjuntos de bases DNP, a fim de explorar de forma abrangente as características desses sistemas moleculares.

Molécula Funcional	[12]ciclofenaceno		BN Nanobelt	
	PWC	PBE	PWC	PBE
Conjunto de base	DNP	DNP	DNP	DNP
Energia Total	-1827.47	-1841.83	-1910.95	-1925.47
Energia de ligação	-17.56	-15.79	-15.81	-14.11

Determinamos o comprimento e o ângulo de ligação da borazina ($B_3H_6N_3$) e os comparamos com os resultados experimentais disponíveis. O comprimento médio da ligação na borazina se determina em 1,429(1) [80], enquanto nossos resultados se indicam valores de 1,423 e 1,437 considerando os funcionais PWC e PBE, respectivamente, utilizando o conjunto de base DNP. Quanto aos ângulos médios de interligação na borazina, os átomos de Boro se apresentam com um ângulo de 117,1(1) graus, enquanto os átomos de nitrogênio se apresentam com um ângulo de 122,9(1) graus[80]. Nossos resultados demonstram ângulos de interligação de 116,8 graus nos átomos de Boro e 123,1 graus nos átomos de nitrogênio (valores médios) para os funcionais PWC e PBE. Esses resultados são consistentes com os comprimentos

e ângulos de ligação observados no BN Nanobelt (consulte a Tabela 3.2), sugerindo que o BN Nanobelt é composto por anéis completamente formados por borazina.

Os comprimentos de ligação do BN Nanobelt se calculam usando os funcionais PWC e PBE e se comparam na Tabela 3.2. Nossos resultados para os comprimentos de ligação do BN Nanobelt se encontram em concordância com o comprimento de ligação bidimensional hexagonal do nitreto de Boro (h-BN) de aproximadamente 1,45 Å, bem como os comprimentos de ligação dos nanotubos de nitreto de Boro (BNNTs), que variam entre 1,437 Å e 1,454 Å [81].

TABELA 3.2: Foram realizados cálculos para determinar o comprimento de ligação (Å) e o ângulo de ligação (grau) do BN Nanobelt, levando em consideração os funcionais PWC e PBE, utilizando o conjunto de base DNP.

BN Nanobelt					
Ligação (Å)	PWC	PBE	Ângulo de ligação (graus)	PWC	PBE
B1-N1	1.413	1.426	B1-N1-B3	121.011	121.004
B1-N2	1.444	1.459	B3-N4-B2	117.736	117.555
B2-N2	1.453	1.468	B2-N2-B1	119.863	119.771
B2-N4	1.446	1.461	N2-B1-N1	118.048	117.949
B3-N1	1.437	1.451	N1-B3-N4	117.985	117.963
B3-N3	1.425	1.439	N4-B2-N2	119.446	119.459
B3-N4	1.451	1.465	B3-N3-B5	119.493	119.744
B4-N4	1.436	1.453	B5-N6-B4	119.562	118.696
B4-N6	1.427	1.443	B4-N4-B3	118.492	118.135
B5-N3	1.428	1.443	N4-B3-N3	118.830	118.878
B5-N5	1.446	1.461	N3-B5-N6	117.061	116.613
B5-N6	1.453	1.468	N6-B4-N4	120.160	120.164
B6-N6	1.444	1.459	B5-N5-B7	117.692	117.556
B6-N7	1.413	1.426	B7-N7-B6	120.933	120.965
B7-N5	1.451	1.465	B6-N6-B5	119.846	119.718
B7-N7	1.437	1.451	N6-B5-N5	119.444	119.556

3.3 Propriedades eletrônicas

Na Tabela 3.3, apresentam-se as energias dos orbitais moleculares HOMO (mais alto ocupado), LUMO (mais baixo não ocupado) e a diferença entre eles, denominada de GAP (HOMO-LUMO), para ambos os sistemas moleculares. Com base nessas considerações, pode-se inferir que o nanofita de nitreto de Boro (BN) é uma estrutura altamente estável. Os resultados apresentados na Tabela 3.3 corroboram essa inferência, indicando que o BN Nanobelt possui propriedades isolantes. Essa característica isolante já era esperada, uma vez que outras estruturas de nitreto de Boro, como os nanotubos de BN (BNNTs), também se isolam, apresentando uma larga faixa de energia proibida (gap) de 5-6 eV [82, 83]. A Figura 3.1 ilustra a representação dos orbitais moleculares de fronteira, evidenciando a preferência do HOMO pelos átomos de nitrogênio. Essa preferência pode ser atribuída à eletronegatividade, uma vez que o átomo de nitrogênio é mais eletronegativo que o átomo de Boro.

Com o intuito de investigar as propriedades eletrônicas do BN Nanobelt proposto, procedemos à realização de cálculos de energia de lacuna, densidade total de estados (DOS - Density of States) e densidade parcial de estados (PDOS - Partial

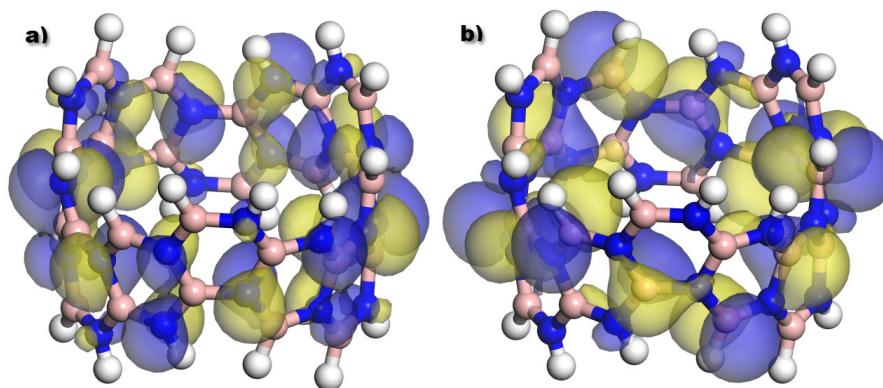


FIGURA 3.1: Orbitais moleculares de fronteira BN Nanobelt calculados em PBE/DNP (Isovalor 0,015). **a)** representação BN Nanobelt HOMO e **b)** representação BN Nanobelt LUMO. As cores azul e amarelo representam o positivo (quadrado do módulo da parte real da função de onda) e negativo (quadrado do módulo da parte imaginária da função de onda), respectivamente. Os átomos de Boro, nitrogênio e hidrogênio são ilustrados por esferas rosa, azul e branca, respectivamente

Density of States) após a otimização da geometria utilizando os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE. A DOS de um sistema molecular descreve o número de estados que podem ser ocupados em cada faixa de energia.

TABELA 3.3: HOMO, LUMO, GAP e Dureza (η) energias (em eV) de (12)ciclofenaceno e BN Nanobelts considerando funcionais PBE e PWC com conjuntos de bases DNP.

Molécula Funcional	(12)ciclofenaceno		BN Nanobelt	
	PWC	PBE	PWC	PBE
Conjunto de base	DNP	DNP	DNP	DNP
ϵ HOMO	-4.84	-4.64	-6.14	-5.92
ϵ LUMO	-3.04	-2.85	-1.58	-1.30
GAP	1.80	1.79	4.56	4.62
Dureza (η)	0.90	0.89	2.28	2.31

Do DOS total, a partir da Figura 3.2, pode-se concluir a característica de isolamento do BN Nanobelt através da análise do nível de Fermi, enquanto o nível de Fermi é considerado 0 eV. Descobrimos que o orbital p tem uma grande contribuição para o DOS em torno do nível de Fermi. A partir do PDOS, pode-se inferir que os orbitais atômicos p contribuem mais na região de valência, e na região de condução, os orbitais p e d contribuem predominantemente.

3.4 Propriedades vibracionais

Para determinar as intensidades infravermelhas (IR) de um modo específico, podemos avaliar a contribuição de todas as transições momentâneas desse modo. Essas contribuições se expressam em termos da matriz A (tensores de polaridade atômica) e se relacionam com os autovetores do Hessiano ponderado em massa, conforme

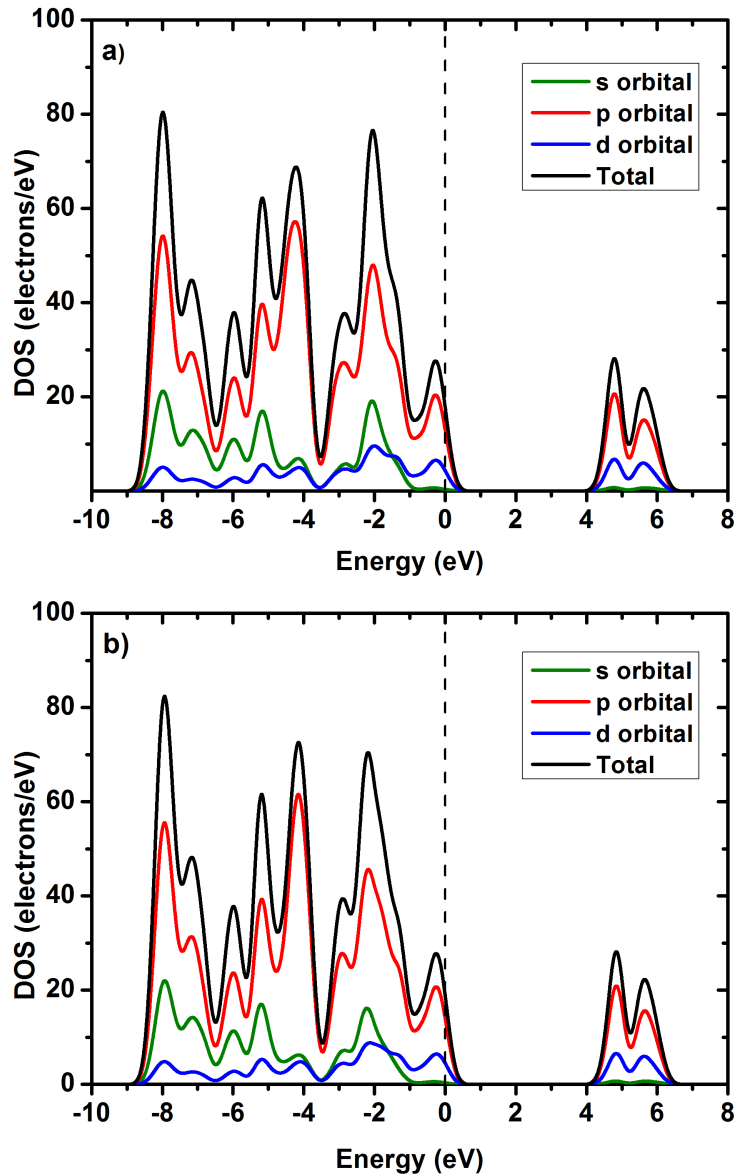


FIGURA 3.2: BN Nanobel total DOS e PDOS a) LDA-PWC, b) GGA-PBE.

descrito pela Equação 3.4.1 [84], i.e.,

$$I_i = \left(\sum_{j,k} F'_{ij} A_{j,k} \right)^2 . \quad (3.4.1)$$

Os autovetores do modo normal, denotados por F' , desempenham um papel fundamental no estudo do espectro Raman, o qual se baseia no fenômeno de espalhamento inelástico de luz monocromática, conhecido como efeito Raman. Este fenômeno resulta no deslocamento da energia dos fótons incidentes para frequências superiores ou inferiores, sendo empregado para investigar modos vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência. A magnitude dessa mudança de energia é determinada pelos frequências vibracionais, enquanto a proporção da luz

é espalhada de forma inelástica é definida pelas derivadas espaciais da polarização macroscópica [85], seguindo uma abordagem descrita em trabalhos anteriores para diferentes tipos de sistemas [86, 87, 88, 89, 77].

Após o cálculo das atividades Raman, o código DMol³ é capaz de exibir as seções transversais Raman correspondentes (intensidade) para o componente Stokes do modo i -ésimo, em um determinado experimento com uma determinada frequência de luz incidente e temperatura. Essa intensidade pode ser calculada usando a Equação 3.4.2 [85]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(2\pi v_s)^4}{c^4} \frac{h(n_i+1)}{8\pi^2 v_c} \frac{I^{Ram}}{45}, \quad (3.4.2)$$

sendo que v_s é a frequência da luz espalhada, c é a velocidade da luz, h é a constante de Planck, n_i é o Bose-Einstein fator estatístico, e I^{Ram} é a atividade Raman do determinado modo. O parâmetro v_s pode ser obtido a partir da frequência de luz incidente v_0 , ou seja, $v_s = v_0 - v_i$, podemos calcular Raman intensidades nas condições experimentais T e v_0 .

O grupo de simetria da molécula de nitreto de Boro nanobelt ($B_{24}N_{24}H_{24}$) é S_6 com cerca de 106 modos ativos para ambos IR e Raman. As frequências calculadas para a molécula nanobelt através da abordagem GGA são mostrados na Tabela 3.4, com alguns frequências próximas aos cálculos teóricos e experimentais resultados, apesar de estar relacionado com estruturas periódicas do nitreto de Boro de parede simples nanotubos [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96]. Olhando para as frequências teóricas de IR, de acordo com o Tabela 3.4, na região de baixa frequência de 26 a 100 cm^{-1} , caracterizado pelo movimento de alongamento de N-H e ligações B-H, dobramento de ligações H-B-N, N-B-N e H-N-B, e o movimento de torção das ligações B-N-B-N, H-B-N-B, H-N-B-N. Na região de 100 a 211 cm^{-1} sendo relacionado ao alongamento movimento das ligações N-H e B-H, dobramento de N-B-N, H-N-B e H-B-N ligações, o movimento de torção das ligações H-B-N-B, B-N-B-N e H-N-B-N, e o movimento de torção fora do plano das ligações N-N-N-B e B-B-B-N. Entre frequências 223 e 390 cm^{-1} também inclui um movimento de alongamento dos títulos B-N, além dos mencionados em a região anterior. A região entre 448 e 1200 cm^{-1} (com modos ativos Raman e IR [93]), o modos vibracionais são representados por: movimento de alongamento de N-H, ligações B-H e B-N, dobramento de ligações N-B-N, H-N-B e H-B-N, o movimento de torção de H-B-N-B, B-N-B-N, H-N-B-N e N-B-N-B (modo adicional) ligações e movimento de torção fora do plano de Ligações N-N-N-B e B-B-B-N. No 1224-1500 cm^{-1} faixa em frequências médias (com Raman e IR ativo modos [93]), os modos vibracionais estão relacionados com o movimento de alongamento das ligações N-H, B-H e B-N, flexão de N-B-N, ligações H-N-B e H-B-N, o movimento de torção de H-B-N-B, B-N-B-N, Ligações H-N-B-N e N-B-N-B e movimento de torção fora do plano de Ligações N-N-N-B e B-B-B-N, com ênfase no estiramento mais forte movimento de títulos B-N. Na região das frequências mais altas, entre 1500 e 2610 cm^{-1} , aproximadamente, os modos são atribuídos ao movimento de estiramento muito forte das ligações H-B, flexão das ligações N-B-N, H-N-B e H-B-N, o movimento de torção de Ligações H-B-N-B, B-N-B-N, H-N-B-N e N-B-N-B e fora do plano o movimento de torção das ligações N-N-N-B e B-B-B-N. A partir de 3500 cm^{-1} , os modos vibracionais estão relacionados com uma forte movimento de alongamento das ligações H-N, flexão de N-B-N, H-N-B e H-B-N ligações e movimento de torção de H-B-N-B, B-N-B-N, H-N-B-N e ligações N-B-N-B.

A Figura 3.3 apresenta o espectro de espalhamento Raman calculado, utilizando o funcional GGA-PBE. Na faixa de 0-1600 cm^{-1} , observa-se um pico proeminente em 26,8 cm^{-1} , no regime de baixa frequência. Este pico é atribuído a uma combinação de movimentos, incluindo o alongamento das ligações N-H, o dobramento das ligações

H-B-N, N-B-N e H-N-B, e o movimento de torção das ligações B-N-B-N, todos se manifestando.

Além disso, o segundo pico mais intenso ocorre em $123,5 \text{ cm}^{-1}$ e está relacionado ao alongamento das ligações N-H e B-H, ao dobramento das ligações N-B-N, H-N-B e H-B-N, ao movimento de torção das ligações H-B-N-B, B-N-B-N e H-N-B-N, bem como ao movimento de torção fora do plano das ligações N-N-N-B e B-B-B-N.

O terceiro pico mais intenso é observado em $305,9 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo ao movimento de alongamento das ligações N-H, B-H e B-N, flexão das ligações N-B-N, H-N-B e H-B-N, o movimento de torção das ligações H-B-N-B, B-N-B-N e H-N-B-N, bem como o movimento de torção fora do plano das ligações N-N-N-B e B-B-B-N.

Além disso, há um quarto pico intenso em $1360,3 \text{ cm}^{-1}$ ($1364,7$ [90], 1376 [91], 1365 [95] e 1366 cm^{-1} [96]), que está associado principalmente a modos tangenciais de alta frequência em estruturas periódicas de h-BN. Este pico é o principal destaque nos espectros e pode ser atribuído principalmente a um movimento de estiramento mais intenso das ligações B-N, juntamente com o dobramento das ligações N-B-N, H-N-B e H-B-N.

Além dos picos mencionados, podem ser observados picos menores até 1600 cm^{-1} , que estão relacionados a modos vibracionais na mesma faixa dos modos ativos no infravermelho. Na faixa de $2500\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$, onde as frequências são mais altas, o pico mais intenso ocorre em $2607,5 \text{ cm}^{-1}$ e está principalmente associado a um forte movimento de estiramento das ligações H-B.

3.5 Propriedades ópticas

A Figura 3.4 ilustra o pico de absorção óptica do BN Nanobelt, obtendo-se por meio de cálculos utilizando os funcionais LDA-PWC (que se representam pela linha tracejada vermelha) e GGA-PBE (que se representam pela linha preta sólida), considerando o conjunto de bases DNP e a molécula se imergindo em diclorometano.

Nesse resultado, todos os estados excitados do sistema em estudo são apresentados. As transições HOMO-LUMO se manifestam por si mesmas nos dois primeiros picos de absorção, que se encontram em uma faixa de energia entre 4.8 eV (258 nm) e 5.0 eV (248 nm). Os picos de absorção mais intensos se encontram entre 5.0 eV (248 nm) e 5.3 eV (234 nm). Posteriormente, observam-se picos menores de absorção em torno de 5.95 eV (208 nm). É digno de nota que os valores de absorbância do BN Nanobelt são obtidos nesta análise de maneira excelente concordante com estudos anteriores que investigaram as propriedades ópticas experimentais de nanotubos de nitreto de Boro, os quais mostraram picos de absorbância em 4.45 , 5.5 e 6.15 eV [97]. Com base nesses resultados ópticos promissores, pode-se inferir que o nanobelt BN apresenta um potencial significativo para aplicações em optoeletrônica, especialmente como um detector de radiação ultravioleta (UV).

3.6 Propriedades termodinâmicas

Na Figura 3.5, é possível observar os potenciais termodinâmicos dos sistemas em estudo. Na Figura 3.5a, a entropia é apresentada em função da temperatura na faixa de $0\text{-}1000 \text{ K}$. Notavelmente, o nanobelt BN se exhibe com uma entropia maior em comparação ao nanobelt (12)ciclofenaceno. Isso sugere que o BN Nanobelt se sensibiliza mais às variações de temperatura, reagindo de forma mais pronunciada a essas mudanças em comparação ao (12)ciclofenaceno.

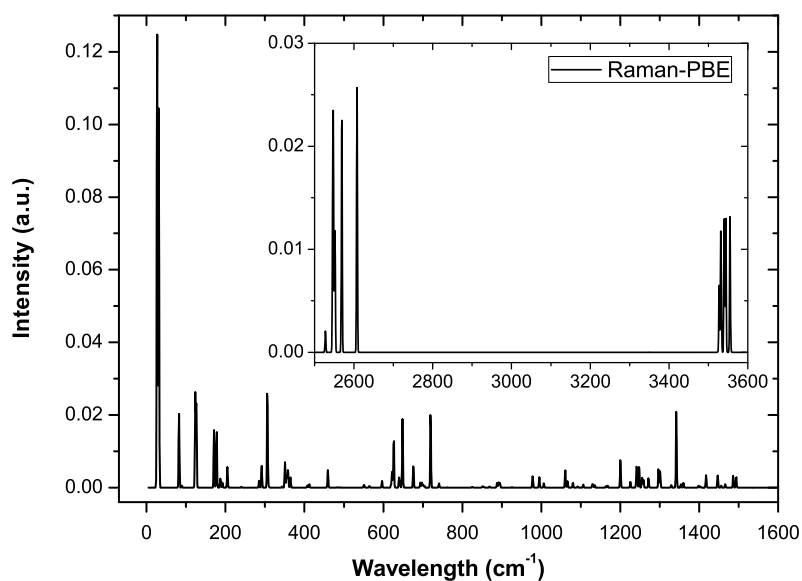


FIGURA 3.3: Espectro Raman de nanobelt no 0-3600 intervalo de cm^{-1} usando a correlação de troca GGA-PBE funcional.

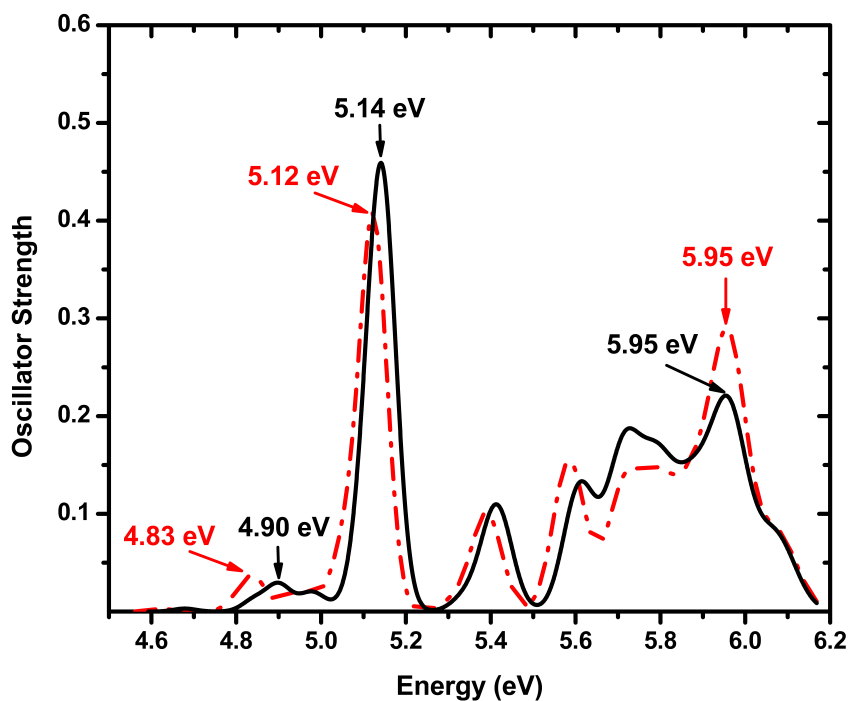


FIGURA 3.4: Cálculos de picos de absorção de BN Nanobelt realizados através do funcional PWC (linha tracejada vermelha) e PBE (linha preta sólida) considerando conjunto de base DNP e solvente diclorometano.

TABELA 3.4: Tabela de atribuição IR e Raman de BN Nanobelt

N	$k(\text{cm}^{-1})$	IR	Raman	N	$k(\text{cm}^{-1})$	IR	Raman	N	$k(\text{cm}^{-1})$	IR	Raman	N	$k(\text{cm}^{-1})$	IR	Raman
1	26.8	N	Y	54	512.3	Y	N	107	887.1	Y	N	160	1297.0	N	Y
2	30.9	N	Y	55	550.5	N	Y	108	887.2	N	Y	161	1301.1	N	N
3	35.3	Y	N	56	551.3	N	Y	109	889.4	Y	N	162	1301.8	N	Y
4	47.0	Y	N	57	553.6	Y	N	110	891.8	N	Y	163	1329.2	Y	Y
5	75.9	Y	N	58	559.0	Y	N	111	895.0	N	Y	164	1342.0	N	Y
6	78.2	Y	N	59	561.8	Y	N	112	901.8	Y	N	165	1347.1	Y	N
7	82.2	N	Y	60	564.6	N	Y	113	904.3	Y	N	166	1349.9	Y	N
8	89.3	N	Y	61	596.6	N	Y	114	925.7	N	N	167	1352.5	Y	N
9	123.5	N	Y	62	601.0	Y	N	115	978.1	N	Y	168	1353.8	N	Y
10	126.1	N	N	63	604.1	Y	N	116	981.8	Y	N	169	1360.3	N	Y
11	134.0	Y	N	64	619.3	N	Y	117	995.2	N	Y	170	1391.4	Y	N
12	135.2	Y	N	65	622.0	N	Y	118	997.0	Y	Y	171	1395.0	Y	N
13	157.7	Y	N	66	626.2	N	Y	119	1005.0	Y	Y	172	1398.2	N	Y
14	171.0	N	N	67	632.7	Y	N	120	1006.4	N	Y	173	1402.6	N	Y
15	177.6	N	N	68	633.5	Y	N	121	1060.7	N	Y	174	1416.0	Y	N
16	186.6	Y	N	69	639.7	N	Y	122	1061.8	Y	N	175	1417.5	N	Y
17	187.0	N	N	70	640.5	Y	N	123	1065.5	Y	N	176	1429.2	Y	N
18	192.1	N	N	71	642.2	N	N	124	1066.3	N	Y	177	1437.3	Y	N
19	192.2	Y	N	72	642.7	Y	Y	125	1077.3	Y	N	178	1447.0	N	Y
20	204.7	N	Y	73	648.3	N	Y	126	1079.6	N	Y	179	1455.7	N	Y
21	211.3	Y	N	74	656.7	Y	N	127	1080.1	N	Y	180	1463.4	Y	N
22	223.8	Y	N	75	658.7	Y	N	128	1082.4	Y	N	181	1466.0	N	N
23	227.2	Y	N	76	673.0	Y	N	129	1091.9	N	Y	182	1467.0	Y	N
24	240.5	N	Y	77	675.7	N	Y	130	1095.2	Y	N	183	1478.8	Y	N
25	273.8	Y	N	78	675.9	N	Y	131	1103.0	Y	N	184	1486.1	N	Y
26	285.0	N	Y	79	689.5	Y	N	132	1106.3	N	Y	185	1493.8	N	Y
27	291.3	Y	N	80	692.7	Y	N	133	1124.3	Y	N	186	1497.8	Y	N
28	291.4	N	Y	81	693.0	N	Y	134	1129.2	N	Y	187	2527.44	N	Y
29	294.7	Y	N	82	693.7	N	Y	135	1130.7	N	Y	188	2527.48	Y	Y
30	305.9	N	Y	83	696.3	Y	N	136	1135.0	N	Y	189	2545.9	N	Y
31	310.1	N	N	84	697.7	N	Y	137	1138.3	Y	N	190	2546.4	Y	Y
32	313.8	Y	N	85	700.7	N	Y	138	1139.8	Y	N	191	2547.3	Y	Y
33	320.7	Y	N	86	704.3	N	Y	139	1157.1	Y	N	192	2547.6	N	N
34	327.5	Y	N	87	707.0	Y	N	140	1163.5	N	Y	193	2551.6	N	Y
35	343.3	N	N	88	710.5	Y	N	141	1168.2	N	Y	194	2551.7	Y	N
36	350.8	N	Y	89	715.6	Y	N	142	1183.2	Y	N	195	2568.9	N	Y
37	351.5	Y	N	90	719.5	N	Y	143	1184.1	Y	N	196	2569.2	Y	Y
38	354.5	Y	N	91	724.8	Y	N	144	1200.5	N	Y	197	2607.58	Y	Y
39	354.7	N	Y	92	740.5	N	Y	145	1224.1	Y	Y	198	2607.58	Y	Y
40	356.1	N	N	93	741.3	N	Y	146	1225.8	N	Y	199	3527.03	N	Y
41	358.4	N	Y	94	752.0	Y	N	147	1238.1	Y	Y	200	3527.08	Y	Y
42	364.6	N	N	95	755.7	Y	N	148	1240.7	N	Y	201	3531.11	N	Y
43	367.7	Y	Y	96	761.8	N	N	149	1242.0	N	N	202	3531.16	Y	Y
44	386.4	Y	N	97	796.5	Y	N	150	1242.4	Y	Y	203	3532.0	N	N
45	389.9	Y	N	98	823.5	N	Y	151	1246.4	Y	Y	204	3532.1	Y	Y
46	407.6	N	N	99	826.6	N	Y	152	1247.9	N	Y	205	3540.08	Y	Y
47	412.2	N	Y	100	848.4	Y	N	153	1250.7	Y	N	206	3540.09	N	Y
48	448.8	Y	N	101	851.1	N	Y	154	1255.3	N	Y	207	3544.10	Y	Y
49	451.6	Y	N	102	851.2	Y	Y	155	1258.8	N	Y	208	3544.12	N	Y
50	456.7	Y	N	103	854.4	N	Y	156	1271.6	N	Y	209	3554.73	Y	Y
51	459.2	N	Y	104	865.3	Y	N	157	1273.9	Y	N	210	3554.74	N	Y
52	483.2	N	Y	105	869.0	N	Y	158	1277.1	Y	N	-	-	-	-
53	489.6	N	Y	106	878.3	Y	N	159	1284.5	Y	N	-	-	-	-

A Figura 3.5b exibe a capacidade calorífica a pressão constante para ambos os sistemas moleculares. É perceptível que as curvas apresentam um comportamento similar, indicando que o BN Nanobelt absorve ligeiramente mais calor do que o (12)ciclofenaceno. Isso implica que o BN Nanobelt demanda uma maior quantidade de energia para elevar sua temperatura em 1 K. Vale ressaltar que os nanotubos de BN são conhecidos por sua alta condutividade térmica [98], portanto, espera-se que o BN Nanobelt também exiba uma alta condutividade térmica.

A Figura 3.5c apresenta a entalpia em função da temperatura. Observa-se um comportamento exponencial para ambos os sistemas moleculares à medida que a temperatura aumenta. Na faixa de temperatura de 0-1000 K, a entalpia do nanobelt BN (quadrado-azul) é menor em comparação ao (12)ciclofenaceno, o que indica que o BN Nanobelt requer menos energia para se sintetizar em relação ao (12)ciclofenaceno.

Por fim, a Figura 3.5d exibe a energia livre para ambas as moléculas. Os resultados revelam que, no intervalo de 0-1000 K, a energia livre é positiva, ou seja, não há formação espontânea. Para fins de comparação, a energia livre do BN Nanobelt

em 1000 K é de 6,1 kcal/mol, enquanto para o (12)ciclofenaceno, a energia livre em 1000 K é de 59,9 kcal/mol. Apesar desses resultados, o BN Nanobelt apresenta a menor energia livre em comparação ao (12)ciclofenaceno, indicando uma possibilidade mais favorável para sua síntese.

Para ambas as estruturas moleculares mencionadas, tanto a entropia quanto a entalpia aumentam conforme a temperatura se eleva, o que sugere que todas essas reações são endotérmicas. Além disso, o BN Nanobelt apresenta valores menores de entalpia e energia livre em relação ao (12)ciclofenaceno, indicando um potencial para a síntese. No entanto, é importante ressaltar que não podemos garantir a ocorrência da síntese, uma vez que o processo é complexo e depende de diversos fatores.

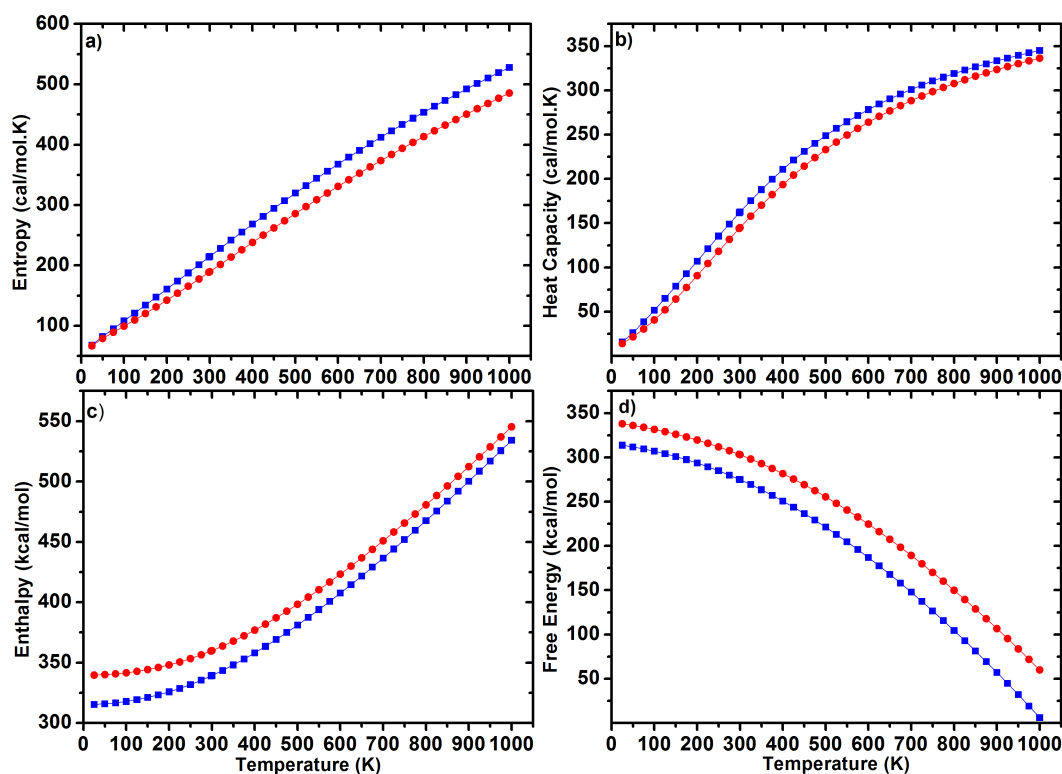


FIGURA 3.5: Potenciais termodinâmicos de (12)ciclofenaceno (círculos-vermelho) e BN Nanobelt (quadrado-azul): a) Entropia, b) Capacidade calorífica, c) Entalpia e d) Energia livre.

3.7 Propriedades da dinâmica quântica

Utilizando o software SIESTA [78], procedemos à realização de uma dinâmica molecular quântica com o objetivo de investigar a estabilidade do BN Nanobelt em condições de alta temperatura. Para ilustrar visualmente os momentos em que essa estrutura molecular começa a se romper, nós nos apresentamos na Figura 3.6 uma série de quadros representativos da simulação de dinâmica molecular. Nossas observações revelaram que o BN Nanobelt se submete a uma quebra significativa a uma temperatura de 3000 K (equivalente a aproximadamente 27 °C), demonstrando uma notável estabilidade térmica nessa estrutura.

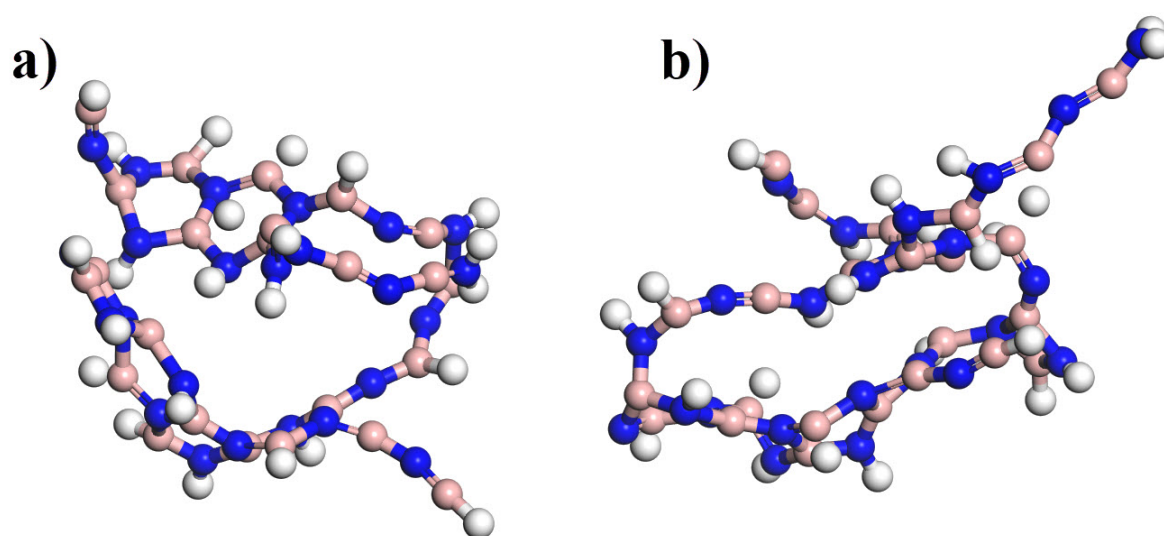


FIGURA 3.6: *Frame* de ruptura para BN Nanobelt a 3000K a) *Frame* 1070, b) *Frame* 1474.

Capítulo 4

Conclusões

Na presente pesquisa, foram-se analisados 19 nanoanéis duplos, cada um composto por variações em dez elementos distintos: Boro (B), Alumínio (Al), Gálio (Ga), Índio (In), Tálho (Tl), Nitrogênio (N), Fósforo (P), Arsênio (As), Antimônio (Sb) e Bismuto (Bi). Utilizando cálculos de DFT e TD-DFT, as estruturas foram calculadas e otimizadas, demonstrando geometrias otimizadas de acordo com as expectativas teóricas. Além disso, a análise das frequências vibracionais confirmou que todas as estruturas se encontram em estados estáveis, sem passarem por transições de estado, reforçando sua viabilidade química.

Destaca-se que o estudo revelou a energia do gap (HLgap) como um indicador crucial das propriedades condutoras, semicondutoras ou isolantes dos materiais. Entre os nanoanéis investigados, o nanoanel duplo B_8N_8 se destacou como um material isolante, apresentando um HLgap de $4,7eV$. Outros nanoanéis, como Ga_8N_8 , Al_8As_8 , Tl_8N_8 , B_8P_8 , Al_8P_8 e Al_8N_8 , foram identificados como semicondutores, com HLgap variando entre $1,2eV$ e $2,1eV$. Por outro lado, a maioria dos nanoanéis duplos mostrou um HLgap inferior a $1eV$, indicando características de semicondutores com uma faixa de energia estreita.

A investigação dos orbitais HOMO e LUMO revelou sua distribuição pelos nanoanéis duplos, influenciando a formação de ligações nos estados fundamentais e excitados. A simetria na distribuição de densidade em relação aos planos paralelos aos eixos dos nanoanéis foi evidenciada. Além disso, o deslocamento do espectro de absorção para a região visível, com picos de absorção em várias faixas do espectro visível, sugere que essas estruturas possuem potencial fotovoltaico. Quatro das estruturas, Al_8N_8 , Al_8P_8 , B_8N_8 e B_8P_8 , convergiram para o funcional utilizado, exibindo características de estabilidade. Apesar de ainda não terem sido sintetizadas, essas estruturas podem ser alvo de investigações futuras mais detalhadas, dada a promissora combinação de propriedades químicas e ópticas.

Na segunda parte do estudo, o foco recaiu sobre o BN Nanobelt, um nanomaterial que foi cuidadosamente investigado por meio de cálculos *ab initio* dentro da abordagem DFT, com foco na avaliação de suas propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas. A estabilidade do BN Nanobelt foi meticulosamente avaliada por meio de uma análise de frequências vibracionais, na qual todas as frequências foram encontradas como positivas, indicando sua robustez estrutural. Além disso, demonstramos que o BN Nanobelt possui um caráter de isolante, com um band gap estimado em torno de $4,6eV$, sugerindo seu potencial para aplicações em dispositivos semicondutores.


A análise de dureza revelou que o BN Nanobelt exibe alta estabilidade química, um fator crucial para sua utilização em ambientes adversos. Além disso, a investigação dos espectros de absorção óptica destacou sua notável capacidade de absorver radiação UV, o que sugere sua possível aplicação como um detector de radiação ultravioleta. Destarte, os cálculos de potenciais termodinâmicos indicam que o BN

Nanobelt é termodinamicamente viável para a síntese. As frequências de infravermelho (IR) e Raman calculadas proporcionaram informações valiosas sobre os modos vibracionais ativos, incluindo alongamentos, flexões e torções de ligações. O espectro Raman calculado exibiu um pico mais intenso em $26,8\text{cm}^{-1}$, correspondente a movimentos de estiramento de ligações NH, flexão de HBN, NBN e ligações HNB, bem como movimento de torção de ligações BNB. Por fim, os resultados de dinâmica molecular em escala quântica demonstraram que o BN Nanobelt mantém alta estabilidade mesmo em temperaturas extremamente elevadas, aproximadamente 3000K. Essas descobertas ressaltam o potencial do BN Nanobelt como um material promissor em diversas aplicações, que vão desde eletrônicos até sensores de radiação UV.

Apêndice A

First-principle Investigation of Boron Nitride Nanobelt


Computational and Theoretical Chemistry 1208 (2022) 113571




Contents lists available at ScienceDirect

Computational and Theoretical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/comptc





First-principle investigation of boron nitride nanobelt

Leonardo S. Barbosa^{a,*}, Bruna C.C. de Almeida^a, Edvan Moreira^b, David L. Azevedo^a

^a Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, DF, Brazil
^b Physics Department, State University of Maranhão (UEMA), São Luís, MA, Brazil

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p>Keywords: BN-nanobelt DFT Structural Stability Electronic Properties Optical Properties Thermodynamic Properties</p>	<p>In this paper, we report a new boron nitride molecular structure called BN-nanobelt, an inorganic analog of (12) cyclophane synthesized in 2017. An extensive investigation using Density Functional Theory (DFT) and Quantum Molecular Dynamics (QMD) calculations showed that BN-nanobelt is a structurally and thermally stable molecule with all positive vibrational frequencies. BN-nanobelt behaves as an insulator, and it absorbs in the ultraviolet region, suggesting a potential application as a UV detector. All results presented in this paper indicate structural stability and the possibility of its synthesis. We hope that the proposed BN-nanobelt structure could stimulate further experimental investigations on its synthesis and bring potential novel technological applications.</p>

1. Introduction

Over the last half-century, theoretical and experimental research of a new kind of organic molecules has been made. Heilbronner [1] was the first who introduced a new class of aromatic molecules called carbon nanobelts. His studies dealt with the orbital structure in the hypothetical (n) cyclacenes [2]. These aromatic belts predict radially oriented p orbitals and interesting photoluminescence properties confirmed by experiment [3,4]. Since Heilbronner inaugurates aromatic carbon nanobelt investigations, other groups proposed new aromatic nanobelts of (n) cyclacene type [5–7], however, they have faced some difficulties in its synthesis due to strain and high reactivity [8]. Carbon nanobelt follows the same symmetry nomenclature patterns of the nanotubes (armchair and zigzag) and consists of a loop of fully fused benzene rings. Nanobelt of (n) cyclacene type follows a zigzag pattern and (n) cyclophane type follows armchair pattern. Vögtle proposed and attempted the synthesis of a new kind of armchair carbon nanobelt called Vögtle's belts [9,8], unfortunately, the synthesis was unsuccessful. Other groups [10–13] pursued other ways to make armchair nanobelts, but they have not succeeded.

In 2017, a new armchair carbon nanobelt called (12) cyclophane was synthesized by Itami, and Segawa's group [3] which represent segments of an armchair nanotube (6,6). This achievement opens a new way of materials synthesis. Inspired by Itami and Segawa's achievement, Kwan Yin Cheung et al. [4] recently reported the synthesis of two carbon nanobelts, which represent sidewall segments of an armchair and chiral carbon nanotubes (CNTs), (12,12) and (18,12), respectively. In 2021 an achievement in materials science has been reported, the synthesis of a zigzag carbon nanobelt [14]. Zigzag carbon nanobelts are considered the most difficult to synthesize between these two symmetry types (Armchair and Zigzag). This difficulty is due to the high reactivity of zigzag nanobelts [8,14,15]. Most recently, nitrogen-doped nanobelts were synthesized [16]. Based on these recent synthetic achievements, we can see the importance of the conjugated carbon nanobelts. In recent years, much attention has been given to structures formed by boron nitride, such as boron nitride nanotubes, mainly due to their interesting properties, such as high thermal conductivity, piezoelectricity, among others [17]. Another structure that has been generating discussions mainly due to its properties of high thermal stability, high mechanical rigidity, and insulation characteristic is h-BN (hexagonal boron nitride) [18]. There are also theoretical studies of heterostructures of h-BN and graphene that use the insulator feature of h-BN and could lead to controllable and tunable electronic devices. [19].

In this work, encouraged by all these nanobelts discoveries and the importance of boron nitride structures, we propose a boron nitride nanobelt ($B_{24}N_{24}H_{24}$) with the same geometry of (12) cyclophane as shown in Fig. 1. We expect BN-nanobelt could stimulate further experimental investigations on its synthesis and bring potential novel technological applications.

To describe this new structure, an extensive study was carried out using the Density Functional Theory method [20,21] by calculating electronic, optical, thermodynamic properties and quantum dynamics.

* Corresponding author.
 E-mail address: leos94@gmail.com (L.S. Barbosa).

<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113571>
 Received 6 October 2021; Received in revised form 5 December 2021; Accepted 17 December 2021
 Available online 22 December 2021
 2210-271X/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

FIGURA A.1: Artigo publicado em 2022 na Computational and Theoretical Chemistry

Apêndice B

Double nanorings: structural and optoelectronic properties based on first principles calculations

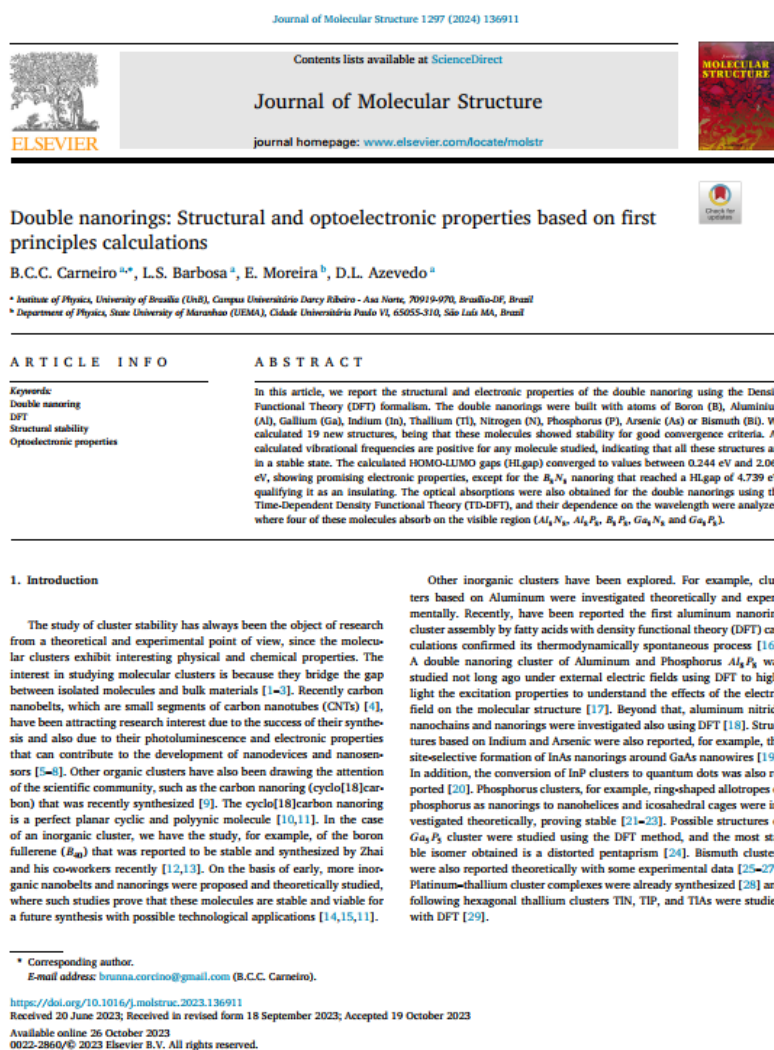


FIGURA B.1: Artigo publicado em 2023 na Journal of Molecular Structure.

Referências

- [1] W Dermtröder. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular-and Quantum Physics*. Springer, 2004.
- [2] Richard P Feynman, Matthew Sands, and Robert B Leighton. *The Feynman Lectures on Physics, boxed set: The new millennium edition*. Basic books, 2015.
- [3] LV Radushkevich and V áM Lukyanovich. O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisis Chim*, 26(1):88–95, 1952.
- [4] JR Arthur Jr. Interaction of ga and as₂ molecular beams with gaas surfaces. *Journal of Applied Physics*, 39(8):4032–4034, 1968.
- [5] Norio Taniguchi. On the basic concept of ‘nano-technology’. In *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, 1974*. Japan Society of Precision Engineering, 1974.
- [6] Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Ch Gerber, and Eduard Weibel. 7 × 7 reconstruction on si (111) resolved in real space. *Physical review letters*, 50(2):120, 1983.
- [7] Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O’Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [8] Donald M Eigler and Erhard K Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 344(6266):524–526, 1990.
- [9] Eli Yablonovitch, TJ Gmitter, and Kok-Ming Leung. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Physical review letters*, 67(17):2295, 1991.
- [10] Xiaoyou Xu, Robert Ray, Yunlong Gu, Harry J Ploehn, Latha Gearheart, Kyle Raker, and Walter A Scrivens. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40):12736–12737, 2004.
- [11] François Diederich, Yves Rubin, Carolyn B Knobler, Robert L Whetten, Kenneth E Schriver, Kendall N Houk, and YI Li. All-carbon molecules: evidence for the generation of cyclo [18] carbon from a stable organic precursor. *Science*, 245(4922):1088–1090, 1989.
- [12] Stephen W McElvany, Mark M Ross, Nancy S Goroff, and Francois Diederich. Cyclocarbon coalescence: Mechanisms for tailor-made fullerene formation. *Science*, 259(5101):1594–1596, 1993.
- [13] Tommaso Torelli and Lubos Mitas. Electron correlation in c 4 n+ 2 carbon rings: aromatic versus dimerized structures. *Physical review letters*, 85(8):1702, 2000.
- [14] Yanlin Sun, Xiaoshuang Chen, Lizhong Sun, Xuguang Guo, and Wei Lu. Nannoring structure and optical properties of ga₈as₈. *Chemical Physics Letters*, 381(3):397–403, 2003.

- [15] David Eisenberg, Roy Shenhar, and Mordecai Rabinovitz. Synthetic approaches to aromatic belts: building up strain in macrocyclic polyarenes. *Chemical Society Reviews*, 39(8):2879–2890, 2010.
- [16] E Heilbronner. Molecular orbitals in homologen reihen mehrkerniger aromatischer kohlenwasserstoffe: I. die eigenwerte von lcao-mo's in homologen reihen. *Helvetica Chimica Acta*, 37(3):921–935, 1954.
- [17] Georg Wittig and Gunther Lehmann. Iv. mitteil. uber neuartige synthesesen von cyclopolyenen.uber die reaktionsweise von 2.2 -dilithium-diphenyl gegenuber metallchloriden; gleichzeitig ein beitrag zur synthese von poly-o-phenylenen. *Chemische Berichte*, 90(6):875–892, 1957.
- [18] Franz H Kohnke, Alexandra MZ Slawin, J Fraser Stoddart, and David J Williams. Molecular belts and collars in the making: a hexaepoxyoctacosahydro [12] cyclacene derivative. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 26(9):892–894, 1987.
- [19] Xuefeng Lu and Jishan Wu. After 60 years of efforts: the chemical synthesis of a carbon nanobelt. *Chem*, 2(5):619–620, 2017.
- [20] Fritz Vögtle, Axel Schröder, and Detlef Korbach. Strategy for the synthesis of tube-shaped molecules. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30(5):575–577, 1991.
- [21] Guillaume Povie, Yasutomo Segawa, Taishi Nishihara, Yuhei Miyauchi, and Kenichiro Itami. Synthesis of a carbon nanobelt. *Science*, 356(6334):172–175, 2017.
- [22] Yasutomo Segawa, Tsugunori Watanabe, Kotono Yamanoue, Motonobu Kuwayama, Kosuke Watanabe, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, and Kenichiro Itami. Synthesis of a mobius carbon nanobelt. *Nature Synthesis*, 1(7):535–541, 2022.
- [23] Jean-Louis Bretonnet. Basics of the density functional theory. *AIMS Materials Science*, 4(6):1372–1405, 2017.
- [24] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [25] Enrico Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607):32, 1927.
- [26] José David M Viana, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional. *Editores Livraria da Física, São Paulo*, 2004.
- [27] Charlotte Froese Fischer. General hartree-fock program. *Computer physics communications*, 43(3):355–365, 1987.
- [28] Douglas Rayne Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 111–132. Cambridge University Press, 1928.

- [29] John Clarke Slater. The self consistent field and the structure of atoms. *Physical Review*, 32(3):339, 1928.
- [30] P Hohenberg and WJPR Kohn. Density functional theory (dft). *Phys. Rev*, 136:B864, 1964.
- [31] Robert G Parr. Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of quantum chemistry*, pages 5–15. Springer, 1980.
- [32] John Pople. The nobel prize in chemistry 1998 explore press release. *Nobelprize.org*, 2021.
- [33] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [34] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [35] RM Martin. Electronic structure: basic theory and practical methods. university of illinois. *Urbana-Champaign*, 2004.
- [36] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.
- [37] John P Perdew, Matthias Ernzerhof, Aleš Zupan, and Kieron Burke. Nonlocality of the density functional for exchange and correlation: Physical origins and chemical consequences. *The Journal of chemical physics*, 108(4):1522–1531, 1998.
- [38] Dmitrij // i j Rappoport, Nathan RM Crawford, Filipp Furche, Kieron Burke, and C Wiley. Which functional should i choose? *Comput. Inorg. Bioinorg. Chem*, 594, 2008.
- [39] B Delley. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. *Physical Review B*, 66(15):155125, 2002.
- [40] RHWJ Ditchfield, Warren J Hehre, and John A Pople. Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 54(2):724–728, 1971.
- [41] Vitaly A Rassolov, Mark A Ratner, John A Pople, Paul C Redfern, and Larry A Curtiss. 6-31g* basis set for third-row atoms. *Journal of Computational Chemistry*, 22(9):976–984, 2001.
- [42] B. Delley. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1):508–517, 1990.
- [43] B. Delley. From molecules to solids with the dmol3 approach. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18):7756–7764, 2000.
- [44] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [45] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.

- [46] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [47] M. J. E. A. Frisch. gaussian09. <http://www.gaussian.com/>, 2009.
- [48] G. A. Petersson, Andrew Bennett, Thomas G. Tensfeldt, Mohammad A. Al-Laham, William A. Shirley, and John Mantzaris. A complete basis set model chemistry. i. the total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *The Journal of chemical physics*, 89(4):2193–2218, 1988.
- [49] G. A. Petersson and Mohammad A. Al-Laham. A complete basis set model chemistry. ii. open-shell systems and the total energies of the first-row atoms. *The Journal of chemical physics*, 94(9):6081–6090, 1991.
- [50] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [51] B. Delley. Ground-state enthalpies: Evaluation of electronic structure approaches with emphasis on the density functional method. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(50):13632–13639, 2006.
- [52] Yasuji Inada and Hideo Orita. Efficiency of numerical basis sets for predicting the binding energies of hydrogen bonded complexes: Evidence of small basis set superposition error compared to gaussian basis sets. *Journal of Computational Chemistry*, 29(2):225–232, 2008.
- [53] Leonardo S. Barbosa, Luciano A. Leal, Ricardo Gargano, and David L. Azevedo. Silicon carbide nanobelt: A novel molecule with potential technological application. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1171:112645, 2020.
- [54] Leonardo S. Barbosa, Bruna C.C. de Almeida, Edvan Moreira, and David L. Azevedo. First-principle investigation of boron nitride nanobelt. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1208:113571, 2022.
- [55] W. D. S. A. Miranda, S. S. Coutinho, M. S. Tavares, E. Moreira, and D. L. Azevedo. Ab initio vibrational and thermodynamic properties of adamantane, sila-adamantane (si10h16), and c9si1h16 isomers. *Journal of Molecular Structure*, 1122:299 – 308, 2016.
- [56] L.S. Barbosa, E. Moreira, A.R. Lopes, A.L.A. Fonseca, and D.L. Azevedo. Cubane and cubanoid: Structural, optoelectronic and thermodynamic properties from dft and td-dft method. *J. Mol. Graph. Model.*, 103:107820, 2021.
- [57] B. Delley. Time dependent density functional theory with DMol3. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(38):384208, sep 2010.
- [58] Edgar Bright Wilson, John Courtney Decius, and Paul C Cross. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Courier Corporation, 1980.
- [59] Dmitrij Rappoport, Nathan RM Crawford, Filipp Furche, and Kieron Burke. Approximate density functionals: which should i choose? *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006.
- [60] Leonardo S. Barbosa, Edvan Moreira, Leonardo Villegas-Lelovsky, Ricardo Paupitz, and David L. Azevedo. A dft comparative study of cyclo [18] nanorings: Carbon, bn and bcn. *Journal of Cluster Science*, pages 1–9, 2022.

- [61] Istvan Mayer. Charge, bond order and valence in the ab initio scf theory. *Chemical Physics Letters*, 97(3):270–274, 1983.
- [62] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955.
- [63] PK Chattaraj, S Nath, and B Maiti. *Reactivity descriptors*. Marcel Dekker: New York, 2003.
- [64] Jean-Louis Calais. Density-functional theory of atoms and molecules. rg parr and w. yang, oxford university press, new york, oxford, 1989. ix+ 333 pp. price£ 45.00. *International Journal of Quantum Chemistry*, 47(1):101–101, 1993.
- [65] Ralph G Pearson. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *Journal of Chemical Education*, 64(7):561, 1987.
- [66] Monir Uzzaman and Mohammed Jabedul Hoque. Physiochemical, molecular docking, and pharmacokinetic studies of naproxen and its modified derivatives based on dft. *International Journal of Scientific Research and Management (IJSRM)*, 6(09):C–2018, 2018.
- [67] Rui Zhang and Rebecca Cheung. Mechanical properties and applications of two-dimensional materials. *Two-dimensional Materials-Synthesis, Characterization and Potential Applications*. Rijeka, Croatia: InTech, pages 219–246, 2016.
- [68] Leonardo S Barbosa, Bruna CC de Almeida, Edvan Moreira, and David L Azevedo. First-principle investigation of boron nitride nanobelt. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1208:113571, 2022.
- [69] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689–746, Jul 1989.
- [70] O. V. Gritsenko, P. R. T. Schipper, and E. J. Baerends. 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*, 107(13):5007–5015, 1997.
- [71] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, 1992.
- [72] B. Delley. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 66:155125, Oct 2002.
- [73] Andreas Klamt and GJGJ Schüürmann. Cosmo: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5):799–805, 1993.
- [74] B Delley. Time dependent density functional theory with dmol3. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(38):384208, 2010.
- [75] Habbo H Heinze, Andreas Görling, and Notker Rösch. An efficient method for calculating molecular excitation energies by time-dependent density-functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 113(6):2088–2099, 2000.
- [76] T Hirano. Mopac manual. *MOPAC Manual*, 1993.

- [77] WDSA Miranda, SS Coutinho, MS Tavares, E Moreira, and DL Azevedo. Ab initio vibrational and thermodynamic properties of adamantane, sila-adamantane (si10h16), and c9si1h16 isomers. *Journal of Molecular Structure*, 1122:299–308, 2016.
- [78] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [79] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980.
- [80] Roland Boese, Andreas H Maulitz, and Peter Stellberg. Solid-state borazine: does it deserve to be entitede “inorganic benzene”? *Chemische Berichte, recueil*, 127(10):1887–1889, 1994.
- [81] Ying Ian Chen. *Nanotubes and nanosheets: functionalization and applications of boron nitride and other nanomaterials*. CRC Press, 2015.
- [82] Jun Hee Kim, Thang Viet Pham, Jae Hun Hwang, Cheol Sang Kim, and Myung Jong Kim. Boron nitride nanotubes: synthesis and applications. *Nano convergence*, 5(1):1–13, 2018.
- [83] R Arenal, Odile Stéphan, Mathieu Kociak, Dario Taverna, A Loiseau, and Christian Colliex. Electron energy loss spectroscopy measurement of the optical gaps on individual boron nitride single-walled and multiwalled nanotubes. *Physical review letters*, 95(12):127601, 2005.
- [84] Edgar Bright Wilson, John Courtney Decius, and Paul C Cross. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Courier Corporation, 1980.
- [85] Dirk Porezag and Mark R Pederson. Infrared intensities and raman-scattering activities within density-functional theory. *Physical Review B*, 54(11):7830, 1996.
- [86] E Moreira, JM Henriques, DL Azevedo, EWS Caetano, VN Freire, and EL Albuquerque. Structural, optoelectronic, infrared and raman spectra of orthorhombic srsno3 from dft calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(4):921–928, 2011.
- [87] E Moreira, JM Henriques, DL Azevedo, EWS Caetano, VN Freire, UL Fulco, and EL Albuquerque. Structural and optoelectronic properties, and infrared spectrum of cubic basno3 from first principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 112(4), 2012.
- [88] João Elias Figueiredo Soares Rodrigues, Edvan Moreira, Débora Morais Bezerra, Adeilton Pereira Maciel, and Carlos William de Araujo Paschoal. Ordering and phonons in ba3canb2o9 complex perovskite. *Materials Research Bulletin*, 48(9):3298–3303, 2013.
- [89] E Moreira, CA Barboza, EL Albuquerque, UL Fulco, JM Henriques, and AI Araújo. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic casno3 from dft and dfpt calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 77:85–91, 2015.

- [90] Yuri F Zhukovskii, Sergei Piskunov, Nicola Pugno, Baiba Berzina, Laima Trinklė, and Stefano Bellucci. Ab initio simulations on the atomic and electronic structure of single-walled bn nanotubes and nanoarches. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(5):796–803, 2009.
- [91] Ilyes Hamdi and Noureddine Meskini. Ab initio study of the structural, elastic, vibrational and thermodynamic properties of the hexagonal boron nitride: performance of lda and gga. *Physica B: Condensed Matter*, 405(13):2785–2794, 2010.
- [92] Alessandro Erba, Matteo Ferrabone, Jacopo Baima, Roberto Orlando, Michel R erat, and Roberto Dovesi. The vibration properties of the (n, 0) boron nitride nanotubes from ab initio quantum chemical simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 138(5), 2013.
- [93] Ludger Wirtz and Angel Rubio. Vibrational properties of boron-nitride nanotubes: effects of finite length and bundling. *IEEE transactions on nanotechnology*, 2(4):341–348, 2003.
- [94] F Hasi, F Simon, H Kuzmany, R Arenal De La Concha, and A Loiseau. Raman spectroscopy of boron nitride nanotubes and boron nitride—carbon composites. In *AIP Conference Proceedings*, volume 786, pages 340–344. American Institute of Physics, 2005.
- [95] Raul Arenal, AC Ferrari, Stephanie Reich, Ludger Wirtz, J-Y Mevellec, S Lefrant, Angel Rubio, and A Loiseau. Raman spectroscopy of single-wall boron nitride nanotubes. *Nano letters*, 6(8):1812–1816, 2006.
- [96] RJ Nemanich, SA Solin, and Richard M Martin. Light scattering study of boron nitride microcrystals. *Physical Review B*, 23(12):6348, 1981.
- [97] JS Lauret, R Arenal, F Ducastelle, A Loiseau, M Cau, B Attal-Tretout, E Rosenger, and L Goux-Capes. Optical transitions in single-wall boron nitride nanotubes. *Physical review letters*, 94(3):037405, 2005.
- [98] Jun Hee Kim, Thang Viet Pham, Jae Hun Hwang, Cheol Sang Kim, and Myung Jong Kim. Boron nitride nanotubes: synthesis and applications. *Nano convergence*, 5(1):1–13, 2018.