



UnB

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

Leonardo de Souza Barbosa

Viabilidade dos *nanobelts* inorgânicos: um estudo sobre suas propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas.

Brasília-DF, Brasil

27 de Setembro de 2023

Leonardo de Souza Barbosa

Viabilidade dos *nanobelts* inorgânicos: um estudo sobre suas propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Teórica do Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. David Lima Azevedo

Brasília-DF, Brasil

27 de Setembro de 2023

“Sábio é aquele que conhece os limites da própria ignorância.”

(Sócrates)

Agradecimentos

A Deus que me confortou durante toda esta jornada.

Aos meus pais, Francisco Hernani Barbosa (*in memoriam*) e Maria Aparecida de Souza Barbosa, pelo incentivo a seguir o caminho dos estudos.

Às minhas irmãs, Luciane de Souza Barbosa e Lilian de Souza Barbosa, que me auxiliaram durante todas as etapas do doutorado.

À minha namorada Stefânia Knebel pelo apoio e paciência durante todo período de doutorado.

Ao prof. Dr David Lima Azevedo pela orientação, amizade, paciência e ensinamentos transmitidos durante todos esses anos de mestrado e doutorado.

Aos meus amigos e colegas de curso, Fernando Lessa Carneiro e Bruna Cristina Corcino Carneiro, que me acompanharam durante a realização deste trabalho.

Aos demais colegas que conheci durante o período de doutorado.

Ao CENAPAD-SP e ao SDumont pelo suporte computacional.

Por fim, expresso minha gratidão à CAPES pelo provimento da bolsa de estudos que financiou esta tese; e um agradecimento especial à FAPDF e ao CNPq.

Resumo

Nos últimos anos, as moléculas orgânicas conhecidas como *nanobelts* de carbono têm sido objeto de muita pesquisa. Recentemente, uma dessas moléculas - denominada de (12)ciclofenaceno - foi sintetizada. Esta síntese marcou um grande avanço em tecnologias de síntese uma vez que esta molécula vem sendo estudada desde os anos 50. Neste trabalho são propostas duas novas moléculas derivadas do (12)ciclofenaceno, as quais são denominadas *nanobelt* de carbeto de silício ou SiC-*nanobelt* ($C_{24}Si_{24}H_{24}$) e *nanobelt* de nitreto de Boro ou BN-*nanobelt* ($B_{24}N_{24}H_{24}$). Com a finalidade de verificar a estabilidade e possíveis aplicações dessas moléculas, determinou-se as propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas do SiC- e BN-*nanobelt*. Essas propriedades foram calculadas usando o método DFT com os funcionais PWC e PBE, além do conjunto de base numérica com dupla polarização (DNP). Verificou-se através dos cálculos de estrutura eletrônica, que o BN-*nanobelt* é mais estável (-14,11 Ha) que o SiC-*nanobelt* (-12,21 Ha). Observou-se também que o SiC-*nanobelt* apresenta uma característica de um semiconductor (GAP estimado em 2,13 eV) e o BN-*nanobelt* uma característica de isolante (GAP estimado em 4,62 eV). As propriedades ópticas revelaram que o SiC-*nanobelt* absorve na região do visível, enquanto o BN-*nanobelt* absorve na região do ultravioleta. Do ponto de vista das propriedades termodinâmicas, observou-se através da energia livre de Gibbs que para uma temperatura acima de 718 K ocorre uma reação espontânea para o SiC-*nanobelt*. Além disso, cálculos de dinâmica quântica mostraram que ambos os nanobelts propostos são estáveis, do ponto de vista térmico, com as ligações do BN-*nanobelt* e SiC-*nanobelt* se rompendo a temperaturas de 3000 K e 2500 K, respectivamente. Embasado nos resultados obtidos para as propriedades eletrônicas, ópticas, termodinâmicas e dinâmicas é possível inferir que os novos nanobelts inorgânicos são sistemas estáveis (suas sínteses são viáveis) e os mesmos possuem potenciais aplicações tecnológicas.

Palavras-chaves: BN-*nanobelt*; SiC-*nanobelt*; eletrônica; óptica; termodinâmica; DFT.

Abstract

In recent years, organic molecules known as carbon nanobelts have been the subject of much research. Recently, one of these molecules - called (12)cyclophenacene - was synthesized. This synthesis marked a great advance in synthesis technologies since this molecule has been studied since the 1950s. In this work, two new molecules derived from (12)cyclophenacene are proposed, which are called silicon carbide nanobelt or SiC-nanobelt ($C_{24}Si_{12}H_{24}$) and boron nitride nanobelt or BN-nanobelt ($B_{12}N_{12}H_{24}$). To verify stability and possible applications of these molecules, the electronic, optical, and thermodynamic properties of SiC- and BN-nanobelts were determined. These properties were calculated using the DFT method with the PWC and PBE functionals, with the Double Numerical Plus Polarization (DNP) basis set. It was verified, through electronic structure calculations, that the BN-nanobelt is more stable (-14.11 Ha) than the SiC-nanobelt (-12.21 Ha). It was also observed that the SiC-nanobelt has characteristics of a semiconductor (GAP estimated at 2.13 eV), and the BN-nanobelt has characteristics of an insulator (GAP estimated at 4.62 eV). Optical properties revealed that SiC-nanobelt absorbs in the visible region, while BN-nanobelt absorbs in the ultraviolet region. From the point of view of thermodynamic properties, it was observed through the Gibbs free energy that for a temperature above 718 K a spontaneous reaction occurs for SiC-nanobelt. Furthermore, quantum dynamics calculations showed that both proposed nanobelts are thermally stable, with the bonds of BN-nanobelt and SiC-nanobelt breaking at temperatures of 3000 K and 2500K respectively. Based on the results obtained for the electronic, optical, thermodynamic, and dynamic properties, it is possible to infer that the new inorganic nanobelts are stable systems (their syntheses are viable) and have potential technological applications.

Keywords: BN-Nanobelt; SiC-Nanobelt; electronic; optics; thermodynamic; DFT.

Lista de ilustrações

Figura 1 – (10)ciclaceno com os hidrogênios omitidos.	14
Figura 2 – <i>all-cis-hexabenz[12]annulene</i> com os hidrogênios omitidos.	15
Figura 3 – Derivado de (10)ciclofenaceno.	16
Figura 4 – Representação estrutural do (12)ciclofenaceno em duas perspectivas. . .	17
Figura 5 – <i>Nanobelt</i> de carbono Möbius.	18
Figura 6 – Representação estrutural do <i>nanobelt</i> formado por carbeto de silício (SiC- <i>nanobelt</i>).	19
Figura 7 – Representação estrutural do <i>nanobelt</i> formado por nitreto de boro (BN- <i>nanobelt</i>).	19
Figura 8 – Método SCF para resolver iterativamente a equação de Kohn-Sham. .	33
Figura 9 – a) Orbitais moleculares ocupados de energia mais alta (HOMO) e b) orbitais moleculares não ocupados de energia mais baixa (LUMO) do (12)ciclofenaceno no funcional PBE na base DNP (<i>isovalue</i> 0,03 e/Å ³). As cores azul e amarela representam as partes positiva e negativa, respectivamente.	50
Figura 10 – a) Orbitais moleculares ocupados de energia mais alta (HOMO) e b) orbitais moleculares não ocupados de energia mais baixa (LUMO) do SiC- <i>nanobelt</i> no funcional PBE na base DNP (<i>isovalue</i> 0,03 e/Å ³). As cores azul e amarela representam as partes positiva e negativa, respectivamente.	50
Figura 11 – a) Orbitais moleculares ocupados de energia mais alta (HOMO) e b) orbitais moleculares não ocupados de energia mais baixa (LUMO) do BN- <i>nanobelt</i> no funcional PBE na base DNP (<i>isovalue</i> 0,03 e/Å ³). As cores azul e amarela representam as partes positiva e negativa, respectivamente.	51
Figura 12 – DOS e PDOS do BN- <i>nanobelt</i> e SiC- <i>nanobelt</i> considerando o funcional LDA-PWC a) BN- <i>nanobelt</i> [1], b) SiC- <i>nanobelt</i>	52
Figura 13 – DOS e PDOS do BN- <i>nanobelt</i> e SiC- <i>nanobelt</i> considerando o funcional GGA-PBE a) BN- <i>nanobelt</i> [1], b) SiC- <i>nanobelt</i>	53

Figura 14 – Espectro infravermelho com as frequências vibracionais do BN- <i>nanobelt</i> entre 0-4000 cm^{-1} calculado no funcional PBE na base DNP.	54
Figura 15 – Espectro infravermelho com as frequências vibracionais do SiC- <i>nanobelt</i> entre 0-4000 cm^{-1} calculado no funcional PBE na base DNP.	55
Figura 16 – Absorção óptica do (12)ciclofenaceno. A linha preta representa o espectro suavizado (<i>smearing</i> de 20 nm) calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP. A linha vermelha pontilhada representa o espectro suavizado calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP.	57
Figura 17 – Absorção óptica do SiC- <i>nanobelt</i> . A linha preta representa o espectro suavizado (<i>smearing</i> de 20 nm) calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP. A linha vermelha pontilhada representa o espectro suavizado calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP. . .	58
Figura 18 – Absorção óptica do BN- <i>nanobelt</i> . A linha preta representa o espectro suavizado (<i>smearing</i> de 20 nm) calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP. A linha vermelha pontilhada representa o espectro suavizado calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP. . .	59
Figura 19 – a) Entropia, b) Capacidade calorífica, c) Entalpia e d) Energia livre em função da temperatura das moléculas (12)ciclofenaceno (quadrados pretos), SiC- <i>nanobelt</i> (círculos azuis) e BN- <i>nanobelt</i> (triângulos verdes) calculadas considerando o funcional PBE na base DNP.	60
Figura 20 – <i>Frame</i> de ruptura para o BN- <i>nanobelt</i> a 3000 K a) <i>Frame</i> 1070 b) <i>Frame</i> 1474.	63
Figura 21 – <i>Frame</i> de ruptura para o SiC- <i>nanobelt</i> a 2500 K a) <i>Frame</i> 1582 b) <i>Frame</i> 1583	63
Figura 22 – Artigo publicado com os resultados obtidos para SiC- <i>nanobelt</i> DOI: 10.1016/j.comptc.2019.112645 - Computational and Theoretical Chemistry.	79
Figura 23 – Artigo publicado durante o doutorado. DOI: 10.26512/ebfis.v9i3.31607 - e-Boletim da Física.	80
Figura 24 – Artigo publicado com os resultados obtidos para BN- <i>nanobelt</i> DOI: 10.1016/j.comptc.2021.113571 - Computational and Theoretical Chemistry.	81

Figura 25 – Artigo publicado durante o doutorado DOI: 10.1016/j.jm gm.2020.107820	
- Journal of Molecular Graphics and Modelling.	82
Figura 26 – Artigo publicado durante o doutorado DOI: 10.1007/s10876-022-02313-	
7 - Journal of Cluster Science.	83
Figura 27 – Artigo publicado durante o doutorado DOI: 10.1142/S0129183124500013	
- International Journal of Modern Physics C.	84

Lista de tabelas

Tabela 1 – Energia total e <i>binding energy</i> em Hartree (Ha) do (12)ciclofenaceno, BN- <i>nanobelt</i> e do SiC- <i>nanobelt</i>	45
Tabela 2 – Diâmetros experimentais e teóricos (Å) das moléculas (12)ciclofenaceno, SiC e BN nanobelts medidos a partir do seus respectivos centróides. Os resultados teóricos foram obtidos usando os funcionais PWC e PBE e a base DNP.	46
Tabela 3 – Comprimento das ligações (Å) experimentais [2] do (12)ciclofenaceno e calculados para o BN- <i>nanobelt</i> [1] e SiC- <i>nanobelt</i> usando os funcionais PWC e PBE e a base DNP.	47
Tabela 4 – Ordem de ligação de Mayer do (12)ciclofenaceno, SiC- <i>nanobelt</i> e BN- <i>nanobelt</i> usando os funcionais PWC e PBE e a base DNP.	48
Tabela 5 – HOMO, LUMO, <i>GAP</i> e dureza (em eV) do (12)ciclofenaceno, BN- <i>nanobelt</i> e SiC- <i>nanobelt</i> considerando os funcionais PWC e PBE com a base DNP.	49

Lista de abreviaturas e siglas

ALDA	<i>Adiabatic Local Exchange Functional Approximation</i>
Å	Ångström
BN	Nitreto de Boro
BLYP	Funcional de Becke-Lee-Yang-Parr
B88	Funcional de Becke
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante
DFT	Teoria do Funcional da Densidade.
DOS	Densidade de Estados
DNP	Base Numérica Duplamente Polarizada
DSPP	<i>Density Functional Semicore Pseudopotential</i>
eV	Elétron-Volt
exp	Exponencial
G	Energia livre de Gibbs
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
H	Entalpia
Ha	Hartree
HCTH	Funcional de Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy
HOMO	Orbital Molecular mais Alto Ocupado
IR	Espectroscopia de infravermelho
LDA	Aproximação da Densidade Local
LUMO	Orbital Molecular mais Baixo Desocupado

LSDA	Local Spin Density Approximation
NH	Nosé-Hoover
η	Dureza
PWC	Funcional de Perdew-Wang
PBE	Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof
S	Entropia
SiC	Carbeto de silício
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
TD-DFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
UV	Ultravioleta
VWN	Funcional de Vosko-Wilk-Nusair

Sumário

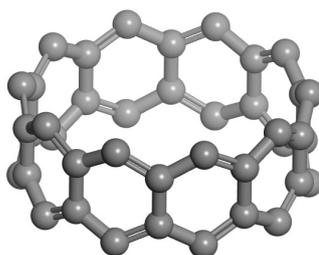
1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Escopo da tese	20
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E METODOLÓGICOS	21
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	21
2.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	22
2.3	Metodologia de Kohn-Sham	23
2.3.1	Equações de Kohn-Sham	25
2.4	Aproximações para o funcional de troca e correlação	28
2.4.1	Aproximação LDA e funcional PWC	28
2.4.2	Aproximação GGA e funcional PBE	30
2.5	Método SCF	32
2.6	Conjunto de funções de bases	33
2.7	Pseudopotencial	34
2.8	Propriedades termodinâmicas	34
2.9	Dinâmica quântica molecular	36
2.9.1	Movimento das partículas	37
2.9.2	Termostato	37
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
3.1	Metodologia	43
3.2	Estabilidade estrutural	45
3.3	Propriedades eletrônicas	48
3.4	Propriedades vibracionais	53
3.5	Propriedades ópticas	56
3.6	Propriedades termodinâmicas	59
3.7	Simulação em dinâmica quântica	62
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	64
	Conclusão	64

4.1	Perspectivas de pesquisas futuras	65
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS . . .	77

1 Introdução

Estudar estruturas moleculares e periódicas é essencial para a descoberta de novas propriedades e de materiais, os quais podem ter importantes implicações tecnológicas. Diante disso, propor novas estruturas e estudá-las teoricamente possui um papel fundamental na ciência, posto que se torna viável a devida observância da teoria que se dispõe. Propor novas estruturas moleculares não é algo novo. Nos anos de 1950, foram idealizadas estruturas moleculares bastante curiosas e conhecidas como *nanobelts* de carbono. Heilbronner [3] foi o pioneiro a sugerir e a estudar tais moléculas. Ele propôs e estudou os *nanobelts* conhecidos como (n)ciclacenos representado por um caso específico dado pela Figura 1. O "n" representa o número de anéis aromáticos que a molécula possui.

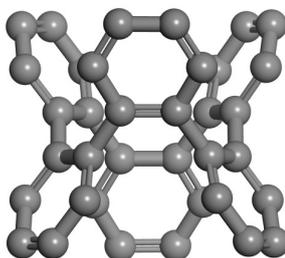
Figura 1 – (10)ciclaceno com os hidrogênios omitidos.



Fonte: L.S. Barbosa, 2019 [4]

Nanobelts de carbono são estruturas de macrociclos conjugados, ou seja, consistem apenas em anéis de benzeno fundidos cujos orbitais moleculares p são radialmente orientados e que, teoricamente, poderiam inaugurar uma nova forma de síntese de nanotubos de carbono [2, 5]. A importância dessas moléculas terem orbitais moleculares p radialmente orientados é a possibilidade de ter elétrons π deslocalizados, comum em anéis aromáticos, o que pode resultar em uma forte estabilidade molecular [4].

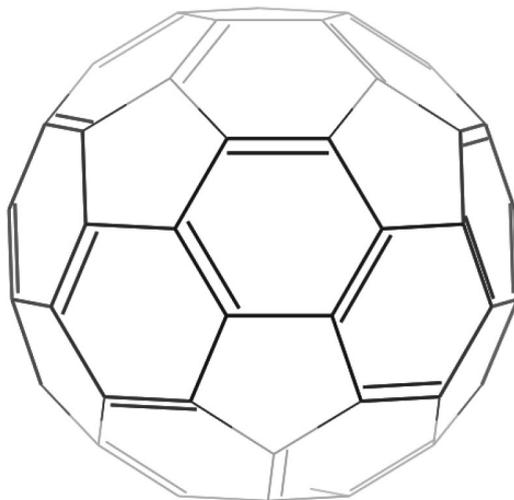
As tentativas de síntese de *nanobelts* de carbono se deram primeiro em 1957, quando Wittig e Lehman reportaram a síntese de um *nanobelt* conhecido como *all-cis-hexabenzol[12]-annulene*, conforme ilustrado na Figura 2 [6, 7].

Figura 2 – *all-cis-hexabenzo[12]annulene* com os hidrogênios omitidos.

Fonte: L.S. Barbosa, 2019 [4].

O interesse nos *nanobelts* de carbono voltou em meados dos anos 80, quando diversos grupos de pesquisa tentaram sua síntese. Em 1987, o grupo de Stoddart [8] reportou a primeira investida de sintetizar um *nanobelt* com borda *zigzag*, conhecido como (12)ciclaceno. Contudo, não obtiveram sucesso completo na síntese dessa molécula devido a alta reatividade das moléculas conhecidas como (n)ciclacenos [4, 7]. Nessa mesma época, Vögtle propôs um novo *nanobelt* de carbono com borda do tipo *armchair* que ficara conhecido como *belts* de Vögtle ou cinturões de Vögtle. Em 1991, Vögtle tentou a síntese dessa molécula, porém, não obteve êxito [4, 7, 9]. No início dos anos 2000, Schlüter propôs uma nova molécula que, teoricamente, seria menos reativa que os (n)ciclacenos. Tal molécula ficara conhecida como *belts* de Schlüter e não se obteve sucesso completo em sua síntese [10]. Nessa mesma época, Nakamura e seu grupo [11] reportaram a síntese do primeiro *nanobelt* derivado do (10)ciclofenaceno com borda *armchair* (destacado em negrito na Figura 3) a partir do fulereno C_{60} . O derivado de (10)ciclofenaceno é quimicamente estável e apresenta uma fotoluminescência considerável ao emitir uma luz amarela brilhante [11].

Há, essencialmente, três modelos de *nanobelts* de carbono que possuem os mesmos padrões de simetria que os nanotubos de carbono [4, 12], quais sejam, os *nanobelts* do tipo *zigzag*, *armchair* e os quirais. Essas moléculas podem ser pensadas como células unitárias de nanotubos com suas respectivas simetrias. Os *nanobelts* (n)ciclacenos são do tipo *zigzag* e os (n)ciclofenacenos são do tipo *armchair*. Os *nanobelts* com padrão *zigzag*, são mais reativos quando confrontados aos do tipo *armchair*, pois possuem menos anéis aromáticos de Clar [4, 7].

Figura 3 – Derivado de (10)ciclofenaceno.

Fonte: W. D. S. A. Miranda, 2018 [13].

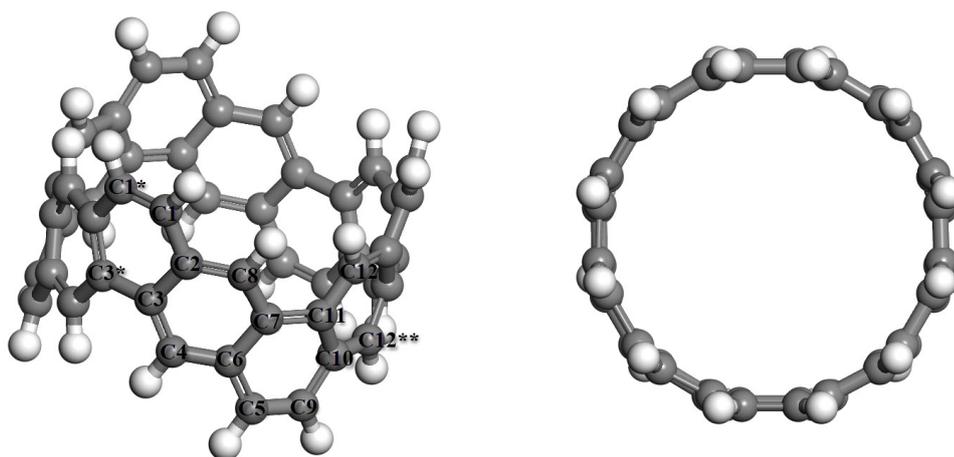
Nota-se, que ao longo das décadas, houve uma extensa investigação dos *nanobelts* de carbono. Essa busca por essas estruturas moleculares se deve, sobretudo, às suas propriedades eletrônicas, pois preveem características de fotoluminescência e eletroluminescência que poderiam conduzir à dispositivos ajustáveis que exibem propriedades fotofísicas [4, 5, 14].

Finalmente, em 2017, o grupo de Itami e Segawa, após uma longa busca de estratégias de síntese dos *nanobelts*, reportou a primeira síntese de um *nanobelt* de carbono do tipo *armchair*, conhecido como (12)ciclofenaceno (representado na Figura 4 [2]). O (12)ciclofenaceno representa um segmento de um nanotubo *armchair* com quiralidade (6,6). A síntese do (12)ciclofenaceno é de suma relevância para a química orgânica devido ao desenvolvimento de novas metodologias de síntese de estruturas moleculares orgânicas e já se encontra disponível comercialmente [15]. O sucesso obtido pela equipe de Itami e Segawa influenciou outros grupos de pesquisa na busca de novos *nanobelts* de carbono. Recentemente [16], foi publicado um trabalho a respeito da síntese de dois novos *nanobelts* que representam segmentos de nanotubos *armchair* (12,12) e quirais (18,12), respectivamente. Em 2021, foi reportado pelo grupo de Itami e Segawa a síntese do primeiro *nanobelt* de carbono com padrão *zigzag* [17]. *Nanobelts* com padrão *zigzag* tendem a ser mais reativos e, portanto, menos estáveis. A síntese dessa molécula foi um grande marco, pois foram criadas novas tecnologias de síntese de estruturas moleculares não tão estáveis, somado

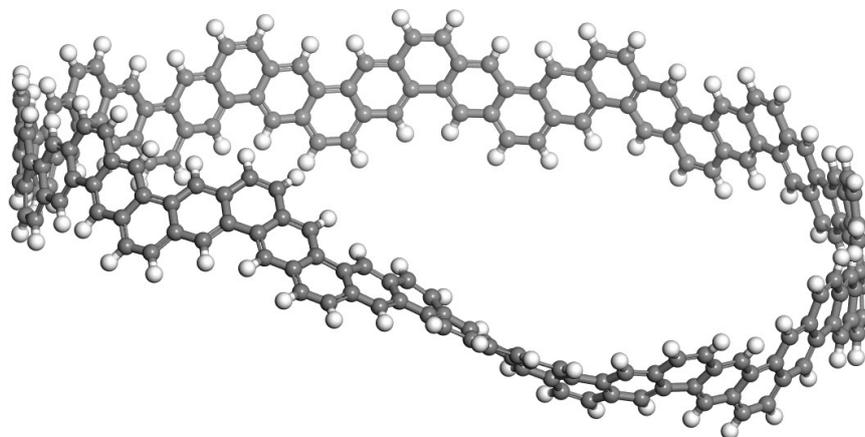
ao fato de que pesquisadores têm buscado formas de sintetizar *nanobelts* desse tipo há quase setenta anos.

Além dessas recentes descobertas, no ano de 2022 foi reportada a síntese de um *nanobelt* de carbono inusitado que possui a forma da fita de Möbius (Figura 5) [18]. Este intrigante *nanobelt* de carbono topológico possui propriedades fotofísicas muito interessantes, apresentando uma fluorescência azul-esverdeada bem característica. O *nanobelt* Möbius sintetizado representa um segmento de um nanotubo de carbono com quiralidade (25,25) e os cálculos provenientes da teoria do funcional da densidade (DFT) foram muito importantes para selecionar essa estrutura com esta quiralidade como alvo da síntese, uma vez que os cálculos teóricos mostraram que ela seria mais estável por ter apresentado uma energia de tensão menor [18]. Diante desta conquista experimental, espera-se que novas variedades topológicas de nanoestruturas de carbono sejam sintetizadas. A importância dos *nanobelts* de carbono não se deve apenas às suas propriedades fotofísicas e ao desenvolvimento de novos protocolos para a sua síntese, mas também se deve ao seu potencial como blocos de construção para inéditas nanoestruturas de carbono. Como exemplo, o grupo de Itami e Segawa usou o (12)ciclofenaceno (Figura 4) como base para a construção de novas estruturas de carbono [15].

Figura 4 – Representação estrutural do (12)ciclofenaceno em duas perspectivas.

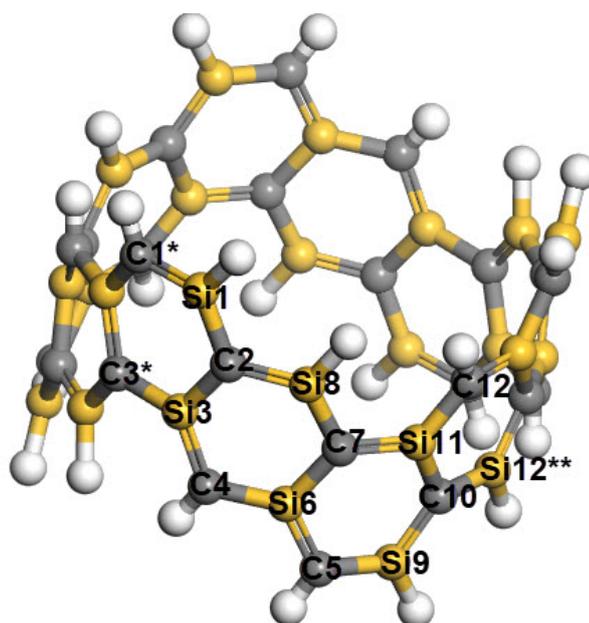


Fonte: Figura do autor.

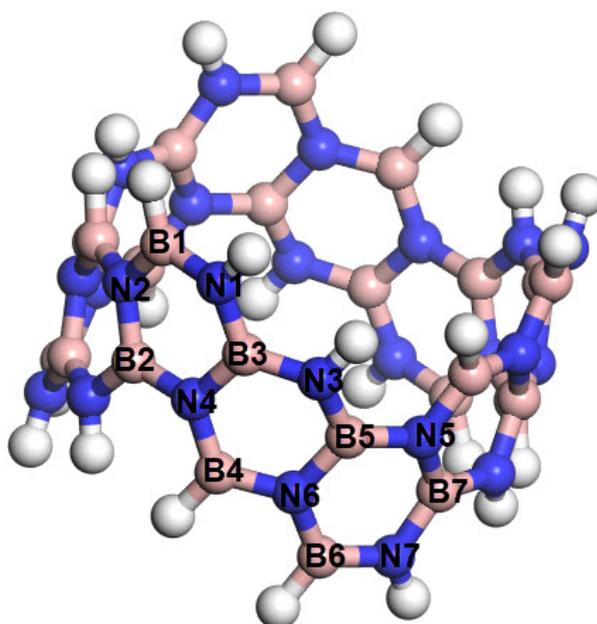
Figura 5 – *Nanobelt* de carbono Möbius.

Fonte: Figura do autor.

Como pôde ser visto, os *nanobelts* estão sendo muito estudados e grandes esforços vem sendo feitos nos últimos anos na síntese dessas estruturas moleculares, com algum sucesso. É importante mencionar ainda, que boa parte desse sucesso é devido aos trabalhos teóricos de modelamento molecular, pois eles são fundamentais para a previsão da estabilidade e possibilidade de síntese de novos materiais. Diante disso, propõe-se, neste trabalho *nanobelts* inorgânicos totalmente inéditos de carbeto de silício ou SiC-*nanobelt* ($C_{24}Si_{24}H_{24}$) e nitreto de boro ou BN-*nanobelt* ($B_{24}N_{24}H_{24}$), Figuras 6 e 7. Justifica-se a investigação dessas inéditas moléculas devido à possibilidade de desenvolvimento de novas técnicas de síntese de moléculas inorgânicas e, também, às aplicações tecnológicas interessantes de estruturas moleculares ou periódicas que envolvam o carbeto de silício e o nitreto de boro.

Figura 6 – Representação estrutural do *nanobelt* formado por carbeto de silício (SiC-*nanobelt*).

Fonte: L. S. Barbosa *et al*, 2020 [4, 19].

Figura 7 – Representação estrutural do *nanobelt* formado por nitreto de boro (BN-*nanobelt*).

Fonte: L. S. Barbosa *et al*, 2021 [1]

1.1 Escopo da tese

Nesta tese, apresentou-se na seção anterior uma breve introdução aos *nanobelts* de carbono junto aos trabalhos mais relevantes que abordaram essas estruturas ao longo dos anos. Contudo, observa-se uma lacuna a ser preenchida quanto aos *nanobelts* inorgânicos. Como visto anteriormente, os *nanobelts* de carbono podem ser pensados como pequenos segmentos de nanotubos de carbono. Todavia, não há apenas nanotubos orgânicos, mas também há nanotubos inorgânicos de nitreto de boro [20] e de carbeto de silício [21]. Portanto, é natural propor e estudar as propriedades e estabilidade desses *nanobelts* inorgânicos que também seriam segmentos destes nanotubos inorgânicos.

No capítulo 2 desta tese, é apresentada a base teórica dos métodos usados para determinar as propriedades das moléculas estudadas. Descreveu-se os conceitos e origem da teoria do funcional da densidade (DFT) com os dois teoremas de Hohenberg-Kohn. Foram apresentadas as aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação e, também, os principais funcionais de cada uma dessas aproximações. Conjuntamente, foi elaborada uma breve introdução da teoria e metodologia empregada nos cálculos das propriedades termodinâmicas e da dinâmica quântica.

No capítulo 3, são apresentados os resultados obtidos. Primeiro, observa-se a estabilidade estrutural das moléculas após a minimização da energia. Em seguida, são apresentadas as propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas das moléculas estudadas. Ademais, é apresentado um estudo completo da estabilidade térmica a altas temperaturas dessas estruturas moleculares através de uma dinâmica quântica.

Por último, no capítulo 4, são apresentadas as conclusões da tese e as perspectivas que os resultados encontrados podem gerar. É apresentada no apêndice a lista de artigos que foram publicados e submetidos relacionados ao tema ou que usaram metodologia similar à desta tese.

2 Fundamentos Teóricos e Metodológicos

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade, mais conhecida como DFT (*Density Functional Theory*), consiste em uma ferramenta da mecânica quântica para estudar e descrever a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e estruturas periódicas. Nas últimas décadas devido ao avanço dos computadores, a DFT ganhou uma enorme relevância e vem sendo usada cada vez mais para cálculos de estrutura eletrônica. Ademais, é utilizada para descrever e prever geometrias moleculares, bem como empregada para descrever a estrutura de banda de sistemas periódicos. Esta teoria, em contraste com outros métodos *ab initio*, aplica a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ para descrever sistemas com muitos elétrons [4].

A ideia de utilizar a densidade eletrônica em vez da função de onda surge muito antes do desenvolvimento da DFT como teoria. Tudo começou em 1927, quando Llewellyn H. Thomas e Enrico Fermi utilizaram uma proposta estatística através da densidade eletrônica para solucionar a equação de Schrödinger, em vez de se usar o método tradicional da função de onda [4, 22, 23, 24]. A aproximação de Thomas-Fermi foi construída para tratar um gás de elétrons homogêneos não interagentes, ou seja, um modelo em que os elétrons não interagem uns com os outros devido à ausência da repulsão coulombiana entre eles [25]. No entanto, a aproximação de Thomas-Fermi não teve êxito, pois apresentou problemas, e.g., os átomos não se ligaram para formar moléculas ou sólidos [25]. Apesar desse insucesso, a aplicação da densidade eletrônica para tratar sistemas com muitos elétrons continuou ativa no meio acadêmico e atingiu grande sucesso com a DFT.

A base da DFT são dois teoremas publicados por Hohenberg e Kohn em 1964 [26, 27]. A importância foi tão grande desses teoremas que, em 1998, Walter Kohn foi laureado com o Nobel de Química pelo desenvolvimento da DFT, prêmio este, que foi dividido com John Pople pela sua implementação de métodos computacionais da química quântica [4, 13]. O sucesso da DFT pode ser explicado pelo fato do Hamiltoniano ser bem definido e não precisar de aproximações baseadas em dados empíricos. Destarte, a DFT pode ser classificada como uma teoria de natureza *ab initio* (primeiros princípios) [4]. Com o avanço computacional das últimas cinco décadas, a teoria do funcional da densidade

(DFT) se desenvolveu profundamente. Essa teoria se provou muito eficaz para tratar moléculas e sólidos com muitos átomos de forma realística, a partir de cálculos de estrutura eletrônica, frequências vibracionais e otimizações de geometria. Diante do êxito teórico-experimental da DFT, esta teoria vem sendo aplicada nas mais diversas áreas além da física, tais como: farmácia, biotecnologia, biologia, geologia, ciência dos materiais e estado sólido [4, 25, 28, 29].

2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Como dito anteriormente, a DFT é fundamentada em dois teoremas conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn [26, 27]. São eles [4, 25, 30]:

- **Primeiro teorema:** As propriedades eletrônicas do sistema podem ser obtidas de maneira unívoca a partir da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ de tal forma que a energia total $E[\rho]$ e o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons são funcionais da densidade eletrônica.
- **Segundo teorema:** A energia total pode ser obtida a partir do princípio variacional cuja densidade eletrônica que minimiza a energia total é a densidade do estado fundamental.

Conforme o primeiro teorema, a energia total e o potencial externo são funcionais apenas da densidade eletrônica. Além disso, o primeiro teorema demonstra que a densidade eletrônica pode ser usada como uma função básica que caracteriza o sistema [31]. O potencial externo determina a Hamiltoniana de um dado sistema, sendo possível obter a função de onda desse sistema e, desse modo, obter a densidade eletrônica e vice-versa [25], onde a densidade eletrônica é dada pela equação (2.5). O segundo teorema nada mais é do que um teorema variacional no qual a densidade que minimiza a energia do sistema é a densidade do estado fundamental [30]. Logo, a energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons é obtida ao se variar a densidade eletrônica até que a energia $E[\rho]$ seja encontrada. Como se está a minimizar a energia desse sistema de N elétrons, então as densidades ρ que participam desse processo obedecem a relação ou vínculo $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ [25].

2.3 Metodologia de Kohn-Sham

Em 1965, um ano após as bases da DFT serem estabelecidas por meio dos teoremas de Hohenberg-Kohn, Kohn e Sham [27] sugeriram um novo método para calcular a densidade eletrônica e, assim, calcular também a energia do estado fundamental por meio da própria densidade eletrônica. A estratégia utilizada por Kohn-Sham foi assumir que a densidade gerada por um sistema não interagente seria igual à densidade eletrônica do estado fundamental em um sistema interagente. Para entender o método de Kohn-Sham, partir-se-á de um sistema molecular formado por N elétrons e M núcleos. Em unidades atômicas, a equação de Schrödinger eletrônica é [4]:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.1)$$

Devido à dificuldade de se computar um sistema poliatômico, algumas aproximações se fazem válidas. Uma aproximação muito usada é a aproximação de Born-Oppenheimer [32]. Nesta aproximação, considera-se que os elétrons se movem muito mais rápidos de tal forma que se pode considerar os núcleos como estáticos [30]. Ao empregar esta aproximação, pode-se separar a Hamiltoniana em uma parte eletrônica e outra nuclear. A aproximação de Born-Oppenheimer é a base de quase todos os formalismos e cálculos de estruturas eletrônicas [33]. A Hamiltoniana eletrônica \hat{H} , em unidades atômicas, na aproximação de Born-Oppenheimer é dada por [4]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|}. \quad (2.2)$$

O primeiro termo da equação (2.2) está relacionado à energia cinética dos elétrons. O segundo e terceiro termo, nesta ordem, estão relacionados às interações elétron-elétron e elétron-núcleo. O terceiro termo está relacionado com a repulsão elétron-núcleo e é conhecido pelo nome de potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Este potencial externo é o mesmo mencionado no primeiro teorema de Hohenberg-Kohn e é o responsável por determinar a Hamiltoniana do sistema, permitindo-se obter a função de onda correspondente àquele sistema. Obtém-se, assim, a densidade eletrônica do sistema [4, 25]. O potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ é definido como [4]:

$$v_{ext}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|}. \quad (2.3)$$

Ao usar a equação (2.1), pode-se encontrar uma forma de representar a energia total $E[\rho]$ para um sistema multieletrônico. A energia $E[\rho]$ é calculada a partir do valor esperado da Hamiltoniana como [4]:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \left\langle \psi \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle + \langle \psi | v_{ext}(\vec{r}) | \psi \rangle. \quad (2.4)$$

A densidade eletrônica, em unidades atômicas, de um sistema multieletrônico é definida como [4, 30]:

$$\rho(\vec{r}) = \int \dots \int \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)^* \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N. \quad (2.5)$$

O valor esperado do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ é o último elemento da equação (2.4). Aplicando a definição da densidade eletrônica (2.5) no último termo da equação (2.4), obtém-se [4]:

$$\langle \psi | v_{ext}(\vec{r}) | \psi \rangle = \int \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)^* v_{ext}(\vec{r}) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.6)$$

Segundo o resultado dado pela equação (2.6), pode-se reescrever a energia total dada pela equação (2.4) de maneira simplificada e em termos da densidade eletrônica da seguinte forma [4]:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.7)$$

A primeira parte da equação (2.7) $F[\rho]$ é um funcional da densidade que não depende do potencial externo. Este termo está relacionado a energia cinética dos elétrons interagentes e, também, com os termos das interações coulombianas. O funcional $F[\rho]$ é universal, isto é, o mesmo funcional para todos os problemas de estrutura eletrônica [31].

Com base em (2.4), pode-se escrever $F[\rho]$ como [4, 26, 27]:

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.8)$$

Ao substituir a equação (2.8) na equação da energia total (2.7), obtém-se que [4]:

$$E[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.9)$$

A equação (2.9) foi observada primeiro no artigo de Hohenberg-Kohn em 1964 [26]. Como determinado pelo primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, a expressão (2.9) é funcional apenas da densidade eletrônica. Na próxima subseção ver-se-á a minimização da energia total e as equações de Kohn-Sham.

2.3.1 Equações de Kohn-Sham

Ao fazer analogia com a equação de Schrödinger, observa-se que a equação de Kohn-Sham (2.18) é idêntica à equação de Schrödinger para um sistema com partículas (elétrons) não-interagentes que produzem a mesma densidade eletrônica que um sistema de elétrons interagentes [4].

A grande inovação da DFT foi propor uma forma para o funcional da energia cinética dos elétrons interagentes $T[\rho]$ na equação (2.9). No artigo de 1965, Kohn e Sham [27] propuseram e escreveram o funcional $T[\rho]$ como a soma algébrica de duas contribuições, como pode ser visto na equação (2.10).

$$T[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.10)$$

O funcional $T_S[\rho]$ é definido como a energia cinética de elétrons não-interagentes e o termo $E_{xc}[\rho]$ é um funcional da densidade eletrônica que caracteriza uma correção na energia cinética de elétrons não-interagentes ao usar efeitos de troca (*Exchange*) e correlação eletrônica [4]. Kohn-Sham [26, 27] propuseram uma expressão (2.11) para o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ quando a densidade eletrônica varia de forma lenta:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.11)$$

Na equação (2.11), $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ é uma energia de troca e correlação por elétron em um gás uniforme de elétrons com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ [4, 27]. Ao substituir a equação (2.10) na (2.9), a energia total pode ser reescrita como [4]:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.12)$$

Ao minimizar a equação (2.12) $\frac{\delta(E[\rho] - \mu \int \rho(\vec{r})d\vec{r})}{\delta[\rho(\vec{r})]} = 0$, ou seja, empregar o princípio variacional como exposto do segundo teorema de Hohenberg-Kohn onde μ é um multiplicador de Lagrange. Assim, tem-se a seguinte relação [25]:

$$\frac{\delta T_S}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (2.13)$$

Na equação (2.13), $v_{ext}(\vec{r})$ é o potencial externo, $V_H(\vec{r})$ é o potencial de Hartree, em unidades atômicas, dado pela equação:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.14)$$

O termo $v_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação e é descrito por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.15)$$

Podemos definir um potencial efetivo $v_{eff}(\vec{r})$, também denominado potencial de Kohn-Sham, como:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.16)$$

Substituindo o potencial efetivo (2.16) na equação (2.13), obtém-se que:

$$\frac{\delta T_S}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (2.17)$$

A equação (2.17) descreve um sistema de N elétrons não interagentes que produz a mesma densidade eletrônica de um sistema com N elétrons interagentes. Estes elétrons não interagentes são descritos por funções de ondas espaciais $\varphi_i(\vec{r})$, que são soluções da equação de Schrödinger. Na equação (2.17), o multiplicador de Lagrange μ é o potencial químico dos elétrons [30, 34]. A equação (2.17) é análoga à equação de Schrödinger para elétrons não interagentes (2.18), onde os ε_i são as autoenergias das respectivas autofunções φ_i de Kohn-Sham [25, 27, 35]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (2.18)$$

A densidade eletrônica desse sistema com elétrons não-interagentes $\rho_s(\vec{r})$ é idêntica à densidade eletrônica desse mesmo sistema, agora, com elétrons interagentes [4], logo:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}). \quad (2.19)$$

A equação (2.18) é resolvida para cada elétron. Para descrever um sistema com muitos elétrons (moléculas), precisa-se conhecer uma função de onda do estado fundamental $\psi^{KS}(\vec{r})$ com N funções de onda de um elétron $\varphi_i(\vec{r})$ [4, 22]. Essa função de onda é representada por um determinante de Slater que mostra uma assimetria nas funções de onda que respeitam o princípio de exclusão de Pauli [4]. Pode-se escrever $\psi^{KS}(\vec{r})$ como:

$$\psi^{KS}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \varphi_2(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.20)$$

A equação de Kohn-Sham para um sistema com N elétrons é dada pela equação (2.21). Nessa equação, assume-se que a função de onda de Kohn-Sham $\psi^{KS}(\vec{r})$ é um único determinante de Slater [31].

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi^{KS}(\vec{r}) = E^{KS} \psi^{KS}(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Pode-se encontrar uma expressão para a energia total em termos da energia ε_i de cada elétron. Para tal, basta multiplicar a equação (2.18) pela função de onda complexa conjugada $\varphi_i^*(\vec{r})$. Ao integrar a expressão resultante em todo o espaço e somar sobre todos os orbitais ocupados e usar a equação (2.16), encontra-se a seguinte equação para a energia [4]:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.22)$$

As equações de Kohn-Sham (2.18) e (2.19) são bem definidas para qualquer sistema físico, são precisas e fornecem a densidade exata de um dado sistema [31]. O grande desafio para a DFT é que não se conhece uma equação exata para o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Dessa forma, aproximações são necessárias para descrever o funcional $E_{xc}[\rho]$. As aproximações mais utilizadas e conhecidas para $E_{xc}[\rho]$ são a LDA (*Local Density Approximation*) e a GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

2.4 Aproximações para o funcional de troca e correlação

2.4.1 Aproximação LDA e funcional PWC

A aproximação LDA para a DFT é a aproximação mais simples da DFT. Nessa aproximação, o funcional de troca e correlação é descrito na forma da equação (2.11) que foi proposto primeiro por Kohn-Sham [27]. Na aproximação LDA, a densidade eletrônica é descrita em todo o espaço como um gás uniforme de elétrons [4]. Nesta aproximação, a energia de troca e correlação ε_{xc}^{LDA} é separada linearmente em duas contribuições: um termo que representa apenas a energia de troca ε_x^{LDA} e outro que representa apenas a energia de correlação ε_c^{LDA} da seguinte maneira:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = \varepsilon_x^{LDA} + \varepsilon_c^{LDA}. \quad (2.23)$$

O funcional da aproximação LDA empregado nesta tese é conhecido como PWC [36]. O funcional PWC apresenta termos com correções de polarização de *spin* e, por isso pertence à aproximação LSDA (*Local Spin Density Approximation*) que é uma extensão da LDA. Este funcional propõe uma representação analítica para a energia de correlação ε_c^{LDA} como função do Raio de Wigner-Seitz r_s e de uma polarização de *spin* ζ [4, 36]. O termo da energia de troca da equação (2.23) é bem definido e é dado por [25, 37]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.24)$$

A representação para o termo da energia de correlação nos funcionais da DFT é fundamentada em resultados obtidos por meio de simulações em Monte Carlo quântico de um sistema homogêneo de elétrons interagentes feitos por Ceperley e Alder [38]. Não há expressões exatas que deem o termo de correlação. Diante disso, vários funcionais da DFT foram propostos com equações analíticas para a energia de correlação ε_c que reproduzem os resultados obtidos por Ceperley e Alder com boa precisão. O funcional PWC possui uma expressão analítica para representar a energia de correlação ε_c da seguinte forma [25, 36]:

$$\varepsilon_c^{PWC}(r_s) = \alpha_1(1 + \alpha_2 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{\alpha_1 \left(\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{\frac{3}{2}} + \beta_4 r_s^2 \right)} \right], \quad (2.25)$$

em que $\alpha_1 = 0,062182$; $\alpha_2 = 0,21370$; $\beta_1 = 7,5957$; $\beta_2 = 3,5876$; $\beta_3 = 1,6382$; $\beta_4 = 0,49294$; para $\varepsilon_c^{PWC}(r_s)$ e $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ em unidades atômicas [4, 25].

Funcionais como o PWC da aproximação LDA são os mais simples, pois consideram uma densidade eletrônica uniforme e também são os que possuem o menor custo computacional para descrever átomos, moléculas e estruturas periódicas. Apesar da versatilidade dos funcionais da aproximação LDA, estes não lidam muito bem em sistemas cuja densidade eletrônica varia muito, assim tornando-se menos precisos.

Outros funcionais muito conhecidos da aproximação LDA são:

- O funcional de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [39].
- O funcional de Perdew e Zunger (PZ) [40].

2.4.2 Aproximação GGA e funcional PBE

A densidade eletrônica nem sempre é uniforme em todos os pontos. Diante desse problema, surgiu uma aproximação conhecida como GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Nesta aproximação utiliza-se a densidade eletrônica e o gradiente da densidade $\nabla\rho$ em cada ponto. A aproximação para o funcional de troca E_{xc}^{GGA} e correlação da aproximação GGA pode ser escrita como [4, 41, 42]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \int f_{xc}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}), \nabla(\rho^\uparrow(\vec{r})), \nabla(\rho^\downarrow(\vec{r}))) d^3\vec{r}. \quad (2.26)$$

Os termos $\rho^\uparrow(\vec{r})$ e $\rho^\downarrow(\vec{r})$ de (2.26) são densidades de spin eletrônicas de tal modo que a densidade eletrônica total é definida como $\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r})$. Observa-se que o termo dentro da integral f_{xc} da equação (2.26) depende das densidades de spin e do gradiente da densidade. O problema para os funcionais da aproximação GGA se resume a encontrar melhores equações para o termo f_{xc} [41]. Da mesma maneira como em (2.23), pode-se escrever o funcional E_{xc}^{GGA} como sendo a soma linear de duas contribuições negativas da energia de troca E_x^{GGA} e da energia de correlação E_c^{GGA} (2.27) [43]:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.27)$$

O funcional da aproximação GGA mais utilizado atualmente é o PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [41, 43, 44]. O funcional PBE é do tipo *ab initio* ou não-empírico, logo, utilizam-se apenas a mecânica quântica e seus resultados para definir seus parâmetros [4, 25]. A energia de troca E_x^{PBE} para o funcional PBE é da seguinte maneira:

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\rho) f_x^{PBE}(s) d^3\vec{r}, \quad (2.28)$$

em que ε_x é dado pela equação (2.24) e o termo $f_x^{PBE}(s)$ é definido como:

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.29)$$

onde $\kappa = 0,804$ e $\mu = 0,21951$. Na equação (2.29), o termo s definido em (2.30), é conhecido como a densidade do gradiente reduzida para o *spin*. Essa densidade s é um

argumento da função f_{xc} da equação (2.26) que corrige o modelo de gás de elétrons uniformes, ou seja, descreve a não homogeneidade local de um dado sistema medindo o quanto a densidade varia através do gradiente [4, 45]. A densidade s é dada por:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}}. \quad (2.30)$$

O termo que representa a energia de correlação do funcional PBE é dado por [41]:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f_c^{PBE}(r_s, \zeta) d^3\vec{r}. \quad (2.31)$$

A função f_c^{PBE} é definida como a soma de um termo que representa a correlação de um gás homogêneo de elétrons interagentes $\varepsilon_c^h(r_s, \zeta)$ com um termo $H(r_s, \zeta, \tau)$ que fornece a não homogeneidade local do sistema. A função f_c^{PBE} é dada pela seguinte equação [4, 41]:

$$f_c^{PBE}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^h(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, \tau), \quad (2.32)$$

em que $H(r_s, \zeta, \tau)$ é definido como:

$$H(r_s, \zeta, \tau) = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} \tau^2 \left[\frac{1 + A\tau^2}{1 + A\tau^2 + A^2\tau^2} \right] \right\}. \quad (2.33)$$

Em (2.33), o parâmetro A é descrito pela seguinte equação:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\varepsilon_c^h / \left(\gamma \phi^3 e^2 / a_0 \right) \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.34)$$

Os demais parâmetros presentes nas equações (2.32), (2.33) e (2.34) são os seguintes: ζ é chamada de polarização relativa de *spin* e é dada por $\zeta = \left(\frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho}\right)$. τ é uma densidade reduzida e é dada por $\tau = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2\phi k_s \rho}$ em que $k_s = \sqrt{\frac{4K_F}{\pi a_0}}$ e $K_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$. a_0 é o raio de Bohr dado por $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$. O parâmetro $\phi(\zeta)$ presente em (2.33) e (2.34) é um fator de escala de *spin* e é dado por $\phi(\zeta) = \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right] / 2$ [41, 46] e γ é um parâmetro numérico dado por $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi \simeq 0,031091$.

O funcional PBE apresentado acima é um dos funcionais da DFT mais utilizados atualmente. O sucesso desse funcional se deve ao fato de ser considerado o funcional mais universal existente. Isto porque o funcional PBE foi construído apenas com o formalismo da mecânica quântica sem a inclusão de parâmetros empíricos. O fato de ser um dos funcionais mais utilizados ocorre em virtude de que ele descreve bem a geometria das estruturas moleculares e periódicas com custo computacional razoável. Ademais, descreve bem os parâmetros de rede, bem como energias de ligação e de atomização quando comparado a funcionais do tipo LDA [25].

O funcional PBE fora construído para manter as características e resultados corretos previstos pela aproximação LDA [4, 44]. O funcional PBE se reduz a uma aproximação LDA quando a densidade reduzida do gradiente dada pela equação (2.30) vai a zero ($s = 0$), ou seja, quando o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho$ é nulo (Densidade constante) [44].

Há outros funcionais da aproximação GGA que são muito empregados nos dias atuais. São eles:

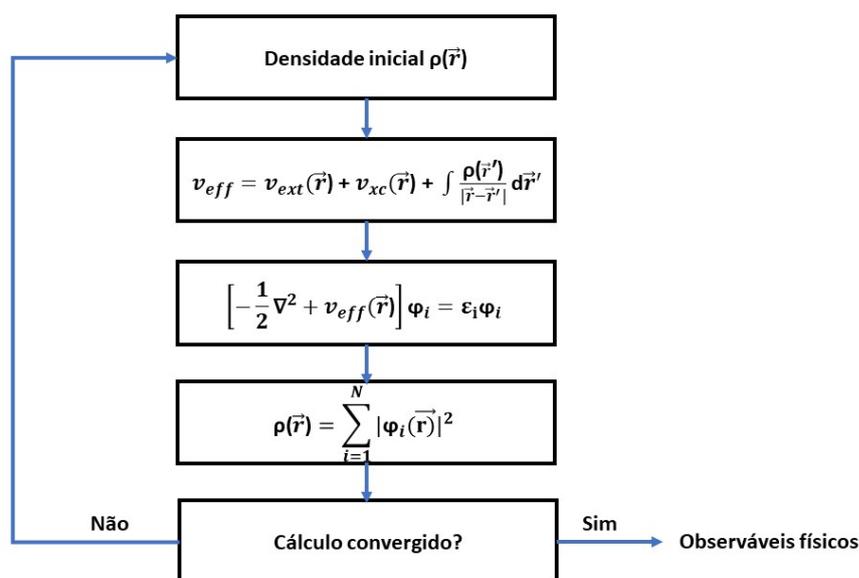
- O funcional PW86 de 1986 [47].
- O funcional B88 proposto por Becke em 1988 [48].
- O funcional BLYP que combina o termo de troca de Becke [49] com o termo de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) [50].
- O funcional HCTH [51].

2.5 Método SCF

Na DFT, para encontrar as soluções φ_i da equação de Kohn-Sham (2.18), é preciso conhecer o potencial efetivo $v_{eff}(\vec{r})$ (2.16) que depende da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ (2.19) e que depende de φ_i . Portanto, para resolver a equação de Kohn-Sham, é necessário realizar um ciclo autoconsistente (SCF) [25]. Para isso, parte-se de φ_i iniciais que podem ser obtidas de outros cálculos, onde se encontra a densidade eletrônica inicial podendo, assim, obter o potencial efetivo. Destarte, novas funções φ_i serão encontradas ao se resolver a equação de Kohn-Sham e, se essas novas funções forem iguais às iniciais, o

problema estará resolvido. Caso contrário, o cálculo continuará até a densidade eletrônica satisfazer o critério de convergência estabelecido. O método *Self-Consistent Field* (SCF) é um processo iterativo [52], onde a equação de Kohn-Sham pode ser resolvida várias vezes até a convergência dos resultados. A Figura 8 representa um diagrama resumido do método SCF com as etapas correspondentes.

Figura 8 – Método SCF para resolver iterativamente a equação de Kohn-Sham.



Fonte: Figura do autor.

2.6 Conjunto de funções de bases

Um conjunto de funções de bases nada mais é do que um conjunto de funções de onda que descrevem orbitais atômicos e que são usadas através de uma combinação linear para descrever orbitais moleculares. Dentro do programa usado, no caso o DMol3 [53, 54], presente no *Materials Studio*, foi empregado um conjunto de base de natureza numérica conhecido como DNP (*Double Numerical Plus Polarization*). A base DNP contém polarização no orbital d em todos átomos, exceto no hidrogênio, e também acrescenta polarização no orbital p para todos os átomos de hidrogênio presentes no sistema [4]. É uma base que tem uma ótima precisão com ônus de um alto custo computacional. A base DNP é análoga a bastante conhecida base gaussiana 6-31G(d,p) [55, 56, 57, 58]. A escolha de

se usar a base DNP foi devido ao custo-benefício das bases numéricas ser superior quando comparado às bases gaussianas em termos de precisão por custo computacional [59].

2.7 Pseudopotencial

Os átomos podem ser visualizados em duas partes: parte interna e os elétrons de valência. A parte interna é composta pelo núcleo e pelos elétrons próximos ao núcleo. Essa parte interna também é conhecida como "caroço" e apresenta pouca participação nas ligações químicas, ao passo que os elétrons de valência possuem grande participação nas ligações químicas [60]. Destarte, as propriedades físicas de estruturas moleculares são determinadas, em grande parte, pelos elétrons de valência dos átomos, já que eles participam diretamente das ligações químicas. Diante do fato de a parte interna participar pouco para a determinação das propriedades físicas de moléculas e de sólidos, é conveniente substituir o potencial real do núcleo e dos elétrons próximos ao núcleo por um único pseudopotencial, assim reduzindo o custo computacional ao não computar o potencial de cada elétron próximo ao núcleo. O pseudopotencial usado no programa DMol3 [53] é conhecido como DSPP (*density functional semicore pseudopotential*) [61]. O pseudopotencial DSPP é de norma conservada apresentando um certo grau de correções relativísticas e é indicado para elementos químicos pesados e estruturas moleculares relativamente grandes. Os cálculos referentes à dinâmica foram feitos usando pseudopotenciais [62] de norma conservada não relativísticos do SIESTA [63].

2.8 Propriedades termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas de moléculas, tais como entalpia (H), entropia (S), capacidade calorífica a pressão constante (C_p) e a energia livre de Gibbs (G) [64], podem ser obtidas a partir das frequências e geometrias desses sistemas. A entalpia está relacionada com a troca de energia na forma de calor que ocorre durante uma reação química [4] e pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$H(T) = E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + RT, \quad (2.35)$$

onde os índices *vib*, *rot* e *trans* indicam as contribuições vibracionais, rotacionais e translacionais, respectivamente. A expressão para cada contribuição que compõe a entalpia do sistema pode ser encontrada em detalhes nas referências [64, 65]. Aqui, no presente estudo, intenta-se a mostrar somente as equações da contribuição vibracional de cada propriedade termodinâmica, ou seja, da H, S, Cp e G. Destarte, o termo que mostra a contribuição vibracional da entalpia H é dado por [64, 65, 66]:

$$E_{vib}(T) = \frac{R}{2k} \sum_i h\nu_i + \frac{R}{k} \sum_i \frac{h\nu_i \text{Exp}(-h\nu_i/kT)}{[1 - \text{Exp}(-h\nu_i/kT)]}, \quad (2.36)$$

onde R é a constante do gás ideal, k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck e ν_i representa as frequências vibracionais harmônicas de cada modo normal do sistema molecular.

A entropia é uma grandeza termodinâmica que mede o grau de liberdade molecular (desordem) de um determinado sistema, a fim de analisar como as moléculas e suas respectivas energias estão distribuídas no sistema. Quanto mais energia um sistema recebe na forma de calor, mais a sua entropia tende a aumentar [4]. A análise da entropia de um sistema é significativa, pois o seu aumento tende a levar a processos de reações espontâneas. A entropia é calculada de forma similar à entalpia (Equação 2.35), ou seja, também é composta por contribuições vibracionais, rotacionais e translacionais. O termo vibracional é dado por [64, 65, 66]:

$$S_{vib}(T) = R \sum_i \frac{(h\nu_i/kT) \text{Exp}(-h\nu_i/kT)}{[1 - \text{Exp}(-h\nu_i/kT)]} - R \sum_i \ln[1 - \text{Exp}(-h\nu_i/kT)]. \quad (2.37)$$

A capacidade calorífica mede a quantidade de energia, na forma de calor, necessária para que aumente a temperatura da estrutura molecular em 1 K [4]. A equação que determina a contribuição vibracional para a capacidade calorífica à pressão constante (subscrito “p” foi omitido) é dada por:

$$C_{vib}(T) = R \sum_i \frac{(h\nu_i/kT)^2 \text{Exp}(-h\nu_i/kT)}{[1 - \text{Exp}(-h\nu_i/kT)]^2}. \quad (2.38)$$

A energia livre de Gibbs mede a energia útil de um determinado sistema, ou seja, mede a energia que realiza trabalho, pois nem toda energia presente em um sistema está

envolvida na reação química. Um dos principais usos da energia livre de Gibbs é determinar a espontaneidade de certas reações químicas. Esta espontaneidade é estabelecida para valores negativos da energia livre [4]. A energia livre de Gibbs pode ser determinada após o cálculo de todas as contribuições vibracionais, rotacionais e translacionais da entalpia e entropia e é dada pela equação:

$$G(T) = H(T) - TS(T). \quad (2.39)$$

2.9 Dinâmica quântica molecular

A dinâmica molecular clássica utiliza potenciais predefinidos, campos de força e até dados experimentais para descrever como uma estrutura molecular se comporta com o tempo [67]. Essa ferramenta é bastante empregada na investigação de problemas que envolvem muitos átomos, como, por exemplo, o estudo de enzimas [68]. O principal problema a ser resolvido pela dinâmica molecular clássica se fundamenta em como descrever, na prática, as interações interatômicas. Para resolver essa questão, o caminho escolhido é modelar antecipadamente potenciais por meio dos campos de força, que a princípio, trazem rapidez na simulação computacional, descrevendo razoavelmente bem o que é investigado. Entretanto, usar potenciais predefinidos pode implicar em alguns problemas [67]. Durante uma dinâmica, pode surgir uma nova gama de interações interatômicas que não estão bem parametrizadas no campo de força predefinido, o que pode gerar resultados imprecisos.

A dinâmica quântica é uma das principais ferramentas utilizadas para o estudo de sistemas moleculares e periódicos. Por meio de uma simulação computacional da dinâmica quântica é possível prever a estabilidade térmica de moléculas. A dinâmica molecular, utilizando-se a DFT, em resumo, consiste em que partindo-se da densidade eletrônica obtida das equações de Kohn-Sham, calcula-se o potencial de interação e as forças sobre os núcleos. A partir destas forças, integra-se a equação de Newton através de algoritmos (como de *Verlet*) obtendo assim as velocidades e posições dos núcleos num instante posterior. O processo retorna ao passo do cálculo da densidade eletrônica com as novas posições atômicas e continua até o que o número de passos determinado seja atingido. Destarte, as variáveis eletrônicas não são representadas por um potencial predefinido como na dinâmica molecular clássica, mas sim consideradas como graus de liberdade diretas na

simulação [67].

2.9.1 Movimento das partículas

Em qualquer modelo de dinâmica é preciso definir as velocidades iniciais e as posições de todos os átomos para poder resolver as equações de movimento de maneira apropriada [14]. Em uma simulação de três coordenadas, um sistema de coordenadas xyz é suficiente para determinar as posições iniciais das partículas. Entretanto, as velocidades iniciais geralmente são estabelecidas utilizando a distribuição de Maxwell-Boltzmann [69, 70, 71] para uma determinada temperatura T :

$$f(v_{i\alpha}) dv_{i\alpha} = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_i v_{i\alpha}^2}{2k_B T}\right) dv_{i\alpha}, \quad (2.40)$$

em que $\alpha = x, y, z$ e k_B é a constante de Boltzmann. Desse modo, a energia cinética média do sistema pode ser determinada antecipadamente por uma temperatura T previamente fixada na dinâmica.

2.9.2 Termostato

Ao se assumir que o sistema em questão pode ter acréscimo de energia, também poderá haver um aumento de temperatura. Diante disso, não seria possível controlar a temperatura. Esse problema pode ser contornado por um método que controla a temperatura durante toda a simulação da dinâmica. Este método é conhecido como termostato.

Os métodos mais usados são os termostatos de Nosé-Hoover [72, 73, 74], Berendsen [75] e Langevin [76, 77]. As simulações realizadas e apresentadas na presente tese utilizaram o termostato de Nosé-Hoover. O termostato de Nosé-Hoover pertence à classe dos métodos de sistema estendido que considera o banho térmico como parte integral do sistema ao adicionar uma variável artificial que está relacionada ao banho térmico nas equações de movimento [78]. O termostato de Nosé-Hoover utiliza o *ensemble* canônico NVT, em que o estado termodinâmico é descrito por um número fixo N de partículas, por um volume fixo V e por uma temperatura fixa T [14, 79]. O termostato de Nosé-Hoover deixa a temperatura do sistema constante ao considerar que o sistema está acoplado a um reservatório de calor que controla a temperatura ao adicionar uma variável artificial s que está associada a uma massa efetiva Q . A variável s desempenha um papel de parâmetro

de escala de tempo e estabelece uma relação entre as variáveis artificiais com as variáveis reais do sistema [72, 80]. Definindo as variáveis artificiais como r_i (coordenadas), \dot{r}_i (velocidades), t (tempo) e as reais como (r'_i, \dot{r}'_i, t') , pode-se escrever um intervalo de tempo infinitesimal para as variáveis reais como sendo:

$$dt' = \frac{1}{s} dt \quad (2.41)$$

As posições e velocidades reais podem ser escritas como:

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i, \quad (2.42)$$

$$\dot{\vec{r}}'_i = \frac{1}{s} \dot{\vec{r}}_i. \quad (2.43)$$

Ao usar o formalismo Lagrangiano e, ao assumir que o sistema é composto por N átomos com uma energia potencial $U(\mathbf{r})$, a Lagrangiana desse sistema pode ser escrita em termos de s e das variáveis virtuais como:

$$\mathcal{L}_{Nosé} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\vec{r}}_i^2 - U(\vec{r}) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - gkT \ln(s). \quad (2.44)$$

Os primeiros dois termos da Lagrangiana (2.44) representam a energia cinética menos a energia potencial do sistema real. Os dois últimos termos são a energia cinética de s e a potencial que é escolhida para garantir que o algoritmo produza um *ensemble* canônico em que g é a representação do número total de graus de liberdade do sistema [14] e T a temperatura do reservatório. O parâmetro Q determina o acoplamento entre o reservatório de calor e o sistema real influenciando também nas flutuações de temperatura [14, 72], ou seja, determina o quão rápido o banho térmico troca calor com o sistema [81]. Ao aplicar a Lagrangiana (2.44) na equação de Euler-Lagrange, encontra-se as equações de movimento de Nosé dadas por:

$$\ddot{\vec{r}}_i = -\frac{1}{m_i s^2} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} - \frac{2\dot{s}}{s} \dot{\vec{r}}_i, \quad (2.45)$$

$$Q\dot{s} = \sum_{i=1}^N m_i s \dot{r}_i^2 - \frac{gkT}{s}. \quad (2.46)$$

Uma alternativa as equações (2.44) a (2.46) é usar o formalismo Hamiltoniano. Os momentos conjugados de r_i e s são:

$$\vec{p}_i = \frac{\partial \mathcal{L}_{Nosé}}{\partial \dot{r}_i} = m_i s^2 \dot{r}_i, \quad (2.47)$$

$$p_s = \frac{\partial \mathcal{L}_{Nosé}}{\partial \dot{s}} = Q\dot{s}. \quad (2.48)$$

As equações (2.44), (2.47) e (2.48) juntamente com uma transformada de Legendre fornecem o Hamiltoniano para o sistema estendido como:

$$\mathcal{H}_{Nosé} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\vec{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln(s) \quad (2.49)$$

A equação (2.49) é uma função conservada (constante de movimento) que dá a energia total do sistema estendido [80]. A partir de (2.49), as equações de movimento podem ser escritas como:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m_i s^2}, \quad (2.50)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial \vec{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}, \quad (2.51)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}, \quad (2.52)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial s} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i s^2} - gkT}{s}. \quad (2.53)$$

Observa-se que o termostato descrito acima consistiu em incluir variáveis virtuais às equações de movimento para, assim, poder simular o reservatório de calor ou banho térmico. Por isso, esse método também é conhecido como método do sistema estendido, pois precisou acrescentar uma nova variável s que atua como um sistema externo no sistema físico [81]. Ao adicionarmos as seguintes relações

$$\vec{p}'_i = \frac{1}{s} \vec{p}_i, \quad (2.54)$$

$$p'_s = \frac{1}{s} p_s, \quad (2.55)$$

e transformar as equações de movimento (2.50 a 2.53) para variáveis reais ($'$) usando (2.41 a 2.43) e (2.54 e 2.55), encontram-se as seguintes equações [78]:

$$\frac{d\vec{r}'_i}{dt'} = \frac{\vec{p}'_i}{m_i}, \quad (2.56)$$

$$\frac{d\vec{p}'_i}{dt'} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}'_i} - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} \vec{p}'_i, \quad (2.57)$$

$$\frac{ds'}{dt'} = s' \frac{2p'_s}{Q}, \quad (2.58)$$

$$\frac{dp'_s}{dt'} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i} - gkT}{s} - \frac{1}{s} \frac{ds'}{dt'} p'_s. \quad (2.59)$$

A transformação das equações para formas que envolvem variáveis reais foi realizada em razão de que essas formas representadas pelas equações (2.56 a 2.59) são mais convenientes na aplicação de simulações [78]. Hoover mostrou que se uma nova variável ζ for escolhida [73],

$$\zeta = \left(\frac{1}{s}\right) \frac{ds}{dt'} = s \frac{p'_s}{Q}, \quad (2.60)$$

as equações (2.56 a 2.59) podem ser simplificadas da seguinte forma:

$$\frac{d\vec{r}'_i}{dt'} = \frac{\vec{p}'_i}{m_i}, \quad (2.61)$$

$$\frac{d\vec{p}'_i}{dt'} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}'_i} - \zeta \vec{p}'_i, \quad (2.62)$$

$$\frac{d \ln(s')}{dt'} = \zeta, \quad (2.63)$$

$$\frac{d\zeta}{dt'} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}'_i{}^2}{m_i} - gkT}{Q}. \quad (2.64)$$

A forma dada pelas equações (2.61 a 2.64) são conhecidas como o termostato de Nosé-Hoover [82]. A vantagem do método de Nosé-Hoover é devido à dinâmica ser contínua com quantidades conservadas e bem definidas. A Hamiltoniana para o sistema estendido (2.49) pode ser escrito agora em termos da variável ζ (2.65). Essa expressão é conhecida como a Hamiltoniana de Nosé-Hoover (NH) e é uma quantidade conservada,

$$\mathcal{H}_{NH} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}'_i{}^2}{2m_i} + U(\vec{r}) + \frac{Q\zeta^2}{2} + gkT \ln(s). \quad (2.65)$$

Como visto anteriormente, na dinâmica molecular quântica as forças atômicas são obtidas ao aplicar a DFT nos cálculos da estrutura eletrônica. A dinâmica molecular é baseada no algoritmo de velocidades de Verlet [83] que, com o auxílio das forças calculadas pela DFT, usa-as para a integração das equações de movimento. O algoritmo de Verlet é dado por [84]:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t) (\delta t)^2 + \dots, \quad (2.66)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t) \delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t) (\delta t)^2 + \dots. \quad (2.67)$$

Adicionando (2.66) e (2.67), obtém-se:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t) (\delta t)^2 + \dots . \quad (2.68)$$

As velocidades também podem ser obtidas por meio de (2.66) e (2.67) onde,

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2), \quad (2.69)$$

em que $r(t)$, $v(t)$ e $a(t)$ é a posição, velocidade e aceleração de cada uma das partículas, respectivamente, e δt é o intervalo de tempo ou *time step* para cada passo durante a dinâmica [14]. No entanto, para que a dinâmica seja realizada em um ambiente em que a temperatura seja controlada por meio do termostato de Nosé-Hoover, esse algoritmo é modificado para tal. A descrição desse algoritmo para o termostato de Nosé-Hoover pode ser encontrada nas referências [85, 86].

3 Resultados e discussões

Neste capítulo aplicou-se a teoria do funcional da densidade (DFT) para encontrar as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas para os *nanobelts* inorgânicos. Os resultados foram comparados com as propriedades conhecidas dos *nanobelts* sintetizados com o intuito de verificar uma possível aplicação dessas novas moléculas.

3.1 Metodologia

O BN-*nanobelt* e o SiC-*nanobelt* foram modelados através do *software* DMol3 [53, 54] que é um módulo do *Materials Studio*. A metodologia descrita a seguir é a mesma empregada em trabalhos anteriores [1, 4, 19, 87]. Uma otimização completa da geometria do BN-*nanobelt* e do SiC-*nanobelt* foi feita usando a DFT por meio dos funcionais LDA-PWC e GGA-PBE. Nessa otimização foi utilizado o conjunto de base DNP (*Double Numerical Plus Polarization*) que inclui uma polarização no orbital p em todos os átomos de hidrogênio. Os seguintes critérios foram considerados para a convergência apropriada da otimização das moléculas: mudança máxima de energia durante o ciclo autoconsistente (SCF) de $1,0 \times 10^{-5} Ha$, força máxima de $2,0 \times 10^{-3} Ha/\text{Å}$, ou seja, mostra a mudança máxima na força no decorrer da otimização; um deslocamento atômico máximo não superior a $5,0 \times 10^{-3} \text{Å}$ durante a otimização e um limite para a convergência de densidade do SCF de $1,0 \times 10^{-6}$. Em todos os cálculos realizados, empregou-se o pseudopotencial DSPP.

Depois de realizada a otimização completa da geometria das moléculas aqui estudadas, calculou-se as propriedades eletrônicas, vibracionais, ópticas e termodinâmicas usando o DMol3.

As frequências vibracionais foram calculadas ao diagonalizar a matriz F de derivadas segundas da energia dada por [1, 88]:

$$F_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}, \quad (3.1)$$

onde q_i e q_j representa as coordenadas cartesianas dos átomos i e j sendo m_i e m_j suas respectivas massas. As raízes quadradas dos autovalores de F são as frequências vibracionais harmônicas [1].

Para calcular a absorção óptica das moléculas estudadas utilizou-se o módulo DMol3 com o auxílio da TD-DFT [89] (*Time-Dependent Density Functional Theory*) aplicando o método ALDA (*Adiabatic Local Exchange Functional Approximation*) [90] junto aos funcionais PWC e PBE na base DNP, considerando os primeiros 80 estados excitados. A absorção óptica é calculada a partir das excitações que aparecem como pólos do tensor de polarizabilidade dinâmica dependente de frequência e, juntamente com seus componentes de resposta, são obtidos no problema de autovalor [14, 66, 90, 91]:

$$QF_I = \Omega_I^2 F_I \quad (3.2)$$

em que Ω são as energias de excitação, onde o subscrito I indexa as excitações eletrônicas, e os autovetores F_I descrevem os estados excitados multideterminantes [14, 66, 90, 91]. Utilizou-se no cálculo da absorção óptica o COSMO [92, 93, 94], presente no DMol3, para descrever os efeitos dos solventes em uma molécula por meio de uma constante dielétrica contínua (ε) que simboliza o solvente. Realizou-se um cálculo das propriedades ópticas, considerando as moléculas imersas no solvente de diclorometano (CH_2Cl_2) cuja constante dielétrica é $\varepsilon = 9,08$. Em virtude da absorção óptica experimental do (12)ciclofenaceno ter sido registrada em uma solução de diclorometano [2], as propriedades ópticas foram calculadas nesse solvente.

Foi realizado, também, uma dinâmica quântica nas moléculas ao utilizar o programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [63], para verificar a estabilidade do BN-*nanobelt* e do SiC-*nanobelt*.

O cálculo da dinâmica foi realizado com *ensemble* NVT (canônico) utilizando o termostato de Nosé [72, 74] com as temperaturas que variam de 1000 K a 5000 K, com intervalo de tempo (*time step*) de 1 fs (femtosegundo) para cada passo da dinâmica, e com um tempo de produção total de 2 ps (picosegundos). Para cada passo de dinâmica, usou-se funcional do tipo LDA com os parâmetros de Ceperley-Alder exclusivo do SIESTA [38, 63]. Para cada átomo de cada uma das moléculas aqui estudadas, o núcleo atômico foi substituído por um pseudopotencial de norma conservada não relativístico

em que a configuração eletrônica do estado fundamental usada foi $[2s^22p^1]$ para o boro, $[2s^22p^3]$ para o nitrogênio, $[3s^23p^2]$ para o silício, $[2s^22p^2]$ para o carbono e $[1s^1]$ para o hidrogênio. No cálculo da dinâmica, utilizou-se um corte de malha de 50 Rydberg (~ 680 eV) com o intuito de assegurar uma excelente descrição da dinâmica dos dois sistemas moleculares aqui investigados.

3.2 Estabilidade estrutural

A energia total e a *binding energy* (energia necessária para dissociar a estrutura molecular) foi calculada para ambas as moléculas e comparadas com a do (12)ciclofenaceno [2] usando os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE, como pode ser vista na Tabela 1. A *binding energy* pode ser calculada através da energia total da molécula menos a energia de cada átomo presente na molécula. Pode-se observar que as energias em módulo do BN-*nanobelt* e do SiC-*nanobelt* são maiores que a do (12)ciclofenaceno. Ademais, pode-se notar que a energia total do SiC-*nanobelt* foi maior em módulo que as outras duas moléculas. Essas diferenças de energia se devem ao fato de que o BN-*nanobelt* possui átomos de Boro e Nitrogênio e o SiC-*nanobelt* possui átomos de Silício e Carbono. Desse modo, há mais elétrons nessas estruturas moleculares fazendo com que o valor esperado da Hamiltoniana eletrônica dos sistemas se torne muito mais negativo. Apesar dessa grande diferença de energia, as três estruturas da Tabela 1 são bem estáveis do ponto de vista energético.

Tabela 1 – Energia total e *binding energy* em Hartree (Ha) do (12)ciclofenaceno, BN-*nanobelt* e do SiC-*nanobelt*

Molécula Funcional	(12)ciclofenaceno [1]		BN- <i>nanobelt</i> [1]		SiC- <i>nanobelt</i> [19]	
	PWC	PBE	PWC	PBE	PWC	PBE
Base	DNP	DNP	DNP	DNP	DNP	DNP
Energia total	-1827,47	-1841,83	-1910,95	-1925,47	-7841,55	-7872,71
Binding energy	-17,56	-15,79	-15,81	-14,11	-13,63	-12,21

Na Tabela 1, também é possível analisar a *binding energy* dos três *nanobelts*. A *binding energy* está relacionada à energia necessária para dissociar os átomos das moléculas. Nos cálculos utilizando os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE, nota-se que em módulo a *binding energy* do (12)ciclofenaceno é maior que dos *nanobelts* inorgânicos, ou seja, precisaria de mais energia para romper as ligações do (12)ciclofenaceno implicando-o ser mais

estável eletronicamente quando comparado ao BN-*nanobelt* e ao SiC-*nanobelt*. Esperava-se que BN-*nanobelt* e o SiC-*nanobelt* fossem menos estáveis eletronicamente, pois ligações boro-nitrogênio e silício-carbono são mais fracas do que as ligações carbono-carbono. Ao analisar os resultados como um todo, nota-se que os dois *nanobelts* inorgânicos estudados aqui possuem uma boa estabilidade eletrônica.

A Tabela 2 mostra a diferença das dimensões do (12)ciclofenaceno ($C_{48}H_{24}$), SiC-*nanobelt* ($C_{24}Si_{24}H_{24}$) e do BN-*nanobelt* ($B_{24}N_{24}H_{24}$). Essa diferença se deve principalmente ao diâmetro dos *nanobelts*. As ligações de silício-carbono são geralmente maiores do que as ligações de carbono-carbono e boro-nitrogênio (Tabela 3). Portanto, espera-se que o diâmetro do SiC-*nanobelt* seja maior em comparação com o BN-*nanobelt* e o (12)ciclofenaceno. Essa discrepância entre os diâmetros calculados do SiC e BN-*nanobelt* pode ser visualizada na Tabela 2. Comparando o diâmetro do (12)ciclofenaceno aqui encontrado com o diâmetro medido no artigo Povie *et al* [2], é possível observar uma convergência nos resultados. O diâmetro experimental do (12)ciclofenaceno é 8,324 Å o que confirma o diâmetro calculado dessa mesma molécula na Tabela 2. Já o diâmetro do BN-*nanobelt* é próximo ao do (12)ciclofenaceno. Essa similaridade se deve ao comprimento das ligações boro-nitrogênio que são próximas às ligações carbono-carbono. Na Tabela 3, verifica-se o comprimento de ligação observado e calculado de algumas ligações selecionadas entre os átomos de carbono do (12)ciclofenaceno [2]. Na Tabela 3 é apresentado o comprimento das ligações do (12)ciclofenaceno ao empregar o funcional PBE na base DNP, com a finalidade de corroborar com a metodologia utilizada neste trabalho. As notações para os comprimentos de ligação do (12)ciclofenaceno e do SiC-*nanobelt* seguem a mesma nomenclatura dos dados experimentais [2]. Constata-se que os dados adquiridos na Tabela 3 são condizentes (em alguns comprimentos calculados sendo iguais) aos valores experimentais. Além disso, os resultados dos comprimentos de ligações do (12)ciclofenaceno são bem próximos aos calculados teoricamente com metodologias semelhantes às empregadas no presente estudo [2, 14, 95].

Tabela 2 – Diâmetros experimentais e teóricos (Å) das moléculas (12)ciclofenaceno, SiC e BN *nanobelts* medidos a partir do seus respectivos centróides. Os resultados teóricos foram obtidos usando os funcionais PWC e PBE e a base DNP.

	(12)ciclofenaceno			SiC- <i>nanobelt</i>		BN- <i>nanobelt</i>	
	Observado [2]	PWC	PBE	PWC	PBE [19]	PWC	PBE [1]
Diâmetro	8,324	8,255	8,314	10,249	10,454	8,365	8,463

Tabela 3 – Comprimento das ligações (Å) experimentais [2] do (12)ciclofenaceno e calculados para o BN-*nanobelt* [1] e SiC-*nanobelt* usando os funcionais PWC e PBE e a base DNP.

(12)ciclofenaceno				SiC- <i>nanobelt</i>			BN- <i>nanobelt</i> [1]		
Ligação	Observado	PWC	PBE	Ligação	PWC	PBE	Ligação	PWC	PBE
C1-C1*	1,351(7)	1,352	1,361	Si1-C1*	1,729	1,743	B1-N1	1,413	1,426
C5-C9	1,345(4)	1,352	1,361	C5-Si9	1,729	1,743	B1-N2	1,445	1,459
C3-C3*	1,463(6)	1,448	1,463	Si3-C3*	1,788	1,807	B2-N2	1,453	1,468
C7-C11	1,464(4)	1,448	1,463	C7-Si11	1,788	1,807	B2-N4	1,446	1,461
C1-C2	1,444(4)	1,429	1,443	Si1-C2	1,778	1,795	B3-N1	1,438	1,451
C5-C6	1,450(4)	1,429	1,443	C5-Si6	1,779	1,795	B3-N3	1,425	1,439
C9-C10	1,453(4)	1,429	1,443	Si9-C10	1,778	1,795	B3-N4	1,451	1,465
C2-C3	1,422(4)	1,422	1,435	C2-Si3	1,798	1,817	B4-N4	1,437	1,453
C6-C7	1,424(4)	1,422	1,435	Si6-C7	1,802	1,820	B4-N6	1,428	1,443
C10-C11	1,423(4)	1,422	1,435	C10-Si11	1,798	1,817	B5-N3	1,429	1,443
C2-C8	1,397(4)	1,392	1,404	C2-Si8	1,753	1,770	B5-N5	1,447	1,461
C4-C6	1,393(4)	1,392	1,404	C4-Si6	1,757	1,773	B5-N6	1,453	1,468
C10-C12**	1,398(4)	1,392	1,403	C10-Si12**	1,753	1,770	B6-N6	1,444	1,459
C3-C4	1,404(4)	1,391	1,404	Si3-C4	1,752	1,768	B6-N7	1,414	1,426
C7-C8	1,401(4)	1,391	1,404	C7-Si8	1,755	1,772	B7-N5	1,451	1,465
C11-C12	1,398(4)	1,391	1,404	Si11-C12	1,752	1,768	B7-N7	1,438	1,451

Ao se analisar os comprimentos das ligações experimentais C1-C1* e C5-C9, verifica-se que o comprimento destas ligações podem sugerir uma ligação dupla de carbono o que implica um caráter aromático, pois esse tipo de ligação (C=C) apresenta um comprimento em torno de 1,337 Å [2, 4]. Para as ligações (ver Figuras 6 e 7) Si1-C1*, C5-Si9, C2-Si8, C4-Si6 e Si3-C4 do SiC-*nanobelt*, há indicativo de uma possível dupla ligação (Si=C), pois ligações duplas de silício e carbono costumam apresentar um comprimento de 1,764 Å [4, 96]. Analisando as ligações do SiC-*nanobelt*, nota-se que as ligações calculadas ao se considerar os funcionais PWC e PBE estão de acordo com as ligações esperadas Si-C de 1,77 – 1,79 Å para a folha 2D-SiC (*Two dimensional silicon carbide*) [97, 98]. Ao analisar as ligações do BN-*nanobelt*, observa-se que o comprimento das ligações entre boro e nitrogênio estão de acordo com os dados experimentais para a Borazina (H₆B₃N₃) que possui comprimento médio das ligações boro-nitrogênio de 1,429(1) Å [1, 99]. Os comprimentos obtidos para o BN-*nanobelt* também estão de acordo com a monocamada h-BN (1,45 Å) [100] e com os nanotubos de nitreto de boro (1,437 Å a 1,454 Å) [101].

A Tabela 4 apresenta os resultados para a ordem de ligação para as moléculas aqui estudadas. O método usado foi a ordem de ligação de Mayer [102] e teve o intuito de entender a estabilidade e a natureza da estrutura eletrônica molecular. Esta metodologia indica o número médio de pares de elétrons compartilhados por ligação entre dois átomos [87, 103]. Pode-se observar que para o (12)ciclofenaceno, as ligações C1-C1* e C5-C9

apresentaram uma ordem de ligação acima de 1,6 para ambos os funcionais indicando uma provável ligação dupla assim como vimos anteriormente ao analisar os comprimentos dessas ligações. As demais ligações indicaram ligações simples com algumas muito próximas de uma ordem de ligação de 1,5 o que pode indicar que essas ligações tenham ressonância com características de uma ligação simples e dupla. Para as ligações Si1-C1*, C5-Si9 do SiC-*nanobelt*, observou-se uma ordem de ligação muito próxima a 1,5 indicando que essas ligações também tenham características de simples e duplas. Já para o BN-*nanobelt*, todas as ligações entre boro e nitrogênio se comportaram como ligações simples.

Tabela 4 – Ordem de ligação de Mayer do (12)ciclofenaceno, SiC-*nanobelt* e BN-*nanobelt* usando os funcionais PWC e PBE e a base DNP.

(12)ciclofenaceno			SiC- <i>nanobelt</i>			BN- <i>nanobelt</i>		
Ligação	PWC	PBE	Ligação	PWC	PBE	Ligação	PWC	PBE
C1-C1*	1,609	1,602	Si1-C1*	1,494	1,484	B1-N1	1,310	1,281
C5-C9	1,609	1,602	C5-Si9	1,494	1,483	B1-N2	1,162	1,141
C3-C3*	1,111	1,118	Si3-C3*	1,084	1,068	B2-N2	1,059	1,033
C7-C11	1,111	1,118	C7-Si11	1,084	1,068	B2-N4	1,119	1,098
C1-C2	1,140	1,137	Si1-C2	1,137	1,120	B3-N1	1,111	1,084
C5-C6	1,140	1,137	C5-Si6	1,121	1,106	B3-N3	1,219	1,188
C9-C10	1,140	1,137	Si9-C10	1,137	1,121	B3-N4	1,121	1,098
C2-C3	1,185	1,189	C2-Si3	1,023	1,007	B4-N4	1,164	1,135
C6-C7	1,185	1,189	Si6-C7	1,062	1,044	B4-N6	1,227	1,201
C10-C11	1,185	1,188	C10-Si11	1,023	1,007	B5-N3	1,158	1,131
C2-C8	1,352	1,349	C2-Si8	1,278	1,266	B5-N5	1,119	1,098
C4-C6	1,352	1,349	C4-Si6	1,281	1,270	B5-N6	1,059	1,034
C10-C12**	1,353	1,340	C10-Si12**	1,278	1,265	B6-N6	1,163	1,141
C3-C4	1,339	1,332	Si3-C4	1,290	1,279	B6-N7	1,310	1,281
C7-C8	1,339	1,332	C7-Si8	1,266	1,253	B7-N5	1,120	1,097
C11-C12	1,338	1,333	Si11-C12	1,290	1,279	B7-N7	1,110	1,083

3.3 Propriedades eletrônicas

As energias do HOMO (*highest occupied molecular orbital*), LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e o *GAP* ($\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$) são apresentadas na Tabela 5 para todos os sistemas moleculares. A dureza (η) pode ser aproximada usando o teorema de Koopman da seguinte maneira [1, 104, 105]:

$$\eta = \frac{(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})}{2}. \quad (3.3)$$

Moléculas com alta dureza possuem o GAP alto e moléculas com baixa dureza possuem um GAP menor [106, 107, 108]. A dureza desempenha um papel importante na reatividade química, pois o GAP alto é responsável por uma alta estabilidade e GAP baixo indica baixa estabilidade química [109, 110]. Ao analisar as durezas η das três moléculas, observa-se que o BN-*nanobelt* apresenta a maior dureza seguido pelo SiC-*nanobelt*. Isso indica que os dois análogos inorgânicos do (12)ciclofenaceno propostos são estruturas moleculares bem estáveis.

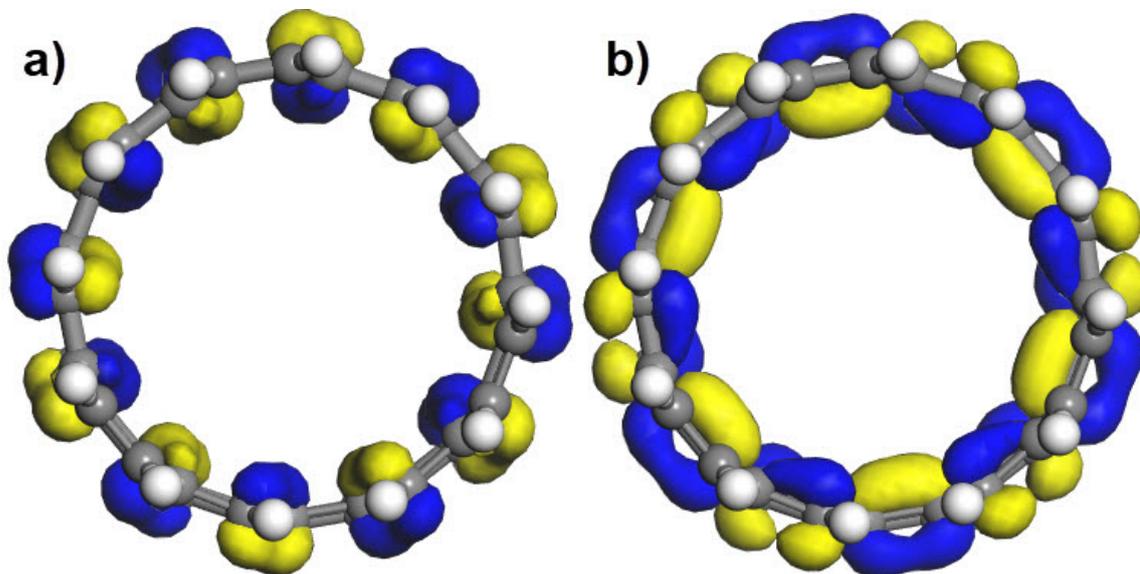
Tabela 5 – HOMO, LUMO, GAP e dureza (em eV) do (12)ciclofenaceno, BN-*nanobelt* e SiC-*nanobelt* considerando os funcionais PWC e PBE com a base DNP.

Molécula Funcional	(12)cyclophenacene[4, 19]		BN- <i>nanobelt</i> [1]		SiC- <i>nanobelt</i> [4, 19]	
	PWC	PBE	PWC	PBE	PWC	PBE
Base	DNP	DNP	DNP	DNP	DNP	DNP
ϵ HOMO	-4,84	-4,64	-6,14	-5,92	-5,05	-4,85
ϵ LUMO	-3,04	-2,85	-1,58	-1,30	-2,89	-2,72
GAP	1,80	1,79	4,56	4,62	2,16	2,13
Dureza (η)	0,90	0,89	2,28	2,31	1,08	1,06

Da Tabela 5 o GAP sugere que o BN-*nanobelt* tenha propriedade de um isolante. Esse comportamento de isolante do BN-*nanobelt* era esperado, uma vez que outras estruturas formadas por nitreto de boro como os nanotubos de nitreto de boro são isolantes com um GAP que varia de 5 a 6 eV [1, 101, 111, 112, 113]. Já o SiC-*nanobelt* apresenta características de semicondutor de GAP largo. Semicondutores são ditos de GAP largo quando o seu GAP é maior que 2 eV [114]. Esperava-se esse comportamento de semicondutor do SiC-*nanobelt*. Estruturas de carbeto de silício (SiC) são conhecidas por suas propriedades de semicondutor cujo GAP está entre 2-7 eV [4, 115].

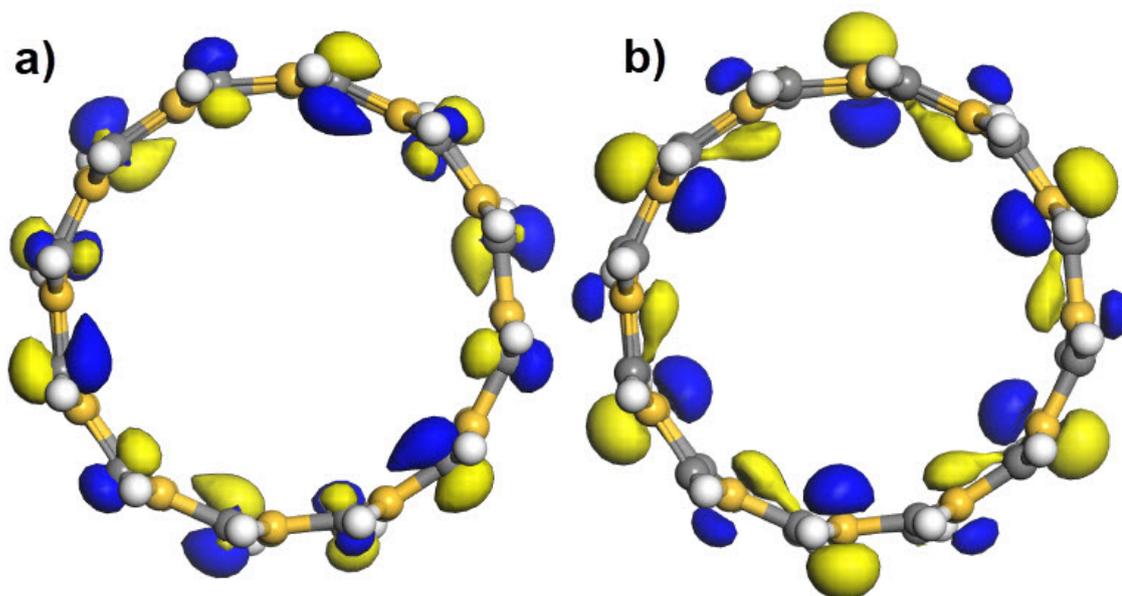
As Figuras 9, 10 e 11 mostram os orbitais correspondentes ao HOMO e ao LUMO do (12)ciclofenaceno, SiC-*nanobelt* e do BN-*nanobelt* calculados usando o funcional PBE na base DNP. Percebe-se que tais orbitais são radialmente orientados, da mesma maneira como nos orbitais p dos *nanobelts* de carbono [4, 5, 7] e, também, verifica-se que os orbitais HOMO estão posicionados nos átomos de carbono (em cinza) tanto no (12)ciclofenaceno, quanto no SiC-*nanobelt*. Essa preferência pode ser justificada pelo fato do carbono ser mais eletronegativo do que o silício. Para o BN-*nanobelt*, os orbitais HOMO estão localizados nos átomos de nitrogênio, pois o nitrogênio é mais eletronegativo do que o boro.

Figura 9 – a) Orbitais moleculares ocupados de energia mais alta (HOMO) e b) orbitais moleculares não ocupados de energia mais baixa (LUMO) do (12)ciclofenaceno no funcional PBE na base DNP (*isovalue* 0,03 e/Å³). As cores azul e amarela representam as partes positiva e negativa, respectivamente.



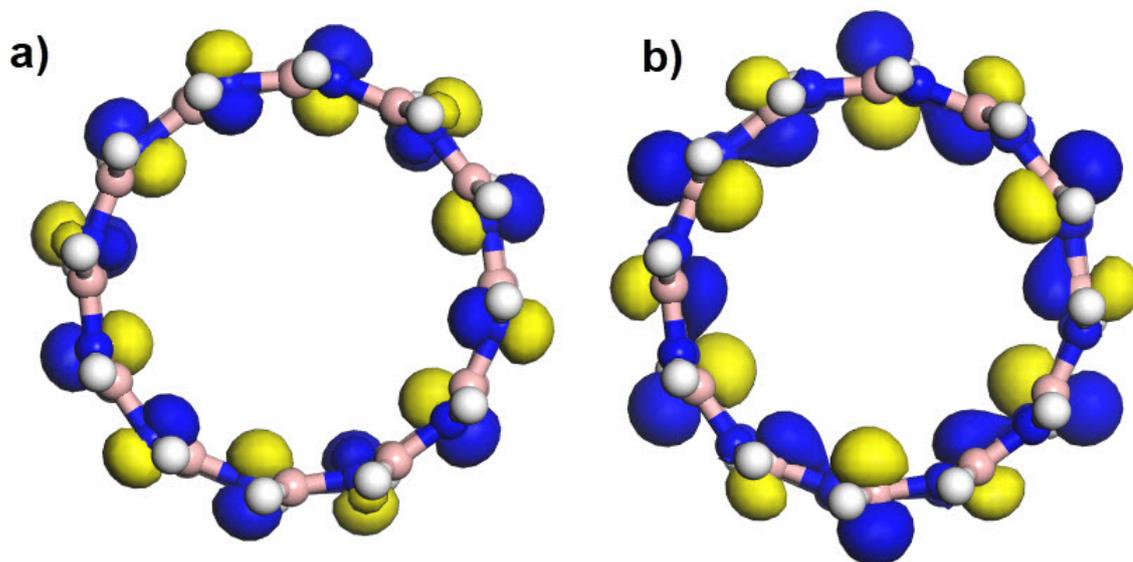
Fonte: Figura do autor.

Figura 10 – a) Orbitais moleculares ocupados de energia mais alta (HOMO) e b) orbitais moleculares não ocupados de energia mais baixa (LUMO) do SiC-*nanobelt* no funcional PBE na base DNP (*isovalue* 0,03 e/Å³). As cores azul e amarela representam as partes positiva e negativa, respectivamente.



Fonte: Figura do autor.

Figura 11 – a) Orbitais moleculares ocupados de energia mais alta (HOMO) e b) orbitais moleculares não ocupados de energia mais baixa (LUMO) do BN-*nanobelt* no funcional PBE na base DNP (*isovalue* 0,03 e/Å³). As cores azul e amarela representam as partes positiva e negativa, respectivamente.

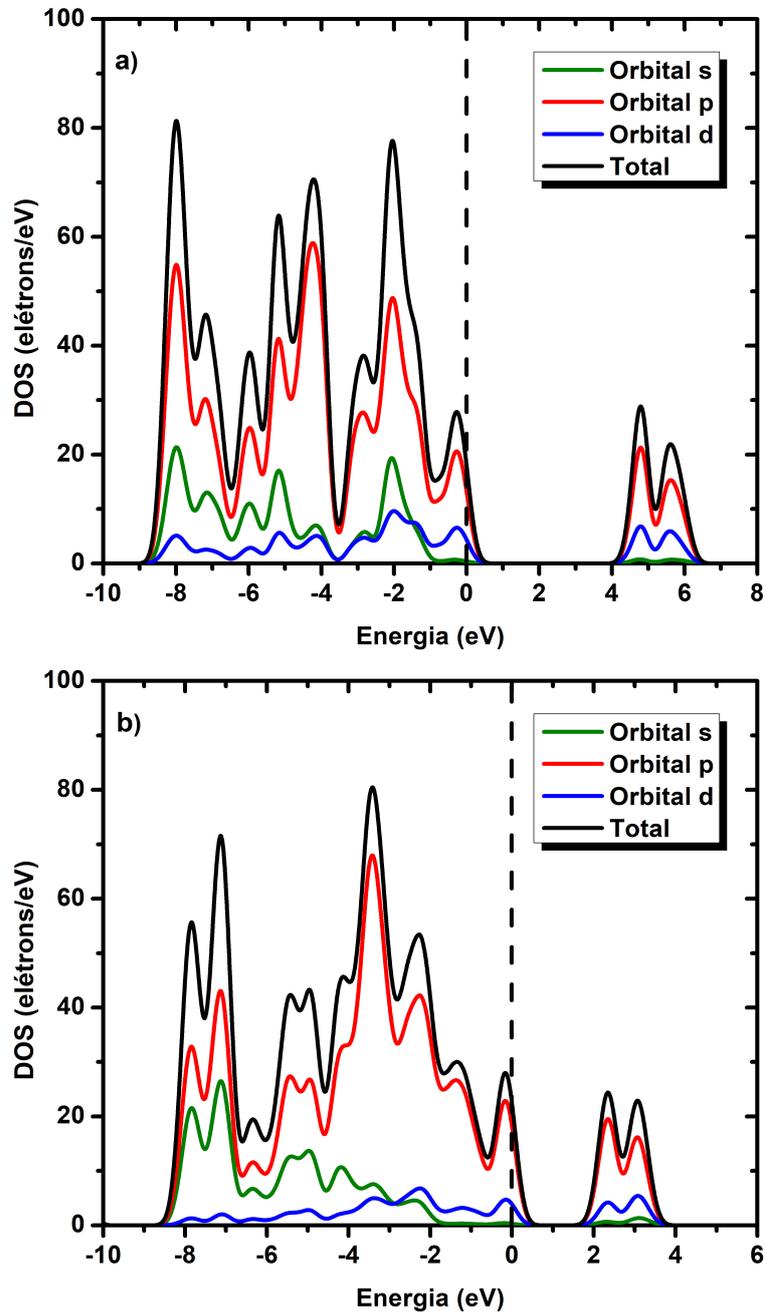


Fonte: Figura do autor.

Com o intuito de se investigar mais as propriedades eletrônicas do BN-*nanobelt* e do SiC-*nanobelt*, calculou-se a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados parcial (PDOS) após a otimização completa da geometria de ambas as moléculas usando os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE. A densidade de estados de qualquer sistema molecular descreve os números de estados que podem ser ocupados em cada faixa de energia.

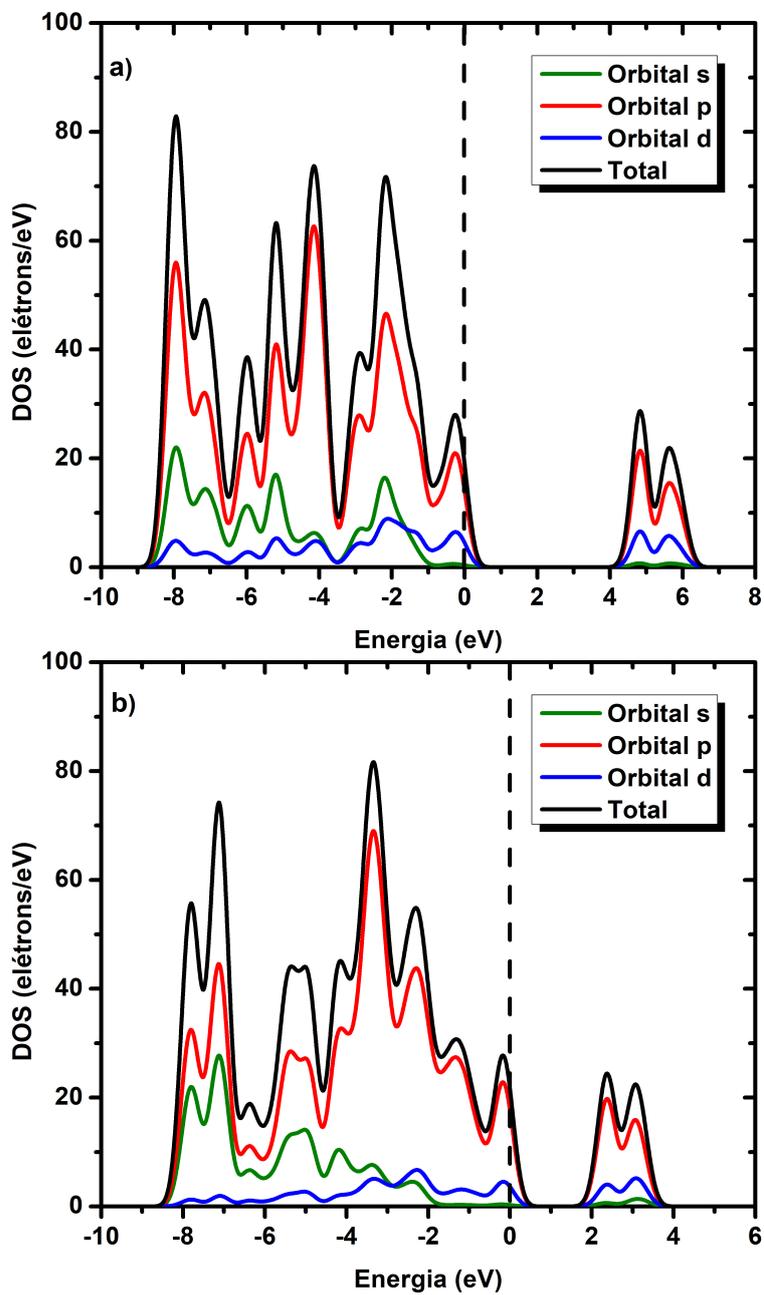
A partir da DOS total conforme as Figuras 12 e 13 pode-se verificar o caráter isolante do BN-*nanobelt* e o caráter semiconductor do SiC-*nanobelt* a partir da análise do nível de Fermi que nesse cálculo é definido em 0 eV. Analisando a PDOS, percebe-se que em ambas as moléculas, o orbital p contribui mais na região da valência (à esquerda do nível de Fermi). Na região de condução (à direita do nível de Fermi), verifica-se que os orbitais p e d contribuem predominantemente.

Figura 12 – DOS e PDOS do BN-*nanobelt* e SiC-*nanobelt* considerando o funcional LDA-PWC
a) BN-*nanobelt* [1], b) SiC-*nanobelt*.



Fonte: L. S. Barbosa *et al*, 2022 [1].

Figura 13 – DOS e PDOS do BN-*nanobelt* e SiC-*nanobelt* considerando o funcional GGA-PBE
a) BN-*nanobelt* [1], b) SiC-*nanobelt*.



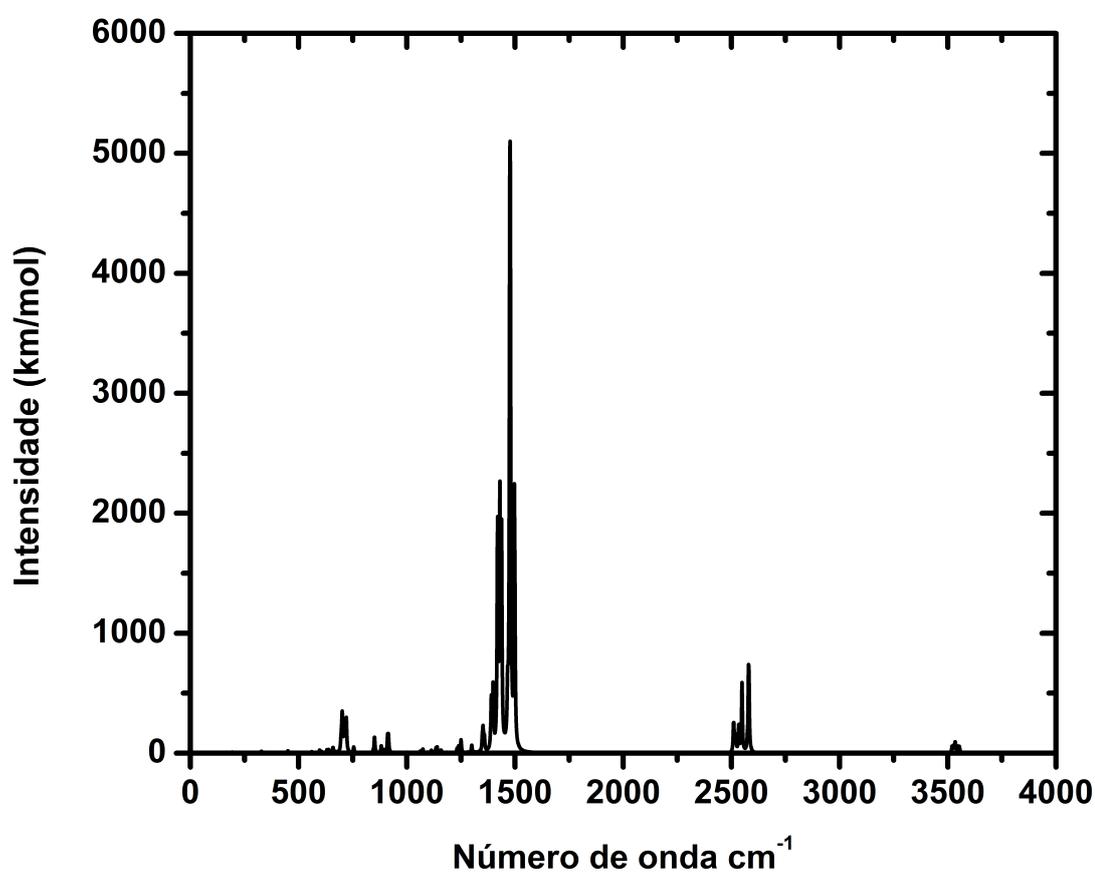
Fonte: L. S. Barbosa *et al.*, 2022 [1].

3.4 Propriedades vibracionais

A espectroscopia de infravermelho (IR) é uma das técnicas de espectroscopia mais conhecidas e amplamente empregadas para identificar e determinar estruturas molecula-

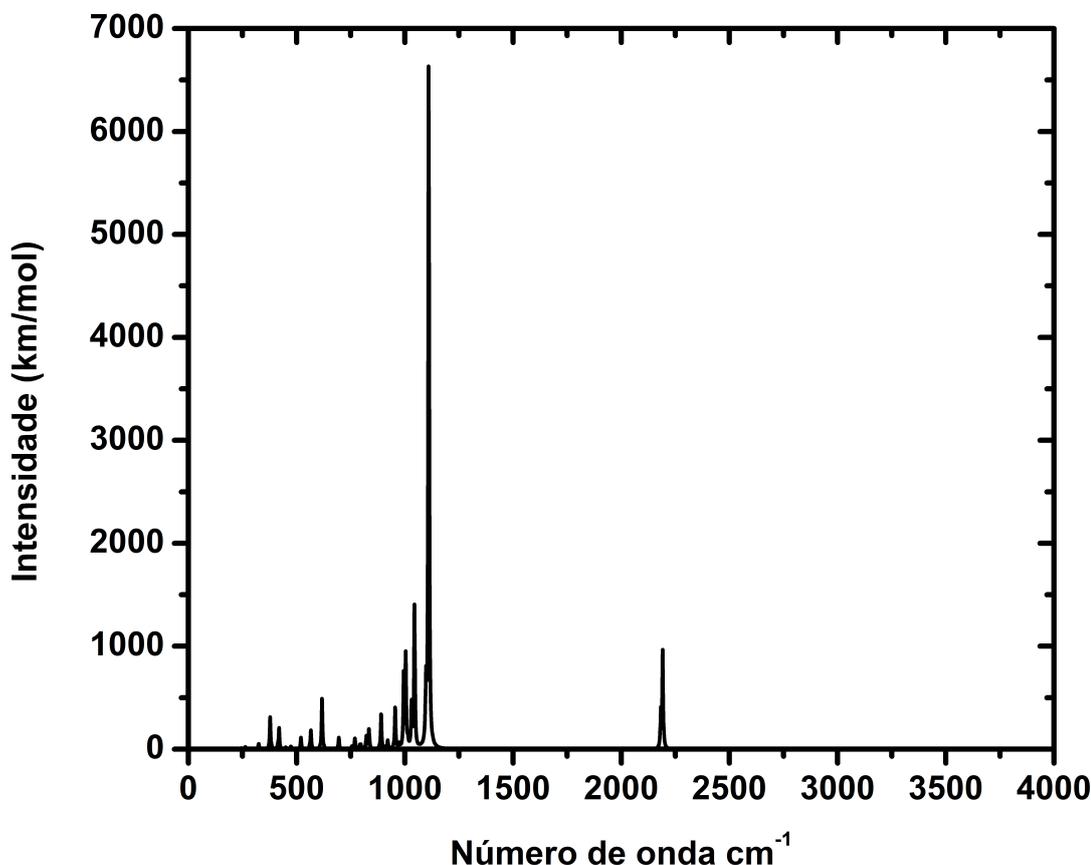
res, além de calcular potenciais termodinâmicos [88]. A espectroscopia infravermelha é muito utilizada em simulações computacionais com intuito de prever os modos vibracionais de moléculas. Além disso, é muito útil para verificar se o sistema molecular está em um estado meta-estável (estado de transição) ou em um estado de mínimo local (estável). Se todas as frequências vibracionais forem positivas, isso é uma forte indicação que o sistema se encontra em um mínimo local e, portanto, estável [116, 117]. Nas Figuras 14 e 15 a seguir, pode-se visualizar o espectro vibracional do BN e SiC-*nanobelt*.

Figura 14 – Espectro infravermelho com as frequências vibracionais do BN-*nanobelt* entre 0-4000 cm^{-1} calculado no funcional PBE na base DNP.



Fonte: Figura do autor

Figura 15 – Espectro infravermelho com as frequências vibracionais do SiC-*nanobelt* entre 0-4000 cm^{-1} calculado no funcional PBE na base DNP.



Fonte: Figura do autor

Observa-se que ambas estruturas se encontram com frequências positivas o que indica que o sistema se encontra num estado de mínima energia e estável. Os modos de vibração do BN-*nanobelt* com as maiores intensidades são as frequências de 1475 cm^{-1} e 1478 cm^{-1} . Estas frequências estão associadas a movimentos de contração/estiramento (*stretching*) das ligações B-N e variação angular (*bending*) das ligações H-N-B e H-B-N respectivamente. A região de frequência 2500 cm^{-1} está associada a um forte movimento de contração/estiramento das ligações H-B [1].

O SiC-*nanobelt* apresenta modos de vibração com maiores intensidades na região de frequência de 1000 cm^{-1} cujo maior modo possui uma frequência de 1110 cm^{-1} . Esse modo está relacionado a movimentos de contração/estiramento das ligações Si-C e variação angular H-C-Si. A região acima de 2000 cm^{-1} está associada a um forte movimento de contração/estiramento das ligações H-Si.

3.5 Propriedades ópticas

Investigou-se nesta seção as propriedades ópticas do (12)ciclofenaceno, SiC-*nanobelt* e do BN-*nanobelt*. A absorção óptica das moléculas estudadas foi realizada junto aos funcionais PWC e PBE na base DNP, considerando os primeiros 80 estados excitados e considerando as moléculas imersas no solvente de diclorometano (CH_2Cl_2) cuja constante dielétrica é $\varepsilon = 9,08$. Em virtude da absorção óptica experimental do (12)ciclofenaceno ter sido registrada em uma solução de diclorometano [2], as propriedades ópticas foram calculadas nesse solvente.

No estudo realizado por Povie e colaboradores [2] foi realizada uma análise das propriedades fotofísicas do (12)ciclofenaceno em solução de diclorometano. A absorção óptica experimental do (12)ciclofenaceno abordada neste estudo [2], apresenta bandas com maior absorção no ultravioleta nos comprimentos de onda de 284 nm e 313 nm com um pico pequeno em 412 nm e uma absorção fraca adquirida a partir de 500 nm apresentando também um espectro de fluorescência [2, 4]. Ao se comparar esses dados experimentais com a absorção calculada na Figura 16, observa-se que a metodologia empregada descreve muito bem os resultados empíricos obtidos. Vale ressaltar que a absorção calculada nos dois funcionais é maior na região do ultravioleta em que os dois maiores picos se encontram em 297 nm e 324 nm com um pico no visível em 530 nm (região do verde 495-570 nm [4]), valores esses muito próximos ao experimental.

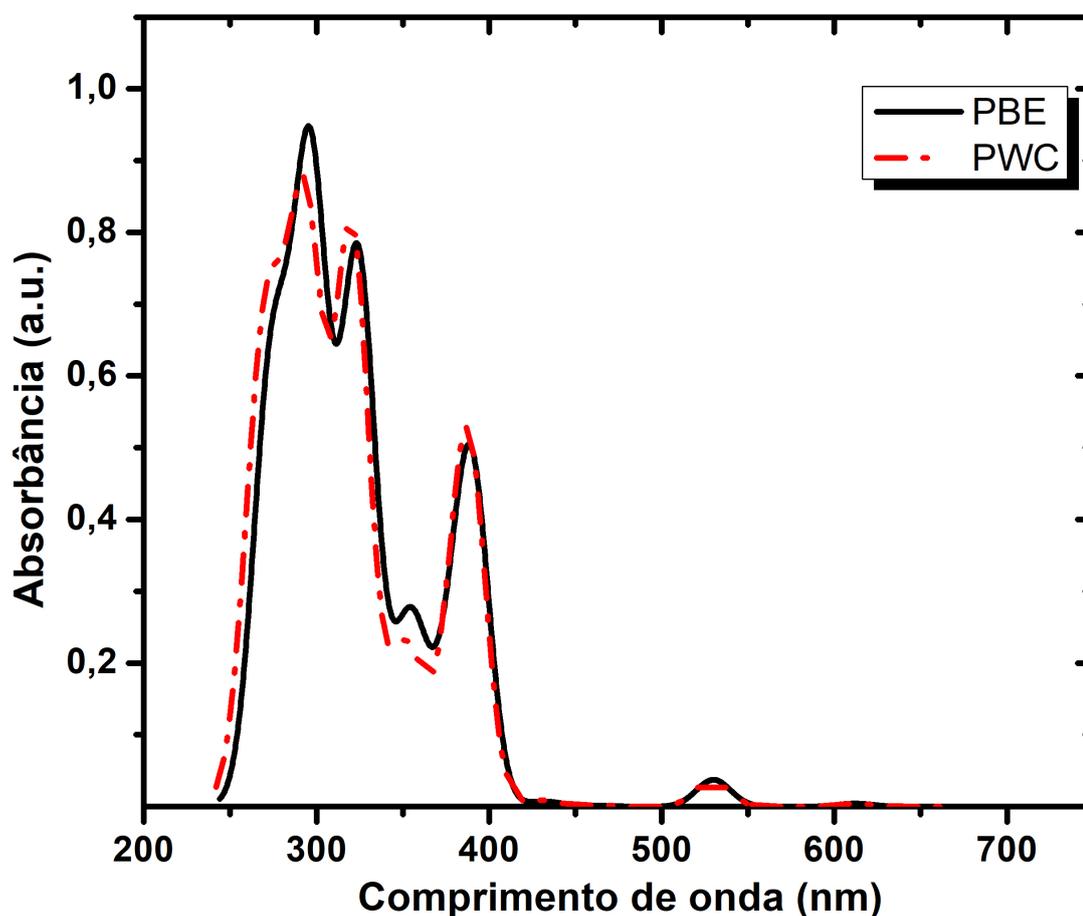
O (12)ciclofenaceno exibe uma fluorescência vermelha que pode ser vista em uma solução líquida de diclorometano e no estado sólido [2]. Esta fluorescência confirma a propriedade de fotoluminescência de *nanobelts* de carbono [5, 7].

O SiC-*nanobelt* quando imerso em solução de diclorometano, Figura 17, apresentou um pico de maior absorção óptica na região do ultravioleta no comprimento de onda de 375 nm. O segundo maior pico de absorção está localizado na região do visível, entre o amarelo e o verde, no comprimento de onda de 480 nm. O fato do SiC-*nanobelt* absorver no visível e também o fato de nanotubos de carbeto de silício apresentarem uma fotoluminescência característica [118] indicam que o SiC-*nanobelt* tenha propriedades ópticas de fotoluminescência similares aos *nanobelts* de carbono.

A Figura 18 mostra que os picos de absorção de maior intensidade do BN-*nanobelt* (também imerso em diclorometano) ficaram entre os comprimentos de onda de 210 nm

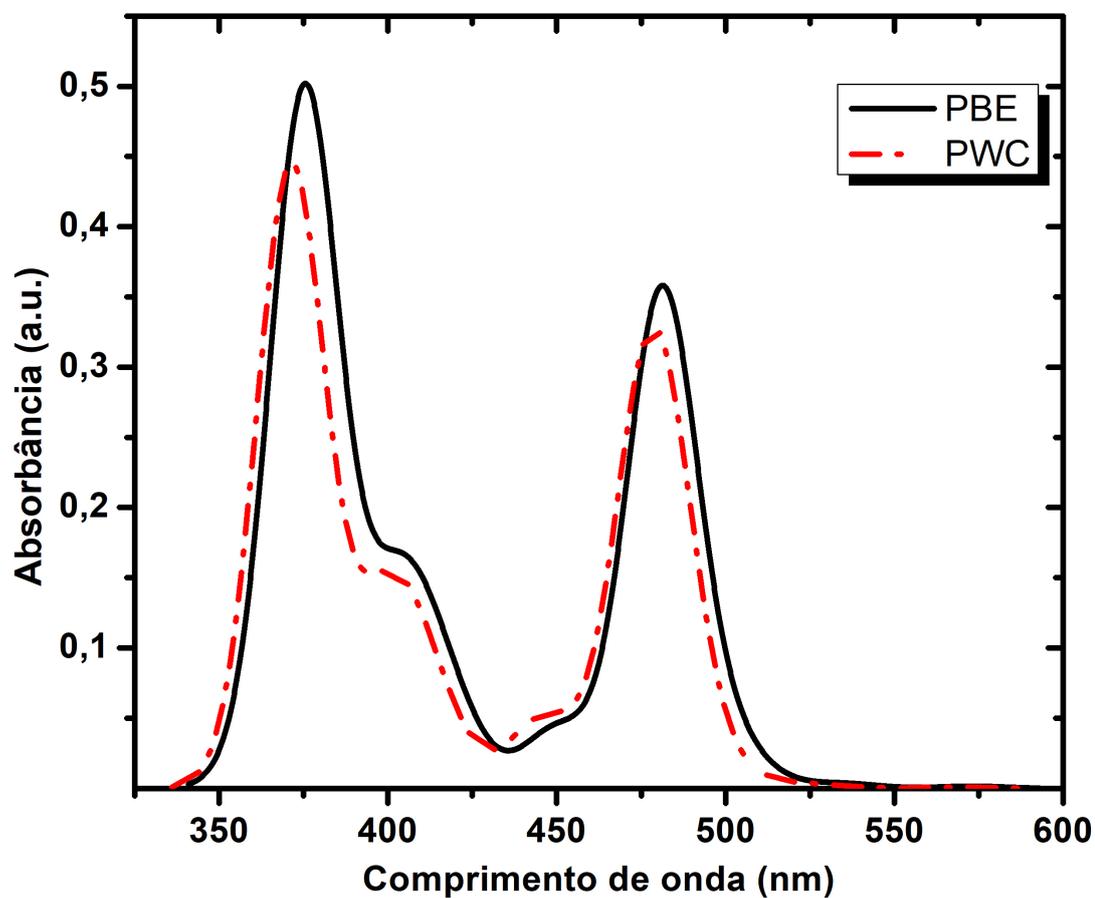
a 260 nm, onde o maior pico de absorção está em torno de 240 nm. Esses comprimentos de onda se encontram na região do ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético (100-400nm), mais precisamente na região UVC (100-280 nm) [119]. A absorção do BN-*nanobelt* está de acordo com a absorção de nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) [120, 113] no ultravioleta. Estes resultados ópticos sugerem que o BN-*nanobelt* tenha potencial para aplicações em optoeletrônica como um detector UV.

Figura 16 – Absorção óptica do (12)ciclofenaceno. A linha preta representa o espectro suavizado (*smearing* de 20 nm) calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP. A linha vermelha pontilhada representa o espectro suavizado calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP.



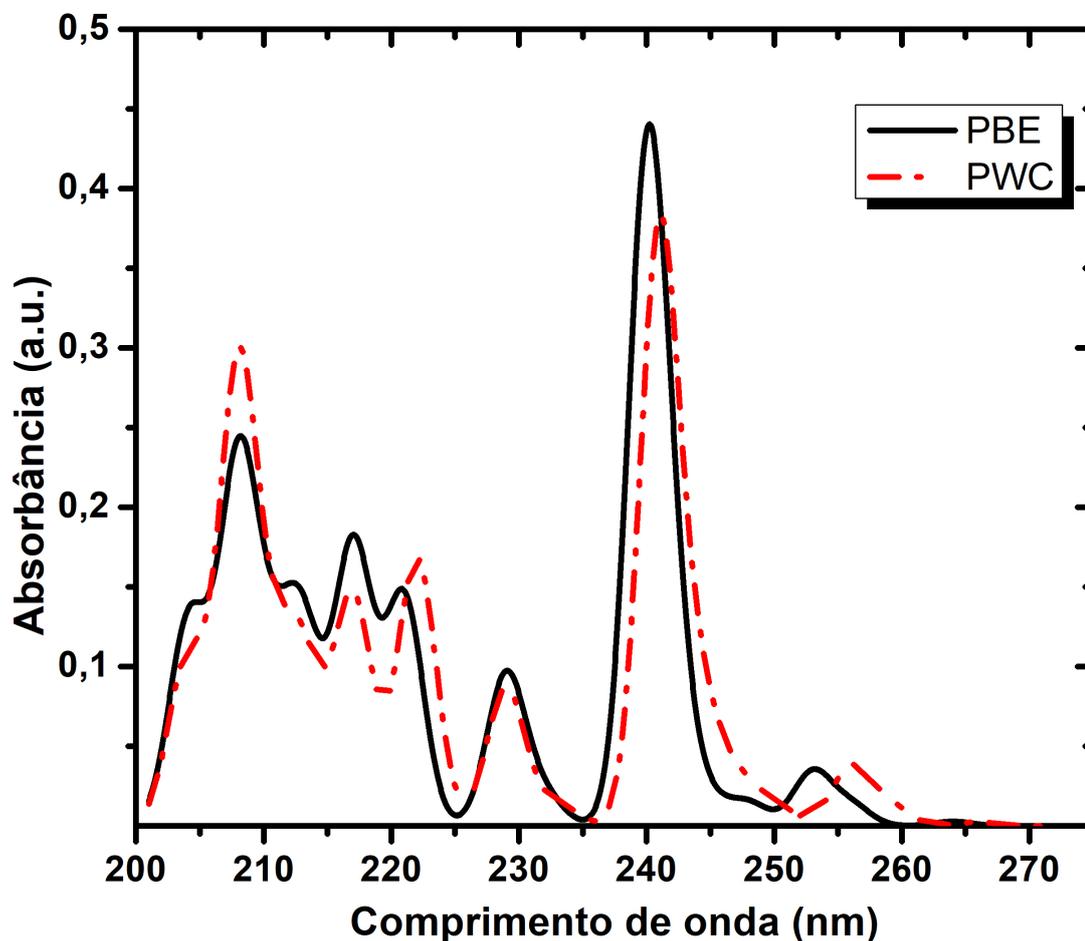
Fonte: Figura do autor.

Figura 17 – Absorção óptica do SiC-*nanobelt*. A linha preta representa o espectro suavizado (*smearing* de 20 nm) calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP. A linha vermelha pontilhada representa o espectro suavizado calculado pelo funcional PWC no conjunto de base DNP.



Fonte: Figura do autor.

Figura 18 – Absorção óptica do BN-*nanobelt*. A linha preta representa o espectro suavizado (*smearing* de 20 nm) calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP. A linha vermelha pontilhada representa o espectro suavizado calculado pelo funcional PBE no conjunto de base DNP.

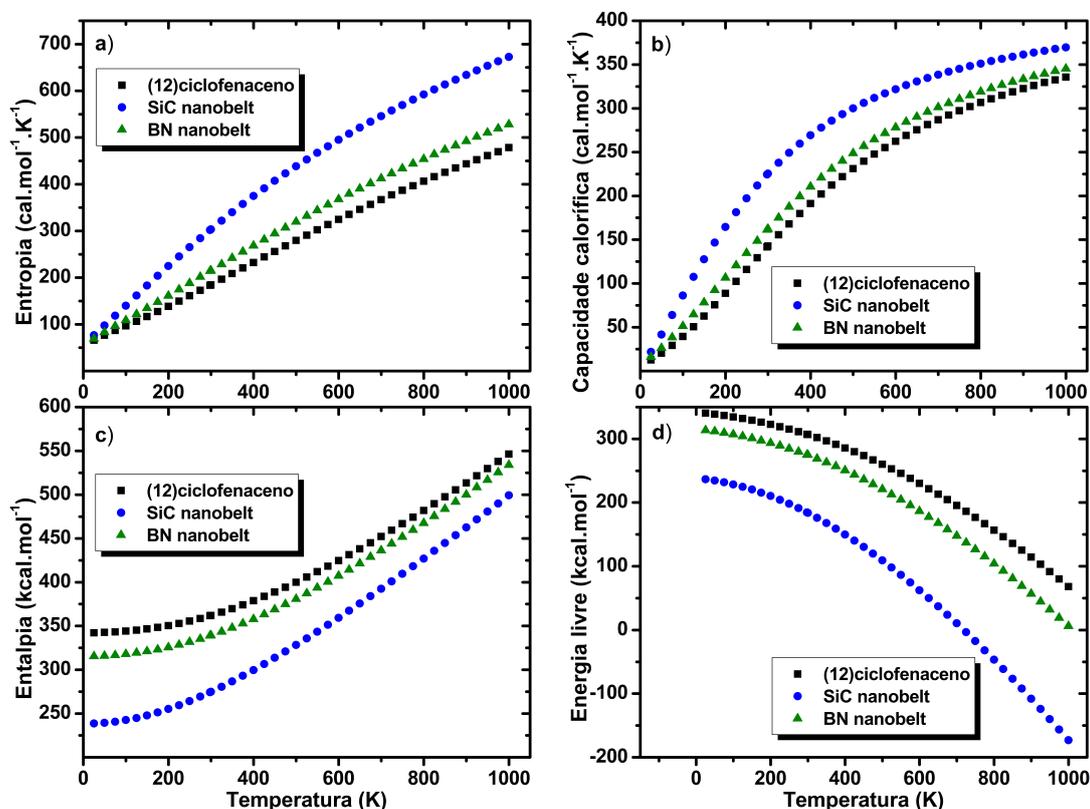


Fonte: Figura do autor e L.S Barbosa *et al*, 2022 [1].

3.6 Propriedades termodinâmicas

A Figura 19 apresenta os resultados obtidos para as propriedades termodinâmicas (Entropia, Capacidade Calorífica, Entalpia e Energia Livre de Gibbs) das moléculas (12)ciclofenaceno, SiC-*nanobelt* e o BN-*nanobelt*. Todos esses cálculos foram efetuados utilizando o programa DMol3 com o funcional PBE e a base DNP.

Figura 19 – a) Entropia, b) Capacidade calorífica, c) Entalpia e d) Energia livre em função da temperatura das moléculas (12)ciclofenaceno (quadrados pretos), SiC-*nanobelt* (círculos azuis) e BN-*nanobelt* (triângulos verdes) calculadas considerando o funcional PBE na base DNP.



Fonte: Figura do autor.

A partir da Figura 19 a), constata-se que, no intervalo de temperatura entre 0 e 1000 K, o SiC-*nanobelt* exibe um aumento de entropia maior que o BN-*nanobelt* e o (12)ciclofenaceno. Para a temperatura de 25 K, a entropia apresenta um valor de 76,5 cal/mol.K para o SiC-*nanobelt* e de 69,0 e 65,7 cal/mol.K para o BN-*nanobelt* e o (12)ciclofenaceno, respectivamente. Para a temperatura máxima considerada (1000 K), os valores encontrados para a entropia foram 672,3, 528,1 e 478,2 cal/mol.K para os sistemas SiC-*nanobelt*, BN-*nanobelt* e o (12)ciclofenaceno, respectivamente.

A Figura 19 b) mostra uma comparação da capacidade calorífica a pressão constante entre o (12)ciclofenaceno, SiC-*nanobelt* e o BN-*nanobelt*. Para o primeiro ponto dessa Figura (25 K), os valores obtidos para a capacidade calorífica das moléculas de SiC-*nanobelt*, BN-*nanobelt* e o (12)ciclofenaceno foram 21,7, 16,1 e 12,7 cal/mol.K, respectivamente. Para a temperatura máxima considerada (1000 K), esses valores são 369,6,

345,2 e 335,5 cal/mol.K, respectivamente. Verifica-se, também, a partir dessa Figura, que para uma mesma temperatura, o SiC-*nanobelt* apresenta calor específico maior do que o (12)ciclofenaceno. Esse fato sugere que o SiC-*nanobelt* precisa de mais energia (em comparação com o (12)ciclofenaceno) para elevar a temperatura em 1 K [4]. Sendo assim, espera-se que o SiC-*nanobelt* possa também ser empregado como um semicondutor em condições de altas temperaturas [4]. O BN-*nanobelt* apresenta uma capacidade calorífica levemente maior que o (12)ciclofenaceno, ou seja, absorve mais calor que o (12)ciclofenaceno.

Os resultados obtidos da entalpia para os sistemas (12)ciclofenaceno, SiC-*nanobelt* e BN-*nanobelt* são mostrados na Figura 19 c). A partir dessa Figura, é possível notar, claramente, que a reação química de formação das três moléculas estudadas é endotérmica, ou seja, a variação da entalpia de formação dos três sistemas é positiva. Além disso, verifica-se que, para todo o intervalo de temperatura considerado (0-1000K), a molécula SiC-*nanobelt* é a que possui o menor valor de entalpia (variando de 238,5 a 498,3 kcal/mol no intervalo de 0-1000K), seguida pelo BN-*nanobelt* (variando de 315,4 a 533,9 kcal/mol no intervalo de 0-1000K) e pelo (12)ciclofenaceno (variando de 342,2 a 546,3 kcal/mol no intervalo de temperatura de 0-1000K). Esses resultados sugerem que o (12)ciclofenaceno e SiC-*nanobelt* requerem uma maior e uma menor energia na reação química de formação, respectivamente.

Finalmente, mostra-se na Figura 19 d) uma comparação das energias livres de Gibbs das moléculas (12)ciclofenaceno, SiC-*nanobelt* e do BN-*nanobelt* para um intervalo de temperatura entre 0 e 1000K. A partir dessa Figura nota-se que para todo o intervalo de temperatura considerado (0-1000K) a molécula SiC-*nanobelt* é a que possui o menor valor da energia livre de Gibbs (variando de 236,6 a -173,3 kcal/mol no intervalo de 0-1000K), seguida pelo BN-*nanobelt* (variando de 313,6 a 5,9 kcal/mol no intervalo de 0-1000K) e pelo (12)ciclofenaceno (variando de 340,5 a 68,1 kcal/mol no intervalo de temperatura de 0-1000K). É possível também constatar a partir dessa figura que o SiC-*nanobelt* pode apresentar uma reação química espontânea em virtude dos valores negativos da sua energia livre no intervalo de temperatura considerado [4, 19]. Mais detalhadamente, a energia livre de Gibbs do SiC-*nanobelt* passa a ser negativa para temperaturas superiores a 718 K, logo, a começar dessa temperatura, a reação química para formar o SiC-*nanobelt* se torna espontânea. Por outro lado, o BN-*nanobelt* e o (12)ciclofenaceno apresentam valores

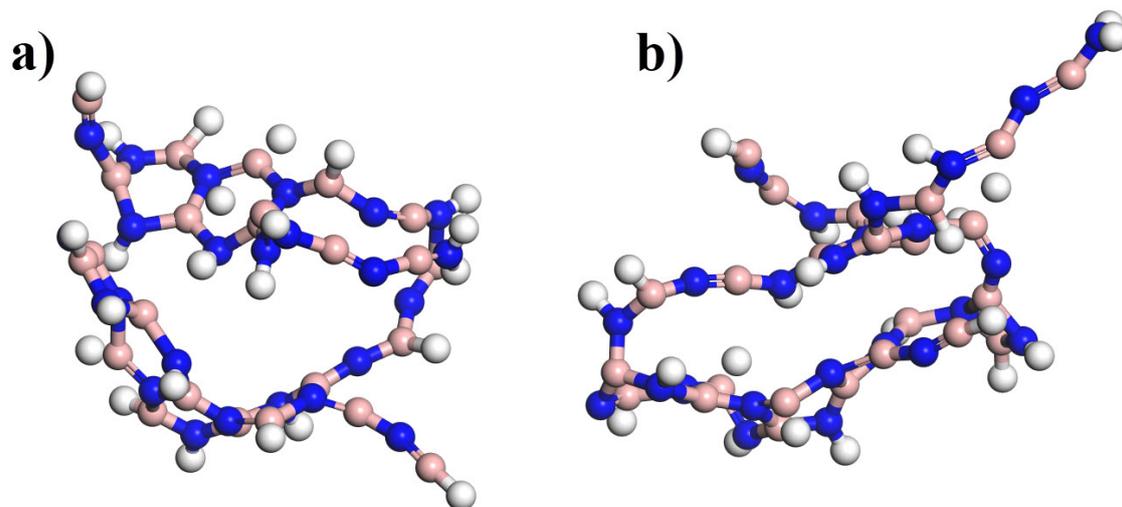
positivos da energia livre em todo o intervalo de temperatura considerado (0-1000K). Esse fato sugere que a reação química para formar estas moléculas não é espontânea no intervalo de temperatura entre 0 e 1000K.

Analisando e comparando os resultados das quatro propriedades termodinâmicas calculadas neste estudo, pode-se inferir que o sistema molecular SiC-*nanobelt* teria uma síntese mais favorável e seria necessário menos energia para realizá-la. O BN-*nanobelt* apresentou um aumento de entropia maior e um aumento de entalpia menor que o (12)ciclofenaceno, sugerindo que a síntese da molécula BN-*nanobelt* seria mais favorável que a do (12)ciclofenaceno.

3.7 Simulação em dinâmica quântica

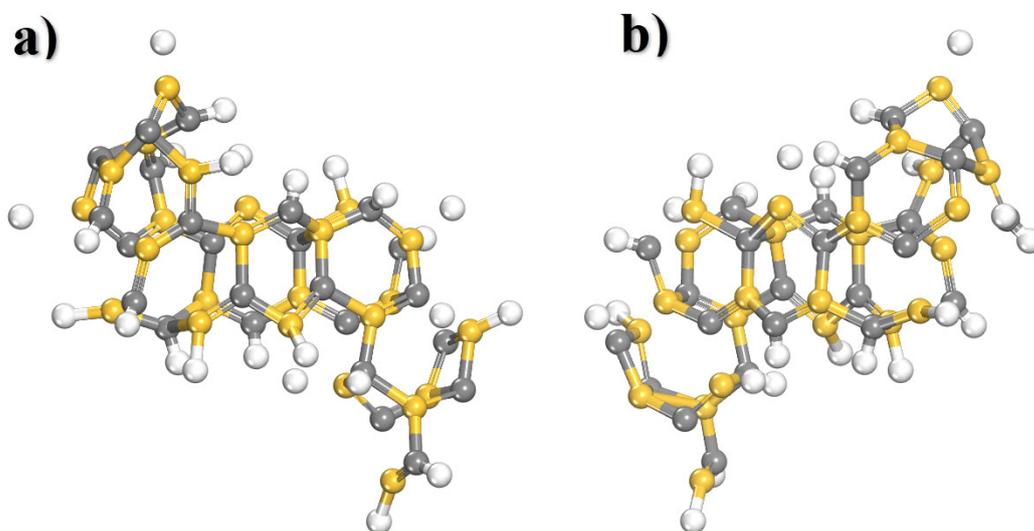
Ao utilizar o programa SIESTA [63], realizou-se uma dinâmica molecular quântica com o intuito de analisar a estabilidade do BN-*nanobelt* e do SiC-*nanobelt* em altas temperaturas. Na Figura 20, encontram-se *frames* (quadros) específicos da simulação da dinâmica molecular do BN-*nanobelt* em que a estrutura molecular começa a se quebrar. Observou-se que o BN-*nanobelt* sofre uma ruptura a uma temperatura de 3000 K ($\sim 2727^\circ\text{C}$) indicando assim uma alta estabilidade térmica para essa estrutura molecular [1]. Na Figura 21 tem-se o momento da ruptura do SiC-*nanobelt*. Observou-se que o SiC-*nanobelt* sofre um rompimento em suas ligações a uma temperatura de 2500 K ($\sim 2227^\circ\text{C}$), indicando que, mesmo em temperaturas muito acima da ambiente a molécula apresenta alta estabilidade térmica. Essa excelente estabilidade é consonante a outros compostos de carbeto de silício e nitreto de boro. Dispositivos eletrônicos baseados em carbeto de silício podem atender às demandas de eletrônicos que trabalham em altas temperaturas devido às suas características semicondutoras [121]. Já as estruturas de nitreto de boro, tratam-se de excelentes condutores térmicos [122]. Ao comparar a estabilidade dos *nanobelts* inorgânicos com o (12)ciclofenaceno, observa-se que todas as estruturas são muito estáveis do ponto de vista térmico. O (12)ciclofenaceno apresentou uma ruptura a uma temperatura em torno de 3400 K [14, 95] em um cálculo de dinâmica que usou a mesma metodologia aqui empregada.

Figura 20 – *Frame* de ruptura para o BN-*nanobelt* a 3000 K a) *Frame* 1070 b) *Frame* 1474.



Fonte: L.S. Barbosa *et al*, 2022 [1].

Figura 21 – *Frame* de ruptura para o SiC-*nanobelt* a 2500 K a) *Frame* 1582 b) *Frame* 1583



Fonte: Figura do autor.

4 Conclusões e perspectivas

A presente tese foi dedicada a estudar e investigar, por intermédio da teoria do funcional da densidade, as propriedades eletrônicas, vibracionais, ópticas e termodinâmicas dos sistemas moleculares *SiC-nanobelt* e *BN-nanobelt* com o objetivo de verificar a estabilidade e uma potencial síntese destas novas moléculas.

Os resultados obtidos até o presente momento corroboram com alguns dados experimentais do (12)ciclofenaceno, tais como, o comprimento das ligações e o diâmetro da molécula. As simulações realizadas confirmam a estabilidade das novas moléculas *SiC-nanobelt* e *BN-nanobelt* de forma consistente, sugerindo uma possível síntese de ambas as moléculas. Foi confirmado que o *SiC-nanobelt* exibe propriedade de um semicondutor de gap largo. Isso era esperado, pois a estrutura de carbeto de silício é conhecida por suas propriedades semicondutoras. Por outro lado, a molécula *BN-nanobelt* apresentou um comportamento de isolante. A análise de dureza para *BN-nanobelt* e *SiC-nanobelt* mostrou que ambas apresentaram alta estabilidade química.

A absorção óptica calculada para o (12)ciclofenaceno mostra absorção na região do visível correspondente ao verde, confirmando os dados experimentais observados [2]. O *SiC-nanobelt* apresentou absorção óptica na região correspondente ao verde [4, 19]. O *BN-nanobelt* apresentou uma absorção óptica na região correspondente ao ultravioleta. Esse resultado sugere a possibilidade de o *BN-nanobelt* ser utilizado como um detector UV.

As propriedades termodinâmicas revelaram um grande potencial para a síntese do *SiC-nanobelt* a partir dos resultados obtidos da energia livre de Gibbs. Constatou-se que a energia livre de Gibbs exibiu valores negativos para temperaturas maiores que 718 K. Isso significa que reações químicas espontâneas ocorrem acima dessa temperatura. A molécula (12)ciclofenaceno, que já foi sintetizada, não apresenta valores negativos da energia livre de Gibbs no intervalo de temperatura entre 0 e 1000K. Com base nesses resultados, espera-se que a síntese do *SiC-nanobelt* seja possível. As propriedades termodinâmicas para o *BN-nanobelt* também demonstram um resultado animador para uma provável síntese, já que sua entalpia e energia livre de Gibbs são menores do que os encontrados para molécula já

sintetizada, o (12)ciclofenaceno.

Os resultados da dinâmica quântica molecular mostraram que o BN-*nanobelt* e o SiC-*nanobelt* apresentaram uma alta estabilidade em temperaturas bastante altas (3000 K e 2500 K, respectivamente). Estes resultados traduzem mais um forte indício de que ambas as moléculas são estáveis.

O *nanobelt* de carbeto de silício pode apresentar potenciais aplicações em nanoeletrônica devido às suas propriedades semicondutoras em altas temperaturas e também em fotônica devido à sua absorção na faixa do visível. As perspectivas de aplicações para o BN-*nanobelt* é na possibilidade de ser um sensor UV (ultravioleta). Espera-se também que a síntese do SiC e BN-*nanobelt* seja aplicada a novas técnicas de síntese de nanotubos de carbeto de silício e nitreto de boro.

4.1 Perspectivas de pesquisas futuras

Diante de todos os resultados apresentados nesta tese, há perspectivas em estudar novos *nanobelts* inorgânicos com padrão *zigzag* e quiral. Há o interesse em estudar análogos inorgânicos do *nanobelt* de carbono Möbius e analisar uma possível viabilidade dessas estruturas. Além disso, há possibilidade de estudar a funcionalização desses *nanobelts* apresentados nessa tese. Ademais, há um trabalho submetido em que é proposto um novo *nanobelt* de carbono constituído de anéis pentagonais e hexagonais.

Referências

- [1] L. S. Barbosa, B. C. de Almeida, E. Moreira, D. L. Azevedo, First-principle investigation of boron nitride nanobelt, *Computational and Theoretical Chemistry* 1208 (2022) 113571.
- [2] G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara, Y. Miyauchi, K. Itami, Synthesis of a carbon nanobelt, *Science* 356 (6334) (2017) 172–175.
- [3] E. Heilbronner, Molecular orbitals in homologen reihen mehrkerniger aromatischer kohlenwasserstoffe: I. die eigenwerte von lcao-mo's in homologen reihen, *Helvetica Chimica Acta* 37 (3) (1954) 921–935.
- [4] L. S. Barbosa, Propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas de nanobelt de carbeto de silício, Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília (2019).
URL <https://repositorio.unb.br/handle/10482/35396>
- [5] D. Eisenberg, R. Shenhar, M. Rabinovitz, Synthetic approaches to aromatic belts: building up strain in macrocyclic polyarenes, *Chemical Society Reviews* 39 (8) (2010) 2879–2890.
- [6] G. Wittig, G. Lehmann, Iv. mitteil. über neuartige synthesen von cyclopolyenen. Über die reaktionsweise von 2.2'-dilithium-diphenyl gegenüber metallchloriden; gleichzeitig ein beitrag zur synthese von poly-o-phenylenen, *European Journal of Inorganic Chemistry* 90 (6) (1957) 875–892.
- [7] X. Lu, J. Wu, After 60 years of efforts: The chemical synthesis of a carbon nanobelt, *Chem* 2 (2) (2017) 619–620.
- [8] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, Molecular belts and collars in the making: A hexaepoxyoctacosahydro[12]cyclacene derivative, *Angew. Chem. Int.* 26 (9) (1987) 892–894.
- [9] F. Vögtle, A. Schröder, D. Karbach, Strategy for the synthesis of tube-shaped molecules, *Angew. Chem. Int.* 30 (5) (1991) 575–577.

- [10] W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter, The carbon skeleton of the belt region of fullerene c84 (d2), *Chemistry – A European Journal* 9 (12) (2003) 2745–2757.
- [11] E. Nakamura, K. Tahara, Y. Matsuo, M. Sawamura, Synthesis, structure, and aromaticity of a hoop-shaped cyclic benzenoid [10]cyclophenacene, *Journal of the American Chemical Society* 125 (10) (2003) 2834–2835.
- [12] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *nature* 354 (6348) (1991) 56–58.
- [13] W. D. S. A. Miranda, Propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas de nanobelts, Exame de qualificação doutorado, Universidade de Brasília (2018).
- [14] W. D. S. A. Miranda, Novas estruturas moleculares: um estudo baseado na teoria do funcional da densidade, Tese de doutorado, Universidade de Brasília (2022).
- [15] H. Shudo, M. Kuwayama, Y. Segawa, K. Itami, Synthesis of cycloptycenes from carbon nanobelts, *Chem. Sci.* 11 (2020) 6775–6779.
- [16] K. Y. Cheung, S. Gui, C. Deng, H. Liang, Z. Xia, Z. Liu, L. Chi, Q. Miao, Synthesis of armchair and chiral carbon nanobelts, *Chem* 5 (4) (2019) 838 – 847.
- [17] K. Y. Cheung, K. Watanabe, Y. Segawa, K. Itami, Synthesis of a zigzag carbon nanobelt, *Nature Chemistry* 13 (3) (2021) 255–259.
- [18] Y. Segawa, T. Watanabe, K. Yamanoue, M. Kuwayama, K. Watanabe, J. Pirillo, Y. Hijikata, K. Itami, Synthesis of a möbius carbon nanobelt, *Nature Synthesis* (2022) 1–7.
- [19] L. S. Barbosa, L. A. Leal, R. Gargano, D. L. Azevedo, Silicon carbide nanobelt: A novel molecule with potential technological application, *Computational and Theoretical Chemistry* 1171 (2020) 112645.
- [20] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, Boron nitride nanotubes, *Science* 269 (5226) (1995) 966–967.
- [21] V. Tony, C. Voon, C. Lee, B. Y. Lim, M. K. Md A, K. L. Foo, A. Ruslinda, C. L. Gan, M. Nordin, Novel synthesis of silicon carbide nanotubes by microwave heating

- of blended silicon dioxide and multi-walled carbon nanotubes: The effect of the heating temperature, *Ceramics International* 42 (15) (2016) 17642–17649.
- [22] M. d. A. SILVA, Modelos preditivos baseados em descritores moleculares e modos de interação receptor-ligante para inibidores de acetilcolinesterase, Doutorado, Universidade de Brasília (2017).
- [23] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23 (5) (1927) 542–548.
- [24] E. Fermi, Statistical method to determine some properties of atoms, *Rend. Accad. Lincei* 6 (1927) 602–607.
- [25] A. C. Pedroza, Teoria do funcional da densidade: uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica, *Physicae Organum* 2 (2016) 1–14.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138.
- [28] N. H. Morgon, C. Rogério, Teoria do funcional de densidade, *Quim. Nova* 18 (1) (1995) 44–55.
- [29] T. Van Mourik, M. Bühl, M.-P. Gaigeot, Density functional theory across chemistry, physics and biology, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 372 (2011) (2014) 20120488.
- [30] E. Moreira, D. Azevedo, D. Freitas, Nanoestrutura 2-D do Dissulfeto de Molibdênio Um Estudo via Teoria do Funcional da Densidade, *Novas Edições Acadêmicas*, 2020.
- [31] K. Burke, et al., The abc of dft, *Department of Chemistry, University of California* 40 (2007) 65–66.
- [32] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik* 389 (20) (1927) 457–484.

-
- [33] T. van Mourik, M. Bühl, M.-P. Gaigeot, Density functional theory across chemistry, physics and biology, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 372 (2011) (2014) 20120488.
- [34] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, Density functional theory of electronic structure, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (31) (1996) 12974–12980.
- [35] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*, Oxford University Press, 2014.
- [36] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244–13249.
- [37] P. A. M. Dirac, Note on exchange phenomena in the thomas atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26 (3) (1930) 376–385.
- [38] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–569.
- [39] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics* 58 (8) (1980) 1200–1211.
- [40] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048–5079.
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [42] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)], *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396–1396.
- [43] K. Burke, J. P. Perdew, M. Ernzerhof, Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging, *The Journal of Chemical Physics* 109 (10) (1998) 3760–3771.
- [44] M. Ernzerhof, E. G. Scuseria, Assessment of the perdew–burke–ernzerhof exchange–correlation functional, *The Journal of Chemical Physics* 110 (11) (1999) 5029–5036.

- [45] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, A. Zupan, K. Burke, Nonlocality of the density functional for exchange and correlation: Physical origins and chemical consequences, *The Journal of Chemical Physics* 108 (4) (1998) 1522–1531.
- [46] Y. Wang, J. P. Perdew, Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 8911–8916.
- [47] J. P. Perdew, W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800–8802.
- [48] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [49] A. D. Becke, A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics* 88 (4) (1988) 2547–2553.
- [50] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [51] A. D. Boese, N. C. Handy, A new parametrization of exchange–correlation generalized gradient approximation functionals, *The Journal of Chemical Physics* 114 (13) (2001) 5497–5503.
- [52] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York, 1989.
- [53] B. Delley, From molecules to solids with the dmol3 approach, *The Journal of Chemical Physics* 113 (18) (2000) 7756–7764.
- [54] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics* 92 (1) (1990) 508–517.
- [55] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics* 54 (2) (1971) 724–728.
- [56] P. C. Hariharan, J. A. Pople., The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theoret.Chim.Acta* 28 (1973) 213.

- [57] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, 6-31g* basis set for atoms k through zn, *The Journal of Chemical Physics* 109 (4) (1998) 1223–1229.
- [58] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, 6-31g* basis set for third-row atoms, *Journal of Computational Chemistry* 22 (9) (2001) 976–984.
- [59] Y. Inada, H. 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) (2008) 225–232.
- [60] C. P. da Silva, *Computação de alto desempenho com placas gráficas para acelerar o processamento da teoria do funcional da densidade*, Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2010).
- [61] B. Delley, Hardness conserving semilocal pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155125.
- [62] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993–2006.
- [63] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (11) (2002) 2745–2779.
- [64] W. Miranda, S. Coutinho, M. Tavares, E. Moreira, D. Azevedo, Ab initio vibrational and thermodynamic properties of adamantane, sila-adamantane (si10h16), and c9silh16 isomers, *Journal of Molecular Structure* 1122 (2016) 299 – 308.
- [65] T. Hirano, Mopac manual, in: *MOPAC Manual*, 1993.
- [66] L. Barbosa, E. Moreira, A. Lopes, A. Fonseca, D. Azevedo, Cubane and cubanoid: Structural, optoelectronic and thermodynamic properties from dft and td-dft method, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 103 (2021) 107820.
- [67] D. Marx, J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*, Cambridge University Press, 2009, pp. 1–3.

- [68] M. Hitzengerger, M. Zacharias, α -secretase studied by atomistic molecular dynamics simulations: Global dynamics, enzyme activation, water distribution and lipid binding, *Frontiers in Chemistry* 6 (2019).
- [69] L. V. Zhigilei, B. J. Garrison, Velocity distributions of molecules ejected in laser ablation, *Applied Physics Letters* 71 (4) (1997) 551–553.
- [70] F. Rouyer, N. Menon, Velocity fluctuations in a homogeneous 2d granular gas in steady state, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3676–3679.
- [71] D. Camuffo, Chapter 9 - consequences of the maxwell–boltzmann distribution, in: *Microclimate for Cultural Heritage (Second Edition)*, second edition Edition, Elsevier, Boston, 2014, pp. 347–366.
- [72] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics* 52 (2) (1984) 255–268.
- [73] W. G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1695–1697.
- [74] D. J. Evans, B. L. Holian, The nose–hoover thermostat, *The Journal of Chemical Physics* 83 (8) (1985) 4069–4074.
- [75] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *The Journal of Chemical Physics* 81 (8) (1984) 3684–3690.
- [76] D. S. Lemons, A. Gythiel, Paul langevin’s 1908 paper “on the theory of brownian motion” [“sur la théorie du mouvement brownien,” *c. r. acad. sci. (paris)* 146, 530–533 (1908)], *American Journal of Physics* 65 (11) (1997) 1079–1081.
- [77] R. W. Pastor, B. R. Brooks, A. Szabo, An analysis of the accuracy of langevin and molecular dynamics algorithms, *Molecular Physics* 65 (6) (1988) 1409–1419.
- [78] N. Shuichi, Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, *Progress of Theoretical Physics Supplement* 103 (1991) 1–46.
- [79] N. H. Morgon, K. R. Coutinho, Métodos de química teórica e modelagem molecular, Editora Livraria da Física, 2007.

- [80] P. H. Hünenberger, *Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations*, Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 105–149.
- [81] R. d. O. Peixoto, *Estudo de propriedades vibracionais em sistema de baixa dimensionalidade*, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista (Unesp) (2019).
- [82] D. J. Evans, B. L. Holian, The nose–hoover thermostat, *The Journal of Chemical Physics* 83 (8) (1985) 4069–4074.
- [83] L. Verlet, Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules, *Phys. Rev.* 159 (1967) 98–103.
- [84] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, Vol. 1, Elsevier, 2001.
- [85] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, M. L. Klein, Explicit reversible integrators for extended systems dynamics, *Molecular Physics* 87 (5) (1996) 1117–1157.
- [86] Y. Liu, M. E. Tuckerman, Generalized gaussian moment thermostating: A new continuous dynamical approach to the canonical ensemble, *The Journal of Chemical Physics* 112 (4) (2000) 1685–1700.
- [87] L. S. Barbosa, E. Moreira, L. Villegas-Lelovsky, R. Paupitz, D. L. Azevedo, A dft comparative study of cyclo [18] nanorings: Carbon, bn and bcn, *Journal of Cluster Science* (2022) 1–9.
- [88] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Courier Corporation, 1980, p. 9.
- [89] E. Runge, E. K. U. Gross, Density-functional theory for time-dependent systems, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997–1000.
- [90] B. Delley, Time dependent density functional theory with dmol3, *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (38) (2010) 384208.
- [91] I. Vasiliev, S. Ögüt, J. R. Chelikowsky, First-principles density-functional calculations for optical spectra of clusters and nanocrystals, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 115416.

- [92] A. Klamt, G. Schüürmann, Cosmo: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993) 799–805.
- [93] B. Delley, The conductor-like screening model for polymers and surfaces, *Molecular Simulation* 32 (2) (2006) 117–123.
- [94] J. Tomasi, M. Persico, Molecular interactions in solution: An overview of methods based on continuous distributions of the solvent, *Chemical Reviews* 94 (7) (1994) 2027–2094.
- [95] W. Miranda, N. Frazão, E. Moreira, D. Azevedo, Penta-belt: A new carbon nanobelt, *Journal of Molecular Structure* 1263 (2022) 133055.
- [96] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, Stable solid silaethylenes, *Journal of the American Chemical Society* 104 (21) (1982) 5667–5672.
- [97] S. Chabi, Z. Guler, A. Brearley, A. Benavidez, T. Luk, The creation of true two-dimensional silicon carbide, *Nanomaterials* 11 (2021) 1799.
- [98] T. Susi, V. Skákalová, A. Mittelberger, P. Kotrusz, M. Hulman, T. J. Pennycook, C. Mangler, J. Kotakoski, J. C. Meyer, Computational insights and the observation of sic nanograin assembly: towards 2d silicon carbide, *Scientific reports* 7 (1) (2017) 1–9.
- [99] R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, Solid-state borazine: Does it deserve to be entitled “inorganic benzene”?, *Chemische Berichte* 127 (10) (1994) 1887–1889.
- [100] J. Wang, F. Ma, M. Sun, Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications, *RSC Adv.* 7 (2017) 16801–16822.
- [101] Y. I. Chen, Nanotubes and nanosheets: functionalization and applications of boron nitride and other nanomaterials, CRC Press, 2015, p. 443.
- [102] I. Mayer, Charge, bond order and valence in the ab initio scf theory, *Chemical Physics Letters* 97 (3) (1983) 270–274.

- [103] E. Matito, J. Poater, M. Solà, M. Duran, P. Salvador, Comparison of the aim delocalization index and the mayer and fuzzy atom bond orders, *The Journal of Physical Chemistry A* 109 (43) (2005) 9904–9910.
- [104] P. K. Chattaraj, A. Poddar, Molecular reactivity in the ground and excited electronic states through density-dependent local and global reactivity parameters, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 8691–8699.
- [105] J.-L. Calais, *Density-functional theory of atoms and molecules*. r.g. parr and w. yang, oxford university press, new york, oxford, 1989. ix + 333 pp. price £45.00, *International Journal of Quantum Chemistry* 47 (1) (1993) 101–101.
- [106] R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorganic Chemistry* 27 (4) (1988) 734–740.
- [107] R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 83 (22) (1986) 8440–8441.
- [108] R. G. Parr, R. G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *Journal of the American Chemical Society* 105 (26) (1983) 7512–7516.
- [109] M. Hoque, M. Uzzaman, Physiochemical, molecular docking, and pharmacokinetic studies of naproxen and its modified derivatives based on dft, *International Journal of Scientific Research and Management* 6 (2018) 12–19.
- [110] R. G. Pearson, Chemical hardness and density functional theory, *Journal of Chemical Sciences* 117 (2005) 369–377.
- [111] J. H. Kim, T. V. Pham, J. H. Hwang, C. S. Kim, M. J. Kim, Boron nitride nanotubes: synthesis and applications, *Nano Convergence* 5 (1) (2018) 17.
- [112] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes, *Europhysics Letters (EPL)* 28 (5) (1994) 335–340.
- [113] R. Arenal, O. Stéphan, M. Kociak, D. Taverna, A. Loiseau, C. Colliex, Electron energy loss spectroscopy measurement of the optical gaps on individual boron nitride single-walled and multiwalled nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 127601.

-
- [114] A. Yoshikawa, H. Matsunami, Y. Nanishi, *Development and Applications of Wide Bandgap Semiconductors*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, Ch. 1, pp. 1–2.
- [115] J. B. Casady, R. W. Johnson, Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review, *Solid State Electronics* 39 (1996) 1409–1422.
- [116] Q. Wang, Y.-P. Pang, Preference of small molecules for local minimum conformations when binding to proteins, *PLoS One* 2 (9) (2007).
- [117] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd Edition, Wiley, 2004, p. 338.
- [118] T. Taguchi, R. Tsubakiyama, K. Miyajima, S. Yamamoto, H. Ohba, Effect of surface treatment on photoluminescence of silicon carbide nanotubes, *Applied Surface Science* 403 (2017) 308–313.
- [119] W. D. Miranda, E. Moreira, M. S. Tavares, S. S. Coutinho, R. Gargano, D. L. Azevedo, Bn adamantane isomers: an optical absorption spectrum study, *Applied Physics A* 127 (1) (2021) 1–12.
- [120] J. S. Lauret, R. Arenal, F. Ducastelle, A. Loiseau, M. Cau, B. Attal-Tretout, E. Rosencher, L. Goux-Capes, Optical transitions in single-wall boron nitride nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 037405.
- [121] W. Wondrak, R. Held, E. Niemann, U. Schmid, Sic devices for advanced power and high-temperature applications, *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 48 (2) (2001) 307–308.
- [122] T. Terao, C. Zhi, Y. Bando, M. Mitome, C. Tang, D. Golberg, Alignment of boron nitride nanotubes in polymeric composite films for thermal conductivity improvement, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (10) (2010) 4340–4344.

APÊNDICE A – Artigos publicados e submetidos

- L. S. Barbosa, L. A. Leal, R. Gargano, D. L. Azevedo, Silicon carbide nanobelt: Anovel molecule with potential technological application, Computational and Theoretical Chemistry 1171 (2020) 112645.
- Corcino de Almeida, B. C., L. S. Barbosa, D. L. Azevedo, Estudo de Estabilidade de Pequenos Clusters Moleculares de Água . e-Boletim da Física, [S. l.], v. 9, n. 3, 2020.
- L. S. Barbosa, B. C. de Almeida, E. Moreira, D. L. Azevedo, First-principle investigation of boron nitride nanobelt, Computational and Theoretical Chemistry 1208(2022) 113571
- L. S. Barbosa, E. Moreira, A. Lopes, A. Fonseca, D. Azevedo, Cubane and cubanoid: Structural, optoelectronic and thermodynamic properties from dft and td-dftmethod, Journal of Molecular Graphics and Modelling 103 (2021) 107820
- L. S. Barbosa, E. Moreira, L. Villegas-Lelovsky, D. Azevedo, A DFT Comparative Study of Cyclo[18] Nanorings: Carbon, BN and BCN, Journal of Cluster Science 34, 1465–1473 (2023)
- L.R.P. Bittencourt, W.O. Santos, F.M.O. Moucherek, E. Moreira, L.S. Barbosa, D.L. Azevedo, First-principles calculations to investigate optoelectronic and thermodynamic properties of new 1T'-RuOsSe₂ hybrid monolayer, International Journal of Modern Physics C (2023)
- B. C. C. Carneiro, L. S. Barbosa, E. Moreira, D. L. Azevedo, Double nanorings: structural and optoelectronic properties based on first principles calculations (2023). Artigo submetido em Journal of Molecular Structure.

- L.S. Barbosa, W. D. S. A. Miranda, E. Moreira, David L. Azevedo, Hexa-Penta nanobelt: a novel stable structure with potential optical application (2023). Artigo submetido em Journal of Molecular Structure.

Figura 22 – Artigo publicado com os resultados obtidos para SiC-*nanobelt* DOI: 10.1016/j.comptc.2019.112645 - Computational and Theoretical Chemistry.

Computational and Theoretical Chemistry 1171 (2020) 112645



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Computational and Theoretical Chemistry

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



Silicon carbide nanobelt: A novel molecule with potential technological application

Leonardo S. Barbosa, Luciano A. Leal, Ricardo Gargano*, David L. Azevedo

Institute of Physics, University of Brasilia, Brasilia, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
Silicon carbide nanobelt
DFT calculations
Electronic properties
Optical properties
Thermodynamic properties

ABSTRACT

Recently, Povie et al. synthesized and isolated the (12) cyclophenacene (carbon nanobelt). Inspired by this synthesis, this work proposes a new molecule based on carbon nanobelt and composed by silicon carbide (SiC nanobelt). An extensive theoretical study indicated that SiC nanobelt has a stable structure, behaves like a semiconductor and absorbs in the visible region with a maximum peak around 490 nm, presenting photoluminescence properties. These properties suggest that the synthesis of this molecule is feasible and it possesses a range of potential technological applications. It is expected that this study will stimulate and guide future experiments on SiC nanobelt synthesis.

1. Introduction

In the beginning of 1950s, carbon nanobelt materials have intrigued both theoretical and experimental researchers. Starting from this nanobelt model, nanotubes can be designed and the p orbitals are radial oriented, contributing for several technological devices [1,2]. Heilbronner was the first who studied the orbital structure in the hypothetical (n) cyclacenes nanobelts [3,1]. Wittig and Lehman developed the first successful experiment in order to obtaining carbon nanobelt [4], and the all-cis hexabenzocyclo[12]annulene could be designed for the first time. After this development, many experimental attempts were performed for nanobelt synthesis proposal. New structures were proposed by different research groups with the goal of obtain new technological devices. However huge difficulties were faced, mainly with regard to the high reactivity of the proposed materials [2]. Even so, the electronic properties of these kinds of systems have been evidenced [1] and aroused attention in all scientific community. Indeed, the electronic properties of nanobelts, which are determined by their structure and chirality [2], have been drawing attention in the area of materials sciences by the fact to predict photoluminescence and electroluminescence properties that may lead to adjustable devices that exhibit special photophysical properties [1]. There are two main types of nanobelts that follow the same symmetry nomenclature patterns of the nanotubes (armchair and zigzag). These patterns are defined from the chirality, that is, they depend on of how the graphene sheet is rolled up. Nanobelts of the (n) cyclacene type follow a zigzag pattern whereas those of the (n) cyclophenacene type follow an armchair pattern. The nanobelts of the zigzag

type (or cyclacene) are more reactive compared to the armchair type (or cyclophenacene) because they have fewer [2] aromatic rings. This is the mainly reason that several research groups [5–7] were unable to synthesize cyclacene nanobelts. Vögtle's group proposed a new kind of armchair carbon nanobelt known as Vögtle belts, but unfortunately the synthesis of this nanobelt was not successful [8,2]. Other groups [9–12] sought another methodologies to make armchair nanobelts, but none of them have succeeded [13]. Finally, in 2017 a new carbon nanobelt was synthesized and isolated by Povie et al. [13]. This nanobelt, referred to as (12) cyclophenacene, can be considered as a small segment of a nanotube armchair (6,6), as shown in Fig. 1(a). The synthesis of (12) cyclophenacene is a great achievement for both theoretical and experimental research, as well as for thinking about new forms of synthesis technology. In addition, it will allow new idealizations of different types of nanotubes. In this way, the theoretical study of these structures becomes of fundamental importance. Within this context, it is extremely interesting to propose new devices from (12) cyclophenacene, in order to obtain more stable and useful characteristics for technological applications. In this work, we propose a hybrid compound formed from silicon carbide ($C_{24}Si_{24}H_{24}$), as shown in Fig. 1(b). There are also works that refer to the term SiC nanobelt [14–16]. These works show interesting new crystalline SiC structures that differ from our molecular system and also present great technological importance. In order to verify the stability, potential synthesis and possible technological applications of this new molecular proposal, an extensive study was carried out by calculating of the electronic, optical and thermodynamic properties via Density Functional Theory (DFT) method [17,18].

* Corresponding author.
E-mail address: gargano@unb.br (R. Gargano).

<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.112645>

Received 26 August 2019; Received in revised form 17 October 2019; Accepted 4 November 2019

Available online 11 November 2019

2210-271X/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Figura 23 – Artigo publicado durante o doutorado. DOI: 10.26512/ebfis.v9i3.31607 - e-Boletim da Física.



e-Boletim de Física

International Centre for Physics
 Instituto de Física, Universidade de Brasília
 Ano VIII, Setembro 2020 • <http://periodicos.unb.br/index.php/e-bfis> • eBFIS 9 9201-1(2020)

ESTUDO DE ESTABILIDADE DE PEQUENOS CLUSTERS MOLECULARES DE ÁGUA

B. C. C. de Almeida,* L. S. Barbosa,[†] and D. L. Azevedo[‡]
Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília, DF, Brasil

A água apresenta muitas propriedades diferentes da maioria dos líquidos, por esta razão, é muito importante se estudar o comportamento da água em condições diferentes das normais de temperatura e pressão. Neste trabalho utilizamos o método inteiramente quântico da teoria do funcional da densidade(DFT) para investigar o que ocorre com a estabilidade de pequenos aglomerados de água quando colocados sob um intenso campo elétrico externo. Sob estas condições, obtivemos algumas propriedades, tais como: geometria de equilíbrio, energia de ligação, orbital ocupado de mais alta energia(HOMO), orbital desocupado de menor energia(LUMO) e frequências vibracionais. A partir do estado fundamental dos clusters na ausência de campo elétrico, aumentamos de forma gradativa o campo elétrico externo e verificamos as conformações do sistema e sua estabilidade energética. Para valores específicos da intensidade do campo elétrico(0.003 e 0.004 u.a) observamos que ocorreram transições de fase estruturais nos clusters que foram bem caracterizadas tanto dos pontos de vistas de energia quanto de orientação em relação ao campo externo.

Keywords: clusters moleculares; transição estrutural de fase; dímero; trímero; DFT

I. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma abordagem multidisciplinar que permite manipular sistemas atômicos e moleculares, portanto, permite desenhar novas estruturas, com novas propriedades físicas, químicas e biológicas provenientes desse novo arranjo [1].

Os pequenos *clusters* moleculares (2 a 4 moléculas) são aglomerados de tamanho nanométrico. As suas propriedades estão diretamente ligadas a forma que suas moléculas estão organizadas. Ao estudarmos pequenos clusters, temos a oportunidade de aprofundar a investigação a nível molecular e quando possível inferir sobre propriedades microscópicas do sistema. De fato, estes clusters servem como um protótipo para um estudo das interações entre moléculas de água, e isso pode ajudar a entender a natureza complexa de corpos extensos como a água em seu estado líquido, sólido, gasoso, entre outros. Nesse sentido, buscamos compreender alguns comportamentos anômalos da água. O dímero e o trímero são as estrutura mais simples que podem ser formadas a partir de moléculas de água, e seu processo de formação pode dar origem a alguns novos comportamentos. Portanto, iniciamos nossa investigação a partir destas estruturas. A geometria molecular do dímero e do trímero já foi estu-

dada em outros trabalhos,[2–4]. Desta forma, o primeiro passo foi, partir dessa geometria inicial, realizar uma relaxação completa com o método da teoria do funcional da densidade. Após o que comparamos-as distâncias intermoleculares com resultados já conhecidos experimentalmente e/ou outros trabalhos publicados. Analisamos também a energia de ligação, também chamada de *Binding Energy*, *id est* a energia necessária para manter os átomos ou clusters de moléculas coes(o)as, em outras palavras, a quantidade de trabalho que deve ser realizado sobre o sistema para dissociá-lo em seus constituintes. Por fim, também analisamos a estabilidade dos clusters através de suas frequências vibracionais. Este artigo está dividido conforme segue. Na seção *II* apresentamos as metodologias utilizadas em nossos cálculos. Na seção *III* analisamos as propriedades dos dímeros e dos trímeros com suas respectivas energias antes e após a aplicação do campo elétrico externo. E por fim, na seção *IV* apresentaremos algumas conclusões a respeito destes resultados.

II. MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Neste trabalho utilizamos um método inteiramente quântico de muitos corpos baseado na teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) para o cálculo de várias propriedades. O programa utilizado é o módulo *DMol³* [5, 6] do pacote *Biovia Materials Studio*. O DFT é um método *ab initio* e baseia-se no fato de que todas as propriedades do estado fundamental de

* brunna.corcino@gmail.com

† leofis94@gmail.com

‡ david888azv@gmail.com

Figura 24 – Artigo publicado com os resultados obtidos para BN-*nanobelt* DOI: 10.1016/j.comptc.2021.113571 - Computational and Theoretical Chemistry.



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

Keywords:

BN-nanobelt
DFT
Structural Stability
Electronic Properties
Optical Properties
Thermodynamic Properties

ABSTRACT

In this paper, we report a new boron nitride molecular structure called BN-nanobelt, an inorganic analog of (12) cyclophenacene 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.

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 introduce a new class of aromatic molecules called carbon nanobelt. 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) cyclophenacene 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) cyclophenacene 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) cyclophenacene 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: leofis94@gmail.com (L.S. Barbosa).

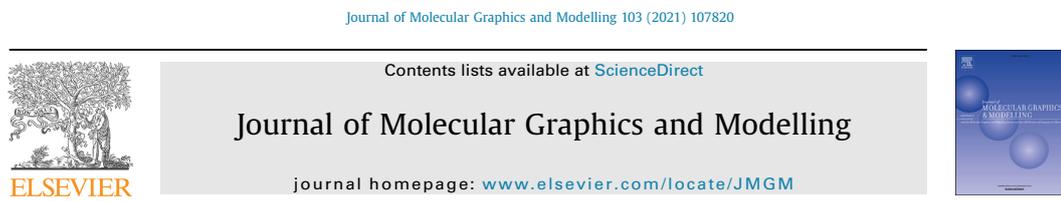
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113571>

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 25 – Artigo publicado durante o doutorado DOI: 10.1016/j.jmgm.2020.107820 - Journal of Molecular Graphics and Modelling.



Cubane and cubanoid: Structural, optoelectronic and thermodynamic properties from DFT and TD-DFT method



L.S. Barbosa ^{a,*}, E. Moreira ^b, A.R. Lopes ^c, A.L.A. Fonseca ^a, D.L. Azevedo ^{a,d}

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

^b Departamento de Física, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Estadual do Maranhão, Cidade Universitária Paulo VI, 65055-310, São Luís, MA, Brazil

^c Instituto de Química - Universidade de Brasília - UnB, Campus Universitário Darcy Ribeiro - Asa Norte, 70919-970, Brasília, DF, Brazil

^d Faculdade UnB Planaltina, Universidade de Brasília, CEP 73345-010, Brasília, DF, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 June 2020

Received in revised form

1 December 2020

Accepted 2 December 2020

Available online 18 December 2020

Keywords:

Cubane

Cubanoid

DFT and TD-DFT methods

Optoelectronic properties

Thermodynamic properties

ABSTRACT

In this paper, we report structural, electronic and optical properties of cubane (C₈H₈) and cubanoids (cubane-like molecules) using Density Functional Theory (DFT). The cubanoids are cubanes for which Carbon atoms have been substituted by Nitrogen (N), Phosphorus (P), Boron (B), Silicon (Si), Arsenic (As), Antimony (Sb) or Bismuth (Bi) atoms. These molecules presented exceptional stability with several different symmetry point groups, being the majority T_d. All calculated vibrational frequencies are positive for any studied molecules indicating that all these structures are in a stable state. The HOMO-LUMO gaps and DOS were calculated converged towards to values between 1.87 eV and 5.61 eV, actually showing promising electronic properties (Just for comparison, the cubane energy gap is 7.50 eV). The optical absorptions were also calculated for the cubanoid structure using the Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT). Their dependence on the wavelength is analyzed, where five of these structures absorb on the visible region. Finally, the extrapolation of thermodynamic properties indicates that these cubanoid could be potentially synthesized spontaneously, where four structures, the synthesis would occur for temperatures below 400 K, while for Si₄Bi₄H₄ structure, the synthesis would occur at room temperature.

© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Proposing new arrangements with geometries that are not found in nature has been attracting the interest of the scientific community to study these atypical molecular structures to explore their distinct properties, thus seeking new applications [1]. The geometric forms that are most used to propose these molecular structures are known as Platonic solids. In all, there are five regular polyhedra that are part of the Platonic solids, they are: tetrahedron (4 faces), hexahedron or cube (6 faces), octahedron (8 faces), dodecahedron (12 faces) and icosahedron (20 faces) [1,2]. Only two hydrocarbons have already been synthesized with cubic and dodecahedron geometries, among them, are cubane and dodecahedrane synthesized in 1982 [3].

Cubane (C₈H₈) is a synthetic hydrocarbon with cubic molecular

structure in which each of its eight hydrogens is located at the vertices of the carbon cube. It was first synthesized by Eaton and Cole in 1964 [4] with the X-ray determination of its respective structure being performed by Fleischer also in 1964 [5]. Cubane is a rather curious molecule, not only from a geometric point of view due to its perfect cubic arrangement, but also due to distinguishing itself from other hydrocarbons and their isomers by having a high density of 1.29 g/cm³, without any toxicity, and also by being of solid-state at room temperature with melting temperature of 133.5 °C, with its crystalline form generating rhombic crystals [1]. Another characteristic is that the cubane has the highest strain energy (~166 kcal/mol) when compared to other stable organic compounds [1,6], mainly due to its unique and abnormal geometry.

Some theoretical studies using *ab initio* and semiempirical models have been published about substitution groups in cubanes, such as nitrocubanes [7,8], which have NO₂ in their vertices, with theoretical results indicating potential use as powerful explosives [1]. The first nitrocubane synthesized was 1,4-dinitrocubane in 1984 by Eaton et al. [9]. Another two new molecules with explosive

* Corresponding author.

E-mail address: 190059672@aluno.unb.br (L.S. Barbosa).

Figura 26 – Artigo publicado durante o doutorado DOI: 10.1007/s10876-022-02313-7 - Journal of Cluster Science.

Journal of Cluster Science
https://doi.org/10.1007/s10876-022-02313-7

ORIGINAL PAPER



A DFT Comparative Study of Cyclo[18] Nanorings: Carbon, BN and BCN

Leonardo S. Barbosa¹ · Edvan Moreira² · Leonardo Villegas-Lelovsky³ · Ricardo Paupitz³ · David L. Azevedo^{1,4}

Received: 1 February 2022 / Accepted: 29 May 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

Abstract

Motivated by recent experimental and theoretical results for the stable form of cyclo[18]carbon (CC-18) we propose and investigate, using Density Functional Theory (DFT) formalism, the structural and thermal stability of two new molecular structures (nanorings) which are inorganic analogues of the cyclo[18]carbon. The two proposed molecules are cyclo[18] boron nitride (BN-18), and cyclo[18]boron carbon nitride (BCN-18). We investigate also their electronic properties, vibrational spectra, thermodynamic potentials and optical absorptions comparing the results against those found for the CC-18 nanoring. It was found that the nanorings are stable, insulators and apolar. Bond order analysis reveals that these nanorings exhibit a structure of alternating triple or double, and single bonds depending on the structure with short and long bonds. Due to the obtained results of thermodynamic properties, we can suggest that two nanorings can be stable and potentially synthesized: BN-18 and BCN-18. The highlight goes to the BN-18 nanoring with a particular highest thermal stability. Further, we showed that any nanoring absorbs in different regions of UV spectra. Thus, these nanorings could be suitable for development in optoelectronic molecular devices.

Keywords Nanorings · Stability · Boron nitride · Boron carbon nitride

Introduction

The pursuit of different molecular carbon allotrope with cyclic geometry have attracted chemists and materials scientists for many years. The synthesis of fullerenes [1], carbon nanotubes [2, 3] and graphene [4] encouraged scientists to look for more carbon allotropes and other carbon molecular structures. The carbon allotrope investigation also revealed a strange and interesting conformation called Q-carbon which is the first solid carbon structure possessing ferromagnetism [5]. Recently, molecules derived from carbon allotropes have been synthesized. Itami et al. [6] and Cheung et al. [7] reported the synthesis of carbon nanobelt which is a small

segment of a nanotube and presents several interesting properties, for example, a characteristic photoluminescence. Just a few molecular carbon allotropes, such as the fullerenes for instance, were already experimentally isolated until lately. Recently, Kaiser et al. [8] reported the synthesis and structural characterization of cyclo[18]carbon which represented a great achievement taking into account the high reactivity of cyclo[18]carbon. Its synthesis was proposed a long time ago, firstly by Hoffman [9], which considered an extended Hückel theory to discuss several possibilities of structures. During the following decades, ab initio and semi-empirical calculations [10] indicated that it could be reasonable to state C18 as a synthetic target, while other works highlighted structural and optical properties of the molecule [11] as well as possible routes for its synthesis [12]. Due to several technical difficulties, such as the high reactivity of the molecule and the necessity of making the synthesis on an inert substrate, the experimental realization was only reported a few more years later, as commented above. This new molecule is a cyclocarbon and polyene (organic compounds with alternating single and triple bonds). The presence of alternate bonds suggests possible semiconducting behavior for cyclocarbon [13]. The success of the synthesis of cyclo[18]carbon was of great importance, as it allowed

✉ Ricardo Paupitz
ricardo.paupitz@unesp.br

¹ Institute of Physics, University of Brasília (UnB), Brasília, DF 70919-970, Brazil

² Department of Physics, State University of Maranhão (UEMA), São Luís, MA 65055-310, Brazil

³ Department of Physics, São Paulo State University (UNESP), Rio Claro, SP 13506-900, Brazil

⁴ International Center of Condensed Matter Physics, University of Brasília (UnB), Brasília, DF 70919-970, Brazil

Figura 27 – Artigo publicado durante o doutorado DOI: 10.1142/S0129183124500013 - International Journal of Modern Physics C.

International Journal of Modern Physics C
(2023) 2450001 (11 pages)
© World Scientific Publishing Company
DOI: 10.1142/S0129183124500013



**First-principles calculations to investigate optoelectronic
and thermodynamic properties of new 1T'-RuOsSe₂
hybrid monolayer**

L. R. P. Bittencourt

*Graduate in Aerospace Engineering (PPgEA)
State University of Maranhão (UEMA)
São Luís, Maranhão 65055-310, Brazil*

W. O. Santos

*Department of Physics
Federal University of Sergipe (UFS)
Aracajú, Sergipe 49100-000, Brazil*

F. M. O. Moucherek and E. Moreira*

*Department of Physics
State University of Maranhão (UEMA)
São Luís, Maranhão 65055-310, Brazil
edvan.moreira@fisica.uma.br

L. S. Barbosa and D. L. Azevedo

*Institute of Physics
University of Brasilia (UnB)
Brasília, Distrito Federal 70919-970, Brazil*

Received 14 February 2023

Accepted 5 May 2023

Published 26 June 2023

The electronic band structure, density of states, optical absorption, phonon spectrum, stability, and thermodynamic properties of 1T'-phase RuOsSe₂ hybrid monolayer were systematically studied using *ab initio* calculations based on Density Functional Theory (DFT) and Density Functional Perturbation Theory (DFPT) within the generalized gradient approximation (GGA) and the HSE06 functional of hybrid correlation-exchange. Indirect bandgaps $E_g = 0.68$ eV and $E_g = 1.23$ eV were obtained within the calculation level GGA-PBE and HSE06. The investigation of optical absorption shows that the RuOsSe₂ monolayer exhibits a significant absorption in the ultraviolet and visible regions of the electromagnetic spectrum. Thermodynamic potentials and specific heat at constant volume were calculated, of which dependence on the temperature is discussed. We predict a new RuOsSe₂ monolayer from the 1T'

* Corresponding author.