

Tese de Doutorado
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

**Novas Fases de Carbono.
Abordagem Computacional.**

Elena Konstantinova

Orientador: Prof. Dr. Sócrates de Oliveira Dantas

Co-orientador: Prof. Dr. Anibal Omar Caride

Rio de Janeiro, junho 2005

Resumo

Métodos teóricos são utilizados para estudar propriedades de novos materiais à base de carbono. Aplicamos o método *ab initio* baseado na Teoria de Funcional da Densidade, o método Tight-Binding e métodos semi-empíricos para determinar as propriedades eletrônicas de algumas formas de cubanos e oligômeros; radialenos, radialenos expandidos e finalmente das estruturas planas (2D) baseadas nos radialenos. Em relação aos cubanos, observamos que os oligômeros saturados têm o maior gap e o menor calor de formação comparando com os insaturados. Tanto para oligômeros saturados, quanto para insaturados (com grupos NH₂ e NO₂ ligados nas extremidades das cadeias), o HOMO está localizada no grupo amino e no cubo vizinho e o LUMO está localizada no grupo nitro e também no cubo vizinho. Esta distribuição dos orbitais HOMO e LUMO facilita a transferência de carga elétrica entre as extremidades da cadeia. Investigando a serie dos radialenos, podemos ver que o calor de formação relativo ao átomo de carbono está diminuindo quando o perímetro de molécula está aumentando. Isso indica que o sistema torna-se mais estável. Além disso, a estabilidade está aumentando quando o sistema molecular vira-se um anion. Este resultado mostra que radialenos expandidos podem ser reduzidos eletroquimicamente, podendo ser utilizados como precursores de novas estruturas na escala nanométrica, tais como nanotubos e planos. Para planos finitos mostramos que a dopagem do átomo *Si* diminui a energia do gap, mas a presença do átomo *N* ou *P* o aumenta quando comparado com estruturas puramente carbônicos. As redes bidimensionais favorecem a delocalização eletrônica em orbitais π estendidos ao longo das estruturas, aumentando a mobilidade eletrônica. Este efeito pode ser observado para as redes de carbono, inclusive na presença dos átomos de impureza, tornando-se mais intenso para as redes infinitas (e para os nanotubos) à base de radialenos expandidos. Os últimos possuem propriedades metálicas, indicando possíveis aplicações em nanotecnologia.

Abstract

Theoretical methods are used for investigating the properties of new carbon-based materials. We apply the *ab initio* methods based on the Density Functional Theory, on the Tight-Binding method and also semi-empirical methods to determine the electronic properties of some forms of cubanes and cuban-based oligomers, radialens, extended radialens and finally plane structures (2D) based on radialens. Investigating cubanes we observe that the saturated oligomers have smaller formation heat compared to the unsaturated ones. For both saturated and unsaturated (with the NH₂ and NO₂ groups linked at the extremities of the chains) oligomers, the HOMO is localized at the amine group and its neighbour cube, while LUMO is localized at the nitro group and its neighbour cube. This distribution of the HOMO and LUMO orbitals facilitates the transport of electric charge between the extremities of the chain. Investigating the series of radialens, we can see that the heat of formation per carbon atom is decreasing when the perimeter of the molecule is growing up. This indicated that the system becomes more stable. Furthermore, the stability is increasing when the molecular system becomes anion. This result shows that the expanded radialens may be electrochemically reduced and hence can be used as precursors for the new structures at the nanometric scale, such as nanotubes and planes. For the finite planes we show that the admixture of the *Si* atom is reducing the energy gap, while the presence of the *N* or *P* atoms increases it compared to the purely carbonic structures. The two-dimensional lattices favor electronic delocalization of the π orbitals extended along of the structures, increasing the electronic mobility. This effect can be observed for the carbon lattices, including the presence of admixture atoms. It turns out to be more intensive for the infinite lattices (and for the nanotubes) based on the basis of extended radialens. The last possess metallic properties, indicating possible applications in nanotechnology.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos

- ao Prof. Dr. Sócrates de Oliveira Dantas, pela orientação, colaboração, e pela ajuda na preparação do texto da tese;
- ao Prof. Dr. Aníbal Omar Caride, pela co-orientação e pela grande ajuda nos assuntos administrativas;
- ao Prof. Dr. Paulo MonteiroVieira Braga Barone, pelas sugestões dos problemas científicos e muitas discussões frutíferas;
- ao Prof. Dr. José A. Helayël-Neto, pelo apoio;
- ao Sra. Myriam e Sr. Ricardo, secretários de pós-graduação do CBPF, pelo apoio e ajuda em soluções dos problemas administrativas;
- ao membros do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora pelo auxílio e hospitalidade;
- á Ilya , Alexandre e Grigori pela paciência e pelo grande apoio;
- á Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro desse trabalho.

Lista das publicações de Elena Konstantinova

I. Publicados e aceitos em jornais com árbitro.

1. E.V. Konstantinova, G.V. Maier, Calculo de espectros de absorção de 1,2 bensatraseno, fenantreno e alguns asafenantrenos em excitados estados eletrônicos, Izv. VUZov, Fisica (Sov. J. Phys), N5, 53, 1982.
2. V.S.Komarov, E.I.Kliuikov, E.V.Konstantinova “Qualificação numérica das características das ondas de vento nos problemas de modelagem de imitação das características radioativas de sistema “ocean-atmosfera””
Jornal “Ótica da atmosfera e de oceano” 1994, Vol.7, N° 11-12, pág.:1549-1553.
3. Elena Konstantinova, Paulo M. V. B. Barone e Sócrates de Oliveira Dantas, Structural and electronic properties of radialenes and related systems
Aceito para publicação em Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.

II. Submetido á jornal com árbitro.

Elena Konstantinova, Paulo M. V. B. Barone, Sócrates de Oliveira Dantas, On the electronic properties of bi-dimensional carbon - based structures with N, Si and P admixtures. Submetido para publicação em Modern Physics Letters B.

III. Arigos preparados para submissão.

Suely A. F. Mazzini, Paulo M. V. B. Barone, Elena Konstantinova, Structure and Electronic Properties of Cubane Derivatives with donor and acceptor Groups and its Oligomers. Artigo esta na consideração do Prof. Paulo M. V. B. Barone.

Paulo M. V. B. Barone; A. Camilo Jr., D. S. Galvão, E. Konstantinova, Theoretical Characterization of Oligocubanes, Artigo em preparação.

IV. Trabalhos publicados em anais dos eventos.

1. A.N.Kalinenko, V.S.Komarov, A.A.Mizel, E.V.Konstantinova. “Modelagem e qualificação de mudança natural dos meteorâmetros em características óticas da atmosfera nas faixas de absorção de gases atmosféricos” 5° Seminário de USSR de Física Geológica estudada através de satélites, em Sevastopol acontecido em 22-27 /04/1988.
2. E.I.Zarcova, V.S.Komarov, K.M.Firsov, E.V.Konstantinova. “Método estatístico para calculo de características de absorção molecular” 5° Seminário de USSR de Física Geológica estudada através de satélites, em Sevastopol acontecido em 22-27 /04/1988.
3. A.N.Kalinenko, E.V.Konstantinova. “Modelo da previsão para qualificação de função de penetração de atmosfera na faixa IK do espectro.” Congresso de USSR “Pesquisas

teóricas e experimentais das componentes óticamente ativas da atmosfera” em Viborg 11-13/05/1988.

4. A.N.Kalinenko, V.S.Komarov, A.A.Mizel, K.M.Firsov, E.V.Konstantinova “Modelagem e qualificação de influencia de mudança natural de meteoroparâmetros em características óticas da atmosfera nas faixas de absorção dos gases atmosféricos.” X congresso de USSR de ótica oceânica, Rostov-na-Donu outubro de 1988.

5. A.N.Kalinenko, V.S.Komarov, T.G.Teushekova, E.V.Konstantinova “Modelo da previsão para qualificação do estado ótico do canal atmosférico em problemas de pesquisa de recursos minerais da terra à distância” Seminários sobre Cosmonáutica de USSR, Moscou 24-27/01/1989.

6. A.N.Kalinenko, T.G.Teushekova, E.V.Konstantinova “Utilização dos métodos de autoorganização de modelos para previsão de estado ótico do canal atmosférico nas pesquisas espaciais.” Congresso de USSR “Métodos matemáticos nas pesquisas ecólogo-economicas e espaciais.” Em Bacu 15-19/05/1989.

7. A.N.Kalinenko, V.S.Komarov, A.A.Mizel, K.M.Firsov, E.V.Konstantinova “Qualificação da influencia da mudança de meteoroparâmetros sobre variação de função de penetração de atmosfera na faixa IK do espectro”, Simpósio de USSR sobre sondagem acústica e por meio de lasers da atmosfera, Tomsk 1-5/16/1989. pág.:311-315.

8. V.S.Komarov, E.I.Kliuikov, E.V.Konstantinova. “Algoritmos e resultados de ondas de vento para problemas de sondagem a distancia de superfície de oceano” Simpósio de ótica atmosférica e oceânica, Tomsk 1994.

9. Sócrates de Oliveira Dantas, Elena Konstantinova, Paulo M. V. B. Barone, Propriedades Eletrônicas de Novas Fases de Carbono, Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Juiz de Fora 14-18 de julho de 2002, pág. 246-267.

Índice

| | |
|---|-----|
| 1. Introdução | 1 |
| Referências bibliográficas..... | 5 |
| 1. Revisão dos métodos teóricos | 7 |
| 1.1. Métodos semi-empíricos..... | 7 |
| 1.2. Fundamentos da Teoria de Funcional de Densidade..... | 18 |
| 1.3. Método Tight – Binding..... | 27 |
| Referências bibliográficas..... | 32 |
| 2. Cubanos e Policubanos | 34 |
| 2.1. Introdução..... | 34 |
| 2.2. Metodologia..... | 36 |
| 2.3. Resultados e discussão..... | 38 |
| 2.4. Conclusões..... | 59 |
| Referências bibliográficas..... | 61 |
| 3. Radialenos e Sistemas Correlatos | 63 |
| 3.1. Introdução..... | 63 |
| 3.2. Metodologia..... | 64 |
| 3.3. Resultados e discussões..... | 70 |
| 3.4. Conclusões..... | 79 |
| Referências bibliográficas..... | 80 |
| 4. Novas estruturas planares de carbono | 82 |
| 4.1. Introdução. | 82 |
| 4.2. Metodologia. | 87 |
| 4.3. Resultados e discussões. | 89 |
| Referências bibliográficas. | 106 |
| 5. Conclusões | 109 |

| | |
|---|------------|
| Apêndice A. Cálculo das Bandas π para o Plano1, baseado na aproximação Tidht- | |
| Binding..... | 113 |
| Referências bibliográficas. | 118 |

Introdução.

O interesse constante para os materiais a base de carbono, cuja importância e utilização é grande em vários aspectos da vida humana, e as novas e extraordinárias perspectivas de suas aplicações na vida moderna, desperta grande número de trabalhos em síntese e investigações teóricas das novas fases do carbono [1-4].

Carbono é o átomo mais leve de coluna IV da tabela periódica, ele caracteriza-se por sua peculiar habilidade de ligar-se com outros átomos de carbono e com os demais elementos da tabela periódica criando as mais variadas combinações. Ele difere dos outros elementos de grupo IV, tais como: silício-Si, germânio-Ge e estanho-Sn, que possuem todas ligações do tipo sp^3 , na configuração cúbica, no estado fundamental, enquanto o carbono pode ter nesta mesma condição, hibridizações dos tipos sp^3 , sp^2 e sp .

Em estruturas de grafite, de estrutura plana, o átomo carbono está ligado a três átomos de carbono vizinhos com ligações do tipo sp^2 , exibindo o comportamento de um semimetal. Mas o átomo de carbono em materiais do tipo do diamante tem estrutura tetraédrica e com seus vizinhos mais próximos tem orbitais do tipo sp^3 . O diamante é um material que tem o comportamento de isolante. Em cadeias lineares o átomo de carbono pode possuir hibridização tipo sp .

Estas várias formas do carbono se ligar a outros átomos de carbono ou a outros elementos de tabela periódica proporcionam propriedades elétricas, mecânicas e ópticas diferenciadas, resultado das diferentes hibridizações que o carbono pode assumir dando origem, portanto a diferentes números de coordenação (números dos vizinhos mais próximos).

A recente descoberta dos fulerenos [5] e dos nanotubos de carbono [6] estimulou um grande interesse por materiais a base de carbono, especialmente em escala nanométrica. Alguns exemplos de descobertas recentes de carbono incluem: fulerenos com adição de outros átomos e grupos [7-10], fulerenos multicamadas [11], nanopartículas de carbono contendo outras espécies químicas [12-15], fulerenos de carbono rodeados por outras camadas de espécies distintas [16-18]. Também existem novas formas denominadas carbynes - cadeias lineares de carbono (que possuem hibridização tipo *sp*) [19-21]. É muito provável que novas e interessantes formas do carbono sejam descobertas no futuro.

O carbono e os diferentes materiais a base do carbono possuem diversas aplicações por causa de suas propriedades elétricas, térmicas, químicas e mecânicas. O uso mais comum do carbono é o de combustível e na produção de aço. As propriedades térmicas de materiais a base do carbono permitem que ele seja aplicado em equipamentos e processos que operam ou realizam-se à alta temperatura, é também utilizado como moderador de fissão nuclear para reduzir os processos em reatores nucleares. Devido às suas propriedades mecânicas, os materiais à base do carbono podem ser utilizados como lubrificantes, para a fabricação do revestimento superficial de discos rígidos, em máquinas mecânicas de imprimir e em mancais. As propriedades elétricas permitem aproveitar o carbono para a produção de eletrodos, equipamentos de solda, resistores, baterias elétricas, contatos para guias elétricas em bondes e trens, motores e geradores.

Materiais, a base de carbono recentemente descobertos, também têm muitas aplicações, como: limitadores ópticos (pode ser visto como um exemplo de aplicações ópticas), transistores, heterojunções de diodo, heterojunções de diodo retificadores, heterojunções de dispositivos fotovoltaicos (fabricação em microeletrônica), fotoresistores e passivação de superfícies reativas (aplicações eletrônicas), materiais usados em processos de catálise, no

crescimento de filmes de SiC e síntese de diamantes (aplicações em produção de materiais), em armazenamento de hidrogênio, baterias primárias e eletrodos para baterias secundárias (aplicações eletroquímicas). Além destas, existem muitas outras aplicações como: nanotecnologia, membranas de fulerenos, sensores, tribologia-lubrificante e cobertura de fulerenos para pontas de STM (Scanning Tunneling Microscopy) e AFM (Atomic Force Microscopy).

Pelo fato que as fibras de carbono têm alta rigidez e resistência, e baixo peso específico elas são preferencialmente usadas como base para materiais compósitos. Aplicações mais comuns são usá-los para o fortalecimento dos plásticos, que poderiam ser mais resistentes do que os metais e alguns outros materiais conhecidos, o que é especialmente importante quando é necessário um material resistente e leve. Tais materiais são aproveitados na aeronáutica. As outras aplicações de fibras carbônicas incluem produtos para esporte, partes de máquinas e motores, isolantes de alta temperatura e utilitários para aumentar resistência de metais, cerâmicas e cimentos.

Sem dúvida, o grande interesse que provocam os materiais carbônicos e suas investigações completas permitirão descobrir novas formas e principalmente novas aplicações tecnológicas. Neste contexto, a utilização de métodos teóricos para determinação de propriedades de novas fases de carbono e polímeros com potenciais aplicações tecnológicas é de fundamental importância. A nossa contribuição neste campo se insere na determinação de propriedades eletrônicas, estruturais e estudo de estabilidade de oligômeros e polímeros à base de cubano, além de estruturas precursoras, radialenos expandidos, de planos infinitos e nanotubos à base destes radialenos.

Do ponto de vista dos métodos teóricos utilizados neste trabalho, abordamos de forma resumida no Capítulo 1 todas as metodologias empregadas, na determinação de propriedades de interesse nesta Tese.

O nosso trabalho inicial foi abordar propriedades estruturais e eletrônicas de oligômeros e polímeros a base de carbono (Capítulo 2). Observamos um comportamento eletrônico peculiar, o gap eletrônico é reduzido com o aumento do número de unidades de cubano na cadeia polimérica. Este comportamento é interessante, pois nos permite imaginar a utilização dos oligo- ou policubanos como portadores de carga. Por outro lado, a distribuição localizada dos orbitais de fronteira nos policubanos com grupos laterais doadores e aceitadores nos possibilita propor a sua utilização como chaves ou dispositivos moleculares.

Uma vez que temos interesse na estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas bi- e tridimensionais extensos (planos, nanotubos, redes, ...) à base unicamente de carbono, os oligo- ou policubanos não são apropriados. Uma vez que estes sistemas são estruturalmente tensionados e, portanto, instáveis energeticamente – por este motivo podem ser utilizados como combustíveis ou explosivos. Portanto, passamos a estudar outros precursores dos sistemas bi- e tridimensionais: radialenos e seus derivados.

Os radialenos, radialenos estendidos (substituídos com heteroátomos ou não) e seus derivados surgem como uma classe de sistemas interessantes, do ponto de vista estrutural e eletrônico, para a “construção” de sistemas estendidos. Os nossos resultados (Capítulo 3) demonstram que estes sistemas podem ser utilizados na síntese de sistemas planares com propriedades eletrônicas semelhantes às do grafeno.

Com base nos radialenos e radialenos estendidos “construímos” novas estruturas bidimensionais e estudamos suas propriedades estruturais, eletrônicas e de estabilidade

frente ao grafeno (Capítulo 4). Do ponto de vista estrutural nossos resultados mostram que estes sistemas poderiam ser utilizados para armazenamento de hidrogênio com uma eficiência maior que no caso do grafeno, uma vez que eles possuem mais área livre para acomodar as moléculas de hidrogênio. Portanto, a “construção” de nanotubos à base destas novas estruturas também teria esta importante característica de armazenagem. No que se refere ao comportamento eletrônico, estes planos possuem característica de metal, a curvatura das estruturas de bandas nos leva a deduzir que a mobilidade dos portadores de carga seria inferior que a do grafeno.

Ao final analisamos os resultados obtidos ao longo do trabalho sob o ponto de vista de aplicações tecnológicas e indicamos possibilidades de extensão de estudo efetuado.

Referências bibliográficas.

1. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego, (1996).
2. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, (1998).
3. Carbon Nanotubes. Preparation and Properties. Edited by T.W. Ebbesen, CRC Press, (1997).
4. P. Ball, Designing the Molecular World. Chemistry at the Frontier, Princeton University Press, (1993).
5. H.W. Kroto, J.R. Heath, C.S. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature (London), **318**, 162, (1985).

6. S. Iijima, *Nature (London)*, **354**, 56, (1991).
7. J.R. Heath, S.C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Li, R.F. Curl, H.W. Kroto, F.K. Tittel, R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779, (1985).
8. F.D. Weiss, S.C. O'Brien, J.L. Eklund, R.F. Curl, R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4464, (1988).
9. D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. de Vries, C.S. Yannoni, *Nature (London)*, **366**, 123, (1993).
10. R.E. Smalley, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 98, (1992).
11. D. Ugarte, *Nature (London)*, **359**, 707, (1992).
12. X.X. Bi, B. Ganguly, G.P. Huffman, F.E. Huggins, M. Endo, P.C. Eklund, *J. Mater. Res.*, **8**, 1666, (1993).
13. R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, S. Subramoney, *Science*, **259**, 346, (1993).
14. M. Tomita, Y. Saito, T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L280, (1993).
15. M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki, A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1892, (1991).
16. T.P. Martin, N. Malinowski, U. Zimmermann, U. Näher, H. Schaber, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4210, (1993).
17. J. Kohanoff, W. Andreoni, M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 472, (1992).
18. U. Zimmermann, N. Malinowski, U. Näher, S. Frank, T.P. Martin, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3542, (1994).
19. F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov, *Carbon*, **34**, 141, (1996).
20. A.G. Whittaker, G.M. Wolten, *Science*, **178**, 54, (1992).
21. A.G. Whittaker, P.L. Kintner, *Carbon*, **23**, 255, (1985).

1. Revisão dos métodos teóricos

O objetivo deste capítulo é uma breve introdução aos métodos teóricos relevantes para simulações computacionais no estudo de propriedades físico-químicas de moléculas e sólidos [1-4]. Apresentaremos a descrição dos métodos semi-empíricos, método Tight-Binding e elementos de Teoria de Funcional de Densidade. Nos próximos capítulos mostramos os resultados de simulações numéricas baseadas nas aplicações destes métodos.

1.1. Métodos semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos representam uma abordagem à solução das equações de Schrödinger para o sistema de muitos corpos (átomos, moléculas ou sólidos) usando a simulação numérica e computacional. As equações de Schrödinger têm a forma comum

$$\hat{H} \psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.1)$$

onde \hat{H} é o Hamiltoniano do sistema que inclui M núcleos e N elétrons na ausência de campos externos, como magnéticos e elétricos. Portanto \vec{x}_i representa o vetor posição do elétron i e \vec{R}_A o vetor posição do núcleo A . Os índices A e B percorrem os valores de 1 até M e os índices i, j de 1 até N . \hat{H} é operador que representa energia total do sistema

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.2)$$

Para simplificar a aparência das equações nós usamos as notações $e = m_e = \hbar = 1$. Os primeiros dois termos na formula (1.2) representam, respectivamente, a energia cinética dos elétrons e dos núcleos. O terceiro termo é a energia da interação (atrativa) entre os núcleos e os elétrons. Os últimos dois termos correspondem a energias repulsivas das interações

entre os núcleos e entre os elétrons. A equação de Schrödinger pode ser simplificada, se levarmos em conta a grande diferença entre as massas dos elétrons e dos núcleos. Na teoria clássica as velocidades de movimento dos núcleos são muito menores do que as velocidades dos elétrons (isso é uma consequência do teorema da equipartição de energia). No nível quântico podemos esperar que a incerteza nas posições dos núcleos é muito menor e usamos este efeito para construir uma aproximação adiabática. A simplificação é alcançada na conhecida **aproximação de Born-Oppenheimer**. Nesta aproximação as posições espaciais de todos os núcleos são fixas, segue-se daí que a energia cinética dos núcleos é zero e energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é constante. Então, em vez do Hamiltoniano completo (1.2) podemos utilizar o mais simples Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.3)$$

e a equação de Schrödinger correspondente

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} , \quad (1.4)$$

onde as funções de onda ψ_{el} dependem somente das coordenadas dos elétrons. As energias E_{el} formam o espectro da nova equação e as coordenadas dos núcleos entram como parâmetros externos. A energia total do sistema é dada pela fórmula

$$E_{TOT} = E_{el} + E_{Nuc} , \quad (1.5)$$

onde a energia de interação nuclear tem a forma

$$E_{Nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} .$$

Para obter a solução aproximada da equação (1.4) podemos aplicar o **método variacional**.

Neste caso aproximaremos a função da onda ψ pela função de onda num estado

fundamental ψ_0 com energia mínima E_0 . O critério para escolha da energia E_0 é o princípio variacional

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow N} E[\psi] = \min_{\psi \rightarrow N} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} | \psi \rangle, \quad (1.6)$$

onde $\psi \rightarrow N$ indica que ψ é a função de onda de N elétrons. Esta função deve ser escolhida entre as funções aceitáveis de ponto de vista físico. Obviamente, as soluções E_0 e ψ_0 vão depender de N e da escolha de potencial \hat{V}_{Ne} . Levando em conta o fato que ψ e ψ_0 são funções de onda de sistemas eletrônicos, podemos buscar a solução para a função ψ_0 como um produto anti-simétrico de N funções das ondas de um elétron $\phi_i(\vec{x}_i)$. O produto

$$\psi_0 \approx \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

se chama o **determinante de Slater** (ψ_{SD}). Cada função de onda de um elétron $\phi_i(\vec{x}_i)$ se chama spin-orbital e consiste de uma parte orbital $\chi_i(\vec{r})$ e de função de spin $\sigma(s)$ que pode tomar dois valores $\alpha(s)$ e $\beta(s)$

$$\phi(\vec{x}) = \chi_i(\vec{r}) \sigma(s), \text{ onde } \sigma(s) = \alpha(s), \beta(s)$$

e as funções $\alpha(s), \beta(s)$ são ortonormais

$$\langle \alpha(s) | \beta(s) \rangle = 0, \quad \langle \alpha(s) | \alpha(s) \rangle = \langle \beta(s) | \beta(s) \rangle = 1.$$

Utilizando o princípio variacional (1.6) podemos procurar o “melhor” determinante de Slater ψ_{SD} , para o qual a energia do sistema chegue a seu mínimo

$$E_{HF} = \min_{\psi_{SD} \rightarrow N} E[\psi_{SD}] .$$

A energia de Hartree-Fock E_{HF} representa um funcional de spin-orbitais $E_{HF} = E[\{\phi_i\}]$.

Para escolher estas funções usualmente se utilizam as equações

$$\hat{f}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad i=1, \dots, N, \quad (1.8)$$

onde \hat{f} se denomina operador de Fock. \hat{f} é operador de um elétron e está definido de acordo com

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) . \quad (1.9)$$

Aqui o índice i indica as coordenadas de elétron com número correspondente. A equação (1.8) se chama equação de Hartree-Fock e determina os “melhores” spin-orbitais, que correspondem ao valor mais baixo de E_{HF} . A equação para o orbital de cada elétron inclui as coordenadas de outros elétrons como parâmetros. Nas equações (1.8) as quantidades ε_i (autovalores de operador \hat{f}) podem ser interpretadas como energias de orbitais eletrônicos. Os primeiros dois termos na equação (1.9) representam a energia cinética e o potencial atrativo de interação elétron-núcleo. \hat{V}_{HF} é o potencial efetivo de Hartree-Fock. Este potencial representa a média de potencial repulsivo que existe entre i -ésimo elétron e outros $(N-1)$ elétrons

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1)) , \quad (1.10)$$

onde $\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\phi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2$ representa o potencial de Coulomb de um elétron na posição \vec{x}_1 gerado pela distribuição média de carga de outro elétron de spin-orbital ϕ_j .

$|\phi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_2$ sendo a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume $d\vec{x}_2$. Ou pode ser escrita assim:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1)\phi_i(\vec{x}_1) = \left\{ \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_i(\vec{x}_1)$$

O segundo termo da equação (1.10) inclui o operador \hat{K} que se chama o operador de troca. Ele não possui nenhum análogo clássico e representa a parte da energia potencial ligada á correlação dos spins. Este termo esta definido como

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\phi_i(\vec{x}_1) = \left\{ \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_j(\vec{x}_1) .$$

O determinante de Slater não é a solução exata de problema de N corpos, mas, em vez disso, representa uma solução aproximada. É fácil ver que o determinante (1.7) com orbitais da base definidos em (1.8) é uma solução de problema de autofunções.

$$\hat{H}_{HF}\psi_{SD} = E_{HF}\psi_{SD} = \sum_i^N \hat{f}_i \psi_{SD} = \sum_i^N \epsilon_i \psi_{SD} .$$

Então o operador de Hartree-Fock descreve o sistema de N elétrons que não interagem entre si, mas estão sob influência do potencial efetivo \hat{V}_{HF} . Em outras palavras, o determinante de Slater é uma função de onda exata de N elétrons não acoplados num campo de potencial efetivo \hat{V}_{HF} .

Na prática, a aplicação de método de Hartree-Fock á sistemas complicados, como por exemplo, às moléculas grandes, encontra dificuldades. Um das abordagens existentes para simplificar a solução do problema se chama o **método de Hartree-Fock-Roothaan**. Neste método as equações são transformadas num problema matricial, com representação

dos spin orbitais como uma combinação linear de funções já conhecidas θ_j . Estas funções formam uma base com a qual podemos escrever a função de onda de um elétron

$$\phi_i = \sum_{j=1}^N c_{ji} \theta_j. \quad (1.11)$$

Aqui N é o número de elétrons da base e os coeficientes c_{ji} formam uma matriz não degenerada. Nesta maneira obtemos N funções ϕ_i linearmente independentes e o único problema que resta é calcular os coeficientes c_{ji} . Como primeiro passo, reescrevemos a equação (1.8) para elétron 1 e função espacial $\phi_a(1)$ ocupada por este elétron 1

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1). \quad (1.12)$$

Substituindo (1.11) em (1.12), obtemos a equação

$$f_1 \sum_{j=1}^N c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^N c_{ja} \theta_j(1). \quad (1.13)$$

Se multiplicarmos ambos lados da equação de Hartree-Fock (1.13) pelas funções da base $\theta_i^*(1)$ e integrarmos, chegamos á

$$\sum_{j=1}^N c_{ja} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\bar{x}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^N c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\bar{x}_1.$$

Finalmente obtemos a seguinte equação matricial:

$$\sum_{j=1}^N F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^N S_{ij} c_{ja}, \quad (1.14)$$

onde

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\bar{x}_1 \quad (1.15)$$

estão representando os elementos da matriz **S** (se chama matriz **overlap**) e

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\bar{x}_1 \quad (1.16)$$

são elementos da matriz de Fock \mathbf{F} . A equação (1.14) pode ser escrita numa forma matricial, chamada a **equação de Roothaan-Hall**

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{S}\mathbf{c} . \quad (1.17)$$

Aqui \mathbf{c} é uma matriz N por N com elementos c_{ja} , $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz diagonal, onde os elementos são energias dos orbitais ε_a .

A equação (1.17) tem solução não trivial quando o seguinte critério está satisfeito:

$$\det | \mathbf{F} - \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{S} | = 0 . \quad (1.18)$$

O procedimento usualmente usado para realização dos cálculos numéricos de obtenção dos coeficientes c_{ja} é o método de campo auto-consistente **SCF** (Self-Consistent Field). A introdução ao método SCF pode ser encontrada, por exemplo, em [1,2,5]. A descrição detalhada deste método tomaria muito espaço e não é necessário levando em conta a existência de excelentes referências como [1,5]. Por isso nos não apresentamos discussões detalhadas de método SCF neste trabalho.

No caso de simulações numéricas de sistemas de muitos corpos, podemos afirmar que o método de Hartree-Fock pode ser uma base para diferentes abordagens, a eficiência depende, principalmente, de complexidade do objeto sob investigação e do nível das aproximações usadas. O método *ab initio* está baseado no hamiltoniano fundamental, sem muitas simplificações. Além disso, os cálculos só usam as quantidades bem estabelecidas, como, por exemplo, constantes fundamentais e números atômicos dos núcleos. O maior vantagem deste método é o alto nível de confiabilidade dos resultados obtidos. Infelizmente, existe também a seguinte desvantagem: os cálculos numéricos baseados neste método quase sempre levam muito tempo e consomem muita memória dos computadores. Por isso o uso do método *ab initio* torna-se, computacionalmente, muito custoso para

estudo das moléculas acima de 20 átomos. Nos próximos capítulos, quando for o caso, nós vamos empregar o método *ab initio*, principalmente, para conferir os resultados obtidos dentro de outras abordagens (métodos semi-empíricos) ou para estruturas moleculares mais simples, nos casos quando há uma possibilidade computacional, que o uso do método *ab initio* torna-se possível.

Os métodos semi-empíricos estão baseados na utilização de informação adicional sobre as moléculas de interesse, com objetivo de simplificar os cálculos. Esta informação pode vir de dados experimentais ou ser resultado de cálculos numéricos alternativos. Os parâmetros obtidos nesta maneira podem ser vistos como valores aproximados de algumas integrais. Essa metodologia permite tratar vários sistemas grandes com uma precisão razoável.

O **método de Hückel** [5,7,8], um dos primeiros métodos semi-empíricos, ignora completamente a repulsão entre elétrons. Este método foi desenvolvido na década 30 do século passado com o objetivo de estudar moléculas orgânicas, para as quais a informação química está ligada, particularmente, com os elétrons π (ou elétrons de valência). Na verdade, o método de Hückel representa um exemplo particular de **método de elétrons π** . No método de Hückel, o Hamiltoniano da molécula é escrito na seguinte forma

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{caroço}} + \hat{H}^{\pi},$$

onde o Hamiltoniano do sistema é soma dos Hamiltonianos dos elétrons π e Hamiltoniano do caroço (núcleo e os outros elétrons do sistema). No método Hückel o Hamiltoniano dos elétrons π aproximadamente se escreve como soma dos Hamiltonianos de um elétrons π num campo efetivo dos núcleos e dos outros elétrons do sistema:

$$\hat{H}^\pi = \sum_i^{n_\pi} \hat{h}^{eff}(i).$$

É assumido que as integrais de sobreposição são $S_{rs} = \delta_{rs}$, os elementos diagonais $\hat{h}_{rr}^{\pi,eff} = \alpha$ e elementos fora de diagonal são $\hat{h}_{rs}^{\pi,eff} = \beta$ no caso quando os átomos r e s são vizinhos ligados, e nulos em outros casos. De modo geral, os métodos semi-empíricos onde elementos de matriz de sobreposição fora de diagonal são nulos para os átomos não-vizinhos chama-se de método de sobreposição diferencial nula (**ZDO** - zero differential overlap).

A outra versão de teoria elétrons π se chama o **método Pariser-Parr-Pople** [5,6]. Nesta abordagem muitas integrais de repulsão entre os elétrons (mas não todas) são ignoradas. Este método produz melhores resultados para moléculas não planares (veja também [9] como um exemplo da utilização deste método para estudo de 1,2 benzantraceno, fenantreno, e alguns azafenantrenos). Integrais de dois centros (os elétrons pertencendo a átomos vizinhos) são parametrizadas e obtidas através de dados experimentais. As integrais de três e quatro centros são consideradas identicamente nulas. Em outras aproximações denominadas **CNDO** (complete neglect of differential overlap) [5,7], **INDO** (intermediate neglect of differential overlap) [5,8] e **NDDO** (neglect of diatomic differential overlap) consideram-se apenas os elétrons de valência, os quais se movimentam no campo de um caroço fixo (núcleo mais elétrons interiores em camadas fechadas). A base do método CNDO é formada pelo uso de orbitais atômicos de Slater para elétrons de valência e também na aproximação ZDO. As integrais $H_{caroço}$ são substituídas por parâmetros experimentais ou teóricos, de acordo com abordagem geral de métodos semi-empíricos. No método INDO as sobreposições entre orbitais atômicas do mesmo átomo são calculadas, ao mesmo tempo as integrais de dois centros são consideradas como nulas. No método NDDO

as integrais de sobreposição são nulas só entre orbitais atômicos centrados em átomos diferentes. Como exemplos de modificação destes métodos podemos mencionar os métodos MINDO, MNDO, AM1, PM3 [5,10,11,12].

Na aproximação **MNDO** (modified neglect of diatomic overlap) [5,10] as contribuições de elétrons do mesmo átomo (constituente de uma molécula grande) são obtidas através de valores experimentais oriundos de átomos isolados, enquanto as integrais de dois centros são consideradas como parâmetros ajustáveis do método. Para determinação destes parâmetros são usados os valores calculados para as moléculas cuja geometria, calor de formação, potencial de ionização e momento dipolar são experimentalmente conhecidos.

Em 1985 foi publicada uma nova versão do método MNDO - **AM1** (Austin Model 1) [11]. Neste método foram parametrizadas as integrais de seguintes átomos: H, B, C, Si, N, O, S, F, Cl, Br, I, Hg, Zn. Se comparar com MNDO, AM1 calcula melhor a repulsão entre caroços e proporciona melhores resultados para o caso de moléculas envolvidas em processos biológicos.

Em 1989 foi apresentada outra versão do MNDO – **PM3** (Parametric Method 3) [12], onde foram parametrizados os seguintes átomos: H, C, Si, Ge, Sn, Pl, N, P, As, Br, O, S, Se, Te, F, Cl, Bi, I, Al, Be, Mg, Zn, Cd, Hg. É fácil ver que a lista dos átomos parametrizados neste caso é mais ampla do que no caso do método AM1. Em vários casos o método PM3 proporciona melhores resultados (especialmente para o estudo da geometria molecular e da energia da ionização) do que o método AM1, mas em outros casos a situação é oposta (por exemplo, para o cálculo das pontes de hidrogênio).

Hoje os métodos AM1 e PM3 são mais usados entre todos métodos semi-empíricos. Existe um grande numero de publicações onde estes métodos são comparados. O maior

critério é a capacidade de estabelecer as geometrias de molécula e o espectro de energia molecular. Os resultados variam dependendo do tipo de moléculas sobre investigação.

Entre os amplamente populares pacotes de programas que usam os métodos semi-empíricos podemos mencionar HyperChem [13], Spartan [14], GAMESS [15] e Cache 5.0 [16]. As investigações nos próximos capítulos desta tese são parcialmente baseadas nos métodos semi-empíricos e, em particular, no uso de programas HyperChem e GAMESS com métodos AM1 e PM3.

1.2. Fundamentos da Teoria de Funcional de Densidade

Da mecânica quântica sabemos que toda informação sobre o sistema em estudo esta incluída na função de onda ψ deste sistema. Na seção 1.1 mostramos que para um sistema de N elétrons (no caso das posições dos núcleos estarem fixos) é possível descrever a influência dos núcleos sobre os elétrons por meio de um potencial \hat{V}_{Ne} . Neste caso as funções de onda dependem somente das coordenadas dos elétrons, e o Hamiltoniano pode ser escrito na forma (1.3). A equação de Schrödinger do sistema de N corpos pode, portanto, ser escrita como N equações de um elétron que esta se movendo num campo externo gerado pelos núcleos e pelos outros (N-1) elétrons. Para descrição deste campo externo podemos utilizar as equações (1.8) e (1.9) e o potencial (1.10). Resolvendo estas equações podemos determinar toda a informação física e propriedades relevantes do sistema.

Como uma alternativa ao método de Hartree-Fock, nas ultimas décadas foi desenvolvida a **Teoria de Funcional de Densidade** (DFT) (Density Functional Theory) [2,4,19,20]. A formulação do método foi realizada pelo Hohenberg, Kohn e Sham [17,18].

Pelo trabalho [17] Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998. A idéia básica do DFT é que a energia E de um sistema de N elétrons pode ser expressa em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ daquele sistema. Diferentemente de função de onda Ψ , a densidade eletrônica pode ser observada e medida experimentalmente usando a difração de raios X. A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é proporcional á probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons num volume $d\vec{r}_1$ (isso significa, como sempre, o elemento de volume $dx_1dy_1dz_1$), com spin arbitrário. A informação sobre o spin está incluída na função de onda Ψ e não aparece na $\rho(\vec{r})$. Lembrando nossa notação $e=1$, não temos necessidade de distinguir a densidade eletrônica e a densidade de probabilidade e podemos usar a notação $\rho(\vec{r})$ para ambas quantidades. Neste caso podemos usar a definição

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 ds_2 \dots ds_N d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (2.1)$$

A DFT está baseada nas duas propriedades (teoremas) propostas em [17].

Teorema 1. O potencial externo $\mathcal{A}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é, a menos de uma constante, um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A consequência é o que o estado de vácuo de sistema de muitos corpos é fixo pela escolha do funcional de densidade eletrônica.

Teorema 2. Considerando todos os possíveis funcionais de densidade, a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ atinge seu valor mínimo para densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ exata, ou seja para $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental verdadeiro.

É fácil ver que estes teoremas afirmam a existência do funcional, mas não indicam a forma dele. $\mathcal{A}(\vec{r})$ é um potencial resultante de M núcleos. A densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ tem que satisfazer as seguintes condições:

a) Normalização. $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$, onde N é o número de elétrons do sistema. Além disso, exigimos $\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$.

b) Atração entre núcleos e elétrons. A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ tem valor máximo em vizinhança próxima de posições \vec{R}_A dos núcleos.

c) Blindagem (parecido com a blindagem de Debye em sólidos)

$$\lim_{r_A \rightarrow 0} [\partial / \partial r + 2Z_A] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0.$$

Aqui $\bar{\rho}(\vec{r})$ é a média esférica de $\rho(\vec{r})$. Como resultado deste efeito, a densidade em posições dos núcleos contém informação sobre a carga nuclear Z_A .

Para um sistema de N elétrons sob a influência de um potencial externo $\mathcal{G}(\vec{r})$ o Hamiltoniano tem a seguinte forma:

$$H = T + V + U, \quad (2.2)$$

onde

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.3)$$

é energia cinética,

$$V = \int \mathcal{G}(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int \mathcal{G}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.4)$$

é potencial externo e

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi^*(\vec{r}') \nabla \psi(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.5)$$

é o potencial de interação Colombiana entre os elétrons. Nas últimas formulas (2.2.) – (2.5) usamos as anotações do trabalho original [17] para escrever o Hamiltoniano (veja, por exemplo, o livro de Landau e Lifshits, volume III, § 69). Aqui ψ e ψ^* são operadores de

campo e as equações de Schrödinger para ψ aparecem como resultado da variação da ação correspondente pela variável ψ^* .

Para formular o princípio variacional, precisamos definir o funcional de energia do estado fundamental $E_0[\rho]$. O critério para escolha de $\rho(\vec{r})$ é que energia $E_0[\rho]$ seja um mínimo. Definimos $E_0[\rho]$ da seguinte forma:

$$E_0[\rho] = \int \mathcal{G}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho]. \quad (2.6)$$

Aqui o potencial $\mathcal{G}(\vec{r})$ é fixo pelas condições do problema em consideração e $F[\rho]$ é um funcional universal, no sentido que ele não depende de \mathcal{G} , mas somente de ρ [17]. A forma geral deste funcional é seguinte:

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.7)$$

onde $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo a repulsão clássica, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ representa a contribuição dos efeitos quânticos (energia de troca e correlação); $T[\rho(\vec{r})]$ representa a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes de densidade $\rho(\vec{r})$ (soma das energias cinéticas individuais dos elétrons).

Agora podemos formular o princípio variacional

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (E[\rho] + \int \mathcal{G}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}). \quad (2.8)$$

Aqui o símbolo $\rho \rightarrow N$ indica que ρ corresponde ao sistema de N corpos (elétrons).

Se $F[\rho]$ fosse um funcional conhecido e suficientemente simples de ρ , o problema de determinar a energia do estado fundamental e a densidade em um dado potencial externo

seria relativamente simples. A maior complexidade de problemas de muitos elétrons é a determinação do funcional universal $F[\rho]$.

Para problemas de interesse prático, não existe nenhum método de calcular $F[\rho]$ exatamente. Isso implica o uso de aproximações, tão que parte de informações sobre interações entre elétrons seja perdida. Como resultado destas aproximações a energia que aparece na aplicação da teoria DFT torna-se, normalmente, maior que a verdadeira energia do estado fundamental. Obviamente, esta situação é típica para todos métodos aproximados, inclusive os tradicionais métodos baseados nas funções de onda. Por exemplo, no método de Hartree-Fock (veja o secção 1.1 e referências) também podemos obter somente o mais baixo nível de energia associado com ψ como a (melhor possível) aproximação de energia do estado fundamental verdadeiro ligado a ψ_0 .

Em 1965 [18] Kohn e Sham sugeriram uma aproximação eficiente para o funcional universal $F[\rho]$:

$$F = T + J + E_{xc}. \quad (2.9)$$

Aqui T é a energia cinética do sistema de elétrons, J é uma parte clássica de potencial Colombiano (potencial de repulsão elétron-elétron), E_{xc} é a soma das contribuições quânticas, em particular informação sobre os efeitos de troca e correlação, mais a parte da energia cinética ligada com interações entre os elétrons. Obviamente, não existe nenhum método de calcular este termo exatamente, então podemos falar que E_{xc} representa uma parametrização para toda a informação para qual não temos meios de encontrá-la.

Agora descrevemos em breve as idéias da **aproximação Kohn-Sham**. Como primeiro passo definimos um sistema de N partículas não interagentes com uma densidade eletrônica

ρ_s . Assumimos que a densidade ρ_s é igual a densidade eletrônica ρ_0 do sistema real, levando em conta interações entre as partículas. Em seguida, obtemos o determinante de Slater ψ_{SD} para este sistema (que corresponde a ρ_s). Este determinante é o análogo de formula (1.7). Para orbitais φ_i – elementos do determinante de Slater, podemos reescrever as equações (1.8) e (1.9) como

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (2.10)$$

Aqui \hat{f}^{KS} é operador de Kohn-Sham para um elétron, este operador tem a seguinte forma:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \mathcal{G}_s(\vec{r}), \quad (2.11)$$

onde $\mathcal{G}_s(\vec{r})$ é um potencial efetivo do nosso sistema artificial, escolhida de tão forma que a densidade eletrônica deste sistema ρ_s coincide com a densidade do estado fundamental do sistema real ρ_0 .

Na próxima fase, determinamos, usando as mesmas condições $\rho_s = \rho_0$ para o sistema sem interação, a energia cinética T_s

$$T_s = -\frac{1}{2} \int \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.12)$$

Energia do sistema com interação consiste da energia cinética T_s de sistema sem interação, energia dos núcleos E_{Ne} , energia clássica de repulsão elétron-elétron J e energia E_{XC} responsável pelos efeitos quânticos no setor da energia potencial e a parte da energia cinética não incluída no termo T_s

$$E_{XC} = (T - T_s) + (E_{ee} - J). \quad (2.13)$$

Como na teoria de Hartree-Fock, usamos o princípio variacional e obtemos os orbitais $\{\varphi_i\}$ que correspondem ao mínimo da energia do sistema. Uma descrição detalhada deste procedimento pode ser encontrada em [18]. Como resultado chegamos á equação

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathcal{G}_S(\vec{r})\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad (2.14)$$

onde

$$\mathcal{G}_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (2.15)$$

Aqui \mathcal{G}_S é o análogo de \mathcal{G}_S da formula (2.11). A equação (2.14) pode ser resolvida somente utilizando um procedimento iterativo.

Então a lista dos elementos de cálculos no método DFT inclui os seguintes potenciais:

\mathcal{G}_S - potencial efetivo de sistema das partículas sem interações,

V_C – potencial Colombiano clássico de interações elétron-elétron,

V_{Ne} – potencial dos núcleos,

V_{XC} – potencial gerado pelo E_{XC} .

Se pudéssemos conhecer todos estes potenciais, seria fácil encontrar ρ_S . Infelizmente, nas situações reais não sabemos V_{XC} exatamente e precisamos usar uma aproximação.

Os diferentes esquemas de aproximações do método DFT correspondem às diferentes maneiras de construir a aproximação para o funcional de troca e correlação ou em outras palavras escolher diferentes formas de energia de troca e correlação E_{XC} . Na prática, existem várias aproximações, dependendo de tipo de problema que estamos estudando.

Vamos fazer uma breve revisão das duas aproximações que são mais frequentemente utilizadas. Aproximação de densidade local **LDA** (Local Density Approximation). A idéia central deste método é a hipótese de uniformidade de gás de elétrons. O sistema onde os elétrons movem-se no fundo do potencial gerado por uma distribuição de carga positiva de núcleos, tal que a carga elétrica de todo sistema é nula. O número dos elétrons é N e o volume é V , tal que a densidade eletrônica $\rho = \frac{N}{V}$ é uma constante finita. Esta situação descreve bem o modelo de gás de elétrons de valência em cristais ideais (metal). A idéia desta aproximação E_{xc} foi sugerida no artigo original de Kohn e Sham em 1965 [18]. A energia (2.13) pode ser representada como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.16)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula para um gás de elétrons uniforme de densidade $\rho(\vec{r})$

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})). \quad (2.17)$$

Aqui a parte de troca

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.18)$$

chama-se **Slater exchange** (em Rydberg). A parte da correlação ε_c pode ser calculada como em [21] e tem uma forma bastante complicada em função de $\rho(\vec{r})$. O funcional LDA não pode ser aplicado diretamente aos sistemas reais, porque estes não se comportam exatamente como um gás homogêneo. Existem várias abordagens para melhorar o

funcional LDA para casos quando a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ não seja exatamente uniforme.

Em [22] foi sugerida a idéia de usar não só a informação sobre a densidade $\rho(\vec{r})$, mas completá-la com a informação sobre o gradiente da densidade de carga. Neste caso, interpretamos a aproximação de densidade local como o primeiro termo de expansão de Taylor (densidade homogêneo) e para melhorar a aproximação ao funcional de troca-correlação usamos os próximos termos. Essa aproximação é conhecida como aproximação de gradiente generalizada **GGA** (Generalized Gradient Approximation). O resultado tem a seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.19)$$

Existem várias propostas para o funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho]$, uma delas foi sugerida em [23]. O funcional GGA descreve um sistema com densidade não uniforme, mas que varia só lentamente. Todos os funcionais GGA dependem de densidade $\rho(\vec{r})$ e do gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$. Usando o método GGA é possível obter bons resultados para vários tipos de sistemas, em particular os sistemas que têm ligações químicas de seguintes tipos: covalente, iônico, metal e hidrogênio.

Infelizmente, para as interações do tipo Van der Waals, a maior parte das aproximações do tipo GGA não permitem a obtenção de resultados satisfatórios. Por esta razão, existem várias modificações das aproximações LDA e GGA (meta-GGA, FT97, PW91, B86 entre outros), como aproximações mistas (BP86, BLYP, B3LYP, BPW91, PBE, *etc*) e também como aproximações parametrizadas, como funcional de densidade empírico EDF1 (Empirical Density Funcional). Em nossos cálculos usamos o funcional B3LYP [24] (veja também o livro [4]). O fato que este funcional é amplamente usado em

simulações numéricas de sistemas moleculares pode ser explicado pelo bom acordo dos resultados obtidos usando este funcional, principalmente na parte da otimização da geometria, com dados experimentais, especialmente para as estruturas orgânicas [25,26]. A revisão destes e muitos outros métodos aproximados, destinados á avaliação dos funcionais de densidade, junto com referencias aos trabalhos originais, podem ser encontradas, por exemplo, nos livros [4,27]. Outro assunto importante é a escolha das funções de base. Nos métodos tradicionais, baseados na utilização das funções de onda, para obter resultados dos cálculos de qualidade superior é melhor usar a base com um grande número das funções. Por outro lado, o aumento do número destas funções entra em contradição com exigências práticas da computação. Nos métodos baseados na Teoria de Funcional Densidade (DFT) o problema de escolha de funções de base é menos importante (veja discussão em [4, p.97], mas a tendência geral é a mesma, ou seja uma base mais completa dá melhores resultados. Existe uma bibliografia ampla dedicada ao problema da escolha otimizada das funções de base (veja, por exemplo, [4,28] para revisão e referências). Podemos mencionar brevemente que existem dois tipos de orbitais atômicos utilizados como funções de base: orbitais de tipo Slater (STO – Slater-type orbitals) e orbitais de tipo Gaussiana (GTO – Gaussian-type orbitals). As combinações lineares destes tipos de orbitais são usadas como funções de base nos cálculos numéricos de sistemas moleculares. Podem ser encontrados vários tipos padrão de funções de base, tais como Base Mínima, Split Valence, Doublé Zeta, Triple Zeta e também muitas modificações delas. A discussão da preferência na escolha da base para diferentes tipos de problemas computacionais, para tipos diferentes de moléculas pode ser encontrada nas referencias [28]. Em nosso caso a escolha das funções de base foi determinada pelo uso de programas Gamess e ABINIT onde a variedade disponível de funções de base foi bastante restrita. Na

maioria dos casos foram escolhidas as funções de base mais simples 3-21G compatíveis com os limites computacionais, onde cada um dos orbitais atômicos da camada interna é descrito por uma combinação linear composta de 3 funções GTO e os orbitais de valência são descritos por uma combinação de 2 funções GTO e uma simple difusa. Em alguns casos (veja Capítulo 3), para a molécula relativamente pequena, foi utilizada a base mais completa 6-31G. Aqui cada um dos orbitais atômicos da camada interna é descrito por uma combinação linear composta de 6 funções GTO e os orbitais de valência são descritos por uma combinação de de 3 funções GTO e uma simple Gaussiana difusa.

1.3. Método Tight – Binding

O método de Tight-Binding(T-B) é um instrumento importante para a descrição de sistemas envolvendo um grande número de átomos, especialmente no caso de cristais sólidos [2, 8, 19, 29, 30, 31]. Do ponto de visto técnico este método é próximo aos métodos semi-empíricos descritos na seção 1.1. O método T-B é muito útil para maioria das materiais a base de carbono (com exceção do diamante e materiais com estrutura cristalina parecida) para quais os elétrons π de valência determinam a mobilidade de carga e outras propriedades destes materiais em estado sólido. Segundo a nossa estratégia geral, descrevemos abaixo as idéias centrais do método sem entrar em detalhes técnicos (veja, por exemplo, [2, 8, 19, 29,30, 31] para introdução).

O método T-B é baseado na representação dos estados quânticos de uma partícula no cristal como uma combinação linear dos orbitais localizados sobre os sítios atômicos. Em outras palavras, a descrição está baseada no método chamado de **LCAO** (Linear Combination of Atomic Orbitals -- Combinação Linear de Orbitais Atômicos). Os orbitais

moleculares ψ são uma combinação linear das funções dos orbitais atômicos φ , que satisfazem o Teorema de Bloch sobre a simetria com respeito da translação.

De acordo com Teorema de Bloch, a solução da equação de Schrödinger num potencial periódico de rede cristalina tem a seguinte forma:

$$\psi_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad \text{onde} \quad U_k(\vec{r} + \vec{a}) = U_k(\vec{r}).$$

Aqui $U_k(\vec{r})$ é uma função periódica, \vec{k} é o vetor da onda, \vec{a} é vetor da rede de uma estrutura cristalina. Sempre existe três vetores \vec{a} e assim poderemos considerar uma forma mais geral com \vec{a}_i , onde $i=1,2,3$. Usamos uma combinação linear dos orbitais atômicos dos elétrons de valência para construir uma função de onda Tight-Binding de Bloch

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad j=1,2,\dots,n. \quad (3.1)$$

Aqui \vec{R} é a posição de um átomo, φ_j - função de onda atômica para o estado j , n - número de funções de onda atômicas para uma célula unitária. N é o número de células unitárias ($N \approx 10^{24}$) e o sinal $\sum_{\vec{R}}$ significa que somamos pelo vetores da rede sobre todas células (ou

seja sobre todo cristal). Para uma vetor \vec{k} dado existe n funções de Bloch. As autofunções de elétron em corpos sólidos $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ podem ser escritas como combinações lineares de funções de onda Tight-Binding de Bloch

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n c_{jj'}(\vec{k}) \phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.2)$$

onde $c_{jj'}(\vec{k})$ são coeficientes a determinar. Os autovalores $E_j(\vec{k})$ ($j=1,2,\dots,n$) podem ser escritos em termos de \vec{k} como

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_j | \hat{H} | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle} = \frac{\int \psi_j^* H \psi_j d\vec{r}}{\int \psi_j^* \psi_j d\vec{r}}, \quad (3.3)$$

onde \hat{H} é o Hamiltoniano do sistema. Substituindo (3.2) em (3.3), obtemos a seguinte equação:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) c_{ij}^* c_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) c_{ij}^* c_{ij'}}, \quad (3.4)$$

onde $H_{jj'}(\vec{k})$ são elementos matriciais de Hamiltoniano. Os coeficientes $H_{jj'}(\vec{k})$ se chamam elementos de matriz de translação e os coeficientes $S_{jj'}(\vec{k})$ são chamados elementos de matriz de sobreposição (overlap), ambos são matrizes ($n \times n$) e podem ser escritos como

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_{j'} \rangle, \quad S_{jj'}(\vec{k}) = \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle, \quad j, j' = 1, 2, \dots, n.$$

Para encontrar um mínimo local da energia para um \vec{k} dado precisamos, por exemplo, tirar a derivada em relação a c_{ij}^* com os outros coeficientes $c_{ij}, c_{ij'}, c_{ij'}^*$ mantidos fixos e assumir esta derivada como sendo nula. Como resultado deste procedimento, substituindo $E_i(\vec{k})$ pelo (3.4), obtemos a relação (veja, por exemplo, [29] para detalhes).

$$\sum_{j'=1}^N H_{jj'}(\vec{k}) c_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^N S_{jj'}(\vec{k}) c_{ij'}. \quad (3.5)$$

Para apresentar os resultados em forma mais compacta, definimos o vetor $c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ \dots \\ c_{iN} \end{pmatrix}$.

Neste caso a equação (3.5) toma a seguinte forma:

$$\hat{H}c_i = E_i(\vec{k})\hat{S}c_i$$

onde a multiplicação da matriz e vetor é representada em forma operatorial. A última equação pode ser escrita como

$$\left[\hat{H} - E_i(\vec{k})\hat{S}\right]c_i = 0. \quad (3.6)$$

Se existe a matriz inversa para a matriz $\left[\hat{H} - E_i(\vec{k})\hat{S}\right]$, multiplicamos ambos lados de (3.6) por $\left[\hat{H} - E_i(\vec{k})\hat{S}\right]^{-1}$, obtemos $c_i = 0$. Isto significa que neste caso não encontramos as funções da onda $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ além da função nula. O critério de existência de soluções não triviais tem a forma da equação característica

$$\det\left[\hat{H} - E_i(\vec{k})\hat{S}\right] = 0. \quad (3.7)$$

As soluções da equação (3.7) são n autovalores $E_i(\vec{k})$, para cada dado \vec{k} .

De modo geral, as etapas de cálculo pelo método Tight-Binding, são:

1. Definir a célula unitária ou seja os vetores da célula unitária \vec{a}_i e as coordenadas de todos átomos da célula.
2. Definir a primeira zona de Brillouin, vetores recíprocos da rede \vec{b}_i e pontos \vec{k} nos eixos da simetria.
3. Para os pontos \vec{k} selecionados, calcular os elementos H_{ij} e S_{ij} de matrizes de transferência e sobreposição.
4. Para os pontos \vec{k} selecionados resolver equação (3.7) e obter autovalores $E_i(\vec{k})$, $i=1,2,\dots,n$.

Para casos de sistemas reais os elementos de matrizes de translação e sobreposição são considerados como os parâmetros que são obtidos através dos dados experimentais ou

por outros métodos de cálculo baseados em primeiros princípios. Apesar da aparente simplicidade do método Tight-Binding, em muitos casos os resultados obtidos usando este método têm boa concordância qualitativa com os resultados obtidos usando os métodos baseados nos primeiros princípios (de acordo com a terminologia atual, chamamos estes métodos *ab initio*) e com dados experimentais [20,27]. Nós vamos encontrar um exemplo de tal concordância neste trabalho, quando consideraremos bandas de espectro de grafeno, nanotubos ou outras estruturas à base do carbono. De modo geral, os cálculos usando o método de Tight-Binding são extremamente rápidos e permitam analisar e comparar as propriedades eletrônicas de vários tipos de estruturas. Apesar da quantidade da informação disponível no método T-B ser bastante restrito, este método é apropriado para análise preliminar de propriedades eletrônicas, antes de começar as aplicações dos métodos mais pesados e complexos.

Referências bibliográfica

1. I.N. Levine, Quantum Chemistry, 5^a edição (Prentice Hall, Upper Saddle River, 1999).
2. P.W. Atkins, R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, 3^a edição (Oxford, Oxford, 1999).
3. A.V. Bunge, Introdução à Química Quântica (Edgard Blücher, São Paulo, 1977).
4. W. Kohn, M.C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition, WILEY-VCH, (2001).
5. J.N. Murrell, A.J. Harget, Semi-empirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theories of Molecules, Wiley-Interscience, (1971).
6. R.G. Parr, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, (1963).
7. J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, (1970).
8. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, Reviews in Computational Chemistry, VCH Publishers, NY, (1994).
9. E.V. Konstantinova, G.V. Maier, Izv. VUZov, Fisica (Sov. J. Phys), N5, 53, (1982).
10. M.J.S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., **99**, 4899, (1977).
11. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **107**, 3902, (1985).
12. J.J. Stewart, J. Comp. Chem., **10**, 209, 221(1989); **11**, 543(1990); **12**, 320(1991).
13. Hyperchem, versão 5.0, Hypercube, Inc., Gainesville, FL 32601, USA.
14. SPARTAN program, version 4.1, Wavefunction Inc., Irvine, CA 92715, USA.
15. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, et al., Jour. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).

16. Cache 5.0, Fujitsu Limited, Chiba City, Chiba 26 18588, Japan.
17. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., **136**, B864, (1964).
18. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., **140**, A1133, (1965).
19. J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos. Simulação Computacional, Editora Livraria da Física, São Paulo, (2004).
20. K.W. Capelle, A bird's – eye view of density-functional theory, VIII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Juiz de Fora, 14-18 de julho, (2002).
21. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Canadian Jour. Of Phys., **58**, 1200-1211, (1985).
22. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **33**, 8800-8802, (1986).
23. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzenhof, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865, (1996).
24. P.J. Stephens, J.F. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, J. Phys. Chem. **98**, 11623 (1994).
25. C.W. Bauschlicher, Chem. Phys. Lett. **246**, 40 (1995).
26. J.M.L. Martin, J.El-Yazal, J.-P. François, Mol. Phys. **86**, 1437 (1995).
27. R.S. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, (1989).
28. W.H. Hehre, A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations, Wavefunction, Inc., (2003).
29. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, (1998).
30. N.W. Aschcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, CBS Publishing Ásia LTD, (1988).
31. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Seven Edition, John Wiley&Sons, (1996).

2. Cubanos e Policubanos

2.1. Introdução

Cubano (C_8H_8) é uma das mais interessantes e incomuns estruturas entre as outras estruturas à base de carbono. Sua estrutura, apresentada na **Figura 2.1**, constitui um cubo em cada vértice do qual há um átomo de carbono, cada um destes está ligado com um átomo de hidrogênio. Enquanto que para os elementos do grupo IV, para as hibridizações sp^3 o ângulo característico é de 109.5° , e para as hibridizações sp^2 o ângulo característico é de 120° , para o cubano o ângulo C-C-C é de 90° .

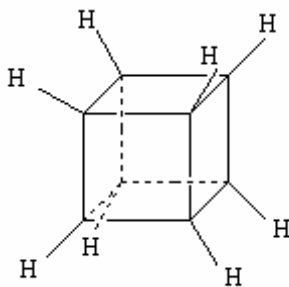


Figura 2.1. Representação gráfica de molécula de cubano (C_8H_8).

A molécula cubano foi sintetizada pela primeira vez em 1964, por P.E. Eaton e T. Cole, da Universidade de Chicago [1]. O cubano é uma molécula instável, mas graças a isso, essa estrutura e seus derivados podem ser materiais altamente energéticos, a partir dos quais podem ser produzidos explosivos e combustíveis.

Nos primeiros 15 anos após a primeira síntese do cubano, era considerado que este tinha somente um caráter acadêmico. Mas no ano de 1980 os cientistas da ARDEC (Army's Armament Research, Development & Engineering Center) notaram que o cubano e seus

derivados podem ser usados para fins militares, o que trouxe um grande interesse para estas estruturas que não se perdeu até hoje [3, 4].

Novas rotas de síntese surgiram [5-9], sendo que estas permitiam a criação de novas estruturas baseadas em somente um cubano ou das uniões de vários (policubanos). Em 1980 Eaton e Maggini [5] mostraram a possibilidade de sintetizar 1,2 diiodocubano, e também juntar duas destas moléculas sintetizando assim o cubilcubano. Neste ano os mesmos autores e Gilardi [6] sintetizaram as diferentes estruturas à base do cubano sendo estas investigadas através da técnica de raios-X. Em 1988 Bashir-Hashemi [7] criou o difenilcubano diamide e bromofenilcubano diamide entre outras estruturas, algumas destas continham anéis de benzol. Em 1990 Bashir-Hashemi, Ammon, Choi [8] sintetizaram o fenilcubano e o estudaram através de raios-X.

No artigo de Eaton de 1992 [9] foram investigadas as propriedades físicas do cubano e foram obtidos vários de seus derivados, entre os quais se encontram os cubanos tetrasubstituídos com diversos complementos inclusive os grupos NO_2 e NH_2 e cadeias de dois ou três cubanos. Nos artigos [10-12] foram obtidas as cadeias de até 4 cubanos, e também as cadeias contendo cubanos e anéis de benzol, que foram investigados com a ajuda de análise Cristalográfica. Existe também uma grande quantidade de trabalhos baseados em pesquisas teóricas realizadas por meio de diversos softwares e métodos. Em [14] foi feita uma comparação entre as propriedades espectroscópicas do cubano obtido pelo método *ab initio* e os dados obtidos experimentalmente. Em [14-19] as propriedades estruturais, eletrônicas e dinâmicas da molécula do cubano foram estudadas por métodos HF e DFT. O método DFT é mais apropriado para este tipo de molécula.

O interesse com o cubano, com intenção de sintetizar novos tipos de materiais explosivos, trouxe à tona novas possibilidades de sua utilização, tais como combustíveis de

alto potencial energético e como base para o preparo de novos fármacos (sendo que estes podem ser usados para a cura de doenças tão graves como o câncer e a AIDS). Sendo assim, o cubano e seus derivados podem ser usados em amplas áreas que vão de fins militares até a criação de novos medicamentos.

2.2. Metodologia

Para desenhar as moléculas, otimizar suas geometrias e determinar sua estrutura eletrônica utilizamos o Software HyperChem [20] e os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. Com base nos resultados dos cálculos, nós podemos afirmar que o método PM3 é melhor para esta classe de moléculas. Em [21] foram obtidos dados experimentais de difração de raios-X para distâncias entre os átomos C-C e C-H na molécula de cubano: $d_{C-C} = 1,551 \text{ \AA}$, $d_{C-H} = 1,098 \text{ \AA}$. Em simulações usando Software GAMESS [22] obtemos, usando três métodos diferentes, correspondentemente: com o método AM1 $d_{C-C} = 1,577 \text{ \AA}$, $d_{C-H} = 1,086 \text{ \AA}$, com o método PM3 $d_{C-C} = 1,568 \text{ \AA}$, $d_{C-H} = 1,088 \text{ \AA}$, com o método DFT $d_{C-C} = 1,592 \text{ \AA}$, $d_{C-H} = 1,086 \text{ \AA}$. Existem outros dados experimentais de geometria para algumas estruturas investigados neste trabalho, isto nos permite compará-los com dados obtidos teoricamente usando o método DFT. Em [11] os dados experimentais obtidos com raios-X e análise cristalográfica a ligação entre dois blocos em molécula cubil-cubil é $1,475 \text{ \AA}$, com o método DFT esta distância é $1,447 \text{ \AA}$. Em [6] os dados experimentais de raios-X para a ligação entre dois blocos em molécula cubylcubane é $1,458 \text{ \AA}$, e a distância de ligação HC-CH é $1,553 \text{ \AA}$, e as mesmas distâncias obtidas empregando DFT são, correspondentemente: $1,468 \text{ \AA}$ e $1,590 \text{ \AA}$.

O controle dos resultados é um problema de difícil solução quando o número de parâmetros a otimizar é grande (distâncias interatômicas, ângulos, diedros). Portanto é uma busca de mínimo sobre um espaço de parâmetros multidimensional. Desta forma, para sabermos se a estrutura molecular é razoável do ponto de vista físico-químico, calculamos os espectros vibracionais para as estruturas obtidas dentro de aproximação harmônica e, se não fossem encontrados modos negativos, consideramos os resultados suficientemente confiáveis. A otimização estrutural não foi possível para todas as moléculas utilizando o HyperChem. Então nós usamos o Gamess e fizemos todos os cálculos também empregando os métodos AM1 e PM3. Com o Gamess existe a possibilidade de fazer cálculos de quase todos tipos de moléculas que nos estudamos. Em casos quando os resultados puderam ser obtidos por meio de ambos os Softwares, estes coincidiram.

Para controlar os resultados da otimização da geometria molecular, obtida através da utilização do Gamess, usamos o programa MOLDEN [23]. Em alguns casos observamos que a distância da ligação C-C em um lado do cubo (em todos os casos isto aconteceu com um dos cubos ligados com o grupo NH₂) aproxima-se ao valor 2,6 Å. A interpretação natural deste fato é que a otimização feita através do Gamess desfez a estrutura molecular. Todos estes casos foram excluídos das análises que seguem.

Os cálculos para oligômeros insaturados que contêm os grupos laterais NH₂ e NO₂ foram feitos usando os métodos RHF e UHF. Ambos métodos proporcionaram problemas semelhantes, em ambos casos o cubo que está ligado com o grupo NH₂ ficou deformado. Para calcular as propriedades eletrônicas e estruturais de oligômeros de cubano ou cubatrieno usamos o Gamess, método DFT com funcional B3LYP e com GBASIS=N21 e NGAUSS=3 (corresponde à escolha das funções de base 3-21G). O número dos elementos nas cadeias moleculares foi limitado pelas capacidades computacionais.

2.3. Resultados e discussão

Neste capítulo consideraremos os resultados dos cálculos da estrutura molecular e propriedades eletrônicas como as energias dos orbitais HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado), a diferença entre elas ($\Delta = \text{LUMO-HOMO}$), o calor de formação, a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO e o momento de dipolo elétrico para derivados de cubano que contem os grupos laterais ligados aos vértices do cubo com diferentes números de ligações duplas. Os grupos laterais ligados aos vértices do cubo com diferentes números de ligações duplas. Os grupos NH_2 e NO_2 são ligados às extremidades da diagonal da face do cubo, ou às extremidades de uma aresta, ou às extremidades da diagonal do cubo. As versões das estruturas consideradas são representadas na **Figura 2.2** e na **Tabela 2.1**.

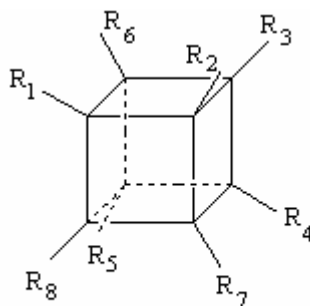


Figura 2.2. A forma geral das moléculas. Todas as versões de radicais $R_{1,2,\dots,8}$ são listadas na **Tabela 2.1**.

| Nome | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₇ | R ₈ |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| A0 | NO2 | NH2 | H | H | H | H | H | H |
| A1a | NO2 | NH2 | - | H | H | - | H | H |
| A1b | NO2 | NH2 | H | - | - | H | H | H |
| A1c | NO2 | NH2 | H | H | - | - | H | H |
| A1d | NO2 | NH2 | - | - | H | H | H | H |
| A2a | NO2 | NH2 | - | - | H | - | - | H |
| A2b | NO2 | NH2 | - | H | - | - | H | - |
| A2c | NO2 | NH2 | - | - | - | - | H | H |
| A3 | NO2 | NH2 | - | - | - | - | - | - |
| B0 | NO2 | H | NH2 | H | H | H | H | H |
| B1a | NO2 | - | NH2 | H | H | H | - | H |
| B1b | NO2 | H | NH2 | - | H | H | - | H |
| B1c | NO2 | H | NH2 | H | H | H | - | - |
| B2a | NO2 | H | NH2 | - | - | H | - | - |
| B2b | NO2 | - | NH2 | H | - | - | - | H |
| B2c | NO2 | - | NH2 | H | - | H | - | - |
| B2d | NO2 | - | NH2 | - | - | H | - | H |
| B3 | NO2 | - | NH2 | - | - | - | - | - |
| C0 | NO2 | H | H | NH2 | H | H | H | H |
| C1a | NO2 | H | H | NH2 | - | - | H | H |
| C1b | NO2 | H | H | NH2 | - | H | H | - |
| C1c | NO2 | H | H | NH2 | H | H | - | - |
| C2a | NO2 | - | H | NH2 | - | - | - | H |
| C2b | NO2 | - | H | NH2 | - | H | - | - |
| C3 | NO2 | - | - | NH2 | - | - | - | - |

Tabela 2.1. Os derivados de cubano que contêm os grupos laterais ligados às vértices do cubo com vários números de ligações duplas estudados neste trabalho. As posições geométricas das ligações (R₁ – R₈) esta representando na **Figura 2.2**. O número na nomenclatura molecular se refere ao numero de duplas ligações na estrutura. Em todas as estruturas temos níveis eletrônicos ocupados por dois elétrons (camadas fechadas).

Na **Figura 2.2** podemos ver a forma das moléculas e na **Tabela 2.1** são mostradas as diferentes posições que os grupos NH_2 , NO_2 e os átomos do hidrogênio podem assumir. Além disso, estudamos oligômeros saturados (usando o cubano como unidade estrutural) e insaturados (usando o cubatrieno como unidade estrutural) contendo de dois até seis cubos e acrescentando nas extremidades de cadeias grupos doadores e aceitadores. Os oligômeros saturados e insaturados destes tipos são demonstrados nas **Figuras 2.3** e **2.4**, respectivamente.

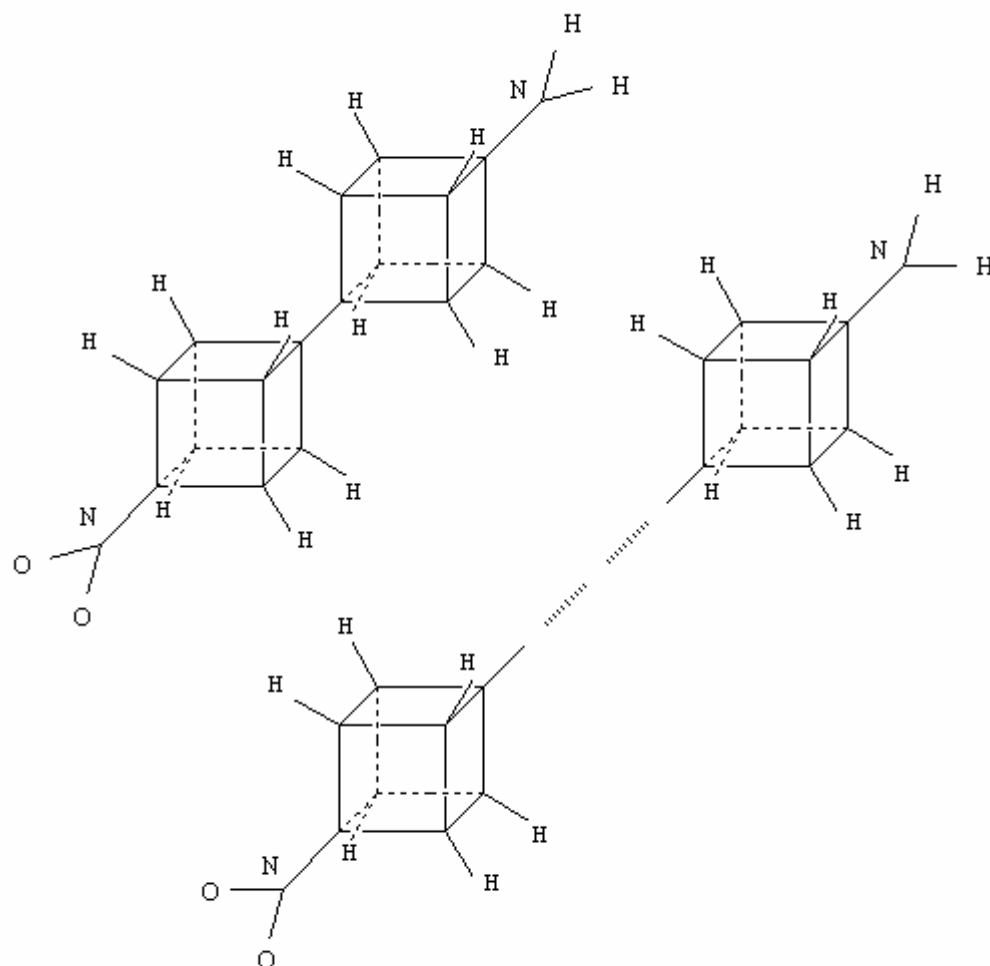


Figura 2.3. Oligômeros saturados a base de carbono com grupos NH_2 e NO_2 .

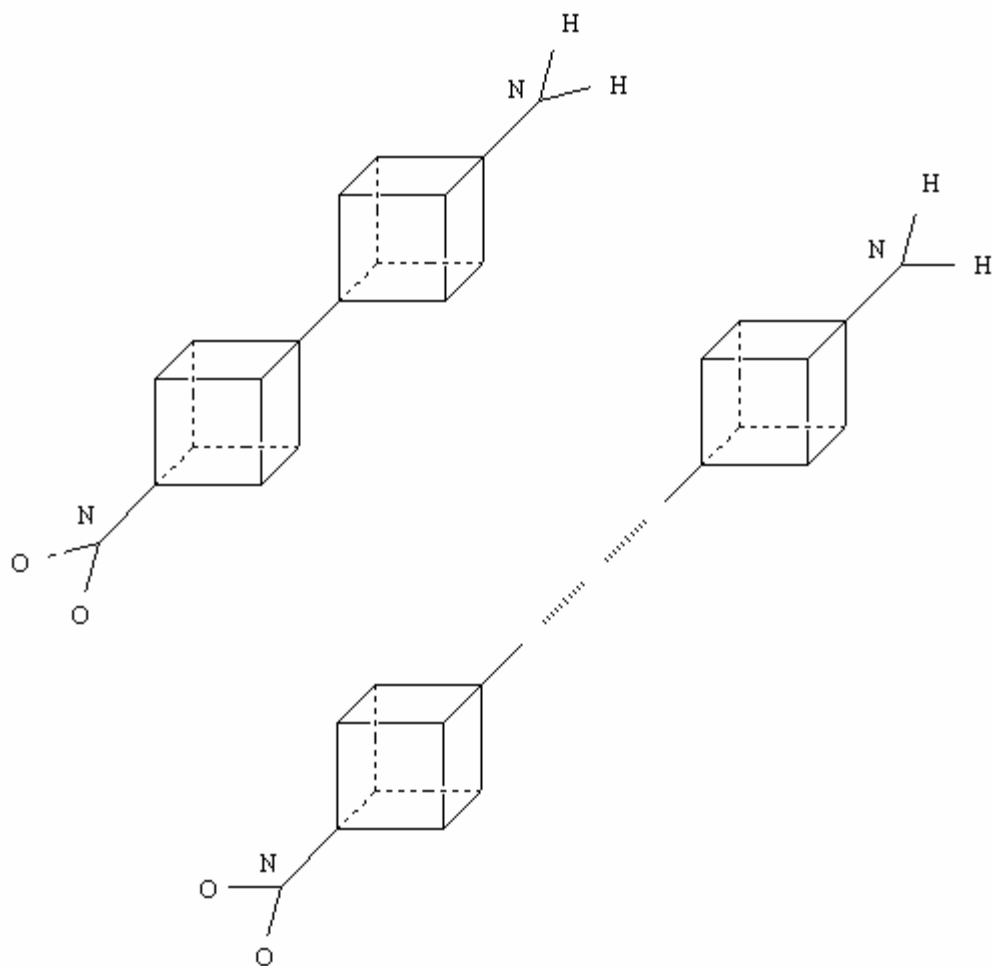


Figura 2.4. Oligômeros saturados a base de cubatrieno com grupos NH₂ e NO₂.

Além disso, foram considerados os oligômeros contendo de um a seis cubos sem grupos doadores e aceitadores, nestes casos também usamos o cubano ou o cubatrieno como unidade estrutural. No caso de cubatrieno estudamos os dois casos: com as cadeias contendo ou não os átomos hidrogênio nas extremidades. A estrutura geométrica de moléculas consideradas está representada nas **Figuras 2.5, 2.6, 2.7**.

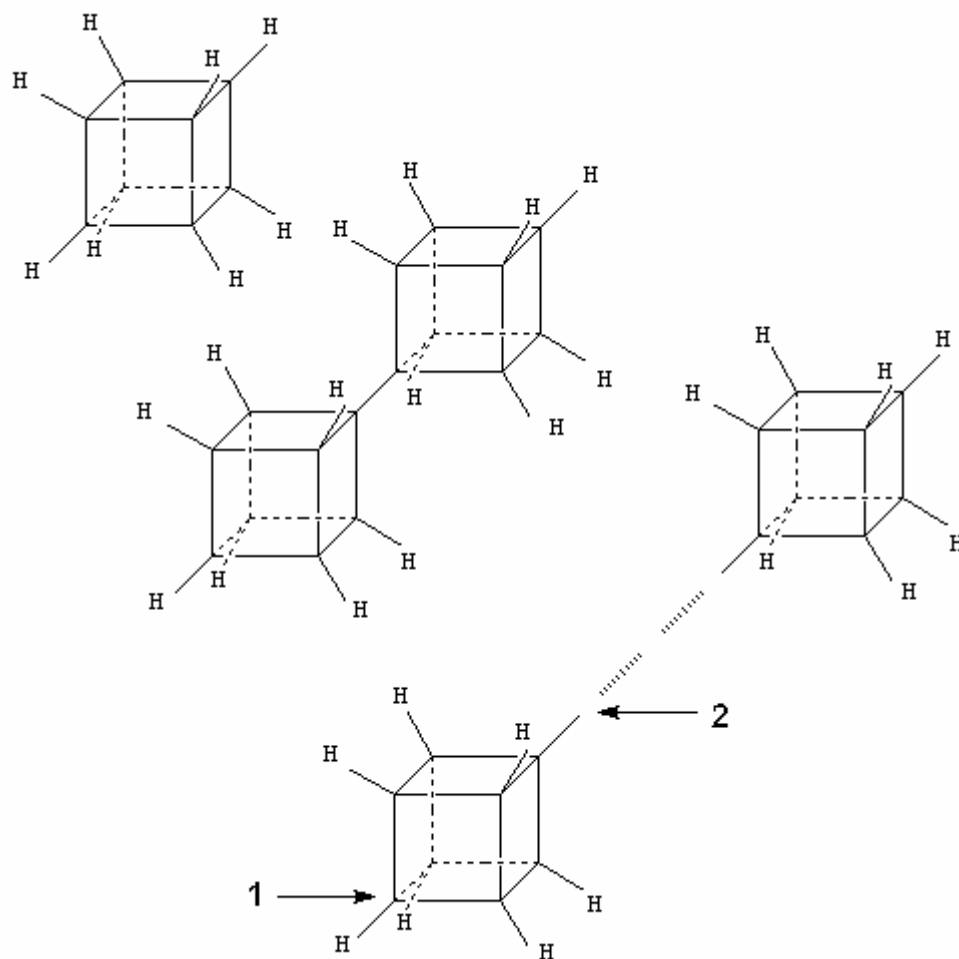


Figura 2.5. Oligômeros com o cubano como a unidade estrutural.

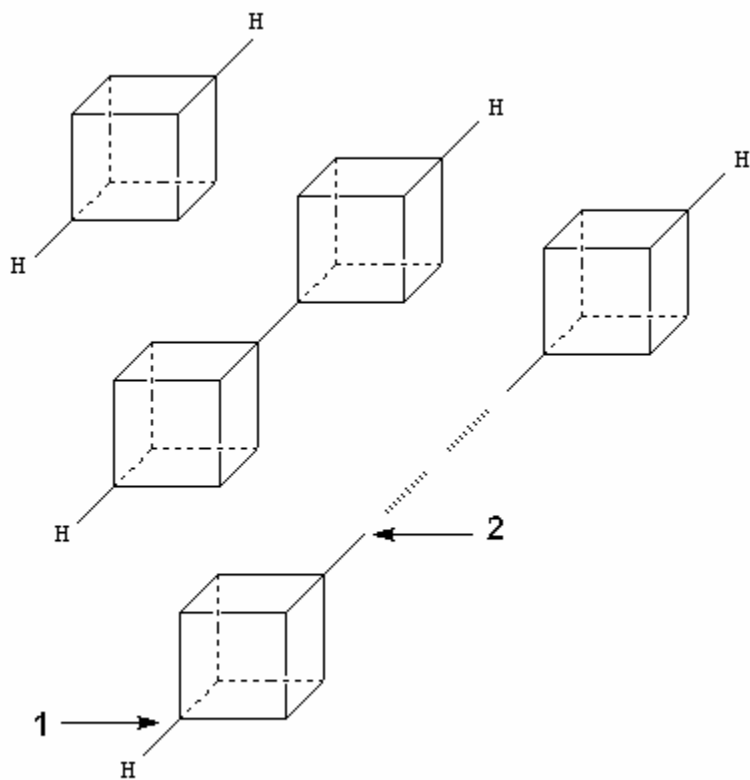


Figura 2.6. Oligômeros com o cubatrieno como a unidade estrutural, com átomos de H nas extremidades de cadeias.

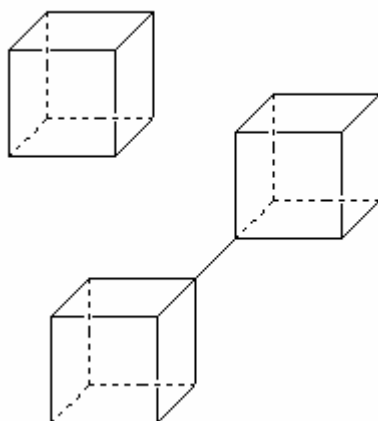


Figura 2.7. Cubatrieno e cubil-cubil.

A otimização estrutural e conseqüentemente a obtenção da estrutura eletrônica das moléculas apresentadas na **Figura 2.2** e **Tabela 2.1** foi feita usando o Gamess com aplicação dos métodos PM3 e AM1. Baseado nos resultados destas otimizações (veja as **Tabelas 2.2** e **2.3**) podemos observar que o método PM3 é mais eficiente para abordar estruturas deste tipo. A razão é que este método permite obter resultados para um maior número de estruturas. Para alguns tipos de moléculas não conseguimos fazer o cálculo porque sua estrutura foi deformada pela quebra de ligação química entre os átomos, em alguns casos onde o HyperChem foi utilizado não foi possível obter todos os modos vibracionais positivos. Em muitos casos a utilização do Gamess oferece a possibilidade de resolver os dois problemas relatados acima. Nas situações quando os cálculos podem ser feitos por ambos softwares, eles sempre mostraram resultados similares com vantagens do PM3 sobre o AM1, no que se refere ao número de estruturas otimizadas (veja as **Tabelas 2.2 - 2.5**).

Para a molécula B2b nem o HyperChem ou o Gamess possibilitou otimizar sua geometria. Em todos os casos onde não conseguimos otimizar a estrutura molecular, aconteceu a deformação das ligações C-C dos cubos conectados com o grupo NH₂. Tipicamente, estas ligações C-C alongaram até 2,6Å (sendo assim até a ausência de ligação química).

Observando as **Tabelas 2.2** e **2.3** notamos que o aumento no número de ligações duplas proporciona diminuição da energia (LUMO-HOMO), como resultado do aumento da deslocalização eletrônica associada ao número de ligações duplas no esqueleto molecular. Em comparação com o cubano estes sistemas moleculares tem o calor de formação maior. Os valores de momento de dipolo elétrico indicam as mudanças na

simetria da distribuição de carga nas estruturas cúbicas em função dos números e das posições geométricas das ligações duplas e/ou carga eletrônica.

A **Tabela 2.4** mostra os resultados dos cálculos dos oligômeros saturados (**Fig.2.3**) e insaturados (**Fig.2.4**) contendo grupos doadores (NH_2) e aceitadores (NO_2). Observamos, que os oligômeros saturados tem o gap maior, calor de formação menor e menor momento de dipolo elétrico do que os insaturados. A excitação eletrônica entre os orbitais HOMO e LUMO nos oligômeros insaturados é favorecida por ocorrer em energias mais baixas. Os resultados mais importantes, de nosso ponto de vista, estão apresentados nas **Figuras 2.8 - 2.13**. Resultados parciais foram obtidos anteriormente em [24]. Nestas Figuras nos observamos que tanto para oligômeros saturados quanto para insaturados (com grupos NH_2 e NO_2 ligados nas extremidades das cadeias) o HOMO esta localizada no grupo amino e no cubo vizinho e o LUMO esta localizada no grupo nitro e também no cubo vizinho. A distribuição dos orbitais mencionados acima é típica para todas as cadeias (independentemente de quantos cubos a cadeia possui). Isso significa, que a excitação eletrônica entre o HOMO e o LUMO pode produzir transferência de carga do grupo doador ao grupo aceitador através do esqueleto cúbico. A transferência de carga elétrica acontece entre as extremidades da cadeia e assim podemos concluir que estas estruturas poderiam ser usadas para transferência de carga. A diferença que existe em sistemas saturados e insaturados é que o orbital LUMO se concentra preponderantemente no cubo vizinho ao grupo nitro.

| Molécula | HOMO(eV) | LUMO(eV) | Δ (eV) | Calor de form. (kcal/mol) | Dipolo (Debye) |
|----------|----------|----------|---------------|---------------------------|----------------|
| A0 | -9,85 | 0,01 | 9,86 | 103,5 | 3,93 |
| A1a | -9,85 | -2,12 | 7,73 | 234,9 | 4,74 |
| A1b | -9,76 | -1,98 | 7,77 | 237,9 | 2,16 |
| A1c | -9,92 | -2,13 | 7,80 | 235,8 | 4,73 |
| A1d | -9,80 | -1,93 | 7,87 | 236,1 | 2,24 |
| A2a | -9,76 | -2,79 | 6,97 | 367,7 | 2,57 |
| A2b | -9,85 | -2,93 | 6,93 | 369,3 | 4,38 |
| A2c | -9,53 | -2,85 | 6,68 | 380,5 | 3,65 |
| A3 | -10,36 | -3,64 | 6,72 | 509,1 | 2,64 |
| B0 | -9,85 | 0,14 | 9,99 | 104,2 | 5,90 |
| B1a | -9,94 | -2,09 | 7,86 | 235,3 | 5,69 |
| B1b | -9,83 | -1,95 | 7,88 | 237,0 | 3,25 |
| B1c | -9,89 | -2,14 | 7,75 | 237,0 | 5,58 |
| B2a | -9,55 | -2,90 | 6,65 | 379,6 | 5,26 |
| B2c | -9,91 | -2,94 | 6,97 | 368,4 | 5,07 |
| B2d | -9,71 | -2,86 | 6,85 | 367,0 | 3,06 |
| B3 | -9,36 | -2,96 | 6,40 | 512,0 | 7,34 |
| C0 | -9,84 | 0,08 | 9,92 | 104,1 | 4,83 |
| C1a | -9,94 | -2,07 | 7,87 | 235,5 | 6,39 |
| C1b | -9,99 | -2,12 | 7,87 | 234,0 | 5,46 |
| C1c | -9,99 | -2,12 | 7,87 | 234,0 | 5,46 |
| C2a | -9,71 | -4,31 | 5,39 | 397,2 | 5,46 |
| C2b | -9,77 | -2,89 | 6,88 | 366,8 | 5,94 |
| C3 | -10,41 | -3,98 | 6,43 | 502,6 | 5,92 |

Tabela 2.2. Os dados teóricos obtidos com o GAMESS (método PM3) para os derivados de cubano representadas na **Tabela 2.1**: energia do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO- highest occupied molecular orbital), energia do orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO- lowest unoccupied molecular orbital) , diferença entre as energias Δ =(LUMO-HOMO), calor de formação e momento de dipolo. O número na nomenclatura molecular se refere ao numero de duplas ligações na estrutura.

| Molécula | HOMO(eV) | LUMO(eV) | Δ (eV) | Calor de form. (kcal/mol) | Dipolo (Debye) |
|----------|----------|----------|---------------|---------------------------|----------------|
| A0 | -10,24 | -0,21 | 10,04 | 168,1 | 4,05 |
| A1a | -9,64 | -1,88 | 7,76 | 316,9 | 5,29 |
| A1b | -9,49 | -1,89 | 7,60 | 319,1 | 2,04 |
| A1c | -9,63 | -1,90 | 7,73 | 317,0 | 4,96 |
| A1d | -9,51 | -1,83 | 7,68 | 317,2 | 2,05 |
| A2a | -9,65 | -2,97 | 6,68 | 457,4 | 4,69 |
| A2b | -9,73 | -3,01 | 6,72 | 458,9 | 4,46 |
| A3 | -10,32 | -4,33 | 5,98 | 613,4 | 2,60 |
| B0 | -10,24 | -0,09 | 10,15 | 169,7 | 6,21 |
| B1a | -9,53 | -1,86 | 7,67 | 296,0 | 6,19 |
| B1b | -9,40 | -1,80 | 7,60 | 298,0 | 3,69 |
| B1c | -9,50 | -1,94 | 7,56 | 298,7 | 6,15 |
| B2c | -9,64 | -2,92 | 6,72 | 443,7 | 5,54 |
| B3 | -9,87 | -3,05 | 6,82 | 580,6 | 7,34 |
| C0 | -10,25 | -0,15 | 10,10 | 169,6 | 5,24 |
| C1a | -9,50 | -1,83 | 7,67 | 296,3 | 7,14 |
| C1b | -9,52 | -1,83 | 7,69 | 294,0 | 6,19 |
| C1c | -9,52 | -1,83 | 7,69 | 294,0 | 6,19 |

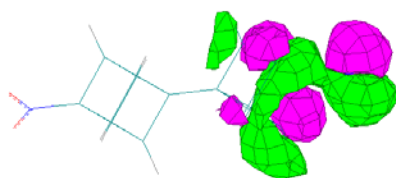
Tabela 2.3. Os dados teóricos obtidos com o GAMESS (método AM1) para os derivados de cubano representadas na **Tabela 2.1**: energia do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO- highest occupied molecular orbital), energia do orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO- lowest unoccupied molecular orbital) , diferença entre as energias $\Delta=(LUMO-HOMO)$, calor de formação e momento de dipolo. O número na nomenclatura molecular se refere ao numero de duplas ligações na estrutura.

| Molécula | HOMO(eV) | LUMO(eV) | Δ (eV) | Calor de form. (kcal/mol) | Calor de form. por Carbono (kcal/mol) | Dipolo (Debye) |
|------------|----------|----------|---------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------|
| PM3 | | | | | | |
| 2can-sat | -9,52 | 0,11 | 9,63 | 220,3 | 13,8 | 5,02 |
| 3can-sat | -9,41 | 0,12 | 9,53 | 336,8 | 14,0 | 5,10 |
| 4can-sat | -9,36 | 0,12 | 9,49 | 453,5 | 14,2 | 5,12* |
| 5can-sat | -9,34 | 0,12 | 9,46 | 570,0 | 14,3 | 5,13* |
| 6can-sat | -9,32 | 0,13 | 9,45 | 656,6 | 13,7 | 5,15* |
| 2can-unsat | -10,29 | -2,57 | 7,71 | 924,6 | 57,8 | 5,43 |
| 3can-unsat | -10,17 | -2,63 | 7,54 | 1389,4 | 57,9 | 5,44* |
| 4can-unsat | -10,05 | -4,21 | 5,83 | 2040,8 | 63,8 | 6,67* |
| 5can-unsat | -10,02 | -4,23 | 5,79 | 2553,3 | 63,8 | 6,75* |
| 6can-unsat | -10,01 | -4,24 | 5,76 | 3065,8 | 63,9 | 6,78* |
| AM1 | | | | | | |
| 2can-sat | -9,64 | -0,01 | 9,63 | 306,3 | 19,1 | 5,47 |
| 3can-sat | -9,51 | -0,01 | 9,50 | 463,5 | 19,3 | 5,59 |
| 4can-sat | -9,44 | -0,01 | 9,43 | 620,8 | 19,4 | 5,61* |
| 5can-sat | -9,42 | -0,00 | 9,41 | 778,0 | 19,5 | 5,63* |
| 6can-sat | -9,40 | -0,01 | 9,39 | 935,2 | 19,5 | 5,65* |
| 2can-unsat | -10,59 | -2,44 | 8,15 | 1056,7 | 66,0 | 5,95 |
| 3can-unsat | -10,50 | -2,47 | 8,03 | 1585,7 | 66,1 | 6,01 |

Tabela 2.4. Os dados teóricos obtidos com o HyperChem (usando os métodos PM3 e AM1) para os oligômeros saturados e insaturados com grupos laterais doadores e aceitadores de elétrons: energia do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO- highest occupied molecular orbital), energia do orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO- lowest unoccupied molecular orbital), diferença entre as energias $\Delta=(\text{LUMO}-\text{HOMO})$, calor de formação e momento de dipolo. Os dados que estão marcados com * são obtidos em [24].

| Molécula | HOMO(eV) | LUMO(eV) | Δ (eV) | Calor de form. (kcal/mol) | Calor de form. por Carbono (kcal/mol) | Dipolo (Debye) |
|------------|----------|----------|---------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------|
| PM3 | | | | | | |
| 2can-sat | -9,35 | 0,23 | 9,58 | 235,8 | 14,7 | 5,01 |
| 3can-sat | -9,41 | 0,12 | 9,53 | 337,6 | 14,1 | 5,09 |
| 4can-sat | -9,19 | 0,24 | 9,43 | 472,2 | 14,8 | 5,12 |
| 5can-sat | -9,17 | 0,24 | 9,41 | 588,2 | 14,7 | 5,13 |
| 6can-sat | -9,15 | 0,24 | 9,39 | 704,3 | 14,7 | 5,14 |
| 2can-unsat | -10,19 | -4,11 | 6,07 | 1015,9 | 63,5 | 6,36 |
| 3can-unsat | -10,08 | -4,54 | 5,55 | 1531,7 | 63,8 | 6,58 |
| 4can-unsat | -10,05 | -4,21 | 5,83 | 2041,4 | 63,8 | 6,69 |
| 5can-unsat | -10,02 | -4,23 | 5,79 | 2554,1 | 63,9 | 6,75 |
| 6can-unsat | -10,01 | -4,24 | 5,76 | 3066,7 | 63,9 | 6,78 |
| AM1 | | | | | | |
| 2can-sat | -9,64 | -0,01 | 9,63 | 306,8 | 19,2 | 5,48 |
| 3can-sat | -9,70 | -0,10 | 9,60 | 488,1 | 20,3 | 5,57 |
| 4can-sat | -9,44 | -0,01 | 9,43 | 621,6 | 19,4 | 5,61 |
| 5can-sat | -9,42 | -0,01 | 9,41 | 779,0 | 19,5 | 5,63 |
| 6can-sat | -9,40 | -0,01 | 9,39 | 936,5 | 19,5 | 5,64 |

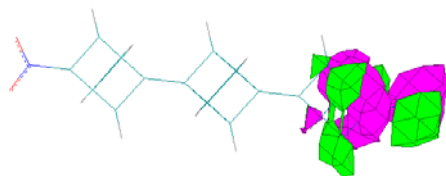
Tabela 2.5. Os dados teóricos obtidos com o GAMESS (usando os métodos PM3 e AM1) para os oligômeros saturados e insaturados com grupos laterais doadores e aceitadores de elétrons: energia do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO- highest occupied molecular orbital), energia do orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO- lowest unoccupied molecular orbital), diferença entre as energias $\Delta=(LUMO-HOMO)$, calor de formação e momento de dipolo.



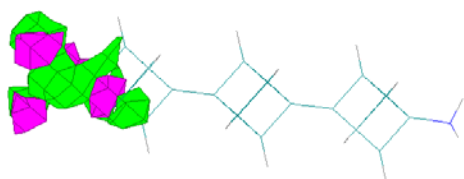
HOMO



LUMO



HOMO



LUMO

Figura 2.8. As estruturas 2can-sat e 3can-sat exibindo a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO.

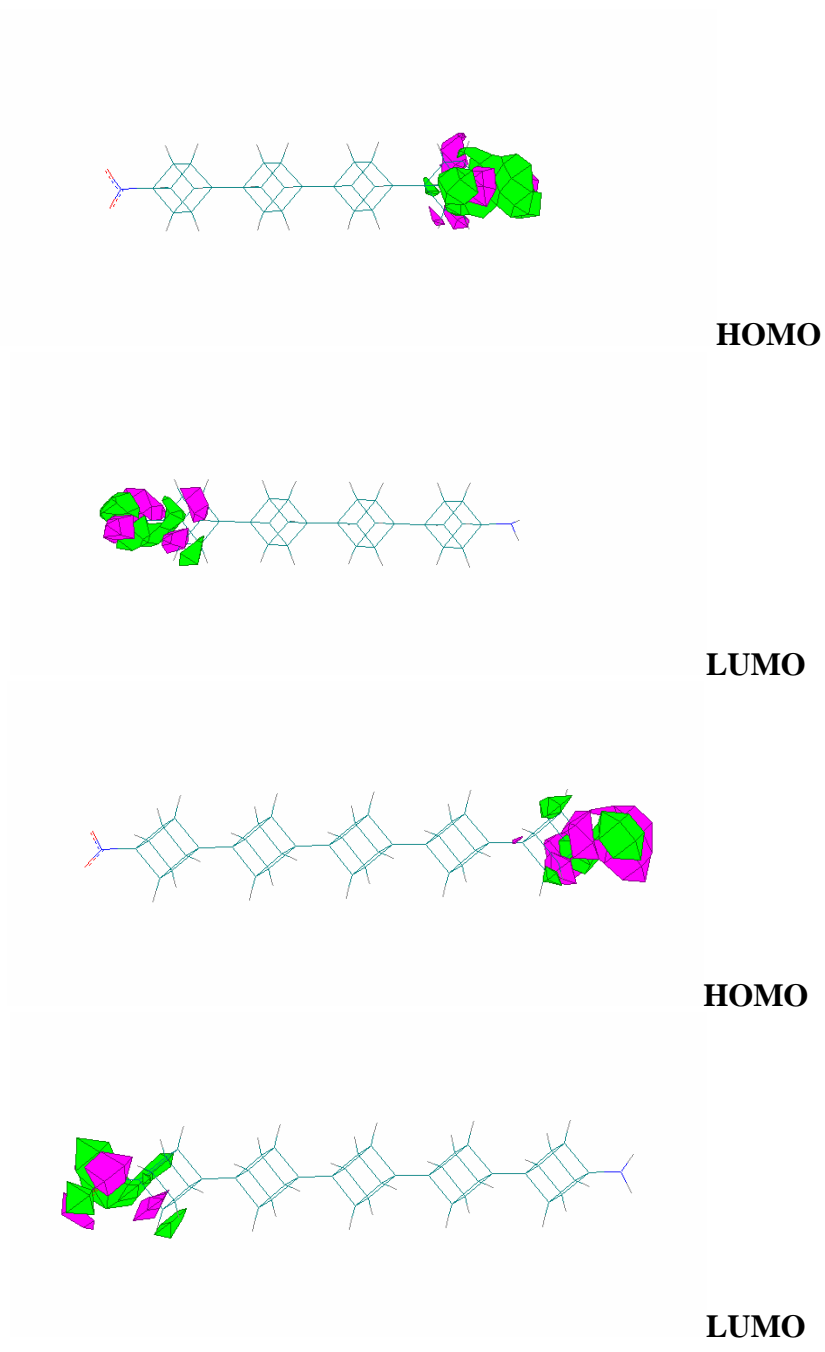
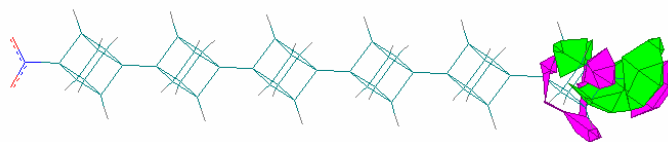
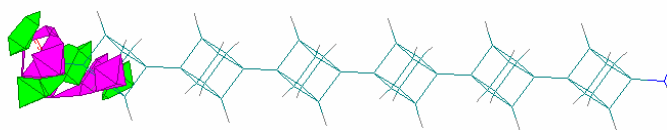


Figura 2.9. As estruturas 4can-sat e 5can-sat exibindo a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO.

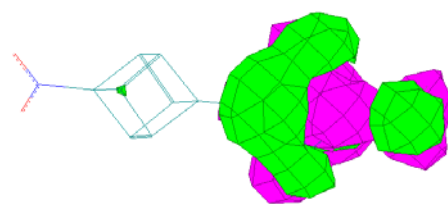


HOMO

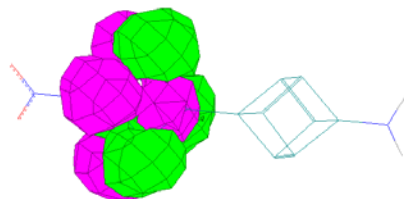


LUMO

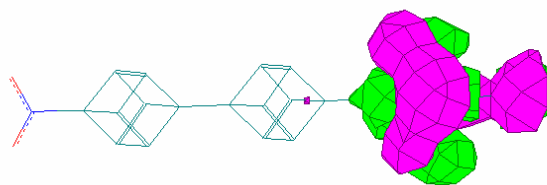
Figura 2.10. A estrutura 6can-sat exibindo a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO.



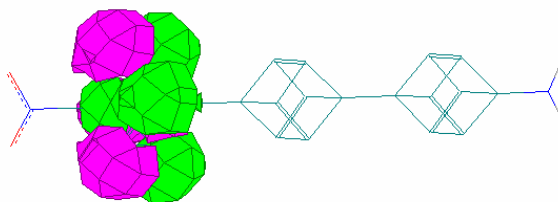
HOMO



LUMO

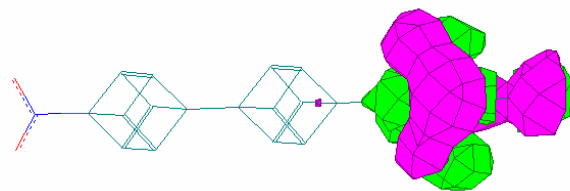


HOMO

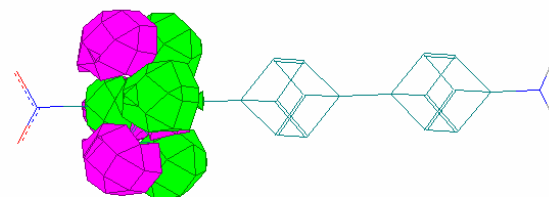


LUMO

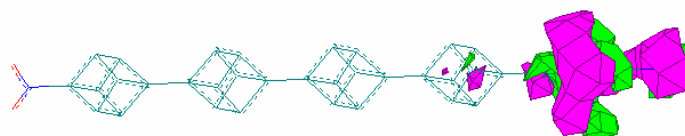
Figura 2.11. As estruturas 2can-unsat e 3can-unsat exibindo a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO.



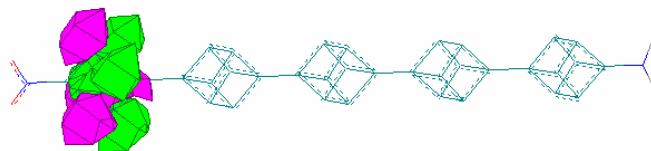
HOMO



LUMO

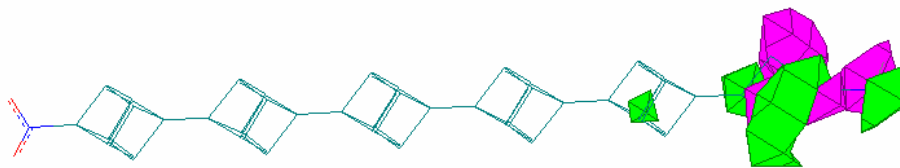


HOMO

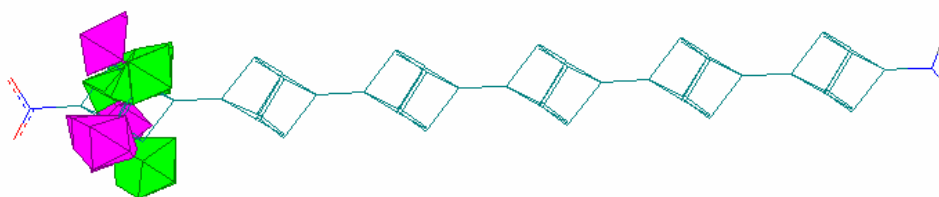


LUMO

Figura 2.12. As estruturas 4can-unsat e 5can-unsat exibindo a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO.



HOMO



LUMO

Figura 2.13. A estrutura 6can-unsat exibindo a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO.

Nas **Figuras 2.5, 2.6, 2.7** podemos observar três tipos distintos de moléculas. Na **Figura 2.5** representam-se os oligômeros que tem o cubano como a unidade estrutural. Nas extremidades de cadeias dos oligômeros com o cubatrieno como a unidade estrutural, representados na **Figura 2.6**, encontram-se os átomos de hidrogênio. Na **Figura 2.7** são mostrados os oligômeros que têm o cubatrieno como a unidade estrutural, sem átomos de hidrogênio, são cubatrieno e cubil-cubil. Os resultados das simulações numéricas destes tipos de moléculas são apresentados na **Tabela 2.6**. Os dados de **Tabela 2.6** foram obtidos usando o Gamess, com o método DFT. A escolha de base corresponde a base 3-21G (GBASIS=N21, NGAUSS=3) e o funcional B3LYP (veja explicações no Capítulo 1).

Analisando os dados da **Tabela 2.6** podemos notar que a energia por um átomo de carbono sempre está aproximadamente a mesma para todas cadeias. Além disso, esta energia está ligeiramente decrescendo com diminuição de número dos átomos de hidrogênio. Então, a energia de formação é aproximadamente um parâmetro aditivo com respeito de número de átomos de carbono, um pequeno desvio desta dependência pode ser explicada pela influência dos átomos de hidrogênio presentes nas estruturas considerados. Ao mesmo tempo, a energia (LUMO-HOMO) das cadeias representadas na **Tabela 2.6** depende fortemente de presença ou ausência dos átomos de hidrogênio. Para os oligômeros na base do cubano a diferença de energia (LUMO-HOMO) está decrescendo de 9,33 eV até 7,91 eV com aumento de números das unidades estruturais na cadeia de 1 até 6. Qualitativamente o mesmo efeito pode ser observado para os oligômeros com a base de cubatrieno com os átomos de hidrogênio nas extremidades de cadeias. Neste caso a energia (LUMO-HOMO) está decrescendo de 2,43 eV até 2,19 eV com aumento de números das unidades estruturais de 1 até 6. Podemos observar, que a dependência entre a energia

(LUMO-HOMO) e o comprimento das moléculas é relativamente moderada para as estruturas do mesmo tipo. Para o mesmo número de cubos nas moléculas a energia (LUMO-HOMO) para cadeias com base de cubano é maior do que esta energia para cadeias com base de cubatrieno, a diferença é, aproximadamente, de 7 eV. Para estruturas representadas na **Figura 2.7** a energia (LUMO-HOMO) está diminuindo, aproximadamente, por 2 eV com aumento de cadeia de 1 até 2 unidades de cubatrieno. Infelizmente, por causa de restrições computacionais, não conseguimos estudar esta dependência para os oligômeros de maior tamanho de cadeias (apresentadas na **Figura 2.7**). Uma comparação qualitativa da energia por átomo de Carbono da **Tabela 2.5** e os da **Tabela 2.6**, ou seja, o comportamento da energia por Carbono é sistemático em estruturas com ou sem grupos laterais doador e aceitador. Esta energia aumenta quando o sistema fica insaturado.

| Estrutura | HOMO(eV) | LUMO(eV) | Δ (eV) | Energia (Hartree) | Energia por Carbono (Hartree) |
|--------------|----------|----------|---------------|-------------------|-------------------------------|
| 1-cubano | -7,03 | 2,30 | 9,33 | -307,58 | -38,45 |
| 2-cubano | -6,36 | 1,99 | 8,35 | -613,99 | -38,37 |
| 3-cubano | -6,23 | 1,90 | 8,13 | -920,39 | -38,35 |
| 4-cubano | -6,16 | 1,84 | 8,01 | -1226,79 | -38,34 |
| 5-cubano | -6,13 | 1,82 | 7,95 | -1533,20 | -38,33 |
| 6-cubano | -6,11 | 1,80 | 7,91 | -1839,60 | -38,32 |
| 1-cub(H) | -6,97 | -4,54 | 2,43 | -303,60 | -37,95 |
| 2-cub(H) | -7,06 | -4,73 | 2,33 | -606,02 | -37,88 |
| 3-cub(H) | -7,11 | -4,84 | 2,27 | -908,45 | -37,85 |
| 4-cub(H) | -7,15 | -4,92 | 2,24 | -1210,87 | -37,84 |
| 5-cub(H) | -7,18 | -4,97 | 2,21 | -1513,29 | -37,83 |
| 6-cub(H) | -7,20 | -5,01 | 2,19 | -1815,72 | -37,83 |
| cubatrieno | -8,04 | -5,22 | 2,82 | -302,27 | -37,78 |
| cubil- cubil | -6,57 | -6,00 | 0,57 | -604,66 | -37,79 |

Tabela 2.6. Os dados teóricos obtidos com o GAMESS (usando os método DFT , com GBASIS=N21, NGAUSS=3, funcional B3LYP) para os oligômeros saturados e insaturados (os desenhos de estruturas estão apresentados nas **Figuras 2.5, 2.6, 2.7**) : energia do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO- highest occupied molecular orbital), energia do orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO- lowest unoccupied molecular orbital), diferença entre as energias $\Delta=(LUMO-HOMO)$ e calor de formação.

2.4. Conclusões

Nas situações quando os cálculos podem ser feitos por ambos softwares, eles sempre mostraram resultados similares com vantagens do PM3 sobre o AM1, no que se refere ao número de estruturas otimizadas (veja as **Tabelas 2.2 - 2.5**). Observando as **Tabelas 2.2 e 2.3** notamos que o aumento no número de ligações duplas proporciona diminuição da energia (LUMO-HOMO), a diminuição é resultado do aumento da delocalização eletrônica sugere ao número de ligações duplas no esqueleto molecular. Concomitantemente aumenta de calor de formação, o que significa dizer que em comparação com o cubano estes sistemas moleculares são menos estáveis.

A **Tabela 2.4** mostra os resultados dos cálculos dos oligômeros saturados (**Fig.2.3**) e insaturados (**Fig.2.4**) contendo grupos doadores (NH_2) e aceitadores (NO_2). Observamos, que os oligômeros saturados tem a energia (LUMO-HOMO) maior, calor de formação menor e menor momento de dipolo elétrico do que os insaturados. A excitação eletrônica entre os orbitais HOMO e LUMO nos oligômeros insaturados é favorecida por ocorrer em energias mais baixas. Os resultados apresentados nas **Figuras 2.8 - 2.13** mostram que tanto para oligômeros saturados quanto para insaturados (com grupos NH_2 e NO_2 ligados nas extremidades das cadeias) o HOMO esta localizada no grupo amino e no cubo vizinho e o LUMO esta localizada no grupo nitro e também no cubo vizinho. A distribuição dos orbitais mencionados acima é típica para todas as cadeias (independentemente de quantos cubos a cadeia possui). Isso significa, que a excitação eletrônica entre o HOMO e o LUMO pode produzir transferência de carga do grupo doador ao grupo aceitador através do esqueleto molecular. A transferência de carga elétrica acontece entre as extremidades da

cadeia e assim podemos concluir que estas estruturas poderiam ser usadas para transferência de carga intramolecular.

Analisando os dados da **Tabela 2.6** podemos notar que a energia por um átomo de carbono sempre está aproximadamente a mesma para todas cadeias. Ao mesmo tempo, a energia (LUMO-HOMO) das cadeias representadas na **Tabela 2.6** depende fortemente de presença ou ausência dos átomos de hidrogênio. Qualitativamente o mesmo efeito pode ser observado para os oligômeros com a base de cubatrieno com os átomos de hidrogênio nas extremidades de cadeias. Podemos observar, que a dependência entre a energia (LUMO-HOMO) e o comprimento das moléculas é relativamente moderada para as estruturas do mesmo tipo. Para o mesmo número de cubos nas moléculas esta energia para cadeias com base de cubano é maior do que para cadeias com base de cubatrieno, a diferença é, aproximadamente, de 7 eV. Se comparar a energia por átomo de Carbono da **Tabela 2.5** com os da **Tabela 2.6**, ou seja, o comportamento da energia por Carbono é sistemático em estruturas com ou sem grupos laterais doador e aceitador. Esta energia aumenta quando o sistema fica insaturado.

Referências bibliográficas.

1. P.E. Eaton, T.W. Cole, J. Am. Chem. Soc., **86**, 962-964 (1964).
2. P.E. Eaton, Angew. Chem., **31**, 1421 (1992).
3. W. Worthy, C&EN Chicago, November 14 (1988).
4. S. Borman, C&EN Washington, November 28 (1994).
5. P.E. Eaton, M. Maggini, J. Am. Chem. Soc., **110**, N21,7230-7232 (1988).
6. R. Gilardi, M. Maggini, P.E. Eaton, J. Am. Chem. Soc., **110**, N21,7232-7234 (1988).
7. A. Bashir-Hashemi, J. Am. Chem. Soc., **110**, N21,7234-7235 (1988).
8. A. Bashir-Hoshemi, H.L. Ammon, C.S. Choi, J. Org. Chem., **55**, N2,416-420 (1990).
9. P.E. Eaton, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **31**,1421-1436 (1992).
10. K. Lukin, P.E. Eaton, J. Am. Chem. Soc., **117**, 7652-7656 (1995).
11. P.E. Eaton, K. Pramod, T. Emfick, R. Gilardi, J. Am. Chem. Soc., **121**, N17, 4111-4123 (1999).
12. T. Yildirim, P.M. Gehring, D.A. Neumann, P.E. Eaton, T. Emrick, Elsevier Science Ltd., Carbon Vol **36**, N5-6, 809-815 (1998).
13. V. Galasso, Chem. Phys., **184**, 107-114 (1994).
14. T. Yildirim, S. Ciraci, Ç. Kiliç, A. Buldum, Phys.Rev.B, **62**, N11, 7625-7633 (2000).
15. P.M.V.B. Barone, A. Camilo Jr., D.S. Galvão, Synt. Met., **102**, 1410 (1999).
16. T. Yildirim, Chem. Phys., **261**, 205-216 (2000).
17. B.S. Jursic, J. Molec. Struc. (Theochem), **499**, 137-140 (2000).

18. B.S. Jursic, J. Molec. Struc. (Theochem), **530**, 21-30 (2000).
19. T. Kato, T. Yamabe, J. Chem. Phys., **118**, 3300 (2003).
20. Hyperchem, versão 5.0, Hypercube, Inc., Gainesville, FL 32601, USA
21. L. Hedberg, K. Hedberg, P.E. Eaton, N. Nodari, A.G. Robiette, J. Am. Chem. Soc., **113**, 1514 (1991).
22. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, et al., Jour. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).
23. G.Schaftenaar and J.H.Noordik, J. Comput.- Aided Mol. Design, **14**, 123-134 (2000).
24. Trabalho de Tese de Mestrado.S.A. Faria Mazzini, Juiz de Fora (2004).

3. Radialenos e Sistemas Correlatos

3.1. Introdução

A descoberta de novas formas de materiais a base do carbono provoca grande interesse com estudos teóricos sobre construção e investigação das propriedades de novas nanoestruturas compostas por este elemento químico. Em particular, foram sintetizadas novos sistemas moleculares à base de carbono que contém ligações triplas [1-5]. A série dos radialenos representa composições com núcleos compostos pelos grupos de cicloalcanos ligados a grupos laterais de metileno com a fórmula molecular C_nH_n [6,7]. A série de radialenos expandidos são expressos pela fórmula molecular $C_{2n}H_n$ e $C_{3n}H_n$, e são obtidos por meio de inserção de uma parte de grupo de acetileno ou diacetileno entre cada par de unidades de metileno [7]. Neste capítulo nós desenvolvemos um estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas dos radialenos expandidos e sistemas moleculares semelhantes (veja as **Figuras 3.1-3.6**). Usaremos os métodos semi-empíricos (a descrição breve destes métodos pode ser encontrada na Seção 1.1), tentando explorar o comportamento dos elétrons π sobre esqueletos de moléculas ricas em carbono. Os resultados dos parâmetros estruturais são bons comparando com a informação experimental. O resultado de cálculos para a energia (LUMO-HOMO) e distribuição espacial de orbitais eletrônicos indicam que estes compostos podem ter propriedades elétricas e ópticas não-lineares interessantes, tal que estes materiais podem ser úteis para aplicações tecnológicas.

Nas **Figuras 3.2 e 3.3** são apresentados os radialenos hexaetil expandidos, com núcleos quadrados, pentagonais e hexagonais. Os radialenos e os radialenos expandidos são

identificados como unidade estrutural inicial para construção de novos polímeros, estruturas bidimensionais e dendrímeras [8,9]. Todas estas moléculas à base de carbono tem as bases de eletrons π estendidas, que poderiam dar origem a interessantes propriedades ópticas e de condução. O nosso objetivo é uma investigação teórica de radialenos expandidos (escolhemos as moléculas que foram sintetizadas experimentalmente [6,7]) e compostos semelhantes, usando métodos semi-empíricos AM1 (Austin Method 1) [10], PM3 (Parametric Method 3) [11] e ZINDO-S/CI (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap) [12,13]. Calculamos as propriedades eletrônicas, estruturais e espectroscópicas destes compostos e comparamos os resultados com as informações experimentais que possuímos [6]. Nossos resultados permitem uma discussão de uso destes sistemas moleculares como elementos para construção de sistemas bidimensionais a base de carbono, nanotubos, nanocones e outras nanoestruturas.

3.2. Metodologia

As estruturas básicas das moléculas consideradas neste capítulo são apresentadas nas **Figuras 3.1-3.4**, onde os grupos laterais podem ser R=H (denotados como **a**), Me₃Si (trimetilsilil, denotados como **b**) ou TIPS (triisopropilsilil, denotados como **c**). Estas moléculas já foram sintetizadas e algumas delas foram estudadas experimentalmente [6,7]. Até o presente momento, os dados sobre a estrutura geométrica foram obtidos por meio de raios-X, mas somente para o hexaetnil[3]radialeno em forma cristalina com R = Me₃Si (estrutura marcada como **1** na **Figura 3.1**) [6]. Vamos usar esta molécula para comparar os resultados de otimização de geometria obtidos pela utilização de métodos semi-empíricos, com os dados experimentais e avaliar a qualidade destes métodos para descrever esta classe de sistemas.

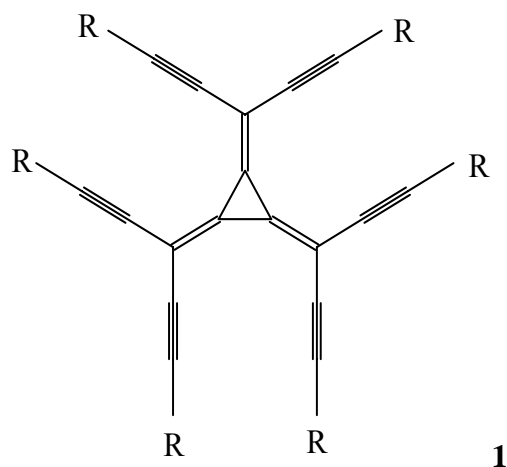
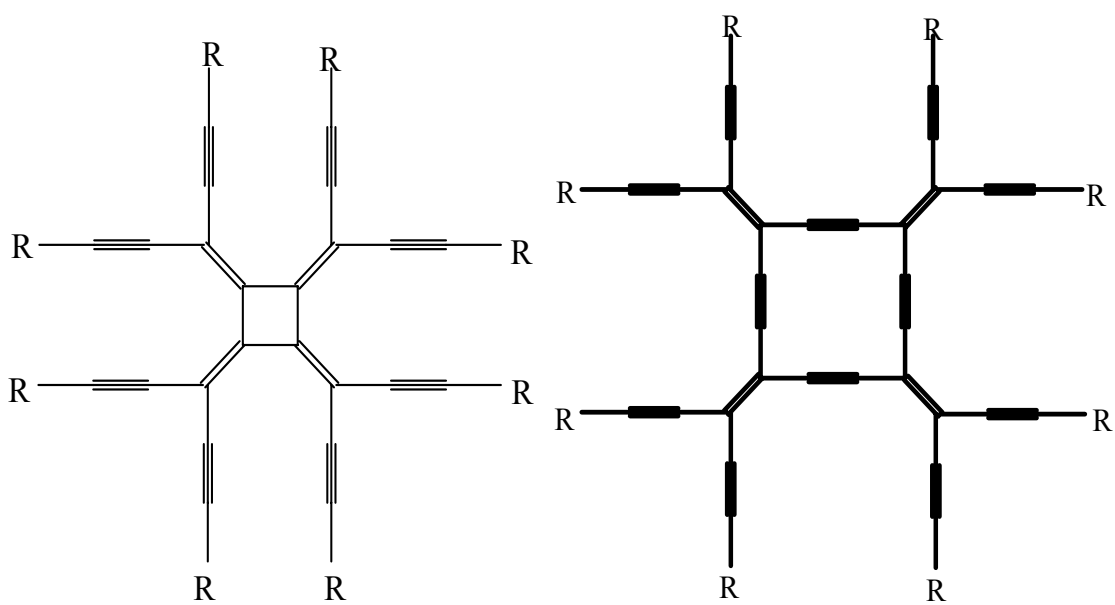


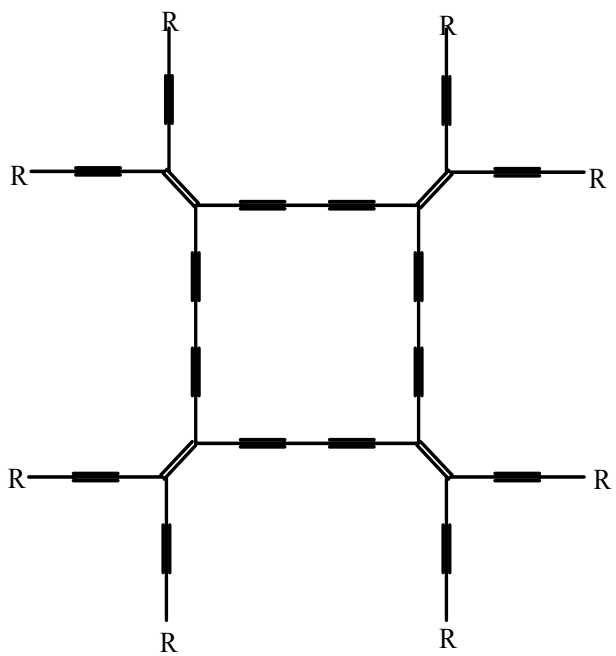
Figura 3.1 – Hexaetnil[3]radialeno (estrutura **1**). Os grupos laterais podem ser: R = H (denotado como **a**), Me₃Si (trimetilsilil, denotado como **b**) ou TIPS (triisopropilsilil, denotado como **c**).

A otimização da estrutura molecular foi efetuada também para compostos acíclicos como os apresentados na **Figura 3.5**, além dos radialenos apresentados na **Figuras 3.1-3.4**. Para otimizar geometria e obter a estrutura eletrônica para moléculas de interesse, vamos aplicar o cálculo semi-empírico, usando os métodos AM1 e PM3. O objetivo da otimização de geometria é permitir a comparação com resultados de cálculos em sistemas bidimensionais maiores, onde os radialenos podem participar como blocos estruturais. Os métodos semi-empíricos proporcionam, ao mesmo tempo, uma boa qualidade de resultados e são compatíveis com os recursos computacionais disponíveis. Estes métodos são muito usados em cálculos para uma ampla classe das estruturas orgânicas [14-18]. Como vamos mostrar em breve, encontramos uma boa concordância ente os resultados semi-empíricos e os dados experimentais de análise raios-X. A desvio quadrático médio para as ligações químicas obtidas por estes métodos é aproximadamente 0.01 Å, enquanto para os ângulos de ligações temos o desvio quadrático médio ao redor de um grau para a molécula hexaetnil[3]radialeno com R=Me₃Si (estrutura **1** na **Figura 3.1**).



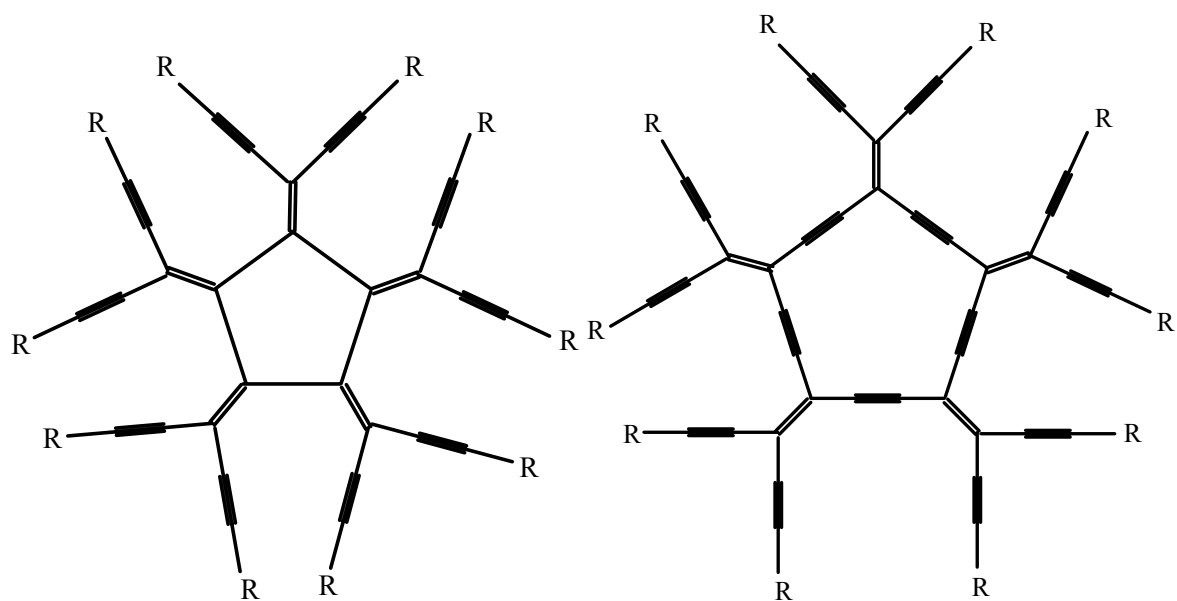
(a) **2A**

(b) **2B**



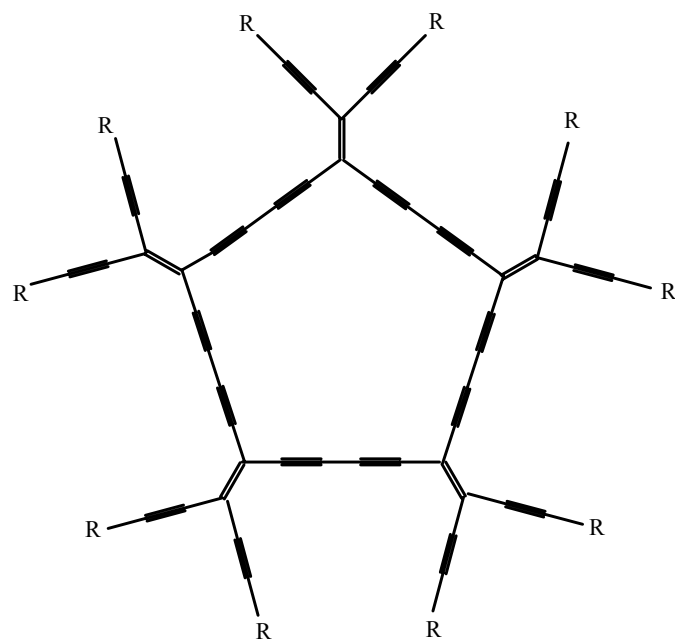
(c) **2C**

Figura 3.2 – (a) 8-etenil[4]radialeno (**2A**) e os radialenos expandidos correspondentes contendo partes de (b) acetileno (**2B**) e (c) diacetileno (**2C**) entre cada par de unidades de exometileno.



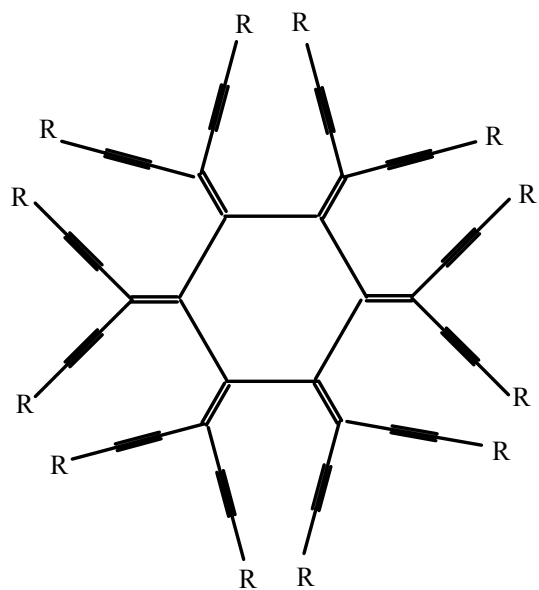
(a) **3A**

(b) **3B**

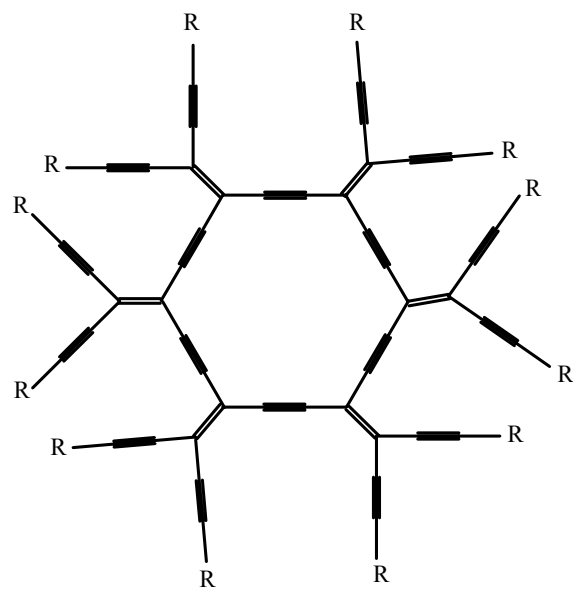


(c) **3C**

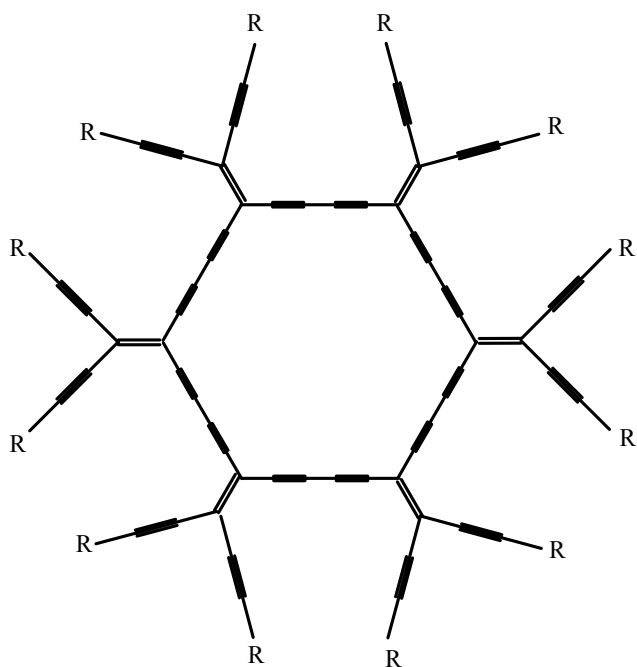
Figura 3.3 – (a) 10-etenil[5]radialeno (**3A**) e os radialenos expandidos correspondentes contendo partes de (b) acetileno (**3B**) e (c) diacetileno (**3C**) entre cada par de unidades de exometileno.



(a) 4A



(b) 4B



(c) 4C

Figura 3.4 - (a) 12-etenil[6]radialeno (**4A**) os radialenos expandidos correspondentes contendo partes de (b) acetileno (**4B**) e (c) diacetileno (**4C**) entre cada par de unidades de exometileno.

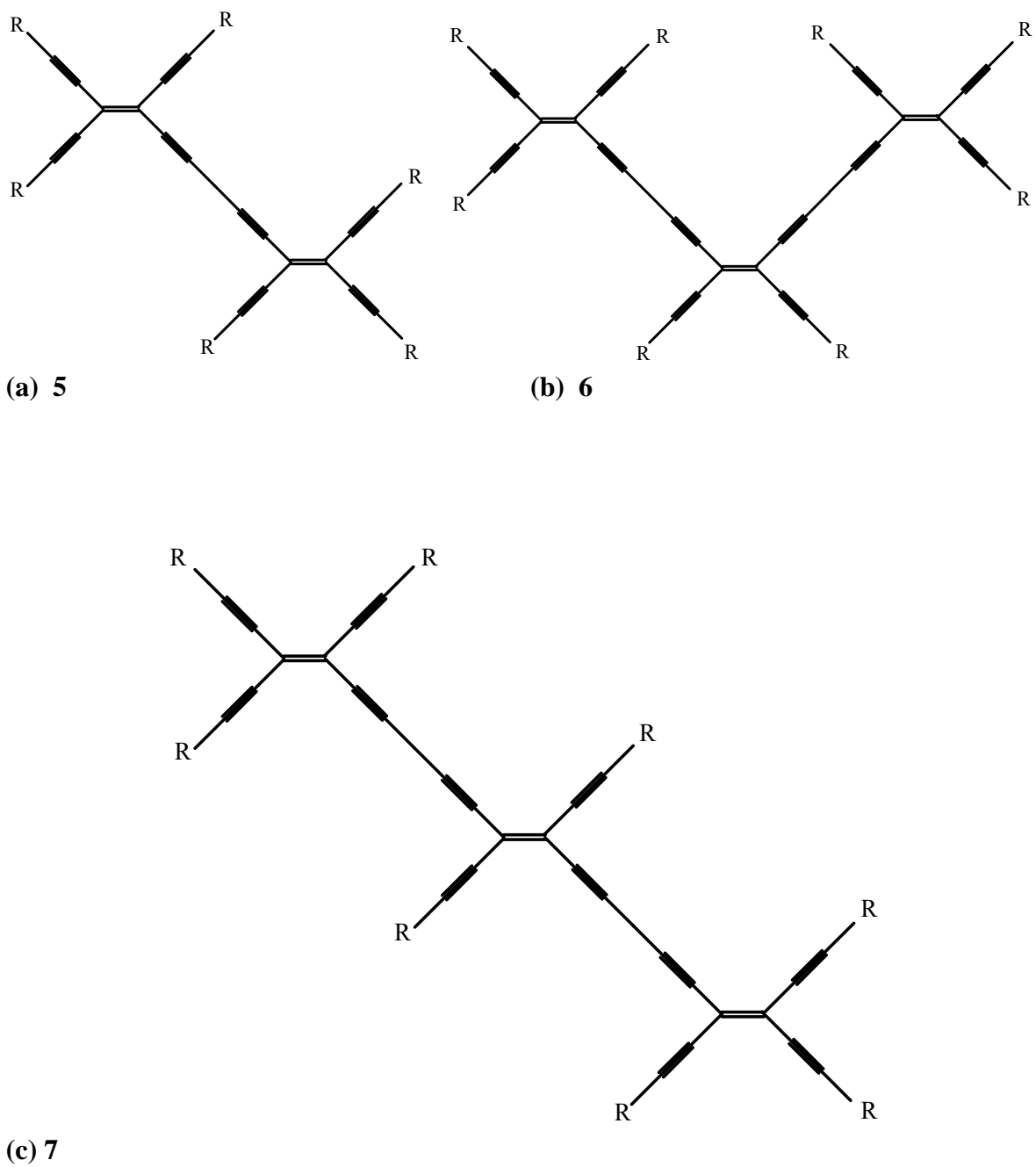


Figura 3.5 –As materiais acíclicos oligoméricos relevantes durante o processo síntese de radialenos expandidos.

Nos cálculos deste capítulo usamos pacotes os programas HyperChem5 [19] e GAMESS [20].

Para simular o espectro de absorção escolhemos o método ZINDO/S-CI com parametrização especial para os estudos de compostos orgânicos [12,13], incluído nos métodos ZDO (Zero Differential Overlap) com método de correção CI (Configuration Interaction). Nos usamos o método ZINDO/S-CI com aproximadamente 200 configurações (singlete/triplete) e com as geometrias obtidas pelo AM1 e PM3 em vácuo. Também usamos a aproximação de Mataga-Nishimoto para integrais-gama com os fatores de interação 1.267 e 0.585 [21]. O erro médio do ZINDO/S-CI é da ordem de 1000-2000 cm^{-1} ($\sim 0.1-0.2$ eV) para todas as bandas abaixo de 45000 cm^{-1} [14]. Esta metodologia (geometria de AM1 e PM3 para calcular o espectro via ZINDO/S-CI) mostrou-se eficiente para a descrição dos espectros de absorção de moléculas orgânicas [22-25]. A simulação destes espectros foi feita usando o envoltório de Lorentz (com largura a meia altura 0.05 eV) e as energias de absorção ZINDO/S-CI com intensidades relativas medidas pelo seu valor de força de oscilador.

3.3. Resultados e discussões

Primeiramente, para confirmar a racionalidade da escolha dos métodos semi-empíricos em nossos cálculos, comparamos os dados experimentais para a geometria da estrutura molecular hexaetil[3]radialeno (**1**) com $R=\text{Me}_3\text{Si}$ e os resultados dos cálculos usando dois meios diferentes: (i) os métodos semi-empíricos (AM1 e PM3) e (ii) os métodos baseados nos primeiros princípios, tais como o método Teoria de Funcional de

Densidade (usamos o funcional B3LYP e as funções de base 6-31G) e o método Hartree-Fock restrito (usamos as funções de base 6-31G). Para testar os métodos escolhemos uma molécula apresentada da **Figura 3.1**. Os dados experimentais foram obtidos pelo estudo da difração de raios-X no trabalho [6]. A comparação dos conjuntos de parâmetros relevantes pode ser feita usando as **Tabelas 3.1a** e **3.1b**, onde estão apresentados resultados para as ligações e para os ângulos da molécula **1** da **Figura 3.1**. A numeração dos átomos da molécula **1** nestas Tabelas está em acordo com **Figura 3.6**.

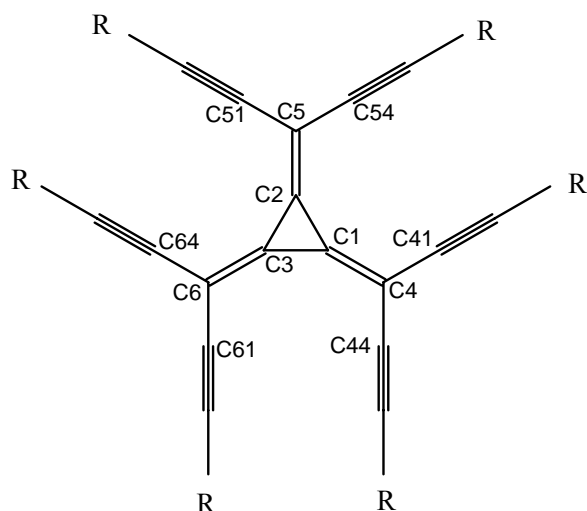


Figura 3.6 – Numeração dos átomos para hexaetnil[3]radialeno (estrutura **1**).

Como podemos ver, a diferença entre os dados experimentais e os resultados dos cálculos usando os métodos semi-empíricos (AM1 e PM3) e usando os métodos *ab initio* (DFT-B3LYP-6-31G e HF-6-31G) é bastante pequena. A proximidade dos resultados justifica a utilização dos métodos semi-empíricos e também indica que os resultados obtidos por esses métodos são confiáveis.

Analisando os dados das **Tabelas 3.1a** e **3.1b**, podemos observar que o desvio médio quadrático para as ligações é 0.015 Å (AM1) e 0.013 Å (PM3). Para os ângulos

encontramos o desvio quadrático médio de aproximadamente um grau em ambos os métodos. Todas as ligações triplas experimentais estão entre 1.204 Å e 1.211Å enquanto os valores teóricos são 1.205 Å para o método AM1 e 1.200 Å para o método PM3. Todos ângulos experimentais tipo Si -C \equiv C e C -C \equiv C são entre 165.7 e 177.8 graus enquanto os valores teóricos estão entre 174.5 e 175.7 graus no caso do AM1 e entre 174.6 e 176.5 graus no caso do PM3. Nos resultados teóricos as ligações e os ângulos correspondem à simetria de estrutura isolada, sem influência de solvente e efeitos da presença das outras moléculas, ambos aspectos são relevantes no caso de dados experimentais. Provavelmente, a presença das interações intermoleculares em estado sólido seja responsável pela maior parte da (pequena) diferença entre os dados experimentais e teóricos apresentados nas **Tabelas 3.1a e 3.1b**.

| Ligações | Experimental¹ (Å) [6] | AM1 (Å) | PM3 (Å) | DFT (Å) | HF (Å) |
|-----------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| C1-C2 | 1.429 | 1.435 | 1.433 | 1.433 | 1.437 |
| C2-C3 | 1.431 | 1.435 | 1.433 | 1.433 | 1.437 |
| C1-C3 | 1.420 | 1.435 | 1.433 | 1.433 | 1.437 |
| C1-C4 | 1.355 | 1.338 | 1.338 | 1.367 | 1.333 |
| C2-C5 | 1.358 | 1.338 | 1.338 | 1.367 | 1.333 |
| C3-C6 | 1.350 | 1.338 | 1.338 | 1.367 | 1.333 |
| C4-C41 | 1.429 | 1.416 | 1.419 | 1.426 | 1.434 |
| C4-C44 | 1.436 | 1.415 | 1.419 | 1.426 | 1.434 |
| C5-C51 | 1.431 | 1.416 | 1.419 | 1.426 | 1.434 |
| C5-C54 | 1.430 | 1.416 | 1.419 | 1.426 | 1.434 |
| C6-C61 | 1.439 | 1.416 | 1.419 | 1.426 | 1.434 |
| C6-C64 | 1.428 | 1.416 | 1.419 | 1.426 | 1.434 |

Tabela 3.1a – A comparação entre os dados experimentais e teóricos (AM1, PM3, DFT-B3LYP-6-31G e HF-6-31G) para as ligações. A numeração dos átomos está em acordo com a Figura 3.6.

| Ângulos | Experimental ¹ | | AM1 (graus) | PM3 (graus) | DFT (graus) | HF (graus) |
|------------|---------------------------|-----|----------------|----------------|----------------|---------------|
| | (graus) | [6] | | | | |
| C1-C2-C3 | 59.5 | | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 |
| C1-C3-C2 | 60.2 | | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 |
| C2-C1-C3 | 60.3 | | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 |
| C1-C3-C6 | 149.4 | | 150.0 | 150.0 | 150.0 | 150.0 |
| C2-C3-C6 | 150.4 | | 150.0 | 150.0 | 150.0 | 150.0 |
| C3-C2-C5 | 150.4 | | 150.0 | 149.9 | 150.0 | 150.0 |
| C1-C2-C5 | 150.1 | | 150.0 | 150.1 | 150.0 | 150.0 |
| C2-C1-C4 | 148.2 | | 150.0 | 150.1 | 150.0 | 150.0 |
| C3-C1-C4 | 151.5 | | 150.0 | 149.9 | 150.0 | 150.0 |
| C41-C4-C44 | 113.3 | | 113.4 | 113.4 | 117.6 | 116.5 |
| C51-C5-C54 | 114.4 | | 113.4 | 113.4 | 117.6 | 116.5 |
| C61-C6-C64 | 115.5 | | 113.4 | 113.5 | 117.6 | 116.5 |

Tabela 3.1b – A comparação entre os dados experimentais e teóricos (AM1, PM3, DFT-B3LYP-6-31G e HF-6-31G) para os ângulos. A numeração dos átomos está em acordo com a Figura 3.6.

A estabilidade das estruturas moleculares pode ser determinada pela análise do calor de formação (**Tabela 3.2**). O calor de formação relativo HFC (calor de formação dividido pelo número de átomos de carbono do núcleo molecular) está diminuindo quando o perímetro da molécula aumenta. Isso indica que o sistema torna-se mais estável com crescimento de seu perímetro. É importante notar que, para os sistemas com os radicais como Me₃Si e TIPS, o incremento de número de lados dos núcleos provoca o aumento das interações entre os radicais. Como resultado disso, aparece a distorção dos núcleos moleculares e o calor de formação relativo está aumentando. O **Tabela 3.2** mostra uma outra informação importante sobre a molécula: o sistema molecular é mais estável como um anion na fase gasosa, isso é uma indicação da delocalização eletrônica suportada pela

forma planar do núcleo molecular, sugerindo que os radiaenos expandidos podem ser reduzidos eletroquimicamente. Este caráter elétron aceitador é importante para explorar estes sistemas como precursores a novos tipos de sistemas feitos somente à base de carbono. Estes resultados teóricos são suportados por observações experimentais em sistemas semelhantes [7].

| Molécula | Calor de formação Sistema Neutral (Kcal/mol) | | | | Calor de formação Sistema Aniônica (Kcal/mol) | | | |
|----------|--|--------|---------|--------|---|--------|---------|--------|
| | AM1 | | PM3 | | AM1 | | PM3 | |
| | Total | HFC | Total | HFC | Total | HFC | Total | HFC |
| 2A-a | 566.12 | 141.53 | 530.62 | 132.66 | 511.65 | 127.91 | 479.05 | 119.76 |
| 2B-a | 729.41 | 60.78 | 695.28 | 57.94 | 674.14 | 56.18 | 644.99 | 53.75 |
| 2C-a | 927.78 | 46.39 | 895.60 | 44.78 | 865.81 | 43.91 | 841.91 | 42.10 |
| 2C-b | 469.47 | 23.47 | 469.42 | 23.47 | 402.57 | 20.13 | 421.90 | 21.10 |
| 2C-c | 353.48 | 17.67 | 162.28 | 8.11 | 234.30 | 11.72 | 111.06 | 5.55 |
| 3A-a | 635.83 | 127.17 | 557.89 | 111.58 | 539.60 | 107.92 | 430.36 | 86.07 |
| 3B-a | 897.80 | 59.85 | 837.11 | 55.81 | 838.75 | 55.92 | 805.42 | 53.69 |
| 3C-a | 1151.73 | 46.07 | 1113.15 | 44.53 | 1082.14 | 43.29 | 1059.31 | 42.37 |
| 3C-b | 584.45 | 23.38 | 576.85 | 23.07 | 516.96 | 20.68 | 530.47 | 21.21 |
| 3C-c | 365.99 | 14.64 | 188.91 | 7.56 | 301.22 | 12.05 | 138.09 | 5.52 |
| 4A-a | 360.29 | 60.05 | 304.66 | 50.78 | 307.01 | 51.17 | 250.85 | 41.81 |
| 4B-a | 1075.55 | 59.75 | 1027.90 | 57.11 | 1021.35 | 56.74 | 975.57 | 54.20 |
| 4C-a | 1381.82 | 46.05 | 1335.56 | 44.52 | 1318.61 | 43.95 | 1279.45 | 42.65 |
| 4C-b | 695.82 | 23.19 | 692.27 | 23.07 | 632.06 | 21.07 | 647.80 | 21.59 |
| 4C-c | 429.96 | 14.33 | 231.91 | 7.73 | 362.08 | 12.07 | 179.76 | 5.99 |

Tabela 3.2 – Calor de formação teórico (cálculos semi-empíricos) para algumas estruturas cíclicas. Os resultados são apresentados para moléculas neutras e aniônicas. Os símbolos moleculares indicam: **a** - que radical é R = H; **b** - que radical é R = Me₃Si; **c** - que radical é R = TIPS.

Na **Tabela 3.3** estão apresentados os resultados dos níveis de energia dos orbitais de fronteira HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital -- orbital molecular ocupado mais

alto) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital -- orbital molecular desocupado mais baixo) e a diferença destas energias ΔE ($\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$). O valor de ΔE corresponde ao gap da energia para primeira transição eletrônica do sistema molecular. A variação de ΔE pode ser explicada pelo crescimento de perímetro do núcleo molecular (com aumento da delocalização eletrônica). De outro lado, o aumento relativo de ΔE pode ser associado com o efeito da interação entre os grupos laterais (**R**). Este efeito aparece e torna-se significativo com o crescimento do perímetro. Além disso, o valor de ΔE depende do tipo de grupos laterais. Para interpretar esta dependência, notamos que qualquer mudança nos grupos laterais (grupos laterais mais volumosos) pode produzir a distorção de esqueleto molecular e reduzir a delocalização eletrônica. Ambos efeitos (dependência do tamanho de perímetro do núcleo molecular e de grupos laterais) podem ser vistos na **Tabela 3.3**. Por exemplo, ΔE diminui de 2A para 3A e cresce de 3A para 4A-a.

A importância do estudo de materiais oligoméricos acíclicos (AOM - acyclic oligomeric materials) está relacionada com o seu papel na síntese de materiais cíclicos como radialenos expandidos [7]. Por isso é fundamental saber a estabilidade relativa para os AOM. Os exemplos de AOM que representam o objeto de nosso interesse são apresentados na **Figura 3.5**. A **Tabela 3.4** mostra os resultados de calor de formação obtido para os AOM que são mais importantes para a síntese de radialenos expandidos. Os resultados de nossos cálculos estão mostrando que a energia de estabilização dos AOM praticamente não depende de seu tamanho. Uma consequência importante destes resultados é a confirmação da afirmativa de Boldi e Diederich [7] sobre a vantagem de reações da ciclização comparadas com reações de polimerização. O primeiro método de síntese de radialenos corresponde á menor energia da formação e provavelmente pode ser realizada na prática com maior facilidade.

| Molécula | AM1 | | | PM3 | | |
|----------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------------|
| | HOMO (eV) | LUMO (eV) | ΔE (eV) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | ΔE (eV) |
| 2A-a | -8.2885 | -1.6054 | 6.6831 | -8.3021 | -1.5347 | 6.7674 |
| 2B-a | -8.2994 | -1.7061 | 6.5933 | -8.3293 | -1.6000 | 6.7293 |
| 2C-a | -8.4028 | -1.7279 | 6.6749 | -8.4381 | -1.5755 | 6.8626 |
| 2C-b | -8.4164 | -1.8503 | 6.5661 | -7.8885 | -1.1864 | 6.7021 |
| 2C-c | -8.0082 | -2.4680 | 5,5402 | -7.9783 | -1.2980 | 6.6803 |
| 3A-a | -7.7579 | -1.7170 | 6.0409 | -7.7960 | -1.7442 | 6.0518 |
| 3B-a | -8.2749 | -1.5946 | 6.6803 | -8.3181 | -1.4939 | 6.8242 |
| 3C-a | -8.4572 | -1.7279 | 6.7293 | -8.4953 | -1.5701 | 6.9252 |
| 3C-b | -8.4735 | -1.8204 | 6.6531 | -7.9157 | -1.1374 | 6.7783 |
| 3C-c | -8.4844 | -1.7687 | 6,7157 | -8.0409 | -1.2272 | 6.8137 |
| 4A-a | -8.6694 | -1.8340 | 6.8354 | -8.7157 | -1.9265 | 6.7892 |
| 4B-a | -8.3347 | -1.5728 | 6.7619 | -8.3864 | -1.4748 | 6.9116 |
| 4C-a | -8.3973 | -1.7225 | 6.6748 | -8.4381 | -1.5646 | 6.8735 |
| 4C-b | -8.4545 | -1.7742 | 6.6803 | -7.8504 | -1.1048 | 6.7456 |
| 4C-c | -8.5633 | -1.6952 | 6.8681 | -8.0926 | -1.1483 | 6.9443 |
| 5-a | -8.5524 | -1.3469 | 7.2055 | -8.6150 | -1.2381 | 7.3769 |
| 5-b | -8.5606 | -1.5157 | 7.0449 | -7.9619 | -0.8272 | 7.1347 |
| 5-c | -8.5198 | -1.4721 | 7.0477 | -8.0463 | -0.9497 | 7.0966 |
| 6-a | -8.4708 | -1.5347 | 6.9361 | -8.5224 | -1.4014 | 7.1211 |
| 6-b | -8.4762 | -1.6680 | 6.8082 | -7.9130 | -0.9878 | 6.9252 |
| 6-c | -8.4599 | -1.6054 | 6.8545 | -8.0245 | -1.0912 | 6.9333 |
| 7-a | -8.4327 | -1.5782 | 6.8545 | -8.4871 | -1.4340 | 7.0531 |
| 7-b | -8.4409 | -1.6952 | 6.7457 | -7.9021 | -1.0177 | 6.8844 |
| 7-c | -8.4109 | -1.6708 | 6.7401 | -7.9891 | -1.1401 | 6.8490 |

Tabela 3.3 – Níveis de energia dos orbitais de fronteira HOMO (highest occupied molecular orbital), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) e a diferença destas energias ΔE ($\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$). Os símbolos moleculares indicam: **a** – que o radical é R = H; **b** – que o radical é R = Me₃Si; **c** – que o radical é R = TIPS.

| Molécula | Calor de formação Sistema Neutro (Kcal/mol) | |
|----------|---|---------|
| | AM1 | PM3 |
| 5-a | 463.85 | 444.58 |
| 5-b | 121.08 | 125.82 |
| 5-c | 63.44 | -111.51 |
| 6-a | 693.98 | 666.09 |
| 6-b | 236.77 | 243.08 |
| 6-c | 60.04 | -73.22 |
| 7-a | 693.88 | 667.02 |
| 7-b | 236.89 | 244.96 |
| 7-c | 59.96 | -77.09 |

Tabela 3.4 – Calor de formação teórico (cálculos semi-empíricos) para algumas moléculas lineares. Os símbolos moleculares indicam: **a** - que o radical é R = H; **b** - que o radical é R = Me₃Si; **c** – que o radical é R = TIPS.

O outro resultado de nossos cálculos (veja a **Tabela 3.4**) é que a diferença entre as energias de formação de estruturas moleculares -trans e -cis (estruturas **6** e **7** da **Figura 3.5**) é menor do que 1kcal/mol. Este valor corresponde ao erro mínimo possível dos métodos semi-empíricos e pode ser desprezada. Este resultado foi confirmado por ambos os métodos AM1 e PM3. A interpretação natural de igualdade ente as energias de formação para moléculas -trans e -cis é que é permitida a presença de ambos isômeros misturados como resultado de síntese destes AOM.

Os espectros da absorção para alguns radiaenos foram obtidos usando os cálculos pelo método ZINDO/S-CI com a geometria otimizada pelos métodos semi-empíricos AM1 a PM3. Os resultados estão apresentados na **Figura 3.7**.

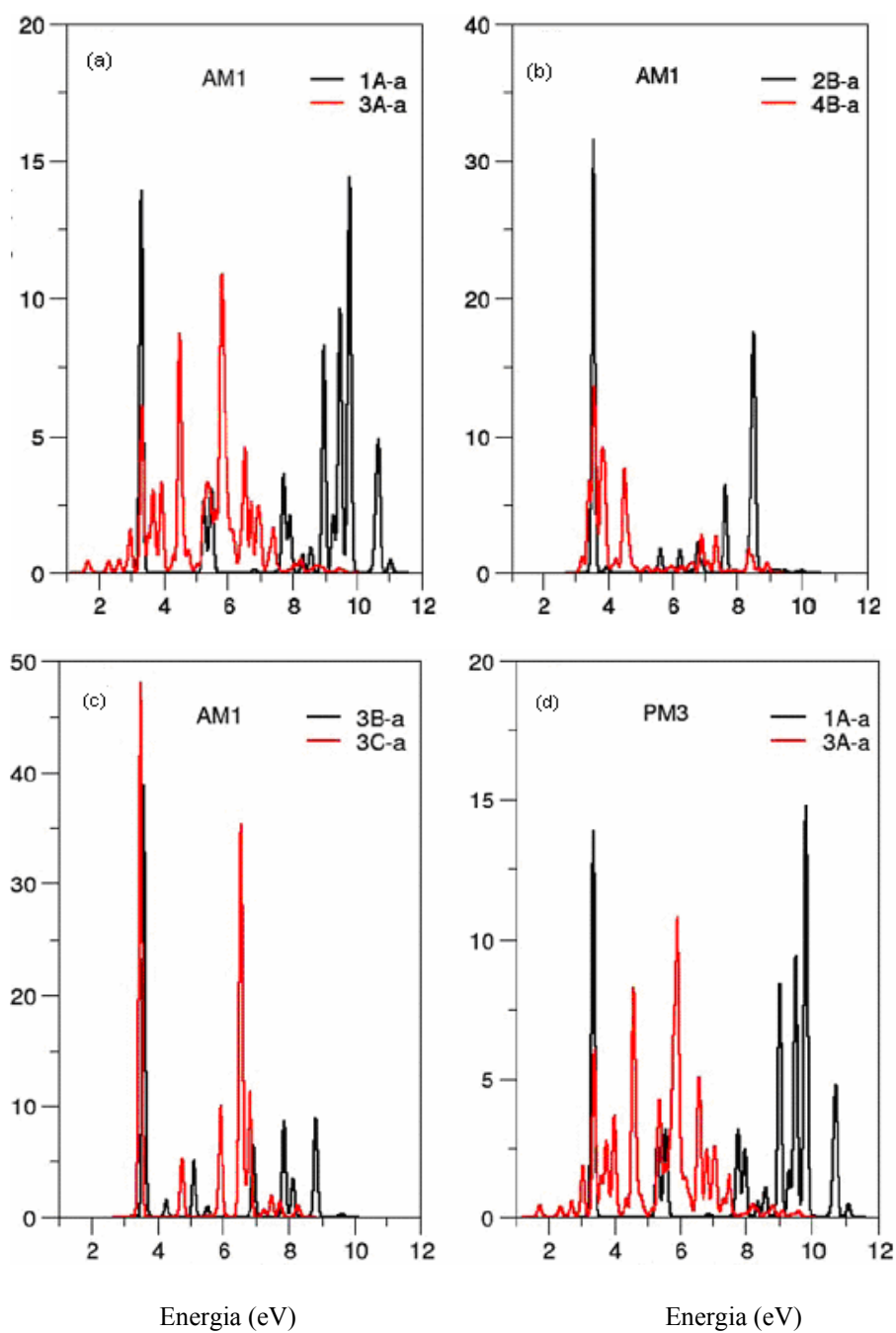


Figura 3.7 – Exemplos de resultados da simulação do espectro de absorção para alguns sistemas moleculares. O eixo y - força de oscilador em a.u.- unidades arbitrárias.

Podemos ver que os espectros apresentam as seguintes características:

- (i) para os radiais o limiar de absorção apresenta um deslocamento para o vermelho com

o crescimento do perímetro do radialeno (**Figura 3.7a**);

(ii) o mesmo efeito pode ser observado para os radiaenos expandidos com elementos acetilênicos (**Figura 3.7b**);

(iii) para os radiaenos expandidos as linhas espectrais têm o deslocamento para o vermelho, também, no caso quando os elementos acetilênicos são substituídos pelos elementos diacetilênicos (**Figura 3.7c**);

(iv) a intensidade do pico da primeira linha de absorção cresce com aumento de número das ligações triplas no esqueleto molecular (**Figura 3.7a** e **Figura 3.7c**);

(v) os resultados das otimizações de geometria molecular obtidos usando os métodos AM1 e PM3 são muito parecidos, o mesmo é válido para as simulações dos espectros no método ZINDO/S-CI (compare as **Figuras 3.7a** e **3.7d**). No último caso usamos a geometria molecular obtida anteriormente pelo método PM3.

3.4. Conclusão

Neste Capítulo foram apresentados os estudos teóricos de vários exemplos de radiaenos e radiaenos expandidos, usando os métodos semi-empíricos AM1, PM3 e ZINDO/S-CI. Nossos resultados estão de bom acordo com os dados experimentais disponíveis sobre a geometria (obtidos pela análise de raios-X), com caráter aniônico destas moléculas e com dados sobre seu processo de síntese. Os radiaenos e os radiaenos expandidos podem ser usados para construção a base deles os sistemas periódicos(2D ou 1D) e investigações teóricas de propriedades destes sistemas que vão ser feitos em outros Capítulos deste Tese.

Refêrencias bibliograficas.

1. T. Kawase, N. Ueda, K. Tanaka, Y. Seirai, M. Oda, Tetrahedron Letters, **42**, 5509-5511 (2001).
2. T. Kawase, Y. Seirai, H.R. Darabi, M. Oda, Y. Sarakai, K. Tashiro, Angew. Chem. Int. Ed., **42**, 1621-1624 (2003).
3. T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H.R. Darabi, M. Oda, Angew. Chem. Int. Ed., **42**, 1624-1628 (2003).
4. T. Kawase, K. Tanaka, Y. Seirai, N. Shiono, M. Oda, Angew. Chem. Int. Ed., **42**, 5597-5600 (2003).
5. T. Kawase, K. Tanaka, N. Shiono, Y. Seirai, M. Oda, Angew. Chem. Int. Ed., **43**, 1722-1724 (2004).
6. T. Lange, V. Gramlich, W. Amrein, F. Diederich, M. Gross, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **34**, N 7, 805 (1995).
7. A.M. Boldi, F. Diederich, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **33**, 4, 468 (1994).
8. F. Diederich, Y. Rubin, Angew. Chem., **104**, 1123 (1992).
9. H. Hopf, G. Maas, Angew. Chem., **104**, 953 (1992).
10. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, and J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **107**, 3902 (1985).
11. J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem., **10**, 209 (1991); **10**, 221 (1991).
12. J. Ridley, and M.C. Zerner, Theor. Chim. Acta, **72**, 347 (1987).
13. W.D. Edwards, M. C. Zerner, Theor. Chim. Acta, **72**, 347 (1987).
14. M.C. Zerner, in Reviews in Computational Chemistry II (VCH Publishers, N.Y., 1991), K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.), p 313.

15. L.Y.A. Dávila and M.J. Caldas, *J. Comput. Chem*, **23**, 1135 (2002).
16. M.F. Budyka, T.S. Zyubina, and A. G. Ryabenko, *J. Quantum Chem.*, **88**, 652 (2002).
17. P. Scano, and C. Thompson, *J. Comp. Chem.*, **12**, 172 (1991).
18. P.M.V.B. Barone, A. Camilo Jr., and D.S. Galvão, *Synthetic Metals*, **102**, 1410 (1999).
19. Hyperchem, versão 5.0, Hypercube, Inc., Gainesville, FL 32601, USA
20. M.W. Schmidt, K. K. Baldrige, et al., *Jour. Comput. Chem*, **14**, 1347 (1993).
21. W.D. Edwards, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **72**, 347 (1987).
22. P.M.V.B. Barone, S. O. Dantas, and D. S. Galvão, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **465**, 219 (1999).
23. D.S. Galvão, Z.G. Zoos, S. Ramasesha, and S. Etemad, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3016 (1993).
24. L.E. Bolivar-Marinez, M.C. dos Santos, D.S. Galvão, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11029 (1996).
25. L.E. Bolivar-Marinez, D.S. Galvão, M. J. Caldas, *J. Phys. Chem.*, **B 103**, 2993 (1999).

4. Novas estruturas planares de carbono

4.1. Introdução

Uma das importantes vias de desenvolvimento da física moderna consiste na idéia de não somente utilizar materiais existentes na natureza, mas também criar novas estruturas que poderão ser empregadas com mais sucesso numa grande variedade de aplicações [1].

Nos últimos anos observamos um grande e crescente interesse no estudo da estrutura molecular e criação experimental dos novos materiais. Em particular, há muitas tentativas de introduzir e inventar novas estruturas com as propriedades necessárias para resolver vários problemas de engenharia moderna. No momento, já existe a oportunidade de “construir” algumas nanoestruturas, isso abre possibilidades para invenção de estruturas com propriedades incomuns. Por exemplo, o descobrimento e a produção de materiais à base do carbono como fullerenos [2] e nanotubos [3] abrem novos horizontes na microeletrônica de semicondutores [4-6].

Uma grande parte da pesquisa é dedicada à nanotecnologia, em particular à modelagem teórica e fabricação de máquinas e dispositivos moleculares. Hoje em dia já existe uma vasta literatura sobre tais assuntos como criação das redes bidimensionais, compostos tridimensionais ou nanotubos de vários tipos [7-10]. Ao mesmo tempo, por razões de tecnologias disponíveis, a fabricação destes materiais é possível, praticamente, apenas em laboratórios de pesquisa. Portanto, a modelagem teórica é uma ferramenta indispensável, principalmente porque é barata (comparando com pesquisa experimental) e também proporciona uma forma de explorar rapidamente nanoestruturas possíveis, avaliando e eliminando as opções menos favoráveis de modo a selecionar para uma análise mais detalhada

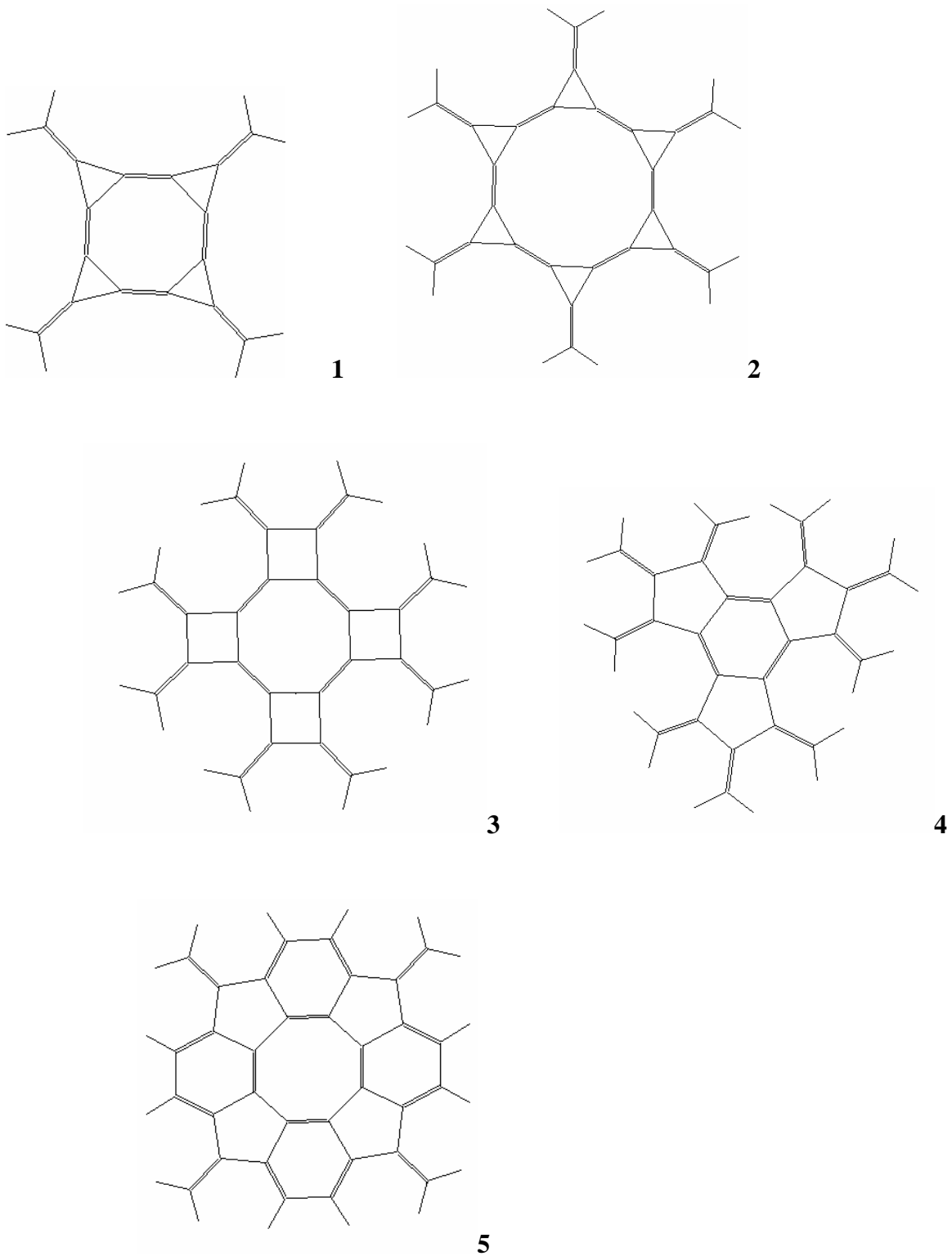
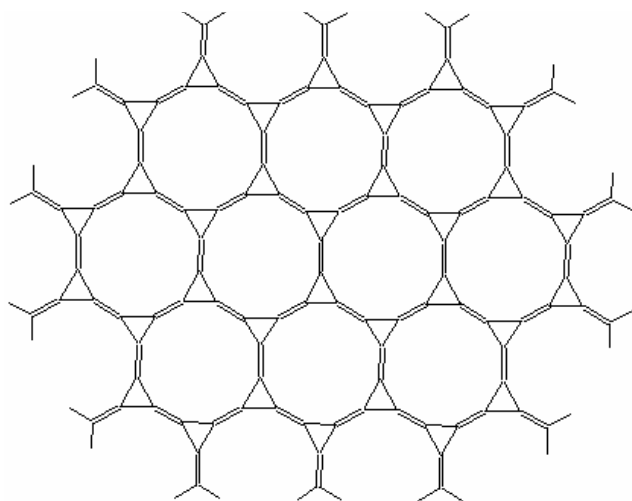
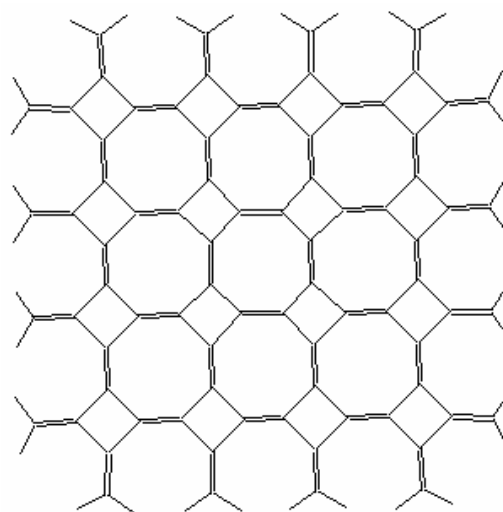


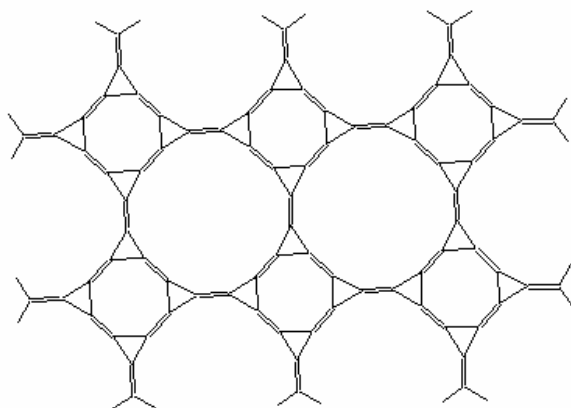
Figura 4.1. As redes bidimensionais baseadas nos radialenos estendidos contendo anéis carbônicos triangulares, quadrados, pentagonais e hexagonais como elementos estruturais.



a

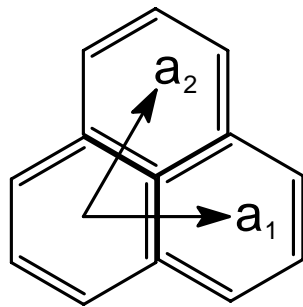


b

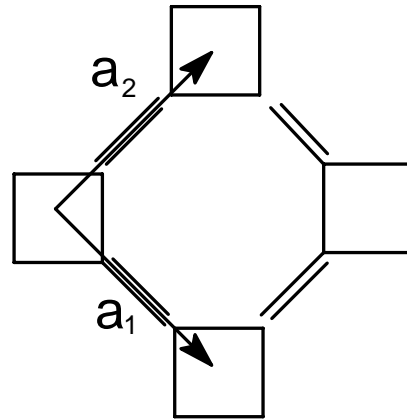


c

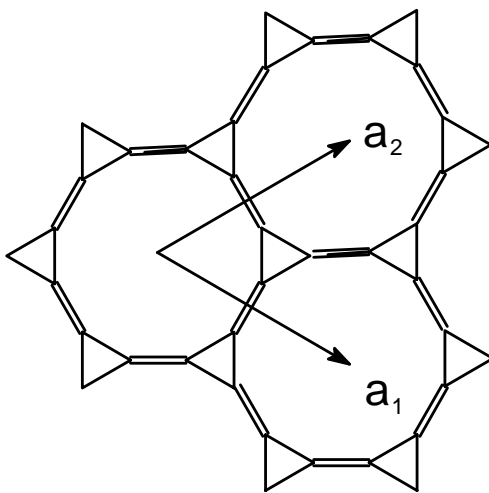
Figura 4.2. As redes finitas bidimensionais baseadas nos estruturas **1, 2, 3** da **Figura 4.1**.



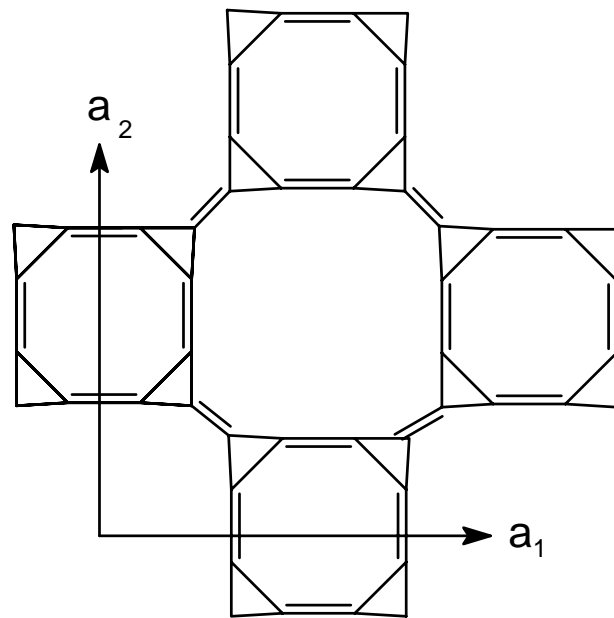
Grafeno



Plano 1



Plano 2



Plano 3

Figura 4.3. As redes infinitas bidimensionais baseadas nas redes finitas da **Figura 4.2.**

apenas as propostas promissoras. Em particular, os cálculos computacionais reduzem o tempo para o desenvolvimento de nanoestruturas. Existem vários tipos de pesquisas teóricas de materiais construídos somente com carbono ou com a inclusão de alguns átomos como dopantes (veja, por exemplo, [11-16, 24-33]).

Neste Capítulo estudamos as propriedades eletrônicas de redes finitas bidimensionais. O nosso objetivo principal é considerar redes bidimensionais baseadas nos radiaenos estendidos contendo anéis carbônicos triangulares, quadrados, pentagonais e hexagonais como elementos estruturais (**Figura 4.1**). Para cada estrutura molecular plana, com objetivo de completar a valência do carbono, adicionamos átomos de hidrogênio nas posições extremas do esqueleto molecular. Aumentamos algumas estruturas da **Figura 4.1** para obter redes finitas. Em seguida, estudamos as propriedades eletrônicas destas redes compostas somente dos átomos de carbono (**Figura 4.2**) e também dopadas com átomos de nitrogênio *N*, silício *Si* e fósforo *P*. Depois, consideramos redes infinitas bidimensionais baseadas nestas redes finitas e também os tubos construídos a partir destas redes infinitas (**Figura 4.3**).

As redes bidimensionais favorecem a delocalização eletrônica dos orbitais π estendidos ao longo das estruturas, aumentando a mobilidade eletrônica e gerando uma gama de propriedades que são potencialmente interessantes para aplicações e representam uma forte motivação para futuras investigações. Em nanociência, o estudo de propriedades eletrônicas dos materiais à base do carbono esta no foco de várias investigações, que pode ser explicado pela possibilidade de aplicar estes materiais, por exemplo, como dispositivos moleculares eletrônicos.

Os primeiros transistores baseados em nanotubos CNT-FETs (carbon nanotube field-effect transistors) foram estudados alguns anos depois do descobrimento de nanotubos de carbono [17,18]. Em [19,20] foram discutidas as propriedades de nanotubos à base do carbono

de ponto de vista de aplicações eletrônicas e opto-eletrônicas. Um resultado importante destes trabalhos é que os transistores CNT-FET têm melhores propriedades (alta mobilidade, temperatura de operação superiores, e o mais importante dimensões menores) quando comparado com transistores feitos à base do silício. Os transistores CNT-FET podem ser usados como chaves eletrônicas e detectores de luz, além das outras aplicações. Podemos mencionar que em artigos recentes [34,35] foram obtidos nanotubos ligados com estruturas heterogêneas de semicondutores, de fato isso significa a construção de um nano-tríodo com largura 20-50 nm. Todas estas possibilidades provocam interesse significativo no estudo das propriedades eletrônicas e de transporte de carga em nanoestruturas 1D e em moléculas e redes planares.

4.2. Metodologia

Para a determinação de propriedades eletrônicas e estruturais de redes bidimensionais à base de carbono, utilizamos os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 e o método Hückel estendido. Entre os parâmetros relevantes, estudamos a energia (LUMO-HOMO) e também dependências das distribuições de funções de onda eletrônica em função do tamanho do sistema e de tipos das interações (grupos acetileno e diacetileno). Além disso, estudamos efeitos de presença de vários tipos de “impureza”, em particular, no caso dos átomos *P*, *Si* e *N*. Para realização deste trabalho aplicamos os softwares HyperChem e Gamess. Para simular o espectro de absorção usamos os programas CACheWorkSystem PRO [36] com método ZINDO/S-CI. Para obter as bandas eletrônicas das redes infinitas utilizamos o software ABINIT [21-23] e o método Tight-Binding (descrito na Seção 1.3). O pacote de programas ABINIT permite fazer cálculos da energia total para sistema dos elétrons e núcleos, inclusive

nos casos de moléculas ou de sólido com rede periódica. Estes cálculos são baseados na teoria DFT (veja Seção 1.2), usando pseudopotenciais e a base sendo ondas planas. Realizamos os cálculos usando aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação do sistema. Este esquema de cálculos (o método DFT, pseudopotencial e as ondas planas como base) é bem popular em pesquisas teóricas das redes bidimensionais à base do carbono e os nanotubos dos vários tipos. Os nossos resultados estão em bom acordo com dados experimentais existentes [24-28].

A precisão de cálculo depende de escolha dos seguintes parâmetros:

-ecut (raio de corte de energia cinética, que controla o número das ondas planas incluídos na base).

-ixc (o controle de escolha de funcional de troca e correlação).

-nkpt (a escolha dos números de pontos **k** na primeira zona Brillouin obtidos de acordo com a simetria do problema).

-os parâmetros que controlam a convergência: **toldfe, tolvrs, tolwfr**.

Utilizando o Software ABINIT obtemos bandas de energia para as redes planas infinitas (as células unitárias são apresentadas na **Figura 4.3**). Em acordo com prescrição dada acima, como primeiro passo, fazemos os testes de convergência pela **ecut** e pontos **k**. Os testes de convergência pela **ecut** foram feitos para os valores de raio de corte da energia cinética de 6,0 até 30,0 Hartree (em intervalo de 2,0 Hartree) com valores de **k** (4x4x4) e parâmetro de rede constantes (neste ponto usamos o valor do parâmetro da rede obtido anteriormente para redes finitas, geometria foi otimizada com o programa Gamess). Para escolha do número de pontos **k** foram feitos os cálculos para valores de **k** entre 4x4x4 até 14x14x14 (16x16x16 no caso de grafeno, em todos os casos o aumento foi em intervalo de 2x2x2 pontos), com valores do **ecut** e do parâmetro de rede constantes. Para obter o funcional de troca e correlação (**ixc**)

usamos as aproximações LDA e GGA. Os parâmetros de convergência de ciclo SCF (definidos no Software ABINIT) são **tolwfr** = 1.0d-9[Ha], **tolwfr** = 1.0d-12[Ha]² e **tolvrs** = 1.0d-12[Ha].

O cálculo das bandas de energia foi realizado, também, usando o método Tight-Binding (baseado em Extended Hückel Theory), que é freqüentemente usado com sucesso para cálculos em sistemas envolvendo um grande número dos átomos, em particular para os sistemas planares à base do carbono e também para diferentes nanotubos. Uma breve introdução ao método Tight-Binding e referencias à bibliografia especializada estão apresentadas na Seção 1.3. Uma das principais vantagens do método T-B é a possibilidade prática de obtenção dos resultados que estão em bom acordo qualitativo com os dados experimentais e/ou obtidos usando os métodos de cálculo de primeiros princípios [29-33].

4.3. Resultados e discussões

Neste Capítulo construímos as redes finitas bidimensionais à base do carbono, realizando otimização da geometria e cálculos de algumas propriedades eletrônicas (como, por exemplo, energias das orbitais das fronteiras HOMO e LUMO e a diferença entre estes níveis de energia ΔE chamada gap). Estudamos o efeito da presença das impurezas (os átomos *N*, *Si* e *P*). Usando a programa ABINIT podemos observar como variam as propriedades eletrônicas quando passamos de redes finitas as infinitas. Além disso, obtemos as bandas de energia para as redes infinitas e alguns nanotubos (baseados destas redes) usando a programa ABINIT e o método Tight-Binding.

Como primeiro passo, construímos cinco variantes de estruturas baseadas em radiaenos estendidos incluindo anéis carbônicos triangulares, quadrados, pentagonais e

hexagonais como elementos estruturais. Os exemplos destas estruturas estão apresentados na **Figura 4.1**. Os átomos de hidrogênio são adicionados nas posições extremas do esqueleto molecular para completar a valência do carbono. Utilizando o método semi-empírico PM3 estudamos a energia $\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$ e as formas das funções de onda eletrônicas (em particular, a dependência da variação do tamanho dos sistemas e das interações - grupos acetilenos e/ou diacetilenos). Um dos objetivos desta abordagem é estudar a possibilidade de estruturas de interesse manifestar o comportamento típico de condutores ou semicondutores. Os resultados dos cálculos estão apresentados na **Tabela 4.1**. Podemos ver que as estruturas **1**, **2**, **3** têm a energia ΔE comparativamente menor e podem ser escolhidas como estruturas alvo para estudos posteriores. Aqui um ponto deve ser ressaltado, é sabido que os métodos semi-empíricos superestimam (da ordem de 2 a 3 vezes) a energia de transição HOMO \rightarrow LUMO. Este fato tem relação com as parametrizações efetuadas, bem como em sua maioria estes métodos serem baseados na aproximação ZDO (Zero Differential Orbital). Portanto, apesar dos números absolutos (**Tabela 4.1**) para estas energias serem altos, são adequados pois estamos estudando moléculas isoladas e não sistemas estendidos, onde seria razoável supor que ΔE fosse pequeno.

| Molécula | HOMO (eV) | LUMO (eV) | ΔE (eV) |
|----------|-----------|-----------|-----------------|
| 1 | -8,6385 | -1,9902 | 6,6483 |
| 2 | -8,4414 | -2,1651 | 6,2763 |
| 3 | -8,0434 | -1,5669 | 6,4765 |
| 4 | -8,5618 | -0,7379 | 7,8239 |
| 5 | -8,3297 | -1,0746 | 7,2551 |

Tabela 4.1. Energias dos orbitais de fronteira HOMO, LUMO, $\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$, para as estruturas identificadas na **Figura 4.1**.

Vamos considerar, como já foi mencionado acima, somente as estruturas **1**, **2**, **3** com o menor gap, e aumentamos seus tamanhos com objetivo diminuir os efeitos das fronteiras, veja

a **Figura 4.2**. Na **Tabela 4.2** apresentamos os resultados das energias HOMO e LUMO e a energia ΔE para estas estruturas nos seguintes casos: redes finitas compostas somente pelos átomos do carbono; redes dopadas com um átomo tipo *N*- nitrogênio; com um átomo tipo *P*- fósforo; com um átomo tipo *Si*- silício. Em todos casos os heteroátomos são colocados no centro da rede como modelo para presença de uma “impureza”. O acréscimo dos átomos de dopagem muda a geometria das estruturas da rede. A manifestação mais explícita deste efeito foi o fato que, durante as otimizações estruturais, os átomos de dopagem sempre saíram fora de plano da rede. Obviamente, isso aconteceu por causa de diferença dos tamanhos típicos das ligações entre os átomos de carbono e de ligações entre átomos de carbono e o átomo de dopagem, bem como devido ao fato destes heteroátomos tenderem a exibir uma estrutura quase tetraédrica com nuvem eletrônica perpendicular ao plano. Na **Tabela 4.2** podemos ver que a energia ΔE para os planos **a** e **c** é menor do que para o plano **b**. Para todos planos finitos, a tendência é que a dopagem do átomo *Si* diminui a energia ΔE comparando com estruturas construídas puramente de carbono. Ao contrário, a presença dos átomos *N* ou *P* aumenta a ΔE .

| Sistema | HOMO (eV) | LUMO (eV) | ΔE (eV) |
|--------------|-----------|-----------|-----------------|
| a | -8,4653 | -3,4885 | 4,9769 |
| b | -7,5429 | -2,2313 | 5,3116 |
| c | -8,4136 | -3,3687 | 5,0449 |
| a(N) | -8,4599 | -3,1782 | 5,2817 |
| a(Si) | -8,1415 | -3,4177 | 4,7238 |
| b(N) | -7,7388 | -1,9320 | 5,8068 |
| b(P) | -7,8150 | -1,9918 | 5,8232 |
| b(Si) | -7,4558 | -2,2259 | 5,2300 |
| c(N) | -8,4300 | -3,0123 | 5,4177 |
| c(Si) | -7,8830 | -3,2815 | 4,6014 |

Tabela 4.2. Energias dos orbitais de fronteira HOMO, LUMO, $\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$, para as estruturas identificadas na **Figura 4.2**.

Nas **Figuras 4.4-4.6** podemos observar que as redes bidimensionais favorecem a delocalização eletrônica em orbitais π estendidos ao longo das estruturas, aumentando a mobilidade eletrônica e gerando uma gama de propriedades que são potencialmente interessantes para aplicações como propriedades elétricas e propriedades ópticas. Este efeito pode ser observado tanto para as redes puramente carbônicas (veja as **Figuras 4.4, 4.5**), quanto para as redes com átomos de impureza (veja a **Figura 4.6**). Foram feitos as simulações dos espectros de absorção para **a,b,c** estruturas sem e com átomos de impureza. Como um exemplo, mostramos na **Figura 4.7** os espectros para o plano **a** sem heteroátomos e com **N** e **Si**. Podemos ver, que estrutura com átomo **Si** possui uma linha a mais de absorção em baixas energias de espectro. Também todo espectro está localizado na direção de baixas energias aproximadamente 5 nm se comparar com o caso do puro carbono, que é diferente do caso da presença do átomo N, quando todo espectro está localizado em lado oposto.

Como temos interesse nos propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas bidimensionais infinitos, passamos a estudar os sistemas baseados das estruturas **b** (Plano1), **a** (Plano2), **c** (Plano3) e do grafeno. Na **Figura 4.3** estão apresentadas as células unitárias destas estruturas. Os detalhes iniciais da geometria, como as distâncias entre os átomos nos casos das redes finitas **a, b, c**, foram encontradas usando o Software Gamess. Usando esta informação, definimos os tamanhos iniciais das células unitárias, junto com cumprimentos das ligações (simples e duplas) para todos casos dos planos infinitos. Os resultados estão apresentados nas **Figuras 4.8-4.9**. Como podemos ver nestas Figuras, para estruturas de nosso interesse os resultados confiáveis podem ser atingidos se usar nos cálculos o valor para raio de corte de energia cinética (**ecut**) igual 30,0 Hartree e escolher o número de pontos **k** na zona Brillouin $12 \times 12 \times 12$. Estes são, então, os números que nós utilizamos nos cálculos das propriedades eletrônicas. Da mesma maneira, realizamos a escolha do melhor parâmetro de rede. Em todos

os casos usamos os dados de geometria iniciais obtidos pelo Gamess para as redes finitas e modificamos o parâmetro de rede diminuindo ou aumentando (com um passo de tamanho 0.03 Å) com $ecut = 30$ Hartree e $k=12 \times 12 \times 12$ considerados constantes. Os resultados estão apresentados na **Figura 4.10**. Nesta Figura os parâmetros das redes e comprimentos das ligações simples e duplas (correspondendo á energia mínima do sistema) são marcados pelas setas. Baseando nos valores otimizados de parâmetros das células (parâmetro da rede e comprimentos das ligações) fizemos as avaliações das bandas de energia de cada rede. Os resultados podem ser observados nas **Figuras 4.11- 4.13**. Podemos mencionar que os resultados para o Plano1, Plano2 e grafeno foram obtidos pelo ambos métodos ABINIT e Tight-Binding, enquanto os resultados para o Plano3 são baseados somente na utilização do método T-B, por causa das restrições dos recursos computacionais disponíveis.

O resultado qualitativo mais relevante é a mudança das propriedades eletrônicas no momento de passagem dos planos finitos aos infinitos. Por causa da diminuição significativa do gap de energia e a forma das bandas de energia as redes infinitas têm maior condutividade elétrica. Desta maneira, diferente dos planos finitos, as redes infinitas adquirem propriedades metálicas.

A aplicação prática do Software ABINIT para os sistemas com um grande número de átomos na célula unitária e com o nível de precisão necessários, requer a utilização de computadores de grande porte que não estavam disponíveis em nosso caso. Em alguns casos, as simulações foram, teoricamente, possíveis, mas o tempo necessário seria grande demais. Isso é certo principalmente para cálculos de nanotubos. Por esta causa aplicamos o método Tight-Binding, que é muito mais econômico e menos exigente computacionalmente. Com ajuda deste método obtivemos as bandas de energia para grafeno e para os Planos 1-3. No caso do grafeno reproduzimos os cálculos de livro [5], chegando aos mesmos resultados. Os

gráficos para os Planos 1-3 estão apresentados na **Figura 4.14**. Como podemos ver o método de Tight-Binding e o cálculo DFT (usando o programa ABINIT) proporcionam resultados qualitativamente muito próximos. A análise dos gráficos (obtidos por ambos os métodos) mostra que a mobilidade dos elétrons no Plano 1 é melhor de que nos Planos 2 e 3.

Quando comparamos qualitativamente GGA versus LDA os gráficos de energia e densidade de estados não demonstram diferenças consideráveis em suas estruturas. Existem diferenças em energias totais, parâmetros de rede e comprimentos de ligação C-C. De um modo geral é consenso que o GGA é o melhor funcional para o Carbono.

Outra análise que é importante efetuar é a comparação entre a estrutura eletrônica obtida via ABINIT e via Tight-Binding, **Figuras 4.11 a 4.14**. Obviamente não possuímos todas as bandas no cálculo Tight-Binding, pois utilizamos apenas um orbital por sítio. Entretanto os resultados Tight-Binding reproduzem as principais características encontradas nos cálculos ABINIT. Desta forma, apesar de ser uma abordagem simplista, o estudo destas novas fases de carbono via Tight-Binding com apenas um orbital por sítio pode ser empregada para analisar qualitativamente suas propriedades eletrônicas.

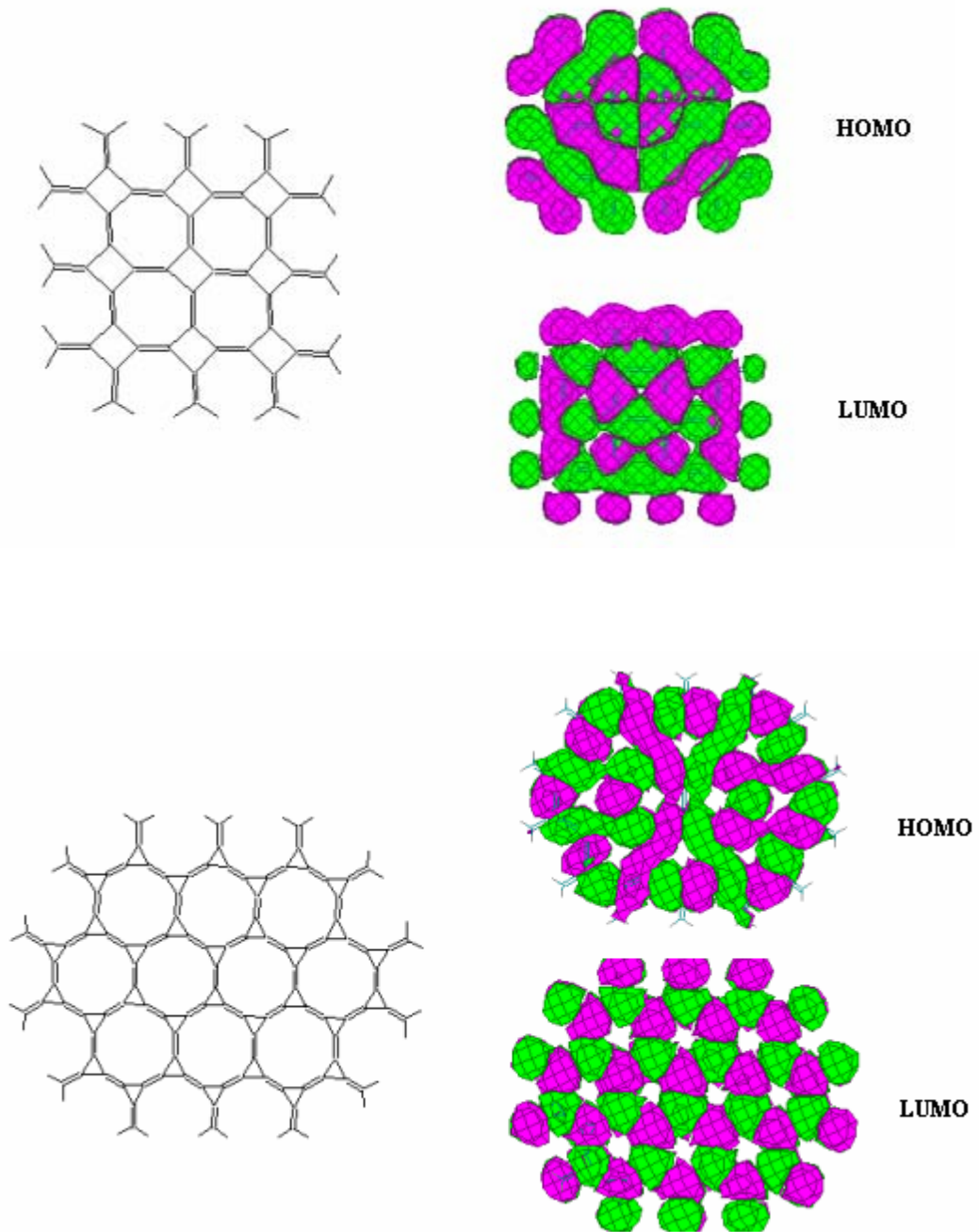


Figura 4.4. HOMO e LUMO para as redes finitas **a** e **b**.

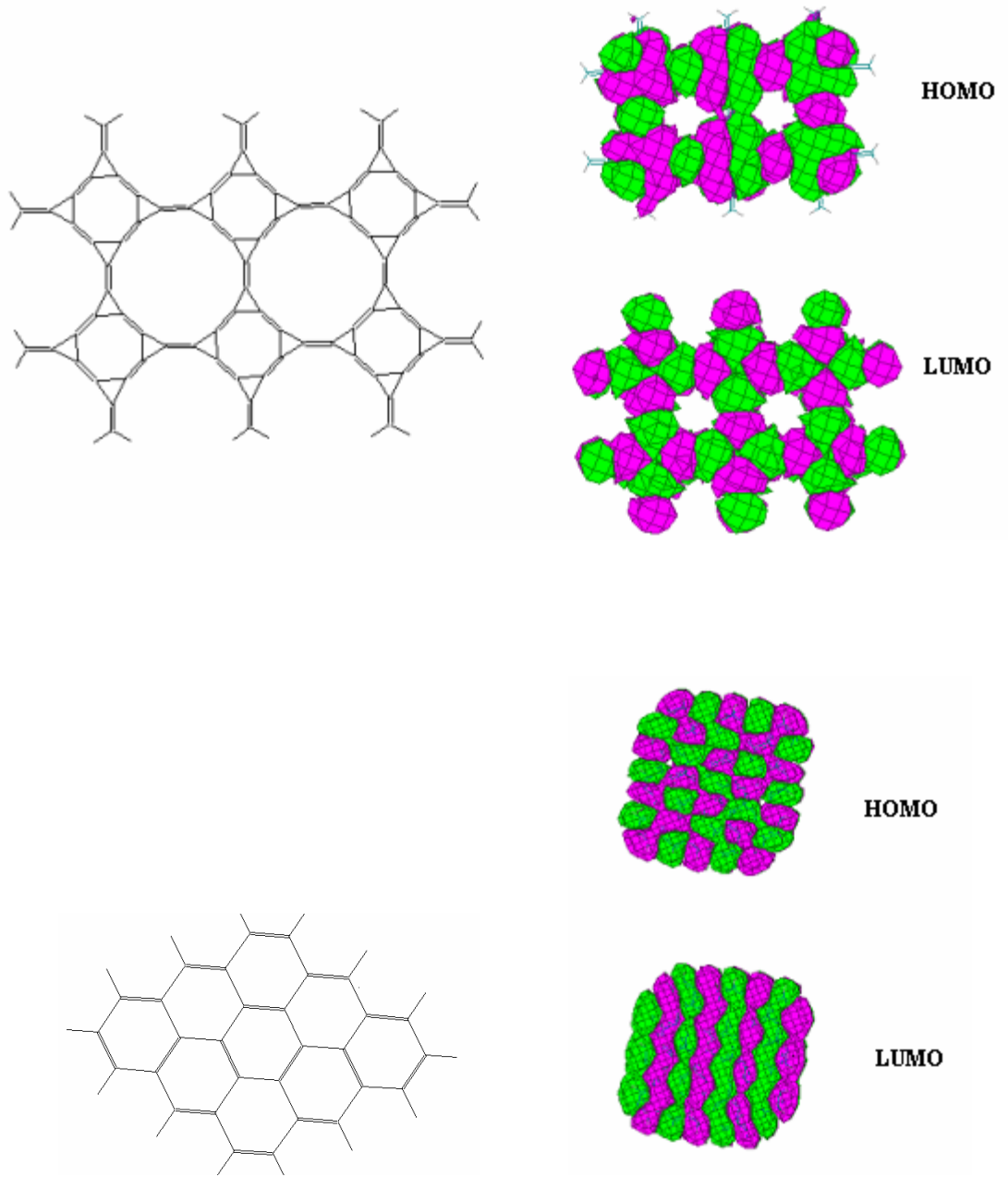


Figura 4.5. HOMO e LUMO para a rede finita c e para o grafeno.

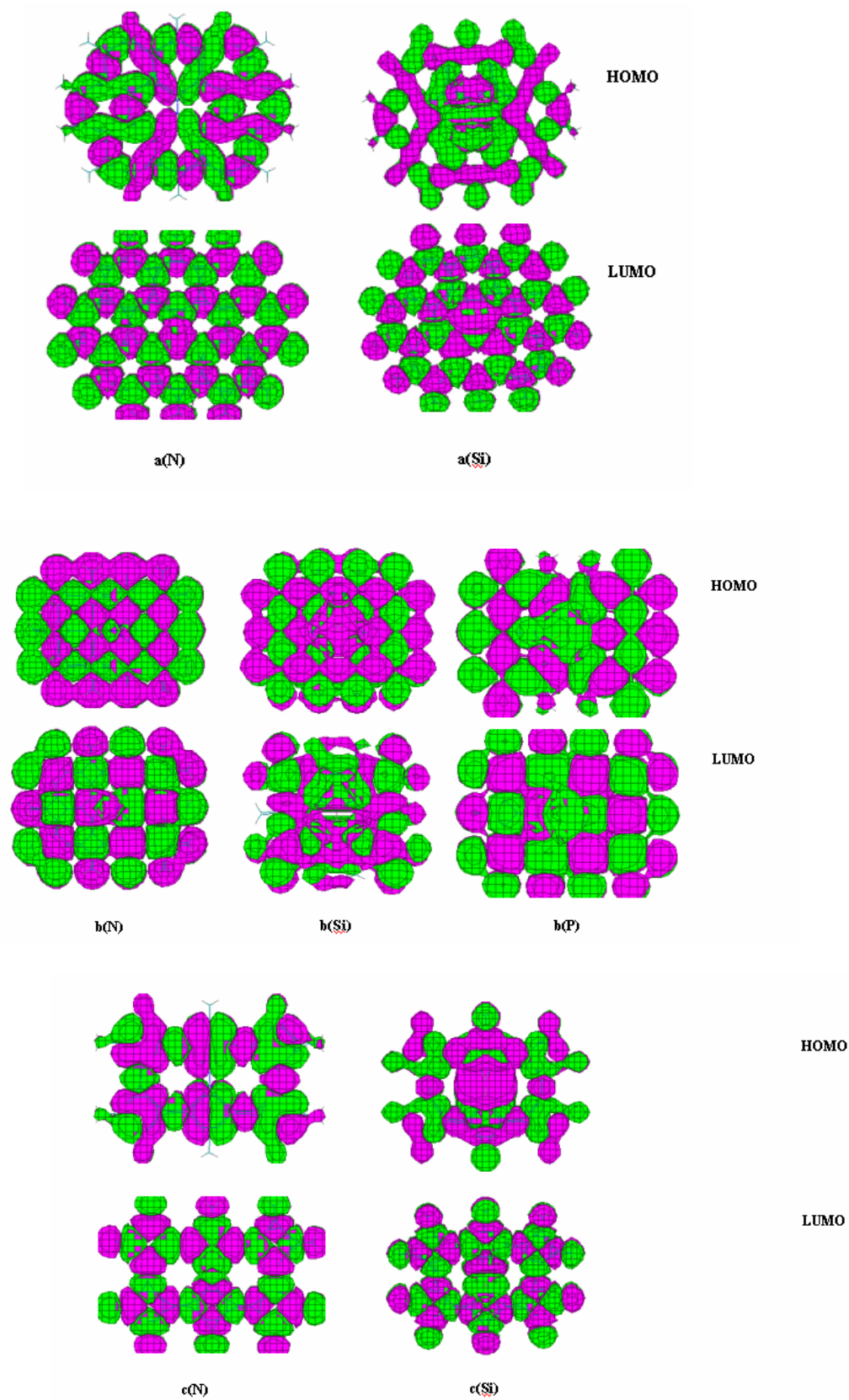


Fig. 4.6. HOMO e LUMO para as redes finitas **a**,**b**,**c** com um heteroátomo no centro da rede.

Absortividade Molar (1/mol-cm)

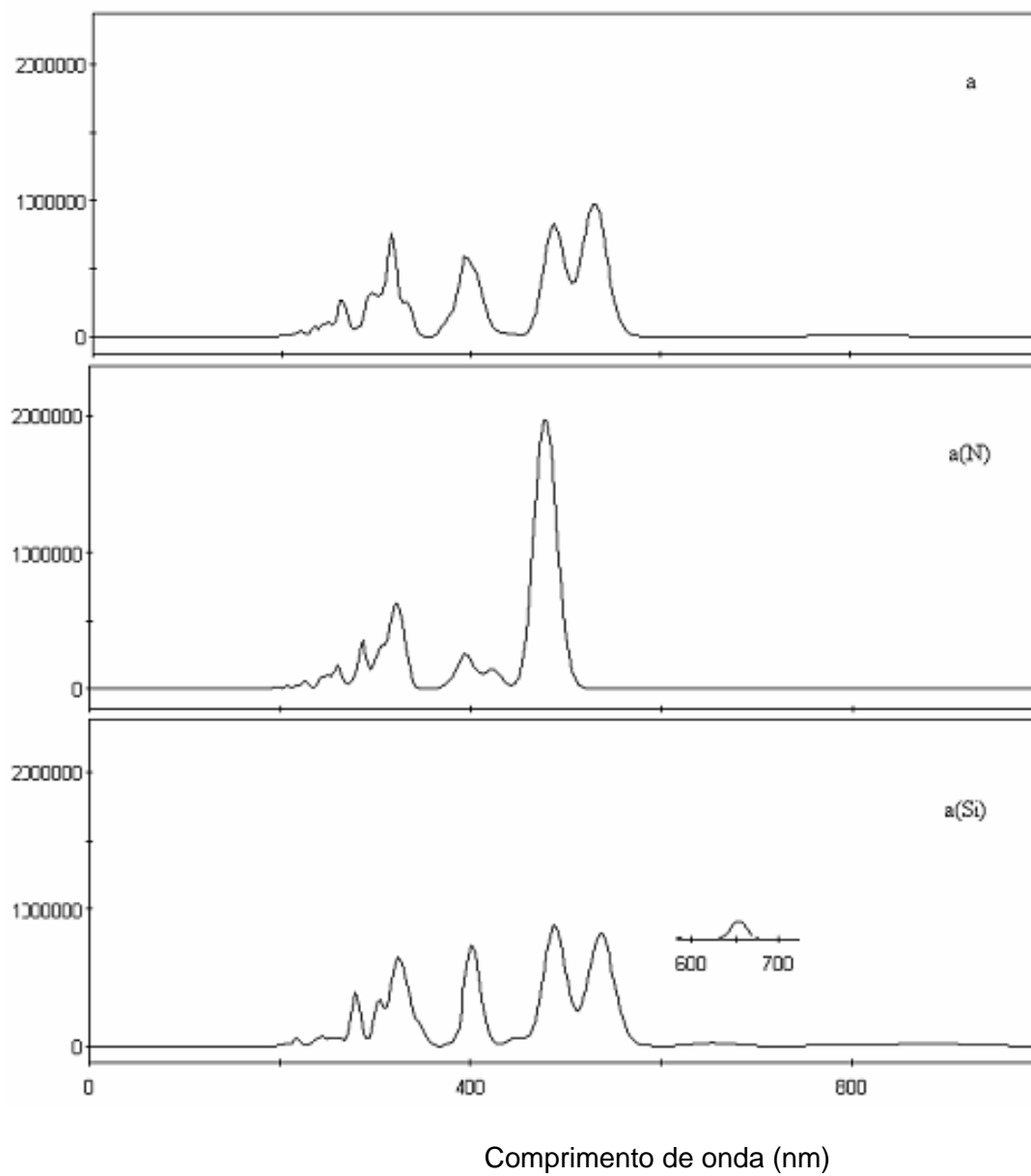


Figura 4.7. Os espectros de plano **a** sem heteroátomos e com dopagem dos átomos *N* e *Si*.

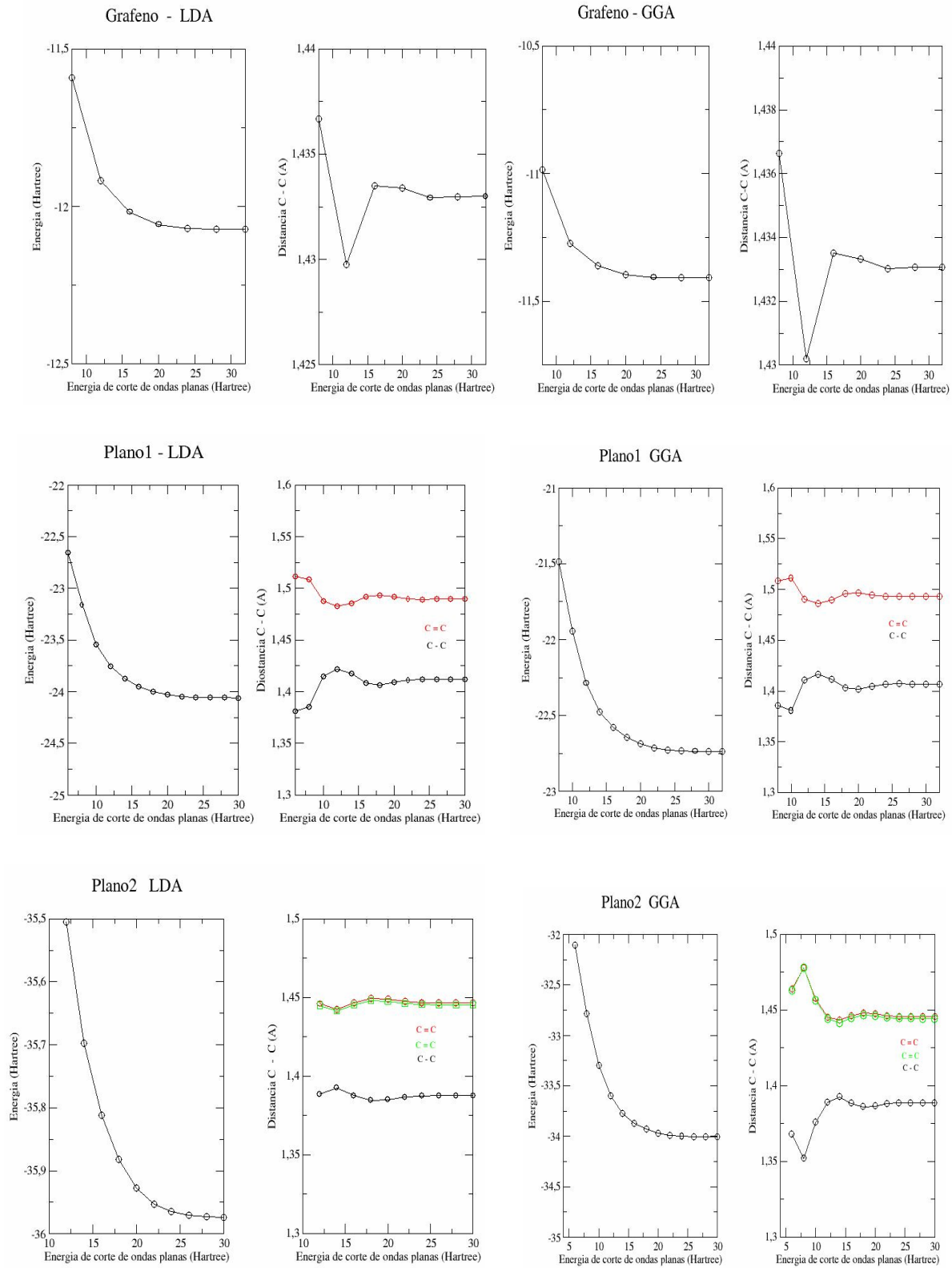


Figura 4.8. O ajuste da energia cinética de corte (*ecut*) para o software ABINIT.

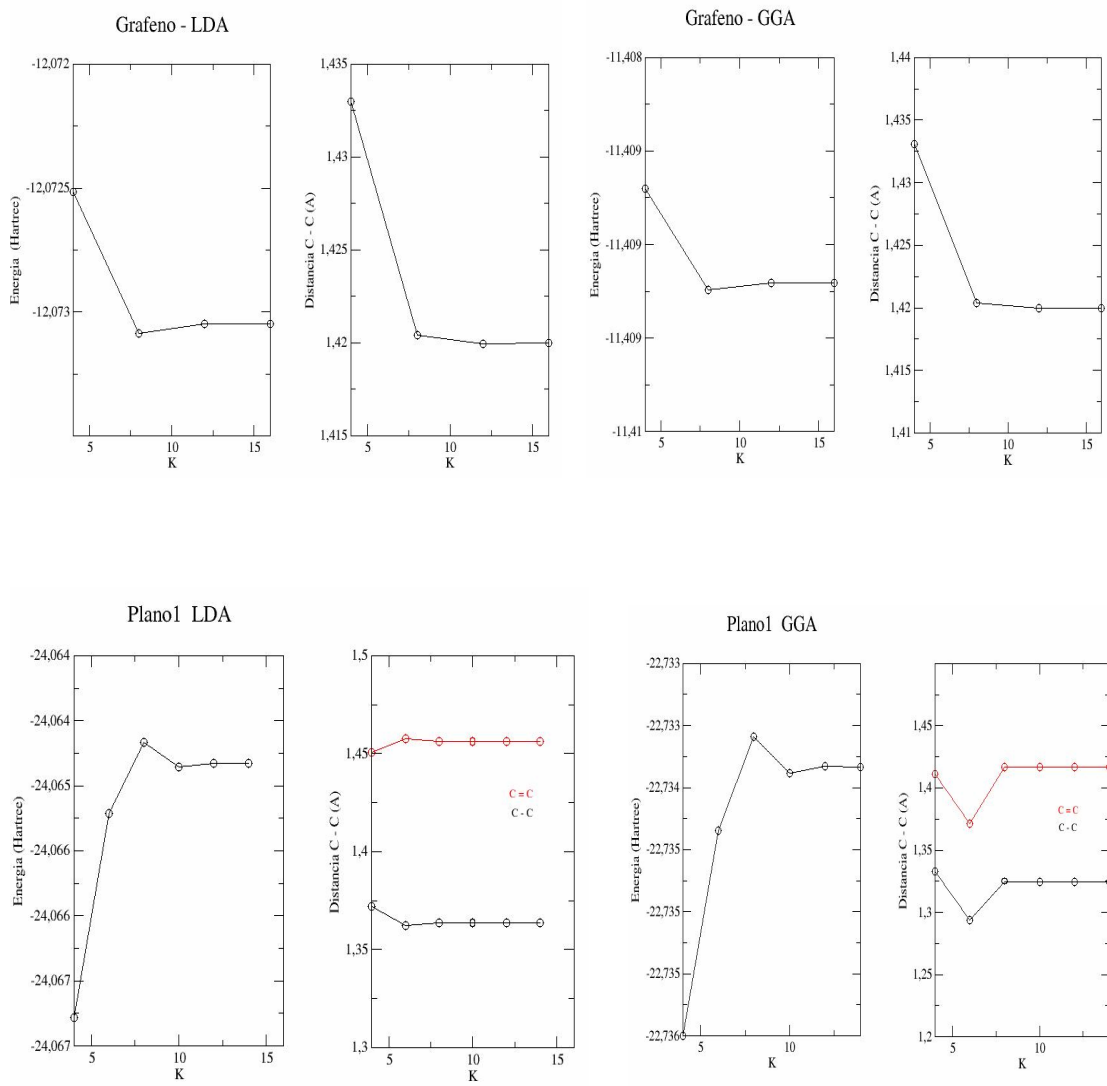


Figura 4.9. O ajuste do número de pontos k para o software ABINIT.

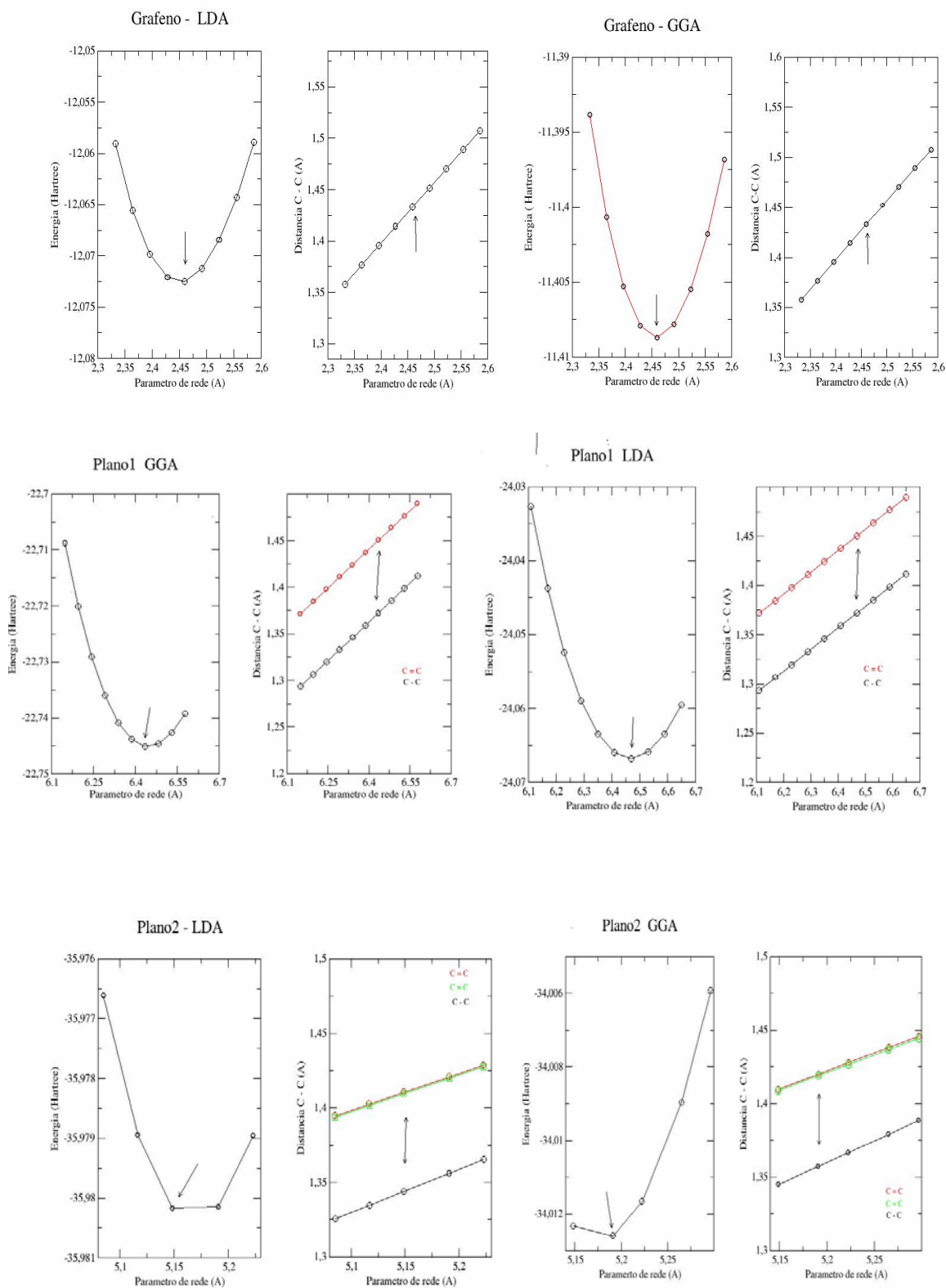


Figura 4.10. O ajustamento do parâmetro de rede para o software ABINIT.

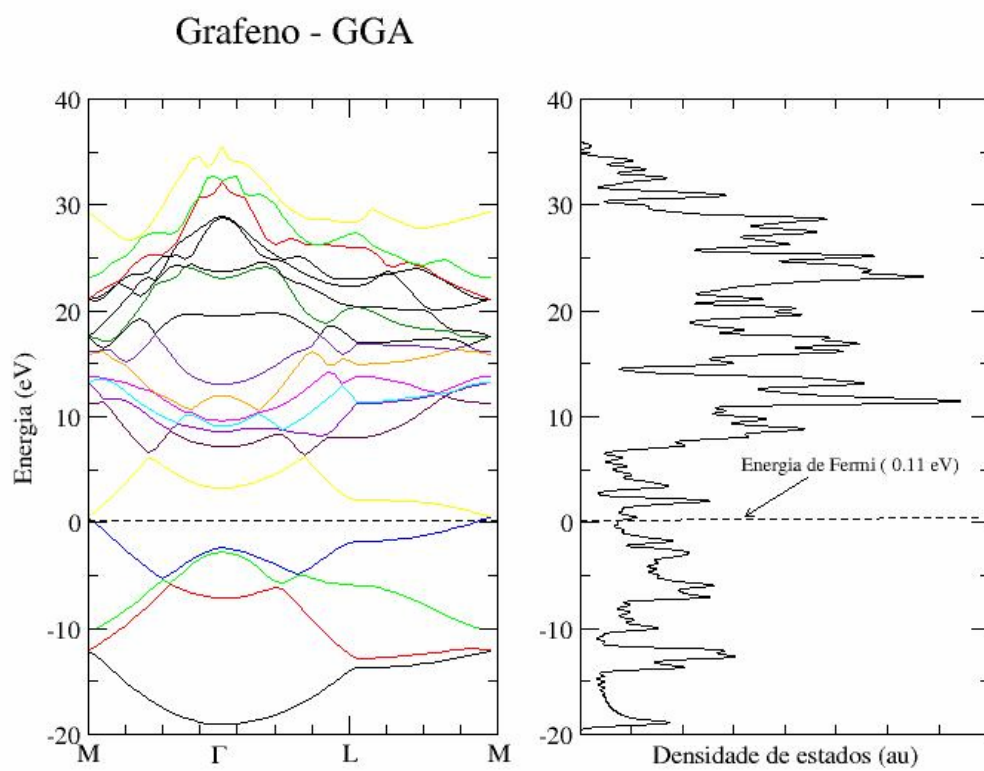
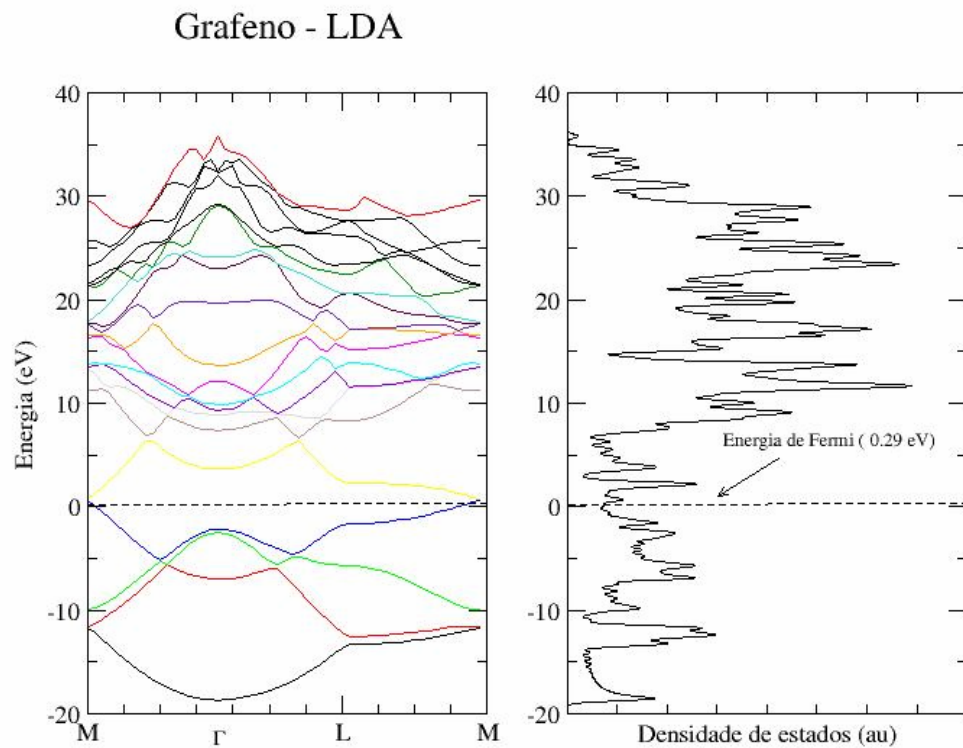


Figura 4.11. As bandas de energia e densidade de estados para o grafeno (ABINIT).
a.u. significa unidades arbitrárias.

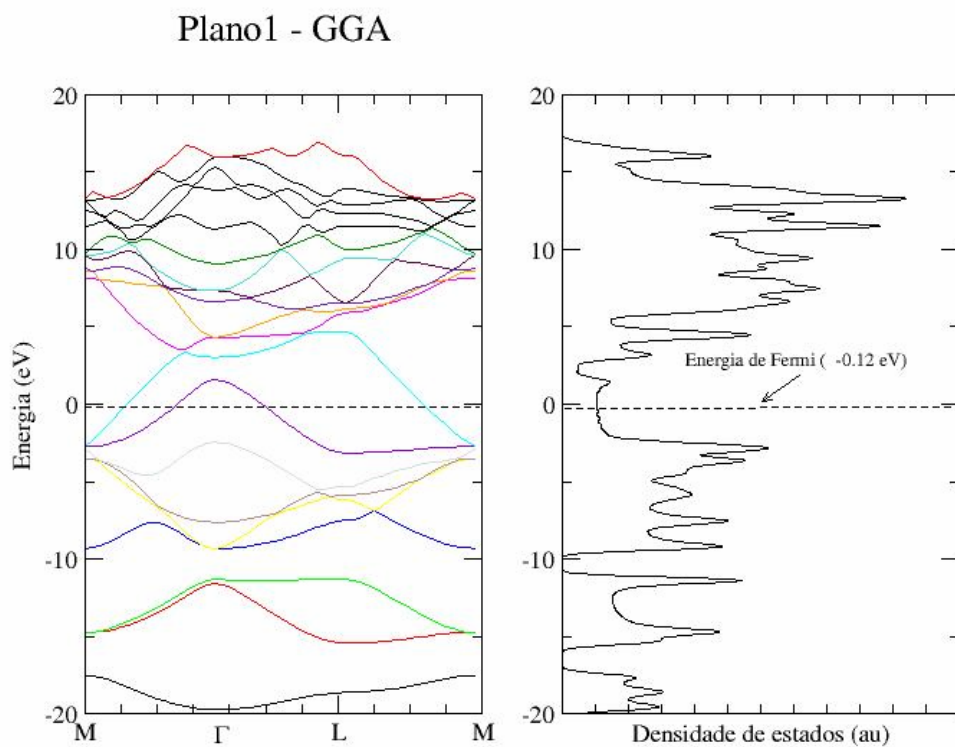
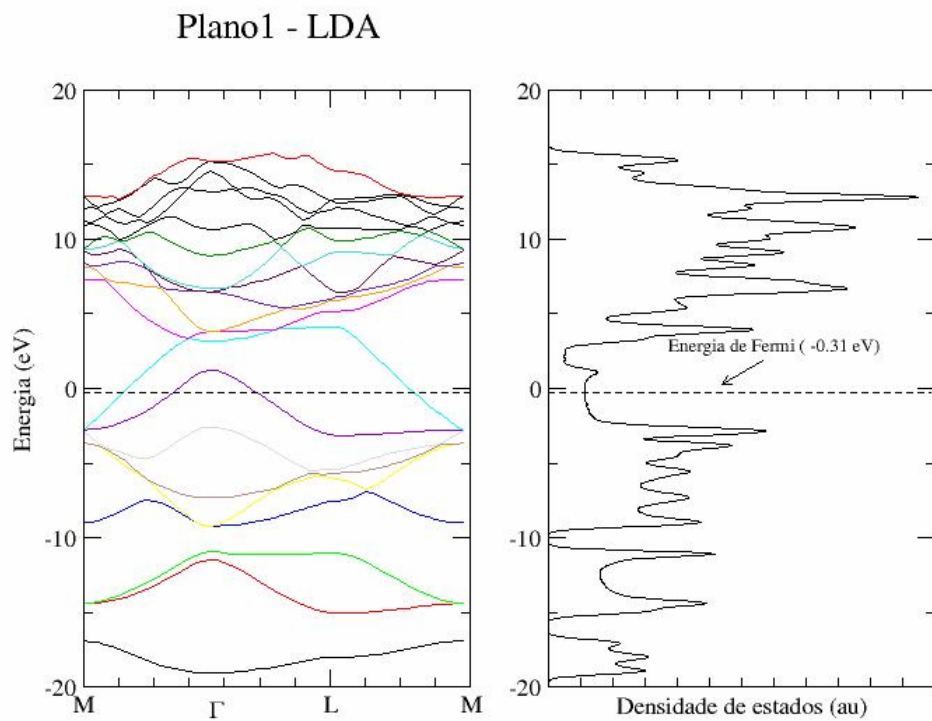


Figura 4.12. As bandas de energia e densidade de estados para o Plano 1 (ABINIT). a.u. significa unidades arbitrárias.

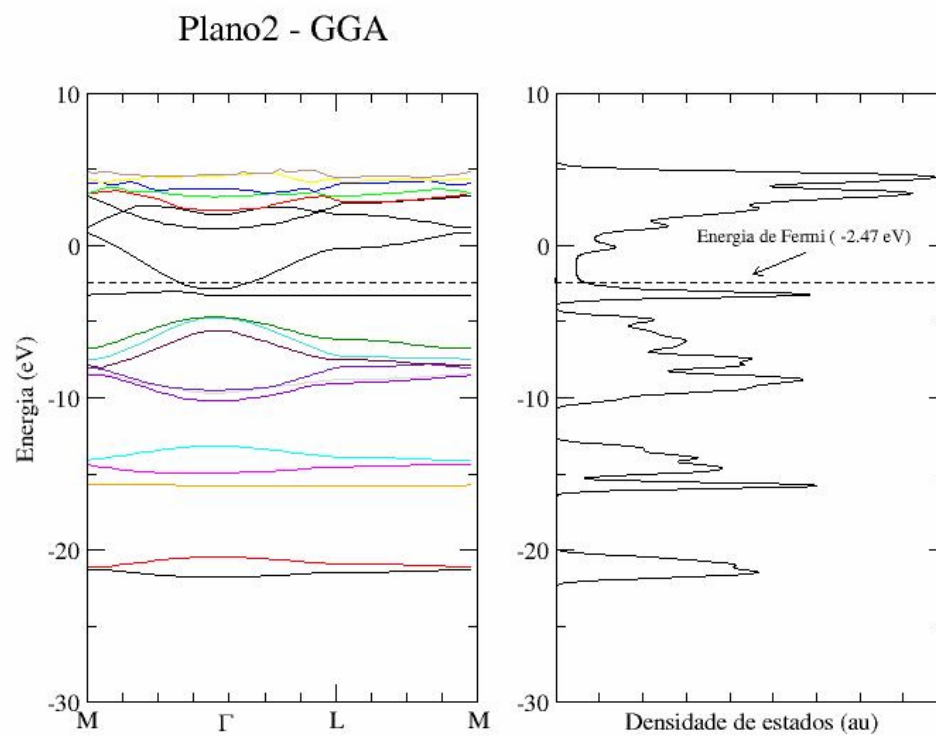
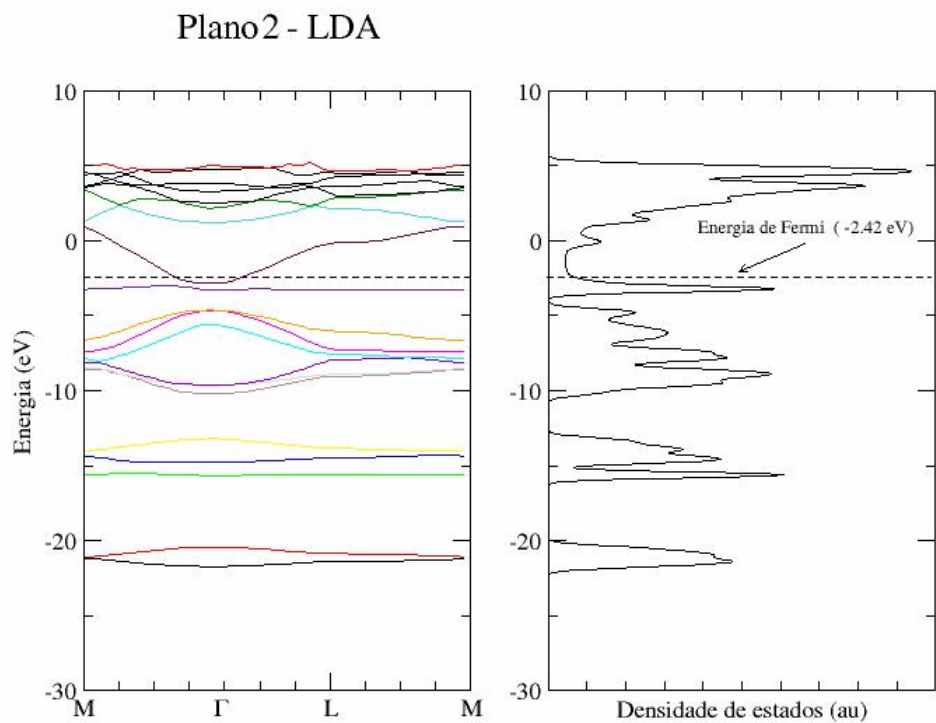


Figura 4.13. As bandas de energia e densidade de estados para o Plano 2 (ABINIT). a.u. significa unidades arbitrárias.

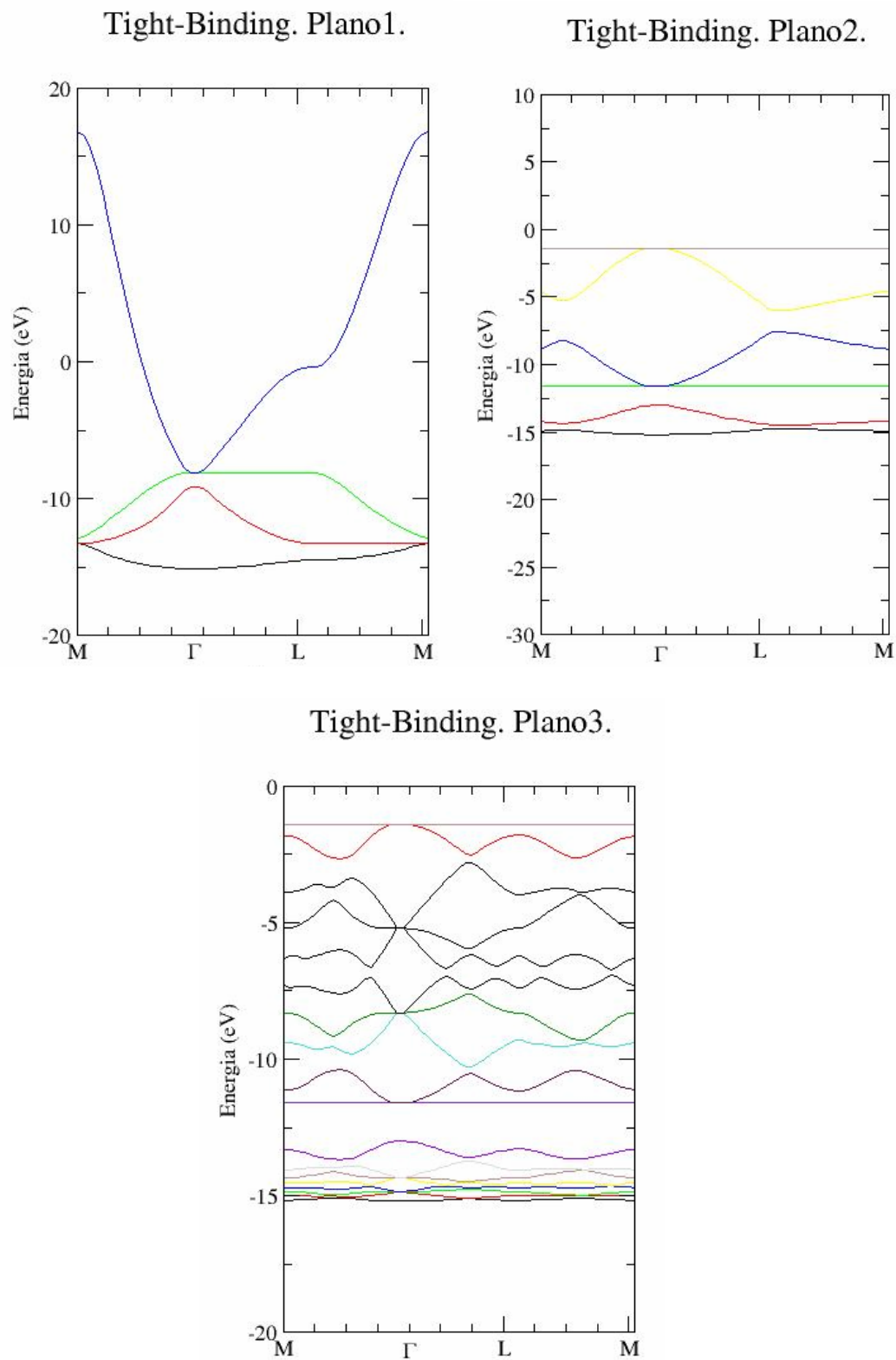


Figura 4.14. As bandas de energia para os Planos 1-3 (Tight-Binding).

Referências bibliográficas.

1. P. Ball, Designing the Molecular World. Chemistry at the Frontier, Princeton University Press (1993).
2. H.W. Kroto, J.R. Heath, C.S. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature (London), 318, 162 (1985).
3. S. Iijima, Nature (London), 354, 56 (1991).
4. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego (1996).
5. R. Sauto, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press (1998).
6. Ed.by T.W. Ebbesen, Carbon Nanotubes. Preparation and Properties, CRC Press (1997).
7. R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, J. Chem. Phys, **87**, N11, 6687-6699 (1987).
8. R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Science, **297**, 787-792 (2002).
9. R.H. Baughman, M.C. Biewer, J.P. Ferraris, J.S. Lamba, Synt. Met, **141**, 87-92 (2004).
10. A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, L. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko, Science, **282**, 897-901 (1998).
11. I.A.Udod, B.M. Bulychev, S.P. Sirotinkin, V.G. Babaev, Yu.P. Kudryavtsev, Synt. Met, **60**, 57 (1993).
12. Yu.P. Kudryavtsev, R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Mater. Sci, **31**, 5557 (1996).
13. F.J. García-Vidal, J.B. Pendry, Phys. Rev. Lett, **77**, 1163 (1996).
14. F.J. García-Vidal, J.B. Pendry, Prog. Surf. Sci, **50**, 55 (1995).

15. L. Bernasconi, P.A. Madden, J. Phys. Chem. B, **106**, 1161-1172 (2002).
16. M. Khantha, N.A. Cordero, L.M. Molina, J.A. Alonso, L.A. Girifalco, Phys. Rev.B, **70**, 25422 (2004).
17. S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C Dekker, Nature, **393**, 49 (1998).
18. R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris, Appl. Phys. Lett, **73**, 2447 (1998).
19. Ph. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel, S.J. Wind, Proc. Of the IEEE, **91**,1772 (2003).
20. E.S. Snow, J.P. Novak, P.M. Campbell, D. Park, Appl. Phys. Lett, **82**, 2145 (2003).
21. <http://www.abinit.org>
22. X. Gonze et al, Comp. Mat. Science, **25**, 478-492 (2002).
23. M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys, **64**, N4, 1045-1097 (1992).
24. D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, Solid State Com, **95**, N10, 685-690 (1995).
25. P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, Phys. Rev. B, **53**, N16, 10441 (1996).
26. M. Petersilka, V.J. Grossmann, E.K.V. Gross, Phys. Rev. Lett, **76**, N8, 1212-1215 (1996).
27. S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejón, Phys. Rev. B, **65**, 155411, 2002.
28. A. Mayer, Carbon, **42**, 2057-2066 (2004).
29. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, **46**, N3, 1804-1811 (1992).
30. P. Ordejón, D.A. Drabold, M.P. Grumbach, R.M. Martín, Phys. Rev. B, **48**, N19, 14646-14649 (1993).
31. S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejón, Phys. Rev. B, **66**, 035412 (2002).

32. L.-M. Pehg, Z.L. Zang, Z.Q. Xue, Q.D. Wu, Z.N. Gu, D.G. Pettifor, Phys. Rev. Lett, **85**, N15, 3249-3252 (2000).
33. V.R. Coluci, S.F. Braga, S.B. Legoas, D.S. Galvão, R.H. Baughman, Phys. Rev. B, **68**, 035430 (2003).
34. F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, Phys. Rev. B, **57**, N4, R2037 (1998).
35. A. Jensen, J.R. Hauptmann, J. Nugard, J. Sadowski, P.E. Lindelof, Nano Lett, **4**, N2, 349-352 (2004).
36. CAChe5.0, Fujitsu Limited, Chiba City, Chiba 2618588, Japan
(www.CACheSoftware.com)

Conclusões

Nesse trabalho investigamos vários problemas na área de Nanociências, envolvendo o estudo de materiais à base do carbono utilizando vários métodos teóricos e computacionais para obter suas propriedades estruturais e eletrônicas. As conclusões gerais dessa investigação são:

i) **Estruturas à base do cubano.**

Observamos, que os oligômeros saturados têm o gap maior, calor de formação menor e menor momento de dipolo elétrico do que os insaturados. A excitação eletrônica entre os orbitais HOMO e LUMO nos oligômeros insaturados é favorecida por ocorrer a energias mais baixas. Obtemos como resultado que tanto para oligômeros saturados quanto para insaturados (com grupos NH_2 e NO_2 ligados nas extremidades das cadeias) o HOMO está localizada no grupo amino e no seu cubo vizinho e o LUMO está localizada no grupo nitro e também no seu cubo vizinho. A distribuição dos orbitais mencionada acima é típica para todas as cadeias estudadas neste trabalho (independentemente de quantos cubos existirem a cadeia). Isso significa, que a excitação eletrônica entre o HOMO e o LUMO pode produzir transferência de carga do grupo doador ao grupo aceitador através do esqueleto molecular. A transferência de carga elétrica acontece entre as extremidades da cadeia e assim podemos concluir que estas estruturas poderiam ser usadas para sistemas onde a transferência de carga intramolecular é importante para seu funcionamento.

ii) **A série dos radialenos expandidos.**

O calor de formação relativo (calor de formação dividido pelo número de átomos de carbono) diminui quando o perímetro de molécula aumenta. O sistema molecular é mais estável como um anion na fase gasosa, isso é uma indicação à delocalização eletrônica

suportada pela forma plana de núcleo molecular, sugerindo que os radialenos expandidos podem ser reduzidos eletroquimicamente. Este caráter elétron aceitador é importante para explorá-los como precursores a novos tipos de sistemas feitos à base de carbono e materiais ricos em carbono. A importância de estudo de materiais oligoméricos acíclicos (AOM -- acyclic oligomeric materials) está relacionada com sua possível ocorrência durante o processo de síntese de materiais cíclicos como radialenos expandidos. Os resultados de calor de formação, obtido pela otimização estrutural dos AOM usados para a síntese de radialenos expandidos, mostram que a energia de estabilização de AOM praticamente não depende de seu tamanho. Uma consequência importante é a confirmação da abordagem defendida por Boldi e Diederich [7] sobre a vantagem de reações de ciclização comparando com reações de polimerização. O primeiro método de criação de radialenos corresponde à menor energia da formação e provavelmente pode ser realizada na prática com maior facilidade. A interpretação natural de igualdade entre as energias de formação para moléculas trans e cis é que é permitida a presença de ambos isômeros misturados como resultado de síntese destes AOM. Estatisticamente podemos esperar aparecimento destas moléculas em proporção igual. Além disso, as propriedades eletrônicas associadas aos níveis de fronteira (HOMO e LUMO), a energia $\Delta E = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ bem como a delocalização destes orbitais ao longo de todo o esqueleto molecular indicam que os radialenos expandidos possam ser utilizados como precursores de novas estruturas em escala nanométrica, sistemas 1D e 2D como nanotubos e planos infinitos.

iii) **Novas estruturas planares de carbono.**

Para planos finitos nossos resultados mostram que dopagem com átomo *Si* diminui a energia do gap, mas a presença do átomo *N* ou *P* aumenta quando comparados com

estruturas construídas somente com átomos do carbono. Podemos observar que as redes bidimensionais favorecem a delocalização eletrônica em orbitais π estendidos ao longo das estruturas, aumentando a mobilidade eletrônica e gerando uma gama de propriedades que são potencialmente interessantes para aplicações onde propriedades de condutores e semicondutores são necessárias. Este efeito pode ser observado tanto para as redes puras de carbono, quanto para as redes com átomos de impureza. Como nós observamos as propriedades eletrônicas quando comparamos planos finitos com os infinitos mudam drasticamente, as redes infinitas possuem propriedades metálicas.

A aplicação prática do Software ABINIT para os sistemas com um grande número de átomos na célula unitária, requer a utilização de computadores de grande porte que não estavam disponíveis para um dos casos estudados. Em alguns casos, as simulações foram possíveis, mas o tempo necessário para concluir os cálculos foi grande demais. Isso é certo principalmente para cálculos de nanotubos. Por esta causa aplicamos o método Tight-Binding, que é muito mais econômico e computacionalmente menos exigente. Com ajuda deste método obtivemos as bandas de energia para grafeno e a densidade de estados para os Planos 1-3. No caso do grafeno reproduzimos os resultados encontrados na literatura [5]. Os resultados para os Planos 1-3 (apresentados na **Figura 4.13**) demonstram o caráter metálico destes sistemas. Como podemos ver o método de Tight-Binding e o cálculo DFT (usando o programa ABINIT) exibem resultados qualitativos muito próximos. O análise dos gráficos mostra que a mobilidade dos elétrons no Plano 1 é maior de que nos Planos 2 e 3. Quando comparamos GGA versus LDA os gráficos de energia e densidade de estados não demonstram diferenças consideráveis em suas estruturas. Existem diferenças em energias totais, parâmetros de rede e comprimentos de ligação C-C. De um modo geral é consenso que o GGA é o melhor funcional para o Carbono.

Outra análise que é importante efetuar é a comparação entre a estrutura eletrônica obtida via ABINIT e via Tight-Binding, **Figuras 4.11 a 4.14**. Obviamente não possuímos todas as bandas no cálculo Tight-Binding, pois utilizamos apenas um orbital por sítio. Entretanto os resultados Tight-Binding reproduzem as principais características encontradas nos cálculos ABINIT. Desta forma, apesar de ser uma abordagem simplista, o estudo destas novas fases de carbono via Tight-Binding com apenas um orbital por sítio pode ser empregada para analisar qualitativamente suas propriedades eletrônicas.

Os resultados apresentados nesta tese indicam possíveis linhas de estudo na área de nosso interesse. Em particular, seria interessante realizar um estudo teórico das propriedades eletrônicas e elásticas para vários tipos de nanotubos de diferentes diâmetros e quiralidades, construídos à base de estruturas planares, estudadas nesta tese. Além disso, existe uma possibilidade de análise da estabilidade destes nanotubos e estruturas planas comparando com o C_{60} e grafeno.

Apêndice A. Cálculo das Bandas π para o Plano1, baseado na aproximação Tight-Binding

Neste apêndice apresentamos um esquema das contas para obtenção da estrutura de bandas dos planos à base do carbono [1,2]. Este método foi utilizado no Capítulo 4 para análise de estrutura eletrônica para redes planas. Como um exemplo consideraremos o Plano 1 (veja Capítulo 4 para detalhes da classificação das estruturas planares). A célula unitária para o Plano 1 contém 4 átomos (marcados com números **1, 2, 3, 4**), como está apresentado na Figura A.1.

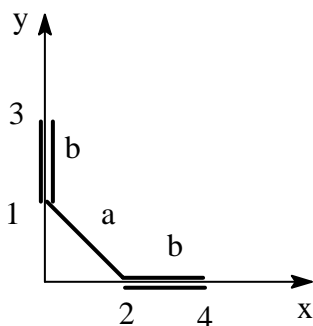


Figura A.1. A célula unitária do Plano 1. Os números 1, 2, 3, 4 indicam as posições dos átomos de carbono. Notações utilizadas são seguintes: *a* - ligação simples, *b* - ligação dupla.

A descrição de contas da estrutura de bandas eletrônicas com método de Tight-Binding está apresentada na Seção 1.3. Cada átomo de carbono é representado por uma orbital $2p_z$, levando em conta somente interações com primeiros vizinhos [3]. Como já foi definido no texto da Figura A.1, a ligação simples é marcado como *a* e a ligação dupla como *b*. Em nossos cálculos no caso de Plano 1 usaremos os seguintes dados obtidos pela

otimização de parâmetro de rede com software ABINIT: $a=1.4505 \text{ \AA}$, $b = 1.3729 \text{ \AA}$. Os vetores posições dos átomos de célula unitária são

$$\vec{r}_1 = a \frac{\sqrt{2}}{2} \hat{j}, \quad \vec{r}_2 = a \frac{\sqrt{2}}{2} \hat{i}, \quad \vec{r}_3 = \left(b + a \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \hat{j}, \quad \vec{r}_4 = \left(b + a \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \hat{i}.$$

A função de onda total é apresentada como combinação linear de funções atômicas

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^4 c_j \phi_j(\vec{r}), \quad \text{onde } \phi_m(\vec{r}) = \sum_m e^{i\vec{k}\vec{r}_m} p_z(\vec{r} - \vec{r}_m) \text{ e a função } p_z(\vec{r} - \vec{r}_m) \text{ corresponde a}$$

função $2p_z$ para o átomo isolado de carbono. O procedimento do método Tight-Binding

(como foi discutido na Seção 1.3) é construir a matriz de operador Hamiltoniano \hat{H} e a

matriz de sobreposição (overlap) \hat{S} :

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{vmatrix} \quad \text{e} \quad \hat{S} = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{vmatrix}.$$

Os elementos da matriz \hat{H} têm forma

$$H_{\mu\nu}(\vec{k}) = \int \phi_{\mu}^*(\vec{k}, \vec{r}) \hat{H} \phi_{\nu}(\vec{k}, \vec{r}) d^3 r,$$

e os elementos da matriz de sobreposição \hat{S} são escritos como

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \int \phi_{\mu}^*(\vec{k}, \vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{k}, \vec{r}) d^3 r.$$

Os cálculos explícitos dos elementos destas matrizes levam os resultados

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \int \phi_j^*(\vec{k}, \vec{r}) \hat{H} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) d^3 r = \alpha,$$

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = \int \phi_j^*(\vec{k}, \vec{r}) \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) d^3 r = 1.$$

Aqui e a diante usamos as notações

α - energia de orbital $2p_z$,

β_1 - integral do Coulomb associado a ligação simples,

β_2 - integral do Coulomb associado a ligação dupla,

γ_1 - integral de sobreposição associado a ligação simples,

γ_2 - integral de sobreposição associado a ligação dupla.

A forma explícita destes coeficientes pode ser vista usando exemplos

$$\beta_1 = \int p_z^1(\vec{r} - \vec{r}_1) \hat{H} p_z^2(\vec{r} - \vec{r}_2) d^3 r, \text{ para interação entre átomos 1 e 2 (ou 2 e 1);}$$

$$\beta_2 = \int p_z^2(\vec{r} - \vec{r}_2) \hat{H} p_z^4(\vec{r} - \vec{r}_4) d^3 r, \text{ para interação entre átomos 2 e 4 (ou 4 e 2). A mesma}$$

forma aparece nos casos de pares de átomos 1 e 3 (3 e 1).

$$\gamma_1 = \int p_z^1(\vec{r} - \vec{r}_1) p_z^2(\vec{r} - \vec{r}_2) d^3 r, \text{ para interação entre átomos 1 e 2 (ou 2 e 1);}$$

$$\gamma_2 = \int p_z^2(\vec{r} - \vec{r}_2) p_z^4(\vec{r} - \vec{r}_4) d^3 r, \text{ para interação entre átomos 2 e 4 (ou 4 e 2, também 1 e 3}$$

ou 3 e 1).

Os outros elementos das matrizes \hat{H} e \hat{S} aparecem da seguinte forma:

$$H_{12} = \beta_1 \exp\left\{-ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_y - k_x)\right\}, \quad S_{12} = \gamma_1 \exp\left\{-ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_y - k_x)\right\},$$

$$H_{13} = \beta_2 \exp\{ibk_y\}, \quad S_{13} = \gamma_2 \exp\{ibk_y\},$$

$$H_{14} = \beta_1 \exp\left\{-ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x + k_y)\right\}, \quad S_{14} = \gamma_1 \exp\left\{-ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x + k_y)\right\},$$

$$H_{21} = \beta_1 \exp\left\{ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_y - k_x)\right\}, \quad S_{21} = \gamma_1 \exp\left\{ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_y - k_x)\right\},$$

$$H_{31} = \beta_2 \exp\{-ibk_y\}, \quad S_{31} = \gamma_2 \exp\{-ibk_y\},$$

$$\begin{aligned}
H_{41} &= \beta_1 \exp\left\{ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x + k_y)\right\}, & S_{41} &= \gamma_1 \exp\left\{ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x + k_y)\right\}, \\
H_{23} &= \beta_1 \exp\left\{-ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x + k_y)\right\}, & S_{23} &= \gamma_1 \exp\left\{-ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x + k_y)\right\}, \\
H_{24} &= \beta_2 \exp\{ibk_x\}, & S_{24} &= \gamma_2 \exp\{ibk_x\}, \\
H_{34} &= \beta_1 \exp\left\{-ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x - k_y)\right\}, & S_{34} &= \gamma_1 \exp\left\{-ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x - k_y)\right\}, \\
H_{43} &= \beta_1 \exp\left\{ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x - k_y)\right\}, & S_{43} &= \gamma_1 \exp\left\{ia \frac{\sqrt{2}}{2}(k_x - k_y)\right\}.
\end{aligned}$$

Para definir as bandas de energia precisamos resolver a equação $\det[\hat{H} - E(\vec{k})\hat{S}] = 0$ para determinados valores de \mathbf{k} . Para este fim nós temos que definir a rede recíproca, a primeira zona de Brillouin e também os pontos \mathbf{k} nos eixos da simetria.

Os vetores da rede recíproca para o Plano 1 podem ser obtidos através das condições

$$\vec{k}_1 \vec{a}_2 = \vec{k}_2 \vec{a}_1 = 0, \quad \vec{k}_1 \vec{a}_1 = \vec{k}_2 \vec{a}_2 = 2\pi,$$

onde \vec{a}_1, \vec{a}_2 são os vetores de célula unitária. A solução destas equações têm a forma

$$\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{b + a\sqrt{2}} \hat{i} \quad \text{e} \quad \vec{k}_2 = \frac{2\pi}{b + a\sqrt{2}} \hat{j}.$$

A rede recíproca do Plano 1 e os pontos \mathbf{k} nos eixos da simetria de primeira zona de Brillouin são mostrados na Figura A.2.

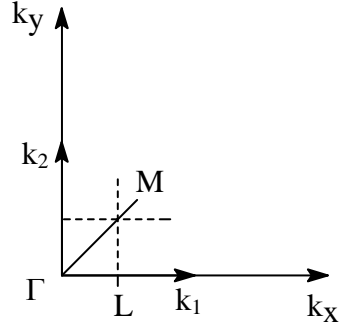


Figura A.2.

Os coordenadas (valores de k) para pontos são seguintes:

$$\Gamma(0; 0), \quad M\left(\frac{2\pi}{b+a\sqrt{2}}, \frac{2\pi}{b+a\sqrt{2}}\right), \quad L\left(\frac{2\pi}{b+a\sqrt{2}}; 0\right).$$

Calculamos $E(\vec{k})$ para 18 pontos de \mathbf{k} nos eixos da simetria de primeira zona de Brillouin.

Os autovalores para cada valor de \mathbf{k} são

$$E(k_x, k_y) = \frac{\alpha \mp \left\{ \beta_2^2 \mp \beta_1 \beta_2 \left[2 \cos[(k_x - k_y)(b + a\sqrt{2})] \right]^{1/2} \right\}^{1/2}}{1 \mp \left\{ \gamma_2^2 \mp \gamma_1 \gamma_2 \left[2 \cos[(k_x - k_y)(b + a\sqrt{2})] \right]^{1/2} \right\}^{1/2}}.$$

Da mesma maneira foram feitos os cálculos das bandas de energia para os Planos 2 e 3. Nestes casos as contas foram mais complicadas, porque estes planos possuem maior número de átomos (6 átomos no caso de Plano 2 e 24 átomos no Plano 3) na célula unitária. Lembramos que no caso do Plano 1 só tem 4 átomos na célula unitária, que corresponde á matrizes 4x4 nas fórmulas para as matrizes \hat{H} e \hat{S} acima.

Os valores dos parâmetros α , β_1 , β_2 são, naturalmente, os mesmos para todos casos. Eles foram obtidos utilizando os elementos de matriz da Teoria Hückel Estendida [4]. Os detalhes desta conta podem ser facilmente encontrados, por exemplo, no artigo [4] (veja

Conclusões

Nesse trabalho investigamos vários problemas na área de Nanociências, envolvendo o estudo de materiais à base do carbono utilizando vários métodos teóricos e computacionais para obter suas propriedades estruturais e eletrônicas. As conclusões gerais dessa investigação são:

i) **Estruturas à base do cubano.**

Observamos, que os oligômeros saturados têm o gap maior, calor de formação menor e menor momento de dipolo elétrico do que os insaturados. A excitação eletrônica entre os orbitais HOMO e LUMO nos oligômeros insaturados é favorecida por ocorrer a energias mais baixas. Obtemos como resultado que tanto para oligômeros saturados quanto para insaturados (com grupos NH_2 e NO_2 ligados nas extremidades das cadeias) o HOMO está localizada no grupo amino e no seu cubo vizinho e o LUMO está localizada no grupo nitro e também no seu cubo vizinho. A distribuição dos orbitais mencionada acima é típica para todas as cadeias estudadas neste trabalho (independentemente de quantos cubos existirem a cadeia). Isso significa, que a excitação eletrônica entre o HOMO e o LUMO pode produzir transferência de carga do grupo doador ao grupo aceitador através do esqueleto molecular. A transferência de carga elétrica acontece entre as extremidades da cadeia e assim podemos concluir que estas estruturas poderiam ser usadas para sistemas onde a transferência de carga intramolecular é importante para seu funcionamento.

ii) **A série dos radialenos expandidos.**

O calor de formação relativo (calor de formação dividido pelo número de átomos de carbono) diminui quando o perímetro de molécula aumenta. O sistema molecular é mais estável como um anion na fase gasosa, isso é uma indicação à delocalização eletrônica

suportada pela forma plana de núcleo molecular, sugerindo que os radialenos expandidos podem ser reduzidos eletroquimicamente. Este caráter elétron aceitador é importante para explorá-los como precursores a novos tipos de sistemas feitos à base de carbono e materiais ricos em carbono. A importância de estudo de materiais oligoméricos acíclicos (AOM -- acyclic oligomeric materials) está relacionada com sua possível ocorrência durante o processo de síntese de materiais cíclicos como radialenos expandidos. Os resultados de calor de formação, obtido pela otimização estrutural dos AOM usados para a síntese de radialenos expandidos, mostram que a energia de estabilização de AOM praticamente não depende de seu tamanho. Uma consequência importante é a confirmação da abordagem defendida por Boldi e Diederich [7] sobre a vantagem de reações de ciclização comparando com reações de polimerização. O primeiro método de criação de radialenos corresponde à menor energia da formação e provavelmente pode ser realizada na prática com maior facilidade. A interpretação natural de igualdade entre as energias de formação para moléculas trans e cis é que é permitida a presença de ambos isômeros misturados como resultado de síntese destes AOM. Estatisticamente podemos esperar aparecimento destas moléculas em proporção igual. Além disso, as propriedades eletrônicas associadas aos níveis de fronteira (HOMO e LUMO), a energia $\Delta E = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ bem como a delocalização destes orbitais ao longo de todo o esqueleto molecular indicam que os radialenos expandidos possam ser utilizados como precursores de novas estruturas em escala nanométrica, sistemas 1D e 2D como nanotubos e planos infinitos.

iii) **Novas estruturas planares de carbono.**

Para planos finitos nossos resultados mostram que dopagem com átomo *Si* diminui a energia do gap, mas a presença do átomo *N* ou *P* aumenta quando comparados com

estruturas construídas somente com átomos do carbono. Podemos observar que as redes bidimensionais favorecem a delocalização eletrônica em orbitais π estendidos ao longo das estruturas, aumentando a mobilidade eletrônica e gerando uma gama de propriedades que são potencialmente interessantes para aplicações onde propriedades de condutores e semicondutores são necessárias. Este efeito pode ser observado tanto para as redes puras de carbono, quanto para as redes com átomos de impureza. Como nós observamos as propriedades eletrônicas quando comparamos planos finitos com os infinitos mudam drasticamente, as redes infinitas possuem propriedades metálicas.

A aplicação prática do Software ABINIT para os sistemas com um grande número de átomos na célula unitária, requer a utilização de computadores de grande porte que não estavam disponíveis para um dos casos estudados. Em alguns casos, as simulações foram possíveis, mas o tempo necessário para concluir os cálculos foi grande demais. Isso é certo principalmente para cálculos de nanotubos. Por esta causa aplicamos o método Tight-Binding, que é muito mais econômico e computacionalmente menos exigente. Com ajuda deste método obtivemos as bandas de energia para grafeno e a densidade de estados para os Planos 1-3. No caso do grafeno reproduzimos os resultados encontrados na literatura [5]. Os resultados para os Planos 1-3 (apresentados na **Figura 4.13**) demonstram o caráter metálico destes sistemas. Como podemos ver o método de Tight-Binding e o cálculo DFT (usando o programa ABINIT) exibem resultados qualitativos muito próximos. O análise dos gráficos mostra que a mobilidade dos elétrons no Plano 1 é maior de que nos Planos 2 e 3. Quando comparamos GGA versus LDA os gráficos de energia e densidade de estados não demonstram diferenças consideráveis em suas estruturas. Existem diferenças em energias totais, parâmetros de rede e comprimentos de ligação C-C. De um modo geral é consenso que o GGA é o melhor funcional para o Carbono.

Outra análise que é importante efetuar é a comparação entre a estrutura eletrônica obtida via ABINIT e via Tight-Binding, **Figuras 4.11 a 4.14**. Obviamente não possuímos todas as bandas no cálculo Tight-Binding, pois utilizamos apenas um orbital por sítio. Entretanto os resultados Tight-Binding reproduzem as principais características encontradas nos cálculos ABINIT. Desta forma, apesar de ser uma abordagem simplista, o estudo destas novas fases de carbono via Tight-Binding com apenas um orbital por sítio pode ser empregada para analisar qualitativamente suas propriedades eletrônicas.

Os resultados apresentados nesta tese indicam possíveis linhas de estudo na área de nosso interesse. Em particular, seria interessante realizar um estudo teórico das propriedades eletrônicas e elásticas para vários tipos de nanotubos de diferentes diâmetros e quiralidades, construídos à base de estruturas planares, estudadas nesta tese. Além disso, existe uma possibilidade de análise da estabilidade destes nanotubos e estruturas planas comparando com o C_{60} e grafeno.

também o livro [2] e artigos [5,6]). Neste capítulo usamos os coeficientes α, β_1, β_2 em forma apresentada em [5] e coeficientes (valores) de γ_1, γ_2 em forma de [6].

O valor de auto-energia do átomo de carbono é $\alpha = -11.4$ eV. Os outros coeficientes são

$$\gamma_1 = \left[1.0 + \frac{\mu a}{a_H} + 0.4 \left(\frac{\mu a}{a_H} \right)^2 + \frac{1}{15} \left(\frac{\mu a}{a_H} \right)^3 \right] \exp\left(-\frac{\mu a}{a_H} \right), \quad \beta_1 = k_0 \alpha \gamma_1,$$

$$\gamma_2 = \left[1.0 + \frac{\mu b}{a_H} + 0.4 \left(\frac{\mu b}{a_H} \right)^2 + \frac{1}{15} \left(\frac{\mu b}{a_H} \right)^3 \right] \exp\left(-\frac{\mu b}{a_H} \right), \quad \beta_2 = k_0 \alpha \gamma_2.$$

Aqui $\mu = 1.568$ é o coeficiente de Slater, quando a, b são as distâncias entre os átomos (veja Figura A.1.), $a_H = 0.529167 \text{ \AA}$ é o raio de Bohr, $k_0 = 1.75$.

Referências bibliográficas.

1. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press (1998).
2. J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos. Simulação Computacional, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
3. P.R. Wallace, Phys. Rev, **71**, 622-634 (1947).
4. R. Hoffmann, J.Chem.Phys, **39**, 1397-1412 (1963).
5. E. Clementi, D.L. Raimondi, J.Chem.Phys, **38**, 2686-2689 (1963).
6. R.S. Mülliken, C.A. Reike, D. Orloff, H. Orloff, J.Chem.Phys, **17**, 1248-1267 (1949).