



Agmael Mendonça Silva

**Estudo teórico das propriedades estruturais,
eletrônicas e vibracionais de pontos quânticos
de silício e grafeno e cálculos no formalismo
DFT aplicados a cristais de ácido úrico**

Fortaleza – CE

Fevereiro/ 2010

S578e

Silva, Aagmael Mendonça

Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de pontos quânticos de silício e grafeno e cálculos no formalismo DFT aplicados a cristais de ácido úrico ./Aagmael Mendonça Silva
- Fortaleza: [s.n] 2010.

147 f.:il; enc.

Orientador: Ewerton Wagner Santos Caetano
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará.
Fortaleza. 2010.

1. Semicondutores. 2. Silício. 3. Grafeno. 4. Ácido úrico. Física
I. Título

CDD 621.38152

Agmael Mendonça Silva

**Estudo teórico das propriedades estruturais,
eletrônicas e vibracionais de pontos quânticos
de silício e grafeno e cálculos no formalismo
DFT aplicados a cristais de ácido úrico**

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso
de Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal do Ceará como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano

MESTRADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Fevereiro/ 2010

Dissertação de mestrado sob o título *Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de pontos quânticos de silício e grafeno e cálculos no formalismo DFT aplicados a cristais de ácido úrico*, defendida por Agmael Mendonça Silva em 25 de Fevereiro de 2010, em Fortaleza, Ceará, e avaliada pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:

Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
Orientador

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Manoel Silva Vasconcelos
Departamento de Física Teórica e Experimental - Universidade
Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. David Lima Azevedo
Departamento de Física - Universidade Federal do Maranhão

Dedicatória

JESUS CRISTO

Deus Eterno

Rei dos reis

Senhor dos senhores

O Princípio e o Fim

O Alfa e o Ômega

Espírito Santo de Deus

Sangue do Cordeiro de Deus

Agradecimentos

- ◇ Ao Departamento de Física da UFC e todo o seu corpo docente e técnico-administrativo;
- ◇ Pelo apoio financeiro: FUNCAP (A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico);
- ◇ Ao Prof. Dr. Ewerton W. S. Caetano, meu orientador, pela acuidade, precisão e simplicidade na exposição das idéias;
- ◇ Ao Prof. Dr. Valder N. Freire, pelo espírito investigativo e apoio constante;
- ◇ Ao Prof. Dr. David L. Azevedo, meu amigo, pela contribuição em um capítulo importante da minha vida;
- ◇ Ao Prof. Dr. Manoel S. Vasconcelos, que me apresentou um universo diferente da física;
- ◇ Ao grupo de trabalho LABinitio, por contribuir de forma excelente nesta jornada;
- ◇ À Sra. Francisca N. M. Silva e Sebastião M. Silva (*in memorian*), que com agulha, martelo, giz e amor construíram uma família;
- ◇ À Sra. Edilene, que inspira garra, luta, perseverança, superação e sucesso;
- ◇ A Jam, José Inácio e tia Josefa (*in memorian*), pelo amor e credibilidade;
- ◇ A todos os meus familiares, os mais próximos e os longínquos;
- ◇ Aos professores e amigos que conheci na minha graduação e pós-graduação;
- ◇ Aos amigos que sempre almejaram meu sucesso;
- ◇ A D. Luzia, pelo café quentinho com tapioca logo cedo;
- ◇ A Sra. Maria de Nazaré, Luiz Bezerra, Severino Cabral, pelo apoio nos primeiros passos;
- ◇ Pelas orações dos santos do Senhor em prol de todos os que amo e das minhas conquistas;
- ◇ À obra de arte do Deus Criador: a pequena Monalisa, que dançou comigo, sorriu, chorou e dormiu;

◇ Ao MEU CORAÇÃO que ascendeu, me encontrou e, ao mesmo tempo, rejuvenesceu diante de novas experiências.

*"Está consumado."
Jesus Cristo (Jo 19:30).*

Resumo

Com a finalidade do desenvolvimentos de novos nanodispositivos, há um grande interesse em conhecer as propriedades eletrônicas de materiais nanoestruturados. Sobretudo, como modificar as propriedades eletrônicas de nanoestruturas já bem conhecidas de forma controlada. Com este objetivo, muitas metodologias e experimentos tem sido desenvolvidos. Neste trabalho, estudamos de forma inteiramente atômica através de simulação computacional as propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais de (a) pontos quânticos esféricos maciços e ocos de silício, (b) nanoflocos de grafeno e (c) cristais de ácido úrico anidro, mono e dihidratado utilizando métodos de Dinâmica Molecular, Semiempírico, DFTB⁺ e DFT, para tanto utilizamos o programa AMPAC e os módulos do Materials Studio (Accelrys), o Forcite, CASTEP, Gulp e o Dmol3 que são estados de arte em simulações atômicas. Do ponto de vista clássico utilizamos campos de força Brenner, que permite a formação e rompimento de ligações covalentes; do ponto de vista quântico, utilizamos o método do funcional da densidade e DFTB⁺. No estudo dos pontos quânticos silício obteve-se uma diminuição do gap de energia em função do aumento do raio para os pontos maciços, e comportamento contrário para os pontos ocos, quando fixamos um ponto e variamos tão somente o raio do buraco. Para os nanoflocos de grafeno obteve-se por meio de Dinâmica Molecular a estabilidade das estruturas, averiguando que até 1000 K elas conservam sua forma plana; acima de 3400 K as estruturas começam a ter suas ligações rompidas. Os *gaps* de energia HOMO-LUMO são sensíveis às bordas. A análise dos estados de *spins* revelou que somente os nanoflocos triangulares com borda *zigzag* possuem excesso de elétrons com *spin* α , dependente no entanto da simetria. Os modos de vibração para estruturas com $n_C \sim 50$ foram obtidas e observou-se que nanoflaco retangular exibe bandas de absorção em comum com nanoflocos *zigzag* em dois intervalos do espectro infravermelho. Finalmente para os cristais de ácido úrico, observou-se que os parâmetros de rede para o cristal dihidratado são menos coerentes com valores experimentais. O *gap* do cristal de ácido úrico anidro e mono é direto (~ 3.18 eV e 3.16 eV, respectivamente) e do dihidratado é indireto (2.89 eV). Os orbitais $2p$ são os maiores contribuintes à densidade de estados. A água tem bastante influência na banda de condução do cristal dihidratado. Há um comportamento anisotrópico quando do estudo das propriedades ópticas destes cristais ao longo de quatro direções de incidência do campo elétrico, sendo a anisotropia mais acentuada para o dihidratado. As pesquisas realizadas enquadram-se na temática de atuação do Instituto de NanoBioEstruturas & Simulação NanoBioMolecular [NANO(BIO)SIMES], um dos Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia financiados pelo CNPq a partir do início de 2009, que visa desenvolver atividades de pesquisa e formação de recursos humanos de alto nível em nanobioestruturas e simulação nanobiomolecular.

Abstract

There is a great interest in understanding the electronic properties of nano-structured materials aiming the development of new nano devices, especially how to modify the electronic properties of nano structures already known in a controlled manner. This work shows our studies, which were made in a pure atomistic way by computational simulation, on the electronic, optical and vibrational properties of (a) spherical quantum dots, silicon solid and hollow ones, (b) graphene nanoflakes and (c) crystals of uric acid, anhydrous, mono and dihydrate ones, using methods of Molecular Dynamics, Semiempirical, DFTB⁺ and DFT. We used the software called AMPAC and the modules of Materials Studio (Accelrys), the Forcite, CASTEP, Gulp and Dmol3 that are states of art in atomistic simulations. From the classical point of view we used Brenner force fields, which allow the formation and breaking of covalent bonds; and from the quantum dots of view, we used the method of density functional and DFTB⁺. In the study of silicon quantum dots, it was obtained a decrease of the energy gap due to the increase of the radius for massive dots, and contrary behavior to the hollow dots, when we fixed one point and varied only the radius of the hole. In relation to the graphene nanoflakes, it was obtained the stability of structures by the Dynamics Molecular, verifying that they keep their flattened form up to 1000 K; over 3400 K structures begin to have their links broken. The HOMO-LUMO energy *gaps* are sensitive to edges. Analysis of *spin* states revealed that only the triangular nanoflakes with *zigzag* edge have excess of electrons with α *spin*, however symmetry dependent. The modes of vibration for structures with $n_C \sim 50$ were obtained and it was observed that rectangular nanoflake displays absorption bands in common with *zigzag* nanoflakes in two ranges of the infrared spectrum. Finally for the uric acid crystals, we observed that the lattice parameters for the dihydrate crystal are less consistent with experimental values. The *gap* of the crystal of uric acid, anhydrous and mono ones, is direct (~ 3.18 eV and 3.16 eV, respectively) and of the dihydrate is indirect (~ 2.89 eV). The $2p$ orbitals are the largest contributors to the density of states. Water has great influence in the conduction band of the dihydrate crystal. There is an anisotropic behavior in relation to the study of the optical properties of these crystals along four directions of incidence of the electric field, where the anisotropy is more accentuated to the dihydrate. The studies fit in the theme of the role of Instituto de NanoBioEstruturas & Simulação NanoBioMolecular [NANO(BIO)SIMES], one of the National Institutes of Science and Technology funded by CNPq from the beginning of 2009, which aims to develop research activities and high-quality human resource training in nanobiostructures and nanobiomolecular simulation.

Sumário

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Lista de Figuras | p. xii |
| Lista de Tabelas | p. xvi |
| 1 Introdução | p. 18 |
| 1.1 Nanotecnologia | p. 18 |
| 1.2 Escopo do trabalho | p. 21 |
| 2 Propriedades Eletrônicas de Pontos Quânticos Esféricos de Silício: Maciços e Ocos | p. 23 |
| 2.1 Introdução | p. 23 |
| 2.2 Metodologia | p. 24 |
| 2.3 Estrutura Eletrônica | p. 25 |
| 3 Nanoflocos de Grafeno | p. 33 |
| 3.1 Introdução | p. 33 |
| 3.2 Metodologia | p. 36 |
| 3.3 Estabilidade Estrutural | p. 40 |
| 3.4 Estrutura Eletrônica | p. 43 |
| 3.5 Propriedades Vibracionais e Espectro Infravermelho | p. 51 |
| 4 Cristais de Ácido Úrico | p. 59 |
| 4.1 Introdução | p. 59 |
| 4.2 Metodologia | p. 62 |

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------|--------|
| 4.3 | Cristal de Ácido Úrico Anidro | p. 64 |
| 4.3.1 | Propriedades estruturais | p. 67 |
| 4.3.2 | Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) | p. 70 |
| 4.3.3 | Propriedades Ópticas | p. 74 |
| 4.4 | Cristal de Ácido Úrico Monohidratado | p. 81 |
| 4.4.1 | Propriedades estruturais | p. 84 |
| 4.4.2 | Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) | p. 87 |
| 4.4.3 | Propriedades Ópticas | p. 91 |
| 4.5 | Cristal de Ácido Úrico Dihidratado | p. 99 |
| 4.5.1 | Propriedades estruturais | p. 103 |
| 4.5.2 | Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) | p. 106 |
| 4.5.3 | Propriedades Ópticas | p. 110 |
| 5 | Conclusões e Perspectivas | p. 117 |
| 5.1 | Pontos Quânticos de Si Ocos | p. 117 |
| 5.2 | Nanoflocos de Grafeno | p. 118 |
| 5.3 | Cristais de Ácido Úrico | p. 120 |
| | Apêndice A – Dinâmica Molecular Clássica | p. 124 |
| | Apêndice B – Métodos Semi-empíricos | p. 128 |
| | Apêndice C – Teoria do Funcional da Densidade | p. 130 |
| C.1 | Introdução | p. 130 |
| C.2 | Formalismo | p. 130 |
| C.3 | Análise dos Teoremas | p. 131 |
| C.3.1 | Teorema de Hohenberg e Kohn | p. 131 |
| | Primeiro Teorema | p. 133 |

Segundo Teorema p.133

N - e v - representatividade da densidade eletrônica p.134

C.3.2 Equações de Kohn-Sham p.135

C.4 Funcionais de troca e correlação p.137

C.5 Método Tight Binding baseado na Teoria do Funcional da Densidade [DFTB⁺]p.138

Referências

p.141

Lista de Figuras

| | | |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1 | Número de artigos cumulativos, encontrados na base de dados ISI Web of Science, contendo a palavra “nano”. | p. 20 |
| 2 | Célula unitária do cristal de silício | p. 24 |
| 3 | QD de silício (a) $Si_{06}b_{00} \rightarrow Si_{47}H_{54}$ (b) $Si_{20}b_{00} \rightarrow Si_{1707}H_{628}$ | p. 25 |
| 4 | Gap HOMO-LUMO: a) cálculo semiempírico, b) DFTB ⁺ e c) DFT. | p. 30 |
| 5 | Variação quanto ao raio (r) do a)QD maciços dos níveis de energia HOMO e LUMO e b)gaps HOMO-LUMO correspondentes - DFTB ⁺ | p. 31 |
| 6 | Variação com o raio do buraco (r_b) no QD: níveis de energia HOMO e LUMO - $Si_{20}b_{YY}h$ a) e gaps HOMO-LUMO correspondentes b) - DFTB ⁺ | p. 32 |
| 7 | Nanoflocos triangular (acima), retangular (meio) e hexagonal (abaixo) investigados no presente trabalho. Abreviações, modos de contagem e números de geração são indicados. | p. 37 |
| 8 | Retratos das simulações de dinâmica molecular clássica para um conjunto de nanoflocos após 20.0 ps de tempo de produção e temperaturas de 1000 K e 2000 K. Os retratos para $T = 0$ K revelam as geometrias iniciais após uma otimização de geometria usando mecânica molecular clássica. | p. 41 |
| 9 | Retratos das simulações de dinâmica molecular clássicas para alguns nanoflocos de grafeno ao final de 20.0 ps de tempo de produção para uma temperatura de 3000 K (esquerda). Para temperaturas muito altas, os nanoflocos começam a perder sua estabilidade estrutural (quebra de ligações covalentes, formação de novas ligações covalentes), como se nota dando uma olhada nos retratos finais das simulações no lado direito. | p. 42 |
| 10 | Acima: Níveis de energia HOMO e LUMO para os nanoflocos TA (triângulos sólidos), TZ (triângulos abertos), R (quadrados sólidos-abertos), HA (hexágonos sólidos) e HZ (hexágonos abertos). Abaixo: gaps HOMO-LUMO correspondentes. | p. 45 |

- 11 Densidade de *spin* e densidade de estados (DOS) para alguns nanoflocos TZ. As isosuperfícies correspondem a 0.015 unidades atômicas de *spin*. As superfícies vermelhas (mais escuras) indicam regiões com polarização de *spin* do tipo α , enquanto as superfícies verdes (mais claras) indicam regiões com polarização de *spin* do tipo β p. 48
- 12 Orbitais HOMO e LUMO e densidade de estados para alguns nanoflocos p. 50
- 13 Espectros infravermelhos de seis nanoflocos. As regiões A, B e C são mostradas. p. 52
- 14 Espectros infravermelhos de seis nanoflocos no intervalo de números de onda A ($0-1000\text{ cm}^{-1}$). p. 54
- 15 Espectros infravermelhos de seis nanoflocos no intervalo de números de onda B ($1000-1800\text{ cm}^{-1}$) p. 55
- 16 Espectros infravermelhos de seis nanoflocos no intervalo de números de onda C ($3000-3300\text{ cm}^{-1}$). p. 57
- 17 Molécula de Ácido Úrico com átomos identificados. p. 60
- 18 Fotomicrografias de cristais de ácido úrico encontrados em depósitos urinários. Imagens retiradas de [94]. p. 61
- 19 Diferentes vistas da célula unitária do cristal de ácido úrico anidro. p. 65
- 20 Vistas mais amplas do cristal de ácido úrico anidro. p. 66
- 21 Primeira zona de Brillouin para um cristal com célula primitiva monoclínica e grupo de simetria número 14 (Tabela Internacional). p. 70
- 22 Ácido úrico anidro: estrutura de bandas completa e densidade de estados por tipo de orbital (acima) e *close-up* na região do *band gap* com a densidade de estados para orbitais p por tipo de átomo (abaixo). p. 72
- 23 Ácido úrico anidro: densidade de estados por tipo de orbital para cada espécie de átomo. p. 73
- 24 Partes real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da função dielétrica do cristal de ácido úrico anidro. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY). p. 76

- 25 Absorção óptica do cristal de ácido úrico anidro. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY). p. 78
- 26 Refletividade óptica do cristal de ácido úrico anidro. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY). p. 80
- 27 Diferentes vistas da célula unitária do cristal de ácido úrico monohidratado. p. 82
- 28 Vistas mais amplas do cristal de ácido úrico monohidratado. p. 83
- 29 Ácido úrico monohidratado: estrutura de bandas completa e densidade de estados por tipo de orbital para moléculas de ácido úrico (AU) e água (acima) e *close-up* na região do *band gap* (abaixo). p. 88
- 30 Ácido úrico monohidratado: densidade de estados por tipo de orbital para cada espécie de átomo. p. 90
- 31 Partes real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da função dielétrica do cristal de ácido úrico monohidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY). p. 92
- 32 Absorção óptica do cristal de ácido úrico monohidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY). p. 95
- 33 Refletividade óptica do cristal de ácido úrico monohidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY). p. 98
- 34 Diferentes vistas da célula unitária do cristal de ácido úrico dihidratado. p. 100
- 35 Vistas mais amplas do cristal de ácido úrico dihidratado. p. 101

- 36 Ácido úrico dihidratado: estrutura de bandas completa e densidade de estados por tipo de orbital para moléculas de ácido úrico (AU) e água (acima) e *close-up* na região do *band gap* (abaixo). p. 107
- 37 Ácido úrico dihidratado: densidade de estados por tipo de orbital para cada espécie de átomo. p. 109
- 38 Partes real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da função dielétrica do cristal de ácido úrico dihidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY). p. 111
- 39 Absorção óptica do cristal de ácido úrico dihidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY). p. 114
- 40 Refletividade óptica do cristal de ácido úrico dihidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY). p. 116
- 41 Interdependência das variáveis básicas DFT. p. 133

Lista de Tabelas

| | | |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1 | Investimentos governamentais em nanotecnologia entre 1997 a 2005 (milhões de dólares) | p. 19 |
| 2 | Produção das redes de nanotecnologia até 2005 | p. 21 |
| 3 | Redes de pesquisas apoiadas pelos Fundos Setoriais | p. 21 |
| 4 | Pontos quânticos (QDs) de silício maciços e ocos | p. 26 |
| 5 | Fórmulas de contagem para o número de átomos de carbono ($n_C(N)$), número de átomos de hidrogênio ($n_H(N)$), e número de hexágonos de carbono ($h(N)$) para os nanoflocos investigados neste trabalho. L_A e L_Z são estimativas de tamanho associadas com as bordas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> , respectivamente, como mostrado na Figura 7. l é o comprimento médio da ligação C-C. No final da tabela, os grupos de simetria pontuais dos nanoflocos também são apresentados. | p. 38 |
| 6 | Níveis de energia HOMO, LUMO e <i>gaps</i> HOMO-LUMO para nanoflocos (NFs) triangulares TZ assimétricos (TZNa) e simétricos (TZNs), bem como o número de elétrons desemparelhados (ED) para cada nanofloco e a diferença de energia total entre os nanoflocos TZNa e TZNs (Energia a-s). | p. 46 |
| 7 | Parâmetros estruturais da célula unitária do cristal de ácido úrico anidro: dados experimentais e resultado da otimização da geometria. x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede a, b e c , dados em Å. O ângulo β é medido em graus. | p. 67 |
| 8 | Comprimentos de ligação (em Å), ângulos entre ligações (em $^\circ$), comprimentos de ligações de hidrogênio (em Å) e distâncias entre átomos diferentes do hidrogênio envolvidos nas ligações de hidrogênio (em Å). | p. 69 |

- 9 Parâmetros estruturais da célula unitária do cristal de ácido úrico monohidratado: dados experimentais e resultado da otimização da geometria. x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede a, b e c , dados em Å. O ângulo β é medido em graus. p. 85
- 10 Ácido úrico monohidratado: comprimentos de ligação (em Å), ângulos entre ligações (em $^{\circ}$), comprimentos de ligações de hidrogênio (em Å) e distâncias entre átomos diferentes do hidrogênio envolvidos nas ligações de hidrogênio (em Å). p. 86
- 11 Parâmetros estruturais da célula unitária do cristal de ácido úrico dihidratado: dados experimentais e resultado da otimização da geometria. x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede a, b e c , dados em Å. O ângulo β é medido em graus. p. 104
- 12 Ácido úrico dihidratado: comprimentos de ligação (em Å), ângulos entre ligações (em $^{\circ}$), comprimentos de ligações de hidrogênio (em Å) e distâncias entre átomos diferentes do hidrogênio envolvidos nas ligações de hidrogênio (em Å). p. 105

1 Introdução

1.1 Nanotecnologia

A natureza da matéria é um assunto estudado no Ocidente desde a antiguidade, começando com os filósofos gregos pré-socráticos. Leucipo (primeira metade do século V a.C.) e Demócrito (460 a.C.-370 a.C.) formularam filosoficamente o conceito de átomo. Foram necessários, contudo, mais de dois mil anos até que a teoria atômica ganhasse status científico. O advento da mecânica quântica, no século XX, finalmente forneceu aos físicos uma descrição teórica adequada dos fenômenos que ocorrem em escala atômica e lançou as bases para o desenvolvimento da nanociência, que tem como objeto de estudo o “mundo” nanométrico ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$), e abrange sistemas que são objeto de estudo de diversas disciplinas (Física, Química, Biologia, Engenharia, etc.). A nanociência aplicada conduz à nanotecnologia, que visa o desenvolvimento de materiais ou dispositivos nanométricos (por exemplo, nanoestruturas, nanopartículas e nanoagregados) para os mais diversos fins.

Em nanotecnologia, é fundamental conhecer o comportamento das estruturas nanométricas de um material e, especialmente, como elas se diferenciam em relação ao material *bulk*. Por outro lado, a natureza já sabe como produzir nanoestruturas funcionais há bilhões de anos: cada célula de um organismo vivo depende da operação de milhares de nanomáquinas, chamadas enzimas, e também depende da informação armazenada em fitas de DNA com menos de 3 nm de largura. A nanobiotecnologia visa a produção de nanoestruturas ou nanodispositivos artificiais para atuação *in vivo* com grande potencial para aplicações na ciência médica. Por exemplo, ela pode fornecer novas ferramentas de diagnóstico mais acuradas, bem como novas técnicas para o tratamento de doenças graves.

A nanotecnologia vem recebendo grandes investimentos, tendo superado a cifra de três bilhões de dólares anuais em 2005 considerando Estados Unidos, Japão e os países da União Européia ([1], ver Tabela 1). O mercado de produtos com componentes ou processos de

Tabela 1: Investimentos governamentais em nanotecnologia entre 1997 a 2005 (milhões de dólares)

| País | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| EUA | 126 | 151 | 179 | 200 | 225 | 400 | 650 | 950 | 1050 |
| Japão | 120 | 135 | 157 | 245 | 465 | 720 | 800 | 900 | 950 |
| UE | 116 | 190 | 255 | 270 | 465 | 697 | 862 | 989 | 1081 |
| Outros | 70 | 83 | 96 | 110 | 380 | 550 | 800 | 900 | 1000 |
| Total | 432 | 559 | 687 | 825 | 1535 | 2350 | 3100 | 3700 | 4100 |

Fonte : M.Roco, National Science Foundation.

nanotecnologia foi estimado em um trilhão de dólares para o período entre 2010 e 2015 [1], e vai exigir a formação de engenheiros, especialistas e pesquisadores com perfil multidisciplinar. Redes mundiais de pesquisa nasceram ou estão nascendo com perspectivas inovadoras para a integração de conhecimentos das mais diversas áreas no desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia. Trabalhos na área aparecem em revistas de grande impacto como *Science* e *Nature*. O número de artigos publicados em periódicos internacionais contendo a palavra “nano”, ultrapassou 30000 em 2009 (ver Figura 1).

Os investimentos públicos e privados no Brasil para os setores de nanociência e nanotecnologia são bem modestos em comparação com as grandes potências mundiais. Nota-se, no entanto, que o governo brasileiro vem incluindo a fronteira “nano” como uma das prioridades em programas de fomento científico e tecnológico. De fato, o Brasil apresenta potencial para ocupar alguns nichos importantes desse novo mercado. Resultados de vanguarda brasileiros são conhecidos na área farmacêutica e de interface com a biotecnologia, entre os quais pode ser citado o uso de nanocarreadores para transportar quimioterápicos antitumorais ([1]). O MCT (Ministério da Ciência e Tecnologia), no período de 2001 a 2006, apoiou a criação de Redes de Pesquisa e Redes de Laboratórios com foco no desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia do país. Pode-se conferir na Tabela 2 resultados obtidos pelas quatro principais redes na área, criadas em 2001. Em 2005, o edital MCT/CNPq 29/2005 criou 10 redes (Programa Redes BrasilNano – Tabela 3), que apresentaram uma demanda de R 27,2 milhões em 4 anos. Os recursos foram provenientes dos Fundos Setoriais e da ação orçamentária (PPA 2004-2007) “Apoio a Redes e Laboratórios de Nanotecnologia”. Ainda objetivando o apoio a atividade de cooperação internacional em projetos de pesquisa científica, há programas de trabalho conjuntos com a França e com diversos países da América Latina ([1]).

O CNPq, no intuito de mobilizar e agregar de forma articulada e integrada grupos líderes de pesquisa em Física, Química, Bioquímica e Farmacologia das regiões Norte e Nordeste (CE,RN,AL,MA,PA), que já tem um histórico de cooperações científicas multidisciplinares e

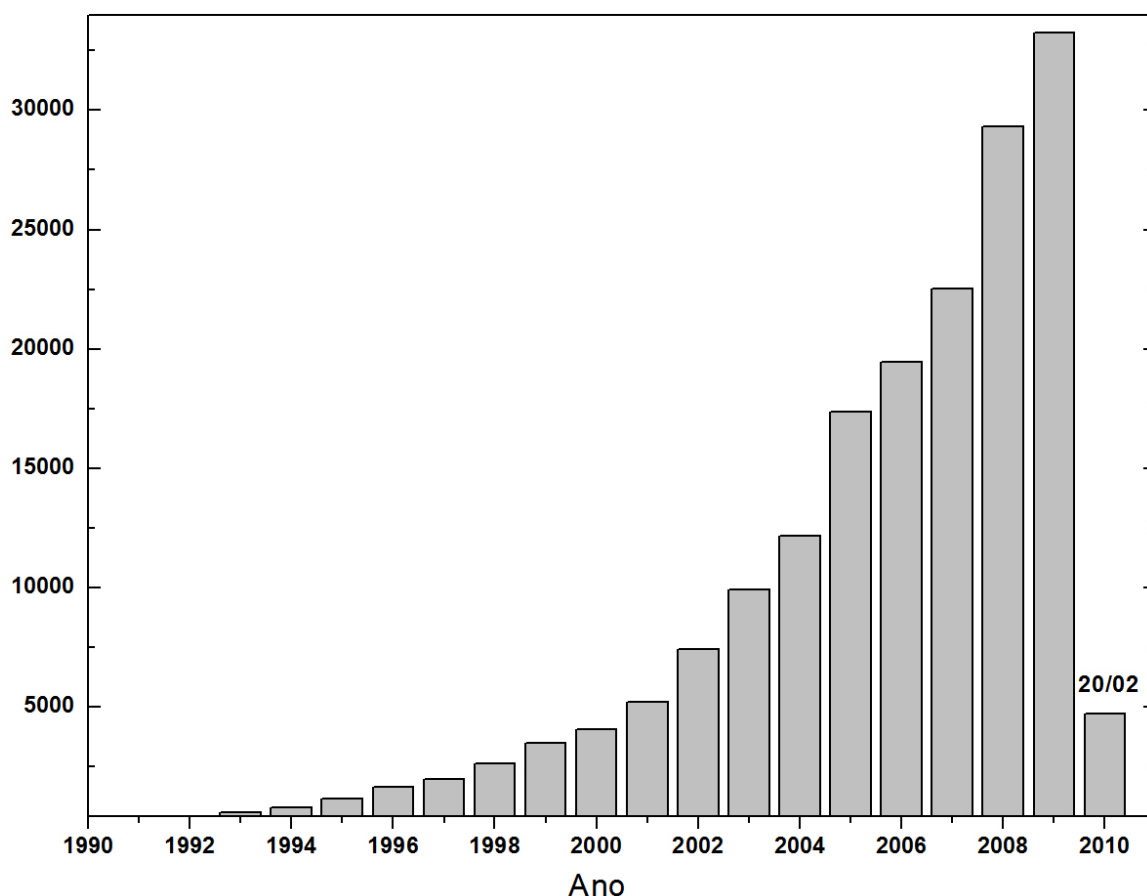


Figura 1: Número de artigos cumulativos, encontrados na base de dados ISI Web of Science, contendo a palavra “nano”.

multi-institucionais em nanobioestruturas e simulação nanobiomolecular, aprovou no início de 2009 a criação de um Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, denominado de Instituto de NanoBioEstruturas & Simulação NanoBioMolecular [NANO(BIO)SIMES]. O INSTITUTO NANO(BIO)SIMES tem como meta desenvolver atividades de pesquisa e formação de recursos humanos de alto nível explorando as seguintes temáticas: (1) Transporte de cargas e dinâmica de torção no DNA, RNA e Proteínas; (2) Crescimento, caracterização, e aplicações biotecnológicas de cristais e filmes de aminoácidos, do DNA e RNA e proteínas; (3) Fármacos & Proteínas: caracterização e simulações *ab initio*; (4) Nanoestruturas de Carbono, Semicondutores e de outros materiais: preparação, caracterização, simulações *ab initio* e aplicações em optoeletrônica e biotecnologia; (5) Biosensores. Os participantes do INSTITUTO NANO(BIO)SIMES propõem-se continuar e direcionar suas atividades visando novos desenvolvimentos tendo como abordagem: (a) uma visão multidisciplinar dos problemas em foco, contemplando fronteiras do conhecimento em Física, Química, Bioquímica, Medicina e Farmacologia; (b) o desenvolvimento de aplicações tecnológicas e/ou desenvolvimento de processos no escopo de nanobioestruturas e simulação nanobiomolecular; (c) a realização de

Tabela 2: Produção das redes de nanotecnologia até 2005

| Rede | Pesquisadores | Instituições | Empresas | Artigos | Patentes |
|-------------------|---------------|--------------|----------|---------|----------|
| Nanobiotecnologia | 92 | 19 | 9 | 674 | 25 |
| Nanoseminat | 55 | 18 | 1 | 970 | 15 |
| Nanoestruturados | 150 | 23 | | 225 | |
| RENAMI | 61 | 17 | 3 | 450 | 57 |
| Total | 258 | 77 | 13 | 991 | 97 |

Fonte : MCT, dez/2006.

Tabela 3: Redes de pesquisas apoiadas pelos Fundos Setoriais

| Título | Sigla origem | UF |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----|
| Simulação e Modelagem de Nanoestruturas | USP | SP |
| Rede de Nanofônica | UFPE | PE |
| Rede Nacional de Nanobiotecnologia e Sistemas Nanoestruturados (Nanobioestruturas) | UFRN | RN |
| Rede Cooperativa de Pesquisa em Revestimentos Nanoestruturados | PUC | RJ |
| Microscopias de Varredura de Sondas – Software e Hardware Abertos | LNLS | SP |
| Nanotubos de Carbono: Ciência e Aplicações | UFMG | MG |
| Nanoglicobiotecnologia | UFPR | PR |
| Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces | UFPE | PE |
| Rede de Nanobiomagnetismo | UNB | DF |
| Nanocosméticos: do Conceito às Aplicações Tecnológicas | UFRGS | RS |

Fonte : MCT, dez/2006.

pesquisas fundamentais inovadoras, que venham proporcionar novas possibilidades a serem exploradas no domínio da nanociência e nanotecnologia, bem como a continuação e aperfeiçoamento da formação de recursos humanos de alto nível em nanobioestruturas e simulação nanobiomolecular; (d) o reforço de colaborações inter-institucionais já estabelecidas nas regiões Norte e Nordeste.

1.2 Escopo do trabalho

A presente dissertação insere-se como um desdobramento dos objetivos traçados pela rede NANO(BIO)SIMES, apresentando os resultados de simulações computacionais para a investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de diversos sistemas de interesse em nanotecnologia.

O Capítulo 2 apresenta resultados de simulações computacionais empregando os métodos semiempírico, DFT (*Density Functional Theory*) e *tight binding* baseado em DFT para investigar a estrutura eletrônica de pontos quânticos de silício maciços e ocós, aproximadamente esféricos, sendo que o complemento de valência é efetuado usando-se átomos de hidrogênio. Para os pontos ocós são apresentados dois casos relativos ao complemento ou não da valência da superfície interna. Os resultados são promissores e revelam que essas nanoestruturas possuem grande potencial para aplicações optoeletrônicas.

No Capítulo 3, são apresentados cálculos teóricos incluindo otimização de geometria, determinação de energias eletrônicas, orbitais HOMO e LUMO, densidades de *spin* e propriedades vibracionais para nanoflocos de grafeno com diferentes formas e tipos de borda (*zigzag* e *armchair*). Os efeitos de forma e borda são investigados cuidadosamente, e as propriedades vibracionais permitem caracterizar cada tipo de nanofloco por meio de assinaturas moleculares no espectro infravermelho.

O Capítulo 4 explora as propriedades das três conhecidas fases do ácido úrico cristalizado, a saber, o cristal anidro, o cristal mono e o cristal dihidratado. Usando a teoria do funcional da densidade e um funcional de troca e correlação GGA (*Generalized Gradient Approximation*), a célula unitária de cada cristal foi otimizada em seus parâmetros de rede e coordenadas atômicas internas. A estrutura de bandas de Kohn-Sham e a densidade de estados eletrônica por átomo e por tipo de orbital foram obtidas, bem como as propriedades ópticas mais importantes (função dielétrica, absorção e refletividade). As semelhanças e diferenças entre as três fases cristalinas foram exploradas a partir da análise dos resultados.

2 Propriedades Eletrônicas de Pontos Quânticos Esféricos de Silício: Maciços e Ocos

2.1 Introdução

O silício é o principal semicondutor utilizado na indústria microeletrônica. Os semicondutores são caracterizados por apresentarem uma condutividade intermediária entre isolantes e condutores. A classificação quanto à condutividade de um material ficou melhor definida com a utilização da teoria de bandas [2], possibilitando encontrar o *gap* (zona proibida) de energia entre a banda de valência e banda de condução. Nos isolantes o *gap* de energia é elevado, apresentando assim a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução vazia. Já para os condutores, na sua maioria os metais, não há *gap* de energia entre essas duas bandas, e sim uma sobreposição dos níveis de energia, o que permite a existência de elétrons na banda de condução. Por fim, os materiais semicondutores apresentam *gap* de energia, no estado fundamental, em torno de 3 eV. Ao contrário dos condutores, os semicondutores, quando têm sua energia térmica aumentada, sofrem diminuição do *gap* de energia, o que por sua vez diminui a resistência, aumentando a condutividade. Este comportamento peculiar dos semicondutores é o que possibilita o seu emprego em escala industrial na construção de transistores, retificadores, moduladores, detectores, termistores e fotocélulas. A teoria de bandas veio complementar a teoria do modelo do elétron livre, pois esta apresentava limitações; ela descreve a ocupação eletrônica do material ao relacionar a energia dos elétrons com os vetores de onda no espaço recíproco.

A estrutura cristalina do silício assemelha-se à do diamante, resultado de uma ligação covalente direcional, apresentando: rede espacial cúbica de face centrada; ligação tetraédrica, onde cada átomo possui quatro vizinhos mais próximos. Existem oito átomos numa célula unitária (não primitiva, ver Figura 2). O cristal de silício, no estado fundamental, apresenta

gap de energia ~ 1.17 eV. Em trabalhos recentes [6, 7] a síntese de nanopartículas ocas ganhou grande atenção devido suas potencialidades de aplicação em diversos ramos da ciência e tecnologia. Estas partículas podem ter de alguns poucos nanômetros até alguns micrômetros de diâmetro, e suas formas podem ser esféricas, tubulares, etc. Esferas de sílica ocas vem atraindo bastante atenção por conta do seu baixo custo, facilidade de síntese, porosidade e não-toxicidade, o que levou à publicação de vários trabalhos descrevendo procedimentos de preparação e caracterização experimental e teórica [8–12]. Algumas aplicações promissoras para micro e nanoestruturas ocas: baterias de lítio, catalisadores, sensores e biomedicina. Com esta motivação em mente, foram estudados no presente trabalho pontos quânticos (*quantum dots* - QDs) de silício através de métodos quânticos e em várias configurações: pontos maciços, ocas, passivados ou não internamente com hidrogênios.

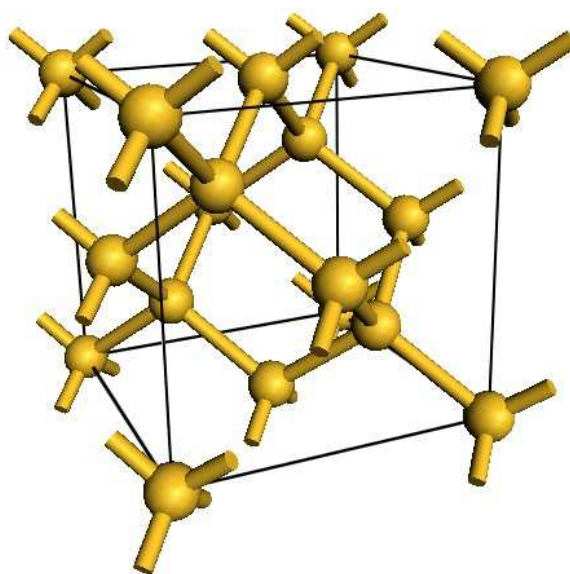


Figura 2: Célula unitária do cristal de silício

2.2 Metodologia

A construção dos pontos quânticos (QDs, do *inglês Quantum Dot*) esféricos de silício maciços e ocas foi efetuada a partir da célula unitária (Figura 2) com parâmetros de rede cúbica de face centrada, $a = b = c = 5.4307$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, pertencente ao grupo espacial FD-3M. A nomenclatura utilizada para cada ponto quântico de silício neste capítulo é a seguinte: $SiXXbYY(h)$, onde XX corresponde ao raio(r) do ponto quântico em Å, YY é raio do buraco(r_b) dado em Å. No caso em que YY for igual a 00, isto indica que o ponto é maciço ou sem buraco. A presença do termo h indica quando a parte interna do ponto oco é passivada com hidrogênio. Sendo que todos os pontos são passivados externamente com

hidrogênio. Averiguou-se que pontos ocios, com casca de espessura ($XX - YY \leq 2\text{\AA}$) são inviáveis, pois quando relaxados, os mesmos perdem a forma esférica e exibem muitos defeitos. Na Tabela 4 é apresentada a relação de pontos construídos e estudados, bem como o número de átomos de Si e H respectivamente em cada ponto. A Figura 3 mostra os pontos de menor e maior raio investigados.

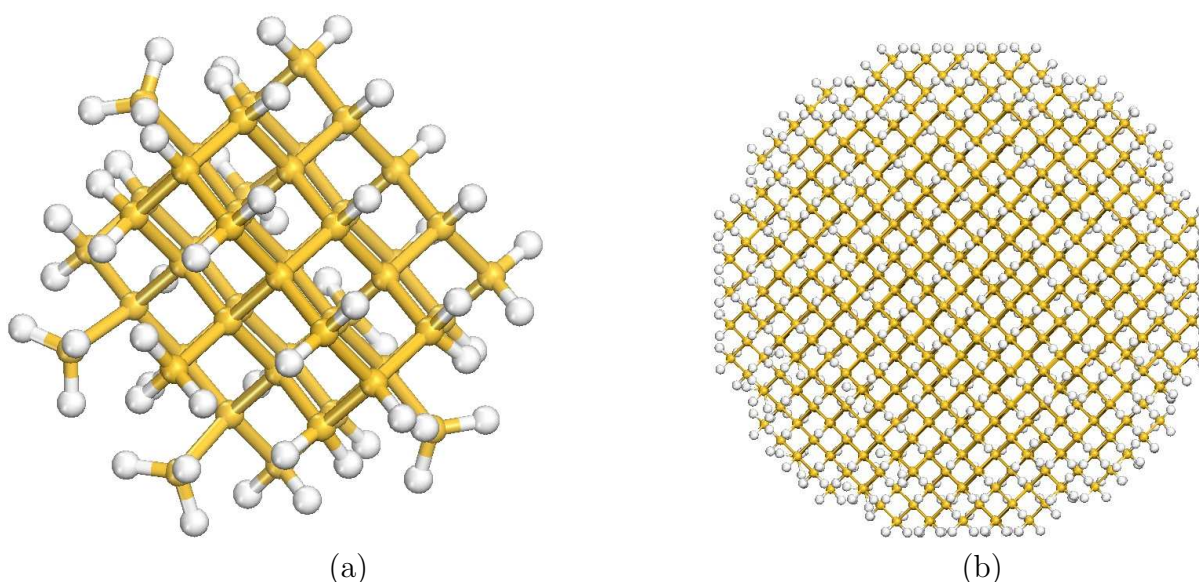


Figura 3: QD de silício (a) $Si_{06b00} \rightarrow Si_{47}H_{54}$ (b) $Si_{20b00} \rightarrow Si_{1707}H_{628}$

O estudo dos QDs foi dividido em duas partes, uma empregando os Métodos Semiempírico (anexo A) e Teoria do Funcional da Densidade - DFT (anexo C) para as estruturas Si_{06bYY} ; e outra utilizando o Método *Tight Binding* baseado na Teoria do Funcional da Densidade [DFTB⁺] (Anexo C) em todas as estruturas. A primeira parte se concentrou na obtenção de propriedades eletrônicas, especialmente os orbitais HOMO e LUMO e o *gap* de energia. O emprego do método DFT para simular as estruturas de silício aqui abordadas requer um alto custo computacional, tornando proibitivo o seu emprego quando o número de átomos $\gg 100$, por isso foi utilizado, na segunda parte do trabalho, o método DFTB⁺ para estudo das estruturas que possuem elevado número de átomos e do comportamento do *gap* de energia dos pontos com a variação do raio dos pontos maciços, bem como para a variação do raio do buraco.

2.3 Estrutura Eletrônica

Para a realização dos cálculos semiempíricos foi empregado o código AMPAC utilizando-se a parametrização AM1 [13, 14] no enfoque de Hartree-Fock Restrito (RHF). Nos cálculos *ab initio* o método empregado foi o da teoria do funcional da densidade (DFT) como imple-

Tabela 4: Pontos quânticos (QDs) de silício maciços e ocós

| QD | n(Si) | n(H) | Fórmula | QD | n(Si) | n(H) | Fórmula |
|-----------------|-------|------|-----------------------------------------|-----------------|-------|------|-----------------------------------------|
| <i>Si06b00</i> | 47 | 54 | <i>Si₄₇H₅₄</i> | <i>Si20b07</i> | 1636 | 628 | <i>Si₁₆₃₆H₆₂₈</i> |
| <i>Si06b02</i> | 44 | 54 | <i>Si₄₄H₅₄</i> | <i>Si20b07h</i> | 1636 | 712 | <i>Si₁₆₃₆H₇₁₂</i> |
| <i>Si06b02h</i> | 44 | 62 | <i>Si₄₄H₆₂</i> | <i>Si20b08</i> | 1608 | 628 | <i>Si₁₆₀₈H₆₂₈</i> |
| <i>Si07b00</i> | 75 | 76 | <i>Si₇₅H₇₆</i> | <i>Si20b08h</i> | 1608 | 728 | <i>Si₁₆₀₈H₇₂₈</i> |
| <i>Si08b00</i> | 111 | 96 | <i>Si₁₁₁H₉₆</i> | <i>Si20b09</i> | 1548 | 628 | <i>Si₁₅₄₈H₆₂₈</i> |
| <i>Si09b00</i> | 159 | 124 | <i>Si₁₅₉H₁₂₄</i> | <i>Si20b09h</i> | 1548 | 752 | <i>Si₁₅₄₈H₇₅₂</i> |
| <i>Si10b00</i> | 222 | 152 | <i>Si₂₂₂H₁₅₂</i> | <i>Si20b10</i> | 1516 | 628 | <i>Si₁₅₁₆H₆₂₈</i> |
| <i>Si11b00</i> | 281 | 172 | <i>Si₂₈₁H₁₇₂</i> | <i>Si20b10h</i> | 1516 | 776 | <i>Si₁₅₁₆H₇₇₆</i> |
| <i>Si12b00</i> | 370 | 216 | <i>Si₃₇₀H₂₁₆</i> | <i>Si20b11</i> | 1426 | 628 | <i>Si₁₄₂₆H₆₂₈</i> |
| <i>Si13b00</i> | 476 | 232 | <i>Si₄₇₆H₂₃₂</i> | <i>Si20b11h</i> | 1426 | 800 | <i>Si₁₄₂₆H₈₀₀</i> |
| <i>Si14b00</i> | 597 | 324 | <i>Si₅₉₇H₃₂₄</i> | <i>Si20b12</i> | 1350 | 628 | <i>Si₁₃₅₀H₆₂₈</i> |
| <i>Si15b00</i> | 714 | 340 | <i>Si₇₁₄H₃₄₀</i> | <i>Si20b12h</i> | 1350 | 832 | <i>Si₁₃₅₀H₈₃₂</i> |
| <i>Si16b00</i> | 862 | 372 | <i>Si₈₆₂H₃₇₂</i> | <i>Si20b13</i> | 1242 | 628 | <i>Si₁₂₄₂H₆₂₈</i> |
| <i>Si17b00</i> | 1063 | 412 | <i>Si₁₀₆₃H₄₁₂</i> | <i>Si20b13h</i> | 1242 | 880 | <i>Si₁₂₄₂H₈₈₀</i> |
| <i>Si18b00</i> | 1225 | 476 | <i>Si₁₂₂₅H₄₇₆</i> | <i>Si20b14</i> | 1110 | 628 | <i>Si₁₁₁₀H₆₂₈</i> |
| <i>Si19b00</i> | 1437 | 536 | <i>Si₁₄₃₇H₅₃₆</i> | <i>Si20b14h</i> | 1110 | 952 | <i>Si₁₁₁₀H₉₅₂</i> |
| <i>Si20b00</i> | 1707 | 628 | <i>Si₁₇₀₇H₆₂₈</i> | <i>Si20b15</i> | 1002 | 628 | <i>Si₁₀₀₂H₆₂₈</i> |
| <i>Si20b03</i> | 1702 | 628 | <i>Si₁₇₀₂H₆₂₈</i> | <i>Si20b15h</i> | 1002 | 928 | <i>Si₁₀₀₂H₉₂₈</i> |
| <i>Si20b03h</i> | 1702 | 640 | <i>Si₁₇₀₂H₆₄₀</i> | <i>Si20b16</i> | 822 | 628 | <i>Si₈₂₂H₆₂₈</i> |
| <i>Si20b04</i> | 1690 | 628 | <i>Si₁₆₉₀H₆₂₈</i> | <i>Si20b16h</i> | 822 | 1048 | <i>Si₈₂₂H₁₀₄₈</i> |
| <i>Si20b04h</i> | 1690 | 664 | <i>Si₁₆₉₀H₆₆₄</i> | <i>Si20b17</i> | 644 | 628 | <i>Si₆₄₄H₆₂₈</i> |
| <i>Si20b05</i> | 1678 | 628 | <i>Si₁₆₇₈H₆₂₈</i> | <i>Si20b17h</i> | 644 | 1040 | <i>Si₆₄₄H₁₀₄₀</i> |
| <i>Si20b05h</i> | 1678 | 664 | <i>Si₁₆₇₈H₆₆₄</i> | — | — | — | — |
| <i>Si20b06</i> | 1660 | 628 | <i>Si₁₆₆₀H₆₂₈</i> | — | — | — | — |
| <i>Si20b06h</i> | 1660 | 688 | <i>Si₁₆₆₀H₆₈₈</i> | — | — | — | — |

mentado no módulo Dmol3 da Accelrys [15]. Utilizou-se o funcional de troca e correlação PWC [16] na aproximação da densidade local (*Local Density Approximation* - LDA), onde todos os elétrons foram levados em conta explicitamente. Uma base numérica com polarização (DNP) foi adotada, com os seguintes critérios de convergência: 10^{-5} Hartrees de variação máxima da energia total entre ciclos autoconsistentes sucessivos, 2.10^{-3} Hartrees/Å de força máxima por átomo e máximo deslocamento nas coordenadas atômicas de 5.10^{-3} Å. Para a metodologia DFTB⁺, os parâmetros utilizados são apropriados para materiais sólidos contendo silício e oxigênio(pbc) [17, 18]. Na metodologia DFTB⁺, as funções de base do tipo *s* e *p* foram centradas em cada átomo de silício (*S_i*), e funções do tipo *s* centradas em cada átomo de hidrogênio (*H*). A fim de acelerar a convergência não foi feita a autoconsistência de carga (non-SCC). O critério de convergência utilizado para o cálculo DFTB⁺ foi considerar a máxima força admissível entre átomos inferior ou igual a 5×10^{-2} eV/Å.

Na Figura 4 apresentamos os resultados de três casos distintos de QD de silício com as três metodologias citadas acima: na coluna da esquerda, parte a) desta figura, observamos resultados quânticos obtidos para o nanoponto de 6 Å de raio maciço e não passivado por hidrogênios internamente, utilizando o método semiempírico AM1, na parte b) o mesmo nanoponto usando DFTB⁺ e na parte c), DFT. Há um acordo bom na estimativa do *gap* entre a metodologia DFTB⁺ e DFT para este nanoponto, enquanto a metodologia AM1 apresenta *gap* superestimado (praticamente o dobro dos valores encontrados nas outras metodologias).

Na coluna do meio, parte a) desta figura, observamos resultados quânticos obtidos para nanoponto de 6 Å de raio contendo um buraco de 2 Å de raio e passivado por hidrogênios internamente, utilizando o método semiempírico AM1, na parte b) o mesmo nanoponto usando DFTB⁺ e na parte c), DFT. Observamos novamente um acordo melhor entre as aproximações usando DFTB⁺ e DFT, enquanto a aproximação AM1 apresenta novamente um valor bem maior para o *gap* de energia. E por último, na coluna da direita, parte a) desta figura, observamos resultados quânticos obtidos para nanoponto de 6 Å de raio contendo um buraco de 2 Å de raio e não passivado por hidrogênio internamente. Há um desacordo entre as 3 aproximações, sendo a aproximação usando AM1 exagerada na estimativa do *gap* de energia. Com base nestes resultados, podemos inferir que o método semiempírico com parametrização AM1 não é apropriado para descrever um sistema molecular no estado sólido composto de silício e hidrogênio. Embora, haja desacordo entre a metodologia DFTB⁺ e DFT, elas apontam para um sistema semiconductor de *gap* moderado a pequeno. Mais testes deverão propiciar uma elucidação mais precisa desacordos para este caso em específico.

Os níveis de energia para os orbitais de Kohn-Sham HOMO e LUMO, utilizando o método

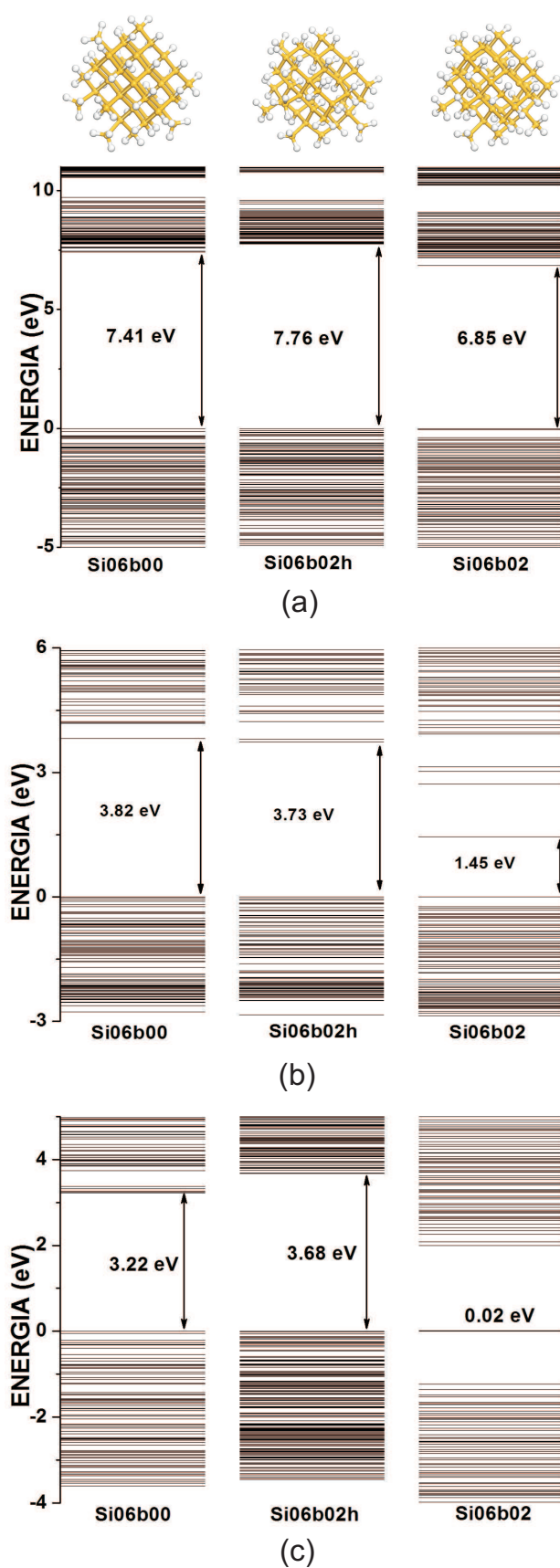
DFTB⁺, para pontos quânticos maciços ($6 \leq r \leq 20$)(raio) e ocos, sendo estes $Si20bYY$ ($3 \leq r_b \leq 17$)Å(raio do buraco), são mostrados respectivamente na parte a) das Figuras 5 e 6. Para o ponto maciço, Figura 5, nota-se que os valores da energia HOMO (LUMO) aumentam (diminuem) em função do aumento do raio do QD. A medida que o raio do nanoponto de silício aumenta, o *gap* decai de forma exponencial. É possível estimar que, considerando essa tendência de diminuição, quando a partícula atingir o raio de 75 Å teremos um condutor perfeito. É interessante notar que desta forma, simplesmente variando o raio do nanoponto de silício, podemos sair de um semiconductor de *gap* largo até um condutor, característica que é muito desejável para industria de nanoeletrônica.

Já para os pontos ocos, a Figura 6 parte a) mostra que as energias HOMO (LUMO) diminuem (aumentam) com o aumento do raio do buraco. Os valores extremos para a energia HOMO dos pontos maciços são -5.48 eV (Si06b00) e -4.55 eV(Si20b00); para a energia LUMO tem-se -1.71 eV (Si06b00) e -2.66 eV (Si20b00). Já para os pontos ocos $Si20bYYh$ o comportamento dos valores extremos para a energia HOMO é: -4.56 eV (Si20b03h), -5.25 eV(Si20b17h); para a energia LUMO, tem-se: -2.66 eV (Si20b03h) e -1.82 eV (Si20b17h). Na parte a), coluna da esquerda desta figura, observamos que o *gap* do QD aumenta com o raio do buraco passivado com hidrogênio. A partir deste resultado, é possível inferir que controlando o tamanho do buraco podemos sair de um semiconductor para um isolante. Já na coluna da direita, parte a) da Figura 6, observamos o comportamento do *gap* do QD oco não passivado por hidrogênios. Neste caso, muitos elétrons estão livres na cavidade dependendo do corte das ligações no interior do QD. Caso o número de ligações não-passivadas aumente, haverá muitos elétrons livres e, por conseguinte, haverá facilidade de condução neste sistema. Por esta razão, o *gap* deste sistema oscila, tendo regiões de comportamento condutor e outras de semiconductor de *gap* pequeno.

Na parte b) das Figuras 5 e 6 vemos os *gaps* HOMO-LUMO dos pontos quântico maciços e ocos. Para os pontos maciços, constata-se que o *gap* diminui com o aumento do raio, indo de 3.76 eV ($Si06b00$) para 1.88 eV ($Si20b00$). Já para os pontos ocos $Si20bYY$ o *gap* aumenta em função do aumento do raio do buraco, indo de 1.88 eV ($Si20b03h$) para 3.43 eV ($Si20b17h$). Para os QDs não passivados com hidrogênio no interior ($Si20bYY$), mostrados na parte b) da Figura 6, observa-se um comportamento irregular na variação do *gap*; quanto mais o *gap* está próximo de zero, maior é a quantidade de ligações em aberto, visto que o processo de construção do buraco nos pontos não respeita a manutenção do balanceamento das ligações.

Os pontos quânticos ocos $Si20bYY$ ($3 \leq r_b \leq 16$)(raio do buraco) apresentam *gap*

dentro da faixa visível do espectro eletromagnético, pois fótons visíveis apresentam energias no intervalos de 1.6-3.3 eV , o que proporcionaria o emprego dos mesmos para produzir dispositivos emissores de luz.

Figura 4: Gap HOMO-LUMO: a) cálculo semiempírico, b) DFTB⁺ e c) DFT.

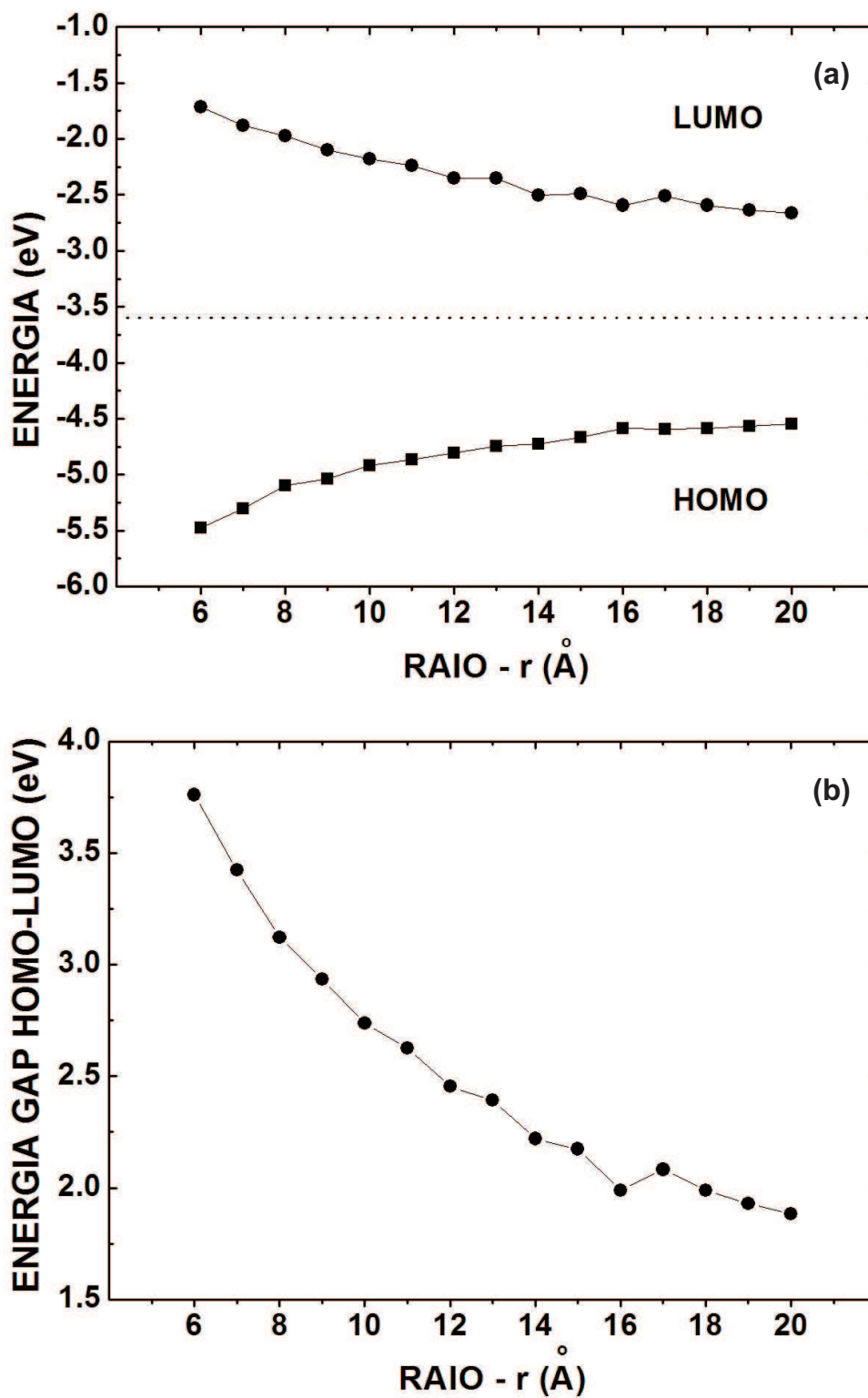
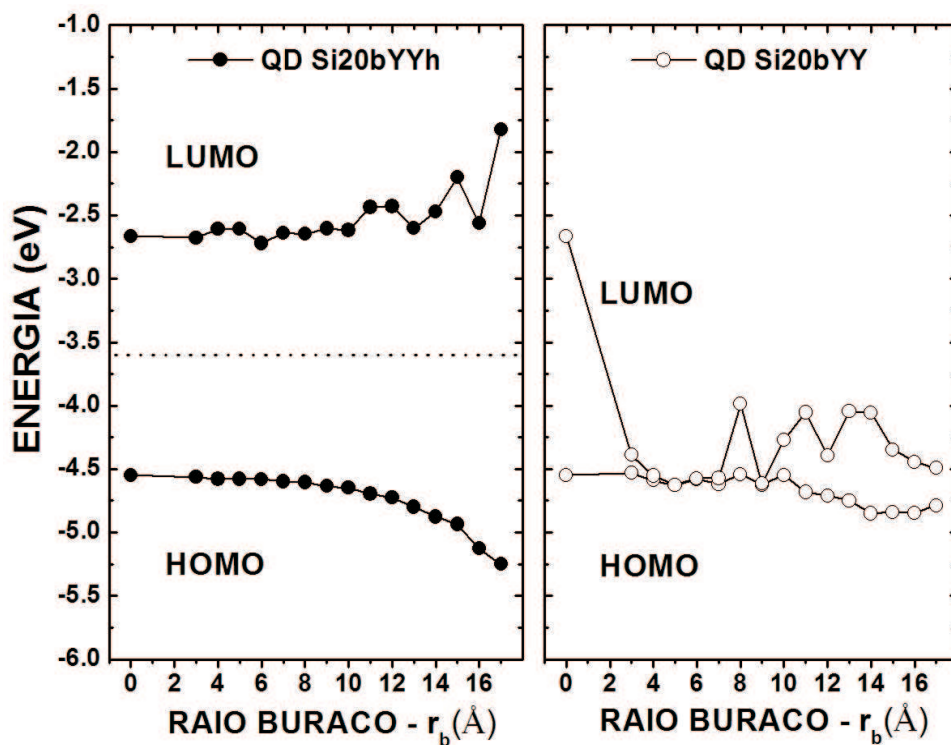
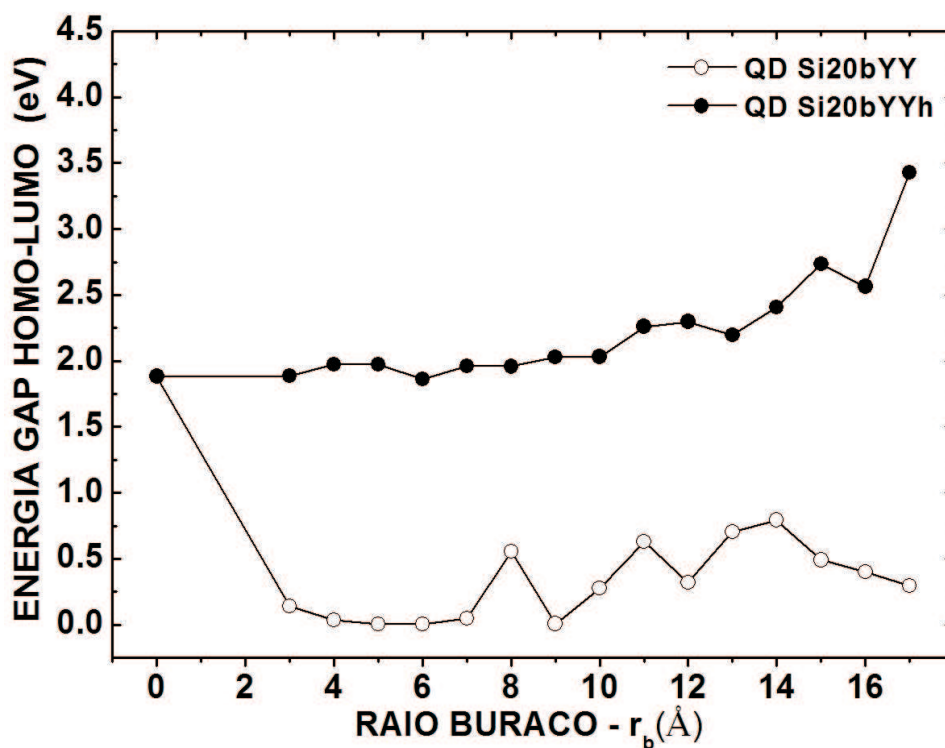


Figura 5: Variação quanto ao raio (r) do a) QD maciços dos níveis de energia HOMO e LUMO e b) gaps HOMO-LUMO correspondentes - DFTB⁺



(a)



(b)

Figura 6: Variação com o raio do buraco (r_b) no QD: níveis de energia HOMO e LUMO - *Si20bYYh* a) e *gaps* HOMO-LUMO correspondentes b) - DFTB⁺

3 Nanoflocos de Grafeno

3.1 Introdução

O grafeno é o primeiro exemplo de um cristal realmente bidimensional (2D) [19,20], sendo um semicondutor baseado em carbono com *gap* zero e cujos portadores são descritos de modo mais fácil e natural através da equação de Dirac, no lugar da equação de Schrödinger. Folhas de grafeno são térmicas e estruturalmente estáveis, e podem ser isoladas através da clivagem mecânica de amostras de grafite [20]. A estrutura eletrônica de nanoestruturas baseadas em grafeno, espera-se, deve ser bastante diferente da do grafeno *bulk* por conta de efeitos de superfície e de borda [22, 23]. Por causa da alta mobilidade dos portadores de carga no grafeno, nanoestruturas 2D feitas a partir desse material são candidatas promissoras para se alcançar o transporte balístico à temperatura ambiente em escala submicrométrica [21].

A síntese de nanofitas de carbono é um progresso nessa direção [24]. As nanofitas são tiras de grafeno de camada simples com largura finita. Berger *et al.* [25] reportaram a síntese de um filme de grafeno fino sobre um substrato de SiC, mostrando que este material pode ser usado para a criação de padrões usando métodos de nanolitografia. As propriedades de transporte do filme são dominadas pela camada de grafeno na interface com SiC, revelando grande potencial para o desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos. Uma rota química para a produção de nanofitas de carbono semicondutoras com bordas ultra suaves foi demonstrada por Li *et al.* [26], a qual permitiu a fabricação de transistores de efeito de campo de grafeno com razões on-off a temperatura ambiente de cerca de 10^7 . Medidas de transporte em nanofitas de carbono obtidas por corrosão foram realizadas, fornecendo informações úteis para compreender o transporte em nanoestruturas de grafeno [27]. Mais recentemente, a corrosão anisotrópica de grafeno de camada simples foi realizada, dando origem a nanofitas estáveis com larguras menores que 10 nm e fornecendo um método para fabricar nanocircuitos de grafeno [28]. Simulações teóricas de nanofitas de grafeno em forma de Z revelaram que um ponto quântico pode ser aprisionado na junção, com confinamento completo de estados eletrônicos, criando

uma forma de projetar com facilidade dispositivos baseados em pontos quânticos [29]. Um esquema de computação quântica tendo como ponto de partida nanofitas de grafeno em forma de Z também foi proposto [30]. No caso, os qubits são codificados em estados de *spin* dos elétrons ou dos buracos localizados nas bordas tipo *zigzag*. Cálculos no formalismo da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT) usando os funcionais de troca e correlação PBE e HSE para investigar a estrutura eletrônica e a estabilidade de nanofitas de grafeno semicondutoras revelaram que o *band gap* principal oscila à medida que a largura da nanofita (L) sofre variação [31]. As maiores oscilações foram observadas para $L < 1.0$ nm, chegando a variações de até 2.0 eV para nanofitas com terminações de hidrogênio. As energias das transições ópticas, bem como a constante dielétrica, mostraram-se também dependentes da largura e da passivação das ligações faltantes nas bordas [31]. Esses resultados indicam que efeitos de forma podem afetar as propriedades de pequenos fragmentos de grafeno. A influência da estrutura da borda sobre as propriedades de pontos quânticos de grafeno e nanofitas de grafeno foi demonstrada experimentalmente através de espectroscopia de tunelamento [23].

Na tentativa de usar o grafeno como um atrativo bloco de construção em nanoescala [21, 32], a fragmentação mecânica ou química de grafite em pequenos pedaços com número reduzido n de átomos de carbono pode produzir os nanoflocos de grafeno (*Graphene Nanoflakes* - GNFs), que também são chamados de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAHs), os quais possuem grande potencial para aplicações tecnológicas [20, 22]. Nos últimos dois anos, vários trabalhos teóricos sobre nanoflocos de grafeno foram publicados. Cálculos *tight-binding* foram usados para investigar: (i) a estrutura eletrônica de nanoflocos sob a ação de campos magnéticos externos [33], (ii) os estados eletrônicos nas bordas interna e externa de nanoflocos ociosos [34], (iii) o atrito por deslizamento de flocos de grafeno [35], (iv) a estrutura eletrônica de nanoflocos de formas distintas perto do nível de Fermi [36–38] e (v) a estrutura de camadas e supercamadas dos níveis eletrônicos em flocos triangulares e circulares de grafeno [39, 40]. Cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade também foram realizados, por exemplo, para estudar a estabilidade térmica de nanoflocos diversos ($n = 24, 32, 128$) para temperaturas de até 2400 K [41] e para investigar o transporte quântico dependente do *spin* de nanoflocos com terminações de hidrogênio e funcionalizados com vanádio [42]. Nanopontos de grafeno retangulares (que possuem tanto bordas *armchair* como *zigzag*) com diferentes modificações químicas nas bordas foram simulados usando o funcional de troca e correlação híbrido B3LYP [43]. A saturação com diferentes átomos ou grupos moleculares nas bordas *zigzag* levou a estados fundamentais com polarização de *spin* e momento magnético, densidade de *spin* e *gap* de energia eletrônico fortemente afetado pelo tipo de grupo atômico

escolhido para passivar as ligações faltantes. Nagai *et al.* [44] usaram métodos da teoria do funcional da densidade para estudar as hiperpolarizabilidades de segunda ordem de fragmentos de grafeno de forma hexagonal com bordas do tipo *zigzag* e *armchair*. Yoneda *et al.* [45], posteriormente, usaram teoria do funcional da densidade com funcionais híbridos para investigar a relação entre as propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem de nanoflocos trigonais, rômnicos e em forma de gravata borboleta, e seus caracteres diradicaís a suas multiplicidades de *spin*. A teoria dos grafos benzenóides e cálculos de primeiros princípios foram adotados para elucidar as propriedades magnéticas de fragmentos de grafeno com forma arbitrária, sendo mostrado que o *spin* de um nanofloco de grafeno é bastante sensível à forma por causa da frustração topológica de ligações π [46, 47]. Pontos quânticos de grafeno foram estudados através de cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica, sendo propostos como estruturas capazes de funcionar como portões lógicos fundamentais para dispositivos spintrônicos de alta densidade e ultra-rápidos [48]. Por fim, outras abordagens teóricas também foram empregadas para melhorar a compreensão do confinamento e transporte de elétrons em pontos quânticos de grafeno e as propriedades magnéticas dessas nanoestruturas [49–53].

Do lado experimental, Shang *et al.* [54] reportaram a síntese de filmes de nanoflocos de grafeno de múltiplas camadas através de um método de deposição química de vapor reforçada por plasma de microondas. Os nanoflocos assim obtidos exibiram uma estrutura semelhante a de um gume de faca, altamente grafitizado, com espessura entre 2 e 3 nm. Filmes de nanoflocos foram propostos como meio para criar uma nova classe de eletrodos nanoestruturados para aplicações em biossensores e armazenamento e conversão de energia [54]. Bastante recentemente, um método simples e efetivo para a produção de nanoflocos diretamente a partir do grafite foi demonstrado [55], consistindo na aplicação de ondas ultra-sônicas de baixa intensidade sobre grafite pirolítico altamente ordenado na presença de surfactantes apropriados. A caracterização através de microscopia de varredura e transmissão mostrou que a fase dispersa é formada principalmente por nanoflocos de grafeno em camadas com espessura média de cerca de 1 nm, com potenciais aplicações na formação de materiais condutores compósitos. Além disso, foi verificado que nanoestruturas estáveis de grafeno podem ser esculpidas usando feixes de elétrons ou pontas de varredura [56, 57].

Nas próximas seções, iremos estudar nanoflocos de grafeno triangulares, retangulares e hexagonais (número de átomos de carbono variando de 13 a 240) usando duas abordagens: dinâmica molecular clássica (*Classical Molecular Dynamics* - CMD) e cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT). Primeiramente, é feita uma investigação da estabilidade estrutural de um conjunto escolhido de nanoflocos para diferentes temperaturas usando dinâmica molecular clássica e adotando um campo de força

reativo (Reactive Empirical Bond Order - REBO). A seguir, os resultados de otimizações de geometria DFT para vários nanoflocos, bem como suas propriedades eletrônicas (autoenergias, *gaps* HOMO-LUMO, densidades de estados) são apresentados. As frequências normais de vibração e o espectro infravermelho para os nanoflocos de carbono usados como pontos de partida para as simulações de dinâmica molecular clássica também foram obtidas, sendo mostrado que o espectro infravermelho permite a atribuição de certos picos a uma geometria de nanofloco específica. Veremos que quando o número de átomos de carbono é pequeno (< 100), a forma do nanofloco é um fator muito importante, afetando suas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais.

3.2 Metodologia

O conjunto de nanoflocos considerado nos cálculos realizados é formado a partir de três formas básicas: triângulo equilátero, retângulo e hexágono regular. Todas as ligações faltantes nas bordas foram passivadas com hidrogênio. Nanoflocos triangulares e hexagonais com bordas *armchair* e *zigzag* são facilmente construídos a partir de folhas de grafeno graças à simetria (ver Figura 7, partes superior e inferior). Para os nanoflocos retangulares, será levado em conta o padrão mostrado na parte do meio da Figura 7, com bordas *armchair* e *zigzag*. Para especificar o tamanho de cada nanofloco, é definido um número de geração N , que corresponde ao número de motivos hexagonais ao longo de uma borda, contado para cada forma de acordo com o indicado na Figura 7 (pode-se notar que os nanoflocos retangulares estudados aqui sempre possuem o mesmo número de motivos hexagonais ao longo das bordas *armchair* e *zigzag*, sendo aproximadamente quadrados). Serão usadas as seguintes abreviações para especificar os nanoflocos: TA para triangular com borda *armchair*, TZ para triangular com borda *zigzag*, R para retangular, HA para hexagonal com borda *armchair* e HZ para hexagonal com borda *zigzag*. Essas abreviações seguidas de um número indicam a contagem de geração N do nanofloco. Por exemplo, HZ4 significa um nanofloco hexagonal com borda *zigzag* e $N = 4$.

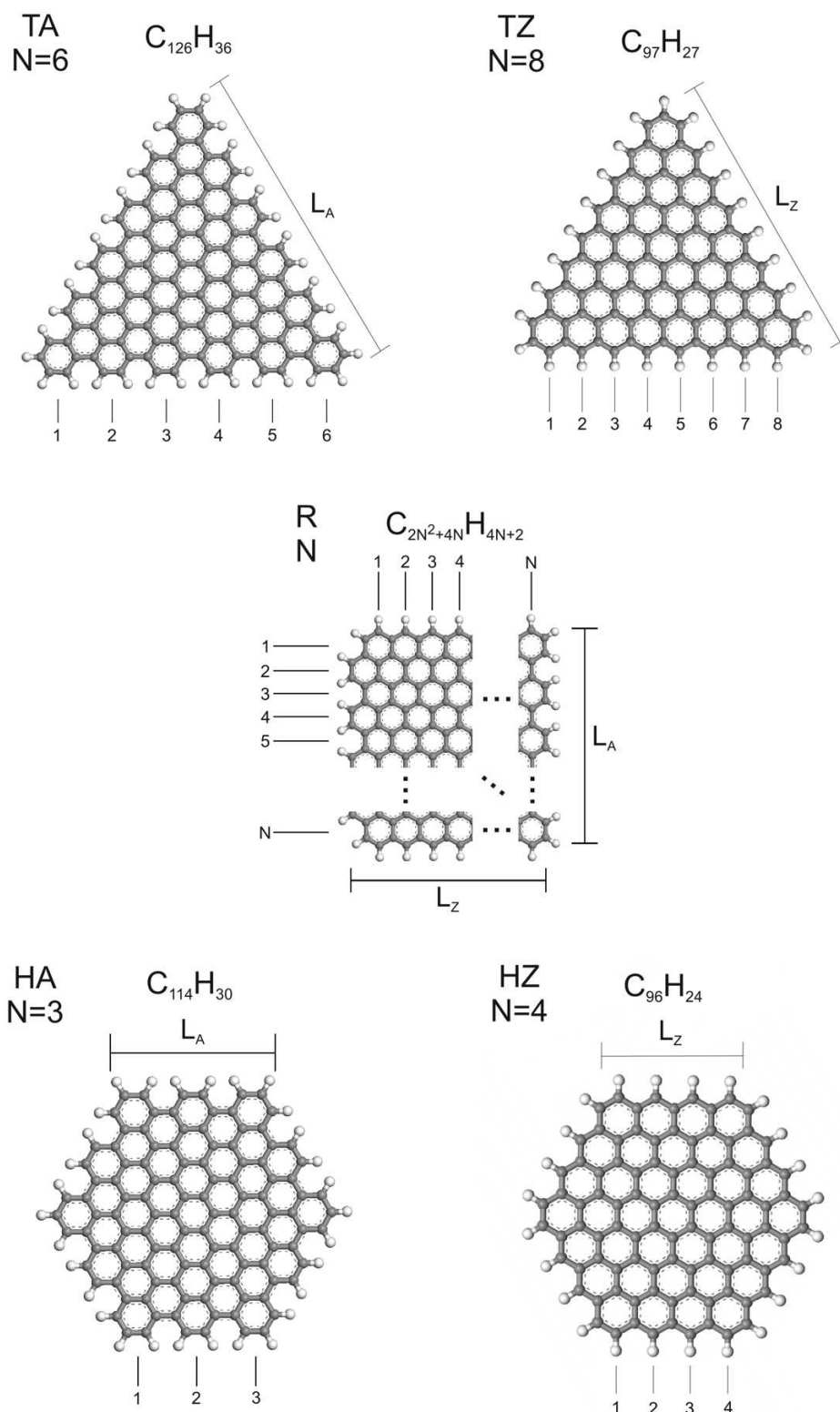


Figura 7: Nanoflocos triangular (acima), retangular (meio) e hexagonal (abaixo) investigados no presente trabalho. Abreviações, modos de contagem e números de geração são indicados.

O número de átomos de carbono (hidrogênio) para cada tipo de nanofloco é um polinômio

Tabela 5: Fórmulas de contagem para o número de átomos de carbono ($n_C(N)$), número de átomos de hidrogênio ($n_H(N)$), e número de hexágonos de carbono ($h(N)$) para os nanoflocos investigados neste trabalho. L_A e L_Z são estimativas de tamanho associadas com as bordas *armchair* e *zigzag*, respectivamente, como mostrado na Figura 7. l é o comprimento médio da ligação C-C. No final da tabela, os grupos de simetria pontuais dos nanoflocos também são apresentados.

| | $n_C(N)$ | $n_H(N)$ | $h(N)$ |
|----|-------------------|-------------------------|----------------------------------------|
| TA | $3N^2 + 3N$ | $6N$ | $(3N^2 - 3N + 2)/2$ |
| TZ | $N^2 + 4N + 1$ | $3N + 3$ | $(N^2 + N)/2$ |
| R | $2N^2 + 4N$ | $4N + 2$ | N^2 |
| HA | $18N^2 - 18N + 6$ | $12N - 6$ | $9N^2 - 15N + 7$ |
| HZ | $6N^2$ | $6N$ | $3N^2 - 3N + 1$ |
| | L_A | L_Z | Grupo de Simetria |
| TA | $3Nl$ | | D_{3h} |
| TZ | | $\sqrt{3}(N + 1)l$ | D_{3h} |
| R | $(1/2)(3N + 1)l$ | $(\sqrt{3}/2)(2N + 1)l$ | C_{2v} (odd N), C_{2h} (even N) |
| HA | $(3N - 2)l$ | | D_{6h} |
| HZ | | $\sqrt{3}(N - 1/3)l$ | D_{6h} |

do segundo grau (primeiro grau) em N , indicado por $n_C(N)$ ($n_H(N)$). Os polinômios para os conjuntos de nanoflocos em estudo são apresentados na Tabela 5. A taxa de crescimento de n_C com N é máxima para os nanoflocos HA, sendo estes seguidos pelos nanoflocos HZ, TA, R, e TZ, em ordem decrescente. Para o número de átomos de hidrogênio, n_H , a taxa de crescimento com N segue a seqüência HA>HZ=TA>R>TZ. O número de hexágonos de carbono, $h(N)$, como ocorre para $n_C(N)$, é dado por um polinômio do segundo grau de N e sua taxa de crescimento para diferentes nanoflocos segue a seqüência HA>HZ>R>TA>TZ. As dimensões características de cada tipo de nanofloco são denotadas por L_A (borda *armchair*) e L_Z (borda *zigzag*), sendo funções lineares de N e do comprimento médio da ligação C-C l (ver Figura 7 e a parte inferior da Tabela 5. Para o grafeno, l é aproximadamente 0.142 nm). Finalmente, os grupos de simetria pontual dos nanoflocos são D_{3h} e D_{6h} para as formas triangulares e hexagonais, respectivamente. Para as formas retangulares, o grupo de simetria é C_{2v} para valores ímpares de N e C_{2h} para valores pares.

Simulações computacionais foram realizadas para os seguintes nanoflocos: TA com N variando de 2 a 8, TZ com N variando de 2 a 13, R com N variando de 2 a 10, HA com N variando de 2 a 4 e HZ com N no intervalo 2-6. O nanofloco com $N = 1$ é uma molécula de

benzeno. O menor nanofloco investigado aqui é TZ2, com fórmula química $C_{13}H_9$, e o maior nanofloco é R10, com fórmula química $C_{240}H_{42}$. O custo computacional dos cálculos dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) impediu a realização de simulações com moléculas possuindo mais de 300 átomos.

O estudo foi feito em dois passos: primeiro, um subconjunto representativo de nanoflocos de grafeno (TA4, TZ6, R4, HA2 e HZ3) foi submetido a uma série de simulações de dinâmica molecular clássica para investigar a estabilidade em temperaturas cada vez mais altas. O campo de força de Brenner do tipo REBO (*Reactive Empirical Bond Order*) [58, 59], que permite a formação e rompimento de ligações covalentes, foi escolhido para efetuar tais cálculos. Esse campo de força dá uma boa descrição das energias de ligação, comprimentos e constantes de força para hidrocarbonetos, e oferece um bom acordo com cálculos de primeiros princípios para as propriedades elásticas em materiais *bulk*, energias de defeitos e energias de superfície do diamante. O *ensemble* NVT foi adotado com temperaturas variando no intervalo entre 1000 e 4200 K, tempo de equilíbrio de 5.0 ps, tempo de produção de 20.0 ps e passo de tempo de 1.0 fs. O termostato de Nosé-Hoover foi usado com parâmetro de termostato igual a 0.005.

O segundo passo das simulações foi executar a otimização de geometria de todos os nanoflocos de grafeno (TA2–8, TZ2–13, R2–10, HA2–4, HZ2–6) no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) usando o programa DMOL3 [60, 61]. A aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) para o funcional de troca e correlação na parametrização de Perdew e Wang foi escolhida [62], juntamente com uma base de precisão numérica dupla mais polarização (*Double Numerical plus Polarization* - DNP) para expandir as funções de onda de Kohn-Sham, levando todos os elétrons em consideração explicitamente e usando *spin* irrestrito (para efeito de comparação, o conjunto de base DNP é tão acurado quanto o conjunto de base gaussiano 6-311+G(3df,2pd) [60, 61, 80]). A tolerância para convergência do campo autoconsistente (*Self-Consistent Field* - SCF) foi fixada em 10^{-6} Ha, e a densidade eletrônica usada como ponto de partida para cada iteração SCF foi ajustada para ser uma mistura de 20% da densidade atual e 80% da densidade calculada no passo anterior. Um esquema DIIS (*Direct Inversion in an Iterative Subspace*) foi empregado para acelerar a convergência do campo autoconsistente. O processo de otimização de geometria é considerado concluído quando os seguintes limiares são atingidos ao mesmo tempo: (i) variação na energia total menor que 10^{-5} Ha, (ii) força máxima por átomo menor que 0.002 Ha/Å e (iii) deslocamento atômico máximo menor que 0.005 Å. Os autoestados eletrônicos e a densidade de estados eletrônica parcial são obtidos automaticamente ao final dos cálculos. Os modos normais de vibração e os espectros infravermelhos também foram obtidos para o mesmo subconjunto de nanoflocos selecionados para a etapa de dinâmica molecular clássica,

mas usando uma outra aproximação (ver seção correspondente).

3.3 Estabilidade Estrutural

A síntese de nanoflocos de grafeno é altamente sensível à sua estabilidade com a temperatura [41, 64]. Foi sugerido que a formação de estruturas nanografeno pode ocorrer por crescimento a partir de plasmas ricos em carbono [65, 66], através da fragmentação de folhas de grafeno maiores. Logo, para desenvolver e melhorar possíveis métodos de construção experimental controlada de nanoflocos de grafeno, uma avaliação de sua estabilidade a temperaturas crescentes é muito útil. A fim de determinar os limiares de temperatura para os quais as ligações carbono-carbono começam a se desfazer, foram realizadas simulações de dinâmica molecular clássica conforme descrição feita na seção anterior. Os resultados dessas simulações são apresentados nas Figuras 8 e 9. Na Figura 8, um conjunto de retratos correspondendo ao último passo do tempo de produção (20.0 ps) é mostrado para temperaturas de 1000 K e 2000 K. Os retratos a 0 K são obtidos a partir de otimizações de geometria clássicas das estruturas iniciais. Como é visível, a planaridade dos nanoflocos é bem preservada mesmo a 1000 K. Quando a temperatura sobe para 2000 K, contudo, todos os nanoflocos revelam algum grau de deformação, especialmente os nanoflocos com bordas *armchair* (TA4, R4, HA2).

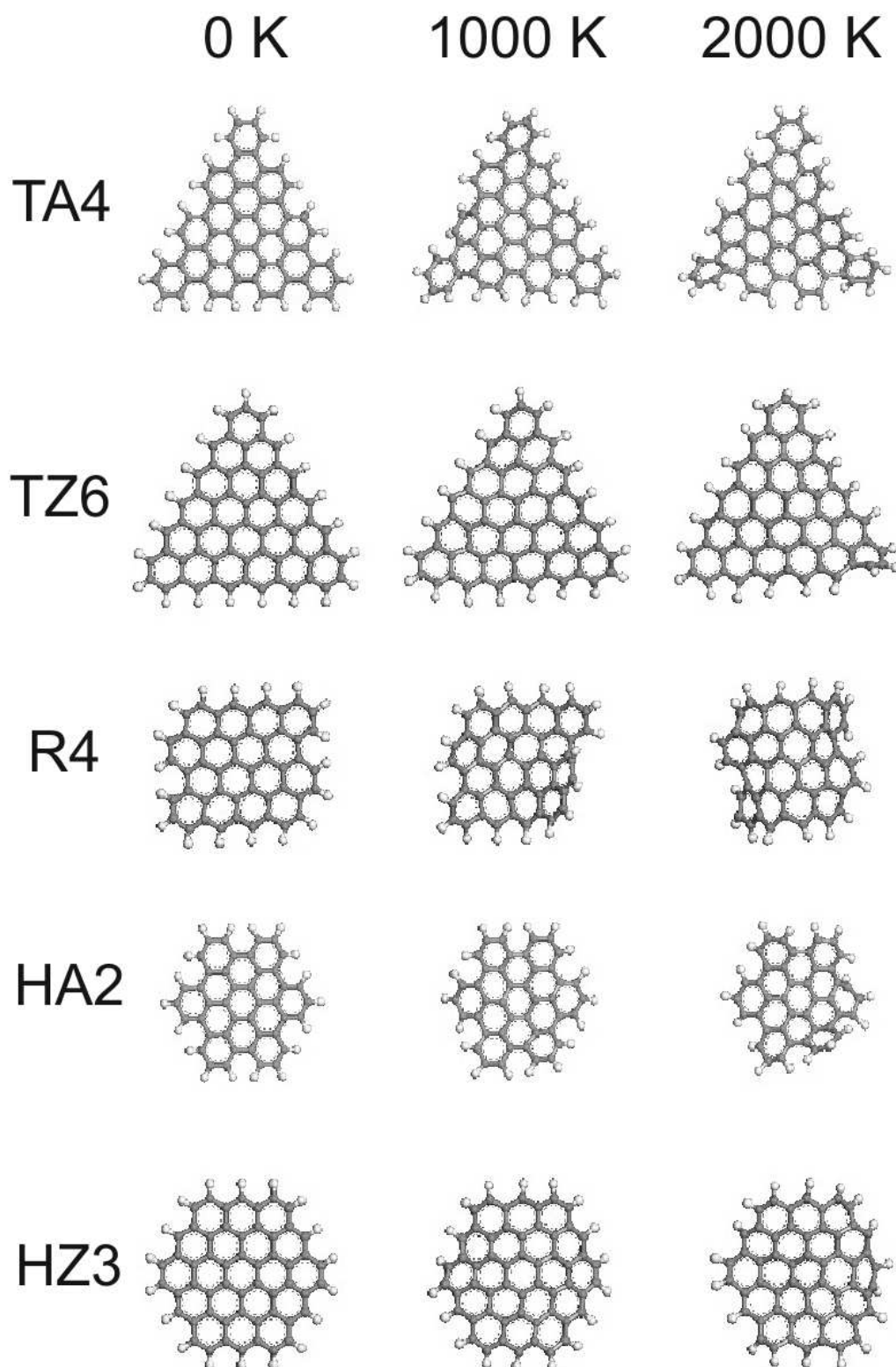


Figura 8: Retratos das simulações de dinâmica molecular clássica para um conjunto de nanoflocos após 20.0 ps de tempo de produção e temperaturas de 1000 K e 2000 K. Os retratos para $T = 0$ K revelam as geometrias iniciais após uma otimização de geometria usando mecânica molecular clássica.

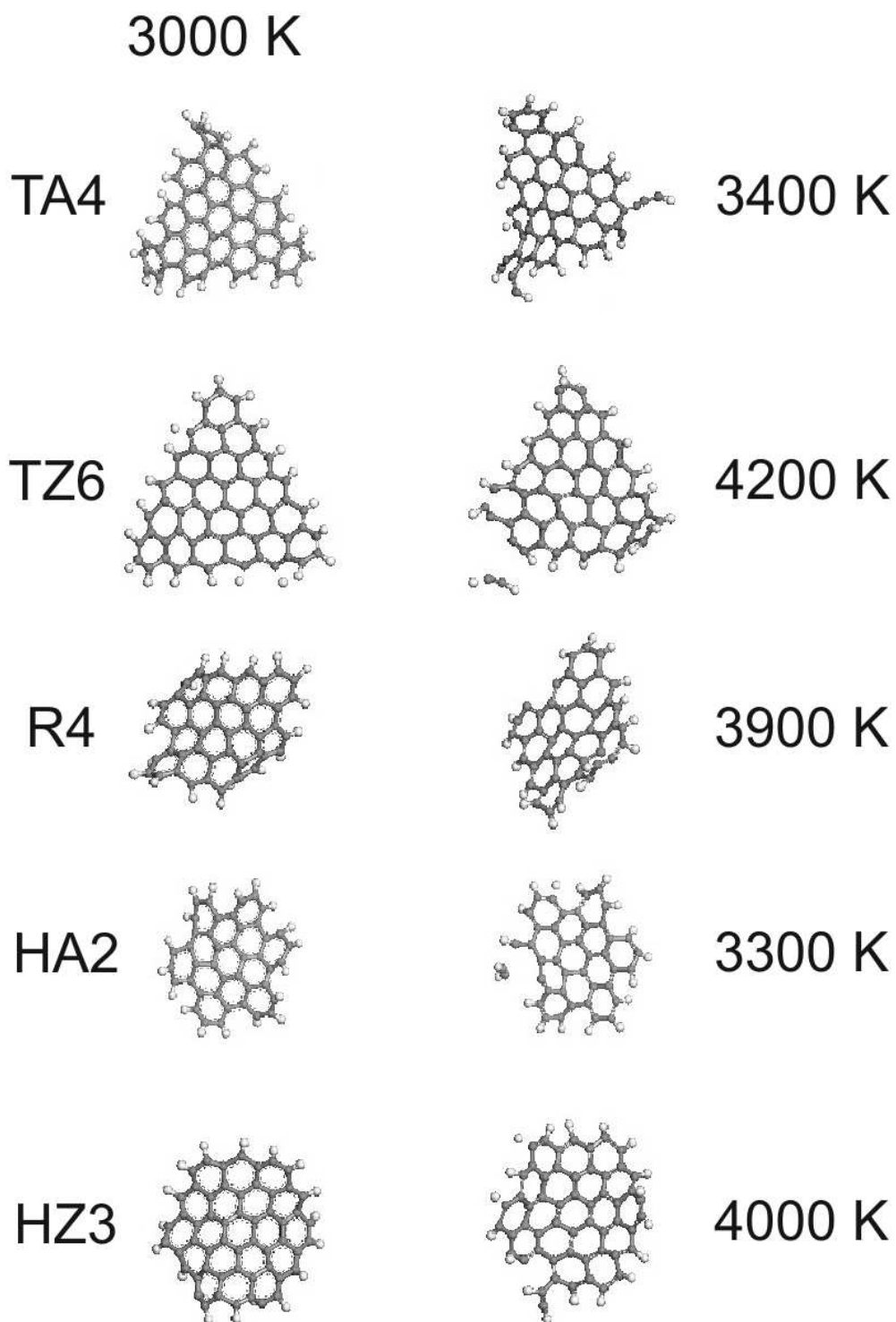


Figura 9: Retratos das simulações de dinâmica molecular clássicas para alguns nanoflocos de grafeno ao final de 20.0 ps de tempo de produção para uma temperatura de 3000 K (esquerda). Para temperaturas muito altas, os nanoflocos começam a perder sua estabilidade estrutural (quebra de ligações covalentes, formação de novas ligações covalentes), como se nota dando uma olhada nos retratos finais das simulações no lado direito.

Para uma temperatura de 3000 K (ver Figura 9), os nanoflocos TA4, R4 e HA2 exibem um alto grau de distorção. O nanofloco R4 (fórmula química $C_{48}H_{18}$), com duas bordas *armchair* e duas bordas *zigzag*, é o mais afetado, seguido pelo nanofloco TA4 ($C_{60}H_{24}$), com forte deformação em suas pontas. O início da quebra de ligações ocorre a diferentes temperaturas dependendo do tipo de nanofloco. As estruturas HA2 ($C_{42}H_{18}$) e TA4 começam a sofrer degradação sob aproximadamente as mesmas condições, a 3300 K e 3400 K, respectivamente. O nanofloco retangular R4, por outro lado, mostra suas primeiras dissociações de ligações químicas a uma temperatura de 3900 K. Os nanoflocos menos afetados pelo aumento de temperatura são HZ3 ($C_{54}H_{18}$) e TZ6 ($C_{61}H_{21}$), com temperaturas críticas de 4000 K e 4200 K, nesta ordem. Esses resultados permitem concluir que as bordas *zigzag* com ligações faltantes passivadas com hidrogênio conferem maior estabilidade térmica aos nanoflocos, em contraste com as bordas *armchair* passivadas com hidrogênio. Para efeito de comparação, Barnard e Snook [41] efetuaram cálculos de dinâmica molecular de primeiros princípios para um conjunto de nanoflocos de grafeno (HZ2–HZ6, R3–7) sem passivação com hidrogênio nas ligações faltantes. Suas simulações mostraram que a estrutura HZ2 é estável (sem quebras de ligação) para temperaturas de até 2400 K, enquanto a estrutura R3 começa a se degradar para uma temperatura bem menor, a 1200 K. Esses resultados permitiram aos autores daquele trabalho sugerir que fragmentos de nanografeno são estáveis para transições nanografeno-nanocarbono tipo fulereno, mas temperaturas muito altas podem transformar os pequenos nanoflocos em nanocarbono amorfo, o que está bem de acordo com os dados obtidos nas simulações de dinâmica molecular clássica do presente trabalho.

3.4 Estrutura Eletrônica

O significado físico dos orbitais de Kohn-Sham foi investigado por vários autores [67, 68]. Perdew *et al.* [67] mostraram que o orbital de Kohn-Sham ocupado de mais alta energia (energia HOMO) para um átomo de carga nuclear Z possui correlação com seu potencial de ionização e sua afinidade eletrônica. Na verdade, é um fato bem estabelecido que a energia do orbital HOMO prevista usando funcionais de troca e correlação GGA é o negativo da metade do potencial de ionização [69] e que os *gaps* HOMO-LUMO calculados especificamente a partir de funcionais GGA são relativamente acurados [70]. Zhan *et al.* [68] efetuaram um estudo DFT de vários sistemas atômicos e moleculares, incluindo moléculas orgânicas, usando o funcional de troca e correlação híbrido B3LYP e o conjunto de base 6-31+G*, mostrando a existência de uma correlação linear entre os níveis de energia HOMO (LUMO) e o potencial de ionização (afinidade eletrônica) obtido experimentalmente. Os *gaps* de energia HOMO-

LUMO encontrados teoricamente são consistentemente maiores (menores) que as primeiras energias de excitação (durezas químicas) experimentais, exibindo, contudo, uma correlação linear. Considerando esses resultados, pode-se dizer que os orbitais fronteira de Kohn-Sham encontrados nas simulações deste trabalho, embora não sejam exatos, são úteis pelo menos como indicadores de tendências. Para efeito de comparação, as energias HOMO e LUMO calculadas usando a metodologia aqui apresentada são -6.2 eV e -1.0 eV, respectivamente, o que leva um *gap* de energia HOMO-LUMO de 5.2 eV, próximo do *gap* de 5.4 eV encontrado por Handy e Tozer [69] usando o funcional de troca e correlação HCTH (o valor experimental para a energia de transição HOMO \rightarrow LUMO é de 4.9 eV).

Os níveis de energia para os orbitais de Kohn-Sham HOMO e LUMO para vários nanoflocos de grafeno com diferentes formas e número de átomos de carbono (n_C) são mostrados na parte superior da Figura 10. Pode-se notar que os valores de energia HOMO (LUMO) tendem a aumentar (diminuir) com n_C para todos os nanoflocos. As energias HOMO e LUMO dos nanoflocos TZ, contudo, permanecem quase constantes à medida que n_C aumenta. As curvas de energia HOMO (LUMO) para os nanoflocos TA e HA são bastante parecidas, bem como as curvas correspondentes para os nanoflocos R e TZ quando $n_C > 50$. Por outro lado, os nanoflocos HZ possuem energias HOMO e LUMO entre os valores calculados para os grupos de nanoflocos TA-HA e R-TZ para mesmo número de átomos de carbono n_C . Os valores extremo para a energia HOMO são -4.0 eV (TZ2, $n_C=13$), -5.5 eV (TA2, $n_C=18$), -4.1 eV (R10, $n_C=240$) e -4.5 eV (TA8, $n_C=216$). Valores análogos para as energias LUMO são -3.4 eV (TZ2, $n_C=13$), -1.9 eV (TA2, $n_C=18$), -3.7 eV (R10, $n_C=240$), e -3.3 eV (TA8, $n_C=216$). A energia LUMO do nanofloco HA4 ($n_C=222$) foi de -3.4 eV.

Na parte de baixo da Figura 10, os *gaps* de energia HOMO-LUMO são plotados em função de n_C para os nanoflocos. O *gap* HOMO-LUMO diminui com n_C crescente para todos os nanoflocos, com a maior variação sendo registrada para os nanoflocos TA, indo de 3.59 eV ($n_C=18$) para 1.23 eV ($n_C=216$). Em comparação, fótons de luz visível possuem energias no intervalo 1.6-3.3 eV. A menor variação de energia é observada para os nanoflocos TZ, indo de 0.63 eV ($n_C=13$) até 0.37 eV ($n_C=222$). Diferentemente dos outros nanoflocos, as estruturas TZ apresentam um ligeiro aumento no *gap* HOMO-LUMO, de aproximadamente 75 meV, quando n_C muda de 13 para 22, aumento este causado principalmente por uma pequena diminuição na energia do nível HOMO (ver parte de cima da Figura 10).

As variações máximas dos *gaps* de energia HOMO-LUMO para os nanoflocos R e HZ são bem parecidas, algo em torno de 2.2 eV, como os *gaps* HOMO-LUMO dos nanoflocos retangulares no intervalo de energia 0.42-2.64 eV e os *gaps* HOMO-LUMO dos nanoflocos

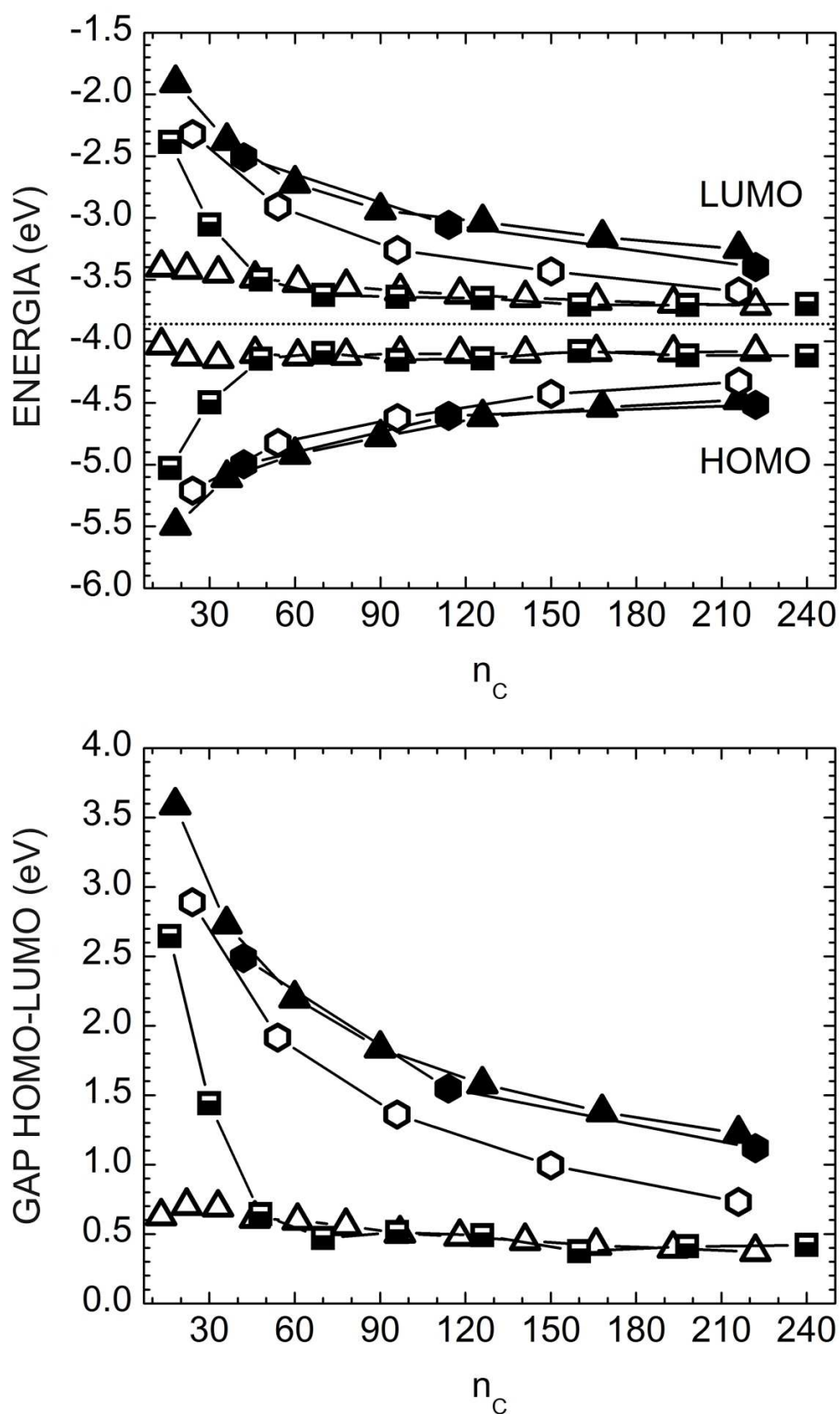


Figura 10: Acima: Níveis de energia HOMO e LUMO para os nanofocos TA (triângulos sólidos), TZ (triângulos abertos), R (quadrados sólidos-abertos), HA (hexágonos sólidos) e HZ (hexágonos abertos). Abaixo: *gaps* HOMO-LUMO correspondentes.

Tabela 6: Níveis de energia HOMO, LUMO e *gaps* HOMO-LUMO para nanoflocos (NFs) triangulares TZ assimétricos (TZNa) e simétricos (TZNs), bem como o número de elétrons desemparelhados (ED) para cada nanofloco e a diferença de energia total entre os nanoflocos TZNa e TZNs (Energia a-s).

| NF | HOMO (eV) | LUMO (eV) | HOMO-LUMO Gap (eV) | ED | Energia a-s (meV) |
|-------|--------------|--------------|-----------------------|----|----------------------|
| TZ1a | -6.216 | -1.033 | 5.183 | 0 | -1.71 |
| TZ1s | -6.218 | -1.031 | 5.187 | 0 | |
| TZ2a | -4.030 | -3.401 | 0.629 | 1 | -2.06 |
| TZ2s | -4.030 | -3.401 | 0.629 | 1 | |
| TZ3a | -4.121 | -3.417 | 0.704 | 2 | -3.07 |
| TZ3s | -4.121 | -3.417 | 0.704 | 2 | |
| TZ4a | -4.141 | -3.449 | 0.692 | 3 | -5.09 |
| TZ4s | -4.141 | -3.448 | 0.693 | 3 | |
| TZ5a | -3.974 | -3.674 | 0.300 | 0 | 238 |
| TZ5s | -4.102 | -3.490 | 0.612 | 4 | |
| TZ6a | -4.121 | -3.524 | 0.597 | 5 | -9.74 |
| TZ6s | -4.121 | -3.523 | 0.598 | 5 | |
| TZ7a | -3.982 | -3.729 | 0.253 | 0 | 252 |
| TZ7s | -4.117 | -3.557 | 0.560 | 6 | |
| TZ8a | -4.099 | -3.593 | 0.506 | 7 | -18.7 |
| TZ8s | -4.098 | -3.593 | 0.505 | 7 | |
| TZ9a | -3.978 | -3.772 | 0.206 | 0 | 253 |
| TZ9s | -4.102 | -3.620 | 0.482 | 8 | |
| TZ10a | -4.098 | -3.647 | 0.451 | 9 | -30.4 |
| TZ10s | -4.096 | -3.645 | 0.451 | 9 | |
| TZ11a | -3.981 | -3.804 | 0.177 | 0 | 245 |
| TZ11s | -4.086 | -3.669 | 0.417 | 10 | |
| TZ12a | -4.088 | -3.692 | 0.396 | 11 | -44.4 |
| TZ12s | -4.085 | -3.690 | 0.395 | 11 | |
| TZ13a | -4.083 | -3.711 | 0.372 | 12 | -674 |
| TZ13s | -4.084 | -3.824 | 0.208 | 0 | |

HZ no intervalo de energia 0.73-2.89 eV. O *gap* HOMO-LUMO do nanofloco HA, entretanto, possui variação de cerca de 1.4 eV, diminuindo de 2.49 eV para 1.12 eV. Considerando que pontos quânticos podem ser usados para produzir dispositivos emissores de luz [71], esses resultados levam à conclusão de que é possível usar pequenos flocos de grafeno ou estruturas análogas entalhadas em folhas de grafeno para obter emissão de luz cobrindo todo o espectro visível. De fato, um estudo de primeiros princípios de grafenos quimicamente modificados de modo a produzir arranjos de triângulos de carbono sem revestimento rodeados por fitas de carbono hidrogenado, formando pontos quânticos triangulares, revelou que o *gap* de energia desses arranjos pode ser controlado com potenciais aplicações optoeletrônicas [72].

Como os cálculos DFT que foram realizados consideraram o *spin* irrestrito, verificou-se também a polarização de *spin* de cada nanofloco. Para todos os nanoflocos, exceto os triangulares *zigzag*, as ocupações de orbitais α e β foram idênticas, sem elétrons desemparelhados. Em contraste, um padrão interessante foi observado para os nanoflocos TZ, a saber, um nanofloco otimizado TZN possui exatamente N elétrons α desemparelhados quando no estado fundamental, sendo, portanto, ferromagnético (FM). Se a restrição que impõe a simetria D_{3h} à estrutura for removida para os nanoflocos TZ, existem algumas situações (especificamente, para $N=2,3,4,6,8,10,12,13$) onde uma forma ligeiramente assimétrica implica em um valor ligeiramente mais baixo para a energia total, como mostra a Tabela 6 (exceto por TZ3, que possui energia total menor em 0.67 eV no caso assimétrico). Para $N=5,7,9,11$, os nanoflocos assimétricos TZ possuem uma estrutura eletrônica com ocupação idêntica de orbitais α e β , mas nestes casos perdem a preferência para as estruturas otimizadas preservando a simetria pontual D_{3h} , que possuem energia total menor. Estas estruturas simétricas, deveras, possuem exatamente a ocupação de orbitais eletrônicos necessária para respeitar o padrão de elétrons α desemparelhados já mencionado. De fato, todos os nanoflocos TZ D_{3h} obedecem a esse padrão, exceto o nanofloco TZ13 que, oportunamente, possui energia total maior que o nanofloco assimétrico correspondente. O *gap* de energia HOMO-LUMO, por outro lado, muda significativamente quando se passa de um nanofloco TZ simétrico para um nanofloco TZ assimétrico quando o número de elétrons desemparelhados é diferente em cada caso (ver a quarta coluna da Tabela 6)

A Figura 11 mostra a densidade de *spin* e a densidade de estados por *spin* para os nanoflocos TZ2, TZ4 e TZ8. As bordas *zigzag* possuem alto grau de polarização *spin*- α . De fato, observou-se que, para nanofitas de grafeno retangulares (*Rectangular Graphene Nanoribbons* - RGNs), bordas *zigzag* com pelo menos três unidades hexagonais de carbono consecutivas possuem polarização de *spin* para larguras maiores que 1 nm [73]. De acordo com cálculos de primeiros princípios, RGNs antiferromagnéticos são energeticamente mais estáveis [74]. É ver-

DENSIDADE DE SPIN

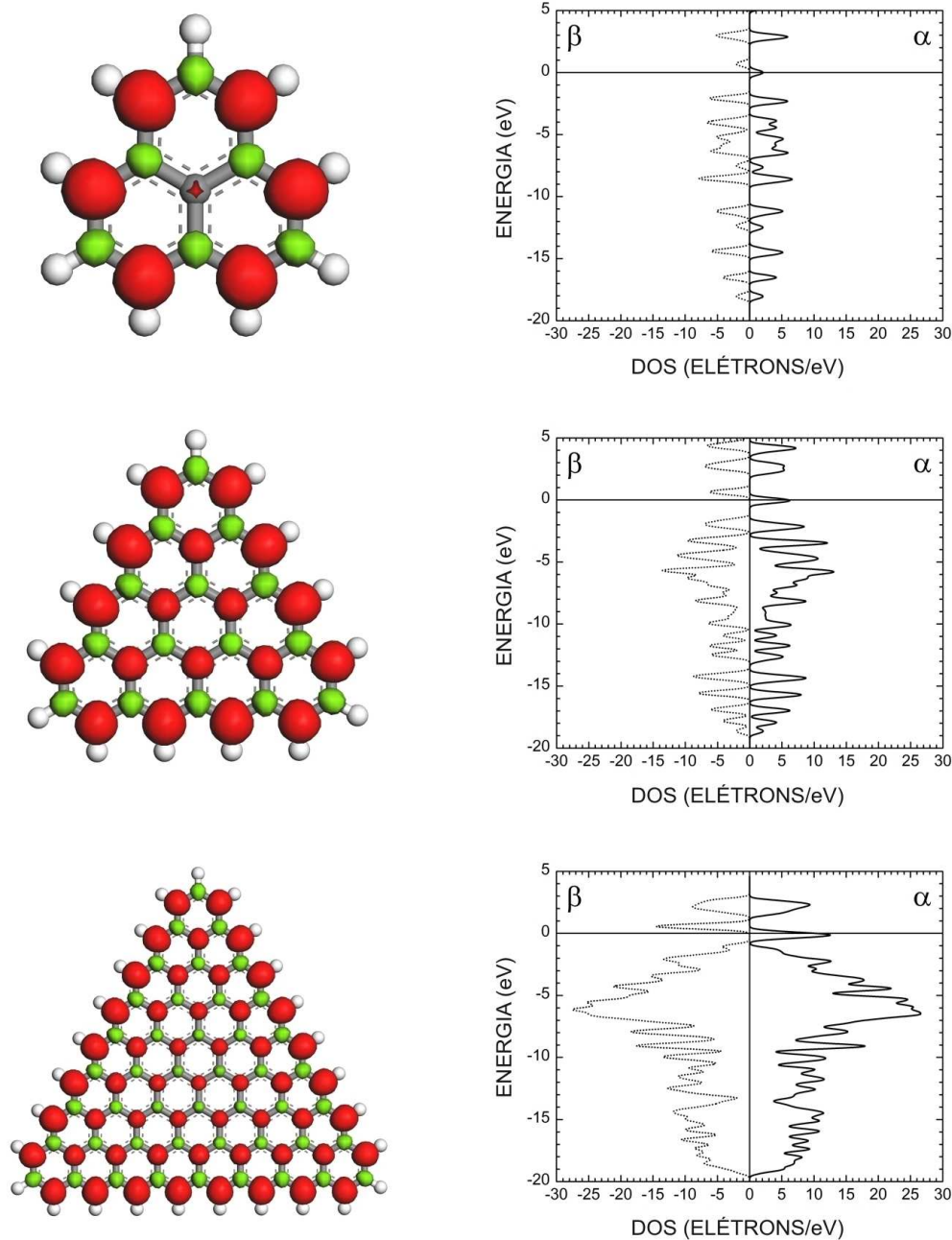


Figura 11: Densidade de *spin* e densidade de estados (DOS) para alguns nanoflocos TZ. As isosuperfícies correspondem a 0.015 unidades atômicas de *spin*. As superfícies vermelhas (mais escuras) indicam regiões com polarização de *spin* do tipo α , enquanto as superfícies verdes (mais claras) indicam regiões com polarização de *spin* do tipo β .

dade que cálculos DFT com *spin* irrestrito são usualmente sujeitos a efeitos de contaminação de *spin*, embora em grau menor do que o observado para cálculos de Hartree-Fock irrestritos [75, 76], o que permite uma melhor descrição das geometrias de adsorção e das energias de ligação. As tendências ferromagnéticas ou antiferromagnéticas dos estados fundamentais de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, por outro lado, dependem da escolha do funcional da densidade e do tamanho do sistema, que pode afetar a influência relativa dos estados ferromagnéticos e antiferromagnéticos [77]. Contudo, os resultados do presente trabalho estão claramente de acordo com o trabalho de Wang *et al.* [46], que mostraram, usando teoria de grafos benzênicos e cálculos de primeiros princípios usando a aproximação de densidade de *spin* local (*Local Spin Density Approximation* - LSDA), que nanoflocos de grafeno triangulares com simetria pontual D_{3h} e bordas *zigzag* possuem *spin* líquido diferente de zero que aumenta linearmente em função do tamanho linear. Este escalonamento linear de *spin* aponta para possíveis aplicações, tais como usar grafeno esculpido em escala nanométrica para controlar a distribuição de *spins* em um dispositivo spintrônico baseado em grafeno ou mesmo em um computador quântico de grafeno.

Finalmente, na Figura 12, podemos visualizar algumas isosuperfícies de densidade de probabilidade para os orbitais HOMO e LUMO dos nanoflocos TA4, TZ6, R4, HA2 e HZ3, juntamente com as respectivas densidades de estados, de modo a compreender a estrutura de ligações desses nanoflocos e ter uma imagem de seus estados eletrônicos. As funções de onda HOMO e LUMO para o nanofloco TA4 possuem, ambas, simetria e'' e são quadruplamente degeneradas (levando o *spin* em consideração). O mesmo ocorre para o nanofloco TZ6 (TA4 e TZ6 compartilham o mesmo grupo de simetria D_{6h}), mas com dupla degenerescência, sendo o estado HOMO associado ao *spin* α e o estado LUMO ao *spin* β . Os orbitais HOMO e LUMO de TA4 possuem densidades de carga concentradas ao longo de ligações C-C, enquanto para TZ6 as densidades de carga HOMO e LUMO estão localizadas principalmente em torno de átomos de carbono simples. Os orbitais fronteira do nanofloco R4, por outro lado, possuem simetrias b_g (HOMO) e a_u (LUMO), sendo duplamente degenerados e com densidades de carga dispostas ao longo de ligações C-C. Os nanoflocos HA2 e HZ3 possuem, ambos, simetrias e_{1g} (π) para o estado HOMO e e_{2u} (π^*) para o estado LUMO, como o benzeno, cada estado com degenerescência quádrupla.

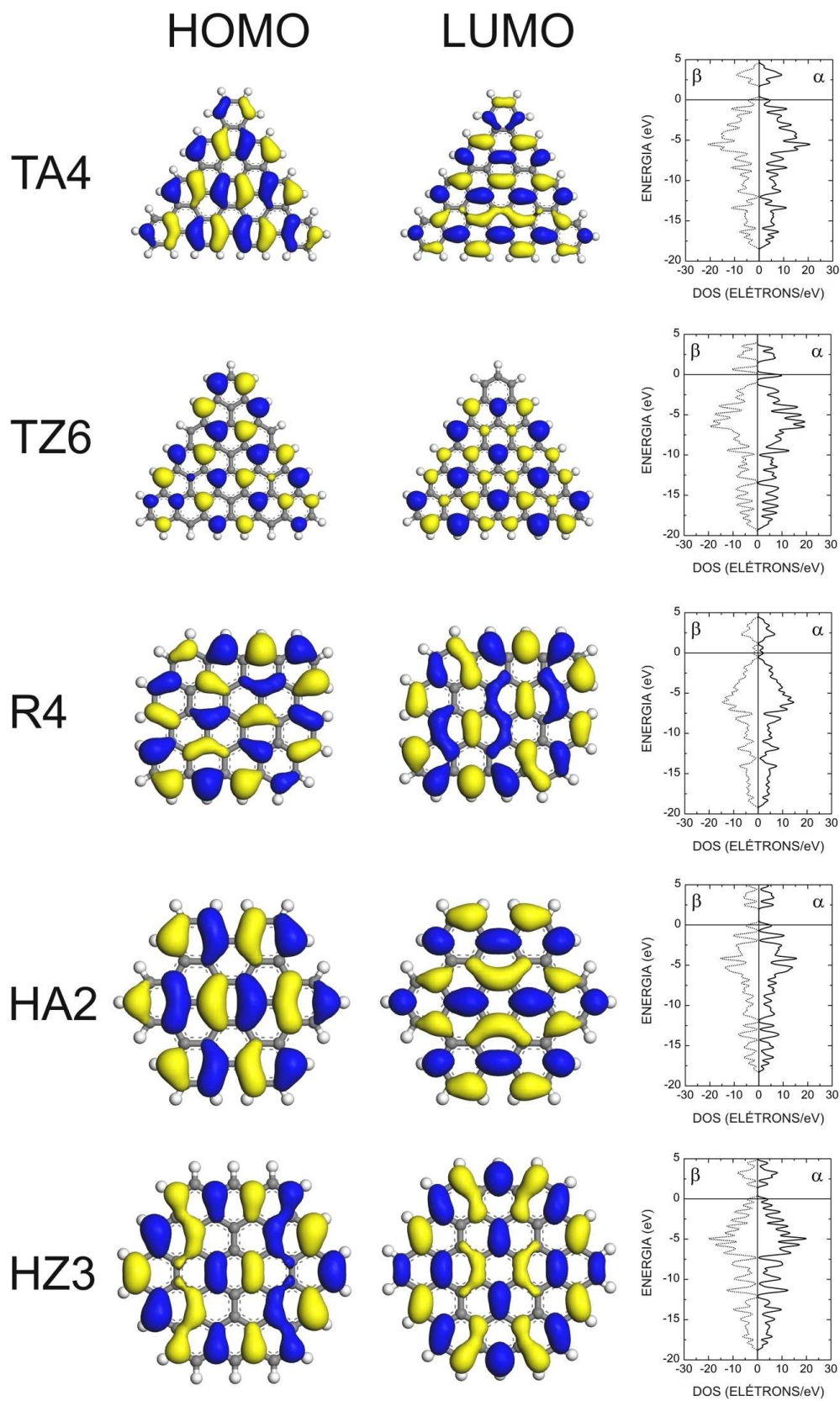


Figura 12: Orbitais HOMO e LUMO e densidade de estados para alguns nanoflocos

3.5 Propriedades Vibracionais e Espectro Infravermelho

Os modos normais de vibração e espectros infravermelhos dos nanoflocos TA4, TZ6, R4, HA2 e HZ3 foram determinados usando o funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof [78] e o conjunto de base DNP. A acurácia de diferentes combinações de funcionais GGA e conjuntos de base para descrever as frequências vibracionais de 122 moléculas foi investigada por Merrick *et al.* [79], os quais verificaram que as frequências calculadas usando a combinação PBE/6-311+G(2df,p) deve ser corrigida por um fator de escala 0.9948 em comparação com dados experimentais. O conjunto de base DNP, por outro lado, é tão acurado quanto o conjunto de base gaussiano 6-311+G(3df,2pd) [60, 61, 80]. Para assegurar uma otimização de geometria de alta qualidade, as tolerâncias de convergência foram mais severas em comparação com os parâmetros da seção “Metodologia”. A tolerância na variação da energia total em dois passos de otimização consecutivos foi ajustada para ser menor que 5×10^{-6} Ha, enquanto a força máxima por átomo foi reduzida para 5×10^{-4} Ha/Å. O maior deslocamento atômico permitido foi de 0.001 Å.

As seguintes simetrias são previstas para os modos normais de vibração: (i) $28a'_1 + 27a'_2 + 110e' + 4a''_1 + 13a''_2 + 54e''$ para TA4, (ii) $27a'_1 + 26a'_2 + 108e' + 10a''_1 + 17a''_2 + 52e''$ para TZ6, (iii) $65a_g + 31b_g + 32a_u + 64b_u$ para R4, (iv) $10a_{1g} + 9a_{2g} + 3b_{1g} + 7b_{2g} + 18e_{1g} + 40e_{2g} + 3a_{1u} + 6a_{2u} + 10b_{1u} + 10b_{2u} + 38e_{1u} + 20e_{2u}$ para HA2, e (v) $12a_{1g} + 11a_{2g} + 4b_{1g} + 8b_{2g} + 22e_{1g} + 48e_{2g} + 4a_{1u} + 7a_{2u} + 12b_{1u} + 12b_{2u} + 46e_{1u} + 24e_{2u}$ para HZ3. Depois de completar a análise vibracional, foram encontradas algumas frequências imaginárias apenas para o nanofloco TA4. Essas frequências imaginárias foram (em unidades de cm^{-1}): $76.3i$ (modo 1), $74.2i$ (modos 2 e 3), $24.3i$ (modos 4 e 5), e $2.6i$ (modo 6). Sabe-se, porém, que implementações DFT possuem limitações nas diferentes metodologias de integração numérica adotadas, as quais usualmente produzem frequências vibracionais imaginárias com magnitude menor que 100 números de onda [81–83], o que torna desnecessário, na prática, realizar otimizações de geometria mais rigorosas para o nanofloco TA4 aqui em estudo.

Regras de seleção limitam o número de modos ativos no infravermelho para uma molécula simétrica. No caso dos seis nanoflocos aqui estudados, a análise numérica dos resultados levou aos seguintes conjuntos de modos com intensidade de absorção no infravermelho diferente de zero: (i) $108e' + 13a''_2$ para TA4, (ii) $2a'_1 + 100e' + 17a''_2 + 4e''$ para TZ6, (iii) $32a_u + 64b_u$ para R4, (iv) $6a_{2u} + 38e_{1u}$ para HA2 e (v) $7a_{2u} + 46e_{1u}$ para HZ3. A Figura 13 mostra o espectro infravermelho dos nanoflocos no intervalo de números de onda de 0 a 3300 cm^{-1} . Para contrastar as principais características desses espectros, é interessante dividir o intervalo total de números de onda em três subintervalos: A ($0\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$), B ($1000\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$), e C

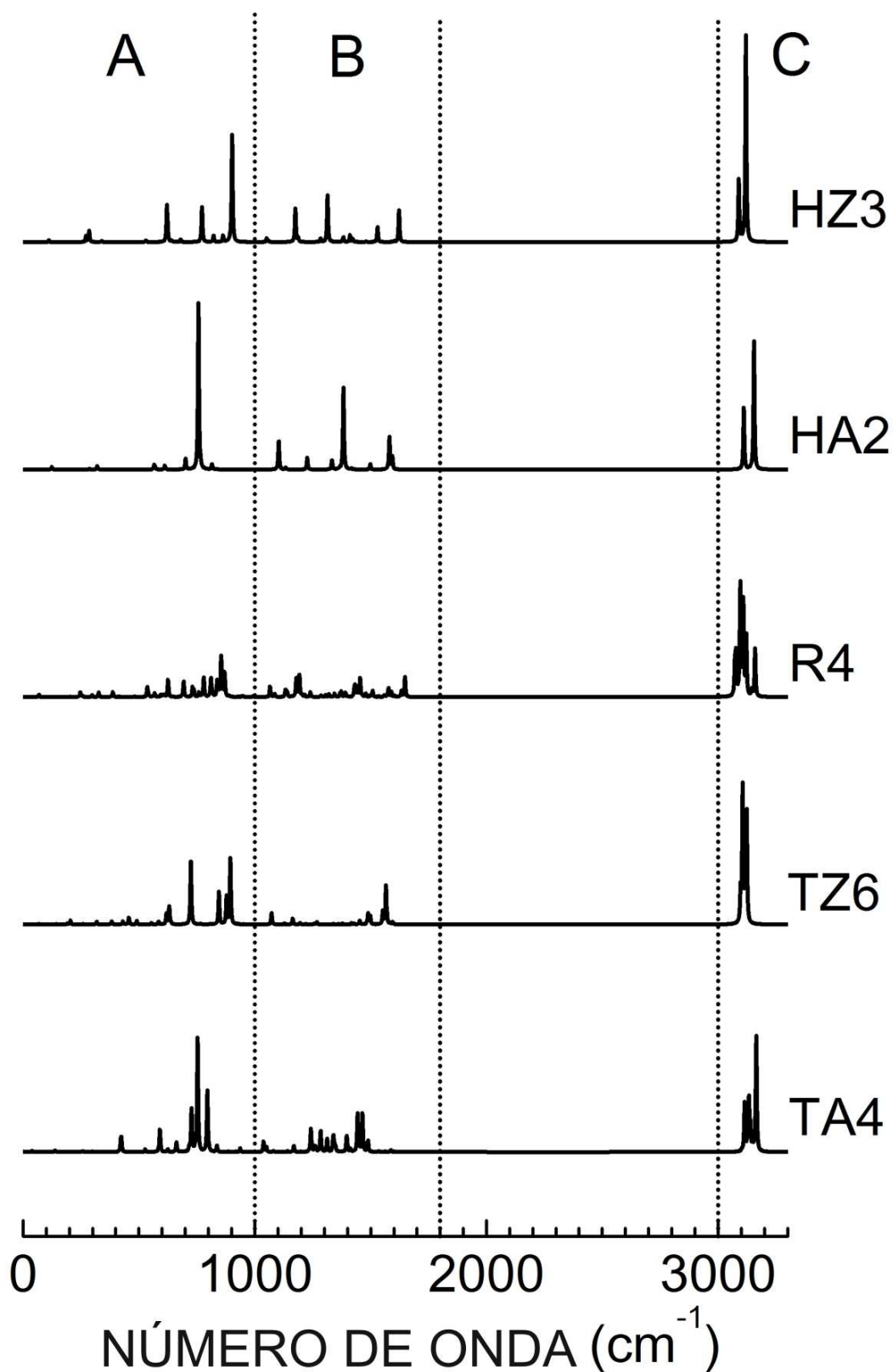


Figura 13: Espectros infravermelhos de seis nanoflocos. As regiões A, B e C são mostradas.

(3000-3300 cm^{-1}). A região 2800-3000 cm^{-1} não contém qualquer pico, como se espera de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAHs) [84]. É importante mencionar aqui que a emissão no infravermelho de PAHs em objetos astronômicos vem sendo bastante investigada pelos astroquímicos [84].

A Figura 14 mostra os espectros infravermelhos no intervalo A. Pode-se notar que existem duas estruturas de picos aproximadamente na mesma região de números de onda, entre 840 e 915 cm^{-1} (ver os picos dentro dos retângulos tracejados), para os espectros dos nanoflocos TZ6 e HZ3. Esses picos são atribuídos a vibrações que podem ser descritas como deformações do tipo *bending* de grupos C-H nas bordas para fora do plano imaginário que contém as nanoestruturas. Para o nanofloco HZ3, o pico de absorção mais intenso no infravermelho nesta região é associado a um modo normal com número de onda 901.8 cm^{-1} e simetria a_{2u} , enquanto o nanofloco TZ6 possui três picos de absorção pronunciados em 845.4 cm^{-1} , 877.9 cm^{-1} e 894.5 cm^{-1} , todos eles relacionados a vibrações com simetria a_2'' . Os nanoflocos *armchair* (TA4 e HA2), por outro lado, possuem bandas de absorção no infravermelho na região com números de onda entre 680 e 840 cm^{-1} (picos dentro dos retângulos pontilhados), que também estão ligados a vibrações C-H para fora do plano. Para HA2, um pico intenso ocorre em 757.3 cm^{-1} , relacionado a uma vibração com simetria a_{2u} . Aparecem também dois picos próximos de menor intensidade em 701.6 cm^{-1} (e_{1u}) e 815.4 cm^{-1} (a_{2u}). O nanofloco TA4 possui três linhas de absorção no infravermelho criadas por modos normais com simetria a_2'' em 727.1 cm^{-1} , 752.9 cm^{-1} , e 795.7 cm^{-1} . Em comparação com os nanoflocos *zigzag* e *armchair* "puros", o nanofloco R4 possui uma banda ligada a vibrações C-H para fora do plano mais larga (região dentro do retângulo tracejado-pontilhado), variando de 680 a 900 cm^{-1} . Esta característica deve-se provavelmente à presença dos dois tipos de borda *zigzag* e *armchair* na estrutura. O pico de absorção mais intenso aparece em 855 cm^{-1} devido a um modo normal com simetria a_u . Outro traço característico comum aos nanoflocos com borda *zigzag* são os picos de absorção de vibrações C-H para fora do plano indicados por p_1 (HZ3, a_{2u}), p_2 (R4, a_u , vibrações mais vigorosas na borda *zigzag*) e p_3 (TZ6, a_2''), todos aparecendo em torno de 620 cm^{-1} . Os nanoflocos HZ3 e TZ6 também possuem dois picos parecidos, identificados na Figura 14 como q_1 (772.3 cm^{-1} , a_{2u}) e q_2 (724 cm^{-1} , a_2''), envolvendo vibrações C-H para fora do plano com os grupos C-H oscilando alternadamente. O nanofloco TA4 possui dois picos característicos, r_1 e r_2 , em 424 cm^{-1} (a_2'' , C-H para fora do plano) e 590.1 cm^{-1} (e'), respectivamente, o último sendo distinguido pelo movimento no plano das ligações C-C situadas nas bordas do nanofloco. Por último, aparecem os picos em s_1 que são característicos de HZ3, em torno de 280 cm^{-1} , os quais podem ser descritos como uma mistura de movimentos intraplanares do tipo *bending* e *twisting* de quase todas as ligações C-C da nanoestrutura.

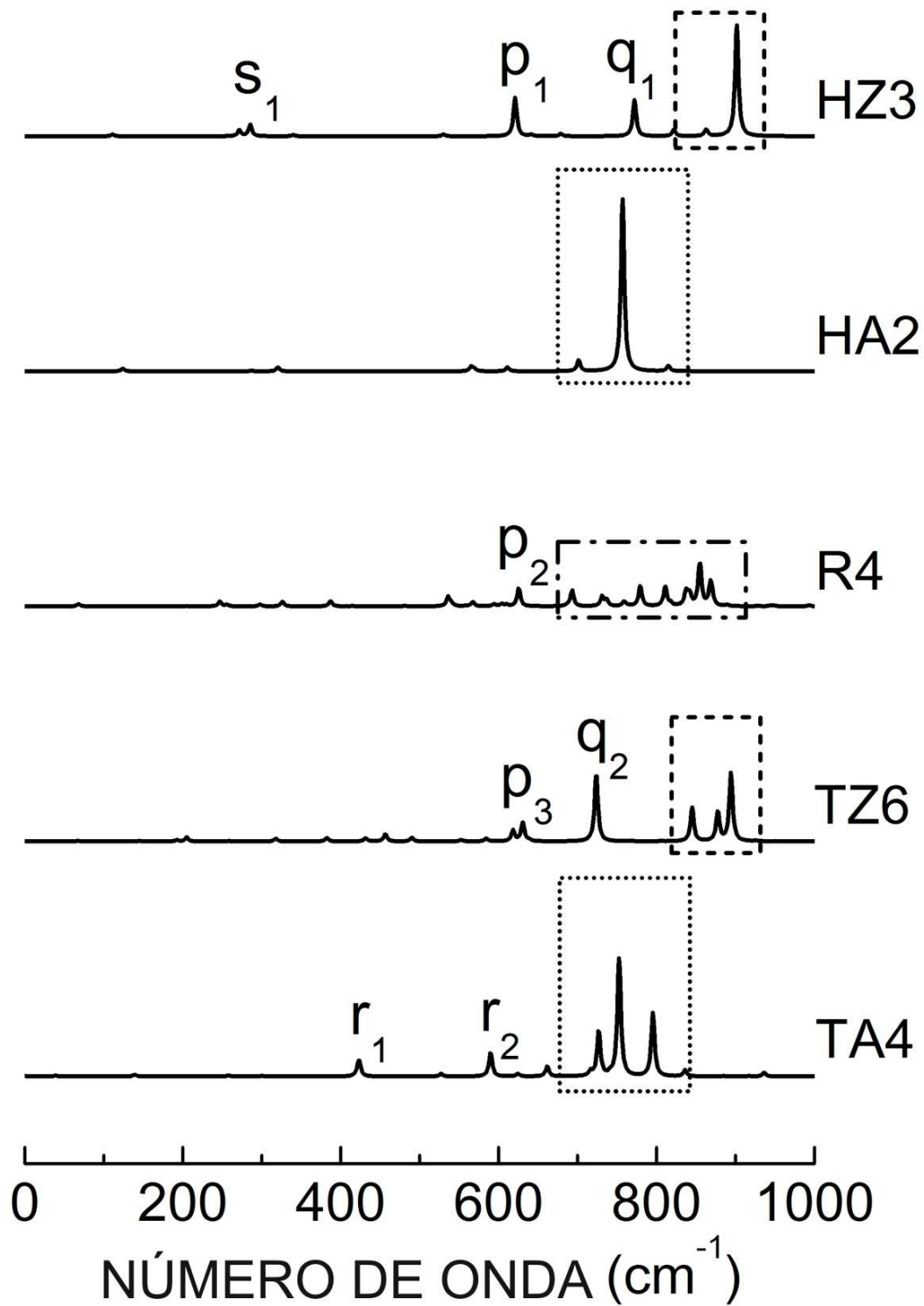


Figura 14: Espectros infravermelhos de seis nanoflocos no intervalo de números de onda A (0-1000 cm^{-1}).

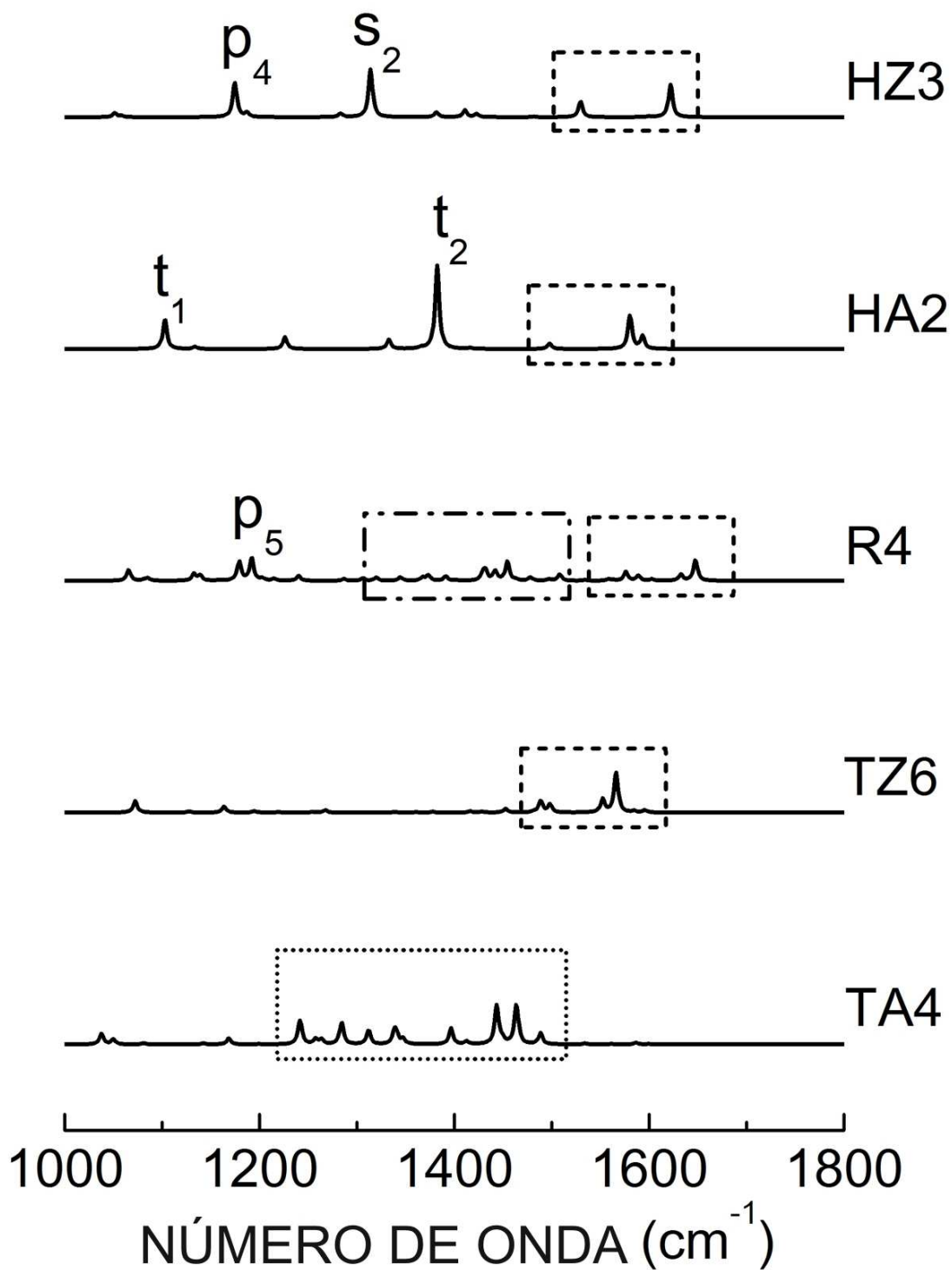


Figura 15: Espectros infravermelhos de seis nanoflocos no intervalo de números de onda B ($1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$)

Olhando agora para a Figura 15, pode-se ver os espectros infravermelhos dos nanoflocos no intervalo B. Como no parágrafo anterior, procuramos por similaridades e diferenças entre as bandas de absorção possivelmente relacionadas com o tipo de borda (*zigzag* ou *armchair*) e o tipo de forma. Olhando para os espectros dentro dos retângulos tracejados para os nanoflocos HZ3, HA2, R4 e TZ6, é possível perceber um padrão em comum formado por um ou mais picos pequenos, um *gap*, e um ou mais picos mais intensos. Para os nanoflocos HZ3, HA2 e TZ6, este padrão ocorre para aproximadamente o mesmo intervalo de números de onda, entre 1470 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} . Em comparação, a banda correspondente para R4 é deslocada para números de onda mais altos, entre 1540 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . As vibrações nessas regiões são principalmente oriundas do estiramento de algumas ligações C-C e ao *bending* intraplano de ligações C-H. Os picos mais relevantes (em unidades de cm^{-1}) encontram-se em: 1529.8 e 1622.2 (ambos os modos com simetria e_{1u}) para HZ3; 1498.1 (e_{1u}), 1580.4 (e_{1u}) e 1593.4 (e_{2g}) para HA2; 1489, 1552.5 e 1566.2 (all e') para TZ6; 1576.4 e 1647.8 (ambos os modos com simetria b_u) para R4. O nanofloco TA4, por outro lado, possui como característica singular uma banda larga de picos no intervalo $1220\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ (ver região dentro do retângulo pontilhado) que também envolve o estiramento de ligações C-C e *bending* C-H intraplano. Os picos mais importantes estão localizados em 1443.8 cm^{-1} (e') e 1464 cm^{-1} (e'). O nanofloco R4 também possui uma banda de assinatura no intervalo $1310\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$, com picos mais intensos em 1432 cm^{-1} e 1454.7 cm^{-1} , ambos relacionados a modos normais com simetria b_u . Os picos p_4 e p_5 nos espectros de HZ3 e R4, respectivamente, ocorrem praticamente no mesmo número de onda, em torno de 1180 cm^{-1} , e estão relacionados a movimentos em tesoura de grupos H-C=C-H ao longo das bordas. O nanofloco HA2 possui dois picos de assinatura que se originam de vibrações com simetria e_{1u} , t_1 e t_2 , em 1103 cm^{-1} e 1382.4 cm^{-1} , respectivamente. A vibração t_1 pode ser descrita como um modo de respiração (*breathing mode*) dos anéis benzenóides nas bordas *armchair*, enquanto a vibração t_2 pode ser descrita como estiramento de ligações C-C e *bending* de ligações C-H. Encerrando a análise no intervalo B, encontramos o pico s_2 , característico do nanofloco HZ3, em 1314 cm^{-1} e devido a um modo com simetria e_{1u} .

As bandas de absorção no infravermelho acima de 3000 cm^{-1} (região C) foram plotadas na Figura 16 e devem-se principalmente a vibrações de estiramento das ligações C-H. Comparando os picos para HZ3 e HA2 (dentro dos retângulos tracejado e pontilhado, nesta ordem), observa-se uma estrutura de picos similar (pico pequeno, pico alto) com algumas pequenas diferenças. Os dois picos mais pronunciados de HA2 (em 3110.7 cm^{-1} e 3154.5 cm^{-1} , ambos oriundos de modos com simetria e_{1u}) aparecem deslocados para números de onda mais altos e estão mais separados um do outro em comparação com os picos correspondentes para o nanofloco HZ3 (em 3089.1 cm^{-1} , e_{2g} , e 3119.3 cm^{-1} , e_{1u}). As bandas dentro dos retângulos tracejados

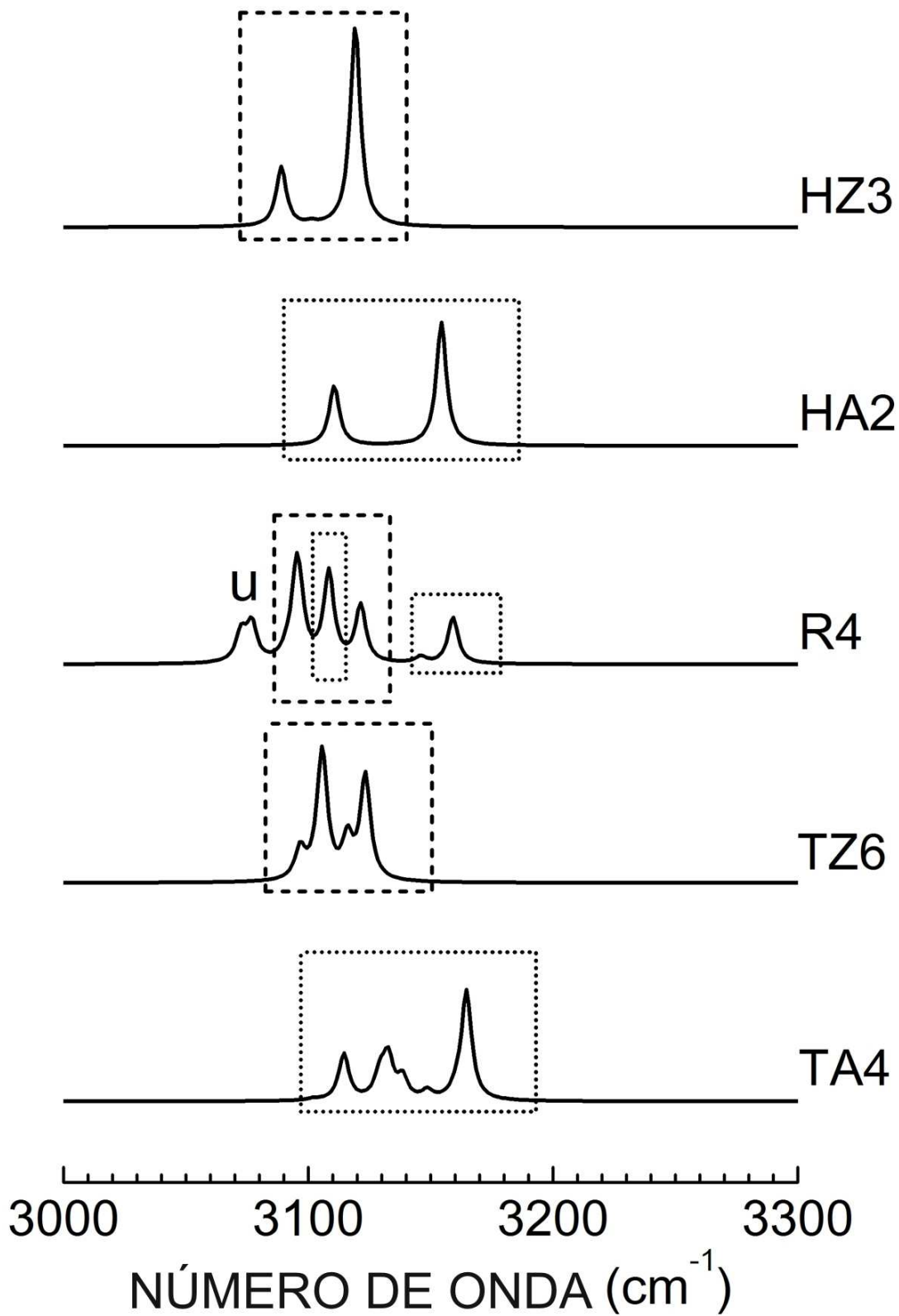


Figura 16: Espectros infravermelhos de seis nanoflocos no intervalo de números de onda C ($3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$).

para HZ3, R4 e TZ6 surgem aproximadamente dentro do mesmo intervalo de números de onda, $3070\text{-}3140\text{ cm}^{-1}$, e os dois picos mais altos de cada banda devem-se a vibrações de estiramento das ligações C-H parecidas ao longo das bordas *zigzag*. Os picos dentro dos retângulos pontilhados do espectro infravermelho de R4, no entanto, incluem vibrações de estiramento de ligações C-H ao longo das bordas *armchair*, e são análogos dos dois picos de absorção mais intensos do nanofloco HA2. O nanofloco R4 também possui um conjunto único de dois picos em u , que corresponde a duas vibrações com números de onda 3072.7 cm^{-1} e 3077 cm^{-1} , ambas com simetria b_u . Finalmente, contrastando os espectros e TZ6 e TA4, notam-se algumas semelhanças com o comportamento observado para HZ3 e HA2, onde os picos das estruturas *armchair* são deslocados para números de onda mais altos e ficam mais separados em comparação com as estruturas *zigzag* de mesma forma.

4 Cristais de Ácido Úrico

4.1 Introdução

O ácido úrico (fórmula química $C_5H_4N_4O_3$, identificado neste capítulo também pela sigla AU) é o material orgânico mais abundante encontrado em depósitos urinários humanos, sendo produzido a partir do metabolismo de nucleotídeos de purina [85]. Sua molécula é formada por dois ciclos de carbono, um hexagonal e outro pentagonal, com os átomos de oxigênio formando ligações duplas com átomos de carbono, e quatro grupos NH (ver Figura 17). A solubilidade do ácido úrico em água é relativamente baixa (15000 unidades de massa de água fria para dissolver uma unidade de massa de AU e 2000 unidades de massa de água em ebulição para dissolver uma unidade de AU). Num organismo vivo, o ácido úrico pode formar cristais quando os sistemas que regulam sua secreção sofrem desequilíbrio, aumentando a quantidade produzida ou, o que também acontece em certos casos, quando ocorre diminuição na capacidade de excretá-lo. Sob condições fisiológicas, o AU se apresenta em várias fases cristalinas, e sua acumulação nos rins pode levar a várias desordens. Por exemplo, em pacientes com câncer, desordens celulares ou quimioterapia agressiva podem provocar a liberação de grandes quantidades de ácido úrico no sangue. Nos cálculos (pedras) renais, cristais de ácido úrico anidro são os mais abundantes, embora também seja relativamente fácil encontrar cristais de ácido úrico dihidratado [86] e, mais raramente, ácido úrico monohidratado [87]. Também é possível encontrar cristais de vários sais de ácido úrico em pedras renais, sendo o mais comum o monohidrato urato monossódico. A acumulação de cristais de ácido úrico nos fluidos sinoviais provoca uma inflamação nas articulações, conhecida como gota [88].

Cristais de ácido úrico dihidratado sintetizados artificialmente são pouco estáveis no ar em condições de temperatura ambiente e se transformam espontaneamente na forma anidra, conforme sugerido em vários estudos [89–92]. Zellelow *et al.* reportaram os resultados de uma combinação de medidas, incluindo difração de raios X, microscopia, calorimetria de varredura

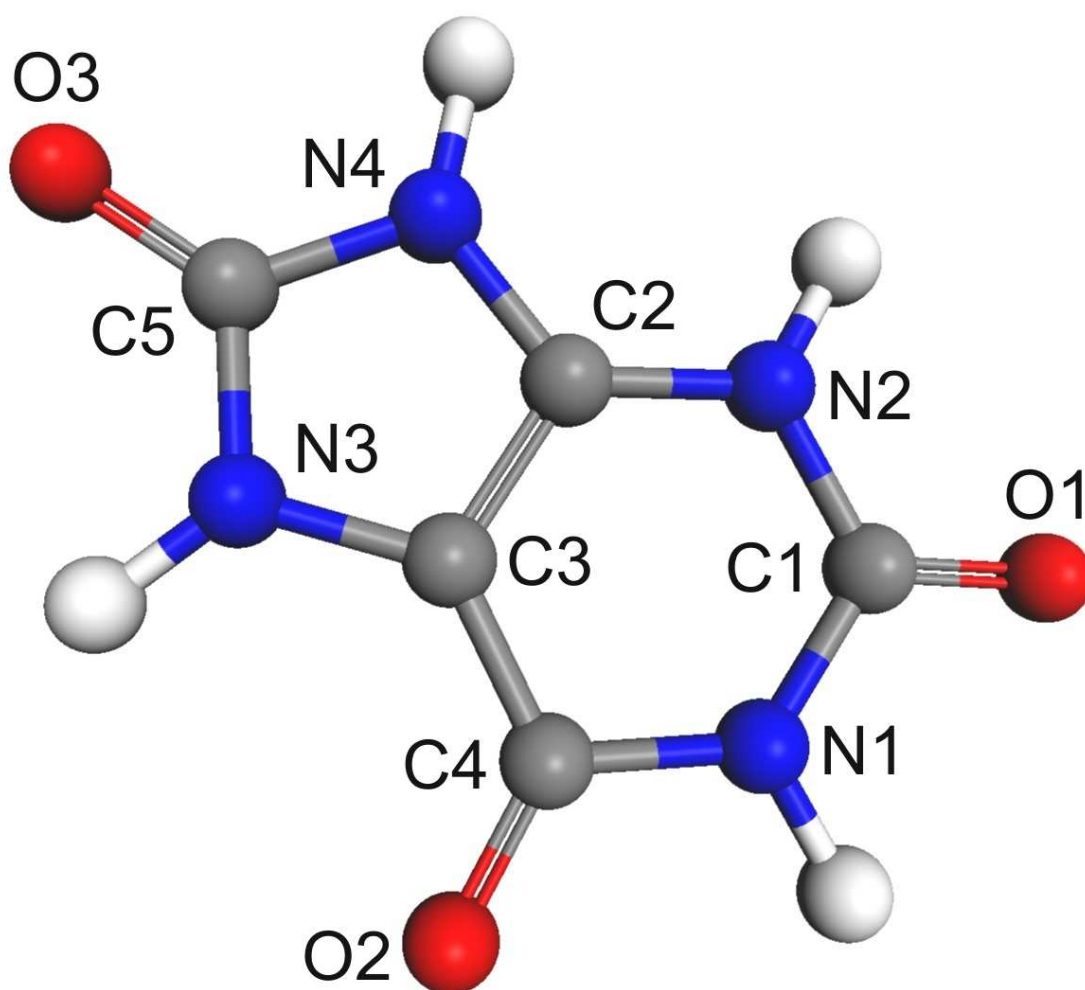


Figura 17: Molécula de Ácido Úrico com átomos identificados.

diferencial e análise termogravimétrica, para elucidar o mecanismo e a cinética da desidratação irreversível de ácido úrico dihidratado (AUD) em ácido úrico anidro (AUA) policristalino [93]. Seus resultados sugerem que a transição de AUD para AUA não envolve fases cristalinas intermediárias. Estudos fotomicrográficos [94] de depósitos de ácido úrico em pedras renais revelaram a presença de cristais de ácido úrico em 2.2% de 800 pacientes em tratamento clínico (ver Figura 18). A presença de cristais de ácido úrico em pedras de vesícula, por outro lado, chega a percentuais bem mais elevados, acima de 50% [95]. Também foi demonstrado que a presença de ácido úrico possui forte correlação com disfunções renais em pacientes com artrite reumatóide [96].

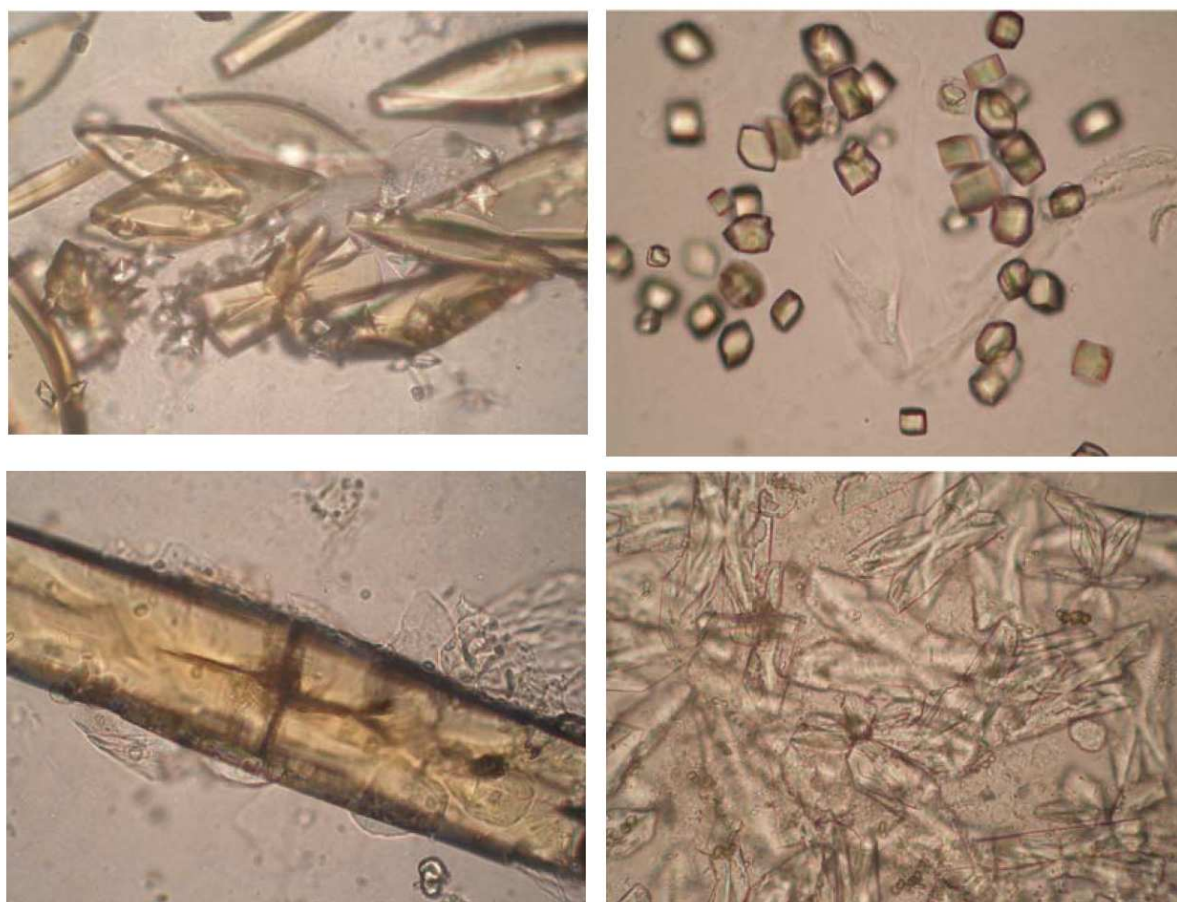


Figura 18: Fotomicrografias de cristais de ácido úrico encontrados em depósitos urinários. Imagens retiradas de [94].

Fink *et al.* [97] demonstraram que a presença de corantes fluorescentes derivados da acridina em solução durante o crescimento de cristais de ácido úrico produz cristais com baixas concentrações de inclusões orientadas de moléculas do corante. Diferenças nas distâncias entre camadas de ácido úrico nas formas cristalinas anidra e dihidratada, e as perturbações superficiais resultantes da inserção do corante podem ser usadas para racionalizar a mudança de hábito cristalino durante a transição da forma dihidratada para a forma anidra. As entalpias

de dissolução do ácido úrico anidro e do ácido úrico dihidratado foram medidas calorimetricamente, sendo observado que essas quantidades não variam significativamente com o pH, temperatura, intensidade iônica e concentração de ácido úrico [98].

Do ponto de vista teórico, foram realizados estudos de propriedades tautoméricas do ácido úrico, incluindo diferentes ânions e radicais, empregando a teoria do funcional da densidade (DFT), com o uso do funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base gaussiano 6-311++G(d,p), bem como teoria da perturbação de segunda ordem MP2 [99]. A forma cetona é a mais estável e, entre os ânions mono, o ânion obtido pela deprotonação do átomo de nitrogênio do anel hexagonal mais próximo da ligação C=C que une o anel hexagonal ao pentagonal, ver Figura 17. O espectro UV-visível do ácido úrico em função do pH da solução foi calculado usando diferentes metodologias quânticas: CIS-ZINDO, CIS-HF e TD-DFT (*Time Dependent DFT*), com efeitos de solvente simulados usando o modelo COSMO, sendo os resultados desses cálculos foram comparados com dados experimentais [100]. A comparação revelou que os cálculos CIS-ZINDO e CIS-HF não reproduzem bem os espectros experimentais, independentemente do pH. Já os resultados TD-DFT, em conjunção com o modelo COSMO, forneceram um bom acordo com as medidas.

Após uma ampla pesquisa na literatura, não foi encontrada qualquer referência sobre a realização de cálculos de primeiros princípios para cristais de ácido úrico. O propósito do presente capítulo, portanto, é apresentar pela primeira vez simulações computacionais realizadas para as formas cristalinas anidra, monohidratada e dihidratada do ácido úrico usando o formalismo DFT, determinando em seqüência as propriedades estruturais (geometrias otimizadas), eletrônicas (estruturas de bandas e densidades de estados) e ópticas (função dielétrica, absorção e refletividade).

4.2 Metodologia

As geometrias iniciais para as células unitárias dos cristais de ácido úrico anidro e dihidratado foram extraídas de medidas de difração de raios X encontradas na literatura [101–103]. Otimizações de geometria das células unitárias, variando o parâmetro de rede e as coordenadas atômicas internas, foram realizadas dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade usando o código CASTEP [104]. Para o cálculo das energias de troca e correlação, foi escolhido o funcional GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [78]. É fato bem conhecido que funcionais GGA reproduzem melhor as características de variação de densidade eletrônica em sistemas moleculares. Os elétrons de caroço dos sistemas foram substituídos por pseudopoten-

ciais ultramacios representados no espaço recíproco [105], que permitem reduzir significativamente o valor do tamanho da base de ondas planas necessária para descrever adequadamente os elétrons de valência. De fato, para representar as funções de onda eletrônicas de Kohn-Sham para os elétrons de valência, foi necessário usar uma base de ondas planas com energia de corte de apenas 610 eV para obter um bom nível de convergência. A energia de corte usada para construir as densidades eletrônicas, no entanto, foi de 1400 eV. As integrais na zona de Brillouin foram resolvidas usando um esquema de Monkhorst-Pack [106, 107] com *sampling* $2 \times 3 \times 5$.

Para cada ciclo de autoconsistência, tolerâncias de 0.5×10^{-6} eV para a variação máxima da energia total e 0.215×10^{-6} eV para a variação das autenergias eletrônicas em três passos sucessivos foram adotadas, com um esquema de ocupação térmica de níveis de energia com *smearing* de 0.1 eV e tolerância na convergência da energia de Fermi de 0.215×10^{-7} eV. Já a otimização de geometria usou um esquema de mistura de densidades eletrônicas de Pulay que leva em conta o histórico de densidades eletrônicas em ciclos de autoconsistência anteriores para construir a densidade eletrônica de um novo ciclo [108]. O algoritmo BFGS [109] foi usado para a minimização da energia total, permitindo otimizar tanto o volume da célula unitária como as coordenadas dos átomos dentro da célula. Como o número de estados de base muda descontinuamente com a energia de corte, um sistema de correção para a energia total levando em conta o tamanho finito do conjunto de base de ondas planas foi implementado no código CASTEP [110].

As tolerâncias para otimização de geometria foram definidas do seguinte modo: convergência na energia total ocorre quando a variação entre ciclos sucessivos é de, no máximo, 0.5×10^{-5} eV/átomo; convergência na força iônica máxima por átomo ocorre quando esta é, em ciclos sucessivos, menor que 0.1×10^{-1} eV/Å; convergência no deslocamento iônico máximo ocorre quando o deslocamento se mantém inferior a 0.5×10^{-3} Å em ciclos sucessivos; convergência na maior componente do tensor de *stress* ocorre quando esta for menor que 0.2×10^{-1} GPa. A janela de convergência para otimização é de dois ciclos sucessivos. Quando a otimização de geometria é completada, o programa calcula as estruturas de bandas, as densidades de estado eletrônicas total e parcial (por átomo e por tipo de orbital). As geometrias otimizadas foram empregadas, num segundo momento, para determinar as propriedades ópticas (função dielétrica, absorção e refletividade). As propriedades ópticas, contudo, devem ser calculadas usando pseudopotenciais de norma conservada no código CASTEP para melhor acurácia. Neste caso, portanto, foi necessário aumentar a energia de corte da base de ondas planas para 700 eV para garantir a qualidade dos resultados.

4.3 Cristal de Ácido Úrico Anidro

O ácido úrico anidro possui célula unitária monoclinica contendo quatro moléculas de ácido úrico. Os parâmetros de rede são $a=14.464 \text{ \AA}$, $b=7.403 \text{ \AA}$ e $c=6.208 \text{ \AA}$ [101]. O ângulo β é 65.10° e o grupo de simetria espacial é o $P2_1/a$ (número 14 na Tabela Internacional) [101]. Diferentes vistas da célula unitária são mostradas na Figura 19, onde pode-se ver que as moléculas de ácido úrico interagem através de ligações de hidrogênio (oito ligações por molécula). A Figura 20 mostra uma vista mais ampla do cristal de ácido úrico ao longo de diferentes direções, sendo nitidamente observada a existência de uma estrutura de camadas alternadas ao longo da direção a , uma camada formada por moléculas de ácido úrico com maior comprimento alinhado paralelamente à direção a adjacente a outra camada de moléculas com o maior comprimento alinhado perpendicularmente à direção a (Fig. 20, abaixo, canto direito), o que dá origem a um padrão entrelaçado de moléculas de ácido úrico quando se olha a estrutura do cristal ao longo de a (Fig. 20, abaixo, canto esquerdo). Dentro das camadas alternadas, as moléculas estão orientadas ao longo dos planos (021) e $(02\bar{1})$, formando linhas em que as moléculas estão relacionadas uma com a outra por centros de simetria e mantidas unidas por ligações de hidrogênio.

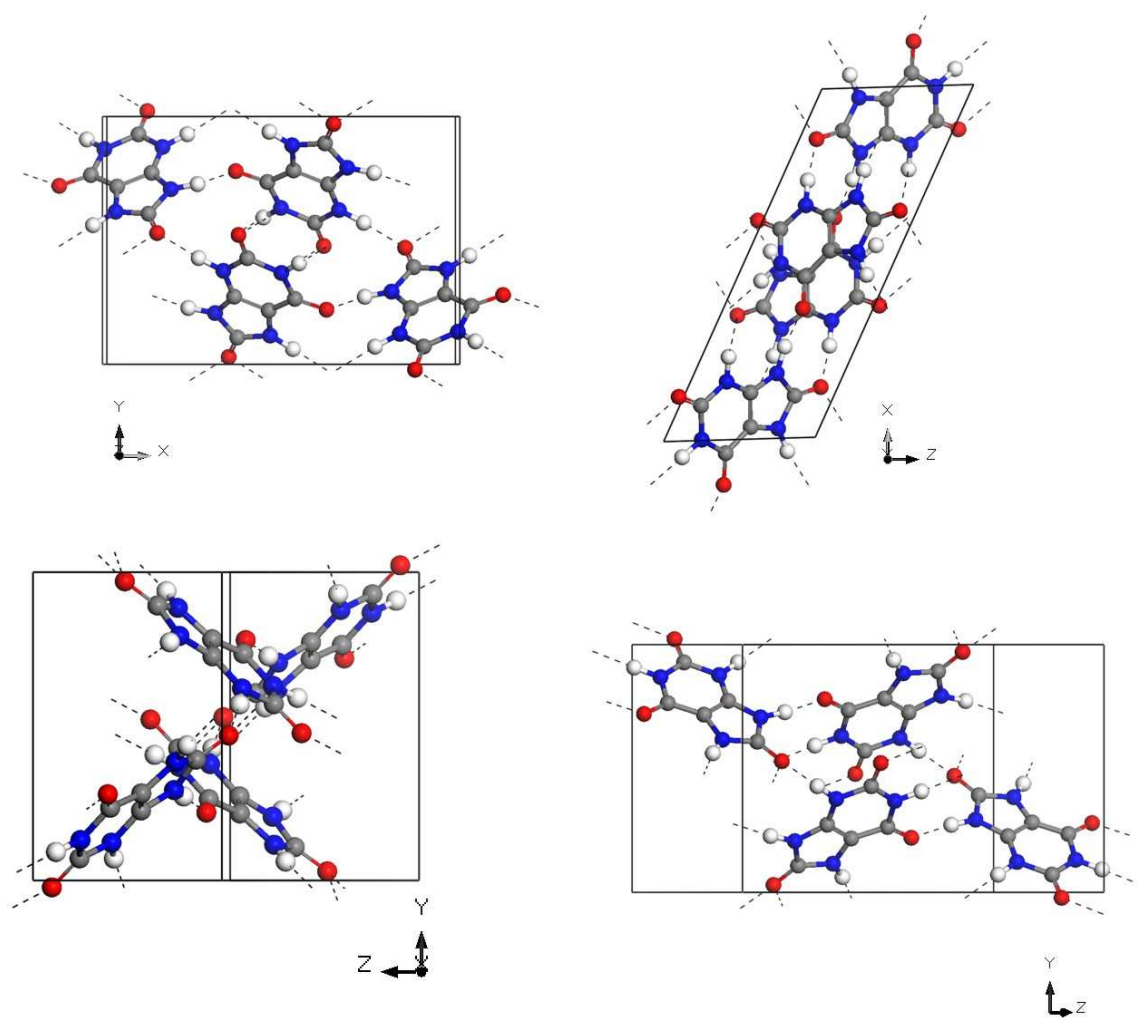


Figura 19: Diferentes vistas da célula unitária do cristal de ácido úrico anidro.

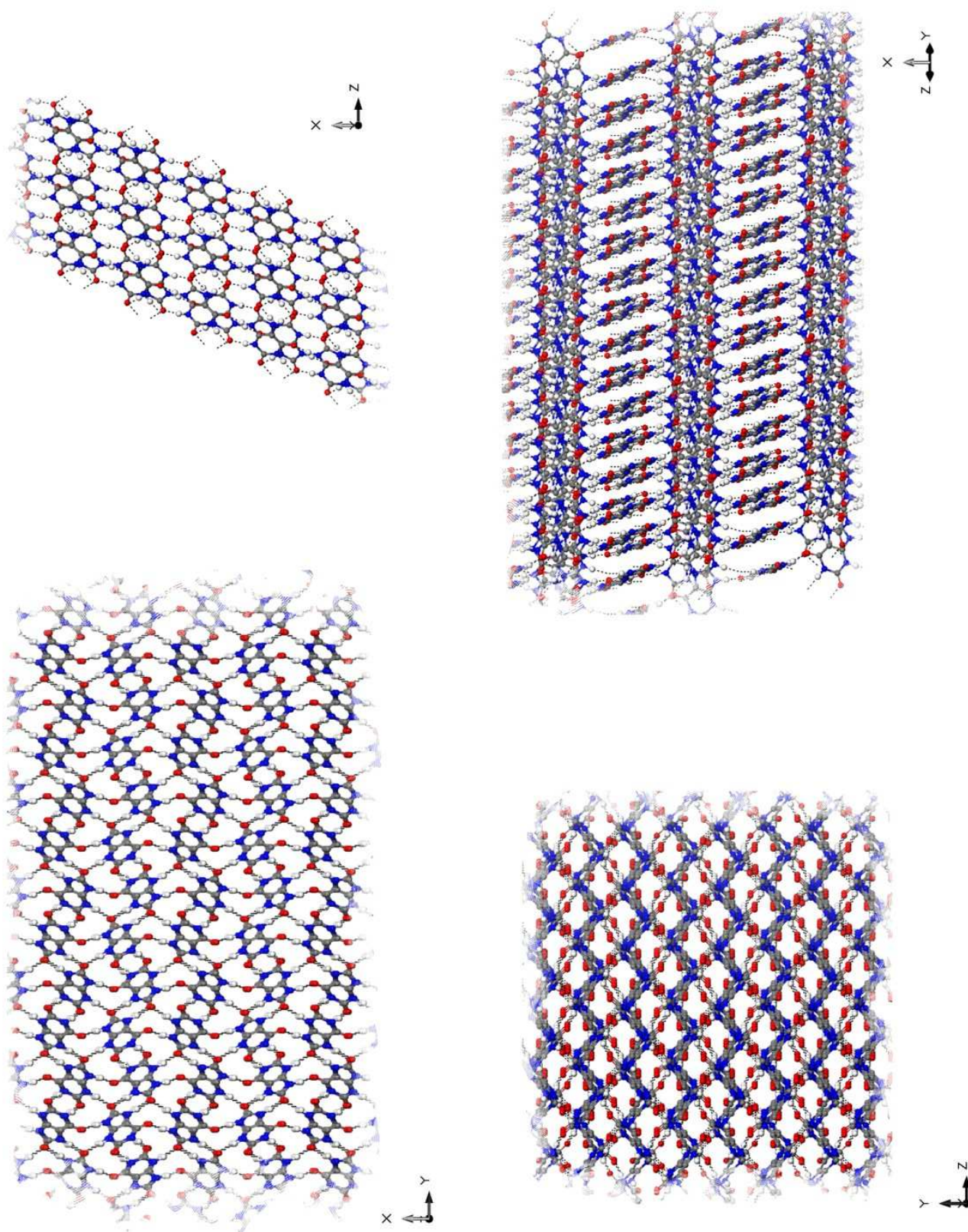


Figura 20: Vistas mais amplas do cristal de ácido úrico anidro.

4.3.1 Propriedades estruturais

A Tabela 7 mostra os parâmetros iniciais da estrutura da célula unitária do ácido úrico anidro, obtidos experimentalmente [101], bem como os parâmetros finais encontrados após a otimização de geometria. Usualmente, cálculos GGA tendem a estimar valores maiores para os comprimentos de ligação e parâmetros de rede em comparação com dados experimentais. Para o cristal de ácido úrico anidro, entretanto, esta tendência é observada apenas para o parâmetro de rede b , que é sensivelmente maior (cerca de 9.23 Å) que o valor experimental (cerca de 7.40 Å). O volume da célula unitária experimental é de 602.943 Å³, enquanto o valor calculado é de 675.214 Å³. O ângulo β teórico é um pouco menor que o valor experimental, a diferença ficando em torno de 1°.

Tabela 7: Parâmetros estruturais da célula unitária do cristal de ácido úrico anidro: dados experimentais e resultado da otimização da geometria. x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede a, b e c , dados em Å. O ângulo β é medido em graus.

| | Experimental | | | Calculado | | |
|-------|--------------|---------|---------|-----------|----------|----------|
| | a | b | c | a | b | c |
| | 14.464 | 7.403 | 6.208 | 14.397345 | 9.226464 | 5.647604 |
| | β | | | β | | |
| | 65.1 | | | 64.1627 | | |
| Átomo | x | y | z | x | y | z |
| C1 | 0.39588 | 0.42200 | 0.87757 | 0.39947 | 0.42824 | 0.85825 |
| C2 | 0.36545 | 0.26650 | 0.58328 | 0.36615 | 0.27305 | 0.56809 |
| C3 | 0.46484 | 0.21754 | 0.46398 | 0.46523 | 0.21748 | 0.46246 |
| C4 | 0.53826 | 0.26650 | 0.54745 | 0.53832 | 0.26406 | 0.55119 |
| C5 | 0.38108 | 0.11110 | 0.26193 | 0.37877 | 0.10806 | 0.26329 |
| N1 | 0.49430 | 0.36422 | 0.75924 | 0.49755 | 0.36871 | 0.75092 |
| N2 | 0.32883 | 0.36683 | 0.78474 | 0.33306 | 0.37728 | 0.75867 |
| N3 | 0.47474 | 0.12343 | 0.26222 | 0.47168 | 0.11591 | 0.27440 |
| N4 | 0.31415 | 0.20174 | 0.45958 | 0.31329 | 0.20671 | 0.44838 |
| O1 | 0.36783 | 0.51657 | 1.05543 | 0.37256 | 0.52217 | 1.03302 |
| O2 | 0.63000 | 0.23031 | 0.45254 | 0.62909 | 0.22031 | 0.46929 |
| O3 | 0.35938 | 0.03350 | 0.11202 | 0.35627 | 0.02971 | 0.11435 |

No que diz respeito às coordenadas atômicas internas, a menor discrepância relativa é observada na posição do carbono C3, seguido do carbono C4 e do nitrogênio N1. As maiores discrepâncias relativas aparecem nas posições dos átomos N2, O2, N3 e O3, em ordem crescente. A variação relativa na coordenada y do átomo O3 chega a -11.31% (teórico menos

experimental), enquanto que para a coordenada y de C3 a mesma variação é de apenas 0.03%. Estatisticamente, a diferença entre valores relativos teóricos e experimentais é menor para a coordenada x e maior para a coordenada z .

Para ter uma idéia mais precisa do que ocorre com a geometria molecular e com as ligações de hidrogênio no confronto entre dados experimentais e teóricos, foram colocadas lado a lado, na Tabela 8, as medidas de comprimento de ligação, ângulos entre ligações e comprimentos de ligações de hidrogênio. Como esperado, a tendência dos resultados dos cálculos DFT usando o funcional GGA-PBE é a de superestimar os comprimentos de ligação em relação aos valores experimentais. A menor diferença relativa entre dado experimental e cálculo teórico é de 0.28% para a ligação C3-C4, enquanto a maior diferença, cerca de 1.69%, ocorre para a ligação C2-C3. As ligações C5-O3 e C4-O2 são cerca de 1% mais longas nos cálculos GGA que nas medidas de raio X. Já os ângulos entre ligações indicados na Tabela 8 tendem a ser menores no cálculo GGA-PBE, cerca de 0.72% no caso do ângulo C1-N1-C4 (um dos vértices do anel hexagonal) e cerca de 0.46% menor no caso do ângulo N3-C5-N4 (que corresponde a um dos vértices do anel pentagonal). Finalmente, os comprimentos das ligações de hidrogênio ficam entre 1.65 Å (N4H...O2) e 1.83 Å (N2H...O3). No artigo de onde foram obtidos os dados experimentais usados nas simulações [101] não são dadas as medidas das ligações de hidrogênio mas as medidas das distâncias entre os átomos diferentes do hidrogênio envolvidos na ligação. Para essas distâncias (aqui indicadas por N1-O1, N2-O3, N3-O3, N4-O2), não existe uma tendência clara para o comportamento da previsão teórica em comparação com os valores medidos. Por exemplo, as distâncias N1-O1 e N4-O2 são, respectivamente, 0.18% e 1.50% menores no cálculo GGA-PBE, enquanto as distâncias N2-O3 e N3-O3 (envolvendo, portanto, o átomo O3) são maiores em 2.17% e 1.32%, respectivamente, na previsão teórica.

Tabela 8: Comprimentos de ligação (em Å), ângulos entre ligações (em °), comprimentos de ligações de hidrogênio (em Å) e distâncias entre átomos diferentes do hidrogênio envolvidos nas ligações de hidrogênio (em Å).

| | Experimental | Calculado |
|-------------------------------|---------------------|------------------|
| Comprimento de Ligação | | |
| C2-C3 | 1.360 | 1.383 |
| C3-C4 | 1.411 | 1.415 |
| C1-N1 | 1.367 | 1.385 |
| C1-N2 | 1.382 | 1.386 |
| C2-N2 | 1.356 | 1.365 |
| C4-N1 | 1.397 | 1.404 |
| C1-O1 | 1.223 | 1.242 |
| C4-O2 | 1.233 | 1.248 |
| C5-O3 | 1.241 | 1.254 |
| C2-N4 | | 1.364 |
| C3-N3 | | 1.389 |
| C5-N3 | | 1.368 |
| C5-N4 | | 1.397 |
| N1-H1 | | 1.046 |
| N2-H2 | | 1.042 |
| N3-H3 | | 1.041 |
| N4-H4 | | 1.052 |
| Ângulo | | |
| C1-N1-C4 | 128.800 | 127.877 |
| N3-C5-N4 | 107.100 | 106.605 |
| Ligação de Hidrogênio | | |
| N1H...O1 | | 1.781 |
| N2H...O3 | | 1.831 |
| N3H...O3 | | 1.799 |
| N4H...O2 | | 1.649 |
| N1--O1 | 2.831 | 2.826 |
| N2--O3 | 2.806 | 2.867 |
| N3--O3 | 2.795 | 2.832 |
| N4--O2 | 2.729 | 2.688 |

4.3.2 Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS)

A Figura 21 mostra um desenho da primeira zona de Brillouin para a célula primitiva monoclnica do ácido úrico (ela é válida tanto para a fase anidra como para as fases monohidratada e dihidratada). Nela podem ser facilmente identificado os pontos de alta simetria e direções especiais usados nos diagramas de estruturas de bandas deste capítulo. Na Figura 22 aparece a estrutura de bandas completa (parte superior) e um *close-up* da estrutura de bandas na região em torno do *gap* de energia principal (parte inferior). Ao lado desses gráficos são apresentadas as curvas correspondentes para densidade de estados (DOS) incluindo contribuições por tipo de orbital e, no caso do *close-up*, as contribuições por átomo de orbitais do tipo p.

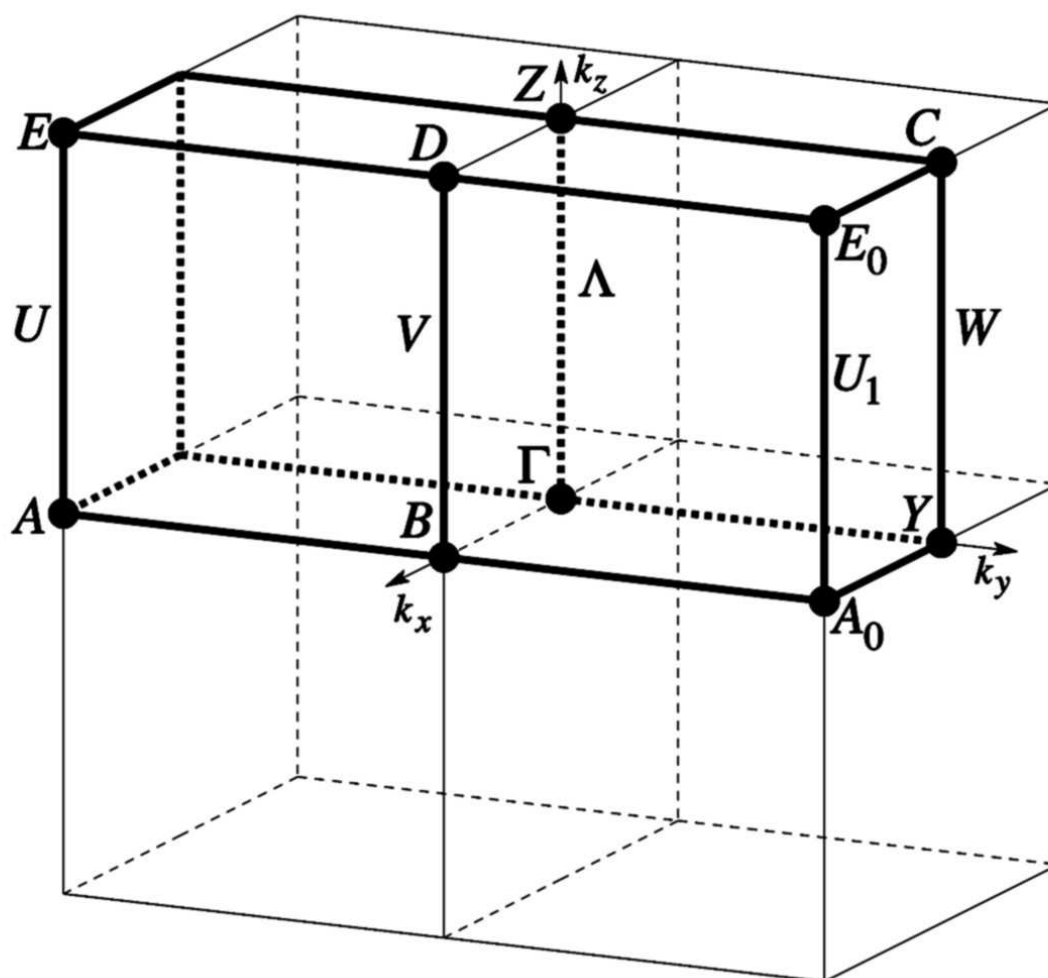


Figura 21: Primeira zona de Brillouin para um cristal com célula primitiva monoclnica e grupo de simetria número 14 (Tabela Internacional).

Em cada célula unitária de ácido úrico anidro existem 248 elétrons de valência e, por ser o cálculo DFT realizado com *spin* restrito, 124 bandas de valência foram obtidas, juntamente com 20 bandas de condução. As bandas de valência se distribuem da seguinte forma: um

conjunto de sete faixas discretas entre -23.1 eV e -17.5 eV, compreendendo 28 bandas, com caráter híbrido sp (contribuição s dominante). Uma faixa com 4 bandas em torno de -14.3 eV, também sp, com contribuição s dominante mas com caráter p mais pronunciado em comparação as faixas de bandas mais profundas. Um conjunto com número considerável de bandas (60) entre -12.3 eV e -4.8 eV, de caráter p dominante. Duas faixas de bandas de caráter p aparecem em torno de -4.2 eV (4 bandas) e -3.0 eV (4 bandas), seguidas por outra faixa larga com energia variando no intervalo entre -2.5 eV e -1.3 eV e compreendendo 20 bandas. Finalmente, no topo da banda de valência, aparecem quatro bandas do tipo p entre -0.3 e 0.0 eV (a energia 0.0 eV foi calibrada para coincidir com o nível de Fermi).

Para as bandas de condução, temos quatro bandas entre cerca de 3.2 eV e 3.3 eV com caráter dominante tipo p, várias faixas de bandas bastante planas tipo p entre 3.9 eV e 5.0 eV, totalizando 8 bandas, e mais 8 bandas não muito planas no intervalo entre 5.9 eV e 7.1 eV, com caráter híbrido sp. Olhando agora para a parte inferior da Figura 22, para a região perto do *gap* principal, entre -2.0 eV e 5.0 eV, podemos ver que o ácido úrico anidro é um material com *gap* E_g direto, com máximo e mínimo das bandas de valência e condução, respectivamente, no ponto Γ . Quanto aos valores dos *gaps* medidos, é necessário ter certa cautela, pois a metodologia DFT é incapaz de fornecer energias de excitação corretas, em geral subestimando grandemente o valor real do *gap* entre a banda de valência e a banda de condução. De fato, para estimar os *band gaps* de energia, é preciso conhecer a forma exata não-analítica da energia de troca e correlação, como indica a referência [111]. Como a forma exata desse funcional é desconhecida, aproximações como LDA e GGA levam sistematicamente a valores errados para os *gaps* de energia em semicondutores e isolantes. A tendência geral é que o funcional LDA superestima o *gap* principal dos materiais em cerca de 40%, o mesmo ocorrendo até em maior grau com funcionais GGA. Apesar deste problema, alguns trabalhos apontam que um deslocamento rígido nas bandas de condução LDA é suficiente para produzir um acordo razoável com métodos mais sofisticados (e computacionalmente muito mais exigentes), como a aproximação de quase-partículas GW, que é capaz de prever freqüências de excitação óptica em semicondutores com erros de 0.1 eV [112–115].

O valor de $E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ é de 3.18 eV. Máximos secundários na banda de valência ocorrem no ponto Z e em um ponto ao longo da linha BC, com energias de -0.13 eV e -0.015 eV, respectivamente, o que implica em *gaps* indiretos secundários de 3.31 eV ($Z \rightarrow \Gamma$) e 3.19 eV ($BC \rightarrow \Gamma$). Na banda de condução, existe um mínimo secundário no ponto Z, com energia de 3.19 eV, e em BC, em dois pontos, com energias de 3.19 eV. As bandas na região do *gap* principal são bastante planas, o que faz com que a densidade de estados nesta região seja bastante alta, apesar do número pequeno de bandas envolvidas (4 de valência e 4 de

condução). A análise da densidade de estados também revela que a maior contribuição para os níveis perto do *gap* é oriunda de orbitais p dos átomos de carbono do ácido úrico, com contribuições menores dos átomos de oxigênio e nitrogênio (Figura 22, parte inferior, lado direito).

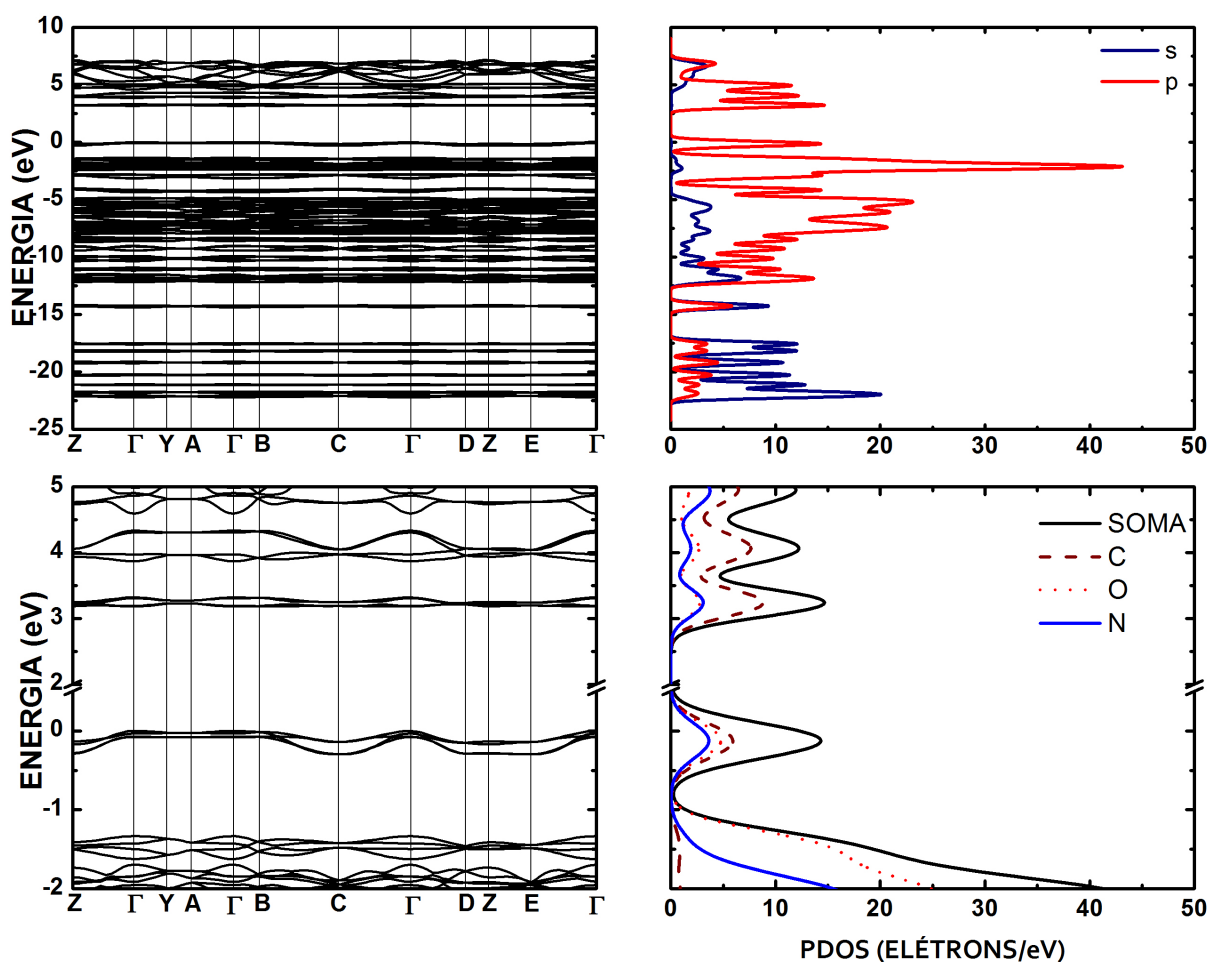


Figura 22: Ácido úrico anidro: estrutura de bandas completa e densidade de estados por tipo de orbital (acima) e *close-up* na região do *band gap* com a densidade de estados para orbitais p por tipo de átomo (abaixo).

A Figura 23 revela as contribuições relativas de cada espécie de átomo (C, H, O, N) por orbital para a estrutura de bandas. Recordando a análise feita nos dois últimos parágrafos, podemos passar em revista as diferentes faixas de bandas investigadas à luz dessas contribuições por átomo. Assim, vemos que as sete faixas entre -23.1 eV e -17.5 eV possuem, na faixa de energias mais baixas (entre -23.1 eV e -21 eV), fortes contribuições de orbitais do tipo s do carbono, do oxigênio e do nitrogênio. Para energias entre -21 eV e -17.5 eV, as bandas do tipo s vêm principalmente do nitrogênio, com contribuição menor do oxigênio. A faixa de 4 bandas perto de -14.3 eV deriva principalmente dos átomos de carbono e, em menor grau, do nitrogênio. As 60 bandas entre -12.3 eV e -4.8 eV possuem forte caráter p oriundo dos

átomos de nitrogênio e carbono, em ordem de intensidade, com contribuições significativas do oxigênio para a região entre -6.0 eV e -4.8 eV. As faixas de bandas em torno de -4.2 eV e -3.0 eV são formadas a partir de níveis eletrônicos do carbono, nitrogênio e oxigênio, sendo, para a primeira faixa, dominante a contribuição do carbono e, para a segunda faixa, dominante a contribuição do nitrogênio. As bandas na faixa entre -2.5 eV e -1.3 eV possuem forte contribuição de níveis p do oxigênio. A parte superior da banda de valência e a parte inferior da banda de condução foram discutidas no último parágrafo. Destaque aqui deve ser feito para contribuições (pequenas) do tipo s oriundas do carbono para as bandas de condução com energias entre 5.0 eV e 7.2 eV. Os átomos de hidrogênio contribuem pouco, uma vez que o número de elétrons de valência desses átomos é o menor, igual a um. As contribuições mais relevantes ocorrem na faixa de energias entre -12 eV e -4.6 eV e entre 4.5 e 7.1 eV.

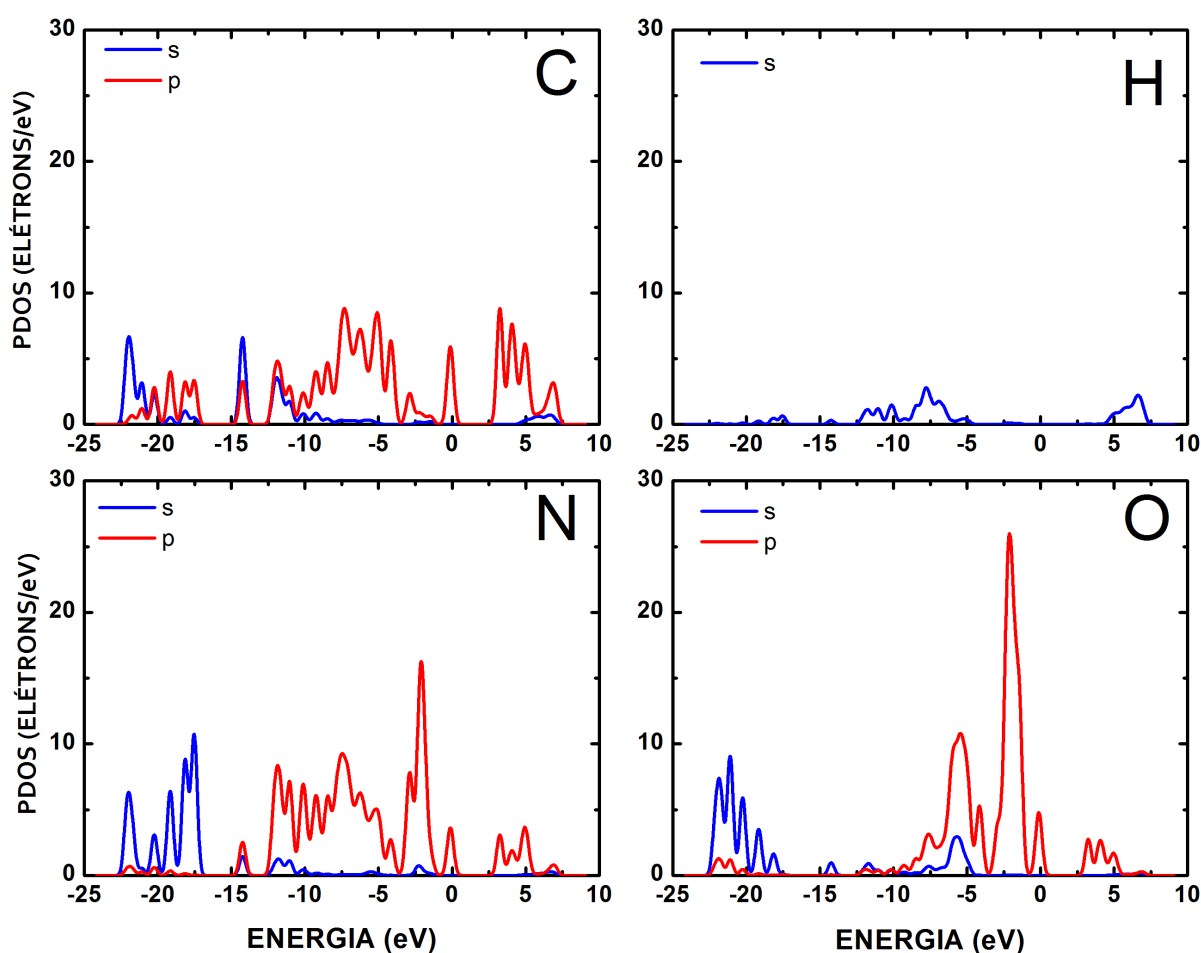


Figura 23: Ácido úrico anidro: densidade de estados por tipo de orbital para cada espécie de átomo.

4.3.3 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas de sólidos relacionadas com transições eletrônicas podem ser calculadas usando o código CASTEP. A diferença no modo como uma onda eletromagnética se propaga em um meio material em relação a um sólido pode ser descrita usando-se o índice de refração complexo N , que é dado por:

$$N = n + ik. \quad (4.1)$$

No vácuo, N é real e igual a 1. Para materiais transparentes, a parte imaginária é real. Para materiais que não são transparentes, a parte imaginária está relacionada com o coeficiente de absorção η , que é definido como:

$$\eta = 2k\omega/c. \quad (4.2)$$

O coeficiente de absorção mede a fração de energia perdida pela onda quando esta passa através de uma unidade de espessura do material, sendo derivada considerando a taxa de produção de calor de Joule na amostra. Já o coeficiente de reflexão, ou refletividade, R , pode ser encontrado para o caso simples de incidência normal de radiação ajustando-se os campos elétrico e magnético na superfície:

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (4.3)$$

Contudo, ao efetuar o cálculo das propriedades ópticas é comum determinar a função dielétrica complexa ε e então expressar as outras propriedades em termos de ε . A relação entre ε e N é dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2. \quad (4.4)$$

E, portanto, $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ e $\varepsilon_2 = 2nk$. A parte imaginária da constante dielétrica é dada por:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{k},v,c} |\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega) \quad (4.5)$$

Esta expressão nada mais é que uma aplicação da regra de ouro de Fermi para perturbações

dependentes do tempo. O vetor \mathbf{u} define a polarização do campo elétrico incidente. As partes real e imaginária da função dielétrica estão ligadas entre si através de uma transformação de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (4.6)$$

Esta breve revisão conceitual ajuda a compreender melhor a análise das propriedades ópticas calculadas para os cristais de ácido úrico, começando pelo ácido úrico anidro. A função dielétrica (parte real e imaginária) deste cristal é apresentada na Figura 24, considerando diferentes planos de polarização para a radiação incidente. A direção de polarização \mathbf{u} é definida em relação aos vetores principais que definem a célula unitária. Assim, $\mathbf{u} = 100$ significa que o campo elétrico incidente sobre a amostra do cristal vibra ao longo do eixo a . Uma mostra policristalina (POLY) pode ser simulada fazendo uma média isotrópica da propriedade óptica ao longo de todas as direções.

A função dielétrica $\varepsilon(\omega)$ do ácido úrico anidro apresenta uma notável anisotropia quando se observa o comportamento sob diferentes polarizações da radiação incidente. A amplitude da variação, tanto da parte real como da parte imaginária de $\varepsilon(\omega)$, é muito maior quando o campo elétrico vibra ao longo do eixo a (100), que coincide justamente com o alinhamento das moléculas de ácido úrico no padrão de planos alternados já notado na Figura 20, é indício da existência de um forte momento de dipolo induzido pelo campo elétrico ao longo do comprimento maior da molécula, que fica nesta direção. Os valores máximos da parte real de $\varepsilon(\omega)$ para a polarização 100 ocorrem para energias fotônicas de 3.15 eV (máximo igual a 27.37), 4.92 eV, 5.81 eV, 7.40 eV, 7.63 eV e 7.79 eV. Mínimos ocorrem para energias de 3.31 eV (mínimo de -19.75), 3.46 eV, 6.02 eV, 7.93 eV e 7.75 eV. A parte imaginária de $\varepsilon(\omega)$ possui máximos mais proeminentes (em ordem decrescente) para energias de 3.24 eV (máximo igual a 54.06), 3.43 eV e 5.97 eV.

O aspecto da função dielétrica para as direções 010, 001 e 011 é bastante similar, indicando certa isotropia para $\varepsilon(\omega)$ quando o campo elétrico está contido no plano definido pelas direções b e c . Considerando luz incidente com polarização 010, os máximos mais importantes de $\varepsilon_1(\omega)$ ocorrem para energias de 3.90 eV, 4.92 eV (ε_1 máximo e aproximadamente igual a 6.71), 4.15 eV, 3.23 eV e 5.83 eV. Já os mínimos de $\varepsilon_1(\omega)$ aparecem em 5.42 eV (mínimo mais pronunciado, com ε_1 aproximadamente igual a -4.31), 4.28 eV e 5.97 eV. $\varepsilon_2(\omega)$, por outro lado, possui valores máximos mais significativos para energias de 4.18 eV ($\varepsilon_2 \approx 8.81$), 4.23 eV, 5.39 eV, 5.34 eV, 4.93 eV, 5.94 eV, 5.08 eV e 15.11 eV. Se a luz agora incide polarizada

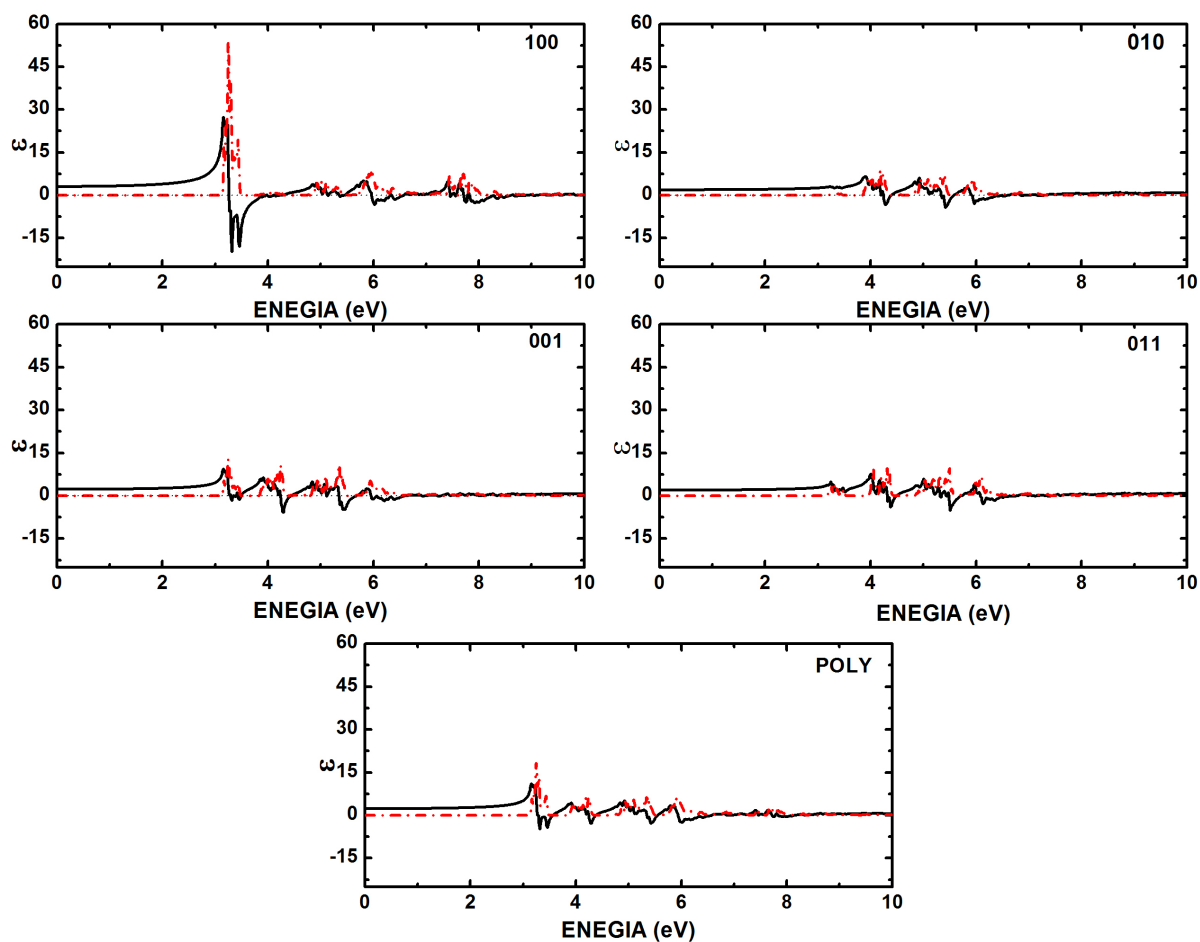


Figura 24: Partes real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da função dielétrica do cristal de ácido úrico anidro. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

ao longo de 001, os máximos de ε_1 aparecem em 3.15 eV ($\varepsilon_1 \approx 9.5$, maior máximo), 3.91 eV, 4.84 eV, 4.92 eV, 4.11 eV, 5.07 eV, 5.28 eV e 5.87 eV, enquanto os mínimos ocorrem em 4.29 eV ($\varepsilon_1 \approx$, menor mínimo -5.74), 5.42 eV, 6.21 eV, 3.31 e 3.46 eV. Para ε_2 os máximos relevantes ocorrem para energias de 3.24 eV ($\varepsilon_2 \approx 12.87$), 5.34 eV, 4.23 eV e 5.09 eV e 5.94 eV. Por último, a luz incidindo com polarização 011 produz uma função dielétrica $\varepsilon(\omega)$ com as seguintes características: máximos de $\varepsilon_1(\omega)$ em 3.99 eV (≈ 7.63), 5.00 eV, 4.17 eV, 3.24 eV e 5.97 eV; mínimos de $\varepsilon_1(\omega)$ em 5.51 eV (≈ -5.21), 4.37 eV e 6.12 eV; máximos de $\varepsilon_2(\omega)$ para energias de 5.49 eV, 4.31 eV, 4.05 (≈ 9.69), 5.30 eV, 6.11 eV, 5.99 eV e 3.31 eV e 3.49 eV. A função dielétrica de uma amostra policristalina (POLY) é dominada pelas contribuições de polarização contidas no plano bc , sendo muito próxima qualitativamente das curvas obtidas para $\varepsilon(\omega)$ com campo elétrico vibrando ao longo das direções \mathbf{b} , \mathbf{c} e $\mathbf{b} + \mathbf{c}$, apenas com uma variação maior de amplitude para cada componente de $\varepsilon(\omega)$ por conta da contribuição do alinhamento do campo com a direção c no cálculo da média isotrópica. De fato, o valor máximo de $\varepsilon_1(\omega)$ para o caso POLY é 11.07 para uma energia de 3.15 eV, enquanto o valor máximo de $\varepsilon_2(\omega)$ ocorre para uma energia de 3.24 eV, sendo aproximadamente igual a 18.40. O valor de $\varepsilon_1(0)$ varia do seguinte modo: 3.04 (100), 1.88 (010), 2.24 (001), 1.96 (011) e 2.27 (POLY). Para o maior valor de energia calculado, aproximadamente 27 eV, ε_1 assume os valores 0.93 (100), 0.94 (010), 0.94 (001), 0.94 (011) e 0.94 (POLY).

Olhando agora para a Figura 25, vemos a absorção óptica calculada para as mesmas polarizações de radiação incidente consideradas anteriormente, 100, 010, 001, 011, e a absorção óptica de uma amostra policristalina (POLY). Novamente aparece uma forte anisotropia na propriedade óptica para polarização 100 em comparação com as demais polarizações. A absorção para polarização 100 possui máximos em 3.29 eV, 3.44 eV, 3.78 eV, 4.01 eV, 5.01 eV, 5.35 eV, 6.01 eV, 6.85 eV, 7.44 eV, 7.71 eV, 7.85 eV, 8.33 eV, para citar os de mais baixa energia, e mínimos em 4.53 eV, 4.61 eV e 5.60 eV. A intensidade da absorção na linha de 3.29 eV é 27.98 (unidades arbitrárias, U.A.), que pode ser comparada com linhas próximas observadas para as direções 010 (3.29 eV, intensidade 1.03), 001 (3.24 eV, intensidade 11.44) e 011 (3.24 eV, intensidade 5.01). A linha de absorção intensa em 3.29 eV para polarização 100 se origina de transições diretas $\Gamma \rightarrow \Gamma$ e resulta provavelmente da combinação da elevada densidade de estados no topo da banda de valência e na base da banda de condução com o alinhamento do campo elétrico ao longo da direção do maior comprimento ao longo das moléculas de ácido úrico, que favorece a formação de um maior momento de dipolo. De fato, uma análise da densidade de estados parcial considerando apenas as contribuições dos fragmentos H e P dos ciclos hexagonal e pentagonal, respectivamente, obtidos pela remoção dos carbonos C2 e C3 da molécula de ácido úrico, observa-se que o topo da banda de valência

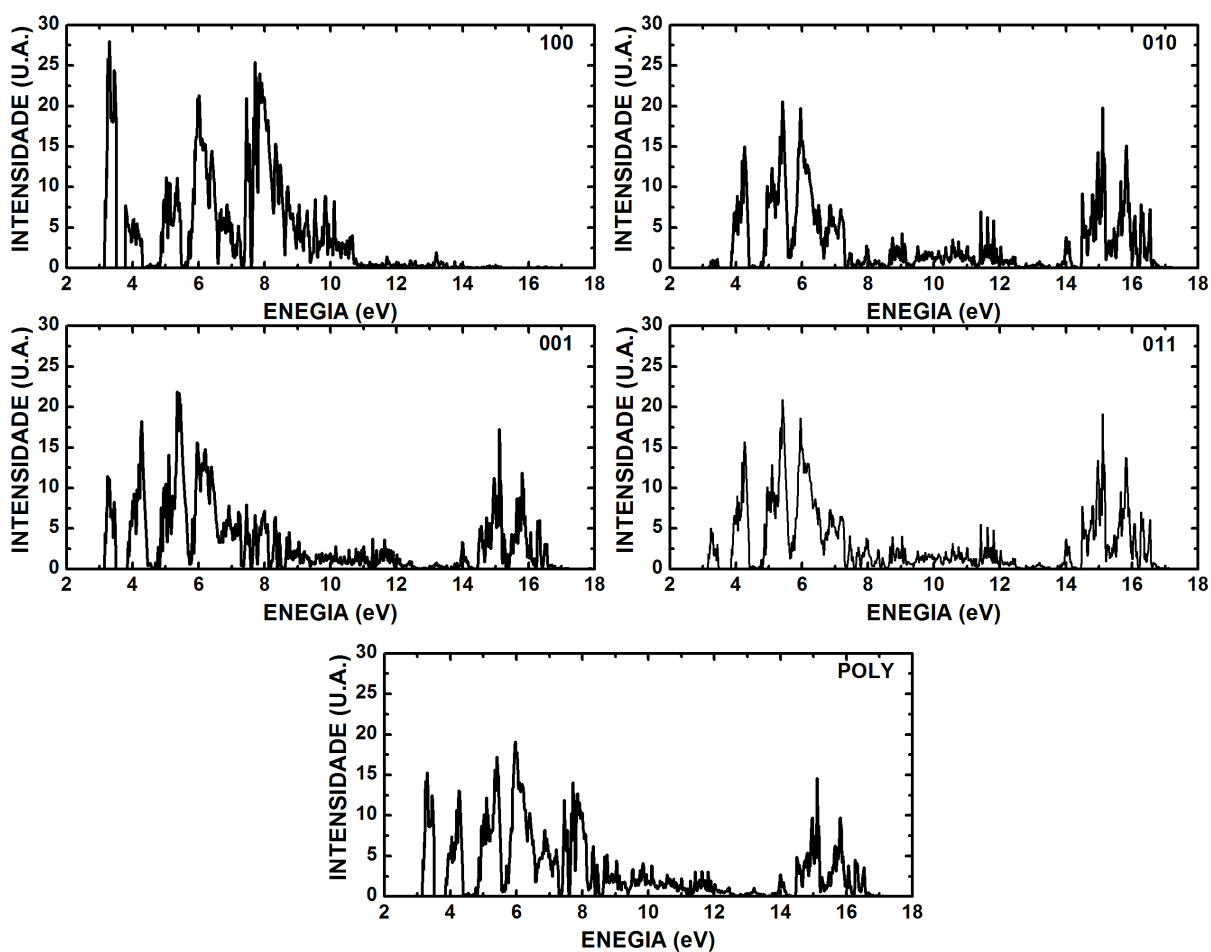


Figura 25: Absorção óptica do cristal de ácido úrico anidro. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

é dominado por contribuições de P, enquanto a base da banda de condução é dominada por contribuições de H, indicando que a transição eletrônica implica em transferência de carga de uma ponta da molécula de ácido úrico para a outra.

Os cinco primeiros máximos de absorção óptica para luz polarizada ao longo da direção 010 aparecem em 3.29 eV, 3.43 eV, 4.26 eV, 5.09 eV e 5.40 eV, e os dois primeiros mínimos ocorrem em 3.34 eV e 4.57 eV. Já para a direção 001, os máximos correspondentes ocorrem para energias de 3.24 eV, 4.28 eV, 5.09 eV, 5.35 eV e 5.95 eV, o que por si só já revela um alto grau de isotropia para absorção de luz quando o campo elétrico vibra ao longo das direções *b* ou *c*. Os mínimos de absorção aparecem em 4.65 eV e 5.73 eV. Completando esse quadro, para a direção 011, temos os cinco primeiros picos de absorção para energias de 3.24 eV, 3.43 eV, 4.03 eV, 4.26 eV e 4.95 eV, e os dois primeiros mínimos para energias de 4.50 eV e 4.66 eV. Finalmente, no caso da amostra policristalina, a intensidade da absorção atinge valores máximos em 3.29 eV, 3.44 eV, 4.03 eV, 4.28 eV e 5.09 eV e tem três mínimos em 4.52 eV, 4.69 eV e 5.58 eV. É fácil ver aqui a correspondência entre os máximos da absorção óptica e os máximos da parte imaginária da função dielétrica, $\varepsilon_2(\omega)$.

A refletividade $R(\omega)$ é a última propriedade óptica a ser analisada nesta seção. Na Figura 26, aparecem plotados os gráficos de R para as mesmas configurações de polarização já vistas para $\varepsilon(\omega)$ e a absorção óptica. Na direção de polarização 100, R exibe o valor máximo 1 para fótons com energia de 3.51 eV a 3.78 eV, decrescendo para zero quando a energia aumenta para 4.45 eV. Refletividade zero também ocorre para a energias de 5.51 eV. Máximos secundários de R , por sua vez, aparecem para energias de 4.05 eV, 4.29 eV, 5.01 eV, 5.13 eV, e 6.03 eV. As refletividades nas direções perpendiculares a 100 são semelhantes entre si, mas diferentes de R quando o campo elétrico vibra ao longo de *a*. Para 010, os cinco primeiros máximos aparecem em 3.94 eV, 4.37 eV ($R \approx 0.99$, valor máximo), 4.93 eV, 5.09 eV e 5.51 eV, enquanto existe um zero de refletividade em 4.46 eV e 5.66 eV. Para luz incidindo com polarização 001, os valores correspondentes são 3.24 eV, 3.48 eV, 4.36 eV ($R \approx 0.99$, máximo), 5.09 eV e 5.52 eV, que são máximos de refletividade, e 3.52 eV, 4.56 eV, que marcam refletividade zero. Por último, quando a luz incidente é polarizada ao longo de **b** + **c**, temos máximos de refletividade em 3.24 eV, 3.93 eV, 4.36 eV ($R \approx 0.99$, máximo), 5.09 eV, 5.51 eV e 5.98 eV e um zero em 4.48 eV e 4.49 eV. A amostra policristalina mistura as características de todas as direções, com máximo 1 de reflexão na faixa de 3.57 eV a 3.62 eV, máximos secundários em 4.05 eV, 4.46 eV, 5.60 eV, e zeros de R para energias de 3.71 eV, 4.57 eV e 5.75 eV.

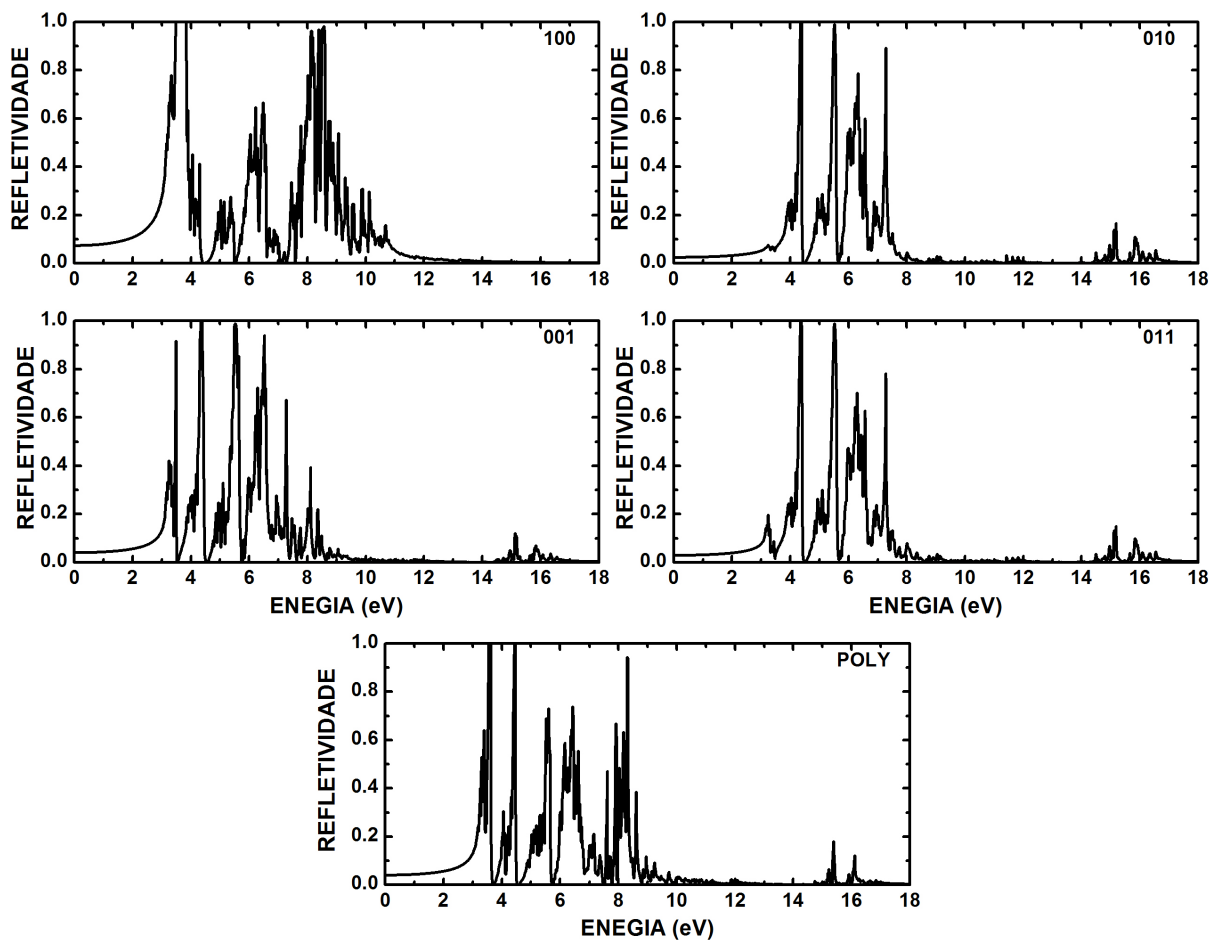


Figura 26: Refletividade óptica do cristal de ácido úrico anidro. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

4.4 Cristal de Ácido Úrico Monohidratado

A ratificação da existência do cristal de ácido úrico monohidratado data de 2005 com publicação de Gernot et al. [102]. Foi observado que algumas amostras de cálculos urinários apresentavam características semelhantes a materiais já conhecidos, mas com identificação inequívoca. Diante desse comportamento diferencial a substância desconhecida foi submetida a um regime mais rígido de análise. Uma das causas que pode ter levado a sua não identificação mais cedo é que o espectro infravermelho do ácido úrico monohidratado é muito semelhante ao das outras formas de cristais de ácido úrico. Por causa desta similaridade e sua baixa frequência nas amostras de cálculos urinários (mono = 0.015%, enquanto anidro = 10% e dihidratado = 6%). O sucesso com a descoberta da fase monohidratada vem então com a análise estrutural por difração de raio X. O grupo de simetria ao qual faz parte é o $P2_1/c$ (número 14 da Tabela Internacional) e possui célula unitária monoclinica, contendo quatro moléculas de ácido úrico e quatro moléculas de água. Os parâmetros de rede são: $a=4.786$, $b=16.812$, $c=8.598$ e ângulo $\beta=90.13^\circ$, dados estes foram utilizados na geometria inicial para os cálculos no formalismo DFT. Na Figura 27 temos diferentes vistas da célula unitária do cristal de ácido úrico monohidratado, onde podemos ver nitidamente a disposição de camadas ácido úrico com a molécula água (canto superior esquerdo e inferior direito da Figura 27), onde pode ser constatado por uma vista mais ampla do cristal de ácido úrico monohidratado (Figura 28, à direita).

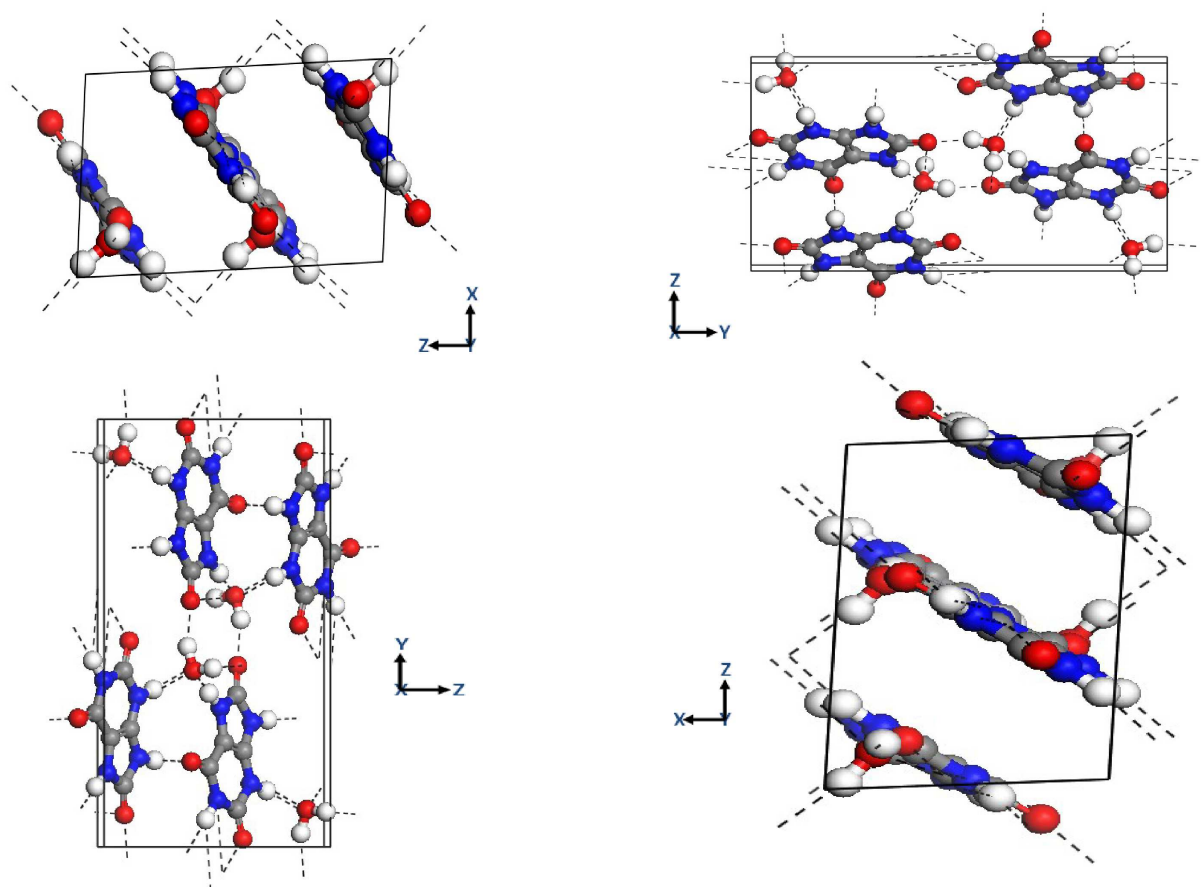


Figura 27: Diferentes vistas da célula unitária do cristal de ácido úrico monohidratado.

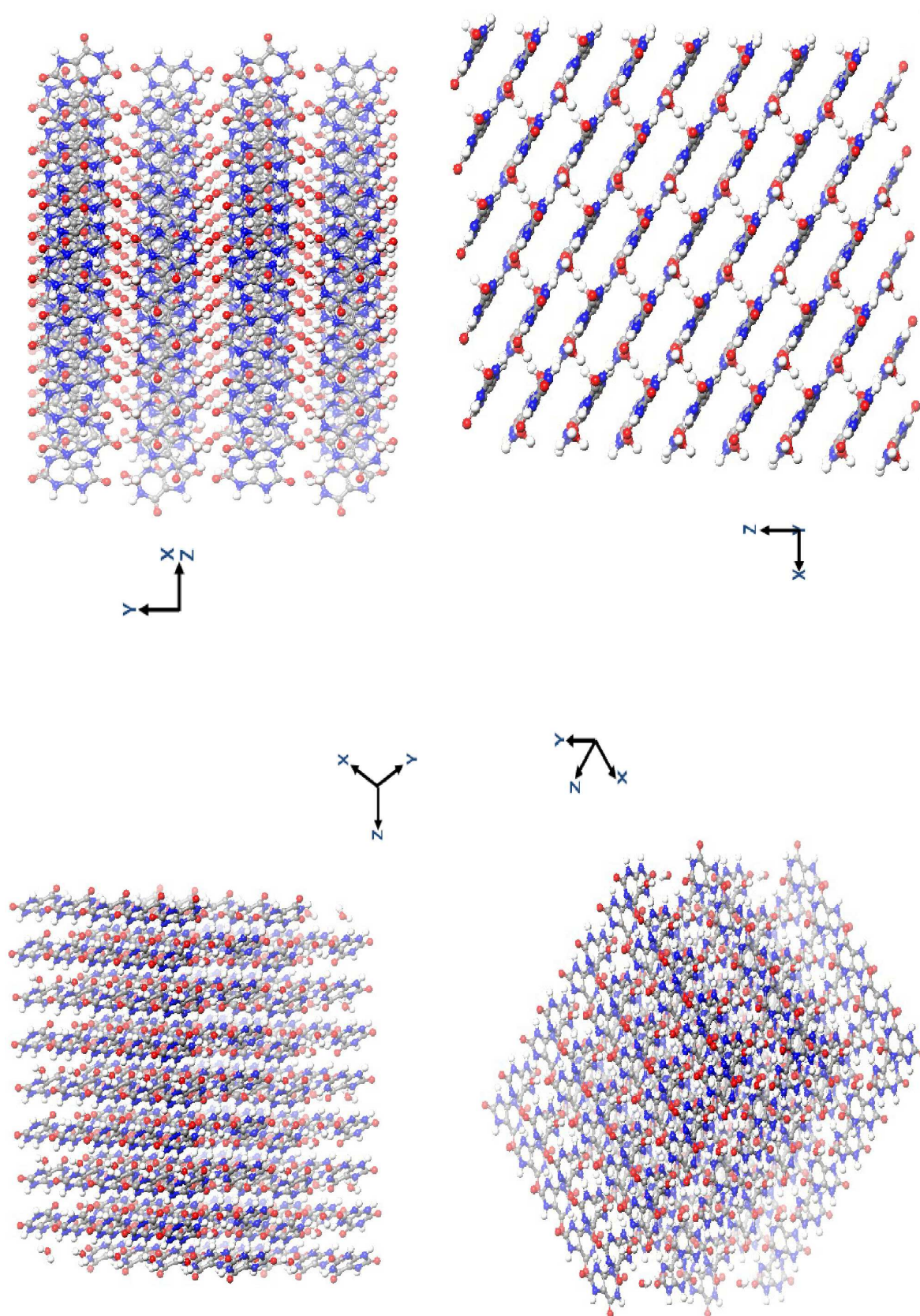


Figura 28: Vistas mais amplas do cristal de ácido úrico monohidratado.

4.4.1 Propriedades estruturais

A Tabela 9 sumariza o resultado da otimização de geometria, permitindo uma comparação direta entre o resultado teórico e as medidas experimentais para o cristal de ácido úrico monohidratado. O parâmetro de rede a , segundo o cálculo DFT usando o funcional GGA-PBE, é 20.41% maior que o valor obtido por difração de raios X (variação maior que o parâmetro a da fase anidra, porém menor que a dihidratada), enquanto o parâmetros b e c é 1.53% e 5.11% maior, respectivamente. O ângulo de abertura β teórico é maior que o experimental, com uma diferença um pouco maior que a observada para o cristal anidro, cerca de 5.33°. O volume da célula unitária prevista usando DFT é de 884.975 Å³, enquanto o valor encontrado a partir dos dados de experimento é de 691.780 Å³, ou seja, o volume DFT é aproximadamente 27.94% maior. O contraste entre as posições atômicas relativas à célula unitária obtidas experimental e teoricamente mostra que, estatisticamente, a discrepância é maior para as coordenadas y , seguidas pelas coordenadas x e z , nesta ordem. As maiores diferenças são observadas nas posições do átomo de oxigênio O1 e O2 do ácido úrico, do átomo de oxigênio Ow1 da molécula de água, e dos átomos de nitrogênio N1 e carbono C4, sendo que O1, O2, N1 e C4 ficam no ciclo hexagonal da molécula de ácido úrico (ver Figura 17).

Na Tabela 10 são apresentados vários elementos característicos da geometria das moléculas de água e ácido úrico dentro da célula unitária do cristal monohidratado: comprimentos de ligação, ângulos de ligação e comprimentos de ligação de hidrogênio. Cada molécula de ácido úrico, segundo os cálculos DFT, é estabilizada por dez ligações de hidrogênio, sendo seis ligações com moléculas de ácido úrico adjacentes e quatro ligações com moléculas de água próximas. Já cada molécula de água forma quatro ligações de hidrogênio, duas com moléculas vizinhas e duas com moléculas de ácido úrico. Os comprimentos de ligação calculados são em geral maiores que os experimentais. As maiores diferenças para ligações das moléculas de ácido úrico são notadas para as ligações C4-O2 e C5-O3 (3.57% e 2.81% maior, respectivamente). Já as menores diferenças ocorrem para C2-N2 e C2-N4 (0.07% e 0.74% maior, respectivamente), para a ligação C1-N1 não houve alteração. Os ângulos de ligação C1-N1-C4 não sofreu variação, enquanto o ângulo N3-C5-N4 é um pouco maior no cálculo DFT, cerca de 0.19%, quando é feita a comparação com as medidas de raios X. As posições dos átomos de hidrogênio da molécula de água não consta no artigo do qual foram retiradas os dados da geometria inicial, as quais foram ajustadas a princípio em uma melhor conveniência antes da submissão aos cálculos de otimização de geometria. A geometria da molécula do ácido úrico no cristal monohidratado, no geral, é muito similar com a geometria do ácido úrico no cristal anidro.

Tabela 9: Parâmetros estruturais da célula unitária do cristal de ácido úrico monohidratado: dados experimentais e resultado da otimização da geometria. x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede a, b e c , dados em Å. O ângulo β é medido em graus.

| | Experimental | | | Calculado | | |
|-------|--------------|---------|---------|-----------|---------|---------|
| | a | b | c | a | b | c |
| | 4.786 | 16.812 | 8.598 | 5.763 | 17.070 | 9.038 |
| | β | | | β | | |
| | 90.13 | | | 95.46 | | |
| Átomo | x | y | z | x | y | z |
| C1 | 0.75220 | 0.08210 | 0.62380 | 0.67864 | 0.08804 | 0.60589 |
| C2 | 0.78550 | 0.22140 | 0.62200 | 0.75803 | 0.22420 | 0.63606 |
| C3 | 0.57630 | 0.22870 | 0.51500 | 0.56141 | 0.24456 | 0.54450 |
| C4 | 0.44100 | 0.16140 | 0.45510 | 0.41083 | 0.18674 | 0.47615 |
| C5 | 0.71700 | 0.35100 | 0.56990 | 0.75884 | 0.35538 | 0.60730 |
| N1 | 0.54100 | 0.09170 | 0.51550 | 0.48544 | 0.11039 | 0.51282 |
| N2 | 0.87600 | 0.15000 | 0.67720 | 0.81514 | 0.14842 | 0.67031 |
| N3 | 0.53500 | 0.30830 | 0.48340 | 0.56308 | 0.32575 | 0.52898 |
| N4 | 0.86900 | 0.29650 | 0.65420 | 0.87652 | 0.29116 | 0.67623 |
| O1 | 0.81000 | 0.01390 | 0.66230 | 0.72984 | 0.01867 | 0.63204 |
| O2 | 0.25500 | 0.16260 | 0.36100 | 0.23097 | 0.19922 | 0.39158 |
| O3 | 0.74300 | 0.42260 | 0.57380 | 0.83153 | 0.42408 | 0.61309 |
| OW | 0.22600 | 0.42610 | 0.38500 | 0.16490 | 0.41276 | 0.39853 |

Os comprimentos de ligação de hidrogênio calculados tendem a ser maiores que as medidas experimentais, a exceção observada foi entre N1H e O1, onde a ligação de hidrogênio foi reduzida em 8.43%. Os cálculos mostraram maior comprimento de ligação em relação aos dados experimentais para N4H e O2 (6.47%), N2H e Ow (4.19%), N3H e Ow (2.25%).

Tabela 10: Ácido úrico monohidratado: comprimentos de ligação (em Å), ângulos entre ligações (em °), comprimentos de ligações de hidrogênio (em Å) e distâncias entre átomos diferentes do hidrogênio envolvidos nas ligações de hidrogênio (em Å).

| | Experimental | Calculado |
|-------------------------------|--------------|-----------|
| Comprimento de Ligação | | |
| C1-N1 | 1.384 | 1.384 |
| C1-N2 | 1.366 | 1.390 |
| C1-O1 | 1.225 | 1.238 |
| C2-C3 | 1.365 | 1.382 |
| C2-N2 | 1.362 | 1.363 |
| C2-N4 | 1.353 | 1.363 |
| C3-C4 | 1.402 | 1.417 |
| C3-N3 | 1.380 | 1.393 |
| C4-N1 | 1.368 | 1.402 |
| C4-O2 | 1.203 | 1.246 |
| C5-N3 | 1.352 | 1.370 |
| C5-N4 | 1.376 | 1.403 |
| C5-O3 | 1.211 | 1.245 |
| N1-H1 | | 1.048 |
| N2-H2 | | 1.042 |
| N3-H3 | | 1.040 |
| N4-H4 | | 1.042 |
| Ângulo | | |
| C1-N1-C4 | 127.651 | 127.651 |
| N3-C5-N4 | 106.070 | 106.278 |
| H-Ow-H | | |
| Ligação de Hidrogênio | | |
| N1H...O1 | 1.9115 | 1.750 |
| N2H...Ow | 1.8310 | 1.908 |
| N3H...Ow | 1.8161 | 1.857 |
| N4H...O2 | 1.5559 | 1.657 |

4.4.2 Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS)

Para o ácido úrico monohidratado, o cálculo da estrutura de bandas de Kohn-Sham foi realizado considerando a célula unitária otimizada com grupo de simetria $P2_1/c$. A Figura 29 apresenta esta estrutura de bandas completa (parte superior) e na região do *gap* de energia principal (parte inferior). Ao lado desses gráficos, também foram plotadas as densidades de estados parciais por tipo de orbital e distinguindo as contribuições das moléculas de ácido úrico e das moléculas de água. O número de elétrons de valência por célula unitária é 280, e o número de bandas de valência (condução) é 140 (20). O aspecto geral da estrutura de bandas lembra bastante o observado para o ácido úrico anidro. Existem sete faixas de bandas com energias entre -22.1 eV e -17.4 eV, totalizando 32 bandas derivadas de orbitais do tipo sp (contribuição s dominante), tendo a água contribuição relevante entre -20.1 eV e -19.8 eV. No cristal anidro, havia sete faixas entre -23.1 eV e -17.5 eV com 28 bandas com caráter híbrido sp (contribuição s dominante). As quatro bandas adicionais na fase monohidratada devem-se à presença das moléculas de água, que contribuem com a densidade de estados através de estados do tipo s na faixa de energias entre -20.8 eV e -19.3 eV. Uma faixa contendo 4 bandas aparece em -14.1 eV, e se origina exclusivamente de contribuições s e p (s dominando ligeiramente) das moléculas de ácido úrico, mas como no ácido úrico anidro ver-se o caráter p mais pronunciado em comparação as faixas de bandas mais profundas. Há mais quatro faixas de bandas, contendo 20 bandas, no intervalo de energias entre -12.0 eV e -9.0 eV, com contribuição s e p (p dominante) proveniente das moléculas de ácido úrico. Segue-se então um conjunto denso de bandas de energia eletrônicas que vai de -8.4 eV até -3.9 eV, formado por 52 bandas, com janelas de contribuição s e p (p dominante, contribuição mais acentuada para o ácido úrico). As moléculas de água, por sua vez, apresentam sua maior contribuição p para as bandas entre -8.15 eV e -7.47 eV e entre -4.79 eV e -3.90 eV. Nas demais faixas de energia, as moléculas de ácido úrico contribuem mais fortemente com estados do tipo p e, em menor grau, com estados do tipo s. Um conjunto bastante denso de bandas entre -2.97 eV e -1.25 eV, contém 28 bandas, com contribuição s e p (p dominante, maior para o ácido úrico). Neste intervalo, as moléculas de água dão uma contribuição tipo p significativa entre -2.9 eV e -1.97 eV.

O topo da banda de valência e a base da banda de condução são mostrados na parte inferior da Figura 29 e são bastante planos. Para os estados nas 4 bandas de valência entre -0.04 eV e 0 eV (por convenção, o nível de Fermi) a contribuição principal é de orbitais do tipo p das moléculas de ácido úrico. O máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ficam no ponto B, o que faz com que o *gap* principal do cristal de ácido úrico

monohidratado seja direto. O *gap* de energia para a transição $B \rightarrow B$ é de 3.16 eV, bem próximo ao valor calculado para o ácido úrico anidro que é de 3.18 eV. Existem 4 bandas de condução com caráter dominante tipo p derivado de moléculas de ácido úrico nos intervalos entre 3.16 eV e 3.41 eV (4 bandas). E por último, entre 4.08 eV e 6.74 eV, aparecem outras 16 bandas, onde ocorrem contribuições do tipo s e p, sendo o orbital s e p do ácido úrico mais fortemente pronunciado. Para esta última faixa de energia, os orbitais s da água são bem evidentes, apresentando valores semelhantes ao do ácido úrico no intervalo entre 4.08 eV e 4.83eV.

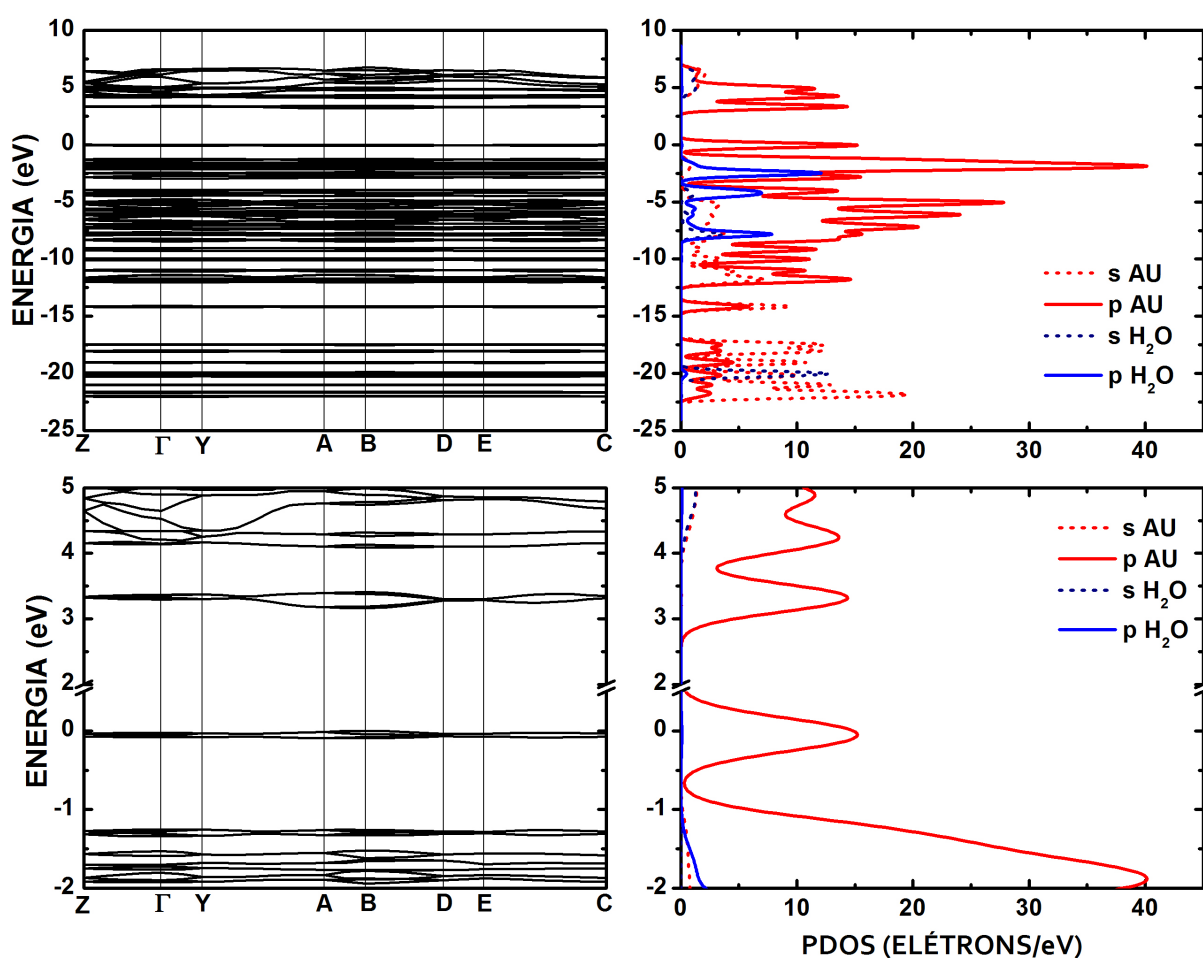


Figura 29: Ácido úrico monohidratado: estrutura de bandas completa e densidade de estados por tipo de orbital para moléculas de ácido úrico (AU) e água (acima) e *close-up* na região do *band gap* (abaixo).

Na Figura 30, podemos observar as contribuições por átomo por orbital para a densidade de estados. Os átomos de oxigênio e nitrogênio contribuem fortemente com os níveis 2s para a DOS no intervalo de energia entre -22.0 eV e -17.4 eV e, em menor grau, os níveis 2s do carbono entre -22.0 eV e -21.5 eV. Por sua vez, os orbitais 2p do carbono no intervalo de energia entre -21.5 eV e -17.4 eV é mais acentuado que os demais átomos. As bandas em

torno de -14.1 eV são derivadas principalmente de orbitais 2s do carbono, com contribuição menor de orbitais 2p do carbono e do nitrogênio; 2s do nitrogênio e do oxigênio. Na faixa que vai de -12.0 eV a -9.0 eV, a contribuição de níveis 2s e 2p do oxigênio é pequena, sendo a DOS dominada pelos estados 2p do nitrogênio e do carbono. Entre -8.4 eV e -3.9 eV, como vimos acima, 52 bandas de contribuição s e p (p dominante) se distribuem nesta faixa, sendo que há contribuição de todos os átomos, tanto da água quanto do ácido úrico. Estados 2p do oxigênio dominam, seguidos por carbono e nitrogênio no intervalo de -8.40 eV até -6.75. As contribuições, nesta faixa, para o estado 2s dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio são mínimas, porém ver-se uma assinatura considerável para o hidrogênio. De -6.75 eV até -3.90 eV há um comportamento semelhante ao intervalo anterior, com domínio do oxigênio para o orbital 2p, por outro lado a contribuição mais relevante para o orbital 2s provém do oxigênio. Para as 28 bandas contidas no intervalo de -2.97 eV e -1.25 eV com contribuição s e p (p dominante), novamente o oxigênio tem maior influência na DOS, seguido por nitrogênio e carbono. Interessante notar que para energia próximo de -2.5 eV o orbital 2p de maior contribuição, provém do oxigênio da molécula da água. No topo da banda de valência, de -0.04 eV a 0.00 eV, ao que ocorreu no cristal anidro, há domínio de contribuições C 2p, seguidas, em ordem de magnitude, por contribuições O 2p e N 2p, e quase nenhuma contribuição 2s. Para a base da banda de condução (entre 3.16 eV e 3.41 eV) tem-se domínio de estados C 2p e, em menor grau, por estados N 2p e O 2p. Já a parte superior da banda de condução (acima de 4.08 eV até 6.74 eV) possui caráter p, sendo a maior contribuição proveniente do C e dentro da faixa 4.08 eV e 5.5eV tem-se os estados 2p dos átomos de oxigênio e nitrogênio com características semelhantes. Finalmente, verificamos que no topo da banda a contribuição para o orbital 2s é oriundo do átomo de hidrogênio sendo que no intervalo de 4.08 eV a 4.83 eV as moléculas de ácido úrico e água tem mesma magnitude, já para valores de energia superior, o hidrogênio do ácido úrico apresenta-se mais evidente.

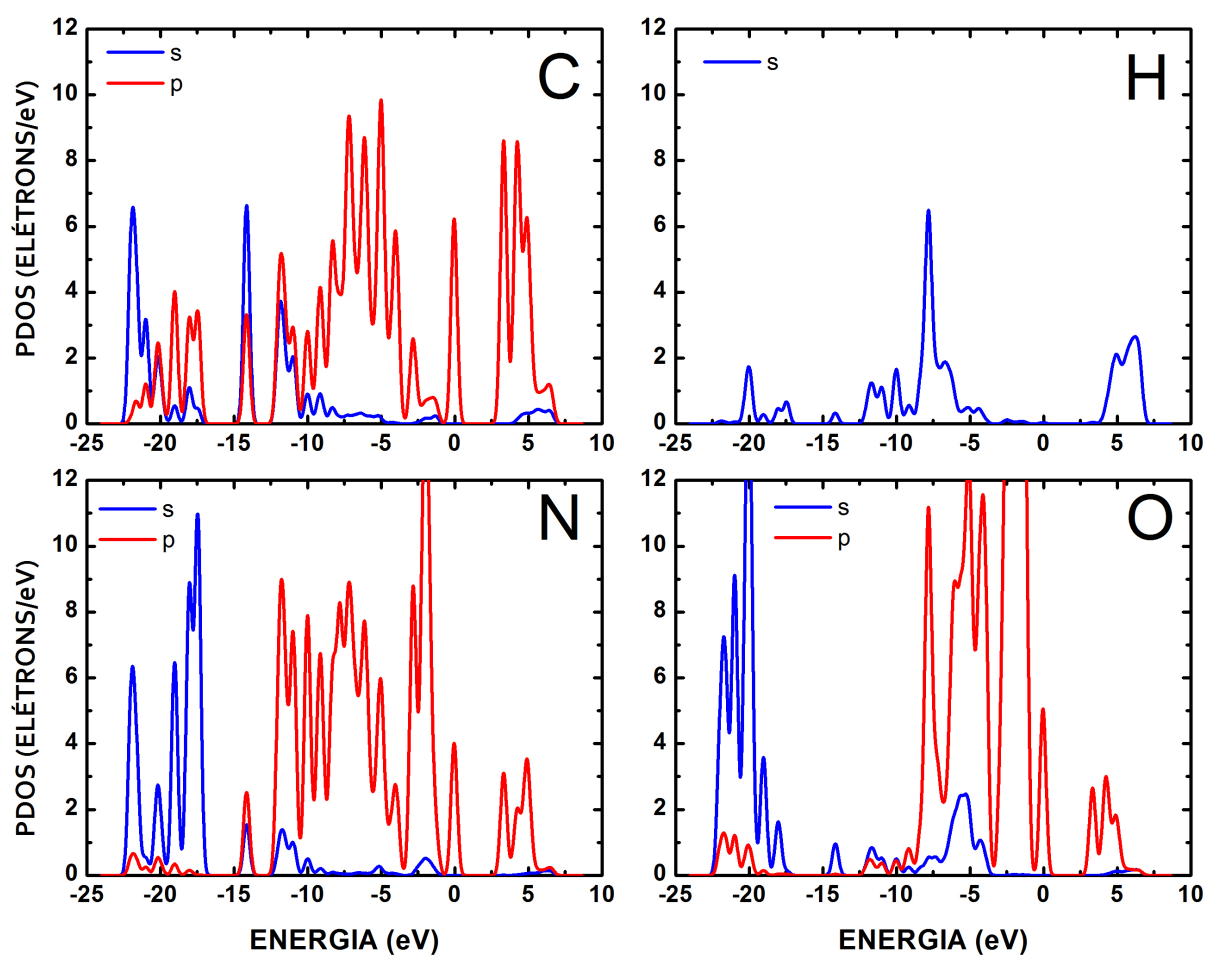


Figura 30: Ácido úrico monohidratado: densidade de estados por tipo de orbital para cada espécie de átomo.

4.4.3 Propriedades Ópticas

A função dielétrica do ácido úrico monohidratado foi calculada para quatro diferentes direções de oscilação do campo elétrico incidente, assim como foi feito para o ácido úrico anidro: 100, 010, 001 e (diferentemente da forma anidra, por causa da equivalência de eixos mencionada no início desta seção) 110. Também foi considerado o caso de uma amostra policristalina. A Figura 31 mostra os resultados obtidos. A anisotropia entre as propriedades ópticas nas direções 100, 010 e 001 é visível, sendo a anisotropia entre as mesmas. A intensidade e amplitude de variação das partes real e imaginária de $\varepsilon(\omega)$ segue a ordem $100 > 010 > 001$. Para a direção 100, a amplitude de variação é máxima tanto para ε_1 como para ε_2 . Temos a parte real, ε_1 , máximos nas energias de 3.16 eV (14.621, maior máximo), 3.25 eV (14.256), 4.84 eV (3.494), 4.91 eV (3.559), 5.81 eV (4.964) e 7.39 eV (3.061). Os mínimos aparecem em 3.40 eV (-14.039, menor mínimo), 5.15 eV (-0.955), 6 eV (-2.357), 7.55 eV (-1.158) e 7.63 eV (-1.079). Já a parte imaginária exibe máximos em 3.18 eV (15.657), 3.29 eV (25.785, maior máximo), 3.38 eV (19.21), 5.03 eV (4.626), 5.93 eV (7.654) e 7.5 eV (3.968). Quando a polarização muda para 010, ε_1 exibe valores para as seguintes energias: 3.28 eV (8.427), 4.03 eV (14.396, maior máximo), 4.23 eV (5.4), 4.72 eV (3.257), 5.19 eV (5.94), 5.26 eV (5.011), 5.83 eV (4.107) e 6.28 eV (1.14). Já os mínimos são: 3.34 eV (-2.109), 4.14 eV (-4.105), 4.33 eV (-11.963, menor mínimo), 5.43 eV (-9.405), 5.99 eV (-2.373), 6.13 eV (-3.386) e 6.36 eV (-3.941). Para a parte imaginária, os máximos de menor energia são encontrados em: 3.32 eV (11.396), 4.11 eV (25.225, maior máximo), 4.31 eV (17.753), 4.76 eV (4.357), 4.98 eV (4.507), 5.37 eV (13.398), 5.91 eV (9.124), 6.06 eV (5.648) e 6.29 eV (5.951). Para a polarização 001 a parte real da função dielétrica tem valores máximos em 3.16 eV (6.455 maior máximo), 3.25 eV (6.227), 4.23 eV (1.482), 4.91 eV (2.437) e 5.81 eV (2.967). Os mínimos relevantes de ε_1 são: 3.4 eV (-4.434, menor mínimo) e 6 eV (-0.51). Já ε_2 , a parte imaginária da função dielétrica, exibe máximos em 3.17 eV (6.16), 3.29 eV (9.876, maior máximo), 3.38 eV (6.446), 4.92 eV (1.761), 5.03 eV (1.992) e 5.93 eV (3.493).

A função dielétrica para luz polarizada ao longo da direção 110 combina características de ε para as direções 100 e 010, tendo variações de amplitude mais próximas à componente 010. Os máximos de mais baixa energia de ε_1 aparecem na seguinte sequência: 3.26 eV (8.592), 4.03 eV (12.998, maior máximo), 4.23 eV (4.986), 4.72 eV (3.134), 4.82 eV (2.719), 4.92 eV (2.992), 5.06 eV (3.172), 5.19 eV (5.337), 5.27 eV (4.505) e 5.83 eV (4.167). Já os mínimos aparecem nesta ordem: 3.33 eV (-1.931), 4.14 eV (-3.588), 4.33 eV (-10.633, menor mínimo), 5.43 eV (-8.322), 6.00 eV (-2.366), 6.13 eV (-3.172) e 6.36 eV (-3.532).

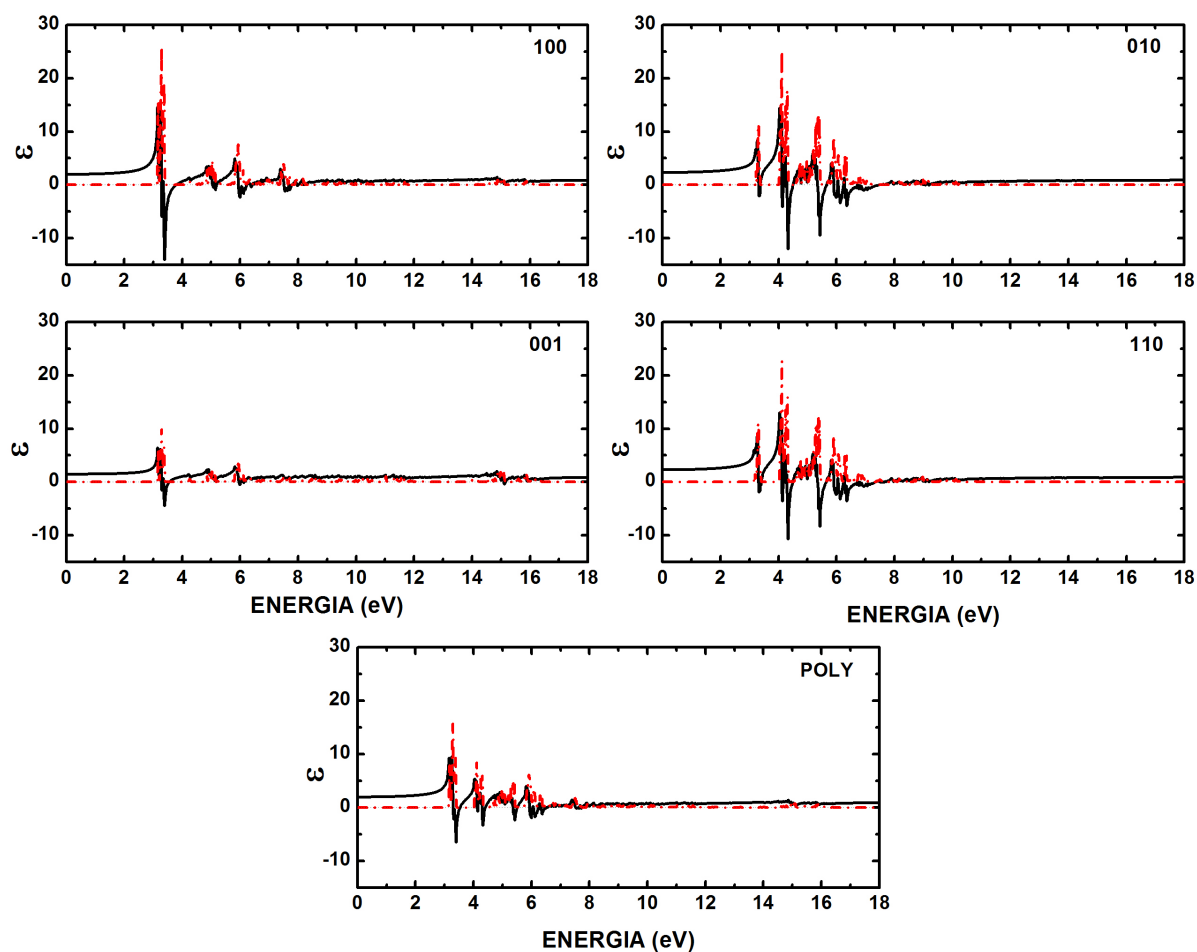


Figura 31: Partes real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da função dielétrica do cristal de ácido úrico monohidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

A componente imaginária da função dielétrica apresenta máximos para energias de 3.32 eV (10.993), 4.11 eV (22.647, maior máximo), 4.30 eV (15.366), 4.31 eV (15.944), 4.76 eV (3.942), 4.98 eV (4.37), 5.37 eV (12.05), 5.91 eV (8.773), 6.06 eV (5.295) e 6.29 eV (5.415). E para uma amostra policristalina, ε_1 apresenta máximos em 3.16 eV (9.282), 3.25 eV (9.58, maior máximo), 4.05 eV (5.373), 4.23 eV (2.76), 4.72 eV (2.338), 4.84 eV (2.525), 4.91 eV (2.874), 5.19 eV (2.147), 5.27 eV (2.159), 5.83 eV (4.034), 5.91 eV (1.913) e 7.39 eV (1.451); e mínimos em 3.32 eV (-2.171), 3.40 eV (-6.487, menor mínimo), 4.33 eV (-3.32), 5.43 eV (-2.363), 6.12 eV (-1.726) e 6.37 eV (-1.211). ε_2 apresenta máximos em 3.18 eV (7.944), 3.29 eV (15.753, maior máximo), 3.38 eV (9.341), 4.11 eV (8.453), 4.31 eV (5.981), 4.76 eV (1.577), 4.86 eV (2.046), 4.98 eV (3.129), 5.37 eV (4.623), 5.92 eV (5.44), 6.06 eV (3.055), 6.29 eV (2.35), 6.34 eV (2.443), 6.76 eV (0.957) e 7.5 eV (1.774). Os valores de $\varepsilon_1(\omega = 0)$ são: 1.973 (100), 2.316 (010), 1.471 (001), 2.281 (110) e 1.957 (POLY). Já ε_1 para a maior energia calculada, 26.55 eV, assume os seguintes valores: 0.954 (100), 0.949 (010), 0.96 (001), 0.949 (110) e 0.954 (POLY).

Passemos agora para a absorção óptica, mostrada na Figura 32. A anisotropia na absorção também é notável, vemos que para energias acima de 12 eV, e quando a radiação eletromagnética incidente está polarizada ao longo de 010, apresenta intensidade significativa comparado a 100 e 001 (em ordem de intensidade, $010 > 100 > 001$). Se a energia dos fótons incidindo sobre a amostra estiver acima de 10.5 eV, contudo, a absorção ao longo de 010 é praticamente nula, enquanto que, ao longo de 100, a intensidade média dos picos de absorção é a maior observada. Os primeiros máximos de absorção ao longo de 100 ocorrem para energias de 3.38 eV (21.606), 4.27 eV (1.856), 5.03 eV (10.89), 5.95 eV (19.102), 6.37 eV (8.935), 7.54 eV (17.509), 7.98 eV (7.982), 8.16 eV (9.027), 9.56 eV (7.493), 10.22 eV (5.958), 11.03 eV (5.458), 11.56 eV (5.589), 11.67 eV (6.005), 14.99 eV (12.669), 15.09 eV (12.408) e 15.88 eV (10.3); e os mínimos para energias de 3.71 eV e 7.82 eV. Para absorção ao longo de 010, temos: máximos em 3.32 eV (12.53), 4.13 eV (21.575), 4.31 eV (26.224), 4.76 eV (10.054), 4.98 eV (10.442), 5.43 eV (27.833), 5.92 eV (20.578), 6.12 eV (19.579), 6.36 eV (21.563), 6.93 eV (11.959), 7.95 eV (5.776), 8.18 eV (5.355), 8.48 eV (6.18), 8.97 eV (9.497), 9.17 eV (8.615), 9.6 eV (4.065) e 10.14 eV (6.462); mínimos em 3.70 e 7.81 eV. Já para a absorção óptica ao longo de 001, os máximos ocorrem para as seguintes energias: 3.38 eV (12.445), 4.27 eV (1.846), 5.03 eV (5.881), 5.12 eV (5.985), 5.95 eV (11.826), 6.1 eV (8.022), 6.37 eV (3.969), 7.19 eV (3.201), 7.5 eV (4.919), 7.7 eV (5.764), 7.92 eV (2.08), 8.61 eV (5.977), 10.22 eV (5.218), 11.03 eV (8.812), 14.52 eV (8.261), 15.11 eV (21.991), 15.88 eV (17.097) e 16.18 eV (6.938); mínimos em 3.71, 7.87 e 14.29 eV. A explicação para a maior intensidade da absorção ao longo de 010 segue a mesma linha da explicação dada para o cristal anidro: o campo elétrico vibra praticamente paralelo ao maior comprimento das moléculas de ácido anidro na célula unitária, o que aumenta o momento de dipolo. Por outro lado, a presença das moléculas de água contribui para aumentar a intensidade de absorção ao longo de 010, uma vez que os dipolos naturais das moléculas de água estão mais ou menos alinhados com esta direção. Já ao longo de 001 observa-se que a projeção dos vetores de momento de dipolo das moléculas de água é muito pequena, o que explica porque a absorção neste caso é, em geral, menor.

Para a absorção ao longo de 110, os máximos de energia mais baixa aparecem em 3.32 eV (12.53), 4.13 eV (21.575), 4.31 eV (26.224), 4.76 eV (10.054), 4.98 eV (10.442), 5.41 eV (27.726), 5.92 eV (20.578), 6.12 eV (19.579), 6.36 eV (21.563), 6.93 eV (11.959), 7.95 eV (5.776), 8.18 eV (5.355), 8.48 eV (6.18), 8.97 eV (9.497), 9.17 eV (8.615) e 10.14 eV (6.462); enquanto os mínimos na mesma faixa são 3.70 eV e 7.87 eV. No caso de uma amostra policristalina, temos absorção mais intensa nas seguintes energias: 3.38 eV (15.02), 4.11 eV (11.847), 4.31 eV (14.491), 4.98 eV (8.264), 5.41 eV (14.839), 5.95 eV (17.192), 6.12 eV

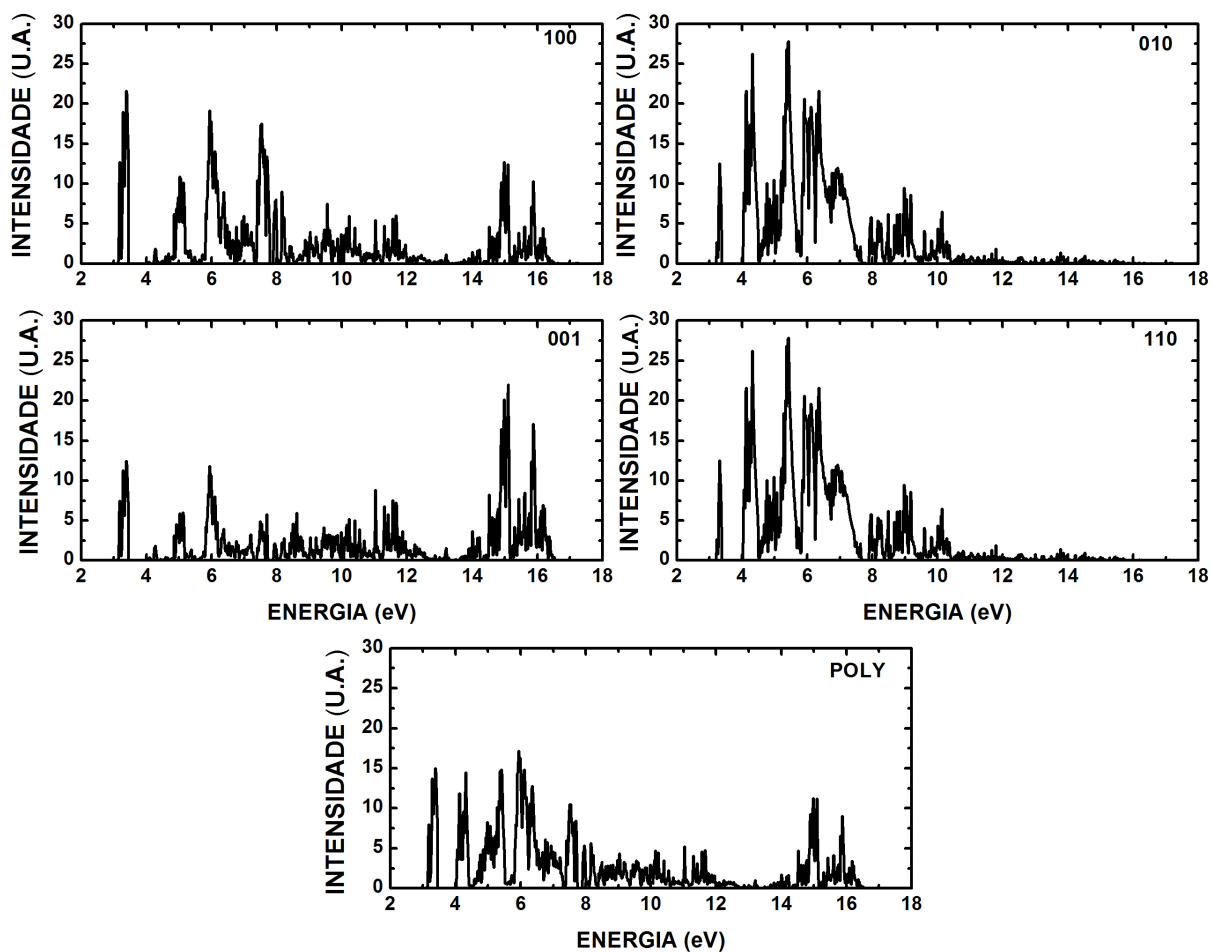


Figura 32: Absorção óptica do cristal de ácido úrico monohidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

(14.813), 6.36 eV (12.751), 7.51 eV (10.503), 7.7 eV (8.431), 7.95 eV (5.33), 8.16 eV (5.607), 14.99 eV (11.227), 15.09 eV (11.184), 15.88 eV (9.02) e 16.18 eV (3.406). A absorção é nula ou mínima para energias de 3.70 eV e 7.87 eV.

A refletividade $R(\omega)$ calculada para os cristais de ácido úrico monohidratado é apresentada na Figura 33. A direção 001 apresenta baixos valores de R nos intervalos de 0 eV a 2 eV; e no intervalo 8.68 eV a 14.33 eV os baixos valores são denotados por 100 e 001, no entanto 001 exibe refletividade significativa no intervalo de 14.54 eV a 16.63 eV, e valor menor para a direção 100 neste intervalo. A refletividade R exibe valor máximo 1 para todas as direções estudadas; tem-se assim a direção com seu correspondente intervalo de energia com $R(\omega) = 1$: 100 (3.44 eV a 3.79 eV e 7.79 eV), 010 (4.38 eV), 001 (3.44 eV a 3.54 eV), 110 (4.36 eV) e POLY (3.44 eV a 3.52 eV). Máximos secundários de R (e respectivas intensidades) ao longo de 100 ocorrem para energias de 5.18 eV (0.808), 6.01 eV (0.557), 6.13 eV (0.712), 6.4 eV (0.428), 7.55 eV (0.384), 8 eV (0.534), 8.24 eV (0.295), 9.56 eV (0.069) e 15.12 eV (0.125); enquanto os três primeiros mínimos ocorrem em 4.15 eV, 4.33 eV e 5.40 eV. Para 010 os valores são: máximos: 3.37 eV (0.801), 4.13 eV (0.55), 4.76 eV (0.244), 4.98 eV (0.243), 5.49 eV (0.974), 6 eV (0.511), 6.2 eV (0.875), 6.38 eV (0.957), 6.7 eV (0.614), 6.99 eV (0.744), 7.07 eV (0.889), 7.29 eV (0.979), 7.45 eV (0.862), 7.65 eV (0.286), 7.98 eV (0.183), 8.28 eV (0.205), 8.49 eV (0.164), 9.07 eV (0.262), 9.2 eV (0.342), 9.62 eV (0.073) e 10.15 eV (0.125); mínimo: 3.40 eV. Quando a direção de polarização é 001, temos: máximos: 5.15 eV (0.147), 6 eV (0.31), 6.37 eV (0.051), 7.71 eV (0.051), 8.61 eV (0.044), 11.03 eV (0.055), 15.15 eV (0.531) e 15.93 eV (0.155); mínimos: 3.97 eV, 4.33 eV, 5.29 eV, 5.41 eV, 6.72 eV, 7.02 eV e 7.34 eV. Para a direção 110 temos máximos secundários de R em 3.32 eV (0.44), 4.13 eV (0.532), 4.76 eV (0.222), 4.98 eV (0.238), 5.49 eV (0.967), 6.01 eV (0.52), 6.2 eV (0.866), 6.38 eV (0.936), 6.7 eV (0.574), 7.07 eV (0.787), 7.33 eV (0.879), 7.65 eV (0.455), 7.99 eV (0.201), 8.28 eV (0.195), 8.49 eV (0.144), 9.07 eV (0.21), 9.2 eV (0.239), 9.62 eV (0.067) e 10.15 eV (0.103); mínimos em 3.43 eV e 4.53 eV. Por último, quando a amostra é policristalina, secundários aparecem em 4.11 eV (0.348), 4.38 eV (0.976), 4.98 eV (0.18), 5.07 eV (0.161), 5.44 eV (0.892), 6.01 eV (0.503), 6.2 eV (0.78), 6.4 eV (0.691), 6.49 eV (0.513), 6.69 eV (0.133), 6.77 eV (0.122), 6.84 eV (0.118), 6.95 eV (0.106), 7.05 eV (0.088), 7.22 eV (0.073), 7.55 eV (0.243), 7.65 eV (0.478), 7.72 eV (0.68), 7.99 eV (0.114), 8.24 eV (0.076) e 15.12 eV (0.099); já os mínimos aparecem para energias de 3.65 eV, 7.35 eV, 11.27 eV, 13.55 eV e 13.65 eV.

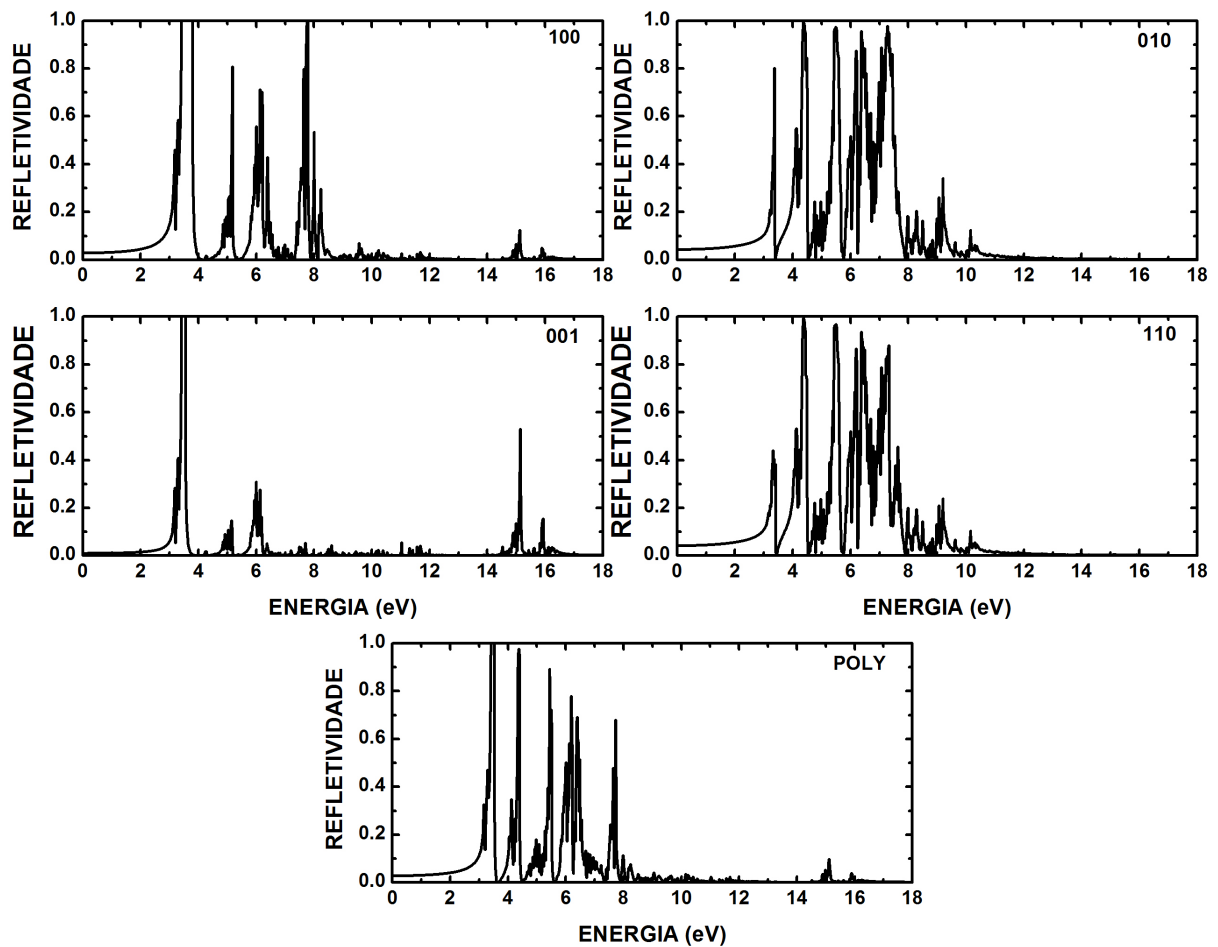


Figura 33: Refletividade óptica do cristal de ácido úrico monohidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

4.5 Cristal de Ácido Úrico Dihidratado

A estrutura do cristal de ácido úrico dihidratado foi objeto de vários estudos desde a década de 60 até a década de 80 [89,90,95,101,116,117], sendo até então caracterizado grosseiramente como uma forma ortorrômbica. Em 1997, Artioli *et al.* [118] reportaram o refinamento da estrutura de cristais extraídos de pedras encontradas em bexigas humanas, atribuindo a esses cristais uma fase ortorrômbica com grupo de simetria $Pnab$. Seu modelo, contudo, produzia uma estrutura com enormes distorções e grandes desvios nos comprimentos e ângulos de ligação. Apesar do tamanho similar para a célula unitária, observou-se que existem várias diferenças entre cristais de ácido úrico dihidratado sintetizados em laboratório e os cristais encontrados em depósitos urinários no corpo humano: cristais crescidos em laboratório perdem água mais rapidamente e se transformam na forma anidra, enquanto cristais obtidos *in vivo* podem ser bastante estáveis. Parkin e Hope [103], em 1998, conseguiram finalmente caracterizar, através de difração de raios X, cristais de ácido úrico dihidratado sintetizados em laboratório, que para uma temperatura de 120 K exibem uma estrutura monoclinica com grupo de simetria $P2_1/c$ e parâmetros de rede (em Å) $a=7.237$, $b=6.363$, $c=17.449$ e ângulo $\beta=90.51^\circ$. Os cristais observados então apresentaram pseudo-geminação ortorrômbica com frações gêmeas refinadas de 0.89 e 0.11. Cada célula unitária contém quatro moléculas de ácido úrico e oito moléculas de água. Os dados desse trabalho são usados aqui como ponto de partida para a realização da otimização de geometria no formalismo DFT.

A Figura 34 mostra a célula unitária do ácido úrico dihidratado vista ao longo de diferentes eixos. A perspectiva ao longo do eixo z (canto superior esquerdo) revela um padrão de moléculas de ácido úrico em cruzamento similar ao observado para a vista ao longo do eixo x para o cristal do ácido úrico anidro (ver Figura 19, canto inferior esquerdo). A vista ao longo do eixo y (Figura 34, canto superior direito), por outro lado, mostra um padrão de camadas de moléculas de ácido úrico intercaladas por camadas de água, com várias ligações de hidrogênio entre elas. Algo parecido também se vê olhando-se ao longo do eixo x (canto inferior esquerdo). Olhando ao longo do vetor $x + y$ pode-se constatar que camadas de moléculas de ácido úrico separadas por uma camada de moléculas de água giram de um ângulo de quase 90° quando se passa de uma camada para a seguinte.

Para dar uma idéia melhor da estrutura do ácido úrico dihidratado, também foram preparadas ilustrações mostrando perspectivas mais amplas, incluindo várias células unitárias desse cristal, as quais aparecem reunidas na Figura 35. Novamente se percebe, mas agora com mais clareza, a superposição de camadas de ácido úrico intercaladas por moléculas de água ao longo do eixo z . As semelhanças com o cristal de ácido úrico anidro transparecem mais claramente se

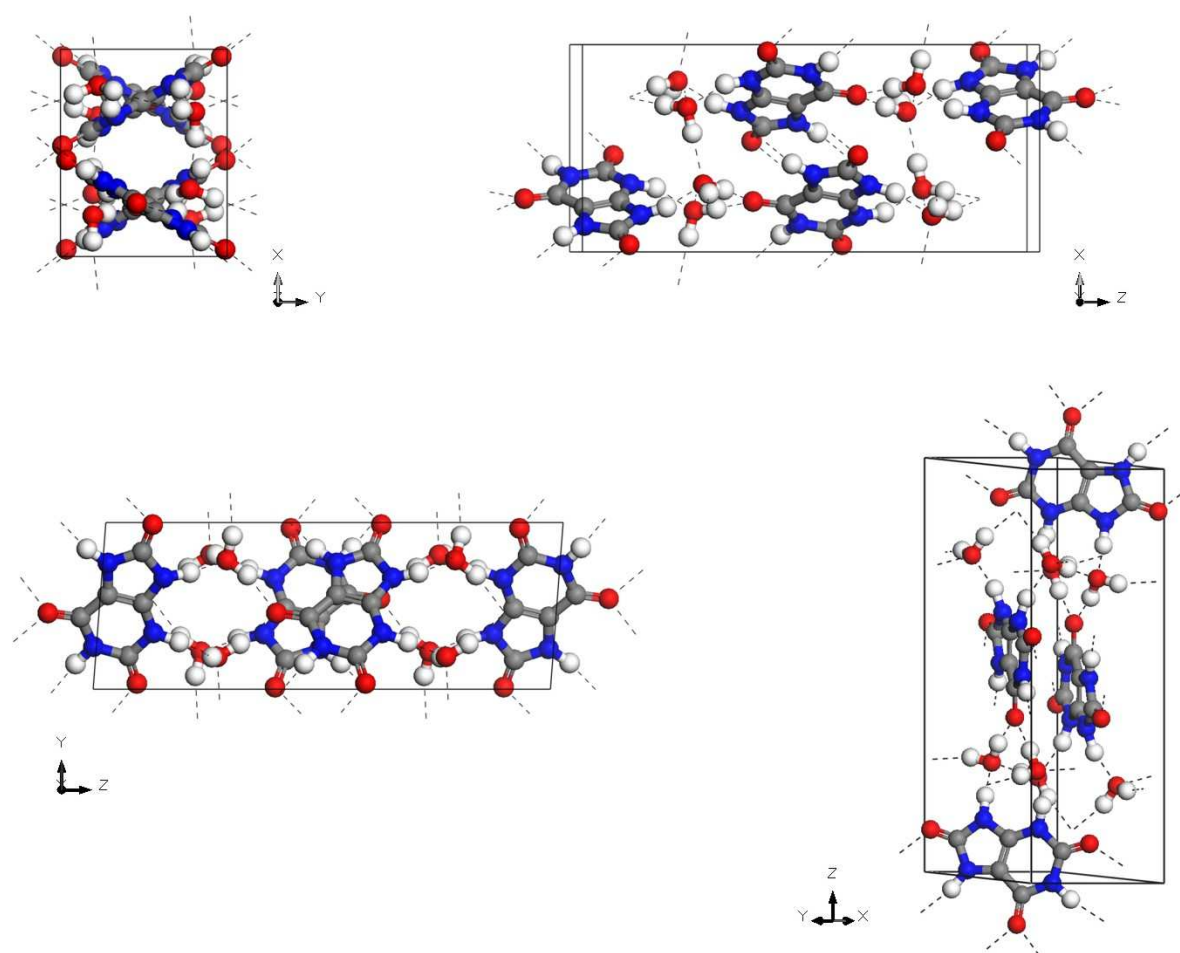


Figura 34: Diferentes vistas da célula unitária do cristal de ácido úrico dihidratado.

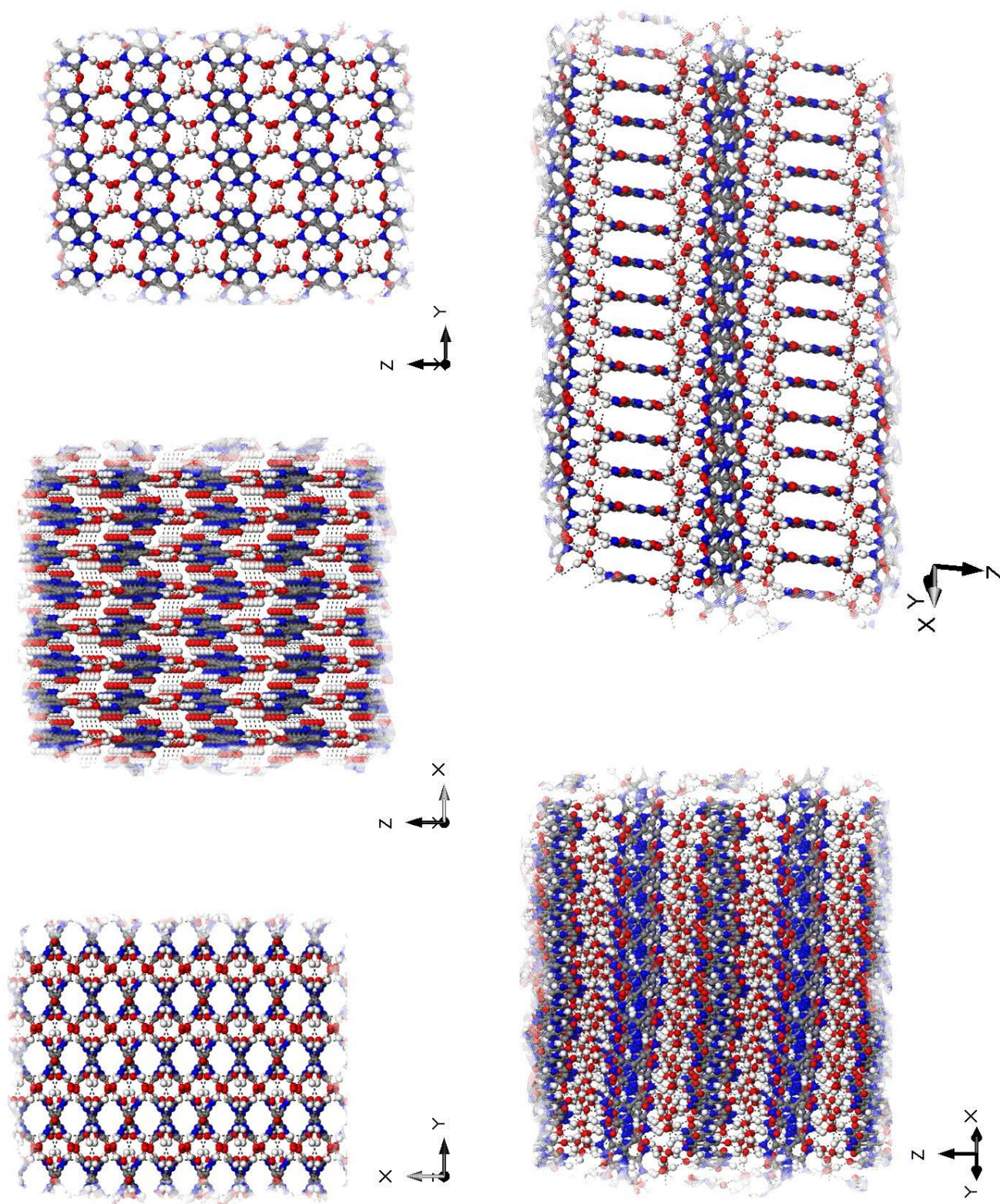


Figura 35: Vistas mais amplas do cristal de ácido úrico dihidratado.

fizemos uma equivalência do eixo z do cristal dihidratado com o eixo x do cristal anidro. Esta equivalência, como será visto, ajudará na comparação das propriedades ópticas dos dois tipos de fase cristalina para diferentes direções de polarização da radiação incidente.

4.5.1 Propriedades estruturais

A Tabela 11 sumariza o resultado da otimização de geometria, permitindo uma comparação direta entre o resultado teórico e as medidas experimentais para o cristal de ácido úrico dihidratado. O parâmetro de rede a , segundo o cálculo DFT usando o funcional GGA-PBE, é 161.54% maior que o valor obtido por difração de raios X (variação mais significativa ao que ocorreu para os demais parâmetros deste e dos cristais de ácido úrico anidro e monohidratado), enquanto o parâmetro b é 23.68% maior, o parâmetro c é ligeiramente menor, -0.53%. O ângulo de abertura β teórico é maior que o experimental, com uma diferença mais pronunciada que a observada para os cristais anidro e mono, cerca de 69.96° . O volume da célula unitária prevista usando DFT é de 864.246 \AA^3 , enquanto o valor encontrado a partir dos dados de experimento é de 803.478 \AA^3 , ou seja, o volume DFT é aproximadamente 7.6% maior. O contraste entre as posições atômicas relativas à célula unitária obtidas experimental e teoricamente mostra que, estatisticamente, a discrepância é maior para as coordenadas y , seguidas pelas coordenadas x e z , nesta ordem. As maiores diferenças são observadas nas posições do átomo de oxigênio O1 do ácido úrico, do átomo de oxigênio Ow1 da molécula de água, e do átomo de carbono C1, sendo que O1 e C1 ficam no ciclo hexagonal da molécula de ácido úrico (ver Figura 17).

Na Tabela 12 são apresentados vários elementos característicos da geometria das moléculas de água e ácido úrico dentro da célula unitária do cristal dihidratado: comprimentos de ligação, ângulos de ligação e comprimentos de ligação de hidrogênio. Cada molécula de ácido úrico, segundo os cálculos DFT, é estabilizada por oito ligações de hidrogênio, sendo quatro ligações com moléculas de ácido úrico adjacentes e quatro ligações com moléculas de água próximas. Já cada molécula de água forma quatro ligações de hidrogênio, duas com moléculas vizinhas e duas com moléculas de ácido úrico. Os comprimentos de ligação calculados são em geral maiores que os experimentais, com exceção do comprimento da ligação C1-O1, que é 0.24% menor. As maiores diferenças para ligações das moléculas de ácido úrico são notadas para as ligações C2-C3 e C1-N1 (ambas 1.99% maior). Já as menores diferenças ocorrem para C1-O1, C4-N1 (0.35% maior) e C5-O3 (0.40% maior). Por outro lado, existe uma grande diferença entre os comprimentos de ligação calculados para as moléculas de água em comparação com as estimativas experimentais, sendo a maior observada para a ligação Ow1-Hw12, cerca de 18% maior de acordo com a simulação computacional. Os ângulos de ligação C1-N1-C4 e N3-C5-N4 são um pouco menores no cálculo DFT, cerca de 0.1% para o primeiro e 1.2% para o segundo, quando é feita a comparação com as medidas de raios X. Já os ângulos H-Ow1-H e H-Ow2-H das moléculas de água são maiores que o experimento por um fator de 3.5% e

Tabela 11: Parâmetros estruturais da célula unitária do cristal de ácido úrico dihidratado: dados experimentais e resultado da otimização da geometria. x , y e z são valores relativos aos parâmetros de rede a , b e c , dados em Å. O ângulo β é medido em graus.

| | Experimental | | | Calculado | | |
|-------|--------------|----------|----------|-----------|---------|----------|
| | a | b | c | a | b | c |
| | 7.237 | 6.363 | 17.449 | 18.928 | 7.871 | 17.357 |
| | β | | | β | | |
| | 90.51 | | | 160.47 | | |
| Átomo | x | y | z | x | y | z |
| C1 | 0.10620 | 0.21540 | -0.42469 | 0.19917 | 0.61051 | -0.87214 |
| C2 | 0.25659 | 0.53220 | -0.40235 | 0.51542 | 0.75513 | -0.57847 |
| C3 | 0.28399 | 0.56910 | -0.47825 | 0.56587 | 0.78538 | -0.45013 |
| C4 | 0.22419 | 0.42720 | -0.53373 | 0.43163 | 0.72607 | -0.52858 |
| C5 | 0.40348 | 0.83780 | -0.41359 | 0.82378 | 0.89493 | -0.26018 |
| N1 | 0.13939 | 0.25200 | -0.50021 | 0.25551 | 0.63744 | -0.73813 |
| N2 | 0.17169 | 0.36110 | -0.37363 | 0.33789 | 0.67275 | -0.78417 |
| N3 | 0.37419 | 0.76270 | -0.48448 | 0.75751 | 0.87274 | -0.25357 |
| N4 | 0.33159 | 0.69650 | -0.36242 | 0.66904 | 0.82126 | -0.46637 |
| O1 | 0.02260 | 0.05610 | -0.40208 | 0.03493 | 0.53474 | 0.94041 |
| O2 | 0.23999 | 0.44420 | -0.60463 | 0.45707 | 0.74323 | -0.43094 |
| O3 | 0.48148 | 1.00530 | -0.39758 | 0.98768 | 0.96534 | -0.11499 |
| Ow1 | -0.08990 | -0.20460 | -0.27750 | 0.19408 | 0.69706 | -0.57203 |
| OW2 | 0.40400 | 0.77140 | -0.21550 | 0.77529 | 0.67575 | -0.49528 |

0.8%, respectivamente. A geometria da molécula do ácido úrico no cristal dihidratado após a otimização diferencia-se da geometria do ácido úrico no cristal anidro e mono, como vimos, principalmente pelo grande diferença do parâmetro de rede a e β .

Os comprimentos de ligação de hidrogênio calculados tendem a ser maiores que as medidas experimentais, com algumas ligações estimadas por via experimental ausentes nos resultados teóricos. Por exemplo, as medidas sugerem a existência de uma ligação de hidrogênio envolvendo os átomos O1 e Ow1 com um comprimento de 2.858 Å. No resultado teórico, contudo, a distância entre esses mesmos átomos é bem maior, aproximadamente igual a 3.28 Å, o que impede a formação de uma ligação de hidrogênio. Outros comprimentos de ligação de hidrogênio, O2–Ow1, O1–N1, N2–Ow1, N3–O3 e N4–Ow2, aparecem tanto no experimento como nos cálculos, com maior erro relativo para o comprimento N4–Ow2, 4% maior segundo a simulação computacional, e menor erro observado para o comprimento de ligação de hidrogênio O1–N1, cerca de 0.7% menor na teoria que no experimento.

Tabela 12: Ácido úrico dihidratado: comprimentos de ligação (em Å), ângulos entre ligações (em °), comprimentos de ligações de hidrogênio (em Å) e distâncias entre átomos diferentes do hidrogênio envolvidos nas ligações de hidrogênio (em Å).

| | Experimental | Calculado |
|-------------------------------|--------------|-------------|
| Comprimento de Ligação | | |
| C2-C3 | 1.359 | 1.386 |
| C3-C4 | 1.393 | 1.417 |
| C1-N1 | 1.358 | 1.385 |
| C1-N2 | 1.371 | 1.381 |
| C2-N2 | 1.347 | 1.358 |
| C4-N1 | 1.400 | 1.405 |
| C1-O1 | 1.244 | 1.241 |
| C4-O2 | 1.248 | 1.259 |
| C5-O3 | 1.238 | 1.243 |
| Ow1-Hw11 | 0.860 | 0.988 |
| Ow1-Hw12 | 0.840 | 0.991 |
| Ow2-Hw21 | 0.850 | 0.993 |
| Ow2-Hw22 | 0.850 | 0.988 |
| Ângulo | | |
| C1-N1-C4 | 128.200 | 128.070 |
| N3-C5-N4 | 107.900 | 106.583 |
| H-Ow1-H | 102.200 | 105.794 |
| H-Ow2-H | 106.300 | 107.170 |
| Ligação de Hidrogênio | | |
| Ow1Hw11...O2 | | |
| Ow1Hw11...Ow2 | | 2.02151 |
| N2H...Ow1 | | 1.79235 |
| Ow2Hw21...Ow1 | | 1.86468 |
| N4H...Ow2 | | 1.71052 |
| N1H...O1 | | 1.79363 |
| N3H...O3 | | 1.73818 |
| Ow1Hw12...O2 | | 1.83400 |
| Ow2Hw22...O2 | | 1.86976 |
| O1 -- Ow1 | 2.858 | (*) 3.27990 |
| O1--N1 | 2.851 | 2.82892 |
| O2--Ow1 | 2.785 | 2.81603 |
| O2--Ow2 | 2.920 | 2.83081 |
| N2--Ow1 | 2.729 | 2.79060 |
| N3--O3 | 2.789 | 2.76611 |
| N4--Ow2 | 2.634 | 2.74047 |

4.5.2 Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS)

Para o ácido úrico dihidratado, o cálculo da estrutura de bandas de Kohn-Sham foi realizado considerando a célula unitária otimizada com considerável variação nos parâmetros de rede, porém manteve do grupo de simetria inicial. A Figura 36 apresenta esta estrutura de bandas completa (parte superior) e na região do *gap* de energia principal (parte inferior). Ao lado desses gráficos, também foram plotadas as densidades de estados parciais por tipo de orbital e distinguindo as contribuições das moléculas de ácido úrico e das moléculas de água. O número de elétrons de valência por célula unitária é 312, e o número de bandas de valência (condução) é 156 (20). O aspecto geral da estrutura de bandas lembra bastante o observado para o ácido úrico anidro. Existem sete faixas de bandas com energias entre -22.4 eV e -17.4 eV, totalizando 36 bandas derivadas principalmente de orbitais do tipo s. No cristal anidro, havia sete faixas entre -23.1 eV e -17.5 eV com 28 bandas com caráter híbrido sp (contribuição s dominante). As oito bandas adicionais na fase dihidratada devem-se à presença das moléculas de água, que contribuem com a densidade de estados através de estados do tipo s na faixa de energias entre -20.4 eV e -19.6 eV. Uma faixa contendo 4 bandas aparece em -14.3 eV, e se origina exclusivamente de contribuições s e p (s dominando ligeiramente) das moléculas de ácido úrico. Há mais quatro faixas de bandas, contendo 20 bandas, no intervalo de energias entre -12.3 eV e -9.0 eV, com contribuição s e p (p dominante) oriundos das moléculas de ácido úrico. Segue-se então um conjunto denso de bandas de energia eletrônicas que vai de -8.7 eV até -3.7 eV, formado por 60 bandas, com janelas de contribuição s e p (p dominante). Os orbitais p das moléculas de água tem notória contribuição nas bandas entre -8.4 eV e -7.7 eV e entre -5.0 eV e -3.7 eV. Nas demais faixas de energia, as moléculas de ácido úrico contribuem mais fortemente com estados do tipo p e, em menor grau, com estados do tipo s. Um conjunto bastante denso de bandas entre -3.3 eV e -1.6 eV, já bem próximas do topo da banda de valência, contém 32 bandas no total, com contribuição s e p (p dominante), em maior grau para o ácido úrico. Neste intervalo, as moléculas de água dão uma contribuição tipo p significativa entre -2.7 eV e -2.1 eV.

O topo da banda de valência e a base da banda de condução são mostrados na parte inferior da Figura 36 e são bastante planos. Para os estados nas 4 bandas de valência entre -0.5 eV e 0 eV (por convenção, o nível de Fermi) a contribuição principal é de orbitais do tipo p das moléculas de ácido úrico. O máximo da banda de valência fica no ponto B, o que faz com que o *gap* principal do cristal de ácido úrico dihidratado seja indireto. Já o mínimo da banda de condução fica no ponto Γ . O *gap* de energia para a transição $B \rightarrow \Gamma$ é de 2.89 eV. Já o *gap* direto $\Gamma \rightarrow \Gamma$ é de 3.15 eV, bem próximo do *gap* direto calculado para o cristal de

ácido úrico mono (3.16 eV) e anidro (3.18 eV). Existem 8 bandas de condução com caráter dominante tipo p derivado de moléculas de ácido úrico nos intervalos entre 2.90 eV e 3.20 eV (4 bandas); e entre 3.80 eV e 4.10 eV (4 bandas). Entre 4.15 eV e 5.30 eV, aparecem outras 6 bandas, de curvatura mais pronunciada que as anteriores por causa de contribuições do tipo s de moléculas de água e ácido úrico (ainda assim, fortemente contaminadas por estados tipo p deste último) e finalmente, as bandas de condução mais altas calculadas (6), que ocupam a região de energia entre 5.30 eV e 6.75 eV e são oriundas de contribuições de mesma intensidade de estados s da água e do ácido úrico e de estados do tipo p do ácido úrico.

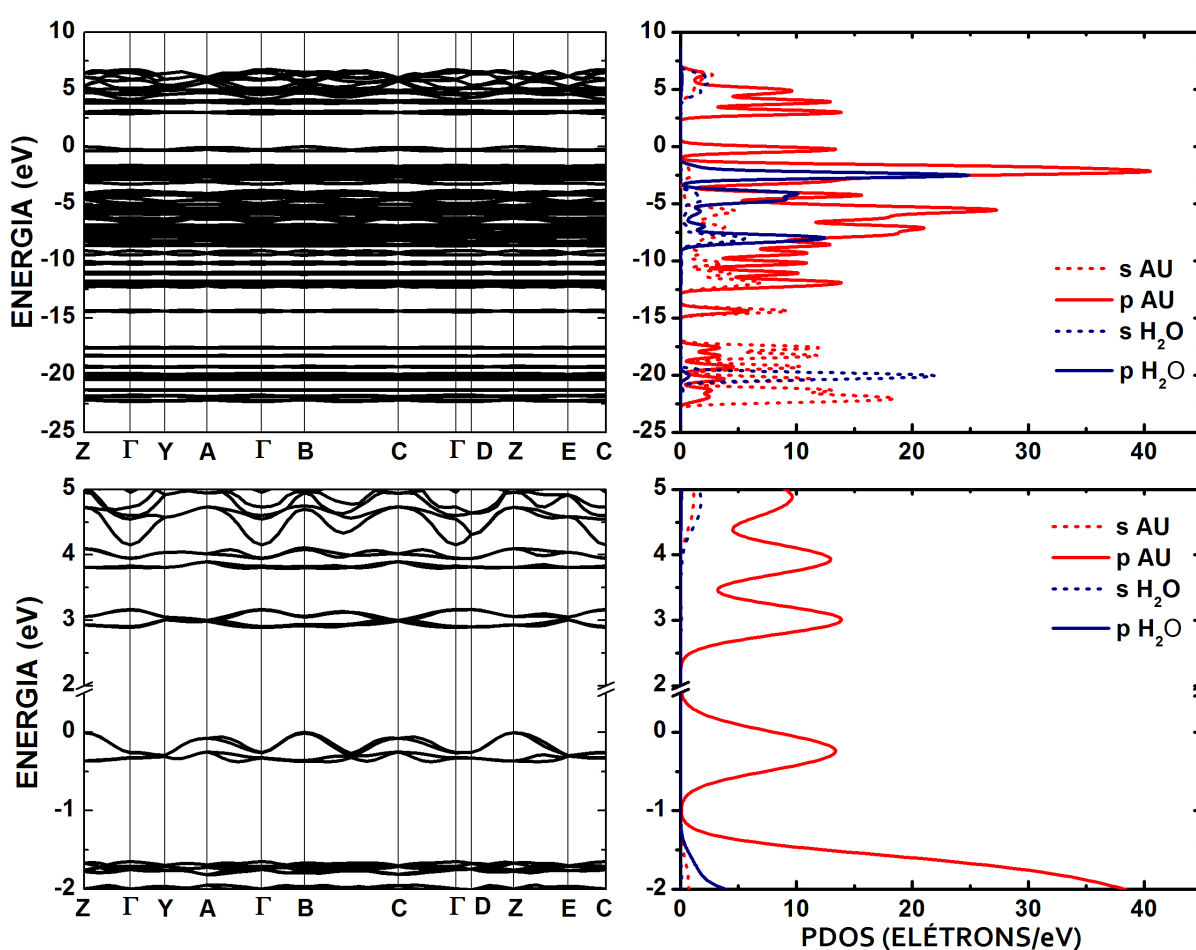


Figura 36: Ácido úrico dihidratado: estrutura de bandas completa e densidade de estados por tipo de orbital para moléculas de ácido úrico (AU) e água (acima) e *close-up* na região do *band gap* (abaixo).

Na Figura 37, podemos observar as contribuições por átomo por orbital para a densidade de estados. Os átomos de oxigênio e nitrogênio contribuem fortemente com os níveis 2s para a DOS no intervalo de energia entre -22.4 eV e -17.4 eV e, em menor grau, os níveis 2s do carbono entre -22.4 eV e -21.1 eV. As bandas em torno de -14.3 eV são derivadas principalmente de

orbitais 2s do carbono, com contribuição menor de orbitais 2p do carbono e do nitrogênio. Na faixa que vai de -12.3 eV a -9.10 eV, a contribuição de níveis 2s e 2p do oxigênio é pequena, sendo a DOS dominada pelos estados 2p do nitrogênio e do carbono. Entre -8.50 eV e -7.50 eV, estados 2p do oxigênio dominam. Na faixa entre -7.50 eV e -1.35 eV, existem contribuições tipo p de mesma ordem vindas do oxigênio e do nitrogênio, e contribuições menores tipo p do carbono. O oxigênio nas moléculas de água também contribui com estados tipo s entre -8.90 eV e -3.79 eV. Existe um pico O 2p bastante intenso nas bandas entre -3.46 eV e -1.35 eV. Já o topo da banda de valência, como ocorreu no cristal anidro e mono, é dominado por contribuições C 2p, seguidas, em ordem de magnitude, por contribuições O 2p e N 2p. Já a base da banda de condução (entre 2.90 eV e 4.59 eV) é dominada por estados C 2p e, em menor grau, por estados O 2p e N 2p. Já a parte superior da banda de condução (acima de 4.59 eV) possui caráter p, sendo a maior contribuição proveniente do C e com o mesmo peso para estados dos átomos de oxigênio e nitrogênio. As contribuições mais fortes para a DOS oriundas dos átomos de hidrogênio, especialmente por causa das moléculas de água (oito por célula unitária) aparecem nas faixas de energia em torno de -20.09 eV, -7.96 eV e 6.25 eV.

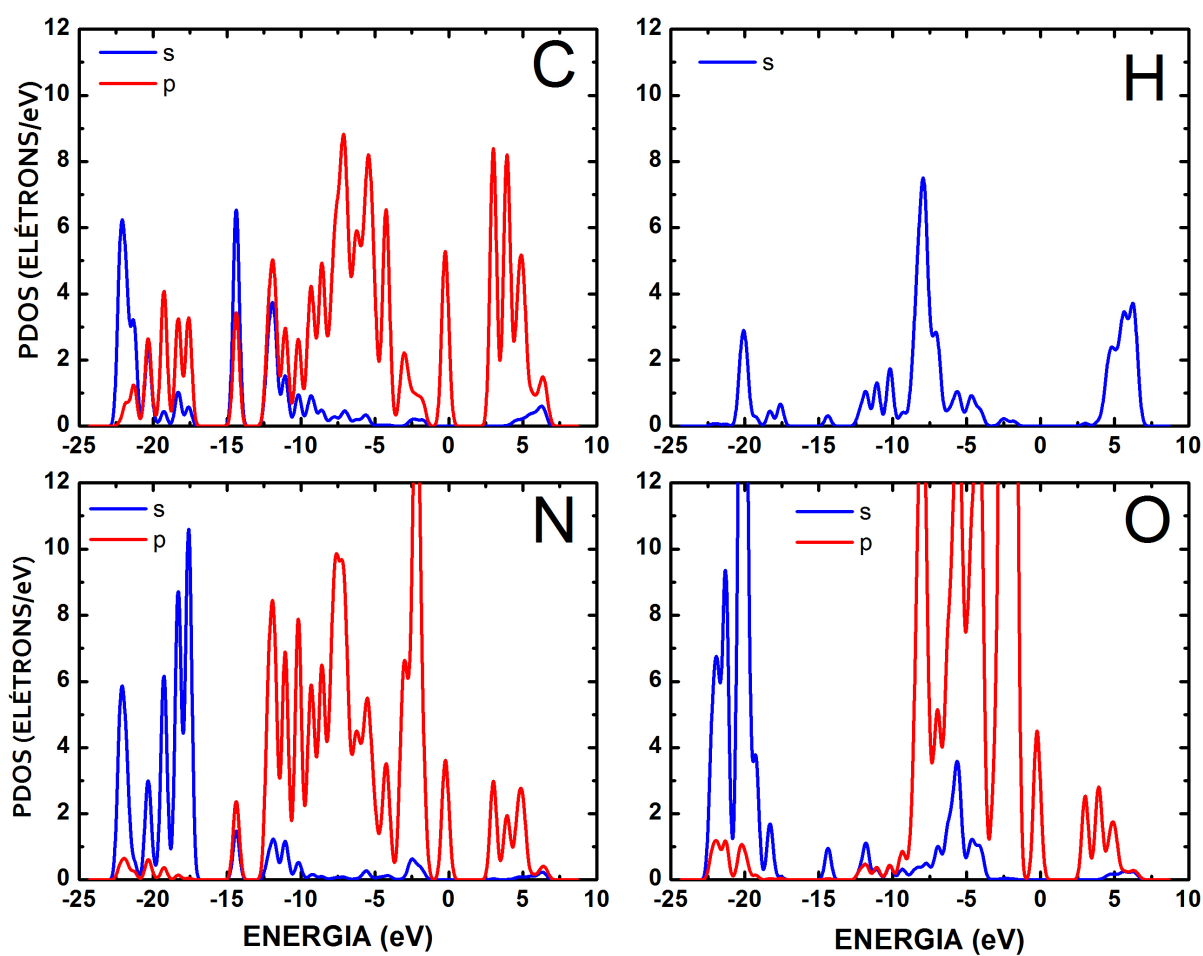


Figura 37: Ácido úrico dihidratado: densidade de estados por tipo de orbital para cada espécie de átomo.

4.5.3 Propriedades Ópticas

A função dielétrica do ácido úrico dihidratado foi calculada para quatro diferentes direções de oscilação do campo elétrico incidente, assim como foi feito para o ácido úrico anidro: 100, 010, 001 e (diferentemente da forma anidra, por causa da equivalência de eixos mencionada no início desta seção) 110. Também foi considerado o caso de uma amostra policristalina. A Figura 38 mostra os resultados obtidos. A anisotropia entre as propriedades ópticas nas direções 100, 010 e 001 é visível, sendo a anisotropia entre 100 e 010 mais pronunciada que a calculada para a forma cristalina anidra. A intensidade e amplitude de variação das partes real e imaginária de $\varepsilon(\omega)$ segue a ordem $100 > 001 > 010$. Para a direção 100, a amplitude de variação é máxima tanto para ε_1 como para ε_2 . Temos a parte real, ε_1 , com os cinco primeiros máximos nas energias de 2.88 eV, 2.96 eV ($\varepsilon_1 = 15.60$, maior máximo), 3.07 eV, 3.28 eV e 4.04 eV. Os cinco primeiros mínimos aparecem em 2.99 eV, 3.17 eV, 3.40 eV ($\varepsilon_1 = -13.03$, menor mínimo), 5.13 eV e 6.05 eV. Já a parte imaginária exibe máximos em 2.91 eV, 2.97 eV ($\varepsilon_2 = 31.05$, maior máximo), 3.09 eV, 3.16 eV e 3.30 eV. Quando a polarização muda para 010, ε_1 exibe valores para as seguintes energias: 2.89 eV, 3.12 eV, 3.23 eV, 3.75 eV, 3.87 eV, 3.96 eV ($\varepsilon_1 = 3.79$, maior máximo) e 4.16 eV. Já os mínimos são: 4.08 eV, 4.24 eV ($\varepsilon_1 = -0.88$, menor mínimo), 5.21 eV, 5.34 eV e 6.24 eV. Para a parte imaginária, os nove primeiros máximos de menor energia são: 2.97 eV, 3.13 eV, 3.24 eV, 3.40 eV, 3.76 eV, 3.88 eV, 4.04 eV, 4.18 eV (maior máximo, com $\varepsilon_2 = 5.27$) e 4.93 eV. Para a polarização 001 a parte real da função dielétrica tem valores máximos em 2.88 eV, 2.96 eV (máximo mais intenso, com $\varepsilon_1 = 14.32$), 3.07 eV, 3.28 eV e 4.98 eV. Os mínimos relevantes de ε_1 são: 2.99 eV, 3.17 eV, 3.40 eV ($\varepsilon_1 = -11.90$, mínimo mais negativo), 5.13 eV, 6.05 eV e 7.75 eV. Já ε_2 , a parte imaginária da função dielétrica, exibe máximos em 2.91 eV, 2.97 eV (ε_2 mais intenso, igual a 27.42), 3.09 eV, 3.16 eV e 3.30 eV.

A função dielétrica para luz polarizada ao longo da direção 110 combina características de ε para as direções 100 e 010, tendo variações de amplitude mais próximas à componente 100. Os máximos de mais baixa energia de ε_1 aparecem na seguinte seqüência: 2.94 eV, 3.03 eV (ε_1 de maior magnitude, igual a 14.27), 3.13 eV, 3.22 eV e 3.30 eV. Já os mínimos aparecem nesta ordem: 3.05 eV, 3.24 eV, 3.49 eV (menor dos mínimos locais, aproximadamente igual a -9.09), 4.17 eV, 5.24 eV e 6.18 eV. A componente imaginária da função dielétrica apresenta máximos para energias de 2.96 eV, 3.04 eV (maior máximo, $\varepsilon_2 = 28.92$), 3.15 eV, 3.23 eV e 3.35 eV. Finalmente, para uma amostra policristalina, ε_1 apresenta máximos em 2.89 eV, 2.97 eV (pico mais alto, com $\varepsilon_1 = 6.95$), 3.07 eV, 3.14 eV, 3.29 eV, 3.88 eV, 3.98 eV, 4.85 eV, 5.73 eV e 5.95 eV, e mínimos em 3.41 eV (menor dos mínimos, $\varepsilon_1 = -2.87$), 4.09 eV,

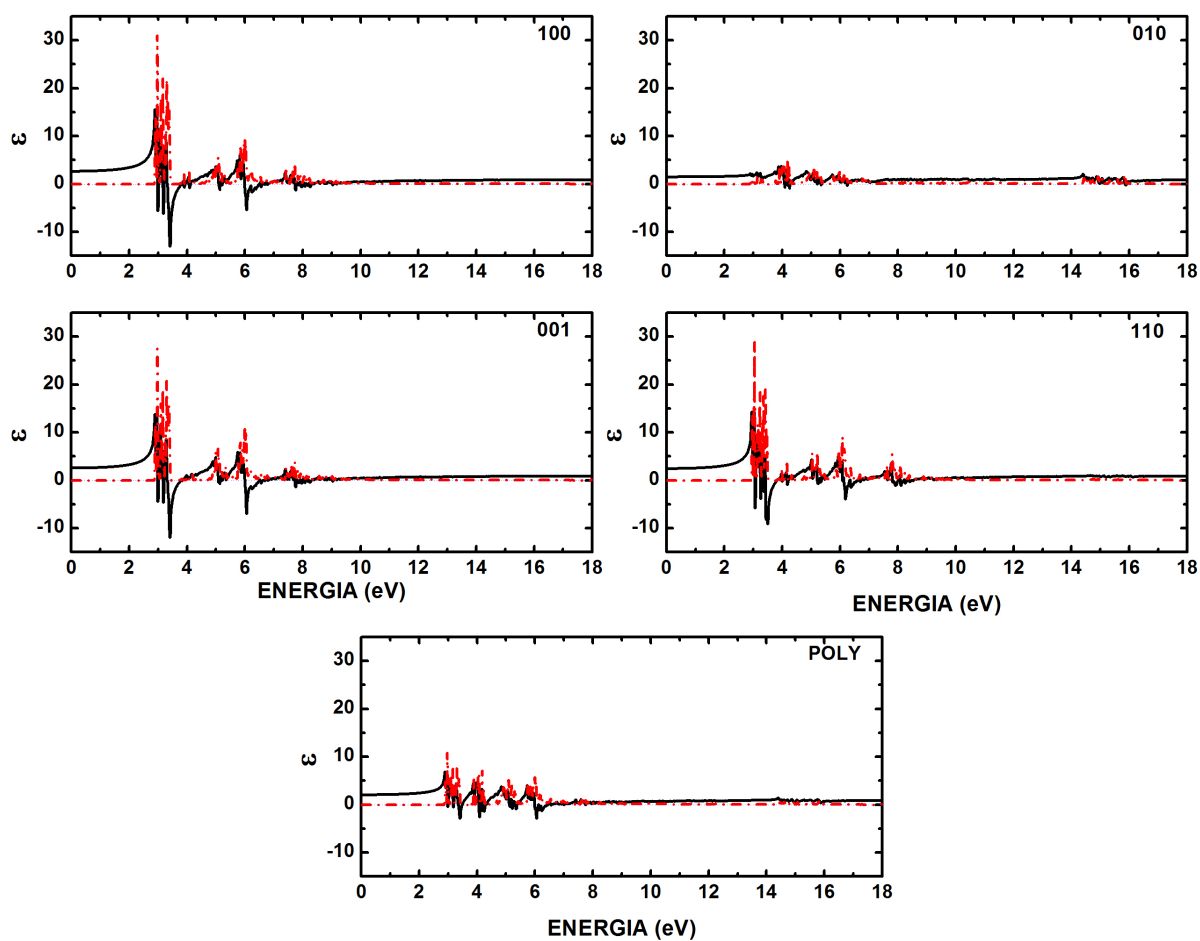


Figura 38: Partes real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da função dielétrica do cristal de ácido úrico dihidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

4.25 eV, 5.21 eV, 5.35 eV, 6.06 eV e 6.24 eV. ε_2 apresenta máximos em 2.91 eV, 2.98 eV (intensidade máxima de $\varepsilon_2 = 10.87$), 3.1 eV, 3.17 eV, 3.3 eV, 3.89 eV, 4.08 eV, 4.18 eV, 4.92 eV, 5.09 eV, 5.11 eV e 5.29 eV. Os valores de $\varepsilon_1(\omega = 0)$ são: 2.62 (100), 1.46 (010), 2.54 (001), 2.42 (110) e 2.03 (POLY). Já ε_1 para a maior energia calculada, 26.74 eV, assume os seguintes valores: 0.95 (100), 0.96 (010), 0.95 (001), 0.95 (110) e 0.95 (POLY).

Passemos agora para a absorção óptica, mostrada na Figura 39. A anisotropia na absorção também é notável, vemos que para energias acima de 12 eV, e quando a radiação eletromagnética incidente está polarizada ao longo de 010, apresenta intensidade significativa comparado a 100 e 001 (em ordem de intensidade, $001 > 100 > 010$). Se a energia dos fótons incidindo sobre a amostra estiver acima de 13 eV, contudo, a absorção ao longo de 001 é praticamente nula, enquanto que, ao longo de 100, a intensidade média dos picos de absorção é a maior observada. Os primeiros máximos de absorção ao longo de 100 ocorrem para energias de 2.98 eV, 3.17 eV, 3.41 eV, 3.71 eV, 3.89 eV, 4.08 eV, 5.09 eV, 5.85 eV, 6.04 eV, 6.24 eV e 6.55 eV, e os mínimos para energias de 3.58 eV e 4.41 eV. Para absorção ao longo de 010, temos: máximos em 2.98 eV, 3.14 eV, 3.25 eV, 3.89 eV, 4.08 eV, 4.97 eV, 5.2 eV, 5.76 eV, 5.99 eV, 6.23 eV, 6.56 eV, 6.99 eV, 14.75 eV, 14.94 eV, 15.59 eV, 15.83 eV e 16.17 eV; mínimos em 3.57 e 4.42 eV. Já para a absorção óptica ao longo de 001, os máximos ocorrem para as seguintes energias: 2.98 eV, 3.17 eV, 3.41 eV, 3.71 eV, 4.02 eV, 4.18 eV, 5.08 eV, 6.04 eV, 6.55 eV, 7.45 eV, 7.74 eV, 8.25 eV e 9.02 eV; mínimos em 3.60 e 3.93 eV. A explicação para a maior intensidade da absorção ao longo de 001 segue a mesma linha da explicação dada para o cristal anidro: o campo elétrico vibra praticamente paralelo ao maior comprimento das moléculas de ácido anidro na célula unitária, o que aumenta o momento de dipolo. Por outro lado, a presença das moléculas de água contribui para aumentar a intensidade de absorção ao longo de 001, uma vez que os dipolos naturais das moléculas de água estão mais ou menos alinhados com esta direção. Já ao longo de 100 observa-se que a projeção dos vetores de momento de dipolo das moléculas de água é muito pequena, o que explica porque a absorção neste caso é, em geral, menor.

Para a absorção ao longo de 110, os máximos de energia mais baixa aparecem em 3.04 eV, 3.24 eV, 3.44 eV, 3.99 eV, 4.16 eV, 5.04 eV, 5.22 eV, 6.17 eV, 6.38 eV, 6.69 eV, 7.62 eV, 7.8 eV e 8.09 eV, enquanto os mínimos na mesma faixa são 3.7 eV e 4.5 eV. No caso de uma amostra policristalina, temos absorção mais intensa nas seguintes energias: 2.98 eV, 3.17 eV, 3.89 eV, 4.08 eV, 5.09 eV, 5.21 eV, 5.33 eV, 6.04 eV, 6.24 eV, 6.55 eV, 7.74 eV, 14.94 eV e 15.83 eV. A absorção é nula ou mínima para energias de 3.60 eV e 14.20 eV.

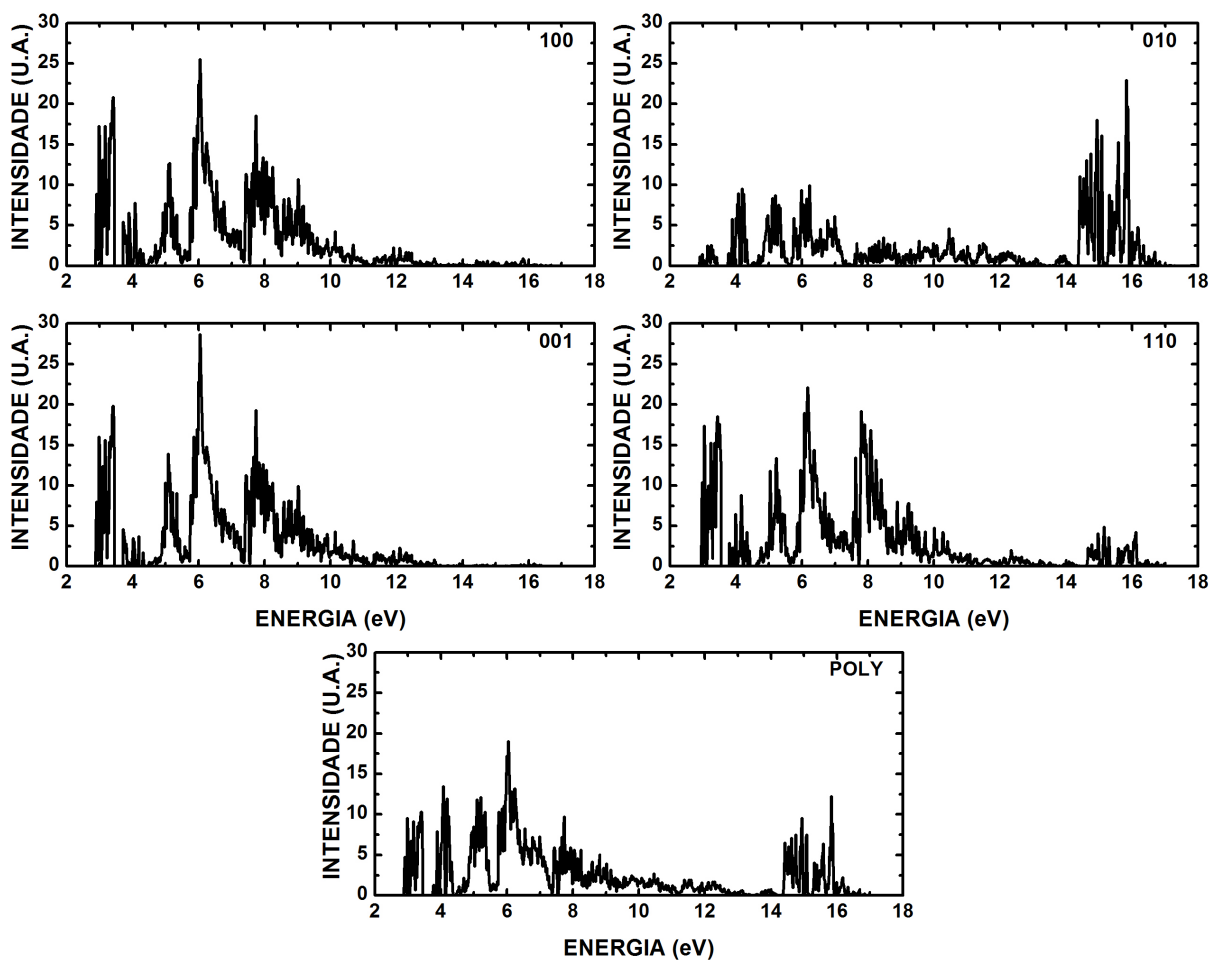


Figura 39: Absorção óptica do cristal de ácido úrico dihidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

A refletividade $R(\omega)$ calculada para os cristais de ácido úrico dihidratado é apresentada na Figura 40. A direção 010 apresenta baixos valores de R nos intervalos de 0 eV a 2 eV e 8 eV a 12 eV, no entanto exibe refletividade no intervalo de 14 eV a 17 eV, o que não ocorre para 100 e 001. A refletividade R exibe valor máximo 1 para as direções 100 e 001, no intervalo de inergia que vai de 3.4 eV até 3.7 eV. Máximos secundários de R (e respectivas intensidades) ao longo de 100 ocorrem para energias de 3.01 eV (0.7127), 3.19 eV (0.645), 3.93 eV (0.9974), 4.12 eV (0.8816), 5.15 eV (0.4159), 6.07 eV (0.7654), 6.39 eV (0.681), 7.75 eV (0.5172), 7.98 eV (0.5645) e 8.28 eV (0.6896), enquanto os dois primeiros mínimos ocorrem em 4.37 eV e 7.55 eV. Para 010 os valores são: máximos: 3.25 eV (0.074), 4.1 eV (0.4682), 4.26 eV ($R \approx 0.8263$, valor máximo), 5.36 eV (0.2929), 5.99 eV (0.1651), 6.24 eV (0.2773), 7.03 eV (0.09), 14.98 eV (0.197) e 15.9 eV (0.6412); mínimos: 4.42 eV e 5.59 eV. Quando a direção de polarização é 001, temos: máximos: 3.01 eV (0.6529), 3.19 eV (0.5739), 4.05 eV (0.0902), 5.08 eV (0.3264), 6.07 eV (0.7991), 7.75 eV (0.5427), 7.98 eV (0.6757), 8.28 eV (0.7298); mínimos: 4.25 eV, 7.31 e 7.55 eV. Para a direção 110 ocorre reflexão de 100% na faixa de energia que vai de 3.54 eV até 3.78 eV,; temos máximos secundários de R em 3.07 eV (0.8181), 3.24 eV (0.5106), 4.01 eV (0.6316), 4.19 eV (0.8302), 5.04 eV (0.2794), 5.22 eV (0.3141), 6.22 eV (0.7032), 6.46 eV (0.6) e 7.96 eV (0.575), e mínimos em 3.95 eV, 4.06 eV, 4.47 eV e 4.51 eV. Por último, quando a amostra é policristalina, temos pico de refletividade máxima de 100% em 3.4 eV e máximos secundários aparecem em 2.98 eV (0.3884), 3.1 eV (0.2727), 3.17 eV (0.344), 3.89 eV (0.2484), 4.1 eV (0.8651), 4.26 eV (0.8851), 5.37 eV (0.5246) e 6.07 eV (0.6569). Já os mínimos aparecem para energias de 3.58 eV e 4.42 eV.

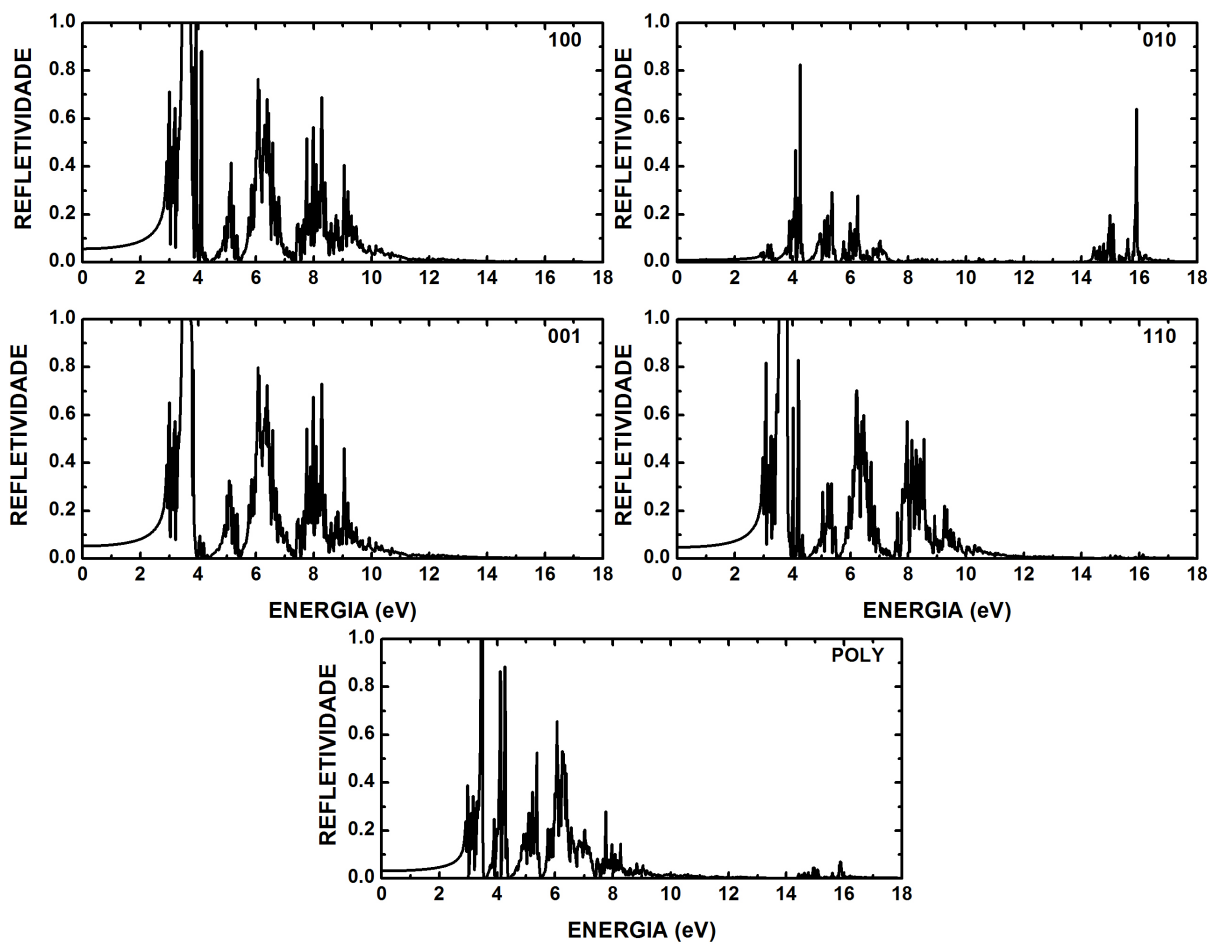


Figura 40: Refletividade óptica do cristal de ácido úrico dihidratado. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

5 Conclusões e Perspectivas

5.1 Pontos Quânticos de Si Ocos

Foram preparadas as estruturas de pontos quânticos de silício aproximadamente esféricos, maciços e ocos, a partir da célula unitária do cristal de silício. As ligações faltantes (*dangling bonds*) na superfície de cada ponto quântico foram passivadas com átomos de hidrogênio, enquanto aquelas no interior foram consideradas nos dois casos: com passivação e sem passivação por átomos de hidrogênio. Os métodos semiempírico, DFT e *tight binding* baseado em DFT (DFTB) foram usados para determinar as geometrias e propriedades eletrônicas (níveis de energia e orbitais HOMO e LUMO). No caso do método DFT, foi usado um funcional de troca e correlação na aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* - LDA). A metodologia semiempírica apresentou *gaps* de energia exagerados para todas as nanoestruturas, ordinariamente o dobro dos valores calculados usando DFT e DFTB.

Para os pontos maciços, as energias HOMO (LUMO) tendem a aumentar (diminuir), levando a uma redução do *gap* HOMO-LUMO com o raio do ponto. Nos cálculos DFTB⁺, o *gap* varia de 3.75 eV (raio de 6 Å) até 1.7 eV (raio de 20 Å). O inverso ocorre quando se mantém fixo o valor do raio do QD de Si e nele é aberto um buraco esférico com as ligações faltantes internas hidrogenadas. Neste caso, para um ponto de 20 Å de raio e buraco com raio de 2.5 Å, o *gap* é de aproximadamente 1.7 eV, enquanto que para um raio de 17 Å para o buraco, o *gap* aumenta para cerca de 3.5 eV. Isto sugere a possibilidade de usar pontos quânticos ocos com raios interno e externo variáveis para fabricar nanodispositivos capazes de emissão no visível e no UV. Quando as ligações faltantes na superfície interna dos pontos com buraco não é passivada com hidrogênio, muitos elétrons das ligações faltantes ficam livres, dando origem a uma certa metalicidade nos QDs.

Com esses resultados iniciais, as próximas fronteiras a ser exploradas são:

- (i) Estudar como a inserção de biomoléculas no interior de QDs ocos afeta suas pro-

priedades vibracionais e ópticas. Verificar se essas inserções são estáveis e sob quais condições de temperatura a estabilidade é perdida, usando técnicas de mecânica molecular clássica com campos reativos e DFTB⁺.

(ii) Usar métodos de Monte Carlo combinados com técnicas de dinâmica molecular clássica, semiempíricas e DFTB⁺ para estudar a dinâmica de QDs ociosos de SiO₂ com milhares de átomos interagindo com fármacos e solvatados em água para escalas de tempo cada vez mais longas, chegando a microssegundos, para a compreensão do comportamento desses sistemas *in vivo* e visando aplicações de *drug delivery*.

(iii) O mesmo do item (ii), mas substituindo os fármacos por moléculas de hidrogênio para fins de fabricação de dispositivos capazes de armazenar hidrogênio com aplicações em células capazes de armazenar energia.

5.2 Nanoflocos de Grafeno

Em resumo, foram usados métodos de dinâmica molecular clássica e métodos de primeiros princípios no formalismo da teoria do funcional da densidade para realizar simulações computacionais de pequenos nanoflocos de grafeno com formas triangulares, retangulares e hexagonais, com bordas do tipo *zigzag* e *armchair*. Os cálculos de dinâmica molecular foram realizados para otimizar as geometrias de um conjunto de nanoflocos representativos (TA4, TZ6, R4, HA2, HZ3) com ligações faltantes passivadas com átomos de hidrogênio e, em seguida, para estudar a estabilidade dessas nanoestruturas sob diferentes temperaturas usando um campo de força capaz de reproduzir o processo de formação e dissociação de ligações covalentes. Foi observado que os nanoflocos permanecem planos para temperaturas de até 1000 K, e que sofrem grande distorção e dissociação de ligações para temperaturas acima de 3000 K e tempo de produção de 20.0 ps, tendendo a formar nanoestruturas de carbono amorfas. Os nanoflocos *armchair*, HA2 e TA4, são os menos estáveis, começando a sofrer degradação de ligações a 3300 K e 3400 K, respectivamente. As estruturas *zigzag* (TZ6 e HZ3) são mais estáveis em comparação, com quebra de ligações químicas para temperaturas de 4000 K ou mais. O nanofloco retangular R4, possuindo tanto bordas *armchair* como *zigzag*, possui estabilidade intermediária, com temperatura crítica para dissociação de ligações de 3900 K.

A estrutura eletrônica DFT dos nanoflocos de carbono mostrou que o comportamento do *gap* de energia HOMO-LUMO em função do número de átomos de carbono, n_C , é muito sensível à forma e tipo de borda do nanofloco. Nanoflocos triangulares e hexagonais com bordas *armchair* possuem comportamento parecido para o *gap* HOMO-LUMO à medida que

n_C aumenta, sendo que os nanoflocos triangulares *armchair* possuem maior variação do *gap*, indo de 3.59 eV ($n_C = 18$) para 1.23 eV ($n_C = 216$). O nanofloco triangular *zigzag* possui uma variação pequena no *gap* HOMO-LUMO em função de n_C , começando em 0.63 eV ($n_C = 13$) até 0.37 eV ($n_C = 222$). O nanofloco hexagonal *zigzag* tem, para um dado valor de n_C , um *gap* HOMO-LUMO com valor intermediário entre os valores observados para os nanoflocos *armchair* e os nanoflocos triangulares *zigzag*. Os nanoflocos retangulares, para $n_C > 60$, seguem bem de perto a curva de *gap* HOMO-LUMO do nanofloco triangular *zigzag*. Os resultados aqui apresentados apontam para a possibilidade de usar pequenos nanoflocos de grafeno para construir nanodispositivos de emissão óptica cobrindo todo o espectro visível. A análise do estado de *spin* dos nanoflocos, por outro lado, revelou que somente os nanoflocos triangulares com borda *zigzag* possuem excesso de elétrons com *spin* α , sendo ferromagnéticos, e que o número de *spins* α desemparelhados aumenta linearmente com o tamanho linear. Este resultado, entretanto, depende de um equilíbrio delicado entre estruturas otimizadas simétricas e quase simétricas, a saber, quando a estrutura quase simétrica otimizada possui energia total menor que a estrutura simétrica correspondente, ambas terão, em geral, o mesmo estado de *spin*. De outro modo, quando a estrutura simétrica tiver energia total menor que a estrutura não-simétrica, a estrutura simétrica terá exatamente o *spin* necessário para satisfazer a regra de escalonamento linear do *spin*, enquanto a estrutura otimizada não-simétrica terá *spin* total zero.

Finalmente, para os seis nanoflocos investigados usando técnicas de dinâmica molecular clássica, foram realizadas otimizações de geometria DFT bastante rigorosas nos critérios de convergência de modo a obter os modos normais de vibração e os espectros infravermelhos. Atribuições de modos foram realizadas e várias assinaturas relacionadas com o tipo de borda e o tipo de forma foram observadas. Por exemplo, existem similaridades entre bandas dos espectros infravermelhos de nanoflocos *zigzag* nos intervalos 840-915 cm^{-1} , 1470-1650 cm^{-1} e 3070-3140 cm^{-1} . O nanofloco R4 exibe bandas de absorção em comum com os nanoflocos *zigzag* nos intervalos de número de onda 1540-1700 cm^{-1} e 3080-3130 cm^{-1} , e dois picos em torno de 3110 cm^{-1} e 3160 cm^{-1} correspondendo a vibrações mais intensas ao longo das bordas *armchair* que possuem picos análogos na absorção no infravermelho dos nanoflocos *armchair* HA2 e TA4. O nanofloco TA4 possui duas assinaturas, r_1 e r_2 , em 424 cm^{-1} e 590.1 cm^{-1} , respectivamente, e uma banda larga de picos no intervalo 1220-1510 cm^{-1} . O nanofloco HZ4 possui picos de assinatura em s_1 (perto de 280 cm^{-1}) e s_2 (1314 cm^{-1}), enquanto o nanofloco HA2 possui assinaturas moleculares em t_1 e t_2 , correspondendo aos números de onda 1103 cm^{-1} e 1382.4 cm^{-1} , nesta ordem. O nanofloco R4, por outro lado, possui dois picos característicos em u , entre 3070 e 3080 cm^{-1} . No intervalo de números

de onda $3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, os picos de absorção no infravermelho das estruturas *armchair* são deslocados para valores de número de onda mais altos e são mais separados em comparação com os picos equivalentes para os nanoflocos *zigzag*. Essas assinaturas moleculares podem ser úteis na identificação experimental de nanoflocos de grafeno pequenos.

Entre os possíveis desenvolvimentos dos estudos aqui realizados para os nanoflocos de grafeno, podem ser mencionados os seguintes:

(i) Investigação do efeito de bordas irregulares sobre as propriedades eletrônicas dos nanoflocos. Neste sentido, estudos preliminares revelam que os níveis de energia e os *gaps* de energia HOMO e LUMO são extremamente sensíveis à quebra de simetria dos nanoflocos por meio de irregularidades e defeitos de borda, especialmente para os pontos muito pequenos. Estudos usando *Time-Dependent DFT* (TD-DFT) estão sendo feitos para obtenção dos estados excitados e dos espectro UV/Vis dessas nanoestruturas tendo em vista aplicações em nanodispositivos ópticos.

(ii) Estudo da interação entre nanoflocos de grafeno, com determinação do potencial de interação entre flocos colocados paralelamente um sobre outro. Para isso devem ser usados funcionais de troca e correlação híbridos de última geração, capazes de incorporar efeitos de forças dispersivas (van der Waals e π -stacking).

(iii) Funcionalização das bordas dos nanoflocos e de suas superfícies, para investigação de efeitos sobre a estrutura eletrônica e a possibilidade de aumentar a energia de interação dos nanoflocos com moléculas de interesse biológico ou biomédico.

(iv) Estudo das propriedades de condutividade eletrônica molecular, especialmente levando em conta efeitos de polarização de *spin* nos nanoflocos triangulares com borda *zigzag* com potenciais aplicações em computação quântica.

5.3 Cristais de Ácido Úrico

Foram calculadas pela primeira vez com o formalismo DFT as geometrias otimizadas dos cristais de ácido úrico nas fases anidra, mono e dihidratada, bem como suas propriedades eletrônicas (estruturas de bandas e densidades de estados) e ópticas (função dielétrica, absorção, refletividade). O funcional de troca e correlação GGA-PBE, pseudopotenciais ultramacios e bases de ondas planas foram empregados nas simulações. Para o ácido úrico anidro, os parâmetros de rede *a* e *c* previstos teoricamente foram menores que os observados experimentalmente em cerca de 0.46% e 9%, respectivamente, enquanto o parâmetro de rede *b*

calculado é quase 25% maior que o valor experimental, o que demonstra uma clara anisotropia na acurácia da metodologia DFT para esse cristal. A diferença no ângulo β foi de 1.4% para menos quando se contrasta o valor calculado com o valor extraído dos dados de difração de raios X. As coordenadas atômicas relativas exibem diferença entre valores teóricos e experimentais que é estatisticamente menor para a coordenada x e maior para a coordenada z . Os comprimentos de ligação previstos usando DFT são maiores que os valores experimentais, com diferenças de até 1.7%, enquanto as ligações de hidrogênio ora são maiores, ora são menores, de acordo com a teoria, indo de -1.5% até 2.17% de diferença.

A estrutura de bandas do ácido úrico anidro mostra que este material possui *gap* de energia direto ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) de 3.18 eV e *gaps* secundários indiretos de 3.31 eV ($Z \rightarrow \Gamma$) e 3.19 eV ($BC \rightarrow \Gamma$). As bandas na região do *gap* são bastante planas, com contribuição dominante de orbitais C 2p, seguida de contribuições dos orbitais O 2p e N 2p, em ordem decrescente de importância. A função dielétrica $\varepsilon(\omega)$ do ácido úrico anidro possui uma considerável anisotropia quando se varia a direção de polarização da radiação polarizada incidente. A amplitude da variação das componentes real e imaginária é muito maior quando o campo elétrico oscila paralelamente ao eixo a do cristal (100), que coincide com a direção ao longo da qual fica disposto o comprimento mais longo das moléculas de ácido úrico, o que indica a formação de um intenso momento de dipolo induzido pelo campo. Os máximos e mínimos das partes real e imaginária de ε e da absorção óptica foram identificados. Para a refletividade, existe picos de 100% apenas na direção de polarização 100 e POLY para energias próximas de 3.58 eV.

A célula unitária do cristal de ácido úrico monohidratado obtida após a otimização de geometria tem variação comparável ao ocorrido para o cristal anidro, sendo que aquela apresenta maior variação em seu volume (27.94%, enquanto o anidro = 11.99% e dihidratado = 7.56%). Os parâmetros de rede b e c no cálculo DFT-GGA são apenas 1.53% e 5.11% maiores que os dados de raios X, enquanto o parâmetro de rede a é 20.41% maior. O ângulo β teórico é cerca de 5.3° maior que o medido, o que significa uma diferença absoluta maior que a observada entre os parâmetros correspondentes para a forma anidra. Os comprimentos de ligação calculados são geralmente maiores que os experimentais (como esperado de cálculos usando funcionais de troca e correlação GGA), com diferença máxima de cerca de 3.6%. Já as ligações de hidrogênio apresentam discrepâncias significativas entre teoria e experimento, ocorrendo variação absoluta máxima em torno de 8.43%. A geometria da molécula de ácido úrico na forma monohidratada, entretanto, é muito próxima da geometria da molécula na forma cristalina sem água.

Semelhante a forma anidra, a fase monohidratada exibe *gap* direto B \rightarrow B de 3.16 eV,

bem próximo fase anidra 3.18 eV. A DOS mostra que as moléculas de água contribuem com as bandas de valência entre -20.1 eV e -19.8 eV (estados tipo s), -8.15 eV e -7.47 eV (s e p, p dominante), -4.79 eV e -3.90 eV (s e p, p dominante), -2.9 eV e -1.97 eV (estados tipo p). Já na banda de condução, existem bandas entre 4.08 eV e 4.83 eV, onde os estados s das moléculas de água contribuem para a DOS. As bandas perto do *gap*, como ocorreu no cristal anidro e dihidratado, são bastante planas e formadas principalmente a partir de orbitais C 2p. As propriedades ópticas para polarização da radiação incidente ao longo de 010 e 001 eram muito parecidas na fase anidra, a forma mono, porém, assemelha-se a dihidratada, exibindo uma significativa anisotropia ao longo das três direções, 100, 010 e 001, onde as amplitudes de variação e intensidades decrescem na seguinte seqüência: $100 > 010 > 001$. A absorção máxima aparece para campos elétricos polarizados ao longo de 010. A refletividade R exibe valor máximo 1 para todas as direções estudadas, a saber: 100 (3.44 eV a 3.79 eV e 7.79 eV), 010 (4.38 eV), 001 (3.44 eV a 3.54 eV), 110 (4.36 eV) e POLY (3.44 eV a 3.52 eV).

Das três fases cristalina do ácido úrico a que mais exibiu variações relevantes nos parâmetros de rede da célula unitária comparado com os dados experimentais foi a forma dihidratada, mas por outro lado, como vimos acima, teve variação menor em seu volume. Os parâmetros de rede *a* e *b* no cálculo DFT-GGA são 161.54% e 23.68% maiores que os dados de raios X, enquanto o parâmetro de rede *c* é apenas 0.53% menor. O ângulo β teórico é cerca de 69.96° maior que o medido. Para os comprimentos de ligação calculados obteve-se diferença máxima de cerca de 2% para a molécula de ácido úrico e de ~ 17 para as ligações da molécula de água. Já as ligações de hidrogênio apresentam discrepâncias significativas entre teoria e experimento, sendo observado inclusive que algumas ligações de hidrogênio estimadas experimentalmente estão ausentes na estrutura otimizada via DFT. A geometria da célula unitária de ácido úrico na forma dihidratada é muito diferente da forma anidra.

Considerando a estrutura eletrônica, a principal diferença entre a forma dihidratada e a forma anidra e mono é que a primeira exibe um *gap* indireto $B \rightarrow \Gamma$ de 2.89 eV, enquanto o *gap* direto é de 3.15 eV. A análise da densidade de estados revela que as moléculas de água contribuem com as bandas de valência entre -20.4 eV e -19.6 eV (estados tipo s), -8.4 eV e -7.7 eV (s e p, p dominante), -5.0 eV e -3.7 eV (s e p, p dominante), -2.7 eV e -2.1 eV (estados tipo p). Já na banda de condução, existem bandas entre 4.15 eV e 6.75 eV, com curvatura mais pronunciada, por conta de contribuições oriundas de estados s das moléculas de água. As bandas perto do *gap*, como ocorreu no cristal anidro e monohidratado, são bastante planas e formadas principalmente a partir de orbitais C 2p. Diferentemente da forma anidra, contudo, onde as propriedades ópticas para polarização da radiação incidente ao longo de 010 e 001 eram muito parecidas, a forma dihidratada exibe uma significativa anisotropia

ao longo das três direções, 100, 010 e 001, onde as amplitudes de variação e intensidades decrescem na seguinte seqüência: $100 > 001 > 010$. A absorção é máxima para campos elétricos polarizados ao longo de 001. Já a refletividade possui um pico de 100% ao longo das direções 100 e 001 para energias no intervalo de 3.4 eV a 3.7 eV, valor bem próximo ao intervalo de 3.51 eV a 3.78 eV observados para o cristal anidro com polarização do campo elétrico ao longo da direção 100.

Os resultados obtidos para todas as fases cristalinas devem ser reunidos em um único grande artigo a ser publicado brevemente.

APÊNDICE A – Dinâmica Molecular Clássica

A implementação de simulações numéricas de sistemas físicos usando mecânica quântica, necessária para o estudo de sistemas atômicos e moleculares, exige usualmente um alto preço computacional, sendo viável apenas para sistemas com no máximo alguns milhares de átomos (na abordagem semi-empírica). Para estruturas maiores, métodos clássicos que não exigem o cálculo de funções de onda eletrônicas são adotados. A dinâmica molecular clássica (*Classical Molecular Dynamics* - CMD) é um método aproximativo onde são levadas em conta tão somente as coordenadas nucleares, e onde as interações entre os átomos são representadas por campos de força, que definem uma energia potencial para cada configuração do sistema em estudo.

Os campos de força são compostos por termos harmônicos para representar ligações covalentes, e termos de Van der Waals, Coulomb e Morse para ligações não-covalentes. A parametrização desses termos é feita de modo a ajustar-se a dados experimentais e/ou teóricos obtidos a partir de simulações de primeiros princípios. Quando sistemas com até milhões de átomos precisam ser descritos sem a necessidade de detalhamento da estrutura eletrônica ou quando se deseja fazer uma simulação dinâmica de longa duração, a dinâmica molecular clássica é de grande utilidade.

Neste formalismo, modelar uma molécula de proteína formada por centenas ou milhares de átomos é perfeitamente factível. Elementos estatísticos e termodinâmicos podem ser inseridos facilmente na metodologia, como a definição de temperatura e pressão. As propriedades macroscópicas do sistema em estudo podem ser obtidas a partir da análise do movimento das partículas e, conseqüentemente, da evolução temporal das configurações microscópicas. Partículas interagentes, dadas as condições iniciais, movimentam-se sob a ação dos campos de força já mencionados. Conhecendo posições e velocidades de todas as partículas em um dado instante t_0 , pode-se computar a força resultante sobre cada partícula, devido as interações com as demais e então determinar posições e velocidades em um instante posterior $t_0 + \delta t$, através das equações de movimento newtonianas. As novas posições são utilizadas para o cômputo de novas forças e daí posições e velocidades em $t_0 + 2\delta t$. Este procedimento é repetido sucessivamente, reproduzindo a trajetória do sistema.

A quantidade de partículas suportadas nas simulações de dinâmica molecular depende principalmente da capacidade computacional disponível, mas deve, sobretudo, ser representativa do sistema macroscópico real. O tempo total de simulação depende dos processos dinâmicos investigados, sendo possível observar diferentes velocidades de convergência para diferentes propriedades de interesse.

A seguir descreve-se a obtenção da equação que governa o método de dinâmica molecular clássica para um sistema formado por muitos núcleos e elétrons, sendo esta originada da equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{X}, \vec{x}, t) + V(\vec{X}, \vec{x}, t)\Psi(\vec{X}, \vec{x}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{X}, \vec{x}, t) \quad (\text{A.1})$$

que fornece as probabilidades de encontrar a partícula em qualquer posição no espaço no instante t . $\Psi(\vec{X}, \vec{x}, t)$ é a função de onda, a qual contém toda a informação sobre o estado quântico do sistema e depende das coordenadas espaciais e de *spin* dos núcleos (\vec{X}) e dos elétrons (\vec{x}), e do tempo t . Quando os potenciais não são explicitamente dependentes do tempo, a equação de Schrödinger pode ser separada em uma parte espacial e em outra parte dependente do tempo. A função de onda pode assim ser escrita como:

$$\Psi(\vec{X}, \vec{x}, t) = \psi(\vec{X}, \vec{x})f(t) \quad (\text{A.2})$$

e a parte independente do tempo da equação de Schrödinger toma a forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{X}, \vec{x}) + V(\vec{X}, \vec{x})\psi(\vec{X}, \vec{x}) = E\psi(\vec{X}, \vec{x}) \quad (\text{A.3})$$

em que E é a autoenergia do autoestado $\psi(\vec{X}, \vec{x})$.

Para um sistema formado por elétrons e núcleos, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita de forma compacta:

$$\mathbf{H}\psi(\vec{X}, \vec{x}) = \mathbf{E}\psi(\vec{X}, \vec{x}) \quad (\text{A.4})$$

sendo \mathbf{H} o operador Hamiltoniano não-relativístico.

Grande parte do custo computacional de um cálculo de dinâmica quântica decorre da determinação ou aproximação de $\psi(\vec{X}, \vec{x})$. A função de onda dos elétrons pode ser desacoplada da função de onda dos núcleos, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer. Os erros

associados a esta aproximação são geralmente muito pequenos.

Na aproximação Born-Oppenheimer a função de onda do sistema é separada em sua parte nuclear e sua parte eletrônica. A função de onda dos elétrons é calculada para uma configuração fixa de coordenadas nucleares. Os núcleos, por sua vez, movem-se pela ação da força resultante das interações internucleares e das interações eletrônicas. Assim, é possível simplificar o problema dos graus de liberdade eletrônicos eliminando termos exclusivamente nucleares, definindo um hamiltoniano puramente eletrônico e outro nuclear,

$$\mathbf{H}_e \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{H}_n \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (\text{A.6})$$

\mathbf{H}_e é o hamiltoniano eletrônico obtido considerando que os núcleos estão imóveis nas posições definidas pelo vetor \mathbf{R} , e \mathbf{r} é o conjunto de coordenadas espaciais eletrônicas (os *spins* tanto dos núcleos como dos elétrons podem ser provisoriamente ignorados). \mathbf{H}_n é o hamiltoniano nuclear e $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ e $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ são as funções de onda eletrônica e nuclear, respectivamente. $E(\mathbf{R})$ é uma autoenergia do sistema, definida a partir das posições nucleares. Pode-se representar geometricamente $E(\mathbf{R})$ por uma hipersuperfície no espaço de coordenadas \mathbf{R} , denominada de hipersuperfície de energia potencial.

A eq. **A.5**, aliada às restrições do princípio de exclusão de Pauli (a anti-simetria da função de onda eletrônica) permite calcular uma superfície de energia potencial gerada pela presença dos elétrons para cada posição dos núcleos. Esta energia potencial e a repulsão eletrostática entre os núcleos compõem a energia potencial total do sistema. A resolução desta equação exige o uso de ferramentas de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*), característico dos métodos de dinâmica molecular quântica.

A eq. **A.6** trata explicitamente a componente associada à energia cinética dos núcleos bem como a repulsão entre os núcleos. A interação entre elétrons, e entre núcleos e elétrons, pode ser obtida da superfície de energia potencial dos elétrons, eq. **A.5**. O potencial gerado pelos elétrons e a repulsão nuclear são constantes nesta equação, o que permite o cálculo das forças agindo sobre cada núcleo. As superfícies de energia potencial podem também ser usadas para encontrar as trajetórias dos núcleos em intervalos de tempo pequenos, nos quais as posições dos núcleos variam pouco.

Para a dinâmica molecular clássica considera-se uma aproximação na qual a superfície de energia potencial $E(\mathbf{R})$ é ajustada através de um campo de força $V(\mathbf{R})$, ficando assim a eq. **A.6** escrita na forma newtoniana:

$$-\nabla V(\mathbf{R}) = M \cdot \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} \quad (\text{A.7})$$

onde M é uma matriz com a informação sobre as massas nucleares e $\frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2}$ é a aceleração nuclear. O propósito da MD é justamente solucionar a **eq. A.7** para um dados sistema.

Um campo de força típico possui o aspecto geral dado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{R}) = & \sum_b D_b [1 - \exp(-a(b - b_0))]^2 + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \\ & \sum_{\phi} H_{\phi} [1 + s \cos(n\phi)] + \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \quad (\text{A.8}) \\ & \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{\chi} \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi \chi' + \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \right] \end{aligned}$$

Os primeiros quatro termos são somatórios que refletem a energia necessária para: (i) alterar comprimentos de ligação (b); (ii) deformar os ângulos de ligação (θ) em relação aos seus valores de referência; (iii) girar os ângulos de torção (ϕ) deslocando átomos em torno do eixo de ligação que determina esses ângulos; (iv) deslocar átomos para fora do plano formado por suas ligações químicas com seus vizinhos (χ). Os cinco termos seguintes são termos cruzados de interação entre quatro tipos de coordenadas internas. Finalmente, o termo final descreve as interações não-ligantes como uma soma de termos de atração e repulsão de Lennard-Jones e termos de interação Coulombiana, os quais dependem da distância R_{ij} entre pares de núcleos.

APÊNDICE B – Métodos Semi-empíricos

Numa abordagem visando combinar termodinâmica, cinética química, mecânica quântica e a teoria da ligação de elétrons de valência, Michael Polanyi e Henry Eyring [119, 120], em 1931, introduzem pela primeira vez a metodologia “semi-empírica” em química teórica. A abordagem de Eyring e Polanyi mesclava teoria com resultados experimentais (daí o nome “semi-empírico”) para construir as hipersuperfícies de energia potencial para sistemas moleculares, mostrando que é possível obter *insights* sobre os mecanismos de reações adiabáticas e a dinâmica das reações químicas, inclusive a descrição de estados de transição e de complexos ativados. Esta aproximação despertou controvérsias com os defensores do uso de cálculos *ab initio*, os quais julgavam ser o método semi-empírico um “feliz cancelamento de erros”, por não levar em conta “termos de importância considerável”. Esta postura dos “ab initios” frente aos “semiempíricos” foi acirrada ainda mais quando em 1933, Coolidge e James [121] publicaram um cálculo *ab initio* onde obtiveram a energia de ligação da molécula de H_2 com 98% de exatidão, cálculo este que demorou um ano para ser feito. De forma ponderada, Hirschfelder, defendia o método semi-empírico, identificando ter este um caráter *ad hoc*. Este caráter *ad hoc* envolve um risco, uma vez que pode ser perfeitamente possível forçar uma concordância entre um modelo semi-empírico e experimento, mesmo que o modelo seja baseado em uma teoria errada. Hirschfelder, em 1941, apresentou o cálculo de pelo menos cem energias de ativação para várias reações utilizando o método semi-empírico, mostrando que apenas em alguns casos os valores não concordavam com o experimento [122].

O método semi-empírico propiciou uma ferramenta de trabalho útil para obter intuições sobre como os processos físicos e químicos ocorrem, e para motivar o surgimento de novas técnicas e experimentos para estudar a combinação temporária de átomos no chamado estado de transição. Viabilizou a construção de mapas visuais de superfícies de energia potencial e a linguagem dos poços de potencial e barreira de ativação. Em contraste com o sucesso dos métodos semi-empíricos, cálculos de primeiros princípios de dinâmica quântica permanecem computacionalmente proibitivos, praticamente impossíveis de serem realizados para muitas reações químicas de interesse prático.

Uma das principais vantagens inerentes ao método semi-empírico é a possibilidade do tratamento de sistemas moleculares com dezenas de milhares de átomos. Muitos são os

trabalhos publicados descrevendo orbitais moleculares, energias totais, mecanismos de reações enzimáticas, propriedades espectroscópicas de proteínas, estruturas de proteínas, entre outras [123]- [131]. O desenvolvimento de métodos semi-empíricos, cada vez mais exatos para o tratamento de biomoléculas e sistemas condensados, vem adquirindo um novo e vigoroso impulso motivador.

A exatidão e o poder preditivo de métodos semi-empíricos são determinados principalmente por três fatores: (1) os dados de propriedades que compõem o conjunto de referência, (2) a qualidade da sua parametrização e (3) o conjunto de aproximações que são usadas. Se os erros associados a estes três fatores são eliminados, tem-se então um método com alto poder preditivo.

Dessa forma, estes três fatores constituem etapas importantes na elaboração de um método semi-empírico de alta qualidade. A parametrização consiste em uma otimização não linear de uma função resposta, F_{resp} , parametricamente definida num espaço de centenas de dimensões é calculada a partir dos desvios dos resultados previstos, q^{calc} , com os de referência, q^{ref} , geralmente experimentais.

$$F_{resp} = \sum_i (q_i^{calc} - q_i^{ref})^2 w_i^2. \quad (B.1)$$

Para a parametrização ser bem sucedida, um grande conjunto de dados é necessário. Tanto uma ampla faixa de moléculas quanto propriedades obtidas com precisão são essenciais. Quanto a qualidade do método o esperado é encontrar um mínimo global aceitável na hipersuperfície de parâmetros que faça sentido químico, e esta superfície pode atingir dezenas de dimensões.

Dentre as aproximações semi-empíricas mais usadas, podem ser citadas: CNDO (em inglês *Complete Neglect of Differential Overlap*, usa parametrização *ab initio*), ZINDO/S (*Zerner-Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy*, parametrização para obtenção do espectro de excitação óptica), reparametrização do INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*, parametrização *ab initio*), NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*, parametrização *ab initio*), que são métodos baseados na aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap Approximation*), AM1 (*Austin Method One*, parametrização experimental) e PM3 (*Parametric Method 3*, parametrização experimental).

APÊNDICE C – Teoria do Funcional da Densidade

C.1 Introdução

A teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT) é o método mais amplamente utilizado para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Muitos problemas abordados usando métodos *ab initio* pós-Hatree-Fock podem ser resolvidos utilizando-se DFT com custo computacional menor e muitas vezes com acurácia similar. De fato, sistemas com até centenas de átomos podem ser estudados e comparados com dados experimentais a um custo computacional que, algumas vezes, corresponde a uma fração daquele obtido utilizando-se métodos tradicionais de incorporação da correlação eletrônica como, por exemplo, teoria de perturbação e *coupled cluster*. O desenvolvimento de funcionais de troca de correlação mais precisos e de algoritmos eficientes de integração numérica impulsionam mais ainda a adoção de simulações DFT.

C.2 Formalismo

O uso da densidade eletrônica - $\rho(\mathbf{r})$ - como variável básica na descrição de um sistema eletrônico remonta ao início do século XX, quando Drude [137, 138] aplicou a teoria dos gases a um metal - considerando este como um gás homogêneo de elétrons - para desenvolver a sua teoria sob condução térmica e elétrica. Deste então, vários modelos - Drude, Drude-Sommerfeld, Thomas-Fermi, Thomas-Fermi-Dirac - foram propostos e aperfeiçoados. O modelo de Thomas-Fermi utiliza-se de argumentos estatísticos para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e desenvolver o funcional da energia do sistema usando a densidade eletrônica. Esse modelo foi, em seguida, aperfeiçoado para incluir a energia de troca para um gás de elétrons desenvolvida por Dirac. O funcional da energia (E) de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) é dado por:

$$\begin{aligned}
 E_{TFD}[\rho] = & C_F \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(r)v(r)dr \\
 & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

onde:

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad e \quad C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Na Eq. C.1 os quatro termos da direita, correspondem, respectivamente, à energia cinética, ao potencial externo, ao potencial de Coulomb e à energia de troca. ρ e r , são a densidade eletrônica e as coordenadas espaciais, nesta ordem.

O uso da densidade eletrônica $-\rho(r)$ como variável básica foi consolidado com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn, em 1964 [139], que lançaram os fundamentos da teoria do funcional da densidade moderna - DFT. A partir do formalismo de Hohenberg e Kohn, conceitos importantes na descrição química, tais como: potencial químico, maciez e dureza química, além dos princípios dos ácidos e bases duros e macios, de Pearson, e o da equalização da eletronegatividade, de Sanderson, podem ser calculados, em princípio, de modo exato. Em 1965, Kohn e Sham [140] propuseram uma forma de aproximar o funcional energia eletrônica - o método KS -, que permitiu a implementação prática de cálculos DFT.

O desenvolvimento da metodologia computacional para fazer cálculos no formalismo da teoria do funcional da densidade leva a equações matemáticas semelhantes às equações Hartree-Fock-Roothan. Porém, apesar da semelhança, os resultados de cálculos DFT incorporam a correlação eletrônica em certa medida (por conta da inexatidão dos funcionais).

C.3 Análise dos Teoremas

C.3.1 Teorema de Hohenberg e Kohn

O Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular - com M núcleos e N elétrons - na aproximação de Born-Oppenheimer, desprezando-se os efeitos relativísticos, é dado, em unidades atômicas, por:

$$\hat{\mathbf{H}}_{BO} = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{\mathbf{T}}} - \underbrace{\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|}}_{\hat{\mathbf{U}}} + \underbrace{\sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\hat{\mathbf{V}}_e} + \underbrace{\sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}}_{\hat{\mathbf{E}}_{rep}} \quad (\text{C.2})$$

em que i e j representam elétrons; A e B , representam os núcleos atômicos; r_i e R_A , as coordenadas, respectivamente, do elétron i e do núcleo A ; e Z_A o número atômico do átomo A . Na mesma equação, $\hat{\mathbf{T}}$ é o operador energia cinética; $\hat{\mathbf{V}}_e$, o operador de repulsão elétron-elétron, que inclui a repulsão Couloumbiana e todos os termos não-clássicos (troca e correlação). $\hat{\mathbf{U}}$ é o potencial externo relacionado, normalmente devido às cargas dos núcleos, Z_A :

$$\hat{\mathbf{U}} = \sum_A^M \sum_i^N -\frac{Z_A}{|R_A - r_i|} = \sum_i^N v(r_i) \quad (\text{C.3})$$

A densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{C.4})$$

onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é o estado fundamental do sistema.

A energia total do sistema é dada, então, por:

$$E_0 = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \hat{\mathbf{H}}_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}}_{BO} | \Psi \rangle \quad (\text{C.5})$$

O potencial externo pode ser separado em um funcional trivial da densidade eletrônica e, nesse caso, a energia total do estado fundamental eletrônico é escrita da seguinte forma:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (\text{C.6})$$

O hamiltoniano do sistema de muitos elétrons é definido pelo número de elétrons, N , e pelo potencial externo no qual os elétrons se movem.

Primeiro Teorema

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) estabelece que o potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$ a menos de uma constante aditiva. Em outras palavras, demonstra que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons, N , e, conseqüentemente, o hamiltoniano do sistema. Na **Figura 41** está representada a interdependência das variáveis básicas do primeiro teorema HK:

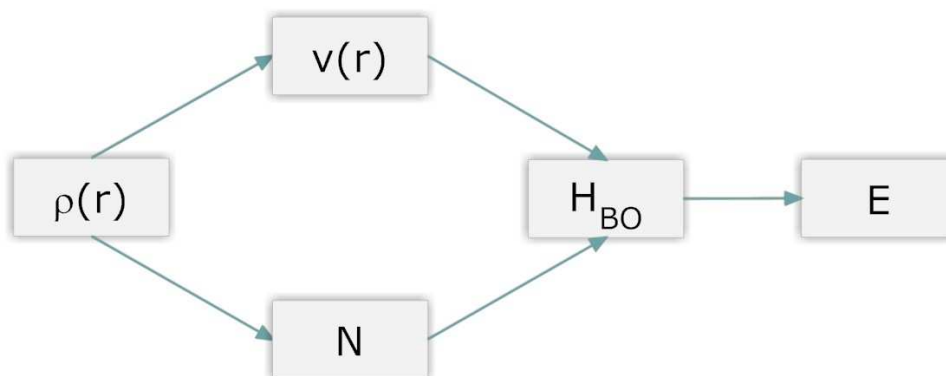


Figura 41: Interdependência das variáveis básicas DFT.

Como a energia do sistema é calculada mediante a resolução da equação de Schrödinger, $\hat{H}_{BO}\Psi = E\Psi$, a energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, ou seja,

$$E = E_v[\rho] \quad (\text{C.7})$$

O índice v é colocado para explicitar a dependência no potencial externo $v(r)$.

Segundo Teorema

O segundo teorema HK estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$, de modo que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total no estado fundamental será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$.

Pode-se, então, definir um funcional universal:

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_e | \Psi \rangle \quad (\text{C.8})$$

pois T e V_e são comuns a todos os sistemas eletrônicos. É preciso observar que $\tilde{\rho}(r)$ define seu próprio $\tilde{v}(r)$ e, conseqüentemente, o Hamiltoniano \tilde{H} e $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Pode-

se usar uma função $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ para aproximar o estado fundamental para o sistema submetido ao potencial externo $v(r)$. De acordo com o princípio variacional, temos:

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr. \quad (\text{C.9})$$

N - e v - representatividade da densidade eletrônica

Os dois teoremas de HK provam que é possível achar o estado fundamental de um sistema eletrônico submetido a um potencial externo usando a densidade eletrônica tridimensional como variável básica, em vez da função de onda de N -elétrons, que é muito mais complexa.

Para a maioria dos problemas químicos em que o cálculo da estrutura eletrônica é necessário, o potencial externo pode ser determinado ou, então, uma aproximação razoável pode ser proposta. O segundo teorema de HK fornece uma estratégia para se determinar a estrutura eletrônica: o princípio variacional. Porém, dada uma densidade eletrônica tentativa, $\tilde{\rho}(r)$ como se pode garantir que $\tilde{\rho}(r)$ é v -representável? Isto é, como é possível assegurar que $\tilde{\rho}(r)$ determina o verdadeiro potencial externo? Uma outra questão surge quanto a N -representatividade da densidade eletrônica. Diz-se que a densidade eletrônica é N -representável se ela pode ser obtida a partir de uma função de onda anti-simétrica. Ou seja, a densidade eletrônica, dada pela **Eq. C.4**, deve produzir uma função de onda anti-simétrica de muitos corpos $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Essa condição é mais fácil de se garantir e uma densidade eletrônica tentativa razoável é N -representável se forem satisfeitas estas condições:

$$\begin{aligned} \rho(r) &\geq 0 \\ \int \rho(r)dr &= N \\ \int |\nabla \rho(r)^{\frac{1}{2}}|^2 dr &< \infty \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

O problema da v -representatividade pode ser contornado por meio da busca restrita de Levy (*Levy Constrained Search*). Segundo Parr e Yang [141],

$$F[\rho] = \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_e | \Psi_0 \rangle = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_e | \Psi \rangle, \quad (\text{C.11})$$

ou seja, a procura restrita consiste em testar todas as densidades tentativas e, para cada uma delas, encontrar as funções de onda que minimizem $F[\rho]$ e que gerem aquela densidade eletrônica. Substituindo a **Eq. C.11** na **Eq. C.9**, encontramos:

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r)v(r)dr \right\} = \min_{\rho} E_v[\rho] \quad (\text{C.12})$$

A minimização interna está restrita a todas as funções de onda, Ψ , que dão origem à mesma densidade ρ , assim como a minimização externa é feita com base em todos as funções possíveis ρ .

C.3.2 Equações de Kohn-Sham

A densidade eletrônica do estado fundamental satisfaz o princípio estacionário, tal como requerido pelo princípio variacional, dado pela **Eq. C.9**.

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r)dr - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{C.13})$$

O multiplicador de Lagrange, μ , é o potencial químico eletrônico, o qual quantifica a tendência dos elétrons de escaparem do sistema em equilíbrio.

Kohn e Sham reescreveram a equação da energia total, tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função universal $G[\rho]$:

$$E_v = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr, \quad (\text{C.14})$$

em que:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{C.15})$$

$T_s[\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem, mas que tem a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons interagentes. $E_{xc}[\rho]$ inclui não só o termo de interação elétron-elétron não-clássica (troca e correlação) mas também a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

De acordo com Kohn e Sham, o sistema de referência de elétrons não-interagentes possui um hamiltoniano com potencial local efetivo $v_{ef}(r)$:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r). \quad (\text{C.16})$$

Para achar a função de onda Ψ^{KS} do estado fundamental do sistema de referência de elétrons não-interagentes, descrito pelo hamiltoniano acima, deve-se utilizar uma aproximação parecida com a do método Hartree-Fock. A função de onda Ψ^{KS} é escrita como um produto anti-simétrico de N funções de onda de um elétron, $\psi_i(r_i)$, de acordo com o determinante de Slater:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(r_1) & \psi_2^{KS}(r_1) & \cdots & \psi_N^{KS}(r_1) \\ \psi_1^{KS}(r_2) & \psi_2^{KS}(r_2) & \cdots & \psi_N^{KS}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(r_N) & \psi_2^{KS}(r_N) & \cdots & \psi_N^{KS}(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{C.17})$$

Portanto os orbitais Kohn-Sham (KS), ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef} \right) \psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS}. \quad (\text{C.18})$$

A conexão entre esse sistema hipotético e o sistema real pode ser estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica do estado fundamental:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_0(r). \quad (\text{C.19})$$

A energia cinética é calculada mediante um procedimento autoconsistente:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \psi_i^{KS} \rangle \quad (\text{C.20})$$

O potencial efetivo é obtido minimizando-se a expressão da energia, com a restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais, ou seja, $\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r), \quad (\text{C.21})$$

em que:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (\text{C.22})$$

é o potencial de troca e correlação. As Eqs. C.18, C.21 e C.22 definem o esquema de Kohn-Sham autoconsistente - KS-SCF, *Kohn Sham - Self Consistent Field* -. Como o potencial efetivo, $v_{ef}(r)$, depende da densidade eletrônica, $\rho(r)$, as equações de Kohn-Sham são resolvidas por meio de um procedimento autoconsistente.

C.4 Funcionais de troca e correlação

Kohn e Sham, no mesmo artigo em que apresentaram seu célebre *ansatz*, também mencionaram o fato de que os elétrons em um sólido podem ser considerados em muitas situações como um gás aproximadamente homogêneo. No limite de um gás de elétrons homogêneo, sabe-se que os efeitos de troca e correlação são locais. Portanto, Kohn e Sham propuseram uma aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* - LDA) para o funcional de troca e correlação, em que a forma da energia de troca e correlação em um sólido é obtida pela integração em todo o espaço da densidade de energia de troca e correlação ϵ_{XC}^{hom} de um gás de elétrons homogêneo avaliada usando-se o valor da densidade eletrônica local:

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \int dr \rho(r) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho(r)) \quad (C.23)$$

A densidade ϵ_{XC}^{hom} pode ser calculada exatamente para a parte de troca e numericamente para a parte de correlação (usando métodos de Monte Carlo). Diferentes parametrizações para ϵ_{XC}^{hom} são incorporadas nos diferentes códigos DFT. Embora devesse funcionar bem apenas no limite de um material metálico, a aproximação LDA também é relativamente bem sucedida para casos não homogêneos.

O sucesso da aproximação LDA levou ao desenvolvimento de aproximações do funcional de troca e correlação que tentam levar em conta a variação da densidade eletrônica, as chamadas aproximações de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximations*, GGAs), que melhoram os resultados da aproximação LDA em muitos problemas envolvendo moléculas (e, portanto, de interesse dos químicos). A parametrização de um funcional GGA é bem mais complicada que a de um funcional LDA, envolvendo termos de gradiente da densidade eletrônica. As formas mais utilizadas para a energia de troca em funcionais GGA são as de Becke (B88), Perdew e Wang (PW91) e Perdew-Burke-Enzerhof (PBE). Por outro lado, a energia de correlação é mais difícil de expressar matematicamente, sendo sua contribuição para a energia tipicamente muito menor que a da energia de troca. Perdew e Wang e Perdew-Burke-Enzerhof desenvolveram expressões para a energia de correlação que são bastantes usadas, e os químicos adotam com frequência o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP).

Funcionais híbridos combinam energias de troca de Hartree-Fock explícitas com um funcional de troca e correlação DFT “puro”, sendo bem mais precisos no cálculo de *gaps* de energia em comparação com as aproximações LDA e GGA. Funcionais híbridos são os mais usados em química quântica. Becke sugeriu uma mistura da energia de troca Hartree-Fock com energias de troca e correlação LDA e GGA, apresentando posteriormente duas parametrizações: B3PW91 e B3LYP. A energia de troca e correlação em um funcional híbrido B3C assume a forma:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{LDA} + a_0(\varepsilon_X^{HF} - \varepsilon_X^{FuncionalLDAouGGA}) + a_X\varepsilon_X^{Becke} + a_C\varepsilon_C \quad (C.24)$$

O nome B3C vem do fato de haver em todos esses funcionais a energia de troca de Becke (B), três (3) parâmetros ajustados empiricamente (a_0, a_X, a_C) e um funcional de correlação DFT (C).

A resolução numérica das equações de Kohn-Sham, como nos métodos de Hartree e Hartree-Fock, usa bases para representar os orbitais de Kohn-Sham. É comum usar pseudopotenciais ou potenciais efetivos para representar os elétrons mais internos dos átomos. Esses potenciais reproduzem as propriedades de espalhamento do caroço atômico percebidas pelos elétrons de valência, e permitem a redução do custo computacional dos cálculos.

Por não se conhecer a forma exata do funcional de troca e correlação e devido ao emprego bem sucedido de funcionais híbridos parametrizados empiricamente, é discutível para muitos considerar, em um sentido rigoroso, as implementações da teoria do funcional da densidade como cálculos de primeiros princípios.

C.5 Método Tight Binding baseado na Teoria do Funcional da Densidade [DFTB⁺]

O código DFTB⁺ é o sucessor do velho código DFTB, que implementa o método *tight binding* baseado na Teoria do Funcional da Densidade [142]. O código foi completamente reescrito com várias características, tais como: cálculos não-autoconsistentes e autoconsistentes de carga (scc) incluindo sistemas periódicos (cálculo de estrutura de banda), cálculos de *spin* polarizado, otimização de geometria (com gradiente conjugado), dinâmica molecular, dentre outros. O código DFTB⁺ é uma ferramenta muito eficiente para realizar simulações, podendo-se usá-lo para calcular estruturas de banda e densidade de estados (DOS) para sistemas periódicos (superfícies, sólidos). No código DFTB, cada autofunção de um elétron $\psi(r)$

é expressa por uma combinação linear de orbitais atômicos $\phi_i(r)$:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \quad (\text{C.25})$$

A tarefa principal é resolver os autovalores em:

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu}^{\sigma} c_{\nu}^{\sigma} = \varepsilon_{\nu}^{\sigma} \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu}^{\sigma} \quad (\text{C.26})$$

onde $H_{\mu\nu}^{\sigma} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H}^{\sigma} | \phi_{\nu} \rangle$ e $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ são o Hamiltoniano e as matrizes de sobreposição (*overlap*), respectivamente. O σ indica o estado do spin (\uparrow ou \downarrow).

Se os orbitais ϕ_{μ} e ϕ_{ν} estão localizados nos átomos A e B, respectivamente, então o elemento de matriz do Hamiltoniano $H_{\mu\nu}^{\sigma}$ para o caso autoconsistente de carga com *spin* polarizado (scc) pode ser escrito como:

$$H_{\mu\nu}^{\sigma} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H}_o | \phi_{\nu} \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_C \sum_{l'' \in C} (\gamma_{Al, Cl''} + \gamma_{Bl', Cl''}) \Delta q_{Cl''} \pm \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left(\sum_{l'' \in A} W_{Al'l''} m_{Al''} + \sum_{l'' \in B} W_{Bl'l''} m_{Bl''} \right) \quad (\text{C.27})$$

O primeiro termo do segundo membro é o elemento da matriz do Hamiltoniano DFTB não-scc. O segundo termo é a contribuição scc, onde a soma cobre todas as células (l'') de todos os átomos (C) no sistema. Um "vetor deslocamento", $\gamma_{Al, Cl''} \Delta q_{Cl''}$, contendo o potencial scc no local Al pode ser construído. O sinal de \pm corresponde aos elétrons do Hamiltoniano de *spin up* e *spin down*, respectivamente. O γ consiste de um termo Coulombiano puro de longo alcance e o termo S de curto alcance.

$$\gamma_{Al, Cl''} = \frac{1}{R_{AC}} - S(U_{A,l}, U_{C,l''}, R_{AC}) \quad (\text{C.28})$$

onde R_{AC} é a distância entre os átomos A e C ; $U_{A,l}$ e $U_{C,l''}$ são parâmetros dos átomos apropriados. A diferença de carga $\Delta q_{Cl''}$ é a diferença entre a soma das cargas de Mulliken nas células l do átomo C e a carga total naquela célula no átomo isolado. O termo seguinte na equação contém a contribuição de *spin*. A interação entre os spins é determinada pelas constantes de acoplamento de *spin* $W_{Al'l'}$, onde l e l' são células distintas. A polarização de

spin m_{Al} da célula l do átomo A é a diferença entre a soma das cargas de Mulliken nos orbitais de *spin up* e *spin down* na célula.

$$m_{Al} = q_{Al\uparrow} - q_{Al\downarrow} \quad (\text{C.29})$$

Os elementos da matriz do Hamiltoniano não-scc e as matrizes de sobreposição desaparecem com uma distância crescente entre os átomos de modo que em grandes sistemas, ambas as matrizes sejam compostas na maior parte por zeros.

Conforme citado em [143] e [144] utilizamos a metodologia *tight binding* (TB) baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) por apresentar bons resultados em: cálculos de estrutura de banda, cálculos de estrutura de banda em heteroestruturas semicondutoras [145], simulações de dispositivos, simulações de propriedades ópticas [146], simulações de sólidos amorfos [147] e predições de *clusters* de silício a baixa energia [148], [149].

Podemos ainda destacar três maneiras na qual a formulação do orbital local, ou *tight binding*, desempenha um papel importante em cálculos de estrutura eletrônica:

1. De todos os métodos, talvez o *tight-binding* seja o que fornece uma compreensão mais simples das características fundamentais de bandas eletrônicas. Em particular, esse método é baseado no teorema de Bloch [150], [151], que formulou o conceito de bandas eletrônicas em cristais, isto é, que a função de onda num cristal perfeito é um autoestado do “momentum do cristal”. Os estados estacionários de uma partícula estão sujeitos a um potencial periódico, onde o efeito do potencial periódico sobre os estados eletrônicos é o de modular a onda plana dos elétrons livres com um envelope periódico.
2. O método empírico *tight-binding* pode fornecer descrições úteis das bandas eletrônicas e da energia total. Nessa aproximação, supõe-se um hamiltoniano e elementos de matriz de sobreposição sem realmente especificar qualquer coisa sobre os orbitais exceto sua simetria. Esse método é usado extensamente como um método rápido de avaliar a estrutura eletrônica.
3. E, o método *tight-binding* pode ser usado como uma base para obter uma solução autoconsistente de equações de partícula independente [151].

Contudo, a idéia central compreende a aproximação TB como uma aproximação com base na teoria do funcional da densidade (DFT) [152, 155].

Referências

- [1] Zanetti-Ramos, B. G.; Creczynski-Pasa, T. B. O desenvolvimento da nanotecnologia. *Rev. Bras. Farm.*, p. 95-101, 89(2), 2008.
- [2] Kittel, Charles; *Introduction to Solid State Physics*. 7th ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [3] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
- [4] C. Pickering, L. T. Canham, and D. Brumhead, *Appl. Surf. Sci.* 63, 22 (1993).
- [5] A. G. Cullis, L. T. Canham, and J. P. Calcott, *J. Appl. Phys.* 82, 909 (1997).
- [6] X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **20**, 3987 (2008).
- [7] W. S. Wang, L. Zhen, C. Y. Xu, W. Z. Shao, *Prog. in Chem.* **20**, 679 (2008).
- [8] C. Z. Yu, B. Z. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, D. Y. Zhao, *Chem. Lett.* **1**, 62 (2002).
- [9] P. S. Singh, K. Kosuge, *Chem. Lett.* **1**, 101 (1998).
- [10] W. J. Li, X. X. Sha, W. J. Dong, Z. C. Wang, *Chem. Commun.* **20**, 2434 (2002).
- [11] Y. Le, M. Pu, J.-F. Chen, *Mater. Res. Bulletin* **41**, 1714 (2006).
- [12] Y. Le, M. Pu, J.-F. Chen, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 164 (2007).
- [13] Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977).
- [14] Dewar, M. J. S. *J. Mol. Struct.* 41, 100 (1983).
- [15] <http://accelrys.com/>.
- [16] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, 45, 13244 (1992).
- [17] A. Sieck, PhD. Thesis, University of Paderborn, 2000. <http://ubdata.uni-paderborn.de/ediss/06/2000/sieck/>
- [18] A. Sieck and Th. Frauenheim and K. A. Jackson, *phys. stat. sol. (b)*, 240, 537 (2003).
- [19] M. I. Katsnelson, *Mat. Today* **10**, 20 (2007).
- [20] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- [21] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).

- [22] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
- [23] K. A. Ritter, J. W. Lyding, *Nature Materials* **8**, 235 (2009).
- [24] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [25] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *Science* **312**, 1191 (2006).
- [26] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **319**, 1229 (2008).
- [27] C. Stampfer, J. Güttinger, S. Hellmüller, F. Molitor, K. Ensslin, T. Ihn, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056403 (2009).
- [28] L. C. Campos, V. R. Manfrinato, J. D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, *Nano Lett.* **9**, 2600 (2009).
- [29] Z. F. Wang, Q. W. Shi, Q. Li, X. Wang, J. G. Hou, H. Zheng, Y. Yao, J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053109 (2007).
- [30] G.-P. Guo, Z.-R. Lin, T. Tu, G. Gao, X.-P. Li, G.-C. Guo, *New Journal of Physics* **11**, 123005 (2009).
- [31] V. Barone, O. Hod, G. E. Scuseria, *Nano Lett.* **6**, 2748 (2006).
- [32] D. Li, R. B. Kaner, *Science* **320**, 1170 (2008).
- [33] Z. Z. Zhang, K. Chang, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **77**, 235411 (2008).
- [34] D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira, P. A. Schulz, *Phys. Rev. B* **79**, 125414 (2009).
- [35] F. Bonelli, N. Manini, E. Cadelano, L. Colombo, *Eur. Phys. J. B* **70**, 449 (2009).
- [36] M. Ezawa, *Physica E* **40**, 1421 (2008).
- [37] H. P. Heiskanen, M. Manninen, J. Akola, *New Journal of Physics* **10**, 103015 (2008).
- [38] H. De Raedt., M. I. Katsnelson, *JETP Letters* **88**, 607 (2008).
- [39] J. Akola, H. P. Heiskanen, M. Manninen, *Phys. Rev. B* **77**, 193410 (2008).
- [40] M. Manninen, H. P. Heiskanen, J. Akola, *Eur. Phys. J. D* **52**, 143 (2009).
- [41] A. S. Barnard, I. K. Snook, *J. Chem. Phys.* **128**, 094707 (2008).
- [42] H. Şahin, R. T. Senger, *Phys. Rev. B* **78**, 205423 (2008).
- [43] H. Zheng, W. Duley, *Phys. Rev. B* **78**, 045421 (2008).
- [44] H. Nagai, M. Nakano, K. Yoneda, H. Fukui, T. Minami, S. Bonness, R. Kishi, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, *Chem. Phys. Lett.* **477**, 355 (2009).

- [45] K. Yoneda, M. Nakano, R. Kishi, H. Takahashi, A. Shimizu, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, *Chem. Phys. Lett.* **480**, 278 (2009).
- [46] W. L. Wang, S. Meng, E. Kaxiras, *Nano Lett.* **8**, 241 (2008).
- [47] O. V. Yazyev, W. L. Lang, S. Meng, E. Kaxiras, *Nano Lett.* **8**, 766 (2008).
- [48] W. L. Wang, O. V. Yazyev, S. Meng, E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 157201 (2009).
- [49] S. Schnez, K. Ensslin, M. Sigrist, T. Ihn, *Phys. Rev. B* **78**, 195427 (2008).
- [50] C. Tang, W. Yan, Y. Zheng, G. Li, L. Li, *Nanotechnology* **19**, 435401 (2008).
- [51] F. Libisch, C. Stampfer, J. Burgdörfer, *Phys. Rev. B* **79**, 115423 (2009).
- [52] R. Moradian, P. Zereshki, S. Haseli, M. Hayati, *Physica E* **41**, 801 (2009).
- [53] I. Romanovsky, C. Yannouleas, U. Landman, *Phys. Rev. B* **79**, 075311 (2009).
- [54] N. G. SHang, P. Papakonstantinou, M. McMullan, M. Chu, A. Stamboulis, A. Potenza, S. S. Dhesi, H. Marchetto, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3506 (2008).
- [55] S. Vadukumpully, J. Paul, S. Valiyaveetil, *Carbon* **47**, 3288 (2009).
- [56] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Science* **320**, 356 (2008).
- [57] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, L. P. Biró, *Nature Nanotech.* **3**, 397 (2008).
- [58] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 783 (2002).
- [59] B. Ni, K.-H. Lee, S. B. Sinnott, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 7261 (2004).
- [60] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990).
- [61] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113**, 7756 (2000).
- [62] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [63] Y. Inada, H. Orita, *J. Comput. Chem.* **29**, 225 (2008).
- [64] A. S. Barnard, S. P. Russo, I. K. Snook, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2**, 180 (2005).
- [65] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature* **427**, 426 (2004).
- [66] J.-Y. Raty, F. Gygi, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 096103 (2005).
- [67] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Jr. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- [68] C.-G. Zhan, J. A. Nichols, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4184 (2003) and references therein.
- [69] N. C. Handy, D. J. Tozer, *J. Comput. Chem.* **20**, 106 (1998) and references therein.

- [70] G. Zhang, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A* **111**, 1554 (2007).
- [71] Y. Li, A. Rizzo, M. Mazzeo, L. Carbone, L. Manna, R. Cingolani, *J. Appl. Phys.* **97**, 113501 (2005).
- [72] M. Wu, X. Wu, Y. Gao, X. C. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **114**, 139 (2010).
- [73] O. Hod, V. Barone, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **77**, 035411 (2008).
- [74] D. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Chem. Phys.* **127**, 124703 (2008).
- [75] J. M. Wittbrodt, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **105**, 6574 (1996).
- [76] A. Montoya, T. N. Truong, A. F. Sarofim, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6108 (2000).
- [77] R. Pollet, H. Amara, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 1719 (2009).
- [78] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [79] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11683 (2007).
- [80] Y. Inada, H. Orita, *J. Comput. Chem.* **29**, 225 (2008).
- [81] B. N. Papas, H. F. Schaefer, *J. Mol. Struct.* **779**, 175 (2006).
- [82] H. Wang, Y. Xie, R. B. King, H. F. Shaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11646 (2005).
- [83] J. M. L. Martin, C. W. Bauschlicher, A. Ricca, *Comput. Phys. Comm.* **133**, 189 (2001).
- [84] C. W. Bauschlicher, E. Peeters, L. J. Allamandola, *The Astrophysical Journal* **697**, 311 (2009) and references therein.
- [85] D. Voet, J.G. Voet, *Biochemistry*, third ed., Wiley, New York (2004).
- [86] L. C. Herring, *J. Urol.* **88**, 545 (1962).
- [87] G. Schubert, G. Reck, H. Jancke, W. Hraus, C. Patzelt, *Urol. Res.* **33**, 231 (2005).
- [88] F. Martinon, *Immunological Reviews* **233**, 218 (2010).
- [89] H. Ringertz, *Acta Cryst.* **19**, 286 (1965).
- [90] R. Shirley, *Science* **152**, 1512 (1966).
- [91] A. Hesse, H.-J. Schneider, W. Berg, E. Heinzsch, *Invest. Urol.* **12**, 405 (1975).
- [92] F. Grases, A. I. Villacampa, A. Costa-Bauzá, O. Söhnel, *Scanning Microscopy* **13**, 223 (1999).
- [93] A. Z. Zellelow, K.-H. Kim, R. E. Sours, J. A. Swift, *Crystal Growth And Design* **10**, 418 (2010).
- [94] Y. M. F. Marickar, A. Salim, *Urol. Res.* **37**, 359 (2009).
- [95] K. Lonsdale, P. Mason, *Science* **152**, 1511 (1966).

- [96] D. Daoussis, V. Panoulas, T. Toms, H. John, I. Antonopoulos, P. Nightingale, K. M. J. Douglas, R. Klocke, G. D. Kitas, *Arthritis Research And Therapy* **11**, R116 (2009).
- [97] D. A. Fink, R. E. Sours, J. A. Swift, *Chem. Mater.* **15**, 2718 (2003).
- [98] Z. Wang, J. Seidel, G. Wolf, E. Königsberger, *Thermochimica Acta* **354**, 7 (2000).
- [99] R. N. Allen, M. K. Shukla, J. Leszczynski, *Int. J. Quant. Chem.* **100**, 801 (2004).
- [100] M. Altarsha, G. Monard, B. Castro, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **761**, 203 (2006).
- [101] H. Ringertz, *Acta Cryst.* **20**, 397 (1966).
- [102] G. Schubert, G. Reck, H. Jancke, W. Kraus, C. Patzelt, *Urol Res.* **33**: 231–238 (2005).
- [103] S. Parkin, H. Hope, *Acta Cryst. B* **54**, 339 (1998).
- [104] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Zeitschrift für Kristallographie* **220**, 567 (2005)
- [105] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- [106] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [107] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
- [108] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [109] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie M. L. Cohen, *J. Comput. Phys.* **131**, 133 (1997).
- [110] G. P. Francis, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 4395 (1990).
- [111] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- [112] R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- [113] Z. H. Levine, D. C. Allan, *Phys. Rev. B* **43**, 4187 (1991).
- [114] U. Schönberger, F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **52**, 8788 (1995).
- [115] S. Q. Wang, H. Q. Ye, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L197 (2003).
- [116] D. J. Sutor, S. Scheidt, *Br. J. Urol.* **40**, 22 (1968).
- [117] C. Rinaudo, R. Boistelle, *J. Cryst. Growth* **49**, 569 (1980).
- [118] G. Artioli, N. Masciocchi, E. Galli, *Acta Cryst. B* **53**, 498 (1997).
- [119] H. Eyring e M. Z. Polanyi, *Z. Phys. Chem. B*, 12 (1931) 279.
- [120] M. J. Nye in *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*; Ed. F. L. Holmes e T. Levere, MIT Press, Cambridge, (2000); pp. 367-400.
- [121] (a) H. M. James e A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 825.
(b) A. S. Coolidge e H. M. J. James, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 811.

- [122] J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 645.
- [123] K. Ohno, N. Kamiya, N. Asakawa, Y. Inoue e M. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 8161.
- [124] (a) K. Ohno, N. Kamiya, Y. Inoue e M. Sakurai, *Chem. Phys. Lett.* 341 (2001) 387.
(b) S. Nakajima, K. Ohno, Y. Inoue e M. Sakurai, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 2867-2874.
- [125] M. Yoda, Y. Inoue e M. Sakurai, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 14569-14575.
- [126] (a) S. J. Titmuss, P. L. Cummins, A. A. Bliznyuk, A.P. Rendell e J. E. Gready, *Chem. Phys. Lett.*, 320 (2000) 169-176.
(b) S. S. Titmuss, P. L. Cummins, A. P. Rendell, A. A. Bliznyuk e J. E. Gready, *J. Comput. Chem.*, 23 (2002) 1314-1322.
(c) M. C. Hutter e V. Helms, *Int. J. Quant. Chem.*, 95 (2003) 479-486.
- [127] W. Yang e D. G. Drueckhammer, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5986-5994.
- [128] L. Ren, C. H. Martin, K. J. Wise, N. B. Gillespie, H. Luecke, J. K. Lanyi, J. L. Spudich e R. R. Birge, *Biochemistry*, 40 (2001) 13906-13914.
- [129] N. Kurita, Y. Sengoku e H. Sekino, *Chem. Phys. Lett.*, 372 (2003) 583.
- [130] E. Nikitina, V. Sulimov, V. Zyets e N. Zaitseva, *Int. J. Quant. Chem.*, 97 (2004) 747.
- [131] F. Pichierri e A. Serai, *Chem. Phys. Lett.*, 322 (2000) 536-542.
- [132] Drude, P. Zur electronen theorie der matalle. *Annalen der Physik*, v.1, p. 566, 1900; v.3, p.369, 1900.
- [133] Kittel, C. *Introdução à Física do estado sólido*. Tradução: LUIZ, M. A. 5a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1978. 572p.
- [134] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review B* 1964, 136, B864.
- [135] Kohn, W; Sham, L. *Physical Review B* 1965, 140, 1133.
- [136] Parr, R. G.; W., Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1989 ed.; Oxford University Press: New York, 1989; Vol. 16.
- [137] Drude, P. Zur electronen theorie der matalle. *Annalen der Physik*, v.1, p. 566, 1900; v.3, p.369, 1900.
- [138] Kittel, C. *Introdução à Física do estado sólido*. Tradução: LUIZ, M. A. 5a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1978. 572p.
- [139] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review B* 1964, 136, B864.
- [140] Kohn, W; Sham, L. *Physical Review B* 1965, 140, 1133.
- [141] Parr, R. G.; W., Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1989 ed.; Oxford University Press: New York, 1989; Vol. 16.
- [142] T. Frauenheim et al., *Journal of Physics-Condensed Matter* 14, 3015 (2002).

- [143] M. Elstner et al., *Physical Review B* 58, 7260 (1998).
- [144] D. Porezag et al., *Physical Review B* 51, 12947 (1995).
- [145] J. M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, and F. Bassani, *Physical Review B* 57, 6493 (1998).
- [146] A. Di Carlo, A. Reale, L. Tocca, and P. Lugli, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 34, 1730 (1998).
- [147] C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. T. Chan, *Physical Review Letters* 70, 611 (1993).
- [148] P. Ordejón, D. Lebedenko, and M. Menon, *Physical Review B* 50, 5645 (1994).
- [149] M. Menon and K. R. Subbaswamy, *Physical Review B* 55, 9231 (1997).
- [150] F. Bloch, "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern", *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [151] Martin, Richard M., *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, 2004.
- [152] J. Harris, *Physical Review B* 31, 1770 (1985).
- [153] G. Seifert, H. Eschrig, and W. Bieger, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Leipzig* 267, 529 (1986).
- [154] A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, and Y. Ohta, *Journal of Physics C-Solid State Physics* 21, 35 (1988).
- [155] W. Matthew, C. Foulkes, and R. Haydock, *Physical Review B* 39, 12520 (1989).