

Francisco Franciné Maia Júnior

*4H-SiC, ZnSe/ZnS, MAA's e CCCA's:
Propriedades de transporte, eletrônicas,
vibracionais e óticas*

Fortaleza – CE

Abril / 2005

Francisco Franciné Maia Júnior

*4H-SiC, ZnSe/ZnS, MAA's e CCCA's:
Propriedades de transporte, eletrônicas,
vibracionais e óticas*

Dissertação apresentada à Coordenação da
Pós-Graduação de Física da Universidade Fe-
deral do Ceará para a obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Abril / 2005

Dissertação de Mestrado sob o título “*4H-SiC, ZnSe/ZnS, MAA's e CCCA's: Propriedades de transporte, eletrônicas, vibracionais e óticas*”, defendida por Francisco Franciné Maia Júnior e aprovada em 20 de junho de 2005, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire
Departamento de Física - UFC
Orientador

Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira
Departamento de Física - UFMG

Prof. Dr. Alexandre Holanda Sampaio
Departamento de Engenharia de Pesca - UFC

*Dedico esta dissertação a meus pais,
Franciné Maia e Maria do Céu,
que criaram-me sob a luz da honestidade e honradez,
e aos meus irmãos, Adagnom, Agamenom e Adaguimário,
que ensinaram-me a força da unidade.*

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos para:

– Professor Doutor Valder Nogueira Freire, por ter me inserido no ambiente da pesquisa acadêmica, pela possibilidade de participação em projetos de pesquisa, orientação desta dissertação e também pelo seu inestimável apoio dado desde o início de minha vida acadêmica, tendo sempre uma visão aguçada para o futuro.

– Professor Doutor Gil de Aquino Farias, pela colaboração nos trabalhos desenvolvidos ao longo da graduação e do mestrado,

– Professor Doutor José Alexander de King Freire, pela colaboração nos trabalhos sobre confinamento quântico em heteroestruturas,

– Professor Doutor Alexandre Holanda Sampaio, Professor Doutor Benildo Sousa Cavada e a Doutoranda em Bioquímica Kyria Santiago Nascimento, pela possibilidade do contato com a Bioquímica, através do estudo das moléculas micoporinas do tipo amino ácidos,

– Professor Doutor Jorge Luis, da Universidade Federal de Pelotas - RS, pela possibilidade do estudo sobre cinzas de cascas de arroz,

– Coordenador da Pós-Graduação em Física, Professor Doutor José Soares de Andrade Júnior, e o vice-coordenador, Professor Doutor Josué Mendes Filho.

– Doutor Ewerton Wagner dos Santos Caetano, pelo suporte dado no estudo dos métodos *ab initio* e ajuda dispensada na finalização desta presente dissertação,

– Doutorando Ricardo Pires dos Santos, pela minha iniciação na pesquisa em cerâmicas,

– Professor Doutor Sylvio Canuto, pelo suporte no uso do software Gaussian03, em São Paulo.

– Doutor Jeanlex Soares de Souza, pelas ótimas discussões sobre Física de Semicondutores,

– os amigos Teldo, Rosa e Marilza, pela ajuda e apoio dado durante a redação deste

monografia, tornando-se minha família por aqui,

– colega de trabalho e amigo, Marcelo Zimmer Sampaio Flores, pelas discussões sobre métodos ab initio e formatação de tabelas usadas nesta monografia,

– os colegas de graduação e mestrado, marinheiros do mesmo navio, Aristeu, Bruno Bastos, Bruno Sales, David, Ednilson, Kátia, Leandro, Valderlan, Victor e Wagner, pelos esforços conjuntos nos momentos decisivos do curso e, em especial, Cláudio Lucas e Felipe Munarim, pela iniciação ao uso do Latex,

– a Mestranda Luciana Magalhães, por tornar o ambiente de trabalho do grupo mais alegre com sua simpatia e capacidade de trabalho,

– Programa de Residência Univesitária, na pessoa de Cláudia Mont’Alverne, coordenadora do programa à época, que sem o qual dificilmente teria concluído o curso de Física e aos amigos que lá fiz, Alito, Ednaldo, Eliomácio e Rogleijiania, pelo suporte emocional necessário à vida em comunidade,

– Todos os professores que conheci e com os quais aprendi muito durante a graduação e o mestrado,

– A minha família, que tanto me ajudou nos momentos difíceis.

*“Não te dei face, nem lugar que te seja próprio,
nem dom que te faça particular, ó Adão,
a fim de que tua face, teus lugares e
teus dons, tu os desveles,
conquistas e possuas por ti mesmo.
Natureza definida de outras espécies
em leis por mim estabelecidas.*

*Mas tu, a que nenhum confim delimita, por teu próprio arbítrio,
entre as mãos daquele que te colocou, tu te defines a ti mesmo.*

Te pus no mundo, a fim de que possas contemplar melhor o que contém o mundo.

*Não te fiz celeste nem terrestre, mortal ou imortal,
a fim de que tu mesmo, livremente, à maneira de um bom pintor
ou de um hábil escultor,
descubras a tua própria forma...”*

Oratio de hominis dignitate - Picco della Mirandolla

Resumo

Nesta dissertação são abordados quatro diferentes temas: transporte eletrônico em semicondutores *bulk*, confinamento quântico em heteroestruturas semicondutoras, cálculos *ab initio* em moléculas orgânicas e fotoluminescência de cerâmicas de cinzas de cascas de arroz. Aspectos das propriedades de transporte no regime transiente do 4H-SiC foram estudados. Foi observado um *overshoot* na velocidade de arraste dos elétrons, com forte anisotropia no comportamento da velocidade nas direções paralela e perpendicular ao eixo *c* do cristal. Também foram efetuados cálculos de propriedades de transporte neste material para diferentes temperaturas. No confinamento quântico em poços ZnSe/ZnS, verificamos a influência sobre os níveis energéticos dos portadores e a energia total do exciton ($e - lh$, $e - so$ e $e - hh$) de parâmetros como interfaces graduais, posição relativa do poço abrupto, três situações de *strain* (dois tipos de *strain* pseudomórfico e o *strain free-standing*) e a presença do campo piezoelétrico induzido quando se considera o crescimento na direção (111). Foi verificado que apesar dos elétrons não sofrerem efeitos do descasamento da rede cristalina (*strain*) para os diferentes tipos de *strain*, o mesmo não acontece para os excitons. Cálculos *ab initio* foram realizados para as micosporina-glicina, palitina e asterina-330, tendo sido obtidos posições atômicas, população de cargas, densidade eletrônica, espectros vibracionais Raman e infravermelho, bem como os estados HOMO-LUMO. Tais resultados mostraram-se relativamente sensíveis ao nível de cálculo utilizado. Finalmente, foram preparadas e caracterizadas cerâmicas de cinzas de cascas de arroz (CCCA's). A fotoluminescência das mesmas mostrou-se dependente da granulometria das partículas das cinzas assim como do tratamento químico (lavagem com ácido antes da preparação).

Abstract

Four different themes are approached in this work: electronic transport in bulk semiconductors, quantum confinement in semiconductor heterostructures, *ab initio* calculations for organic molecules and the photoluminescence of ceramics made of rice husk ashes. Transport properties in the transient regime of 4H-SiC were studied. It was observed a characteristic drift velocity overshoot with strong anisotropy in its behaviour along both directions parallel and perpendicular to the c crystalline axis. Transport properties for this material were calculated for different temperatures. The quantum confinement in ZnSe/ZnS quantum wells was examined, with emphasis on the excitonic properties (binding and total energy of $e-lh$, $e-so$ and $e-hh$ excitons) and how they are affected by the existence of graded interfaces, abrupt well relative position, strain effects (two types of pseudomorphic strain and free-standing strain) and the presence of a lattice mismatch induced piezoelectric field in the case of crystal growth along the (111) direction. It was observed that, despite small effects of lattice mismatch strain on the electronic confinement, the excitonic confinement is particularly sensitive to strain. *Ab initio* calculations were performed for mycosporine-glycine, palytine and 330-asterine. Atomic positions, charge populations, electronic density, Raman and infrared vibrational spectra and HOMO-LUMO states were obtained showing a significant variation with the calculation level. At last, samples of ceramic made of rice husk ashes were prepared and characterized. Their photoluminescence varied with the granulometry of the ash particles and depends on the chemical treatment used (acid bath before preparation).

Lista de Figuras

1	Comparativo entre as escalas de comprimento	p. 17
2	LED´s produzido pela Nichia Co.	p. 21
3	<i>gap</i> de alguns materiais <i>vs</i> parâmetro de rede	p. 22
4	Absorção ótica de alguns organismos coletados na Praia do Pacheco - Ce	p. 25
5	Carbono poroso obtido a partir de cascas de arroz	p. 26
6	Sequência de empacotamento da camada dupla de átomos para os polítipos mais comuns de carbeto de silício, 3C-, 2H-, 4H- e 6H-SiC.	p. 29
7	Zona de Brillouin de uma rede hexagonal	p. 31
8	Estrutura de bandas dos politipos 3C-, 2H-, 4- e 6H-SiC. A linha sólida é para os resultados obtidos pelo potencial de troca-correlação PW enquanto a linha pontilhada para aqueles obtidos pelo potencial EV.	p. 32
9	Evolução temporal da velocidade de arraste dos elétrons para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K, 673 K e 1073 K	p. 37
10	Aceleração dos elétrons em função do tempo para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K, 673 K e 1073 K	p. 39
11	Evolução temporal da energia térmica dos elétrons para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K, 673 K e 1073 K	p. 40
12	Taxa de variação da energia dos elétrons em função do tempo para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K, 673 K e 1073 K	p. 41

13	Instante de pico (eixo esquerdo) e velocidade máxima alcançada (eixo direito) para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K (linha sólida), 673 K (linha tracejada) e 1073 K (linha ponto-tracejada)	p. 42
14	Tipos de gap de energia: direto (esquerda) e indireto (direita).	p. 43
15	Potencial de um poço quântico finito.	p. 44
16	Esquema de uma superrede e de seu perfil de pontencial.	p. 47
17	Potencial de um poço quântico finito mostrando as interfaces (regiões cinza) e a posição relativa ao poço abrupto de largura L usando o parâmetro α	p. 48
18	Redes cristalinas com parâmetros de rede diferentes	p. 50
19	Influência dos três tipos de <i>strain</i> sobre a estrutura de bandas do poço quântico: (1) Pseudomórfico do tipo I, (2) Pseudomórfico do tipo 2; e, (3) <i>free-standing</i>	p. 51
20	Campo piezoelétrico dentro do poço ocasionado pelo <i>strain</i> pseudomórfico 1 (só o poço é tensionado)	p. 54
21	Estado fundamental dos portadores em função da espessura da interface ($w_1 = w_2$ e $\alpha = 1$), considerando os três casos de <i>strain</i> (1 - Pseudomórfico 1, 2 - Pseudomórfico 2, e 3 - <i>Free-standing</i>) para três larguras de poços, 30 (traço-pontilhada), 50 (tracejada) e 100 Å(sólida).	p. 62
22	Estado fundamental (E_0) e primeiro estado excitado dos portadores em função da espessura da interface ($w_1 = w_2$ e $\alpha = 1$), considerando o <i>strain</i> Pseudomórfico 1 para três larguras de poços, 30 (traço-pontilhada), 50 (tracejada) e 100 Å(sólida).	p. 63
23	Curvas de níveis da diferença energética entre os poços gradual e abrupto para a energia dos portadores em duas larguras de poços, 40 e 80 Å.	p. 64
24	Assimetria interfacial, w_2/w_1 , para poços de 30 (ponto-tracejada), 50 (tracejada) e 100 Å (sólida).	p. 64
25	Energia total do exciton em função da largura do poço considerando interface de 0 (pontilhada), 5 (tracejada), 10 (sólida) e 15 Å (sólida) para os três tipos de <i>strain</i> : pseudomórfico 1, pseudomórfico 2 e <i>free-standing</i>	p. 65

26	Efeito do campo piezoelétrico sobre os níveis de energia dos buracos para poços de 20 (ponto-tracejada), 50 (tracejada) e 80 Å (sólida).	p. 66
27	Moléculas: Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330	p. 67
28	MAA's e seus máximos de absorção.	p. 69
29	Esquema do processo bioquímico de Shikimato, mostrando estágios intermediários e enzimas catalizadoras (numeradas) . DAHP, 3-deoxi-D-arabinoheptulosinato-7-fosfato; EPSP, 5-enolpiruvilshikimato-3-fostato. Enzimas: 1, DAHP sintase; 2, DHQ sintase; 3, DHQ desidratase; 4, shikimato desidrogenase; 5, shikimato quinase; 6, EPSP sintase; 7, co-rismato sintase. R2, aminoácidos e amino-alcoóis caracterizando cada MAA especificamente.	p. 70
30	Praia do Pacheco - Ceará.	p. 70
31	HOMO (esquerda) e LUMO (direita) para a Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330	p. 90
32	Densidade Eletrônica Total para Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330	p. 91
33	Visualização gráfica da população de cargas Mulliken e APT. A escala cromática indica: vermelho (-1), preto (0) e verde (+1), onde os valores intermediários de cargas também tem cores intermediárias entre estas principais.	p. 92
34	Atividade Raman para a Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330 usando dois métodos de cálculos: HF (tracejada) e DFT (sólida). . . .	p. 96
35	Espectro infra-vermelho da Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330 usando dois métodos de cálculos: HF (tracejada) e DFT (sólida). . . .	p. 97
36	Origem e possíveis trajetos tecnológicos das cascas de arroz	p. 102
37	Fotoluminescência das CCCA's em três situações: material bruto (sólida), material refinado (retirado os restos de cascas), com (pontilhada) e sem tratamento químico (tracejada.)	p. 104
38	Fotoluminescência das CCCA's com diferentes granulometrias das cinzas.	p. 105

Lista de Tabelas

1	Gaps de energia dos politipos 3C-, 2H-, 4- e 6H-SiC [1].	p. 28
2	Massas efetivas dos politipos 3C-, 2H-, 4- e 6H-SiC	p. 33
3	Parâmetros do compostos ZnSe e ZnS	p. 61
4	Parâmetros do compostos ZnSe e ZnS	p. 61
5	Posições atômicas em coordenadas cartesianas da micosporina-glicina calculadas pelos métodos HF e DFT.	p. 85
6	Posições atômicas em coordenadas cartesianas da palitina calculadas pelos métodos HF e DFT.	p. 86
7	Posições atômicas em coordenadas cartesianas da asterina-330 calculadas pelos métodos HF e DFT.	p. 87
8	Gaps HOMO-LUMO da micosporina-glicina, palitina e asterina-330 obtidos pelas aproximações de HF e DFT.	p. 88
9	Micosporina-glicina: População de cargas ATP e Mulliken.	p. 93
10	Palitina: População de cargas ATP e Mulliken.	p. 94
11	Asterina-330: População de cargas ATP e Mulliken.	p. 95
12	Modos normais de vibrações: micosporina-glicina, palitina e asterina-330. Resultados obtidos pelas aproximações de HF e DFT. Unidade de cm^{-1}	p. 98
13	Cont.: Modos normais de vibrações: micosporina-glicina, palitina e asterina-330. Resultados obtidos pelas aproximações de HF e DFT. Unidade de cm^{-1}	p. 99
14	Cont.: Modos normais de vibrações: micosporina-glicina, palitina e asterina-330. Resultados obtidos pelas aproximações de HF e DFT. Unidade de cm^{-1}	p. 100

Sumário

Introdução	p. 15
0.1 Escopo	p. 26
1 Transporte eletrônico em 4H-SiC	p. 27
1.1 Fundamentos e Aplicações	p. 28
1.2 Estrutura de Bandas	p. 31
1.2.1 Aproximação da Massa Efetiva	p. 32
1.3 Aproximação do Tempo de Relaxação	p. 35
1.4 Regimes Transientes de Elétrons em 4H-SiC	p. 36
2 Confinamento quântico em poços quânticos ZnSe/ZnS	p. 43
2.1 Do Poço Quântico Teórico à Idéia de Heteroestruturas	p. 44
2.2 A Interface Gradual	p. 47
2.2.1 Os Operadores Energia Cinética e <i>Momentum</i>	p. 49
2.3 Tensão do Descasamento entre os Parâmetros de Rede	p. 50
2.3.1 Campo Piezoelétrico	p. 53
2.4 Cálculo do Exciton	p. 54
2.4.1 A Energia de Ligação	p. 56
2.4.2 Método do Potencial Efetivo	p. 58
2.5 Poços Quânticos ZnSe/ZnSSe	p. 60
3 Cálculos <i>ab initio</i> de Micosporinas do tipo aminoácidos - MAA's	p. 67
3.1 Métodos <i>ab initio</i>	p. 71

3.2	Propriedades Estruturais	p. 84
3.3	Propriedades Eletrônicas	p. 88
3.4	Propriedade Vibracionais	p. 96
4	Cerâmicas de Cinzas de Cascas de Arroz	p. 101
4.1	Cascas de Arroz	p. 101
4.2	Cerâmicas de Cinzas de Cascas de Arroz	p. 102
4.2.1	Fotoluminescência	p. 103
	Conclusões	p. 106
	Perspectivas	p. 108
	Referências	p. 109

Introdução

Nesta monografia apresentamos resultados sobre as pesquisas que desenvolvemos sobre transporte eletrônico no 4H-SiC no regime transiente; confinamento de portadores e excitons em poços quânticos ZnSe/ZnS levando em conta efeitos de *strain*; cálculos *ab initio* das características estruturais e vibracionais de micopsporinas do tipo aminoácidos; caracterização de cinzas de cascas de arroz e luminescência de suas cerâmicas. Estes temas variados se incluem no escopo da nanociência, cuja origem e aplicações são brevemente abordadas neste capítulo introdutório. Este fornece também um primeira e sucinta visão dos temas investigados na monografia.

Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Brittanica on the head of a pin? *Richard P. Feynman* [2].

Nanociência: da idéia a produtos

A palestra na qual Feynman proferiu a indagação acima é considerada o nascimento da nanotecnologia. Naquela data, tais idéias inovadoras tornaram-se diretrizes à pesquisa sobre a manipulação de moléculas e átomos individualmente. Ainda nesta palestra, ele lançou dois desafios para os quais ofereceu um prêmio simbólico de US\$ 1.000,00 por acreditar que a concorrência entre pesquisadores aceleraria o desenvolvimento de novas técnicas de manipulação da matéria [2]. Dos dois desafios lançados, um foi alcançado – que consistia em construir um motor elétrico com um volume de $1/64 \text{ in}^3$ – e o outro permanece em aberto – a redução de um texto completo por um fator de $1/25.000$. Em 1990, a IBM deu o primeiro passo nessa direção quando “escreveu” sua sigla usando poucos átomos [3]. Além da questão do armazenamento de informações, que por si só tem uma grande importância, outras aplicações foram discutidas como, por exemplo, a manipulação de biomoléculas, a miniaturização dos computadores, entre outras. Paralelamente, a indústria eletrônica buscou o aperfeiçoamento de seus produtos, gerando uma demanda por novas técnicas de manipulação em pequena escala tendo em vista a observância da Lei de Moore¹ [4]. Atualmente, as dimensões do *gate* no processador AMD 64 X2-4800+ produzido pela AMD são de 90 nm [5].

¹Essa lei afirma que o número de componentes básicos por circuito integrado (*chips*) dobraria a cada período de 12 meses.

Existe, no presente, uma euforia sobre o tema nanoteciência ocasionada pela sua extensa lista de aplicabilidade em diferentes setores. Essa gama de aplicações gerou uma divergência conceitual, dificultando estudos mercadológicos mais precisos. Então, antes de prosseguir, discutiremos brevemente sobre a essência/definição da nanotecnologia [6].

O que é Nanotecnologia?

A essência da **Nanotecnologia** é baseada nas dimensões dos objetos que são estudados e desenvolvidos nesse campo. As dimensões envolvidas são de escala sub-micrométrica e a unidade fundamental é o *nanômetro* ($10^{-9}m$). Na Fig. 1 temos uma representação mostrando a relação entre as escalas dos objetos naturais e aqueles criados pelo homem. A fim de formalizarmos o conceito de nanotecnologia, podemos destacar três abordagens complementares²:

1. Pesquisa e desenvolvimento de tecnologia em níveis atômicos, moleculares e/ou macromoleculares, na escala entre 1 e 100 nm;
2. Criação e uso de estruturas, dispositivos e sistemas que tenham suas propriedades e funções baseadas nas suas dimensões;
3. Habilidade para controlar ou manipular na escala atômica.

A transição da pesquisa em nanociência para produtos manufaturados ainda é limitada atualmente. No entanto, alguns produtos têm alcançado o mercado relativamente rápido e causado impactos significativos. Por exemplo, a nova forma do carbono – o nanotubo – foi descoberto por Sumio Iijima em 1991 [7]. Em 1995, foi verificado que nanotubos de carbono eram excelentes fontes de emissão de elétrons [8]. Em 2000, a lâmpada “jumbotron”, uma lâmpada baseada nos nanotubos de carbono, foi disponibilizada como um produto comercial e, atualmente, é usada na iluminação de alguns estádios esportivos. Por outro lado, o período entre a modelagem das propriedades do germânio e o primeiro produto comercial, o transistor de rádio, foi de 23 anos [9].

²Definição adotada pela *National Nanotechnology Initiative* (NNI), uma instituição responsável pelo plano diretor para a pesquisa e desenvolvimento em nanotecnologia nos Estados Unidos.

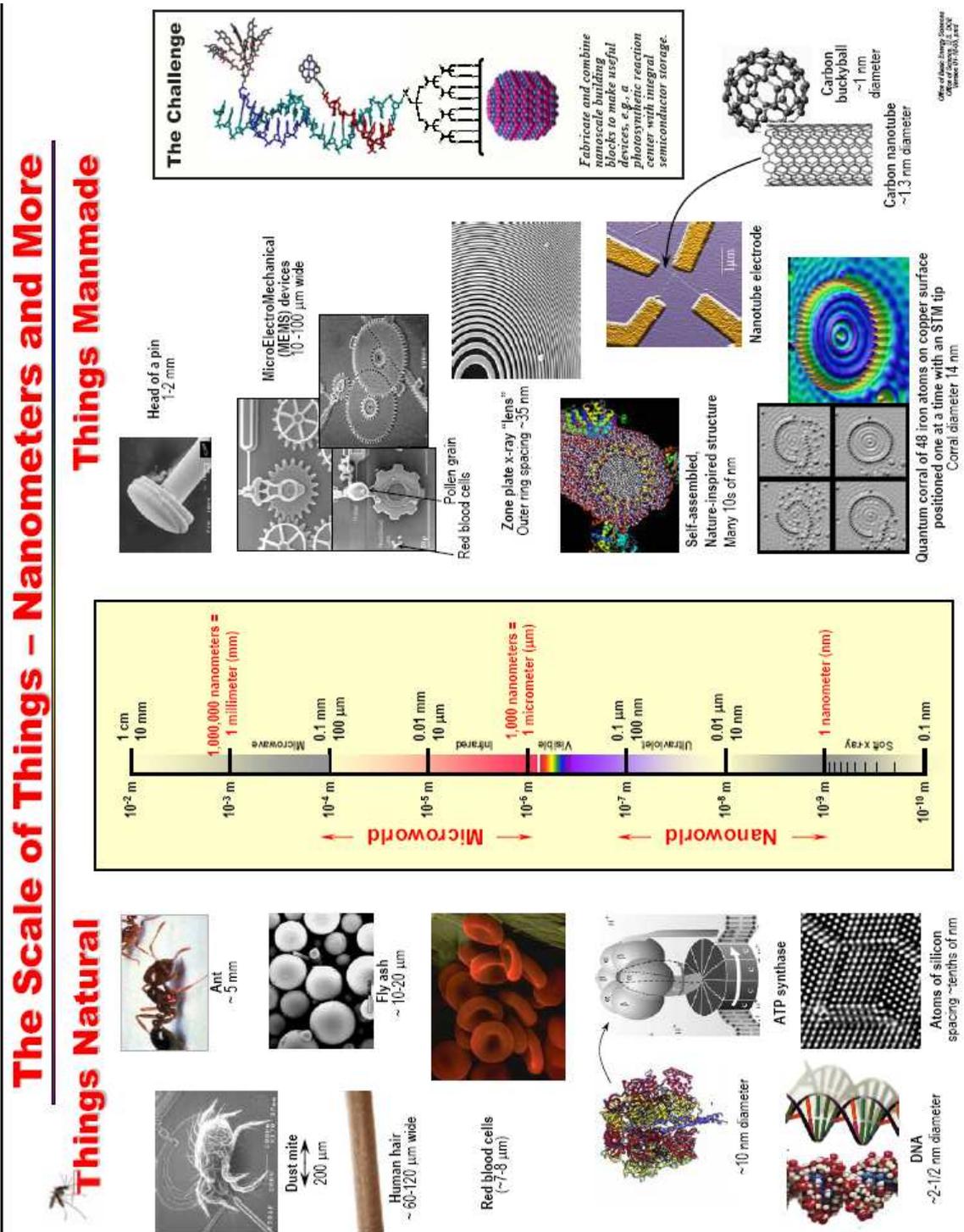


Figura 1: Comparativo entre as escalas de comprimento

Aplicações

As técnicas e/ou produtos desenvolvidos pela nanociência apresentam um grande espectro de aplicações envolvendo muitos setores econômicos [10, 11]. É possível que a principal aplicação lembrada ao se mencionar o termo nanotecnologia seja o de dispositivos eletrônicos, uma vez que tais dispositivos alcançaram um alto nível de popularidade, estando presentes em muitos aparelhos de uso diário como, por exemplo, computadores, celulares, câmeras digitais, DVD *players* entre outros. Apesar da importância inquestionável deste ramo nanotecnológico, existe muitos outros que devem ser considerados.

Na década de 1990, alguns estudos sobre os impactos tecnológicos os quais a nanociência pode propiciar na indústria como um todo e, conseqüentemente, sobre o mercado foram realizados nos Estados Unidos por comitês constituídos de especialistas e uma síntese dos resultados obtidos é mostrado na relação abaixo onde os principais campos da sociedade que sofrerão esses impactos são exibidos [12, 13, 14]:

- Indústria automotiva e aeronáutica: novos compostos baseados em nanopartículas podem ser usados para reduzir o peso dos objetos, produzir tintas para uso externo e que não necessitem de lavagens, novos plásticos não-inflamáveis, eletrônica para os controles etc;
- Eletrônica e comunicação: todas as mídias graváveis usando nanocamadas e nanopontos, monitores (*displays*) planares, tecnologia sem-fio, novos dispositivos e processos que revolucionem toda a tecnologia da eletrônica e comunicação, aumentando por um fator de milhares a capacidade de armazenamento de dados e velocidade de processamento à baixo custo e com alta eficiência;
- Materiais e química: catalizadores que aumentem a eficiência energética das indústrias químicas e aumentar a eficiência da combustão dos veículos motorizados, lubrificantes etc;
- Farmacologia e ciências da vida: novas drogas nanoestruturadas, gene e *drug delivery* levados para sítios específicos no corpo, biocompatibilidade para substituição de ossos, auto-diagnósticos para uso doméstico, materiais para a regeneração de tecidos e ossos, filtros solares mais eficientes;
- Manufatura: engenharia precisa baseada na nova geração de microscópios e técnicas de medidas, novos processos e ferramentas para manipular a matéria em nível atômico, nanopartículas sinterizadas em materiais *bulk* com propriedades especiais

que pode ser sensores para indicar falhas, auto-organização de estruturas a partir de moléculas, materiais inspirados na biologia e bioestruturas;

- Tecnologias energéticas: novos tipos de baterias, fotossíntese artificial para energia limpa, células solares baseadas em poços quânticos, células de combustível;
- Meio ambiente: membranas seletivas que podem filtrar contaminantes ou até mesmo o sal a partir da água, armadilhas nanoestruturadas para a remoção de poluentes oriundos de efluentes industriais, redução das fontes de poluição, redução no consumo energético.

Observando a base comum dos fenômenos nanoscópicos, onde não há distinção entre física, química e biologia devido às dimensões envolvidas serem da mesma ordem de moléculas (escala nanométrica), não é admirável que a nanociência tenha um aspecto multidisciplinar envolvendo diversas áreas do conhecimento. A física, através da teoria quântica, assume um papel importante no estudo de moléculas, nanocristais e heteroestruturas semicondutoras (poços, fios e pontos quânticos) e, de outro lado, o uso do efeito túnel para o desenvolvimento de microscópios de tunelamento com o qual foi possível ter acesso a informações sobre a geometria e a densidade de cargas no mundo nanométrico também tem papel de destaque. Como ferramenta teórica, a computação tem contribuído através do desenvolvimento de algoritmos e *softwares* para cálculos e simulações cada vez mais precisos dos objetos nanométricos e, com o avanço na velocidade de processamento, tem permitido a inclusão de um número maior de átomos nos cálculos. A partir da química, o controle sobre a cinética das reações químicas para a formação dos compostos e nanoestruturas, a funcionalização de nanocristais e a estabilização dos novos materiais são essenciais ao desenvolvimento da nanociência.

Por outro lado, a biologia e a bioquímica, utilizando-se dos conhecimentos acerca das estruturas biológicas, permitirá que novos objetos possam ser idealizados baseando-se na natureza. Além disso, o uso de pontos quânticos como marcadores de macro-moléculas e células desempenhará essa função melhor do que as substâncias marcadoras convencionais para o entendimento do funcionamento celular assim como ajudará a medicina na identificação de células cancerosas e estudos sobre a evolução de tumores, por exemplo [15]. Novas drogas com funcionalidade mais precisa, construídas a partir de uma geometria pré-determinada baseada na configuração espacial do sítio ativo a qual se ligará, e a implementação do sistema *drug delivery* beneficiarão pessoas com doenças crônicas e de uso contínuo de medicamentos, permitindo um avanço considerável na farmacologia. Produtos cosméticos poderão assumir o papel preventivo de danos na pele (por exemplo,

a adição de substâncias que tenham maior eficiência na absorção da radiação ultravioleta). A ciência dos materiais poderá desenvolver produtos mais resistentes (compósitos) e, também, materiais com uma bio-compatibilidade elevada, reduzindo a rejeição em implantes.

Neste trabalho, focalizaremos o estudo dos materiais semicondutores pelo fato destes assumirem grande importância na indústria eletrônica e, também, ter-se uma expectativa considerável acerca do uso dos pontos quânticos tanto na biologia celular como na medicina. Nesse caso, as propriedades de confinamento quântico constituem a chave do entendimento e modelagem para a produção dos mesmos. De modo preliminar, a análise das propriedades de transporte eletrônico de semicondutores alicerça a definição de massa efetiva, tão importante dentro da física de semicondutores. Ademais, a determinação do regime transiente no transporte eletrônico é importante para a modelagem de novos dispositivos em escala nanométrica. Por outro lado, estudos sobre as propriedades físicas de algumas moléculas orgânicas (MAA's) é realizado visando compreender o fenômeno da absorção óptica presente nesses sistemas com o intuito de comparar com a absorção óptica de materiais semicondutores como o TiO_2 (principal componente inorgânico usado em filtros solares). Por fim, as propriedades das cinzas de cascas de arroz assim como de suas cerâmicas são estudadas objetivando entender o fenômeno de luminescência de suas cerâmicas e relacionar com as variáveis de controle como pressão, diâmetro médio das partículas e tempo de prensagem.

Transporte eletrônico em 4H-SiC

A pesquisa em semicondutores de *gap* largo foi motivada pela necessidade de dispositivos operantes em níveis de alta frequência, alta potência, alta temperatura e outros ambientes inóspitos. O SiC tem se mostrado um candidato promissor para uso em dispositivos de alta potência e alta temperatura devido às suas características como velocidade de saturação, condutividade térmica e campo de ruptura dielétrica (*breakdown*) elevados.

Nesse contexto, a compreensão das propriedades de transporte se mostram de interesse para a modelagem de dispositivos que possam vir a produzidos com o SiC. Entretanto, o fenômeno de transporte em semicondutores tem como foco, na maioria dos trabalhos, o regime estacionário enquanto o regime transiente quase não é abordado. Para o composto 4H-SiC não é diferente, pois não há estudos sobre as propriedades de transporte no regime transiente. Por isso, tendo em mente complementar as informações disponíveis sobre o material, determinamos o seu regime transiente do transporte eletrônico observando a anisotropia das bandas de energia e o efeito de temperatura. Usamos um modelo simples

baseado nas equações de balanço do *momentum* e da energia dentro da aproximação do tempo de relaxação, onde as relações do estado estacionário necessárias ao cálculo foram extraídas da referência [16].

Confinamento quântico em poços quânticos ZnSe/ZnS

A necessidade de emissores de luz na região azul-ultravioleta do espectro também contribuiu para a busca de novos materiais onde o composto semiconductor ZnSe mostrou-se interessante para a fabricação de dispositivos emissores de luz (LED's e LD's) por suas qualidades cristalinas, parâmetro de rede semelhante ao do composto GaAs, e valor do *gap* de energia adequado (2,82 eV) [17, 18].



Figura 2: LED's produzido pela Nichia Co.

Muitos dispositivos semicondutores já se beneficiam do uso de materiais nanoestruturados: *lasers* semicondutores baseados em poços quânticos têm sua eficiência aumentada devido à localização dos elétrons e buracos assim como da densidade de estados eletrônicos propiciado por essa geometria. Novo impulso nessa direção aconteceu no início da década de 1990 quando a Nichia Co. disponibilizou no mercado LED's azuis cujo princípio de funcionamento eram poços quânticos de compostos III-nitretos - na figura 2 são mostrados os LED's produzidos pela Nichia Co [19]. A partir desta data, houve um aumento acentuado no interesse por materiais alternativos ao silício para aplicações em opto-eletrônica onde podemos destacar os outros integrantes do grupo III-V e o grupo dos compostos II-VI. Essencialmente, esse interesse é devido apresentarem estruturas de banda as quais têm, como característica marcante um *gap* largo, abrindo possibilidades para o uso desses materiais em dispositivos emissores de luz na região azul-verde do espectro visível [20]. Um dos impactos esperados (e alcançados) foi possibilitar o aumento do armazenamento de informações em dispositivos óticos como CD e DVD. Em 2005, a *Blu-ray Disc Associa-*

tion³ (BDA) deve lançar no mercado DVD-HD, uma nova mídia ótica com a capacidade de armazenamento de até 50 GB⁴ [21]! Concomitante, a produção de LED's emitindo luz branca com uma intensidade equiparável às lâmpadas convencionais e utilizando-se de uma corrente elétrica muito menor despertou a atenção para seu uso na iluminação doméstica,

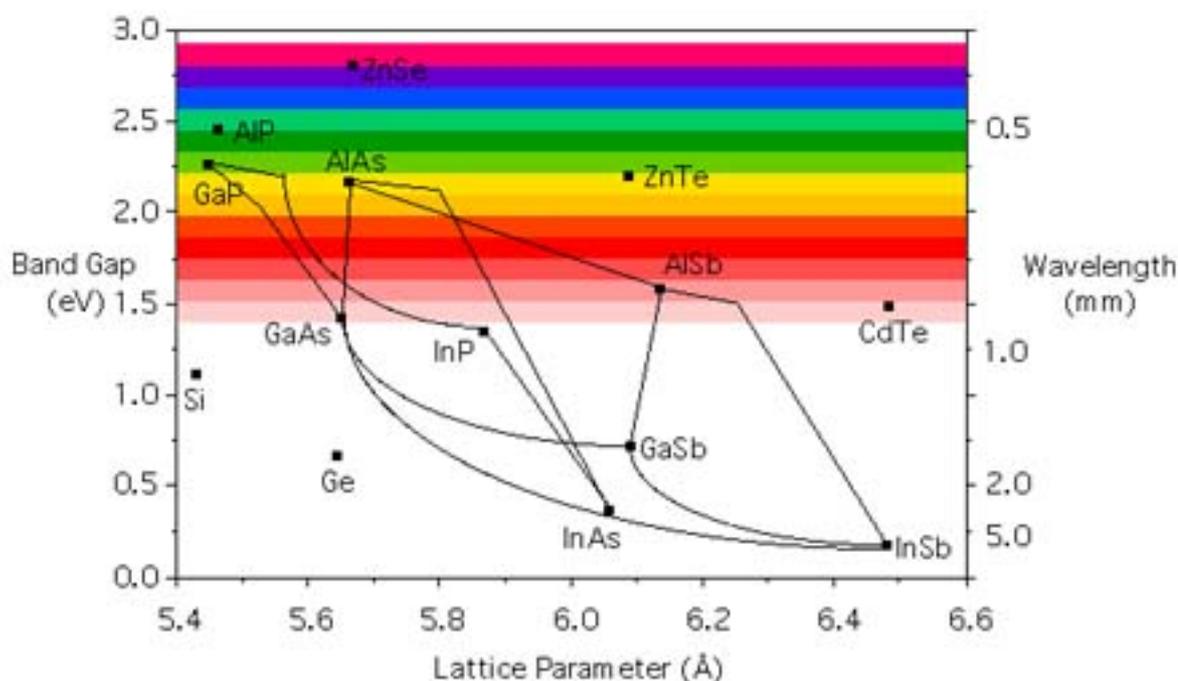


Figura 3: *gap* de alguns materiais vs parâmetro de rede

A afirmação desses dispositivos no mercado está diretamente relacionada ao completo domínio de crescimento de heteroestruturas e, conseqüentemente, à solução de problemas como a existência de defeitos e presença de impurezas nas amostras. Já foi demonstrado que, durante a operação dos atuais dispositivos, a rede de defeitos evolui até a danificação destes dispositivos. As principais técnicas de crescimento utilizadas foram aquelas com controle epitaxial como MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) e variações das mesmas (por exemplo, ALE – *Atomic Layer Epitaxy*), onde tais técnicas são as mais indicadas para a fabricação de heteroestrutura que apresentem descasamento de rede e tensão [17, 18, 22, 23]. Portanto, não há dúvidas

³Associação para a implemetação da tecnologia do *laser* azul em aparelhos eletrônicos formada por gigantes da indústria eletrônica como, Hitachi, JVC, LG, Mitsubishi, Panasonic, Philips, Pioneer, Samsung, Sharp, Sony, Zenith.

⁴Um CD convencional tem a capacidade de armazenamento de 700 MB, ou seja, aproximadamente 1/70 do DVD-HD

de que o aperfeiçoamento do crescimento de heteroestruturas livres de defeitos e, conseqüentemente, com uma vida útil mais longa é a chave para a aceitação de dispositivos opto-eletrônicos baseados nos compostos II-VI, em especial ZnSe e ZnS, pelo mercado.

Os trabalhos teóricos existentes sobre propriedades óticas são restritos, tendo uma modelagem idealizada da situação real, onde, por exemplo, as interfaces não são consideradas⁵ e, também, não há uma abordagem sistemática dos efeitos de *strain* nos sistemas em questão. Visando contribuir com a modelagem de dispositivos semicondutores baseados em poços quânticos ZnSe/ZnS, estudamos as propriedades de confinamento excitônicos nesse sistema considerando a largura do poço variável, efeitos interfaces variando com a espessura. Os cálculos foram realizados dentro da teoria da massa efetiva para determinação das propriedades dos portadores e a aproximação do potencial efetivo para a interação coulombiana entre os mesmos, *i. e.*, no estudo dos excitons. Adicionalmente, consideramos o *lattice mismatch* entre os sistemas através da inclusão dos efeitos de *strain* no potencial de confinamento e do campo piezoelétrico induzido para um caso em particular.

Cálculos ab initio de Micosporinas do tipo aminoácidos - MAA's

Atualmente, os agentes ativos mais utilizados na fabricação de filtros solares pelas indústrias líderes mundiais no setor são substâncias orgânicas [24]. O uso de ingredientes inorgânicos está na fase inicial, onde os principais representantes são os óxidos TiO_2 e ZnO e encontra uma resistência do mercado pelo fato de que os protetores solares produzidos por tais óxidos produzem um “branqueamento” artificial da pele [25, 26, 27].

Filtros solares orgânicos têm sua atividade baseada unicamente em transições eletrônicas moleculares do estado fundamental para estados excitados. Em seguida, a molécula tende a retornar ao seu estado fundamental, emitindo radiações de menor energia (infravermelho, por exemplo); para os compostos inorgânicos, existe também a absorção ocasionada pelas transições eletrônicas (responsável pela proteção em aproximadamente 70%) e um outro fenômeno, o espalhamento, complementando a proteção.

Apesar dos compostos orgânicos (metoxicinamato, oxibenzeno e avobenzeno) serem os ingredientes mais usados na indústria dos cosméticos, estas apresentam problemas como fotoatividade e a produção de oxidantes que podem interagir com outros ingredientes do produto, podendo levar ao extremo de inibir a ação do produto de um modo geral, e com a

⁵Taguchi *et. al* embora tenham caracterizado super-redes, detectando uma região interfacial, o modelo teórico usado por eles na explicação dos fenômenos observados entendia a interface como uma flutuação na largura do poço.

pele, causando irritações. Portanto, novos compostos moleculares com propriedades físicas mais adequadas (menor fotoatividade e baixa reatividade) são desejados e esperados pela indústria. Espera-se que a biologia marinha possa fornecer novos compostos simples e que absorvam nos comprimentos de onda UV, uma vez que já se conhece as moléculas responsáveis pela proteção contra este tipo de radiação presente nos organismos. Existe uma expectativa de que tais compostos sirvam de pilar à evolução dos filtros solares mais eficientes, protegendo contra os raios UV e não produzindo danos na pele devido a uma baixa foto-atividade [27, 28].

Ainda que o interesse acerca das MAA's esteja em evidência, o conhecimento das propriedades físicas destas moléculas são poucos, resumindo-se a estrutura de átomos constituintes e à sua absorção. Estrutura geométrica tri-dimensional, propriedades vibracionais e, até mesmo, estudos sobre seus orbitais moleculares constituem uma lacuna no conhecimento de tais compostos.

No sentido de dar embasamento teórico para as novas moléculas orgânicas de origem marinha, candidatas em potencial para uso em protetores solares, determinamos as propriedades geométricas, vibracionais (infra-vermelho e raman) e eletrônicas (distribuição de cargas ATP e Mülliken; densidade de cargas; e orbitais moleculares, HOMO e LUMO) de três micosporinas do tipo aminoácido: micosporina-glicina, palitina e asterina-330, as quais, nesta ordem, se tornam mais complexas. Os resultados foram obtidos por cálculos de primeiros princípios (*ab initio*), dentro da aproximação de Hartree-Fock e da Teoria do Funcional da Densidade.

Nossa motivação é fundamentada no gráfico de absorção ótica dos seres marítimos coletados na Praia do Pacheco - Ce (Fig. 4). Apesar de não termos isolados os compostos responsáveis por essa propriedade a partir do material coletado, usamos resultados da literatura especializada como diretriz neste estágio inicial da pesquisa.

Caracterização de Cerâmicas de Cinzas de Cascas de Arroz - CCCA's

Materiais nanoestruturados são aqueles que as suas características fundamentais estão relacionadas com sua geometria e dimensões. Dentro dessa categoria, destacam-se os aerogéis, silício poroso, carbono poroso, zeólitas e carbono ativado (Figura 5).

A aplicabilidade destes materiais é muito diversa: o silício poroso pode ser usado na optoeletrônica, contrariando as expectativas de que o silício não poderia ser usado para dispositivos óticos devido ao seu pequeno e indireto *gap* de energia; as zeólitas são bem conhecidas da indústria química e petroquímica, sendo utilizadas como catalizadores; o

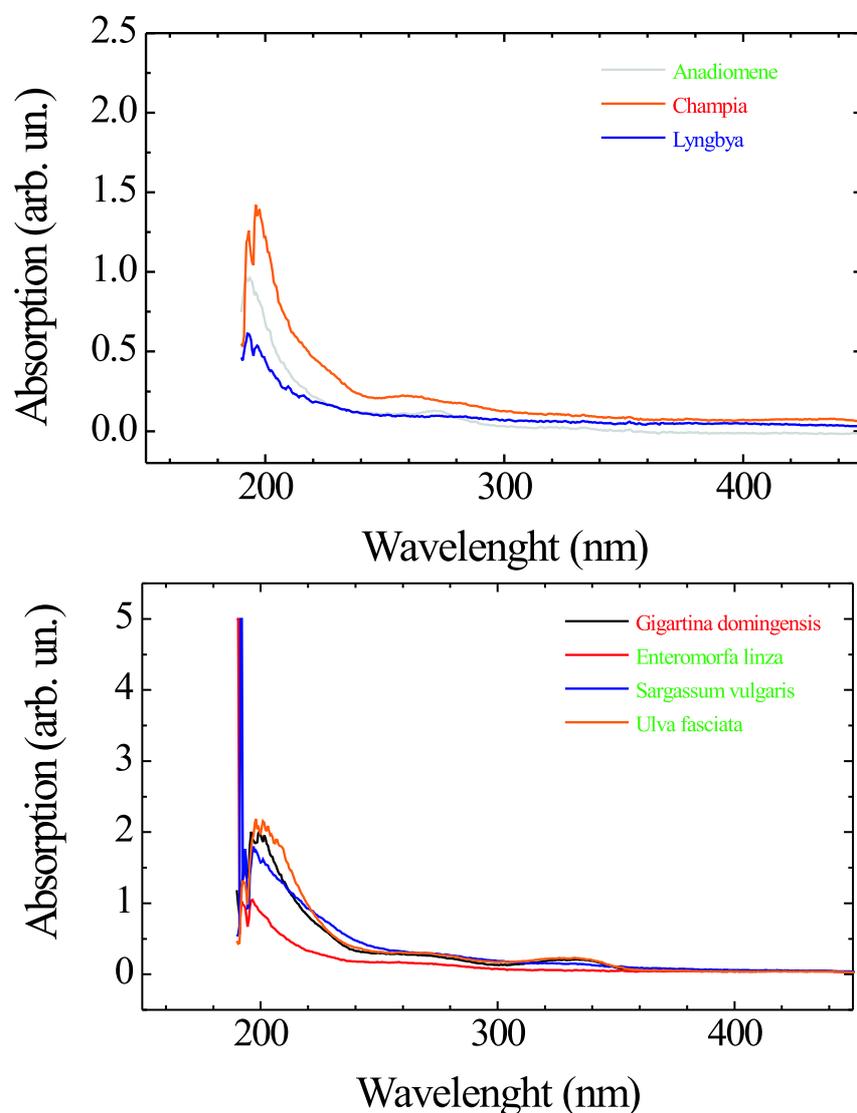


Figura 4: Absorção ótica de alguns organismos coletados na Praia do Pacheco - Ce

carvão ativo (carbono poroso) tem sido utilizado como descontaminantes de água, catalizadores químicos e, recentemente, como material precursor de ânodos para baterias de lítio [29]. Por outro lado, a produção de carbono poroso a partir de resíduos agrícolas que não podem ser reincorporados ao solo como adubo, ajuda a resolver um problema ambiental do agronegócio. As cascas de arroz são um exemplo de resíduo agrícola que não pode ser utilizado como adubo e o seu acúmulo nas usinas de beneficiamento é um problema. Adicionalmente, as cascas de arroz podem ser fonte não só de carbono poroso como também de sílica, carbeto de silício nanoestruturados (nanofios) entre outros

materiais da indústria nanotecnológica [30, 31].

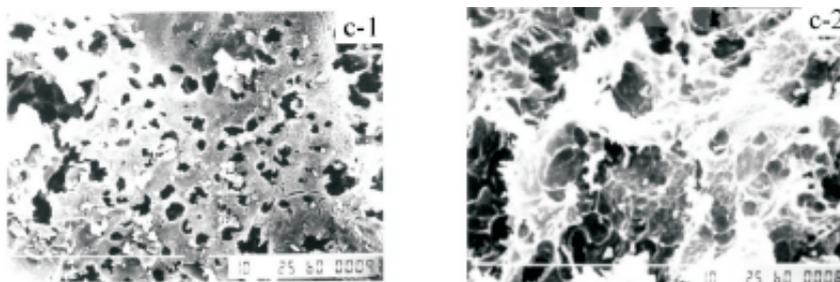


Figura 5: Carbono poroso obtido a partir de cascas de arroz

Objetivando identificar as principais variáveis de controle para a obtenção de materiais nanoestruturados a partir das cascas de arroz, realizamos a caracterização de suas cinzas por granulometria, raios-x, raman e luminescência. Averiguamos a relação entre os tamanhos das partículas nas cinzas e as propriedades da cerâmica obtidas com a mesma.

0.1 Escopo

Essa dissertação é dividida da seguinte forma: No Capítulo 1 aborda-se as propriedades de transporte de portadores em dos politipos do carbeto de silício, o 4H-SiC, usando o método de balanço das equações dos tempos de relaxação do *momentum* e da energia, mostrando a justificativa do método, resultados obtidos e discussão; no Capítulo 2, é realizado um estudo sobre poços quânticos baseados em compostos II-VI (mais especificamente, ZnS, ZnSe e a liga ZnS_xSe_{1-x}) utilizando o método do potencial efetivo, considerando-se efeitos de interface, *strain* e campo piezoelétrico em diferentes poços quânticos dos materiais referidos; no Capítulo 3, propriedades estruturais e eletrônicas de três micoporinas do tipo aminoácidos (micoporina-glicina, palitina e asterina-330) visando compreender suas propriedades óticas e anti-oxidante; Capítulo 5, é feita uma investigação das propriedades físicas das cerâmicas de cinzas de cascas de arroz, com descrição do método de preparação e medidas de fotoluminescência para diferentes granulometrias. Este subtema faz parte do desenvolvimento do projeto “Preparação de Carbono Poroso a Partir de Cascas de Arroz”.

1 Transporte eletrônico em 4H-SiC

Na indústria de eletrônicos, a obediência da *Lei de Moore* tem exigido esforços em diversas áreas do conhecimento, onde este custo tem sido sustentado pelo desenvolvimento de técnicas, métodos e teorias que continuem válidos até os limites da escala nanométrica. Portanto, a compreensão das propriedades de transporte de portadores em semicondutores assume um papel essencial na modelagem de dispositivos em que a corrente elétrica desempenhe papel de maior importância, como é o caso dos circuitos integrados onde uma maior velocidade de arraste dos portadores no interior do semicondutor proporcionará maior rapidez na operação do dispositivo. Além disso, materiais alternativos possuidores de características físicas superiores ao silício são pesquisados visando a fabricação de dispositivos mais eficientes.

Nos carbetos de silício, alguns trabalhos sobre propriedades de transporte no regime estacionário já foram realizados, onde um dos problemas abordados, é o efeito da anisotropia das bandas de energia nas direções paralela e perpendicular ao *eixo* – c para aqueles de simetria hexagonal, 4H- e 6H-SiC. Por outro lado, efeitos da variação de temperatura também já foram temas de trabalhos, tendo interesse focalizado na modelagem de dispositivos para operação em altas temperaturas [32, 33, 16].

Apesar dos trabalhos sobre as propriedades de transporte, o foco sempre foi a determinação das mesmas no regime estacionário deixando uma lacuna na exploração do tema: o regime transiente. Vale ressaltar que, com a miniaturização dos dispositivos eletrônicos fazendo-os atingir a escala nanométrica, os efeitos do regime transiente sobre as características do dispositivo não podem ser mais desprezadas [34, 35, 36, 37].

A complicação do estudo do regime transiente está diretamente relacionada com o tempo computacional exigido pelas soluções numéricas para a equação de transporte de Boltzmann. Entretanto, a adoção de um método mais simples que obtenha resultados aproximados da equação de Boltzmann, permite-nos ter acesso à informações sobre a

evolução da velocidade de arraste e da energia térmica dos portadores com um baixo custo computacional [38].

Neste trabalho, estudamos as propriedades de transporte de elétrons no regime transiente para os carbeto de silício 4H- e 6H-SiC. A escolha desses materiais é baseada nas perspectivas de uso dos mesmos na fabricação de dispositivos que operem em situações adversas como altas temperaturas, altas frequências e alta potência. Determinamos a evolução temporal da velocidade de arraste e da energia térmica média para campos variando de $10 \text{ kV/cm} \leq \mathbf{E} \leq 1000 \text{ kV/cm}$. Estes valores podem parecer um tanto quanto elevado, mas levando o problema para a escala nanométrica, um campo elétrico de $100,0 \text{ kV/cm}$ equivale a diferença de potencial (d.d.p.) de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ V/nm}$, ou seja, para um dispositivo com 100 nm de comprimento, uma diferença de potencial de $1,0 \text{ V}$ produz o mesmo campo elétrico.

1.1 Fundamentos e Aplicações

Os politipos do carbeto de silício (SiC) mostram-se candidatos interessantes para algumas aplicações em situações severas de uso como alta velocidade, alta potência e alta frequência. Além disso, o carbeto de silício cristaliza em muitas diferentes formas (politipos), cada uma possuindo propriedades eletrônicas únicas possibilitando um grande número de opções para a fabricação de dispositivos. A diferença entre um e outro politipo é dada pela sequência de empacotamento de uma camada dupla formada por dois planos de átomos de Si e C, respectivamente, com três posições relativas diferentes de duas camadas duplas sucessivas, possibilitando mais de 200 politipos que correspondem às estruturas cúbicas, hexagonais e romboédricas. A existência destes politipos é um fator de importância incontestável, pois permite uma lista extensa de materiais com propriedades específicas para cada aplicação. Por exemplo, na Tabela 1 são apresentados os *gaps* de energia para os quatro politipos mais estudados.

Gap de Energia (eV)	3C-SiC	2H-SiC	4H-SiC	6H-SiC
DFT-LDA (PW) - FLAPW	1,30	2,11	2,17	1,97
DFT-GGA (EV) - FLAPW	2,04	3,11	2,90	2,69
exp.	2,40	3,33	3,29	3,10

Tabela 1: Gaps de energia dos politipos 3C-, 2H-, 4- e 6H-SiC [1].

Na Fig. 1.1 a sequência de empacotamento é mostrada para os quatro politipos mais comuns, 3C-, 6H-, 4H- e 2H-SiC. Se a primeira camada dupla é chamada de A, a camada

seguinte que será colocada para formar uma estrutura *closed-packed* ficará na posição B ou C. Os diferentes politipos serão construídos pela permutação dessas três posições [39]. Por exemplo, o politipo 4H-SiC tem uma sequência de empacotamento ABAC... O número informa a periodicidade e a letra informa a estrutura, no caso, quatro e hexagonal, respectivamente.

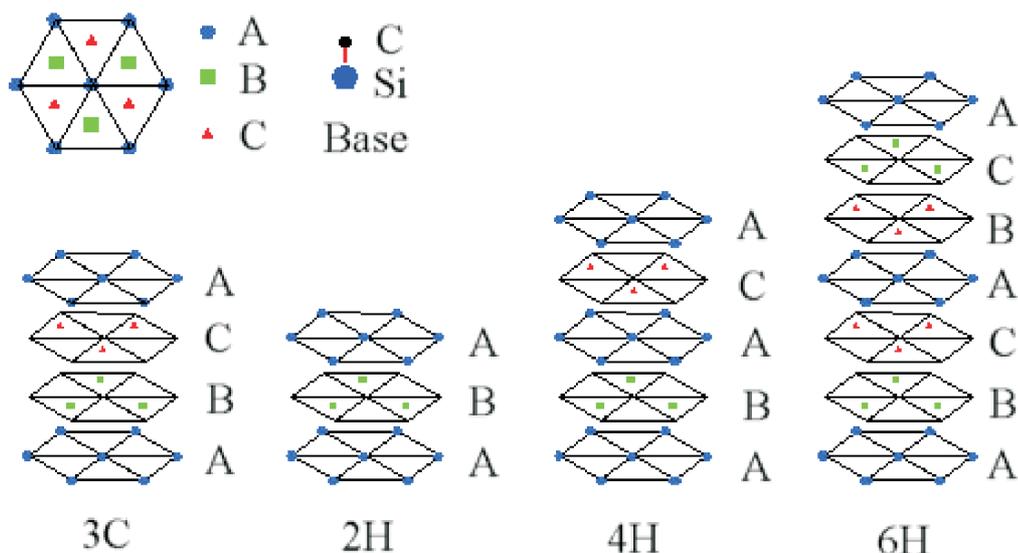


Figura 6: Sequência de empacotamento da camada dupla de átomos para os politipos mais comuns de carbeto de silício, 3C-, 2H-, 4H- e 6H-SiC.

O 3C-SiC (simetria cúbica), o 4H- e o 6H-SiC (simetria hexagonal) são os mais estudados. Ainda que tenha uma complexa estrutura de bandas com anisotropia nas massas efetivas dos portadores¹, o 4H-SiC apresenta a mobilidade do elétron pelo menos duas vezes maior e um rateio na anisotropia seis vezes menor do que no 6H-SiC, e *gap* de energia e campo elétrico de *breakdown* maior do que 3C-SiC, abrindo muitas possibilidades de aplicações tecnológicas. Sobre as vantagens do 4H-SiC para uso em dispositivos operando em ambiente de alta temperatura e as tendências atuais para a miniaturização, muitas das investigações teóricas realizadas são focalizadas nas propriedades de transporte do regime estacionário em temperatura ambiente, considerando os detalhes da estrutura de bandas do 4H-SiC [33]. Entretanto, medidas recentes em amostras 4H-SiC com dopagem tipo-n mostraram mudanças de duas ordens de magnitude na mobilidade Hall dentro do intervalo de 33-900 K [40]. Por outro lado, simulações de MESFET's baseados em 4H-SiC apontam a existência de um regime transiente de transporte nos canais submicrométricos

¹definição de massa efetiva, ver p. 34

paralelos ao *eixo* – *c*, com um acréscimo de seis vezes na temperatura do elétron na distância fonte-dreno [32].

Joshi calculou as propriedades de transporte no regime estacionário para o 4H-SiC usando o método de Monte Carlo dentro do modelo de vales isotrópicos equivalentes obtendo informações da dependência da mobilidade do elétron, velocidade de arraste e coeficientes de difusão para a temperatura e o campo elétrico aplicado. Para campos elétricos 10 kV/cm, obteve um decréscimo na velocidade de arraste do elétron de duas ordens de magnitude (de $10 \cdot 10^7$ cm/s para $0.1 \cdot 10^7$ cm/s) variando a temperatura de 77 K para 600 K; para campos elétricos intensos ($\sim 10^3$ kV/cm), observou um decréscimo de apenas 20% na velocidade de arraste do elétron na mesma variação de temperatura [41]. Quan, Weng e Cui investigaram efeitos de anisotropia das bandas de energia nas propriedades de transporte no regime estacionário para temperaturas de 300 K, 673 K e 1073 K usando um modelo hidrodinâmico [16]. Obtiveram um decréscimo de uma ordem de magnitude na velocidade de arraste do elétron e um acréscimo de 50% na temperatura do elétron para um campo elétrico de intensidade de 10 kV/cm; para campos mais intensos (10^3 kV/cm), obtiveram um decréscimo de 20% na velocidade de arraste para a mesma variação de temperatura, aproximando-se dos resultados de Joshi [41].

Nilsson, Sannemo e Petterson também fizeram uma simulação de Monte Carlo do transporte de elétrons usando um modelo de duas bandas com múltiplos mínimos, incluindo o encurvamento das bandas nos limites da zona de Brillouin, obtendo uma velocidade de saturação menor na direção do *eixo* – *c* (velocidade de pico de $1,8 \cdot 10^7$ cm/s) do que na direção perpendicular (velocidade de pico de $2,1 \cdot 10^7$ cm/s) [42], sendo a primeira 33% menor do que o previsto por Joshi [41]. Nilsson, Sannemo e Petersson estimaram constantes do tempo de relaxação da energia da ordem de 0.02 ps e 0.03 ps nas direções paralelas e perpendiculares, respectivamente [42]. Portanto, estudar o comportamento de semicondutores em regimes ultrarápidos ($\lesssim 2$ ps) é fundamental na compreensão dos fenômenos decorrentes das condições que estes materiais foram submetidos. Estes estudos permitem o modelamento de nanodispositivos, onde o tempo de relaxação é da mesma ordem de magnitude do regime transiente. Para o estudo mais preciso do regime transiente em semicondutores, é necessário resolver a equação de transporte de Boltzmann numericamente a qual pode ser solucionada por dois métodos: Monte Carlo ou iterativamente. Entretanto, ambos métodos são altamente dispendiosos computacionalmente e, para muitos casos, somente os coeficientes estacionários são disponíveis na literatura. Tendo em mente esta problemática, o uso de um método mais simples que aproxime-se dos resultados da solução completa da equação de transporte de Boltzmann torna-se desejável.

Os cálculos são realizados resolvendo as equações de balanço de *momentum* e energia do tipo Boltzmann acopladas na aproximação dos tempos de relaxação da velocidade de arraste (τ_p) e da energia média (τ_ϵ), dentro do modelo de vales isotrópicos equivalentes proposto por Tsukioka, Vasileska e Ferry [43]. As equações de transporte são resolvidas numericamente, seguindo o modelo de Shur [44], e adotado por alguns autores [38, 45, 46, 47, 48]. Recentemente, Foulz *et al.* [49] comparou os resultados do transporte de elétrons no regime transiente nos compostos GaN, InN e AlN calculados pelo método de Monte Carlo assim como na aproximação dos tempos de relaxação do *momentum* e energia para as equações de balanço acopladas, e encontrou resultados aproximados entre os métodos.

1.2 Estrutura de Bandas

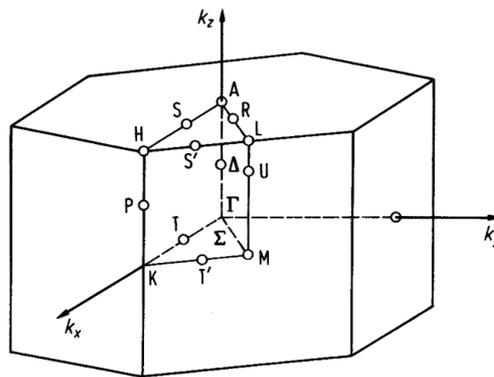


Figura 7: Zona de Brillouin de uma rede hexagonal

Persson *et al.* determinaram a estrutura de bandas de alguns politipos do carbeto de silício (3C-, 2H-, 4H- e 6H-SiC) dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), usando a Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximations*) para descrever a interação elétron-elétron. A Fig. 8 reproduz as estruturas de bandas obtidas por eles, onde é notável similaridades entre os compostos 4H- e 6H-SiC [1]. Por exemplo, as bandas de menor energia da condução tem degenerescência no ponto K da zona de Brillouin (Fig. 7).

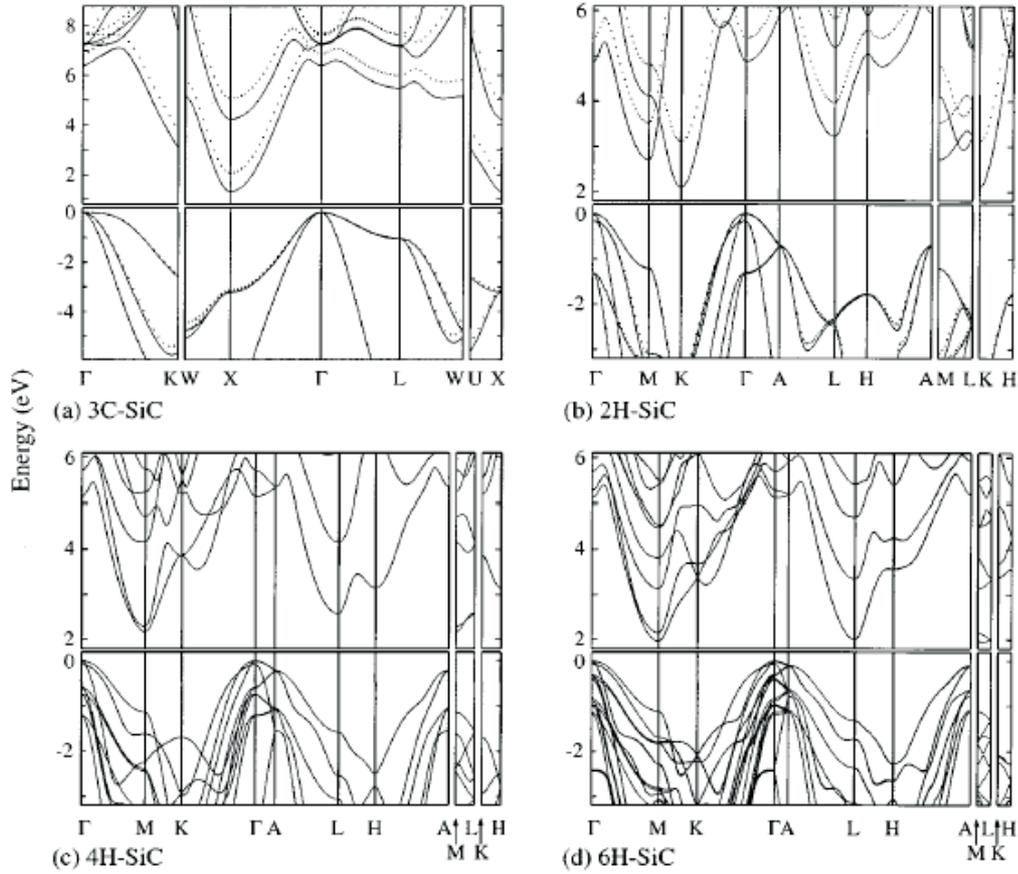


Figura 8: Estrutura de bandas dos politipos 3C-, 2H-, 4- e 6H-SiC. A linha sólida é para os resultados obtidos pelo potencial de troca-correlação PW enquanto a linha pontilhada para aqueles obtidos pelo potencial EV.

As massas efetivas estão mostradas na Tabela 2. A massa perpendicular m_{\perp}^* ao eixo- c é tomada como uma média geométrica das massa no plano, $m_{\perp}^* = \sqrt{m_{\parallel MT}^* \cdot m_{\parallel MK}^*}$. Embora os valores sejam bastante próximos, usamos os valores experimentais medidos por Son *et al.* [50] que foram os mesmos usados por Quan [16].

1.2.1 Aproximação da Massa Efetiva

A determinação da estrutura de bandas em um cristal permite-nos conhecer a relação de dispersão da energia (E) em função do *momentum* cristalino (k). Entretanto, ter os valores de E e k conhecidos precisamente custa a perda de informações sobre a evolução temporal assim como da posição espacial do elétron no cristal. O fato de não podermos ter acesso a essas informações é uma propriedade inerente da mecânica quântica, sendo conhecido como *princípio da incerteza de Heisenberg*:

		DFT - FLAPW		exp.
		LDA-PW	GGA-EV	
3C-SiC	$m_{ }$	0,68	0,69	0,67
	m	0,23	0,25	0,25
2H-SiC	$m_{ }$	0,26	0,29	-
	m	0,43	0,49	-
4H-SiC	$m_{ }$	0,31	0,34	0,33
	m	0,40	0,43	0,42
6H-SiC	$m_{ }$	1,83	5,35	2,0 \pm 0,2
	m	0,42	0,47	0,42

Tabela 2: Massas efetivas dos politipos 3C-, 2H-, 4- e 6H-SiC

$$\begin{aligned}\Delta E \cdot \Delta t &\geq \hbar \\ \Delta p_x \cdot \Delta x &\geq \hbar\end{aligned}\tag{1.1}$$

Desse modo, para o tratar do movimento de um elétron dentro de um cristal, usa-se o conceito de *pacote de ondas*, que consiste em um grupo de ondas com energia constante e próximas de um pico central de energia E . Deve-se salientar que o conceito quântico “pacote de ondas” é análogo aquele de partícula para a mecânica clássica.

A reação de um pacote de ondas a uma força externa aplicada ao cristal e a sua evolução espacial com o tempo fornece a equação de movimento do elétron no cristal. Correspondentemente ao centro de massa de uma partícula clássica se movendo com uma velocidade v , nós podemos falar em “centro do pacote de ondas” movendo-se com a velocidade de grupo $v_g = dx/dt$. Para um pacote de ondas viajando com centro de frequência ω e centro do vetor de ondas k , a teoria clássica de ondas dá a seguinte relação de dispersão

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}\tag{1.2}$$

onde, na formulação quântica, a relação entre energia e frequência é representada pela fórmula de Einstein, $E = \hbar\omega$. Portanto, a velocidade de grupo para o pacote de ondas pode ser

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}\tag{1.3}$$

Utilizando-se do conceito de *velocidade de grupo*, podemos considerar efeitos de uma

força externa ao cristal. Por exemplo, uma força externa agindo sobre um pacote de ondas sobre um deslocamento dx , realizará um trabalho

$$dE = F \cdot dx = Fv_g dt$$

Rearranjando a equação e isolando F , temos

$$F = \frac{1}{v_g} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{v_g} \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dt} \quad (1.4)$$

Por outro lado, a variação do *momentum* expressa a força aplicada. Então,

$$F = \frac{d(\hbar k)}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (1.5)$$

Derivando a velocidade de grupo v_g em relação ao tempo temos a aceleração, logo

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (1.6)$$

Levando a Eq. (1.5) na Eq. (1.6), temos

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{d(\hbar k)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot F \quad (1.7)$$

Comparando com a equação de movimento na física newtoniana,

$$a = \frac{1}{m} F$$

Encontramos que o fator multiplicativo da força na Eq. 1.7 representa uma quantidade de inverso de massa, i. e., para o pacote de ondas, existe uma massa fictícia obtida a partir da relação de dispersão $E(k)$ que incorpora informações da rede cristalina na qual o elétron “viaja”:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (1.8)$$

Resumindo, a *massa efetiva* pode ser entendida como uma fictícia a qual inclui todos os efeitos da rede cristalina, tendo a Eq. (1.8) como sua definição matemática. Apesar dessa formulação ter sido baseada na reação de um pacote de ondas a aplicação de uma

força externa, o conceito de massa efetiva é útil na determinação de muitas propriedades nos semicondutores.

1.3 Aproximação do Tempo de Relaxação

Um portador com massa efetiva m^* submetido à ação de um campo elétrico \mathbf{E} aplicado numa direção particular (*eixo* – z , por exemplo) tem suas equações de balanço de *momentum* e energia dadas por [44]:

$$\frac{d(m\bar{v})}{dt} = qE - \frac{m\bar{v}}{\tau_p(\bar{\epsilon})} \quad (1.9)$$

$$\frac{d(\bar{\epsilon})}{dt} = qE\bar{v} - \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{\tau_\epsilon(\bar{\epsilon})} \quad (1.10)$$

onde \bar{v} é a velocidade, q é a carga fundamental e $\bar{\epsilon}$ é a energia térmica para o portador. O τ_p e τ_ϵ são os tempo de relação do *momentum* e da energia, respectivamente e ϵ_0 é energia térmica inicial do portador. No estado estacionário, a velocidade e a energia são constantes e, por isso, $d(m\bar{v})/dt = 0$ e $d\epsilon/dt = 0$. Substituindo os valores das derivadas no estado estacionário nas Eq. (1.9) e (1.10), encontramos os tempos de relaxação do *momentum* e da energia em função de grandezas do estado estacionário.

$$\tau_p(\bar{\epsilon}) = m\bar{v}/qE \quad (1.11)$$

$$\tau_\epsilon(\bar{\epsilon}) = (\bar{\epsilon} - \epsilon_0)/qE\bar{v} \quad (1.12)$$

De posse dos valores de τ_p e τ_ϵ em função dos dados do estado fundamental e inserindo-os nas Eq. (1.9) e (1.10), temos:

$$\frac{d(m\bar{v})}{dt} = q \left(E - \frac{\bar{v}}{\bar{v}_s} E_s(\bar{\epsilon}) \right) = q \left(E - \frac{\bar{v}}{\mu_s(\bar{\epsilon})} \right) \quad (1.13)$$

$$\frac{d(\bar{\epsilon})}{dt} = q(E\bar{v} - E(\bar{\epsilon})\bar{v}_s(\bar{\epsilon})) = q(E\bar{v} - \mu_s(\bar{\epsilon})E^2(\bar{\epsilon})) \quad (1.14)$$

Estas equações podem ser resolvidas numericamente e, dessa forma, é possível determinar a evolução temporal da velocidade de arraste dos elétrons assim como da sua

energia térmica média. As condições iniciais do problema são $\bar{v}(t = 0) = 0$ e $\bar{\epsilon}(t = 0) = \epsilon_0$, onde ϵ_0 é a energia térmica inicial. Adiante, é mostrado uma aproximação de primeira ordem para a solução numérica do problema. Nota-se que tanto o momentum quanto a energia num determinado instante dependem dos seus valores em um instante anterior e das relações do estado estacionário. Logo, conhecendo-se o valor inicial, a solução da equação é determinada.

$$m\bar{v}(t + \Delta t) = m\bar{v}(t) + \Delta t \frac{d(m\bar{v})}{dt} \quad (1.15)$$

$$\bar{\epsilon}(t + \Delta t) = \bar{\epsilon}(t) + \Delta t \frac{d\bar{\epsilon}}{dt} \quad (1.16)$$

No entanto, esta aproximação de primeira ordem é pouco precisa e, por isso, usamos o método de **Runge-Kutta de quarta ordem** a fim de obtermos resultados mais confiáveis numericamente.

1.4 Regimes Transientes de Elétrons em 4H-SiC

Visando contribuir para um melhor entendimento das propriedades de transporte do 4H-SiC em escala nanométrica, uma investigação teórica de elétrons ultrarápidos nas direções paralela e perpendicular ao *eixo* – *c* para temperaturas de 300, 673 e 1073 K é realizado. Os dados estacionários são aqueles obtidos por Quan *et al.* dentro do modelo hidrodinâmico considerando espalhamentos por potencial de deformação acústica, fônons óticos polares e processos de impurezas ionizadas nos seus cálculos [16].

O regime transiente de transporte eletrônico no politipo de carbetto de silício 4H-SiC ocorre sempre na escala de sub-picosegundos ($< 0,5$ ps), durante o qual acontece um *overshoot* na velocidade de arraste dos elétrons tanto para a direção paralela quanto para a direção perpendicular ao *eixo* – *c*, quando campos elétricos intensos são aplicados ao material que pode ser observada na Fig. 9.

Os picos de velocidade tornam-se mais proeminentes quanto maior for o campo aplicado. Entretanto, o fenômeno de *overshoot* na direção perpendicular ao *eixo* – *c* é menos evidente do que aqueles na direção paralela, mostrando que existe anisotropia no fenômeno.

Noutro ponto de vista, o fenômeno de *overshoot* é fortemente influenciado pela temperatura da rede cristalina, provocando uma redução acentuada na velocidade de pico.

No caso extremo, quando a temperatura é 1073 K, o início do fenômeno ocorre de forma suave para campos elétricos de ~ 400 kV/cm durante um intervalo de tempo $t < 0,05$ ps.

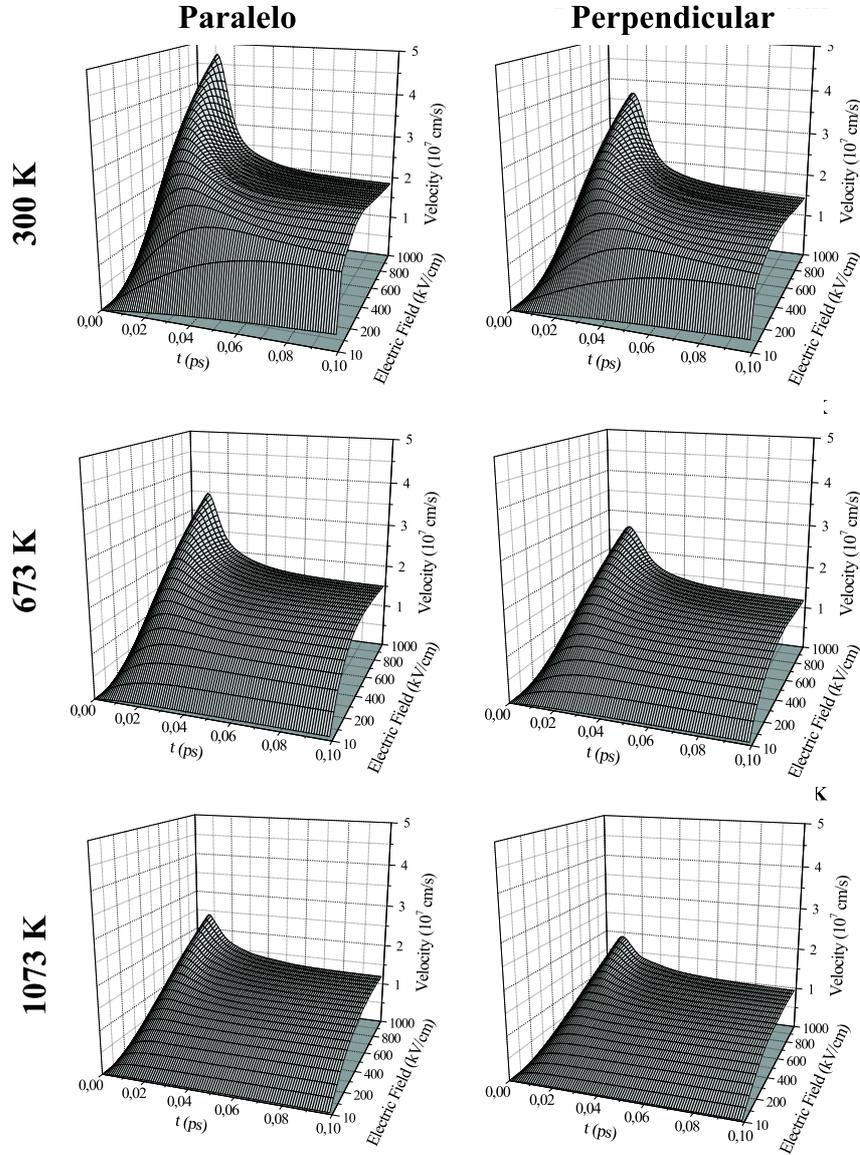


Figura 9: Evolução temporal da velocidade de arraste dos elétrons para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K, 673 K e 1073 K

Por outro lado, a razão entre a velocidade de pico (v_{pico}) e a velocidade estacionária (v_s) fica em torno de 2, *i. e.*, $v_p/v_s \cong 2$. No outro extremo, para a temperatura de 300 K, um overshoot de baixa intensidade é observado na direção paralela ao *eixo* – *c* para um campo elétrico de 60 kV/cm enquanto na direção perpendicular tal fenômeno só é observado para campos mais elevados, $E \geq 110$ kV/cm.

Para corroborar a análise, usamos a evolução temporal da aceleração (Fig. 10). As informações de maior interesse são o instante em que a aceleração se anula a primeira vez

(velocidade máxima alcançada), a “largura” do vale que informa quão rápido o elétron atinge o regime estacionário e a “profundidade” dá informação de quão proeminente é a velocidade de pico.

Os *overshoots* mais longos foram observados para a temperatura de 300 K, apresentando uma duração um pouco menor na direção ao longo do *eixo* – *c* do que na direção perpendicular. Com esta previsão, fica evidenciada a importância do fenômeno na modelagem de dispositivos operantes na temperatura ambiente. Na temperatura de 1073 K, prever-se uma duração menor para o *overshoot*, assim como a profundidade de seus vales indica uma menor velocidade de pico, do que para a temperatura de 300 K. Ainda na temperatura de 1073 K, observa-se a mesma relação entre as direções, *i. e.*, o *overshoot* tem menor duração na direção perpendicular ao *eixo* – *c*.

A partir destas observações, conclui-se que:

- os dispositivos produzidos com o composto 4H-SiC, para uso em temperatura ambiente (300 K), poderá fazer uso do forte *overshoot* na direção paralela ao *eixo* – *c* previsto em nossos cálculos no desenvolvimento de novos dispositivos ultra-rápidos;
- para temperaturas elevadas, $T = 1073$ K, a velocidade de arraste tem um *overshoot* menor do que para as outras temperaturas, indicando que um dispositivo baseado no 4H-SiC praticamente não teria seu funcionamento dependente desse fenômeno;
- a amplitude do fenômeno é sempre mais pronunciada na direção paralela ao *eixo* – *c*, significando que as direções cristalinas devem ser consideradas na geometria do dispositivo.

A evolução temporal da energia mostra um comportamento suave e monotonicamente crescente até atingir o estado estacionário em todas as situações estudadas (ver Fig. 12). Entretanto, observa-se que quanto menor a temperatura, maior é a taxa de variação energética, ou seja, o elétron “ganha” energia mais rapidamente de modo que uma parte significativa dessa energia é responsável pelas altas velocidades previstas no *overshoot*.

Complementando a análise através da Fig. 12, que exibe a taxa de variação da energia em função do tempo para diferentes campos aplicados, pode-se verificar a posição do pico em relação e a altura do mesmo. A posição temporal do pico informa o instante em que a concavidade do gráfico da evolução temporal muda, ou seja, a partir deste instante a energia do elétron tenderá a alcançar o regime estacionário variando a sua energia mais

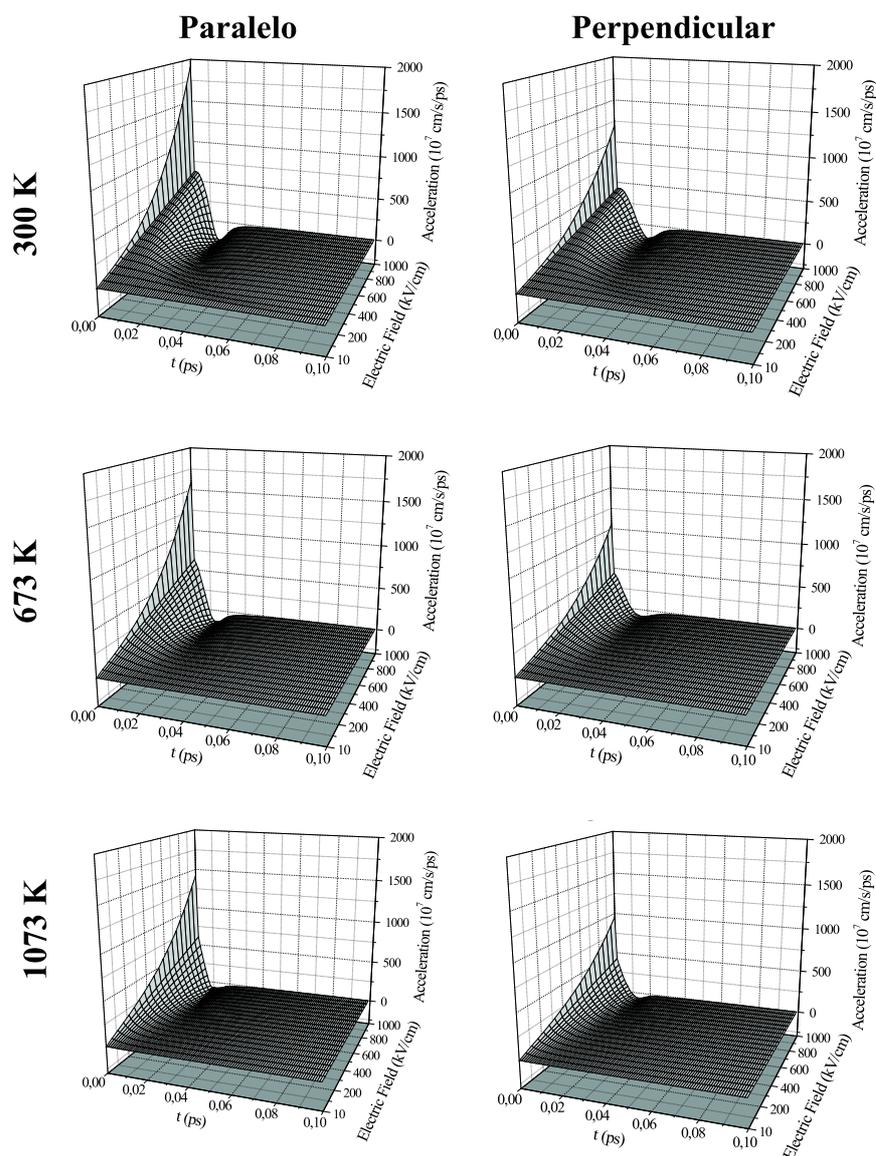


Figura 10: Aceleração dos elétrons em função do tempo para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K, 673 K e 1073 K

lentamente; e a altura do pico permite-nos saber quão rápido o elétron está “recebendo” essa energia.

As observações principais são:

- a maior taxa de variação foi prevista para campos aplicados ao longo da direção paralela ao *eixo* – c para a temperatura de 300 K da rede cristalina, ou seja, a energia térmica dos portadores atinge valores elevados num curto intervalo de tempo ($t \leq 0,04$ ps);
- o ponto de inflexão no gráfico da energia sofre um deslocamento para a esquerda

quando a temperatura aumenta, indicando que o intervalo no qual a energia aumenta mais rapidamente é reduzido;

- por fim, uma vez atingido o ponto de inflexão nota-se que o tempo para alcançar o estado estacionário é maior do que o tempo para chegar até este ponto.

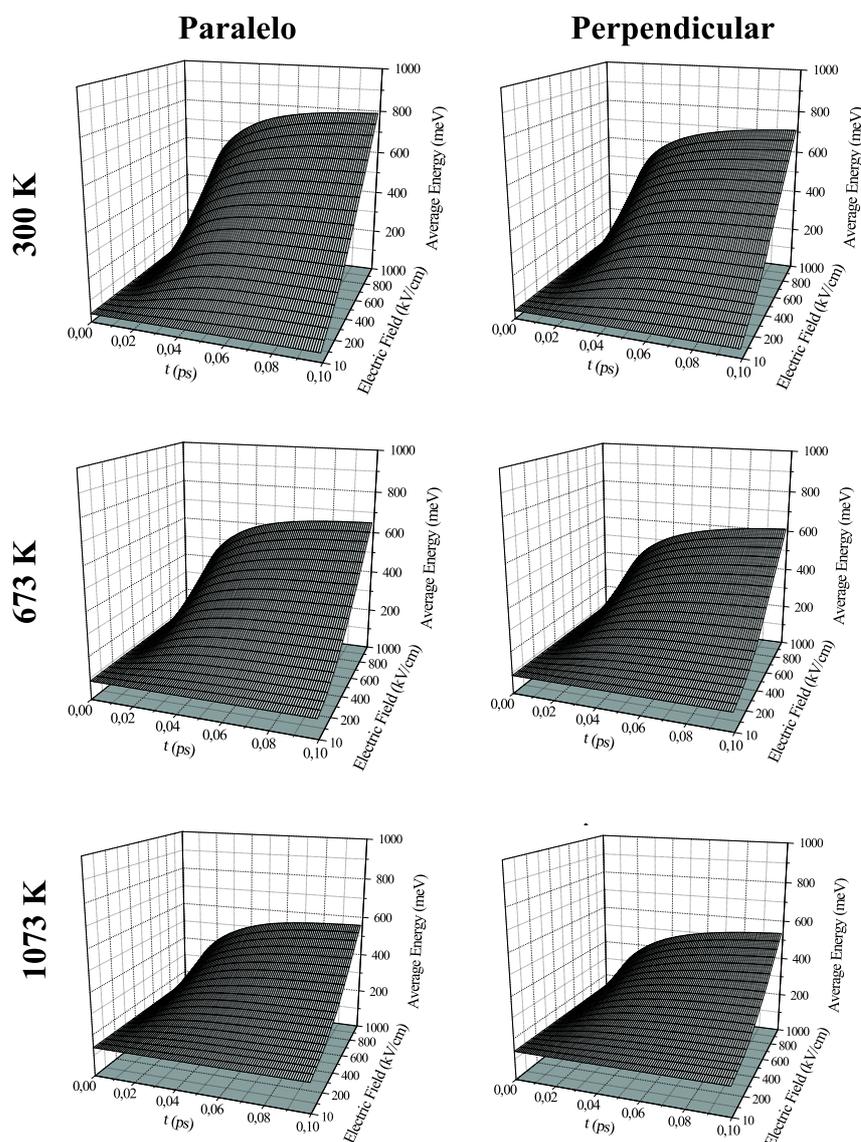


Figura 11: Evolução temporal da energia térmica dos elétrons para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K, 673 K e 1073 K

Na Fig. 13, são mostradas as velocidades máximas assim como os instantes em que elas são alcançadas. A partir de campos elétricos aplicados de 300 kV/cm, as curvas da velocidade máxima ficam praticamente paralelas entre si, sendo que os maiores valores são aqueles para a temperatura $T = 300$ K, seguidos daqueles nas temperaturas $T = 673$ K e $T = 1073$ K. É importante observar que, além dos valores absolutos mais elevados na direção

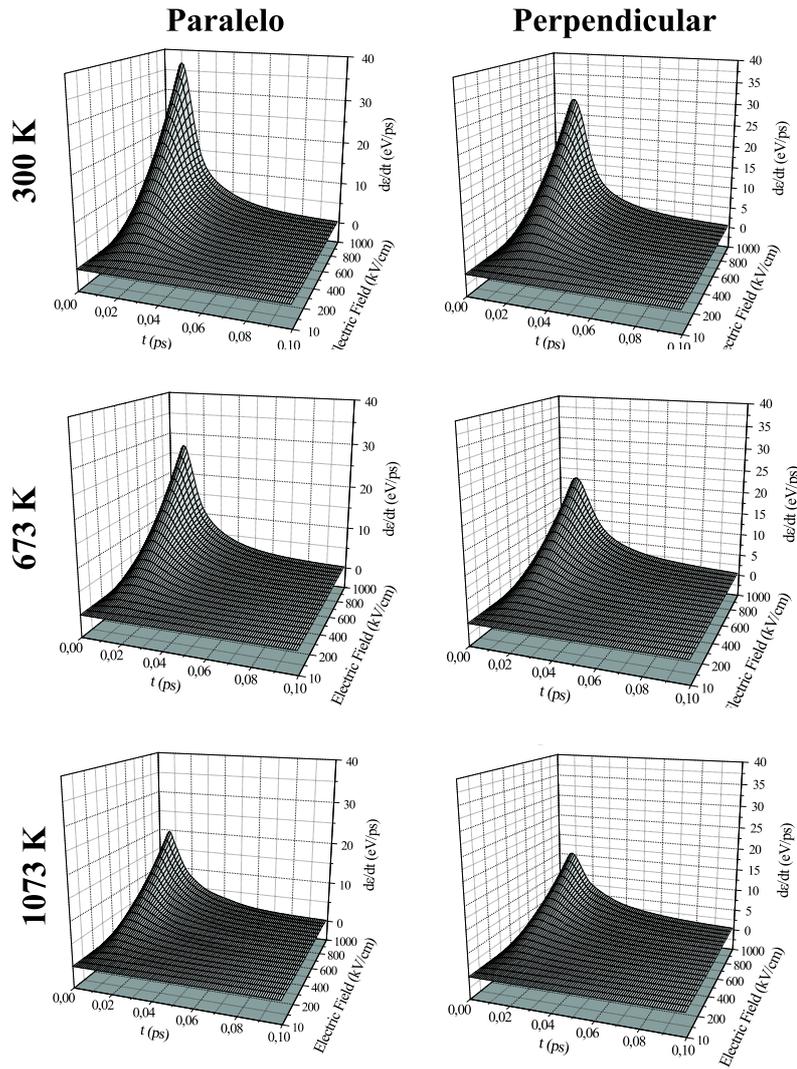


Figura 12: Taxa de variação da energia dos elétrons em função do tempo para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K, 673 K e 1073 K

paralela ao eixo- c , também apresentou maior sensibilidade à variação de temperatura. Por exemplo, para campos maiores do que 300 kV/cm, observa-se as diferenças $\Delta V(300 - 673) = 1,286 \cdot 10^7$ cm/s e $\Delta V(673 - 1073) = 0,964 \cdot 10^7$ nos intervalos de temperaturas referidos para a direção paralela ao *eixo* - c , enquanto na direção perpendicular temos, $\Delta V(300 - 673) = 1,071 \cdot 10^7$ cm/s e $\Delta V(673 - 1073) = 0,643 \cdot 10^7$. Portanto, as velocidades máximas na direção paralela são 20% e 50% maiores do que na direção perpendicular. Quanto ao instante de pico, os comportamentos são similares para as duas direções. Entretanto, na direção paralela, o decréscimo na no t_{pico} é ligeiramente mais acentuado.

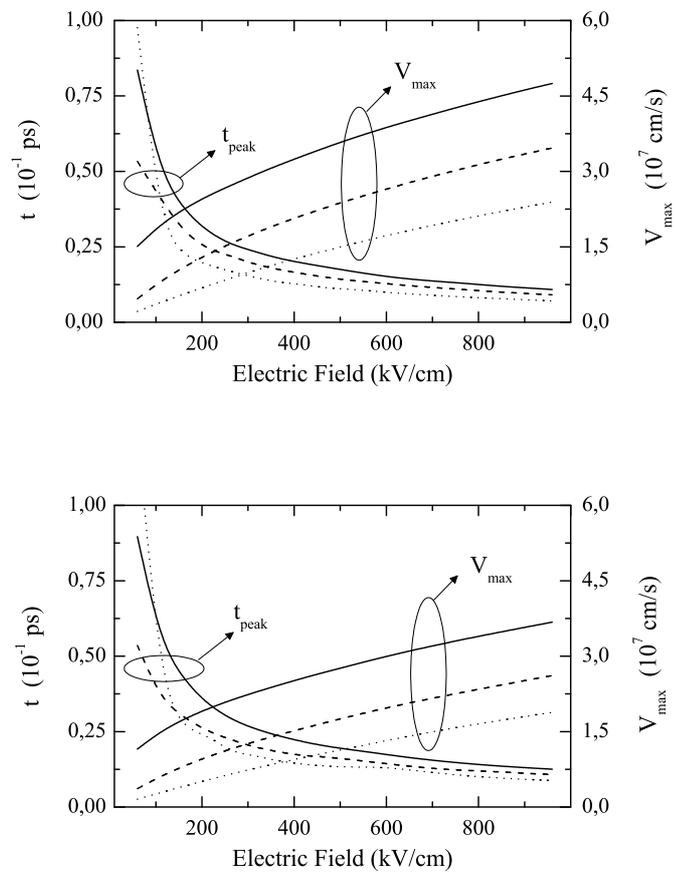


Figura 13: Instante de pico (eixo esquerdo) e velocidade máxima alcançada (eixo direito) para campos elétricos aplicados paralela e perpendicularmente em temperaturas de 300 K (linha sólida), 673 K (linha tracejada) e 1073 K (linha ponto-tracejada)

2 Confinamento quântico em poços quânticos ZnSe/ZnS

Os compostos II-VI são importantes para o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos, exibindo propriedades físicas excelentes para a fabricação dos mesmos. Uma característica essencial é o *gap* de energia ser direto, permitindo uma recombinação mais eficiente, evitando a interação fóton-fônon presente nos semicondutores de *gap* indireto como o silício. Além disso, o *gap* largo propicia a emissão de luz na região azul-verde do espectro. Por exemplo, o *gap* de energia do ZnSe é 2,82 eV. Concomitante, a estrutura cristalina zincoblenda associada com o parâmetro de rede de 5,61 Å permite uma integração com o GaAs e outros materiais mais estudados.

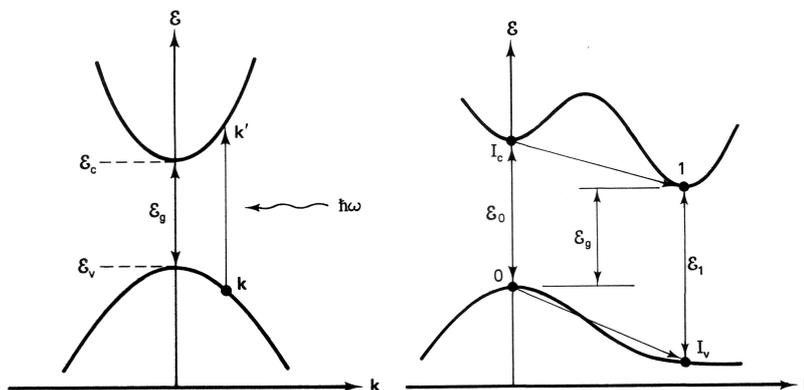


Figura 14: Tipos de gap de energia: direto (esquerda) e indireto (direita).

Sabendo-se dessas propriedades adequadas para a fabricação de dispositivos eletroluminescentes, a pesquisa sobre o confinamento quântico em heteroestruturas ZnSe/ZnS mostra-se útil por meio da previsão teórica da energia de emissão de fótons desses dispositivos, uma vez que são baseados em heteroestruturas semelhantes.

Neste capítulo, estudamos as propriedades de confinamento em poços quânticos basea-

dos nos compostos do grupo II-VI, $\text{ZnSe}/\text{ZnS}_{0,18}\text{Se}_{0,82}$. Escolhemos esse valor de fração molar devido ao fato de ser abordada em alguns trabalhos experimentais [51, 52, 53]. Consideramos a presença de uma região interfacial onde a fração molar varia em função da coordenada de crescimento z e verificamos a influência de variáveis como espessura, assimetria e posição da interface relativa ao poço abrupto. Visando deixar o modelo mais realista, incluiu-se os efeitos do descasamento entre os parâmetros de rede, uma vez que a diferença entre os parâmetros de rede destes compostos é da ordem de 4%. Para uma direção de crescimento em particular, zincoblenda-(111), também foi considerado o surgimento de um campo elétrico induzido pela deformação e quebra de simetria da rede – campo piezoelétrico

2.1 Do Poço Quântico Teórico à Idéia de Heteroestruturas

Na mecânica quântica, o poço de potencial foi um dos primeiros problemas abordados durante o desenvolvimento da teoria quântica, tendo um papel ilustrativo que permitia a compreensão de conceitos fundamentais como autoenergias, autoestados e tunelamento. Ilustrativo pois, naquela ocasião, não se conhecia nenhum sistema que possuísse esse perfil de potencial. Apesar do aspecto pictórico, a resolução do problema do poço de potencial permite um contato relativamente fácil com os novos conceitos introduzidos pela teoria quântica.

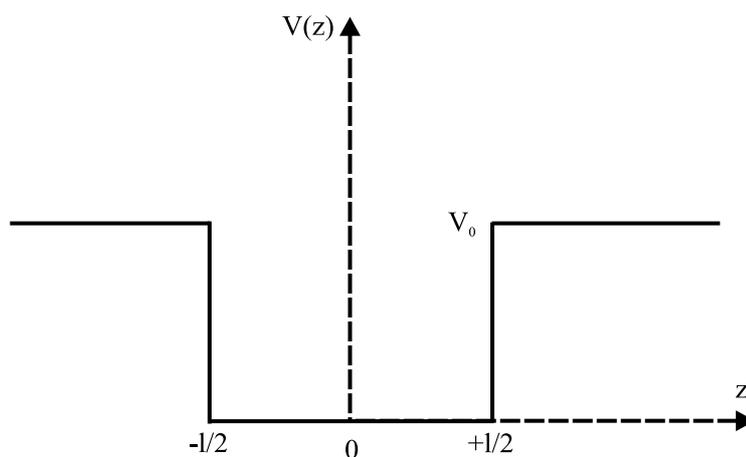


Figura 15: Potencial de um poço quântico finito.

A definição de um poço quântico é melhor entendida quando observamos a figura 15, *i. e.*, o potencial deve ter o perfil mostrado na figura. Em nossos estudos, estamos

interessados nos estados eletrônicos ligados, ou seja, aqueles com energia $E < V_0$. Para resolvermos o problema dividiremos o espaço em três regiões, usando a vantagem do potencial ser contante em cada região: (i) $z < -l/2$; (ii) $-l/2 \leq z \leq +l/2$; e, (iii) $z > +l/2$.

Para obtermos a solução do poço quântico, necessitamos resolver equação de Schrödinger para o potencial $V(z)$

$$-\frac{\hbar}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (2.1)$$

e, usando a vantagem de dividirmos todo o espaço em regiões distintas, temos

$$-\frac{\hbar}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z), \text{ região (i)} \quad (2.2)$$

$$-\frac{\hbar}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = E\psi(z), \text{ região (ii)} \quad (2.3)$$

$$-\frac{\hbar}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z), \text{ região (iii)} \quad (2.4)$$

Para a região central do poço, a solução geral será a soma de senos e cossenos. Como o potencial é simétrico, então os autoestados também terão uma simetria definida, *simétrica* ou *antisimétrica*. A origem sendo no centro do poço, os autoestados de paridade par serão cossenos enquanto aqueles de paridade ímpar, terão autoestados representados por funções seno.

Nos estados ligados, a autoenergia E é menor do que o potencial V . Rearranjando a equação de Schrödinger, temos

$$\frac{\hbar}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = (V - E(z))\psi(z) \quad (2.5)$$

Nas regiões extremas, (i) e (ii), a solução pode ser expressa como soma de exponenciais, $e^{+\kappa z}$ e $e^{-\kappa z}$. Entretanto, deve-se considerar a condição de probabilidade

$$\int_{All\ Space} \psi^*(z)\psi(z)dz = 1$$

e, por isso, as funções que “explodem” devem ser desconsideradas. Portanto, para a região (iii), a função $e^{+\kappa z}$ deve ser descartada pois, quando $z \rightarrow +\infty$, ela se torna ilimitada; por

outro lado, a função $e^{-\kappa z}$, no limite $z \rightarrow +\infty$, tende a zero e, por isso, ela é aceita como solução nessa região. Na região (i), quando $z \rightarrow -\infty$, função $e^{+\kappa z}$ apresenta comportamento contrário aquele na região (iii), ou seja, não “explode” assumindo o papel de solução. Logo, as soluções para o poço finito são:

$$\psi(z) = Be^{+\kappa z}, \quad z < -l/2 \quad (2.6)$$

$$\psi(z) = A \cos(kz), \quad -l/2 \leq z \leq +l/2 \quad (2.7)$$

$$\psi(z) = Be^{-\kappa z}, \quad z > +l/2 \quad (2.8)$$

para autoestados de paridade par. As constantes k e κ relacionam autoenergia E , potencial de confinamento V_0 e a massa efetiva m^* .

$$k = \frac{\sqrt{2m^*E}}{\hbar} \text{ e } \kappa = \frac{\sqrt{2m^*(V_0 - E)}}{\hbar}$$

Aplicando as condições de continuidade de $\psi(z)$ e $\psi'(z)$ na interface entre as regiões, obtêm-se os níveis de energia permitidos para o poço. A equação a ser resolvida, gráfica ou numericamente, é a seguinte:

$$k \tan\left(\frac{kl}{2}\right) - \kappa = 0 \quad (2.9)$$

e, para as soluções de paridade ímpar,

$$k \cot\left(\frac{kl}{2}\right) + \kappa = 0 \quad (2.10)$$

As constantes multiplicativas das Eqs. (2.6),(2.7) e (2.8) são determinadas quando se normaliza a função de onda, *i. e.*, quando resolve-se a integral da densidade de probabilidade

$$\int_{All\ Space} \psi^*(z)\psi(z)dz = 1$$

Na década de 1920, estes resultados eram apenas de interesse teórico. Passado meio século, em 1970, Esaki e Tsu propuseram a fabricação de objetos baseados na sobreposição de camadas de materiais semicondutores distintos para a “criação” do poço quântico e de superredes [54].

Esaki e Tsu, no seu trabalho pioneiro, idealizaram uma estrutura na qual camadas de materiais semicondutores eram alternadamente postas de modo a terem uma periodicidade unidimensional onde as espessuras das mesmas deveria ser de aproximadamente 100 \AA para fenômenos quânticos serem observados – nascia a *superrede* (Ver Fig. 16). Na época, o domínio das técnicas de crescimentos de camadas epitaxiais era muito restrito e não permitia a produção dos objetos propostos. Entretanto, três anos mais tarde, Esaki *et al.* desenvolveram a técnica MBE para o crescimento das heteroestruturas baseadas no composto AlGaAs e, no ano seguinte, apresentaram resultados sobre tunelamento ressonante num barreira dupla e superredes [55, 56].

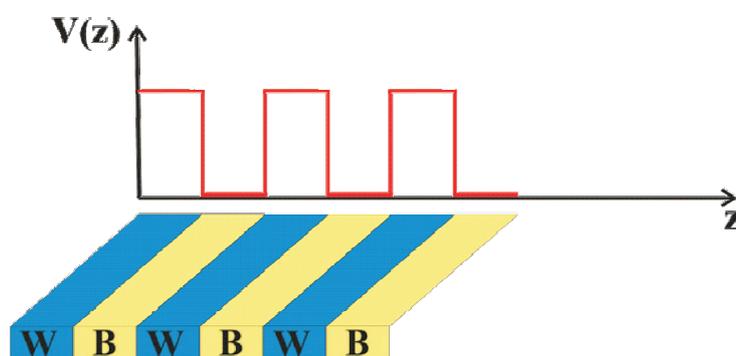


Figura 16: Esquema de uma superrede e de seu perfil de potencial.

Apesar da evolução considerável nas técnicas de crescimento de heteroestruturas, permitindo a fabricação de amostras com alta qualidade cristalina, a presença de uma região de transição entre os materiais ainda é observada. Tal região chamamos de *região interfacial* ou, simplesmente, *interface*.

2.2 A Interface Gradual

As heteroestruturas reais são diferentes daquelas idealizadas, pois uma região de transição entre os materiais é observada em vez de uma mudança abrupta. Com a miniaturização dos dispositivos eletrônicos, a inclusão dos efeitos de interface na modelagem das propriedades físicas desses sistemas torna-se mais importante devido a relação entre a espessura interfacial e a dimensão do poço quântico, por exemplo.

No caso do sistema ZnSe/ZnS, Taguchi *et al.* mostraram a existência de rugosidade interfacial em superredes [18]. Logo, a inclusão da região interfacial no modelo teórico é indispensável para explicar resultados experimentais.

Neste trabalho, usamos o modelo proposto pro Freire *et al.* no qual considera a fração

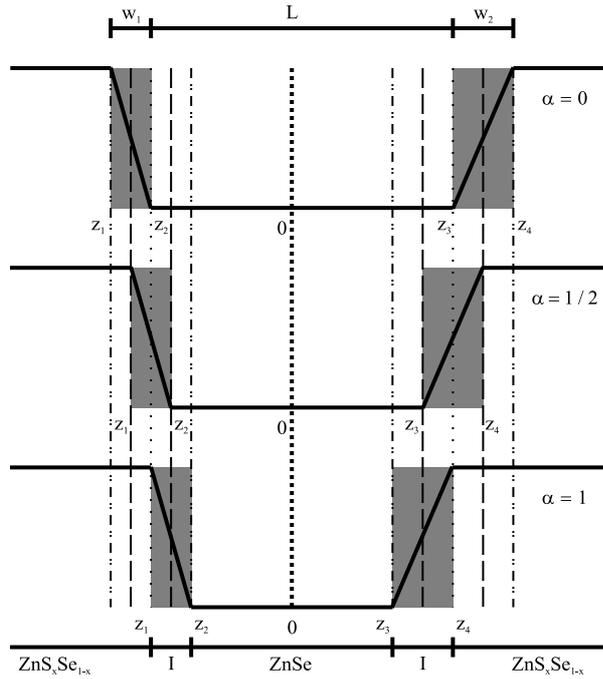


Figura 17: Potencial de um poço quântico finito mostrando as interfaces (regiões cinza) e a posição relativa ao poço abrupto de largura L usando o parâmetro α .

molar dependente da coordenada z (eixo da direção de crescimento do poço quântico) [57]. Esse modelo aproxima uma distribuição de irregularidades por uma média, de modo que o perfil da função da fração tenha um comportamento suave (por exemplo, linear). A aproximação linear se mostra razoável para algumas heteroestruturas e, por isso, não vimos problemas em adotá-lo para este sistema. Sua descrição algébrica é dada na equação

$$\chi(z) = \begin{cases} 0 & [-L/2 + \alpha] < z \leq [L/2 - \alpha] \\ x - x(z - z_1)/w_1 & [-L/2 - (1 - \alpha)w_1] < z \leq [-L/2 + \alpha] \\ x(z - z_3)/w_2 & [L/2 - \alpha] < z \leq [L/2 + (1 - \alpha)w_2] \\ x & z \geq [-L/2 - (1 - \alpha)w_1] \text{ or } z > [L/2 + (1 - \alpha)w_2] \end{cases}$$

onde w_1 e w_2 são as espessuras da interface, e α , um parâmetro que permite relacionar a posição do poço gradual com a posição do poço abrupto, tendo seu intervalo de variação compreendido entre 0 e 1 para indicar se o poço gradual está “dentro” ou “fora” do poço abrupto. Na Fig. 17 tem-se uma visão sobre o papel do parâmetro α assim como das variáveis w_1 e w_2 .

2.2.1 Os Operadores Energia Cinética e *Momentum*

A consideração da região interfacial no modelo exige uma alteração no operador energia cinética em decorrência da necessidade de manter a hermiticidade do mesmo, pois o fato da massa efetiva $m^*(z)$ ser dependente da posição a torna não-comutável com o operador *momentum* \mathbf{p} . A alteração deve ser guiada pela condição da hermiticidade do novo operador, uma vez que a energia cinética é um observável. A classe de operadores

$$H_{cin} = \frac{1}{4} \sum_i c_i (m^{\alpha_i} \mathbf{p} m^{\beta_i} \mathbf{p} m^{\gamma_i} + m^{\gamma_i} \mathbf{p} m^{\beta_i} \mathbf{p} m^{\alpha_i})$$

onde $\alpha_i + \beta_i + \gamma_i = -1$ e os coeficientes c_i do somatório tenham valor unitário, são todos operadores hermitianos correspondentes da expressão clássica da energia cinética, $p^2/2m$ [58, 59].

Na literatura, sempre considera-se a igualdade entre α_i e γ_i , tendo como resultado uma simplificação na equação condicional para os índices sobrescritos, $2\alpha_i + \beta_i = -1$. Essa igualdade não é casual, na verdade, quando α_i e γ_i são diferentes, os resultados são divergentes. Os operadores mais usados são:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} (m^{-1} p^2 + p^2 m^{-1};) \\ & \frac{1}{2} m^{-1/2} p^2 m^{-1/2}; \\ & \frac{1}{2} \mathbf{p} m^{-1} \mathbf{p}. \end{aligned}$$

onde o último foi primeiramente usado por BenDaniel-Duke em 1966, quando considerou a condição de continuidade da derivada primeira de ψ , ψ' , nas interfaces

$$\frac{1}{m_b} \psi = \frac{1}{m_p} \psi$$

Por outro lado, tem sido o mais aceito na Teoria da Massa Efetiva. O motivo para esta aceitação é, basicamente, pelo fato dos resultados obtidos nos cálculos usando este operador tem uma boa aproximação com os resultados experimentais, muito embora a questão sobre os operadores da energia cinética para massas dependentes da posição ainda esteja em aberto [59].

2.3 Tensão do Descasamento entre os Parâmetros de Rede

As heteroestruturas são feitas com materiais distintos e, em muitos casos, os parâmetros de rede são diferentes. Nessa situação, a estrutura minimiza sua energia através da criação de defeitos (deslocamentos e vacâncias) ou por meio da energia elástica que se acumula na deformação da rede cristalina, recebendo a denominação de *strain*. De modo simplificado, pode-se dizer que *strain* significa a deformação da rede cristalina ocasionada pelo descasamento dos parâmetros de rede entre os compostos (Fig. 18). Concomitante, o aperfeiçoamento das técnicas de crescimento epitaxial tem permitido a fabricação de heteroestruturas tensionadas e, por isso, o uso de dispositivos com materiais tensionados é uma possibilidade realizável, sendo observado o uso da liga Si_xGe_{1-x} tensionada no desenvolvimento de processadores pela Intel e AMD [60, 61].

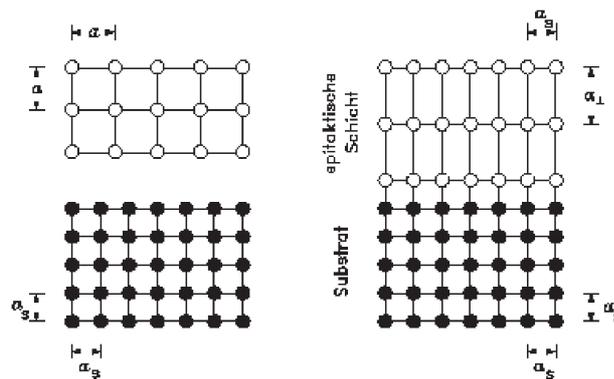


Figura 18: Redes cristalinas com parâmetros de rede diferentes

A consideração do *strain* nos cálculos das propriedades de confinamento têm uma importância considerável visto que seus efeitos são sentidos pela estrutura de bandas do material deformado. A consequência imediata é a mudança no posicionamento relativo das bandas de energia de condução e valência, ou seja, nas alturas de confinamento dos potenciais – *band offsets*.

Os tipos de *strain* relativos a localização da tensão podem ser vistos na Fig. 19, ou seja, classificamos o *strain* de segundo a presença da tensão nos materiais. Nos dois primeiros casos, apenas um dos materiais que compõe o poço fica tenso, tendo seu parâmetro de rede ajustado ao do outro, sendo chamado de *crescimento pseudomórfico*. Quando o material tenso é aquele do interior do poço, esse crescimento é referido como **pseudomórfico 1**; no caso do material da barreira ser o tenso, chamamos de **pseudomórfico 2**. No terceiro caso, há uma ajuste mútuo de modo que o parâmetro de rede da heteroestrutura tenha

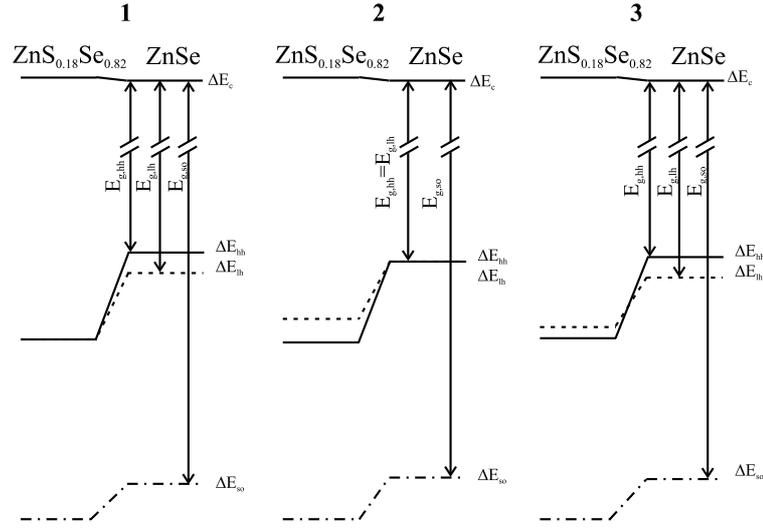


Figura 19: Influência dos três tipos de *strain* sobre a estrutura de bandas do poço quântico: (1) Pseudomórfico do tipo I, (2) Pseudomórfico do tipo 2; e, (3) *free-standing*

um valor intermediário entre os parâmetros de rede dos dois composto, chamamos esse de *crescimento free-standing* [62].

Para descrever os efeitos do strain sobre a estrutura de bandas do poço quântico usamos o hamiltoniano discutido por Park e Chuang [63]. A diferença entre os tipos de strain é incorporada através dos elementos do tensor, por exemplo, no caso pseudomórfico 1, o tensor strain será nulo, por exemplo.

$$H = \begin{bmatrix} H_{11}^{(n)} & -H_{21}^{*(n)} & -H_{23}^{*(n)} & 0 & 0 & 0 \\ -H_{21}^{(n)} & H_{22}^{*(n)} & H_{23}^{(n)} & 0 & 0 & \Delta^{(n)} \\ -H_{23}^{(n)} & H_{23}^{*(n)} & H_{33}^{(n)} & 0 & \Delta^{(n)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{11}^{(n)} & -H_{21}^{(n)} & H_{23}^{(n)} \\ 0 & 0 & \Delta^{(n)} & -H_{21}^{*(n)} & H_{22}^{(n)} & -H_{23}^{*(n)} \\ 0 & \Delta^{(n)} & 0 & H_{23}^{*(n)} & -H_{23}^{(n)} & H_{33}^{(n)} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

onde o sobrescrito indica a direção de crescimento para as estruturas cristalinas zinco-blenda e hexagonal: $n = 1$, estrutura zinco-blenda com direção de crescimento (001); $n = 2$, a mesma estrutura com crescimento na direção (111); e, $n = 3$, para hexagonal na direção (0001). Esta generalização foi possível com o uso de base na qual o hamiltoniano pudesse ser representado por uma forma quasi-bloco-diagonalizada. Uma vez que os compostos ZnSe e ZnS apresentam estrutura cristalina zinco-blenda, estamos interessados somente nos valores de $n = 1$ e $n = 2$.

Os elementos do hamiltoniano são todos funções das grandezas P'_ε , Q'_ε s que, por suas vezes, são funções dos elementos do tensor de *strain*. Os elementos repetidos para as direções em questão são

$$\begin{aligned} H_{11}^{(n)} &= -P_\varepsilon - Q_\varepsilon \\ H_{22}^{(n)} &= H_{11}^{(n)} - \frac{2}{3}\Delta \\ H_{33}^{(n)} &= -\frac{\Delta}{3} - P_\varepsilon + 2Q_\varepsilon \\ \Delta^{(n)} &= \frac{\sqrt{2}}{3}\Delta \end{aligned} \quad (2.12)$$

enquanto os que diferem serão apresentados a seguir. Para a direção (001), temos

$$\begin{aligned} H_{23}^{(1)} &= 0 \\ H_{21}^{(1)} &= -\frac{3}{2}b(\varepsilon_{xx}^{(1)} - \varepsilon_{yy}^{(1)}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

e para a direção (111),

$$\begin{aligned} H_{21}^{(2)} &= -\frac{3}{2}b(\varepsilon_{xx}'^{(2)} - \varepsilon_{yy}'^{(2)}) - \frac{1}{2\sqrt{3}}d(\varepsilon_{xx}'^{(2)} - \varepsilon_{yy}'^{(2)}) \\ H_{23}^{(2)} &= -\frac{3}{2}b(\varepsilon_{xx}'^{(2)} - \varepsilon_{yy}'^{(2)}) + \frac{1}{2\sqrt{3}}d(\varepsilon_{xx}'^{(2)} - \varepsilon_{yy}'^{(2)}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde o símbolo ' representa que tais elementos estão definidos em um sistema de coordenadas no qual

$$\varepsilon_\perp = \varepsilon_{zz}$$

Vale ressaltar que esta equivalência entre as notações para representar P_ε e Q_ε é possível devido a uma rotação no sistema de coordenadas original para adequar o eixo de crescimento com o eixo do *strain* perpendicular. As relações entre as grandezas e os elementos do tensor de strain são dadas a seguir de uma forma generalizada

$$\begin{aligned} P_c^{(n)} &\equiv a_c^{(n)}(\varepsilon_{xx}^{(n)} + \varepsilon_{yy}^{(n)} + \varepsilon_{zz}^{(n)}) \\ P_\varepsilon^{(n)} &\equiv -a_v^{(n)}(\varepsilon_{xx}^{(n)} + \varepsilon_{yy}^{(n)} + \varepsilon_{zz}^{(n)}) \\ Q_\varepsilon &\equiv -b(\varepsilon_{xx}^{(n)} - \varepsilon_{zz}^{(n)}) \end{aligned}$$

e, por fim, os elementos do tensor de strain

$$\begin{aligned} \varepsilon_\parallel^{(n)} &= \varepsilon_{xx}^i{}^{(n)} = \varepsilon_{yy}^i{}^{(n)} = (a_\parallel - a_i)/a_i \\ \varepsilon_\perp^i{}^{(n)} &= \varepsilon_{zz}^i{}^{(n)} = -\varepsilon_\parallel^i{}^{(1)}/\sigma_n^i{}^{(n)} \\ \varepsilon_{xy}^{(n)} &= \varepsilon_{yz}^{(n)} = \varepsilon_{zx}^{(n)} = 0 \end{aligned}$$

onde σ_n dá a relação entre as constantes elásticas do material para cada direção.

$$\sigma_{100} = \frac{1}{2} \frac{C_{11}}{C_{12}} e \sigma_{111} = \frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{2C_{11} + 4C_{12} - 4C_{44}}$$

No sistema de coordenadas inicial, os elementos do tensor para a direção de crescimento (111) são dados por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx}^{i(2)} = \varepsilon_{yy}^{i(2)} = \varepsilon_{zz}^{i(2)} &= \frac{1}{3} (2 - 1/\sigma_{111}) \varepsilon_{\parallel} \\ \varepsilon_{xy}^{i(2)} = \varepsilon_{yz}^{i(2)} = \varepsilon_{zx}^{i(2)} &= -\frac{1}{3} (1 + 1/\sigma_{111}) \varepsilon_{\parallel} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Ademais, a inclusão dos efeitos de strain pode levar ao surgimento de um campo elétrico dentro do cristal. O surgimento deste campo elétrico induzido, que recebe a denominação de *campo piezoelétrico*, é baseado na mudança de simetria do cristal e depende da posição de crescimento do mesmo.

2.3.1 Campo Piezoelétrico

Para substratos com o plano de crescimento (001), que são os mais comumente usados, o descasamento entre os parâmetros de rede não induz campos de polarização. Mas para qualquer outro plano de crescimento, há a geração de um campo de polarização induzido. Nos caso extremos, o campo de polarização pode ser perpendicular ou paralelo ao plano do poço para as direções de crescimento (111) e (110), respectivamente. Para outras orientações, o campo de polarização tem componentes tanto perpendicular como paralela ao plano do poço.

Em um material piezoelétrico, o *strain* produz um campo de polarização de acordo com a relação

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{e}_{ijk} \varepsilon_{jk} \quad (2.16)$$

onde \mathbf{P} é o vetor polarização, \mathbf{e} é o tensor piezoelétrico, ε é o tensor de *strain* e os índices repetidos são somados¹. Para ZnSe, que tem estrutura zinco-blenda, somente as componentes \mathbf{e}_{14} do tensor piezoelétrico são não-nulos. Portanto, a Eq. (2.16) torna-se

$$\mathbf{P}_x = \mathbf{e}_{14} \varepsilon_{yz} \quad (2.17)$$

¹notação de Einstein

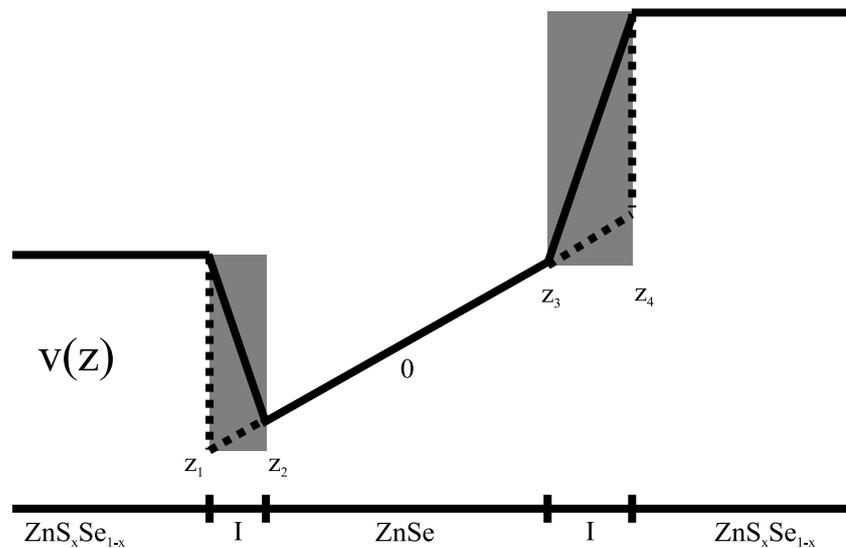


Figura 20: Campo piezoelétrico dentro do poço ocasionado pelo *strain* pseudomórfico 1 (só o poço é tensionado)

que, fazendo permutações cíclicas nos eixos, obtém-se as demais componentes do campo de polarização induzido. Para todas as direções de crescimento diferentes de (100), o tensor strain tem elementos fora da diagonal diferentes de zero e, portanto, um campo será gerado. Neste cálculo, devemos utilizar o tensor escrito no sistema de coordenadas inicial, pois no sistema modificado os elementos não-pertencentes à diagonal principal são nulos.

O campo piezoelétrico pode afetar fortemente as propriedades óticas das heteroestruturas através do efeito Stark, modificando as funções de onda dos portadores confinados e a energia das transições óticas. Em consequência das mudanças nas funções de onda, as regras de seleções também são alteradas.

Até o momento, discutimos somente os portadores de modo isolado, entretanto existe um sistema formado por um par de portadores, elétron e buraco, fundamental nos estudos das propriedades óticas de semicondutores *bulk* e heteroestruturas. Este sistema é referido como exciton, objeto de estudo da próxima seção.

2.4 Cálculo do Exciton

Quando um elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, surge uma quasi-partícula com sinal de carga contrário ao elétron na banda de valência, denominada de buraco. A partir da interação coulombiana elétron/buraco,

forma-se estados ligados semelhantes ao do átomo de hidrogênio para esse sistema. Chamamos de **exciton**² esse “átomo de hidrogênio” dentro do composto que surge da interação coulombiana entre o elétron e o buraco. Embora a função de onda que descreva essa excitação seja do tipo átomo de hidrogênio, a semelhança não é válida para os valores da energia de ligação e do seu tamanho, pois a sua ligação é muito mais fraca e o seu raio, muito maior. Sendo uma excitação do sólido, este tende a retornar para a situação inicial na qual o elétron ocupava a banda de valência através da recombinação do par elétron-buraco, emitindo um fóton com energia igual à energia total do exciton. O tempo de vida de um exciton varia entre as ordens de grandeza de ps e ns.

Os excitons podem ser tratados em duas situações limites que dependem da constante dielétrica do material em questão. A influência da constante dielétrica é perceptível na energia de ligação e no raio do exciton, tendo uma relação que quanto maior a constante dielétrica, menor é a energia de ligação do exciton e maior é o seu raio. Baseado nesse comportamento, os excitons estão sujeitos à seguinte classificação [64]:

Wannier-Mott Sua dimensão se estende por mais de uma célula unitária do composto, ou seja, é um exciton com um raio elevado tornando-o espalhado no cristal;

Frenkel Diferentemente do exciton de Wannier-Mott, o exciton de Frenkel é localizado e sua dimensão não ultrapassa os limites de uma célula unitária.

Em um semicondutor *bulk*, quando o elétron ocupa a banda de condução, o seu estado de menor energia é no fundo da banda; para o buraco, o comportamento é antagônico visto que seu estado de energia mínima é o topo da banda de valência. Em um contato inicial, pode parecer estranho que o estado de menor energia do buraco seja o topo de uma banda de energia, entretanto, ao lembrar que a carga deste portador é positiva, então o fato do buraco buscar níveis energéticos afastados torna-se natural pela existência da repulsão entre o portador e o “caroço”³. A energia total do exciton E_{exc} é

$$E_{exc} = E_g - |E_b| \quad (bulk) \quad (2.18)$$

$|E_b|$ é o módulo da energia de ligação, ou seja, a energia responsável pela existência da quasi-partícula e E_g , o *gap* de energia do material.

²excitação elementar de um sólido.

³o termo caroço é usado para se referir ao conjunto do núcleo e dos elétrons, excluindo aqueles da banda de valência.

As energias dos portadores são obtidas através da solução da equação de Schrödinger para o poço quântico formado ao juntar os dois materiais semicondutores, enquanto que para a energia de ligação, precisa-se de um cálculo mais elaborado, a ser descrito adiante.

$$E_{exc} = E_g + E_{el} + E_h - |E_b| \quad (\text{heteroestrutura}) \quad (2.19)$$

A energia do elétron e do buraco são obtidas pela solução da equação de Schroedinger no respectivo confinamento estudado (2, 1 ou 0D). Da mesma forma a energia de ligação irá depender do confinamento, quando possível, mais de um método para a solução dessa energia será usado. Nos capítulos que seguem apresentaremos os métodos que foram utilizados no cálculo da energia de ligação em cada tipo de confinamento.

2.4.1 A Energia de Ligação

Para descrever os estados físicos do exciton, usamos a equação de Schrödinger:

$$H_{exc}\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = E_{exc}\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \quad (2.20)$$

H_{exc} é o Hamiltoniano do exciton e $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ é a função de onda dependente das coordenadas dos portadores, elétron e buraco.

No poço quântico, o Hamiltoniano pode ser separado na direção de confinamento z e no plano xy , no qual a interação coulombiana entre o elétron e o buraco será responsável pelo confinamento:

$$\left[E_g - \frac{\hbar^2}{2m_{el}^{\parallel}} \nabla_{el,2D}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz_{el}} \left(\frac{1}{m_{el}^{\perp}} \frac{d}{dz_{el}} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_h^{\parallel}} \nabla_{h,2D}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz_h} \left(\frac{1}{m_h^{\perp}} \frac{d}{dz_h} \right) + V_{el}(z_{el}) + V_h(z_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{(\rho_{el} - \rho_h)^2 + (z_{el} - z_h)^2}} \right] \Psi = E_{exc} \Psi \quad (2.21)$$

E_g é o *gap* de energia do material, m^{\perp} é a massa efetiva na direção z , m^{\parallel} a massa efetiva no plano xy e o último, é a interação coulombiana entre o elétron e o buraco. $\nabla_{i,2D}^2$ é o Laplaciano em coordenadas polares aplicado nas coordenadas do portador i ($i=el,h$), dado por:

$$\nabla_{i,2D}^2 = \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} \left(\rho_i \frac{\partial}{\partial \rho_i} \right) + \frac{1}{\rho_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} \quad (2.22)$$

onde o Hamiltoniano na direção de confinamento é dado por:

$$H_i(z_i) = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz_i} \left(\frac{1}{m_i^\perp} \frac{d}{dz_i} \right) + V_i(z_i) \quad (2.23)$$

e, portanto, reecrevemos a equação de Schrödinger

$$\left[E_g - \frac{\hbar^2}{2m_e^\parallel} \nabla_{el,2D}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^\parallel} \nabla_{h,2D}^2 + H_{el}(z_{el}) + H_h(z_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{(\rho_{el,2D} - \rho_{h,2D})^2 + (z_{el} - z_h)^2}} \right] \Psi = E_{exc} \Psi \quad (2.24)$$

Rearranjando as equações e colocando o centro de massa na origem do sistema

$$\left[E_g - \frac{\hbar^2}{2\mu_{e-h}} \nabla_{\parallel}^2 + H_{el}(z_{el}) + H_h(z_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z_{el} - z_h)^2}} \right] \Psi = E_{exc} \Psi \quad (2.25)$$

onde

$$\mu_{el-h} = \frac{m_{el}^\parallel m_h^\parallel}{m_{el}^\parallel + m_h^\parallel} \quad (2.26)$$

é a massa reduzida.

Por fim, o Hamiltoniano do Exciton pode ser expresso como a soma dos Hamiltonianos do elétron e do buraco nas direções de confinamento e da energia de ligação:

$$H_{exc}(z_{el}, z_h, \rho, \theta) = H_{el}(z_{el}) + H_h(z_h) + H_B(z_{el}, z_h, \rho, \theta) \quad (2.27)$$

E_g foi omitido por se tratar de uma constante.

Definimos o Hamiltoniano da energia de Ligação como:

$$H_B = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{el-h}} \nabla_{\parallel}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z_{el} - z_h)^2}} \quad (2.28)$$

Agora, para a solução desses Hamiltonianos, supomos a função de onda do exciton,

para o estado fundamental, como um produto de funções das variáveis no eixo z e no plano xy :

$$\Psi(z_{el}, z_h, \rho, \theta) = \varphi_{el}(z_{el}) \varphi_h(z_h) \phi(\rho, \theta) \quad (2.29)$$

substituindo na equação de Schrödinger, temos:

$$H_{exc}\Psi = (H_{el} + H_h + H_B)\Psi = H_{el}\Psi + H_h\Psi + H_B\Psi = E_{exc}\Psi \quad (2.30)$$

como Ψ é um autovetor simultâneo de H_{el} , H_h e H_B , então

$$H_{el}\Psi = E_{el}\Psi \quad (2.31)$$

$$H_h\Psi = E_h\Psi \quad (2.32)$$

$$H_B\Psi = E_B\Psi \quad (2.33)$$

portanto, trazendo de volta a contante E_g (*gap*), temos a energia total do exciton completa. $E_{exc} = E_g + E_{el} + E_h + E_B$. E_{el} , E_h e E_B são as energias do elétron, do buraco e de Ligação. A equação de autovalor do elétron e do buraco são resolvidos numericamente pela método da Matriz Transferência [65, 66].

Para calcular a energia do exciton precisamos, então, resolver a equação de autovalor da energia de ligação.

$$H_{exc}\varphi_{el}(z_{el}) \varphi_h(z_h) \phi(\rho, \theta) = E_{exc}\varphi_{el}(z_{el}) \varphi_h(z_h) \phi(\rho, \theta) \quad (2.34)$$

$\varphi_{el}(z_{el})$ e $\varphi_h(z_h)$ são conhecidos, pois são obtidos numericamente como comentado anteriormente. Logo, a equação a ser resolvida é aquela de autovalor da energia de Ligação (2.33)

2.4.2 Método do Potencial Efetivo

Adotamos o método proposto por Ji-Wei Wu [67] no qual usa-se a função desconhecida $\phi(\rho, \theta)$ para descrever o estado físico do exciton no plano xy . Este método é conhecido como Potencial Efetivo e, no final, entender-se-á o motivo.

Usando a notação de Dirac, reescrevemos a equação de Schrödinger

$$H_{exc}|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle = E_{exc}|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle \quad (2.35)$$

aplicando pelo lado esquerdo $\langle\varphi_{el}, \varphi_h|$, temos

$$\begin{aligned} \langle\varphi_{el}, \varphi_h|H_{exc}|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle &= \langle\varphi_{el}, \varphi_h|(H_{el} + H_h + H_B)|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle \\ &= \langle\varphi_{el}, \varphi_h|H_{el}|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle + \langle\varphi_{el}, \varphi_h|H_h|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle \\ &\quad + \langle\varphi_{el}, \varphi_h|H_B|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle = E_{exc}\langle\phi| \end{aligned} \quad (2.36)$$

como H_{el} opera somente em $|\varphi_{el}\rangle$ e H_h opera somente em $|\varphi_h\rangle$, então

$$\langle\varphi_{el}, \varphi_h|H_{el}|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle = \langle\varphi_h|\varphi_h\rangle \langle\varphi_{el}|H_{el}|\varphi_{el}, \phi\rangle = E_{el}\langle\phi| \quad (2.37)$$

$$\langle\varphi_{el}, \varphi_h|H_h|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle = \langle\varphi_{el}|\varphi_{el}\rangle \langle\varphi_h|H_h|\varphi_h, \phi\rangle = E_h\langle\phi| \quad (2.38)$$

$|\varphi_{el}\rangle$ e $|\varphi_h\rangle$ são normalizados, então, $\langle\varphi_h|\varphi_h\rangle = \langle\varphi_{el}|\varphi_{el}\rangle = 1$.

Temos, agora, que resolver a equação $\langle\varphi_{el}, \varphi_h|H_B|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle$ onde H_B é dado por:

$$H_B = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{el-h}} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z_{el} - z_h)^2}} \quad (2.39)$$

substituindo na equação, temos

$$\begin{aligned} \langle\varphi_{el}, \varphi_h|H_B|\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_{el-h}} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \right] |\phi\rangle \\ &\quad - \langle\varphi_{el}, \varphi_h| \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z_{el} - z_h)^2}} \right) |\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle \end{aligned} \quad (2.40)$$

O último termo dessa equação pode ser resolvida como

$$\begin{aligned} \langle\varphi_{el}, \varphi_h| \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z_{el} - z_h)^2}} \right) |\varphi_{el}, \varphi_h, \phi\rangle &= \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dz_{el} \int_{-\infty}^{+\infty} dz_h (\varphi_{el}\varphi_h)^* \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z_{el} - z_h)^2}} \right) \varphi_{el}\varphi_h |\phi\rangle &= \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_e|^2 dz_e \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_h|^2 dz_h \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z_e^2 - z_h^2)^2}} |\phi\rangle \quad (2.41)$$

onde $(\varphi_{el}\varphi_h)^*$ é o complexo conjugado de $\varphi_{el}\varphi_h$.

Observe a equação a seguir

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{el}, \varphi_h | H_B | \varphi_{el}, \varphi_h, \phi \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_{el-h}} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \right] |\phi\rangle \\ &- \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_{el}|^2 dz_e \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_h|^2 dz_h \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z_e^2 - z_h^2)^2}}}_{\text{Potencial Efetivo}} |\phi\rangle \end{aligned} \quad (2.42)$$

e note de que se trata de uma equação do tipo da equação de Schrödinger. Portanto, podemos escrever $\langle \varphi_{el}, \varphi_h | H_B | \varphi_{el}, \varphi_h, \phi \rangle = -E_B |\phi\rangle$, e usamos a técnica da matriz transferência para resolvê-la e obtermos os estados ligados do exciton. O último termo recebe o nome de potencial efetivo, dando o mesmo título para o método. Uma discussão mais extensa sobre métodos de cálculos de exciton pode ser encontrada na Ref. [68]

2.5 Poços Quânticos ZnSe/ZnSSe

Os parâmetros dos materiais são dados na Tabela 3, e para a liga, se faz uma interpolação linear entre os valores de cada material. Exceto pelo *split-off* Δ que usamos uma aproximação quadrática proposta por Hill [69]. Como já foi citado anteriormente, a escolha do valor $x = 0,18$ teve como princípio o fato de existir medidas experimentais para esta fração molar [51, 52].

No caso de desprezarmos o strain, o poço quântico tem uma configuração de bandas de uma heteroestrutura do tipo-II com valores de potenciais de confinamento dos portadores: elétron, o potencial é de $V_e = -33,3 \text{ meV}$, onde o sinal negativo retrata que a banda de condução do poço está acima da banda de condução da barreira; buracos leve e pesado, tem um potencial de confinamento de $V_{lh} = V_{hh} = 151,0 \text{ meV}$; e o buraco spin-órbita, $V_{so} = 91,0 \text{ meV}$. Nesta situação, na verdade, temos uma barreira de potencial para o elétron e poços de potencial para os buracos.

Ao considerarmos o strain, há uma transição no tipo de heteroestrutura, passando de tipo-II para o tipo-I e, dessa forma, confinando todos os portadores. Outra consequência do efeito, é a quebra da degenerência nas bandas dos buracos leve e pesado levando a um split de aproximadamente 40 meV . Os novos valores de potenciais são: $V_e = 6,03 \text{ meV}$, $V_{hh} = 161,2 \text{ meV}$, $V_{lh} = 114,2 \text{ meV}$ e $V_{so} = 82,6 \text{ meV}$. Note que o poço de potencial para

	ZnSe	ZnS
a (Å)	5,67	5,41
C_{11} (10^{10} N/m ²)	8,26	10,67
C_{12} (10^{10} N/m ²)	4,98	6,66
C_{44} (10^{10} N/m ²)	4,00	4,56
E_g (eV)	2,82	3,84
ϵ_0 (eV)	0,43	0,07
$E_{v,av}^0$ (eV)	-8,370	-9,097
a_v (eV)	1,65	2,31
a_c (eV)	-4,17	-4,09
b (eV)	-1,2	-0,75
d (eV)	5,27	4,07
α	8,7	8,1

Tabela 3: Parâmetros do compostos ZnSe e ZnS

	ZnSe		ZnS	
	<i>planoxxy</i>	<i>eixo-z</i>	<i>planoxxy</i>	<i>eixo-z</i>
m_{hh}	0,207	0,599	0,304	0,962
m_{lh}	0,368	0,170	0,559	0,248
m_{so}	0,265	0,265	1,330	0,394
m_e	-	0,160	-	0,270

Tabela 4: Parâmetros do compostos ZnSe e ZnS

o elétron é bastante raso.

Na Fig. 21 são mostrados os níveis de energia do estado fundamental em função da espessura da interface ($w_1 = w_2$) considerando os três tipos de *strain* para três larguras de poços, 30, 50 e 100 Å. Os diferentes tipos de *strain*, apesar de modificar os potenciais de confinamento, praticamente não são sentidos pelo estado fundamental dos portadores. A explicação para este comportamento é sustentada, basicamente, pela pequenas modificações nas alturas do poço de potencial (variação máxima, 6 meV para V_{lh}) em decorrência da deformação da rede cristalina.

Entretanto, a forma como cada portador sofre os efeitos da presença da interface é consideravelmente diferente. Para o elétron, a variação é inferior a 1 meV mesmo com uma espessura interfacial de 15 Å é considerada, deixando o nível praticamente constante.

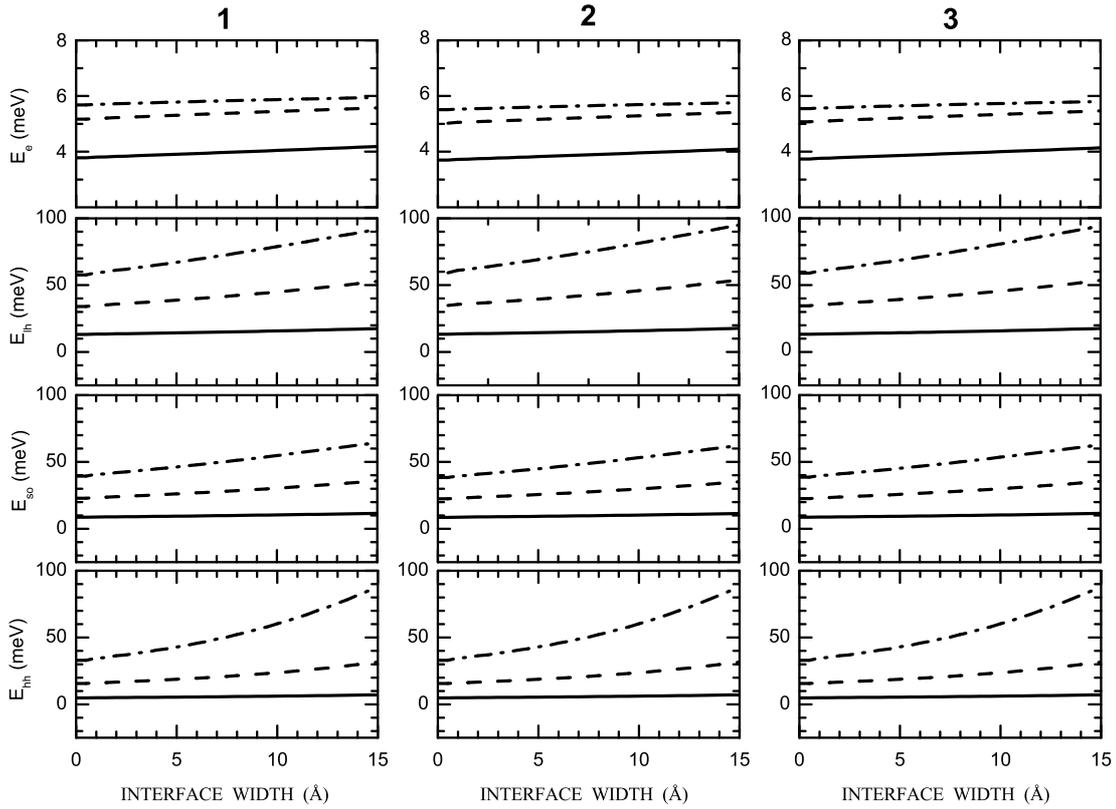


Figura 21: Estado fundamental dos portadores em função da espessura da interface ($w_1 = w_2$ e $\alpha = 1$), considerando os três casos de *strain* (1 - Pseudomórfico 1, 2 - Pseudomórfico 2, e 3 - *Free-standing*) para três larguras de poços, 30 (traço-pontilhada), 50 (tracejada) e 100 Å (sólida).

Neste caso, a altura do potencial impõe restrições na variação da energia do estado fundamental, pois ele deve continuar a existir, segundo o teorema da Mecânica Quântica, que para um poço qualquer, sempre haverá pelo menos um estado de energia permitida, o estado fundamental. A maior variação observada foi de 60 meV para o buraco pesado em um poço de 30 Å. Para os buracos leve e spin-órbita, a magnitude da variação foi similar para ambos, aproximadamente 30 Å. O comportamento aparentemente estranho do buraco, apresentando maior sensibilidade à existência da interface do que os outros portadores de massas inferiores, tem explicação na altura do potencial de confinamento V_{hh} , o maior entre todos, pois o comportamento dos níveis se torna semelhante ao de um poço infinito. Por fim, para poços de 100 Å, nenhum dos portadores sofreram influência da interface.

Na Fig. 22, os níveis de energia do estado fundamental e primeiro excitado dos portadores são mostrados em função da espessura da interface considerando três larguras de poço, 30, 50 e 100 Å. Numa primeira observação, notamos a inexistência do 1º estado excitado para o elétron nos poços considerados. Nos buracos leve e spin-órbita, tal estado

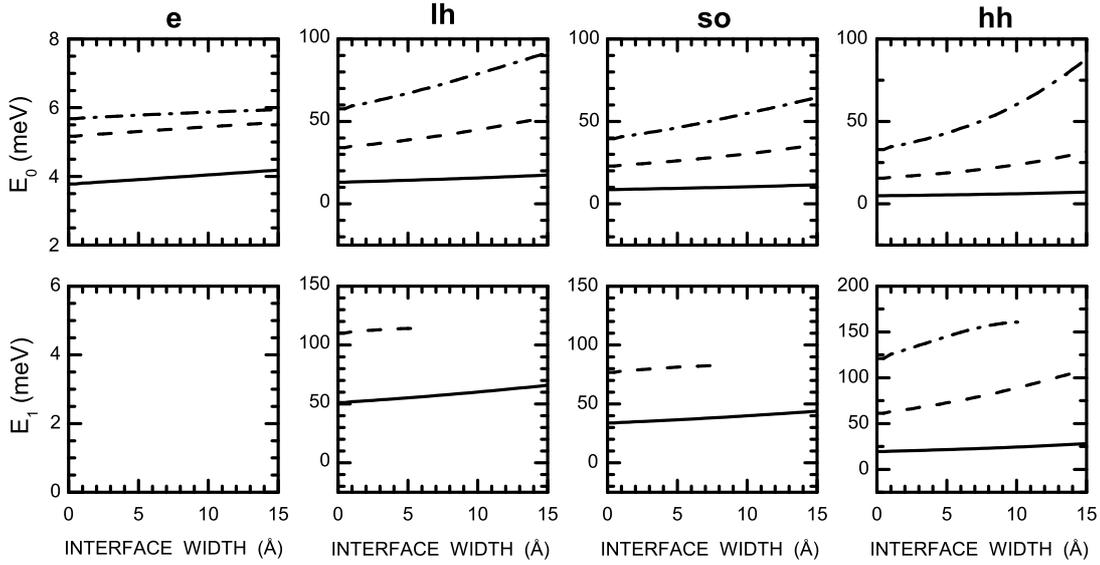


Figura 22: Estado fundamental (E_0) e primeiro estado excitado dos portadores em função da espessura da interface ($w_1 = w_2$ e $\alpha = 1$), considerando o *strain* Pseudomófico 1 para três larguras de poços, 30 (traço-pontilhada), 50 (tracejada) e 100 Å (sólida).

não é observado para o poço de 30 Å, existindo parcialmente para o poço de 50 Å, até os limites de 6 e 8 Å na espessura interfacial para cada portador, respectivamente. Para o buraco pesado, devido à sua grande profundidade em relação aos outros, o 1º estado excitado aparece tanto no poço de 50 como no de 100 Å por toda a variação na interface. Entretanto, para o poço de 30 Å, a existência deste estado é limitada até a espessura de 10 Å na interface.

De um modo geral, o 1º estado excitado foi mais sensível a espessura interfacial do que o estado fundamental, inclusive para o poço de 100 Å que apresentou variações sempre superiores a 10 meV. A maior variação observada no gráfico foi para o buraco pesado, em um poço de 50 Å, com valor de 50 Å.

Até agora, verificamos o efeito da interface sobre os níveis dos portadores no poço quântico ZnSe/ZnS_{1,18}Se_{0,82} considerando o valor do parâmetro de posicionamento relativo ao poço abrupto igual a um, ou seja, consideramos a interface “dentro” do poço. Na Fig. 23, curvas de nível representando a diferença entre as energias dos portadores no poço gradual e no poço abrupto.

A partir do diagrama mostrado na Fig. 23, podemos quantificar a influência da espessura interfacial assim como da posição relativa do poço abrupto (parâmetro α) simultaneamente. Como forma de termos um padrão de análise, focalizamos nossas observações no intervalo $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$ e para uma interface fixa de 10 Å.

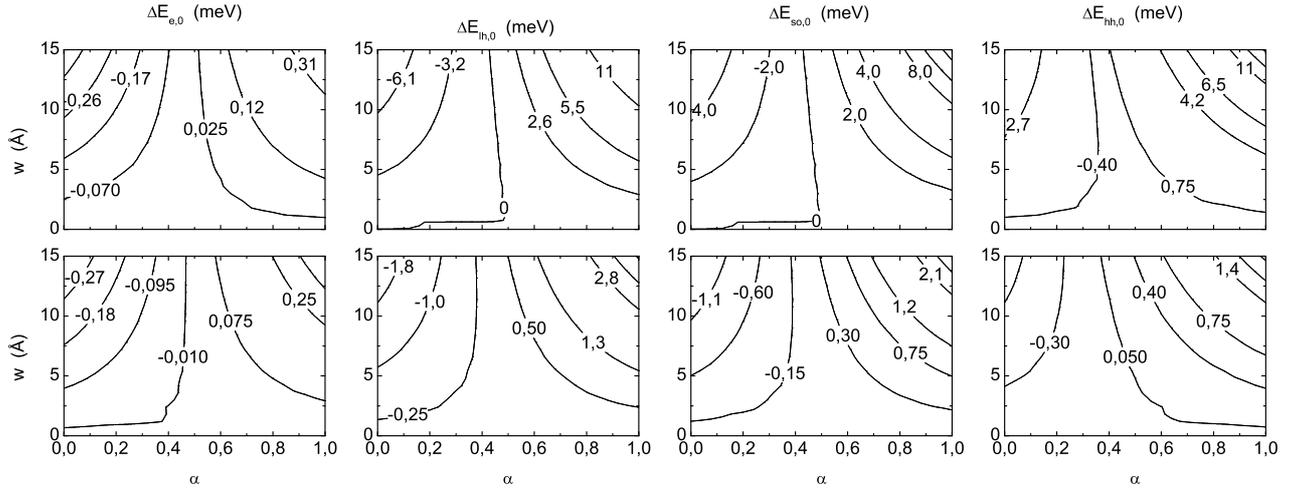


Figura 23: Curvas de níveis da diferença energética entre os poços gradual e abrupto para a energia dos portadores em duas larguras de poços, 40 e 80 Å.

No poço de 40 Å, o buraco leve foi o mais sensível em relação à variação do α , variando 9 meV aproximadamente. Logo, uma diferença de mesmo entre um valor espectro de photoluminescência e um cálculo teórico de um ponto quântico pode ser explicada pela variação de α , entre 0,2 (quase “dentro”) e 0,8 (quase “fora”). Para os outros dois, *so* e *hh*, a variação foi de aproximadamente 7 meV. Pequenas variações para o elétron são notadas. Quanto ao poço de 80, as variações são reduzidas em 70% em média, ou seja, para poços com larguras dessa magnitude a influência do α é mínima.

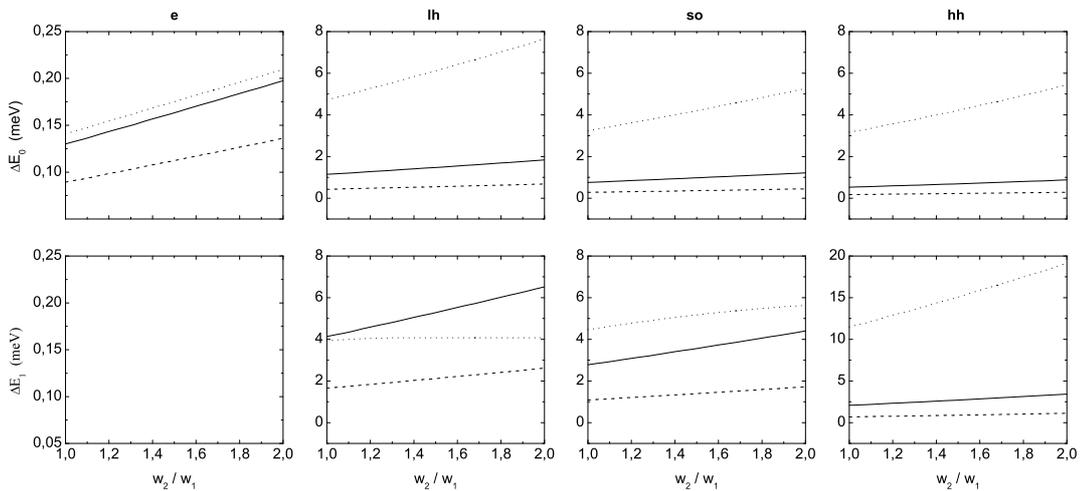


Figura 24: Assimetria interfacial, w_2/w_1 , para poços de 30 (ponto-tracejada), 50 (tracejada) e 100 Å (sólida).

A interface foi considerada sempre simétrica, mas, na Fig. 24, os efeitos da assimetria interfacial são considerados sobre os estados fundamental e primeiro excitado para diferentes larguras de poços. No estado fundamental, os buracos apresentaram compor-

tamento semelhantes entre si, com variação máxima em torno de 2 meV no poço de 50 Å. Uma diferença sutil existente é em relação ao intervalo de variação: 5 e 7 meV, para o buraco leve; 3 e 5 meV para os buracos spin-órbita e pesado. Olhando para o primeiro estado excitado, as variações mais significativas são 2 e 7,5 meV no poço de 50 Å para os buracos leve e pesado, respectivamente.

Até o presente, analisamos os efeitos da interface e do *strain* somente sobre os portadores isoladamente. Agora, na Fig. 25, mostramos a energia total do exciton em função da largura do poço, considerando quatro espessuras interfaciais (0, 5, 10 e 15 Å) e os três tipos de *strain*.

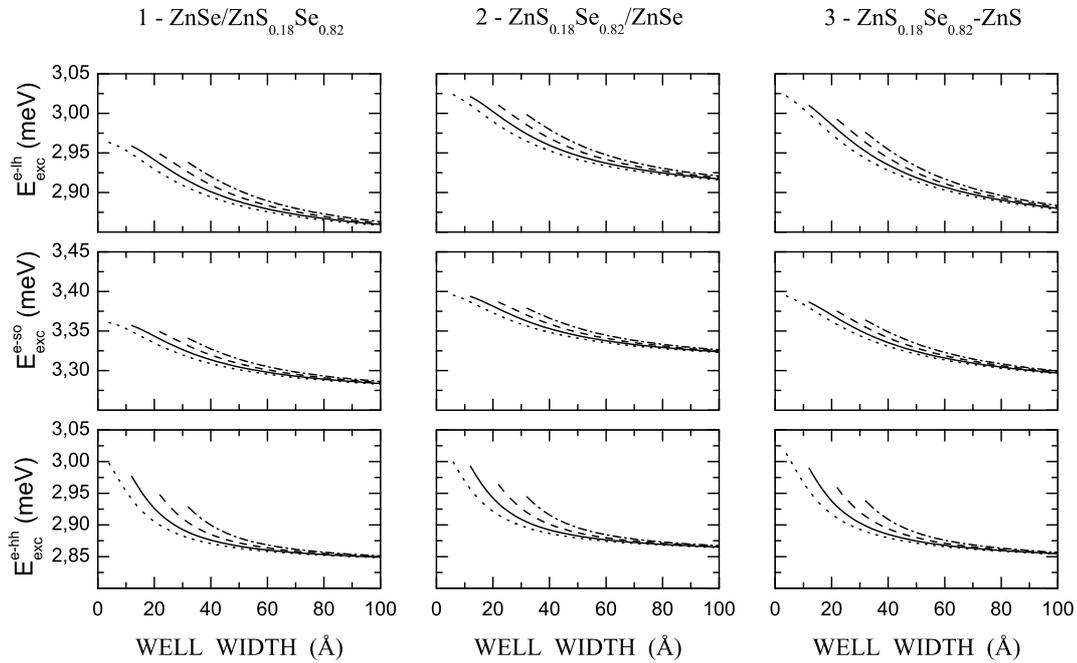


Figura 25: Energia total do exciton em função da largura do poço considerando interface de 0 (pontilhada), 5 (tracejada), 10 (sólida) e 15 Å (sólida) para os três tipos de *strain*: pseudomórfico 1, pseudomórfico 2 e *free-standing*.

Apesar dos estados eletrônicos dos portadores serem praticamente indiferentes ao tipo de *strain*, o mesmo não ocorre para o exciton. A questão básica aqui é que as alturas dos potenciais de confinamento são alterados de forma suave enquanto o *gap* de energia é mais fortemente influenciado. Em termos quantitativos, o “blue-shift” quando muda-se o tipo de *strain*, do pseudomórfico 1 para o pseudomórfico 2, é da ordem de 80, 40 e 25 meV para os excitons de buraco leve ($e-hh$), pesado ($e-hh$) e spin-órbita ($e-so$), respectivamente. Em relação à largura do poço, os excitons $e-hh$ e $e-lh$ mostraram uma variação da ordem de ~ 80 meV para o intervalo entre 30 e 100 Å na largura do poço quando uma interface de 15 Å é considerada. Apesar da variação ser igual, o comportamento é sensivelmente diferente, tendo o exciton $e-hh$ um decaimento muito mais rápido do que o $e-lh$. Para

os mesmos valores dos parâmetros da interface e do poço, o exciton $e - so$ sofreu uma alteração de 50 meV na energia total.

No caso de crescimento *free-standing*, por este ter um comportamento intermediário entre os dois casos de *strain* pseudomórficos, a alteração mais notável é o aumento da amplitude de variação na energia total do exciton num dado intervalo de largura do poço. Nesta situação de *strain*, as variações são acrescidas em 10 meV para cada exciton.

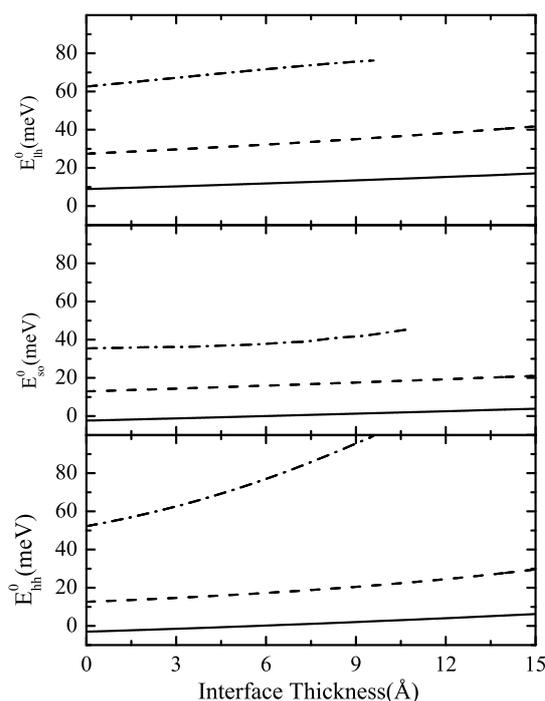


Figura 26: Efeito do campo piezoelétrico sobre os níveis de energia dos buracos para poços de 20 (ponto-tracejada), 50 (tracejada) e 80 Å (sólida).

Na Fig. 26, são mostrados os níveis de energia para os buracos (lh , so e hh) em função da espessura interfacial e considerando o efeito de campo piezoelétrico pois, neste caso, consideramos a direção de crescimento como sendo a (111).

Nota-se que o campo piezoelétrico induziu uma variação energética de 5, 7 e 18 Å para os buracos lh , so e hh , respectivamente, em um poço de 50 Å. O fato da interface ter seu efeito reduzido sobre os níveis dos portadores é explicado pela participação efetiva no confinamento das mesmas, que é reduzido de tal forma que apenas uma contribui mais diretamente no confinamento (ver Fig. 20).

3 Cálculos *ab initio* de Micosporinas do tipo aminoácidos - MAA's

Neste capítulo, abordamos três moléculas pertencente a classe das micosporinas do tipo aminoácidos: micosporina-glicina, palitina e asterina-330. Discutiremos brevemente sua síntese nos processos bioquímicos, seu papel na natureza como protetor contra radiações UV-A e UV-B, sua presença nos variados tipos de organismos e nos mais diversos habitats do globo. Em seguida, realizamos cálculos *ab initio* a fim de determinarmos suas propriedades geométrica, vibracional e eletrônica. Iniciamos com uma discussão sobre as MAA's.

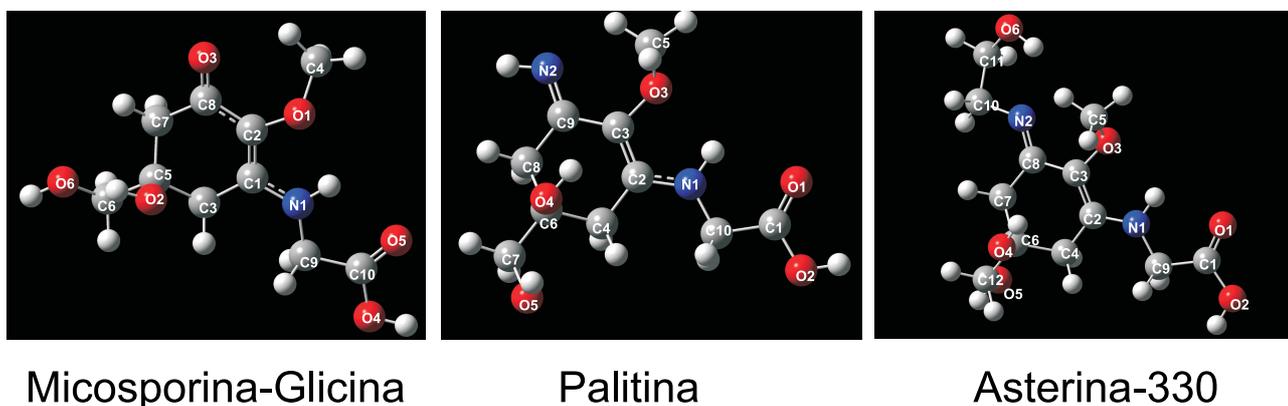


Figura 27: Moléculas: Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330

O que são MAA's?

As micosporinas do tipo aminoácidos (maa - *mycosporine-like amino acids*) contêm um grupo com mais de 20 moléculas que absorvem na região ultravioleta (310 - 360 nm) do espectro eletromagnético (Fig. 28), tendo sua estrutura química derivada de uma ciclohexanona ou ciclohexanina cromófora conjugada com um ou dois diferentes aminoácidos e/ou amino-alcoóis [70, 71]. Devido às suas propriedades óticas, com máximos

de absorção na região UV, concomitante com a ausência de informações sobre atividades biológicas destes compostos, acredita-se que sua funcionalização no organismo é protegê-lo contra tal radiação, perigosa aos organismos vivos devido a possibilidade de alterações nas moléculas biologicamente ativas como DNA [72, 28]. Apesar de absorverem a radiação UV, são totalmente transparentes à luz visível, de modo que não atuam como pigmentos nos organismos dos quais são integrantes. Por outro lado, alguns autores tem atribuído a função de antioxidante prevenindo danos na célula por oxigênios ativos induzidos pela mesma radiação [73].

Uma vez enunciadas as propriedades óticas e anti-oxidante das micosporinas do tipo aminoácidos, vale à pena lembrar que tais propriedades são de profundo interesse da indústria de coaméticos para o desenvolvimento de filtros solares eficientes e esteticamente aprazíveis, pois tanto teria o papel de proteção contra a radiação UV (sem o “branqueamento” artificial característicos dos produtos atuais) quanto de espécies ativas de oxigênio. Portanto, as MAA's abriram um canal na biologia marinha direcionado à biotecnologia [28, 25].

As MAA's podem ser encontrados nos mais variados tipos de organismos vivos como cianobactéria, fitoplânctons e macroalgas. Invertebrados em simbiose com macroalgas, também podem apresentar estes compostos em seus tecidos [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81]. Além destes, algumas espécies de peixe tem MAA's no seu organismo, mais especificamente nos tecidos oculares. A presença de MAA's nos peixes é exclusivamente em consequência da cadeia alimentar, pois estes organismos não podem sintetizá-lo e os MAA's tem a capacidade de se acumular em outras espécies através da dieta [71].

A sintetização das micosporinas nos organismos se dá via o processo de Shikimato (ver Fig. 29), sendo um dos subprodutos originados nas reações. No processo, os precursores imediatos das micosporinas são as substâncias deoxigadusol e gadusol que, com a adição do aminoácido glicina, vem a se tornar a micosporina-glicina. Na etapa seguinte, outros aminoácidos ou aminoalcoóis podem participar de novas reações como forma de obter as demais moléculas integrantes da classe [71].

Sabe-se os organismos submetidos à uma maior exposição solar e, conseqüentemente, maiores quantidades de radiação UV, têm maior concentração de MAA's [72, 75, 70, 71]. Este fato pode ser comprovado na prática, visto que os seres marítimos tropicais que habitam em profundidades rasas apresentam um quantidade maior de MAA's. Por conta disso e da proximidade do Estado do Ceará à linha do Equador, tendo radiação solar intensa incidindo durante o ano inteiro, coletamos material na Praia do Pacheco - CE (Fig.

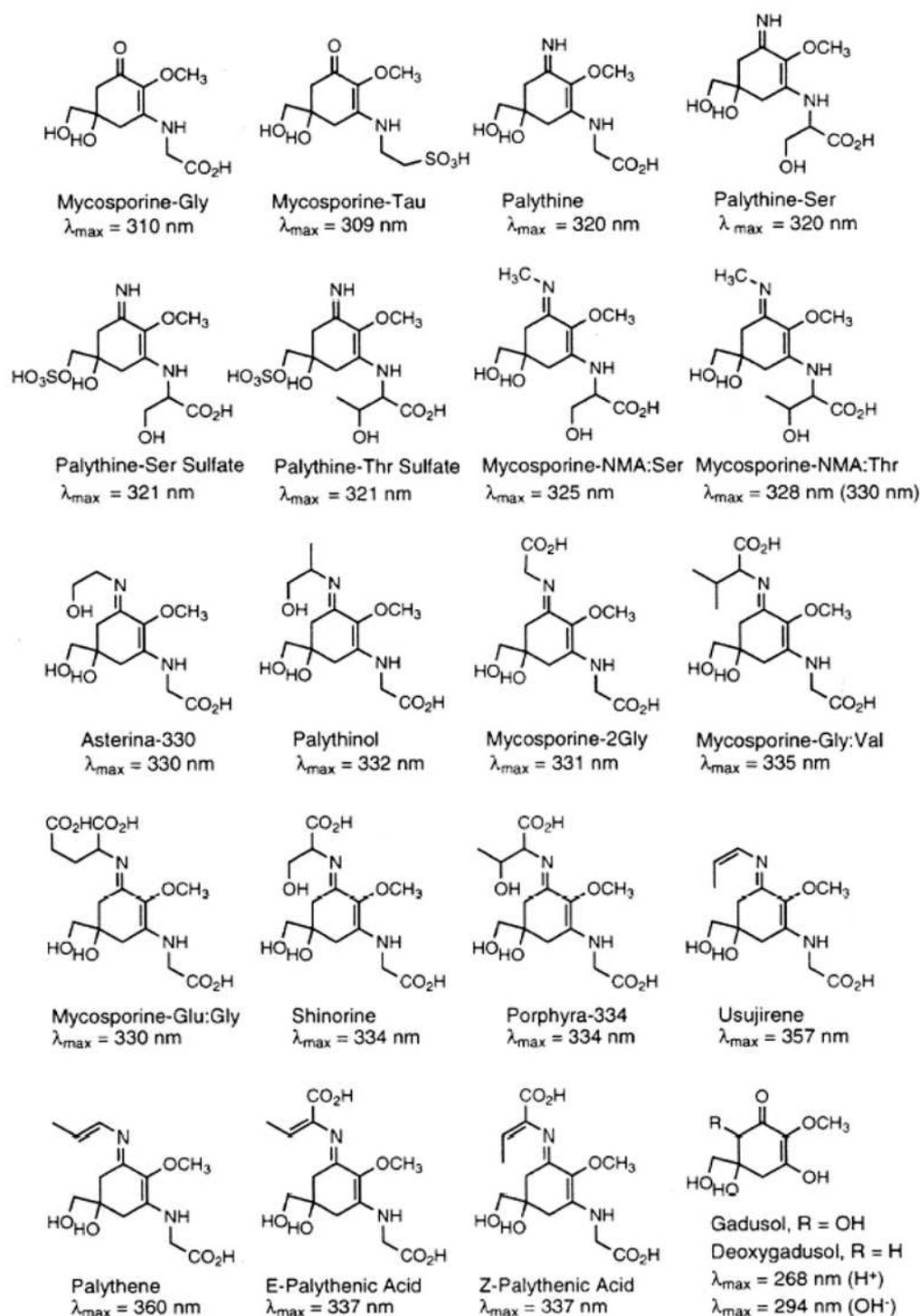


Figura 28: MAA's e seus máximos de absorção.

30) e fizemos medidas de absorção ótica (Fig. 4 na Introdução). Até o momento, ainda não foram isoladas as substâncias responsáveis pela absorção nos organismos coletados. No entanto, com base na literatura, iniciamos os estudos teóricos sobre as MAA's.

Existe muitos trabalhos apontando na direção de que a funcionalidade deste grupo

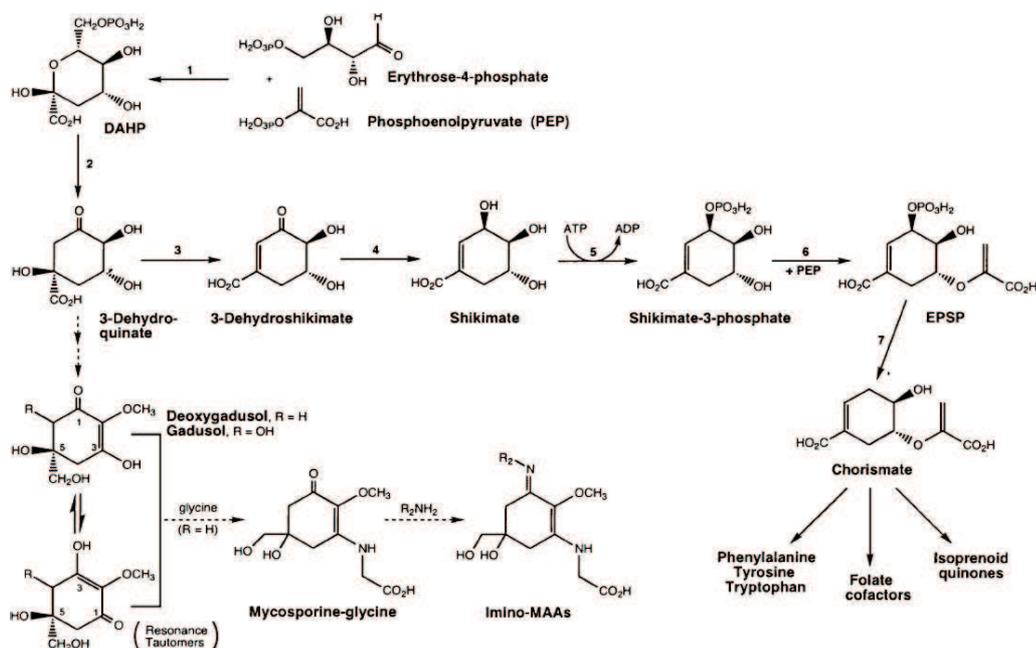


Figura 29: Esquema do processo bioquímico de Shikimato, mostrando estágios intermediários e enzimas catalizadoras (numeradas). DAHP, 3-deoxi-D-arabinoheptulosinato-7-fosfato; EPSP, 5-enolpiruvilshikimate-3-fosfato. Enzimas: 1, DAHP sintase; 2, DHQ sintase; 3, DHQ desidratase; 4, shikimate desidrogenase; 5, shikimate quinase; 6, EPSP sintase; 7, corismato sintase. R₂, aminoácidos e amino-alcoóis caracterizando cada MAA especificamente.



Figura 30: Praia do Pacheco - Ceará.

de moléculas é, basicamente, de servir como protetores solares naturais nos organismos [82, 26, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81]. No entanto, não há uma preocupação em entender os fenômenos físicos envolvidos e nem uma caracterização mais detalhada. Com o objetivo de preencher este espaço vazio no conhecimento sobre tais moléculas, realizamos cálculos ab initio em três delas: micosporina-glicina, palitina e asterina-330 [81]. A escolha recaiu sobre estas pelo fato de que são as mais comumente encontradas nos seres vivos como também por possuírem estruturas semelhantes, permitindo analisar como a complexidade

(número de átomos) influencia nas propriedades físicas.

As primeiras observações destes compostos datam de 1960, porém, somente na década de 1990, as pesquisas sobre suas propriedades são alavancadas com a possibilidade de uso na biotecnologia. Sem dúvida, a criação de um projeto de pesquisa pela União Européia, o UVAQTER - *The hole of UV radiation in AQuatic and TERrestrial ecosystem*, para pesquisas direcionadas aos mecanismos de absorção corrobora a importância que está sendo dada a este tema [74].

3.1 Métodos ab initio

A dinâmica de um sistema formado por vários núcleos e elétrons é descrita na mecânica quântica não-relativística através da equação de Schrödinger. A função de onda do sistema depende das coordenadas espaciais e de *spin* (estas últimas inseridas *ad hoc*) de cada partícula. Para um sistema com N_e elétrons e N_n núcleos, o número total de coordenadas é $4(N_e + N_n)$. Percebe-se logo que é inviável tentar resolver exatamente o problema de muitos corpos resultante. Na prática, é necessário recorrer a uma série de aproximações.

Usualmente, a primeira simplificação a fazer é desacoplar as coordenadas dos elétrons das coordenadas nucleares (aproximação de Born-Oppenheimer ou adiabática). Tal aproximação é justificada quando se considera que o tempo de resposta dos elétrons a uma perturbação externa é muito menor que o tempo de resposta dos núcleos, ou seja, os elétrons ajustam-se quase que instantaneamente num estado de equilíbrio.

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos escrever um hamiltoniano apenas para os elétrons:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.1)$$

Negligencia-se a energia de interação núcleo-núcleo, que é facilmente calculada para uma configuração fixa das coordenadas nucleares. O hamiltoniano do sistema depende então apenas das coordenadas espaciais dos elétrons e do *spin*. Elétrons obedecem à estatística de Fermi e, portanto, estão sujeitos ao princípio da exclusão de Pauli, o qual pode ser enunciado da seguinte forma:

“A função de onda de um sistema de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com respeito à permutação da coordenada x entre quaisquer dois elétrons”.

Em forma algébrica:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (3.2)$$

Definimos aqui orbital como sendo uma função de onda dependente das coordenadas de um único elétron. No caso de estruturas eletrônicas moleculares, usa-se comumente o termo orbital molecular (*Molecular Orbital* - MO) para designar uma combinação de orbitais atômicos que determinam coletivamente parte da densidade eletrônica numa molécula.

Iremos assumir, salvo dito em contrário, que os orbitais espaciais formam uma base ortonormal. O número de orbitais numa base é, em geral, infinito, o que significa que qualquer cálculo com número finito de orbitais produzirá apenas resultados aproximados. No espaço dos *spins*, entretanto, bastam duas funções ($\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, como já definimos) para expressar completamente o estado do elétron. Para cada orbital espacial é possível formar dois diferentes orbitais de *spin*. Decompondo a função de onda do sistema em um produto de orbitais do tipo (produto de Hartree):

$$\Psi^H(\mathbf{x}) = \psi_{w(1)}(\mathbf{x}_1)\psi_{w(2)}(\mathbf{x}_2)\psi_{w(3)}(\mathbf{x}_3) \dots \psi_{w(N_e)}(\mathbf{x}_{N_e}), \quad (3.3)$$

Inserindo tal produto na expressão para o valor esperado da energia e minimizando a energia através de uma escolha apropriada dos orbitais, é possível fazer uma estimativa da energia do estado fundamental do sistema (ver princípio variacional, adiante), bem como de várias propriedades do sistema (modos de vibração, espectros vibracionais, polarização e polarizabilidade). O produto de Hartree não exhibe correlação eletrônica, uma vez que a probabilidade de encontrar qualquer elétron num dado volume independe da presença de outros elétrons por perto. O produto de Hartree também não leva em conta que os elétrons são indistinguíveis (atribui a cada elétron i um orbital bem definido $\psi_{w(i)}$) e a anti-simetria da função de onda do sistema (princípio da exclusão). É possível satisfazer esta última condição se a função de onda do sistema de N_e elétrons for dada por um determinante de Slater:

$$\Psi^{HF}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_{w(1)}(\mathbf{x}_1) & \psi_{w(2)}(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_{w(N_e)}(\mathbf{x}_1) \\ \psi_{w(1)}(\mathbf{x}_2) & \psi_{w(2)}(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_{w(N_e)}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{w(1)}(\mathbf{x}_{N_e}) & \psi_{w(2)}(\mathbf{x}_{N_e}) & \dots & \psi_{w(N_e)}(\mathbf{x}_{N_e}) \end{vmatrix}. \quad (3.4)$$

O princípio variacional afirma que uma função de onda normalizada para o estado fundamental de um sistema descrito pelo hamiltoniano \hat{H} minimiza o funcional:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.5)$$

Tendo em vista que o conjunto de todos os determinantes de Slater construídos a partir de todos os orbitais de *spin* forma uma base para a representação do estado fundamental exato, podemos escrever:

$$\begin{aligned} |\Psi^{GS}\rangle &= c_0 |\psi_1 \dots \psi_{N_e}\rangle + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{\infty} c_i^j |\psi_1 \dots \psi_{i-1} \psi_{u_j} \psi_{i+1} \dots \psi_{N_e}\rangle + \\ &+ \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{\infty} c_{ij}^{kl} |\psi_1 \dots \psi_{i-1} \psi_{u_k} \psi_{i+1} \dots \psi_{j-1} \psi_{u_l} \psi_{j+1} \dots \psi_{N_e}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

Esta expansão é a base para o método de interação de configuração (*Configuration Interaction* - CI) para o cálculo do estado fundamental (e também para estados excitados). Temos, portanto, correções de determinantes com excitação simples, dupla, etc. Os orbitais de *spin* são divididos em restritos e irrestritos. No método de Hartree-Fock restrito (*Restricted Hartree-Fock Method*, RHF) os orbitais possuem a mesma função espacial para as duas funções de *spin* $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$. Num modelo de camada fechada, todos os orbitais de mais baixa energia são completamente ocupados. Como nem todos os sistemas são de camada fechada, é necessário generalizar o formalismo para acomodar situações nas quais uma molécula possui um ou mais elétrons não emparelhados. As abordagens mais usadas em sistemas de camada aberta empregam orbitais restritos ou irrestritos. No método restrito (*Open-Shell Restricted Hartree-Fock Method* - ORHF), todos os elétrons menos os explicitamente necessários para formar as camadas abertas, encontram-se em camadas fechadas. A vantagem deste procedimento é que a função de onda obtida é autofunção do operador de *spin* \hat{S}^2 . A desvantagem é que a exigência de ocupação de orbitais em pares aumenta a energia calculada em relação ao valor exato. Além disso, as equações que devem ser resolvidas são mais complicadas que as usadas no método irrestrito. A descrição restrita de Hartree-Fock é imprópria para descrever estados de camada aberta como estados excitados (dupletos, tripletos, etc.) e moléculas com comprimentos de ligação grandes (por exemplo, a molécula de hidrogênio, H_2 , que se dissocia em espécies de camada aberta).

O método de Hartree-Fock irrestrito (*Unrestricted Hartree-Fock Method* - UHF) ga-

rante maior liberdade à forma dos orbitais, tornando a parte espacial do orbital dependente do *spin*. É um método que forma necessariamente camadas abertas (cada orbital espacial comporta apenas um único elétron). A função de onda UHF fornece uma energia ligeiramente mais baixa que a obtida pelo método ORHF e é mais útil para prever o espectro de ressonância eletrônica de *spin*. O maior problema com a função de onda UHF é que ela não é uma autofunção do operador de *spin* $\hat{\mathbf{S}}^2$ (pior: é impossível construir uma autofunção de $\hat{\mathbf{S}}^2$ através de uma combinação linear de funções UHF), enquanto a verdadeira função de onda e a função de onda RHF de camada aberta são autofunções deste operador. Quando uma função de onda UHF é encontrada, é necessário calcular $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle$ e comparar com $S(S + 1)$. Se a diferença for significativa, a função de onda UHF deve ser vista com desconfiança.

Após a eliminação da variável de *spin*, temos de resolver a equação integral-diferencial de Hartree-Fock:

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Clemens Roothaan propôs resolver este problema através da introdução de um conjunto de funções de base conhecidas $\{\xi_\nu(\mathbf{r})\}$ com $\nu = 1, 2, 3, \dots, K$, expandindo os orbitais moleculares linearmente nesta base:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \xi_\nu(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \dots, K. \quad (3.8)$$

Em geral, a expansão é exata somente se o número de funções de base for infinito. A otimização do custo computacional exige que se escolha um conjunto finito de vetores de base adequado para a obtenção de orbitais moleculares aproximados. O número de orbitais linearmente independentes será sempre no máximo igual ao número de funções de base.

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, o método de Hartree-Fock determina um valor aproximado para o estado fundamental do sistema a partir das partículas que o constituem (daí ser considerado um método *ab initio*). Com o acréscimo da energia repulsiva entre os núcleos à energia de Hartree-Fock determina-se a energia total (E_{TOT}) do sistema (a menos de termos relacionados com a energia cinética nuclear, em geral desprezíveis) em função das coordenadas nucleares, $\{\mathbf{R}_I\}$. O procedimento é auto-consistente, partindo de um conjunto inicial (estimativa) de orbitais moleculares, que é

progressivamente corrigido até satisfazer um critério de convergência pré-determinado.

Crucial para a realização de cálculos *ab initio* é a escolha de uma base adequada em termos de custo-benefício computacional. Os tipos de funções de base mais empregados em moléculas são funções de Slater:

$$\xi_{\mu}^{\text{FS}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I, \zeta) = N_{\mu} P_{\mu}(x - X_I, y - Y_I, z - Z_I) \exp[-\zeta |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|] \quad (3.9)$$

e funções gaussianas:

$$\xi_{\mu}^{\text{FG}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I, \alpha) = N_{\mu} P_{\mu}(x - X_I, y - Y_I, z - Z_I) \exp[-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^2]. \quad (3.10)$$

A função $P_{\mu}(x, y, z)$ é um polinômio que especifica o caráter da função de base (s , p , d , f , etc.). Para representar as características dos diversos tipos de orbital, é possível escrever estes polinômios em forma pura ou cartesiana. Por exemplo, uma representação pura do orbital d exige cinco funções (5D): d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} . Na representação cartesiana empregam-se seis funções (6D): d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{x^2} , d_{y^2} , d_{z^2} , que não representam um orbital d puro, mas exibem contaminação de orbital do tipo s . Cada conjunto de base padrão incluído nos programas para cálculos *ab initio* em moléculas é geralmente definido em uma dessas duas representações.

Bases de Slater são mais adequadas para o cálculo de funções de onda eletrônicas. As características qualitativas de um orbital molecular são capturadas com maior precisão pelas funções de Slater que pelas funções gaussianas, sendo necessárias menos funções do primeiro tipo para uma boa expansão. Contudo, as integrais necessárias ao cálculo de Hartree-Fock tornam-se mais simples de resolver numa base gaussiana. Tendo em mente que o custo computacional do método Hartree-Fock cresce com o tamanho da base de acordo com a quarta potência de K (mais precisamente da ordem de $K^4/8$), tal vantagem é extremamente valiosa para ser ignorada.

A fim de reduzir a incompatibilidade das funções gaussianas com a natureza dos orbitais moleculares, empregam-se combinações lineares dessas funções, as quais são chamadas de contrações. Conjuntos de base mínimos contém o menor número de funções de base necessárias para descrever cada átomo (um orbital do tipo Slater - STO - para cada orbital atômico de cada átomo). Por exemplo:

H: $1s$

C: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

Estes conjuntos mínimos empregam orbitais atômicos de tamanho fixo. O conjunto de base STO-3G é um conjunto mínimo (embora não o menor) que usa três primitivas gaussianas (3G) por função. Pode-se aumentar um conjunto de base aumentando o número de funções de base por átomo. Conjuntos de base com *split* de valência, como 3-21G e 6-31G, possuem duas (ou mais) funções de Slater aproximadas para cada orbital de valência, cada uma delas com tamanho próprio. Cabe aqui um esclarecimento sobre a notação adotada usualmente para representar conjuntos de base com primitivas gaussianas. Quando se tem conjunto de base $N\text{-}IJKL\dots\text{G}$, N indica o número de primitivas usadas para construir cada função de Slater representando um único orbital interno (um único valor de ζ) e I, J, K, L, \dots são números indicando em seqüência a quantidade de primitivas que definem as várias funções de Slater (com diferentes valores de ζ) que representam cada orbital de valência. O número de índices I, J, K, L, \dots conta a quantidade de funções de Slater usadas para descrever esses mesmos orbitais.

Apesar do sucesso do método de Hartree-Fock em muitas aplicações, o mesmo possui limites. Por exemplo, a ordem prevista para os potenciais de ionização do N_2 é incorreta e a abordagem restrita é incapaz de descrever a dissociação de moléculas em fragmentos de camada aberta. Embora o método de Hartree-Fock irrestrito produza melhores resultados para tais dissociações, as curvas de energia potencial obtidas não são acuradas. Para melhorar o método Hartree-Fock é necessário obter a energia de correlação E_{CORR} , definida como a diferença entre a energia não-relativística exata E_0 e a energia de Hartree-Fock no limite em que a base usada atinge completeza (energia de Hartree-Fock, E_{HF}):

$$E_{\text{CORR}} = E_0 - E_{\text{HF}}. \quad (3.11)$$

Como a energia de Hartree-Fock é um limite superior para a energia exata, a energia de correlação é negativa.

O modo como a aproximação de Hartree-Fock trata sistemas com muitos elétrons utiliza a função de onda $|\Psi\rangle$ como ponto de partida. De fato, uma vez determinada a função de onda, é possível obter toda a informação física sobre o sistema em estudo. O problema desta abordagem, porém, é que a função de onda de um sistema de N_e elétrons depende de $4N_e$ variáveis, $3N_e$ coordenadas espaciais e N_e coordenadas de *spin*. Os sistemas de interesse em física, química, biologia e ciência dos materiais possuem muitos átomos e, portanto, grande quantidade de elétrons. Logo, qualquer tratamento que lida diretamente com a função de onda em tais sistemas é bastante difícil, quando não inviável, e rapidamente impede o acesso a qualquer interpretação intuitiva dos processos

físicos subjacentes ao seu comportamento.

Por outro lado, o operador hamiltoniano \hat{H} contém apenas operadores que atuam sobre uma \hat{T}_e, \hat{V}_{e-n} , ou duas (V_{e-e}) partículas simultaneamente, independente do tamanho do sistema, o que sugere a possibilidade de uma abordagem menos dispendiosa capaz de prescindir do cálculo da função de onda (pode-se, de fato, mostrar que a equação de Schrödinger pode ser escrita em termos de matrizes densidade de uma e duas partículas, reduzindo o número de variáveis de $4N_e$ para 8). A idéia dos funcionais de densidade é empregar uma densidade eletrônica $\rho^e(\mathbf{r})$ (não confundir com a densidade de carga eletrônica definida anteriormente. A densidade eletrônica no método funcional da densidade quer significar o número de elétrons que podem ser encontrados em um certo volume. Por certo é possível calcular a densidade de carga eletrônica a partir da densidade eletrônica, bastando para isso multiplicar esta última quantidade pela carga do elétron) dependendo apenas das três coordenadas espaciais a fim de obter uma solução para a equação de Schrödinger. De fato, a densidade eletrônica do estado fundamental possui todos os ingredientes necessários para a representação do hamiltoniano do sistema: sua integral em todo o espaço fornece o número de elétrons presentes, a localização de seus picos revela as coordenadas nucleares e a forma de cada um desses picos indica a magnitude da carga nuclear presente.

No ano de 1964, Hohenberg e Kohn publicaram um artigo [83] no qual demonstravam dois teoremas fundamentais para a moderna teoria do funcional da densidade. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn prova que a densidade eletrônica de fato determina de um modo único o operador hamiltoniano e, portanto, todas as propriedades do sistema.

Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn: *O potencial externo $V_{\text{EXT}}(\mathbf{r})$ é (a menos de uma constante) um funcional único de $\rho^e(\mathbf{r})$; uma vez que $V_{\text{EXT}}(\mathbf{r})$ determina \hat{H} , vemos que o estado fundamental completo de muitas partículas é um funcional único de $\rho^e(\mathbf{r})$.*

Vale lembrar que uma condição necessária para a densidade de elétrons é que sua integral em todo o espaço deve resultar igual ao número do elétrons do sistema.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que $F_{\text{HK}}[\rho^e(\mathbf{r})]$, o funcional que devolve a energia do estado fundamental do sistema, retorna a energia mais baixa se e somente se a densidade de *input* é a densidade do estado fundamental verdadeira ρ_0^e .

Segundo teorema de Hohenberg-Kohn: *O funcional da energia do estado fundamental $E[\rho^e]$ é minimizado se e somente se ρ^e é a densidade exata para o estado fundamental.*

Trata-se de um princípio variacional, o qual pode ser escrito como:

$$E_0 \leq E[\rho^e(\mathbf{r})] = T_e[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-n}[\rho^e(\mathbf{r})]. \quad (3.12)$$

Logo, fica estabelecido que um funcional pode ser definido para qualquer densidade (sujeita a certas condições), e que minimizando este funcional é possível encontrar as energias e densidades exatas para o sistema de muitos corpos real.

A teoria do funcional da densidade não fornece uma maneira de entender as propriedades de um material simplesmente olhando para a forma da densidade eletrônica. Embora esta em princípio seja suficiente, a relação com as propriedades é quase sempre muito sutil e não foi encontrada (ainda) uma maneira geral de extraí-las (por exemplo, saber imediatamente se o material é metal ou isolante). Não existe forma conhecida de escrever o funcional da energia cinética a não ser através de derivadas que atuam sobre funções de ondas descontínuas em termos dos números de ocupação (que são sempre inteiros).

A abordagem de Kohn-Sham, cujo sucesso se baseia no fato da mesma incluir a energia cinética dos elétrons não-interagentes em termos de funções de onda de partículas independentes, além dos termos de interação explicitamente modelados como funcionais da densidade. Como a energia cinética é tratada em termos de orbitais - e não como um funcional explícito - ela se baseia em propriedades quânticas que não possuem uma relação trivial com a densidade. No exemplo de um cristal iônico, o ponto principal é que a densidade é construída a partir de estados fermiônicos que obedecem ao princípio da exclusão. É este fato que leva ao preenchimento de quatro bandas por célula e a um *gap* isolante, que é a essência de um cristal desse tipo. Tão logo a solução de muitos corpos esteja suficientemente próxima da formulação de partículas independentes, por exemplo, os estados devem ter a mesma simetria, e a abordagem de Kohn-Sham fornece pistas úteis e métodos poderosos para a teoria de estrutura eletrônica.

Para calcular os orbitais de Kohn-Sham, o procedimento a tomar é o seguinte. O segundo teorema de Hohenberg-Kohn diz que é possível achar a energia do estado fundamental variando ρ^e (sujeito ao vínculo $\int \rho^e(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e$) de modo a minimizar o funcional $E_v[\rho^e]$. De modo equivalente, ao invés de variar ρ^e , é possível variar os orbitais KS θ_i^{KS} , que determinam ρ^e (ao fazer isto é necessário impor que os orbitais θ_i^{KS} sejam ortonormais, uma vez que foi assumida ortonormalidade no cálculo de $\bar{T}_{e,s}$). Da mesma forma como foi provado que os orbitais ortonormais que minimizam a expressão de Hartree-Fock para a energia satisfazem a equação de Fock, pode-se mostrar que os orbitais de Kohn-Sham

que minimizam o valor esperado para a energia do estado fundamental satisfazem:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] \theta_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\text{KS}} \theta_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (3.13)$$

onde a função V_{XC} é dada por:

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]}{\delta \rho^e(\mathbf{r})}. \quad (3.14)$$

V_{XC} é o potencial de troca e correlação obtido a partir da derivada funcional da energia de troca e correlação. O operador de Kohn-Sham de um elétron $\hat{\mathcal{H}}_i^{\text{KS}}$ é quase igual ao operador de Fock $\hat{\mathcal{F}}_i$ que aparece nas equações de Hartree-Fock exceto pelo fato de os operadores de troca $\hat{\mathcal{K}}_i$ serem substituídos por V_{XC} , o termo DFT que leva em conta os efeitos de troca e correlação eletrônica.

O único problema no método de Kohn-Sham para calcular ρ^e e E_0 é que não se conhece o funcional correto $E_{\text{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$. Portanto, tanto $E_{\text{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ como $v_{\text{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ são desconhecidos. Várias aproximações para $E_{\text{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ serão discutidas aqui brevemente. Diversos funcionais aproximados E_{XC} são usados em cálculos moleculares no método do funcional da densidade. Para estudar a acurácia de um E_{XC} aproximado, é necessária a comparação com o dado experimental. A falta de um procedimento sistemático para melhorar E_{XC} e, portanto, melhorar as propriedades moleculares calculadas é a principal desvantagem do método DFT.

As funções de base usuais em cálculos moleculares no método do funcional densidade de Kohn-Sham são gaussianas contraídas, mas alguns programas usam orbitais do tipo Slater ou ainda outros conjuntos de funções de base. A equação de Kohn-Sham também pode ser resolvida numericamente, sem usar uma expansão numa base de funções. Tal escolha, porém, só é feita bastante raramente.

Hohenberg e Kohn mostraram que se ρ^e varia extremamente devagar com a posição, então $E_{\text{XC}}[\rho^e]$ é dado por:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho^e(\mathbf{r})] = \int \rho^e(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho^e(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.15)$$

onde a integral é efetuada em todo o espaço, e $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho^e)$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica ρ^e . Tal apro-

ximação é conhecida como aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* - LDA). Num cálculo de funcional densidade de Kohn-Sham na aproximação LDA (e não só na aproximação LDA, mas com outros funcionais) o primeiro passo é escolher um valor inicial para $\rho^e(\mathbf{r})$, o que é feito na maioria das vezes através de superposições de densidades eletrônicas para átomos individuais na geometria estudada. A partir da densidade eletrônica, estima-se a energia de troca e correlação $V_{XC}(\mathbf{r})$. Em seguida, insere-se $V_{XC}(\mathbf{r})$ na equação de Kohn-Sham, que é resolvida, gerando uma estimativa inicial para os orbitais KS $\theta_i^{KS}(\mathbf{r})$, os quais são expandidos em um conjunto de funções de base $\xi_j(\mathbf{r})$ ($\theta_i^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^K c_{ji} \xi_j(\mathbf{r})$). Necessitando-se resolver o sistema de equações:

$$\sum_{j=1}^K c_{ji} (H_{kj}^{KS} - \varepsilon_i^{KS} S_{kj}) = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots, K. \quad (3.16)$$

As funções de base usuais em cálculos moleculares no método do funcional densidade de Kohn-Sham são gaussianas contraídas, mas alguns programas usam orbitais do tipo Slater ou ainda outros conjuntos de funções de base. A equação de Kohn-Sham também pode ser resolvida numericamente, sem usar uma expansão numa base de funções. Tal escolha, porém, só é feita bastante raramente.

Os orbitais $\xi_j(\mathbf{r})$ calculados inicialmente fornecem uma nova densidade eletrônica, que permite calcular um novo potencial de troca e correlação, que por sua vez vai gerar um novo conjunto de orbitais de Kohn-Sham, que geram uma nova densidade eletrônica, e assim por diante. O cálculo termina quando não ocorrem mais mudanças significativas na densidade eletrônica e nos orbitais. Cálculos DFT KS envolvem iterações até atingir a autoconsistência entre o potencial de troca e correlação e os orbitais KS.

Após a convergência dos cálculos, a energia do estado fundamental E_0 é determinada a partir da densidade eletrônica convergida e do funcional E_{XC}^{LDA} .

Uma diferença significativa entre o método DFT de Kohn-Sham e os cálculos de Hartree-Fock surge do fato de que V_{XC}^{LDA} e versões de V_{XC} mais acuradas são sempre funções intrincadas das coordenadas, o que torna impossível calcular analiticamente as integrais $\langle \xi_i(\mathbf{r}) | V_{XC}(\mathbf{r}) | \xi_j(\mathbf{r}) \rangle$, que aparecem em H_{ij}^{KS} . Ao invés, $\langle \xi_i(\mathbf{r}) | V_{XC}(\mathbf{r}) | \xi_j(\mathbf{r}) \rangle$ é obtido numericamente calculando o integrando em cada ponto de um *grid* que cobre o sistema estudado e efetuando um somatório.

As aproximações LDA e LSDA (*Local Spin Density Approximation*, LDA incluindo *spin*) se baseiam no modelo do gás eletrônico homogêneo, que é apropriado para um sistema no qual a densidade eletrônica varia suavemente com a posição. O integrando

da energia de troca e correlação LDA é uma função apenas da densidade eletrônica, e o integrando equivalente na aproximação LSDA depende apenas das densidades de elétrons com *spins* α e β . Funcionais que vão além da aproximação LSDA têm como objetivo incorporar no funcional a variação da densidade eletrônica com a posição. Para tanto, utilizam gradientes das densidades $\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r})$ e $\rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})$ no integrando, de modo que:

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})] = \int f(\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{e\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.17)$$

onde f é alguma função das densidades de *spin* e seus gradientes. A sigla GGA significa *Generalized-Gradient Approximation*, aproximação do gradiente generalizado.

$$E_{XC}^{\text{GGA}} = E_X^{\text{GGA}} + E_C^{\text{GGA}}. \quad (3.18)$$

Funcionais de troca e correlação GGA aproximados são desenvolvidos usando considerações teóricas tais como o comportamento que se espera dos funcionais verdadeiros (mas desconhecidos) E_X e E_C em várias situações limites, juntamente com algumas considerações empíricas.

Alguns funcionais de troca GGA mais usados são:

- O funcional de Perdew e Wang de 1986 (sem parâmetros empíricos) designado por PW86 ou PWx86 [84];
- o funcional de Becke de 1988, denotado por B88, Bx88m Becke88 ou B [85];
- o funcional de Perdew e Wang de 1991, PWx91 [86, 87, 88].

O funcional PWx86 (sem parâmetros empíricos) e o funcional B88 funcionam igualmente bem na predição de propriedades moleculares.

Funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente muito usados incluem:

- O funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [89, 90];
- o funcional de correlação de Perdew 1986 (P86 ou Pc86) [91];
- o funcional de correlação livre de parâmetros de Perdew-Wang de 1991 (PW91 ou PWc91) [86, 87, 88];
- o funcional de Becke denominado Bc95 ou B96 [92].

Existe ainda o funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), sem

parâmetros empíricos [93].

Pode-se combinar qualquer funcional de troca com qualquer funcional de correlação. Por exemplo, a notação BLYP6/6-31G* indica um cálculo na teoria do funcional da densidade usando o funcional de troca de Becke de 1988 [85] juntamente com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr [89, 90], e uma base 6-31G* para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham. A letra S (em reconhecimento ao método $X\alpha$ de Slater) indica o funcional de troca LSDA. VWN denota a expressão de Vosko-Wilk-Nusair para o funcional de correlação LSDA [94] (na verdade esses autores deram duas expressões diferentes para o funcional de correlação LSDA, que são algumas vezes indicadas como VWN3 e VWN5). Logo, um cálculo LSDA pode ser indicado pelas letras LSDA ou SVWN.

Funcionais de troca e correlação híbridos também são muito usados. Um funcional híbrido mistura várias fórmulas extraídas de vários autores para os funcionais de troca e correlação. Por exemplo, o famoso funcional híbrido B3LYP (ou Becke3LYP) é definido por [95]:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{EXATO} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP}, \quad (3.19)$$

onde E_X^{EXATO} (algumas vezes denotado E_X^{HF} , por usar uma definição de Hartree-Fock para E_X) é dado pela Eq. (A.186), e os parâmetros $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$, e $a_c = 0.81$ foram escolhidos de modo a proporcionar bons ajustes para energias de atomização moleculares. O funcional híbrido B3PW91 substitui E_C^{LYP} por E_C^{PW91} , e usa os mesmos valores de a . O funcional híbrido de Becke com um parâmetro, B1B96 (ou B1B95) é dado por [92]:

$$E_{XC}^{B1B96} = E_X^{B88} + E_C^{B86} + a_0(E_X^{EXATO} - E_X^{B88}), \quad (3.20)$$

onde o parâmetro empírico $a_0 = 0.28$ foi determinado por ajuste de energias de atomização.

Para melhorar ainda mais os funcionais híbridos B3LYP, B3PW91 e B1B96, Becke e Schmider [96, 97] propuseram o funcional híbrido:

$$E_{XC} = E_X^{GGA} + c_xE_X^{EXATO} + E_C^{GGA}, \quad (3.21)$$

onde c_x é um parâmetro e E_X^{GGA} e E_C^{GGA} são certos funcionais GGA que contêm três e

seis parâmetros, respectivamente.

Funcionais corrigidos pelo gradiente e funcionais híbridos não fornecem somente boas geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais e momentos de dipolo, mas geralmente também dão energias de atomização moleculares acuradas. Por exemplo, o funcional híbrido BLYP/6-311+G(2d,p) e o funcional B3LYP/6-311+G(2d,p) forneceram erros médios absolutos de 3.9 e 3.1 kcal/mol no conjunto de teste G2. Em resumo, os funcionais híbridos parecem oferecer a melhor performance nesse tipo de cálculo.

A teoria do funcional da densidade tem como vantagem o permitir que efeitos de correlação sejam incluídos nos cálculos sem tornar o custo computacional muito alto (o tempo de cálculo é semelhante ao de um cálculo de Hartree-Fock, que não inclui a correlação eletrônica). Num artigo de revisão de 1996 [98], foram feitas estimativas para o número máximo de átomos que diversos métodos *ab initio* poderiam suportar, dada a capacidade de processamento de uma *workstation* de alto nível naquele ano. Uma molécula sem simetria foi utilizada para efetuar os testes e só foram considerados elementos da primeira linha da tabela periódica, excluídos os hidrogênios. Um conjunto de base zeta duplo polarizado foi empregado em todos os cálculos.

Persiste o debate sobre se a teoria do funcional de densidade de Kohn-Sham deve ou não ser considerada como um método *ab initio*. Se o funcional de troca e correlação correto fosse conhecido, não haveria dúvidas sobre o caráter *ab initio* da abordagem KS. Infelizmente, dada a ignorância da expressão exata para E_{XC} , é necessário fazer várias aproximações guiadas por resultados obtidos experimentalmente, como já vimos. Alguns pesquisadores consideram isto suficiente para desacreditar qualquer tentativa de definir o tratamento de Kohn-Sham como sendo um tratamento de primeiros princípios. Mas é preciso notar que o número de parâmetros empíricos empregados nos diversos funcionais híbridos é muito menor que o número de parâmetros em teorias semi-empíricas, que usam vários parâmetros diferentes para cada espécie de átomo. Por conta disso, o método de Kohn-Sham é tido como uma categoria à parte, distinto de métodos *ab initio* tais como Hartree-Fock, interação de configuração, Møller-Plesset e *Coupled Cluster*.

A despeito de seu sucesso, a teoria do funcional densidade não opera milagres. Primeiramente, aplica-se de modo confiável apenas ao estado fundamental. Versões para estados excitados já foram desenvolvidas, mas ainda deixam algo a desejar. Além disso, por não ser conhecida a forma exata do funcional de troca e correlação, a teoria DFT leva por vezes a energias menores que a energia do estado fundamental correta. Os funcionais aproximados, além disso, não efetuam direito a correção de auto-interação, levando

a curvas errôneas de energia para distâncias internucleares grandes.

Muitos dos funcionais E_{XC} falham para moléculas de van der Waals. Por exemplo, os funcionais BLYP, B3LYP e BPW91 não conseguem prever a formação de ligações no He_2 e no Ne_2 (exceções feitas aos funcionais PBE e K2-BVWN, que apresentam resultados aceitáveis). Todos os funcionais disponíveis atualmente violam uma ou mais restrições impostas pela teoria DFT. Há resultados provando que os potenciais V_{XC} mais usados estão substancialmente incorretos [99].

Muitos advogados da teoria do funcional da densidade acreditam que a DFT substituirá os métodos de Hartree-Fock e suas derivações, tornando-se a forma dominante de fazer cálculos quânticos para sistemas de muitos elétrons e a principal maneira de interpretar teoricamente conceitos nesses sistemas. De fato, estatísticas feitas com base na literatura dos últimos anos confirmam tal tendência.

Neste trabalho, usamos os métodos de Hartree-Fock e da Teoria do Funcional da Densidade, usando a base 6-31G. Adotamos o funcional híbrido B3LYP para descrever os efeitos de correlação e troca no método DFT pelo fato de que este funcional reproduz resultados mais próximos dos experimentais.

3.2 Propriedades Estruturais

Os cálculos de otimização geométrica para as moléculas em questão mostraram resultados aproximados entre os métodos usados, com variações inferiores a 0,15 Å para as posições de energia mínima. As Tabelas 5, 6 e 7 contêm as posições atômicas em coordenadas cartesianas das moléculas micosporina-glicina, palitina e asterina-330. Portanto, na otimização da estrutura espacial das MAA's, o método de Hartree-Fock e DFT apresentaram resultados similares e o uso deste último se mostra mais vantajoso para cálculos de outras moléculas desta classe, pois o custo computacional é consideravelmente inferior ao método HF.

MICOSPORINA-GLICINA						
ELEMENTO	DFT			HARTREE - FOCK		
	X	Y	Z	X	Y	Z
C1	0.304995	0.110131	-0.121879	0.301408	0.136085	-0.087677
C2	-0.284402	1.344779	0.024520	-0.285983	1.341754	0.058048
N1	1.664815	0.009413	-0.015561	1.654044	0.025632	0.021237
C3	-0.493915	-1.138257	-0.409245	-0.490591	-1.109395	-0.393518
O1	0.597695	2.384756	0.379596	0.541971	2.400212	0.409336
C4	0.466530	3.660884	-0.332898	0.545540	3.594227	-0.398002
C5	-1.972108	-1.002159	-0.023185	-1.963406	-0.988591	-0.015136
C6	-2.786463	-2.181135	-0.571012	-2.757979	-2.161811	-0.577486
C7	-2.545815	0.346545	-0.486688	-2.543176	0.349282	-0.465726
O2	-1.997940	-1.094425	1.432954	-1.988786	-1.083562	1.413795
C8	-1.709723	1.543854	-0.046717	-1.713962	1.531860	-0.024325
O3	-2.271808	2.649596	0.170313	-2.257490	2.615886	0.177927
C9	2.435828	-1.212064	-0.056650	2.408524	-1.196265	-0.009628
C10	3.905365	-0.876458	0.022990	3.873574	-0.883426	0.013983
O4	4.670723	-2.012181	-0.061836	4.611118	-2.007397	-0.075093
O5	4.380311	0.252409	0.154691	4.364757	0.216692	0.110187
O6	-4.099972	-2.070388	0.051185	-4.068287	-2.062594	-0.008545
H	2.160382	0.868907	0.198445	2.142998	0.860863	0.257139
H	-0.087968	-1.986676	0.153163	-0.086604	-1.946550	0.159202
H	-0.413110	-1.385746	-1.479913	-0.392361	-1.335225	-1.453520
H	1.267616	4.287252	0.060996	1.379234	4.179564	-0.047051
H	-0.511195	4.098912	-0.134385	-0.376512	4.133417	-0.267881
H	0.603004	3.516105	-1.412225	0.687632	3.344704	-1.443114
H	-2.299186	-3.122682	-0.283362	-2.287282	-3.090873	-0.278863
H	-2.862790	-2.133010	-1.665517	-2.804185	-2.116255	-1.658768
H	-2.612032	0.355979	-1.585836	-2.605311	0.375026	-1.551263
H	-3.561860	0.478478	-0.106421	-3.546606	0.474476	-0.087337
H	-2.938250	-1.178533	1.702201	-2.880760	-1.119389	1.749144
H	2.207288	-1.894302	0.777320	2.207066	-1.843792	0.839334
H	2.271733	-1.784583	-0.980225	2.217569	-1.778444	-0.903524
H	5.625828	-1.795396	0.004256	5.554126	-1.862269	-0.046834
H	-4.656990	-2.845451	-0.150207	-4.657277	-2.770906	-0.239391

Tabela 5: Posições atômicas em coordenadas cartesianas da micospolina-glicina calculadas pelos métodos HF e DFT.

PALITINA						
ELEMENTO	DFT			HARTREE - FOCK		
	X	Y	Z	X	Y	Z
C1	3.837909	-0.561912	-0.046568	3.813945	-0.598416	-0.053008
O1	4.232901	0.601744	0.045544	4.238049	0.533791	-0.032820
O2	4.678676	-1.645023	-0.062181	4.617117	-1.678916	-0.026067
C2	0.181536	0.175593	-0.264003	0.185240	0.201556	-0.242060
C3	-0.495543	1.374834	-0.225515	-0.472775	1.379012	-0.243162
N1	1.547660	0.173172	-0.156669	1.549037	0.180109	-0.152107
C4	-0.542878	-1.133578	-0.465434	-0.539477	-1.114005	-0.376323
O3	0.327056	2.511137	-0.118590	0.308381	2.522790	-0.172775
C5	0.011793	3.495715	0.924355	0.149239	3.431365	0.935379
C6	-2.017030	-1.030294	-0.036416	-2.022736	-0.996364	-0.025506
C7	-2.777372	-2.333464	-0.296367	-2.774562	-2.286169	-0.323061
C8	-2.675849	0.180339	-0.707383	-2.642577	0.197425	-0.745050
O4	-2.096117	-0.903232	1.428222	-2.179172	-0.851376	1.403278
C9	-1.926233	1.489744	-0.450157	-1.911456	1.492526	-0.447371
N2	-2.502873	2.655654	-0.459842	-2.483206	2.627597	-0.401948
C10	2.396400	-0.996857	-0.151702	2.370794	-0.997184	-0.104743
O5	-2.197667	-3.422454	0.462201	-2.228710	-3.375831	0.412823
H	5.615847	-1.361722	0.008740	5.549167	-1.476071	0.008709
H	1.998534	1.079841	-0.095287	2.008348	1.063355	-0.163894
H	-0.082673	-1.942946	0.109228	-0.103506	-1.862463	0.269447
H	-0.493004	-1.433543	-1.523725	-0.433472	-1.478862	-1.394790
H	0.811615	4.234782	0.864879	0.980705	4.113907	0.872344
H	0.017003	3.020962	1.914640	0.190973	2.891644	1.875054
H	-0.960746	3.943291	0.721808	-0.784327	3.957708	0.848251
H	-2.713397	-2.620689	-1.348296	-2.691659	-2.550544	-1.365510
H	-3.833003	-2.186248	-0.029714	-3.819868	-2.145965	-0.076869
H	-2.716989	0.007401	-1.793668	-2.609771	0.023645	-1.817844
H	-3.706929	0.279382	-0.348768	-3.681749	0.294701	-0.455421
H	-1.584516	-0.118945	1.716676	-1.723558	-0.099269	1.768510
H	-3.515300	2.593081	-0.631882	-3.475819	2.608581	-0.564059
H	2.191369	-1.672264	0.692767	2.178940	-1.611358	0.769413
H	2.294019	-1.604259	-1.062918	2.243557	-1.638589	-0.970854
H	-2.150533	-3.118003	1.394670	-2.267915	-3.206497	1.349812

Tabela 6: Posições atômicas em coordenadas cartesianas da palitina calculadas pelos métodos HF e DFT.

ASTERINA330						
ELEMENTO	DFT			HARTREE - FOCK		
	X	Y	Z	X	Y	Z
C1	-4.483327	-1.153651	-0.306855	-4.618036	-0.264221	0.214304
O1	-4.218821	-2.348179	-0.261303	-4.737326	-1.411268	-0.122552
O2	-5.790576	-0.734799	-0.430815	-5.705170	0.456640	0.584610
C2	-0.940328	0.049082	-0.054687	-0.912436	-0.020219	-0.229606
C3	0.232865	-0.658099	0.058200	0.007387	-0.942317	-0.552737
N1	-2.130914	-0.631443	-0.115330	-2.240600	-0.371118	-0.157729
C4	-0.943398	1.554975	-0.152850	-0.557029	1.417924	0.043351
O3	0.092885	-2.060606	0.061298	-0.439678	-2.236400	-0.792439
C5	0.603670	-2.770973	1.238971	-0.180056	-3.257387	0.191758
C6	0.319277	2.157557	0.488404	0.943901	1.658137	0.179445
C7	1.586633	1.484621	-0.061480	1.715229	0.852629	-0.865718
O4	0.253449	2.020218	1.944110	1.340562	1.257017	1.499104
C8	1.548270	-0.042390	-0.015110	1.425873	-0.625198	-0.694701
N2	2.604116	-0.798021	-0.065615	2.283640	-1.562356	-0.660574
C9	-3.441984	-0.043003	-0.228897	-3.305929	0.481132	0.271241
C10	3.964095	-0.253256	-0.182692	3.718711	-1.356461	-0.723459
C11	4.807579	-1.295536	-0.932346	4.315372	-1.388403	0.672263
C12	0.365770	3.673013	0.299185	1.266331	3.144438	0.098337
O5	0.363621	3.933767	-1.132349	0.868619	3.631382	-1.189349
O6	4.641473	-2.599268	-0.328808	3.861027	-0.220759	1.396204
H	-5.898260	0.238178	-0.463378	-5.564723	1.362123	0.839611
H	-2.078231	-1.644945	-0.128223	-2.478538	-1.295002	-0.440156
H	-1.812952	1.972906	0.368525	-1.014702	1.736159	0.973142
H	-1.001575	1.883075	-1.199422	-0.944067	2.044009	-0.753241
H	0.355708	-3.819612	1.072206	-0.789128	-4.100356	-0.092459
H	0.109640	-2.411946	2.151092	-0.467342	-2.913617	1.178405
H	1.683466	-2.638522	1.318794	0.862912	-3.520851	0.180778
H	1.730085	1.819120	-1.098023	1.407023	1.168567	-1.854790
H	2.439278	1.853210	0.519379	2.766664	1.068388	-0.761132
H	0.244518	1.067505	2.173929	2.137304	0.723534	1.515486
H	-3.543347	0.588314	-1.127832	-3.405501	1.369200	-0.350666
H	-3.692841	0.595118	0.635495	-3.174526	0.825746	1.295564
H	4.020484	0.715234	-0.701821	4.141433	-2.181476	-1.283730
H	4.382593	-0.118949	0.825879	4.026158	-0.441903	-1.217365
H	5.871549	-1.051993	-0.875902	5.397351	-1.373735	0.615261
H	4.508532	-1.312963	-1.991472	3.993996	-2.282916	1.187753
H	1.271720	4.061849	0.780465	2.330300	3.280219	0.250828
H	-0.509243	4.118831	0.789746	0.735854	3.661581	0.888616
H	0.483470	4.885614	-1.311716	1.083037	4.543749	-1.343044
H	3.672003	-2.696870	-0.187221	4.235032	-0.152335	2.267763

Tabela 7: Posições atômicas em coordenadas cartesianas da asterina-330 calculadas pelos métodos HF e DFT.

3.3 Propriedades Eletrônicas

A análise dos orbitais HOMO e LUMO constituem uma ferramenta para a obtenção de informações sobre a menor energia de excitação (que corresponde a diferença entre a energia dos dois estados, à qual recebe o nome de *gap* HOMO-LUMO) e o tipo de transição que ocorre, podendo ser lenta e trocar a energia com as vibrações da molécula no caso dos orbitais ocuparem posições relativamente distantes ou ser rápida e direta, sem troca de energia com a molécula, no caso oposto.

Quanto ao *gap* HOMO-LUMO (Tabela 8), as diferenças entre os métodos de cálculos são fortes, da ordem de 7 eV. Os *gaps* obtidos pelo método HF foram maiores do que aqueles obtidos pelo DFT, como era esperado devido ao fato do primeiro método não levar em consideração efeitos de correlação. O último método apresentou resultados relativamente próximos aos picos de absorção de tais moléculas com diferenças máximas na energia de 4,1, 9,6 e 15,9% para a micospolina-glicina, palitina e asterina-330, respectivamente. Entretanto, o comportamento foi contrário àquele da natureza, *i. e.*, o *gap* aumentou com a complexidade das moléculas quando, na verdade, deveria diminuir. A correção deste comportamento inesperado tem possibilidade de se dá por meio da implementação de bases mais sofisticadas para descrever os sistemas.

Em relação aos orbitais, também não houve mudanças significativas, de modo que tanto o HOMO quanto o LUMO têm suas localizações espaciais semelhantes entre os compostos. O LUMO localiza-se no grupo carboxílico, dividido entre os átomos de carbono e oxigênio, enquanto o HOMO tem uma deslocalização maior, “espalhando-se” em cinco átomos: dois do ciclo de carbono, dois oxigênios ligados ao ciclo e o primeiro¹ átomo do radical substituinte.

	MÉTODO	HOMO(eV)	LUMO (eV)	E _{gap} (eV)	(nm)
MICOSPORINA - GLICINA	HF	-7.9152	3.2912	11.2064	110.59752
	DFT	-5.0592	-0.8976	4.1616	297.81815
PALITINA	HF	-7.8336	3.3456	11.1792	110.86661
	DFT	-5.1408	-0.8976	4.2432	292.09087
ASTERINA -330	HF	-7.3712	3.8352	11.2064	110.59752
	DFT	-5.2496	-0.8976	4.352	284.7886

Tabela 8: Gaps HOMO-LUMO da micospolina-glicina, palitina e asterina-330 obtidos pelas aproximações de HF e DFT.

O fato do LUMO ser espalhado sobre o grupo carboxílico pode ser a razão pela qual estes compostos possuam propriedades anti-oxidantes. Pois, existe a possibilidade de que

¹no caso da micospolina-glicina, o radical substituinte é um único átomo de oxigênio

as espécies ativas de oxigênio reajam com a hidroxila ou mesmo o oxigênio pertencentes ao grupo carboxílico. Estudos mais detalhados, incluindo reações químicas, devem ser efetuados para verificar se esta hipótese é energeticamente favorável.

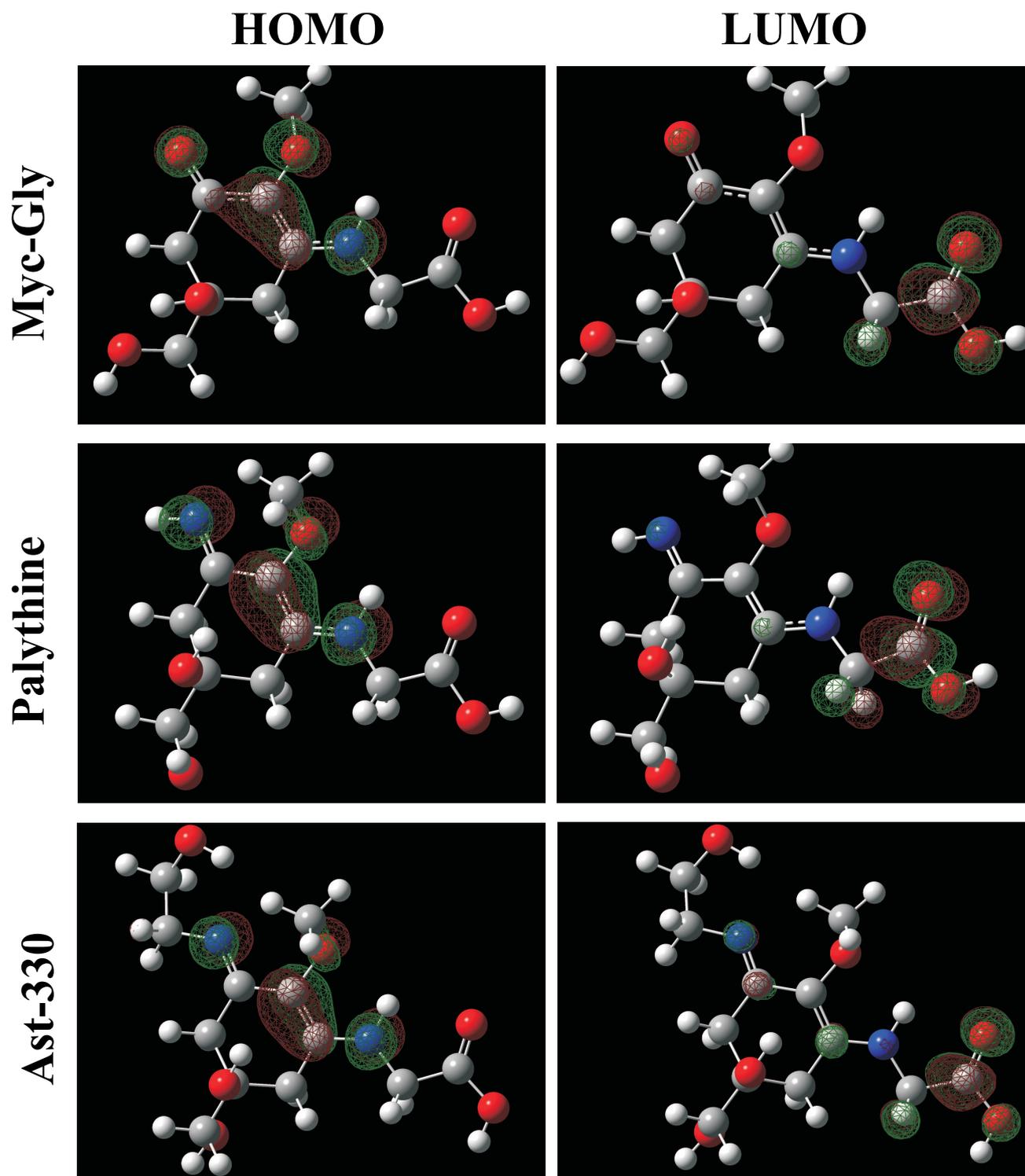


Figura 31: HOMO (esquerda) e LUMO (direita) para a Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330

A partir da densidade eletrônica total, podemos inferir sobre a “acessibilidade” às regiões da moléculas. Assim sendo, nota-se que o grupo carboxílico é o mais exposto em todas as moléculas, mostrando-se como uma protuberância relativa aos demais átomos constituintes. A asterina-330 exibiu outra região protuberante, no caso o radical ligado ao C⁸ do ciclo de carbonos. Ao ser uma das partes da molécula mais acessível e ter o LUMO localizado nesta mesma região, é plausível a teoria de que a atividade anti-oxidante é baseada no grupo carboxílico das micosporinas do tipo aminoácidos.

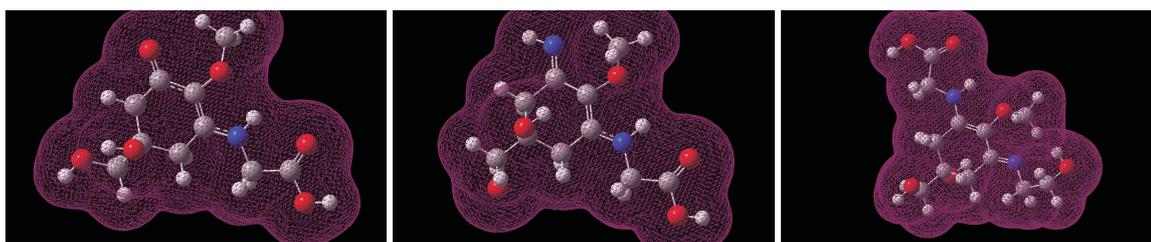


Figura 32: Densidade Eletrônica Total para Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330

Na Fig. 33, a população de cargas Mulliken e APT são mostradas, tendo sido obtida pelo método DFT. As Tabelas 9, 10 e 11 fornecem os valores numéricos, incluindo a população de cargas Mulliken obtidas via o método HF. Nota-se, visualmente, que as cargas Mulliken tem uma distribuição mais uniforme, deixando toda a molécula com regiões neutras. Exceto para a palitina, que tem uma carga mais positiva para o grupo carboxílico. No entanto, para a distribuição APT, tem-se variações de amplitudes maiores, indicando não-uniformidade na distribuição de cargas na molécula, com pontos negativos e positivos. Vale ressaltar que, para as três moléculas em estudo, a população APT mostrou o grupo carboxílico mais positivo do que outras partes da molécula e, desse modo, teria maior afinidade com cargas negativas (por exemplo, ânions e radicais negativos).

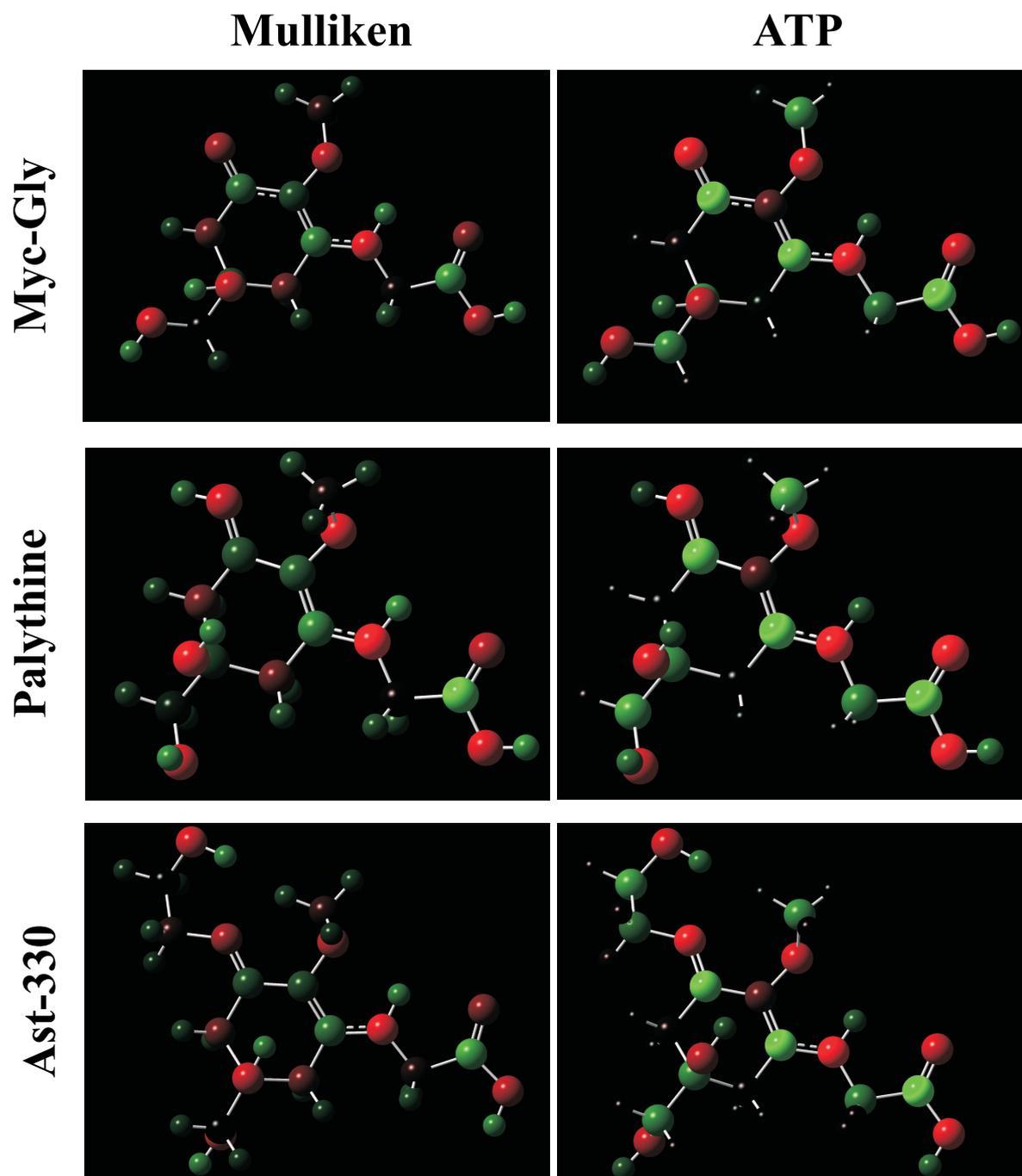


Figura 33: Visualização gráfica da população de cargas Mulliken e APT. A escala cromática indica: vermelho (-1), preto (0) e verde (+1), onde os valores intermediários de cargas também tem cores intermediárias entre estas principais.

MICOSPORINA -GLICINA			
ELEMENTO	CARGAS APT (DFT)	CARGAS MULLIKEN	
		HF	DFT
C1	0.663833	0.494549	0.397608
C2	-0.177930	0.213576	0.206971
N1	-0.844108	-0.997538	-0.731956
C3	0.071867	-0.328638	-0.314610
O1	-0.800643	-0.769418	-0.576327
C4	0.590503	-0.127087	-0.175529
C5	0.404456	0.233786	0.205478
C6	0.453892	0.050069	-0.029297
C7	-0.072702	-0.375021	-0.310795
O2	-0.601677	-0.759676	-0.614091
C8	0.998040	0.507184	0.328951
O3	-0.863497	-0.601429	-0.475036
C9	0.339950	-0.078630	-0.096458
C10	1.140001	0.744012	0.476182
O4	-0.743759	-0.733963	-0.553335
O5	-0.714422	-0.536677	-0.394898
O6	-0.611197	-0.778706	-0.626332
H	0.266903	0.441743	0.365709
H	-0.014391	0.213114	0.167711
H	-0.028967	0.188350	0.152629
H	-0.042674	0.170835	0.149636
H	-0.016283	0.207519	0.194585
H	-0.042185	0.132595	0.124249
H	-0.079394	0.169368	0.137144
H	-0.070683	0.155065	0.127876
H	-0.025305	0.183163	0.142674
H	0.018821	0.237798	0.180681
H	0.298551	0.432889	0.378815
H	-0.041776	0.226230	0.201590
H	-0.018631	0.216648	0.190257
H	0.295902	0.448545	0.396529
H	0.267509	0.419745	0.373388

Tabela 9: Micosporina-glicina: População de cargas ATP e Mulliken.

PALITINA			
ELEMENTO	CARGAS APT (DFT)	CARGAS MULLIKEN	
		HF	DFT
C1	1.133958	0.741625	0.474676
O1	-0.699416	-0.539886	-0.397152
O2	-0.749089	-0.732205	-0.551289
C2	0.757847	0.423592	0.335725
C3	-0.240238	0.279289	0.229111
N1	-0.899842	-0.998118	-0.727944
C4	-0.024828	-0.316751	-0.296271
O3	-0.688177	-0.770014	-0.573325
C5	0.426439	-0.121495	-0.172623
C6	0.345994	0.187952	0.155207
C7	0.410777	0.084470	0.002450
C8	-0.013538	-0.339422	-0.297308
O4	-0.595989	-0.781701	-0.629889
C9	0.661123	0.239002	0.168548
N2	-0.686396	-0.645663	-0.537550
C10	0.360917	-0.072406	-0.095136
O5	-0.594199	-0.760284	-0.612417
H	0.297816	0.448344	0.396734
H	0.264656	0.439359	0.363305
H	0.039318	0.220663	0.171677
H	-0.018383	0.198358	0.160606
H	-0.008595	0.170491	0.150088
H	-0.062212	0.126029	0.117336
H	0.062204	0.208697	0.196817
H	-0.009879	0.175444	0.144633
H	-0.062769	0.170651	0.137967
H	-0.011616	0.198055	0.158939
H	-0.014590	0.193001	0.151690
H	0.241860	0.419392	0.363987
H	0.123727	0.286686	0.241857
H	-0.026494	0.220424	0.196879
H	-0.031801	0.220551	0.196065
H	0.311414	0.425870	0.376607

Tabela 10: Palitina: População de cargas ATP e Mulliken.

ASTERINA -330			
ELEMENTO	CARGAS APT (DFT)	CARGAS MULLIKEN	
		HF	DFT
C1	1.161259	0.780263	0.519543
O1	-0.682343	-0.511575	-0.373810
O2	-0.754517	-0.731206	-0.544269
C2	0.626980	0.445934	0.344886
C3	-0.121041	0.273254	0.199941
N1	-0.893456	-0.999487	-0.726036
C4	0.035517	-0.308993	-0.301352
O3	-0.756982	-0.762963	-0.561304
C5	0.560628	-0.116787	-0.174431
C6	0.394577	0.255145	0.179483
C7	-0.050018	-0.379957	-0.307130
O4	-0.595037	-0.824474	-0.617918
C8	0.661955	0.308941	0.216899
N2	-0.745168	-0.583708	-0.470962
C9	0.346584	-0.115720	-0.145652
C10	0.418033	-0.146085	-0.156664
C11	0.452126	0.041313	-0.000913
C12	0.472556	0.048347	-0.016042
O5	-0.560227	-0.770528	-0.620339
O6	-0.551547	-0.798150	-0.625001
H	0.324261	0.434810	0.385957
H	0.253766	0.435513	0.365085
H	-0.021033	0.191155	0.145455
H	0.002005	0.221693	0.193615
H	-0.048882	0.164719	0.160963
H	-0.043776	0.136209	0.124041
H	-0.002913	0.188890	0.173081
H	0.026408	0.228079	0.188830
H	-0.007999	0.192922	0.160112
H	0.247722	0.480545	0.358697
H	-0.037503	0.196834	0.179474
H	-0.084307	0.200228	0.180411
H	-0.091307	0.186150	0.118362
H	-0.059234	0.154149	0.155101
H	-0.117170	0.153096	0.135875
H	-0.082883	0.176696	0.122122
H	-0.073641	0.160030	0.145400
H	-0.080050	0.165595	0.141513
H	0.244853	0.411341	0.370515
H	0.231804	0.417781	0.376462

Tabela 11: Asterina-330: População de cargas ATP e Mulliken.

3.4 Propriedade Vibracionais

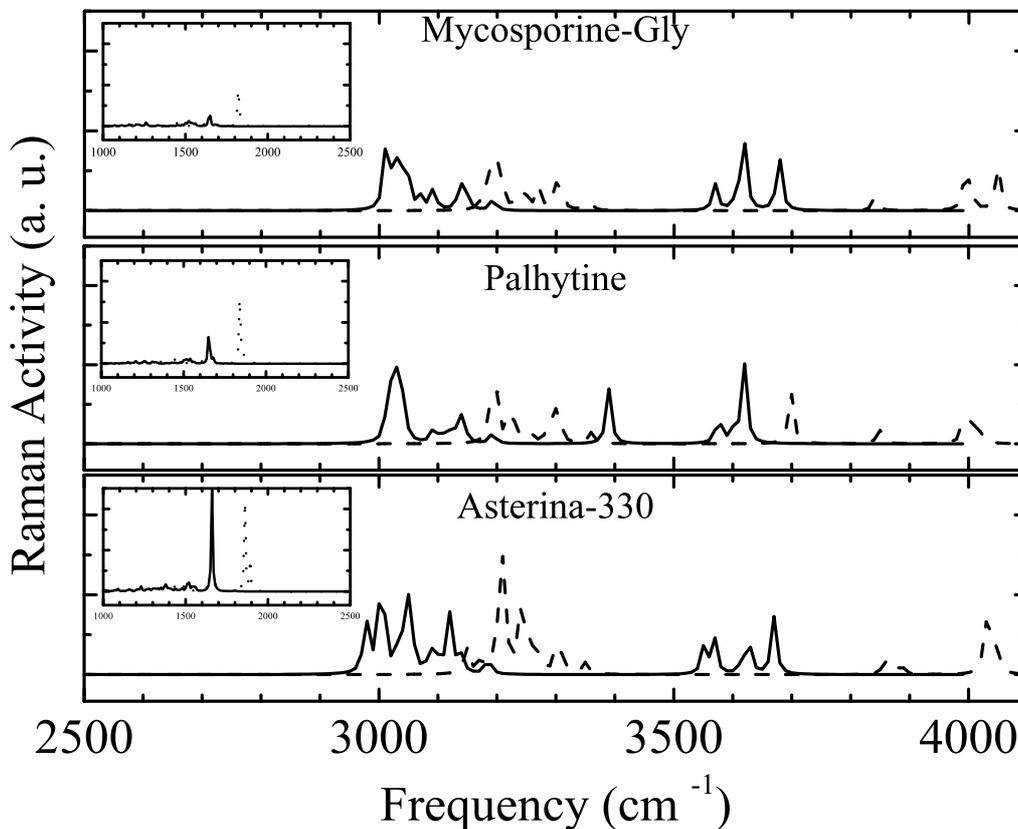


Figura 34: Atividade Raman para a Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330 usando dois métodos de cálculos: HF (tracejada) e DFT (sólida).

Observamos um *shift* nas altas frequências quando comparamos os resultados obtidos por HF com aqueles obtidos por DFT. A região com maior atividade Raman está no intervalo de frequências entre 2500 e 4000 cm^{-1} , enquanto o IR apresenta mais picos no intervalo compreendido entre 0 e 2000 cm^{-1} . No espectro IR, notamos diferenças mais significativas no intervalo 0 e 500 cm^{-1} . Para a micosporina-glicina, um pico isolado é observado na frequência de 250 cm^{-1} ; para palitina, não existe picos proeminentes nessa região de frequências; e, finalmente, para a asterina-330, há surgimento de dois picos, aproximadamente em 380 e 420 cm^{-1} .

A atividade Raman mostrou diferenças mais acentuadas entre os compostos estudados. No pico associado a frequência de 1650 cm^{-1} houve um acréscimo na intensidade relacionado à complexidade da molécula. Esse pico é referente ao carbono do ciclo hexano cujo os grupos $-\text{O}$, $-\text{NH}$ e $-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ estão ligados. Na Fig. 27 (pág. 67) este carbono é rotulado de C^8 , C^9 e C^{10} .

As Tabelas 12, 13 e 14 estão listados todos modos normais de vibração para as três moléculas, para os dois métodos de cálculos utilizados.

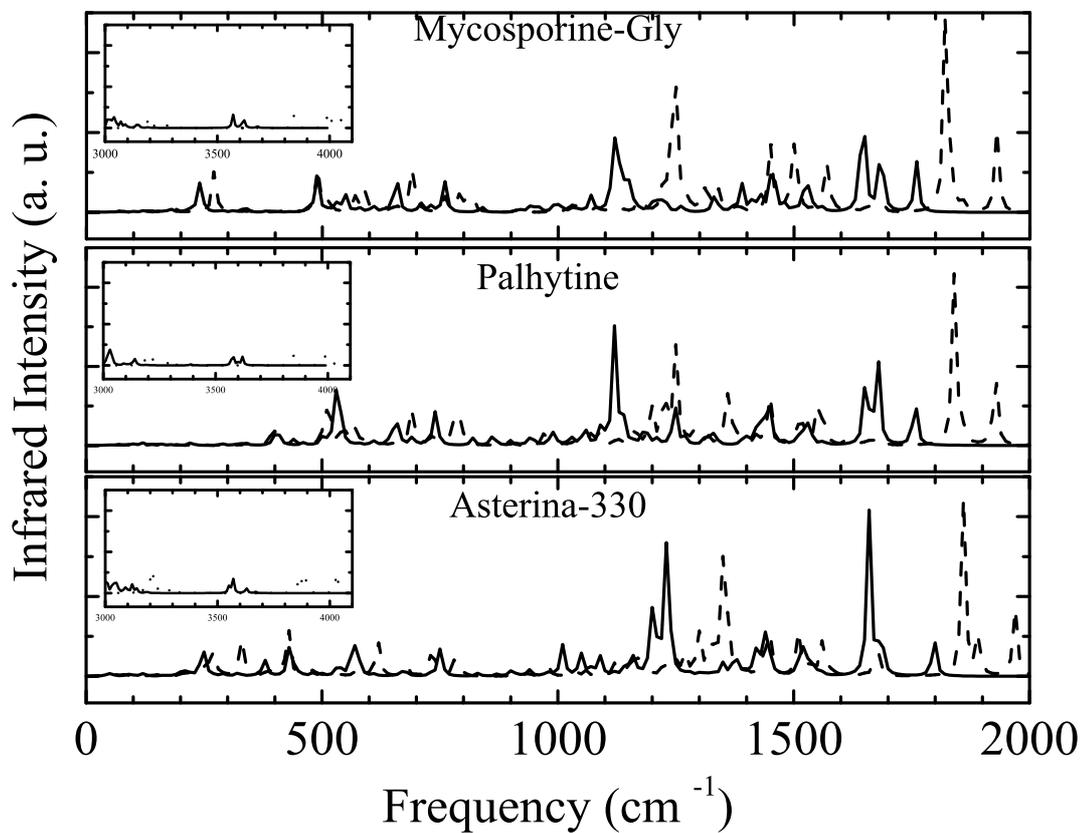


Figura 35: Espectro infra-vermelho da Micosporina-Glicina, Palitina e Asterina-330 usando dois métodos de cálculos: HF (tracejada) e DFT (sólida).

NÚMERO DO MODO	MICOSPORINA -GLICINA		PALITINA		ASTERINA-330	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
1	39.4631	35.5875	40.5455	35.2565	30.3411	23.5824
2	50.458	48.4762	47.2175	46.2086	42.5044	33.7383
3	70.4948	66.2529	70.7433	64.6151	61.9011	46.6287
4	78.3583	72.8043	74.4682	70.1329	62.9684	58.1515
5	82.7815	79.7472	90.031	86.8328	78.7254	62.3758
6	113.0681	102.7967	103.9668	100.7889	86.3028	75.5155
7	119.3084	120.4911	117.1634	119.6579	96.3681	87.0226
8	134.6555	123.7239	141.0096	140.1407	109.9197	95.495
9	160.4894	154.6083	165.8415	157.6154	129.2952	118.258
10	175.4129	174.9452	173.9117	179.4945	143.1148	120.3122
11	188.2865	177.3091	189.4416	185.3094	151.8014	128.9259
12	228.3845	215.0364	234.0735	220.8299	158.4287	157.5557
13	237.3193	225.6742	239.5014	226.81	172.8646	165.4157
14	270.7802	241.5672	301.8665	287.1803	205.6654	175.9011
15	300.6976	286.2373	339.6383	317.1913	228.5963	197.5825
16	334.813	311.6682	359.5717	333.4007	246.9295	213.8374
17	358.4449	329.52	369.1569	340.053	266.5166	246.0387
18	368.4872	340.3253	396.2166	390.0371	277.3702	251.2117
19	420.3913	384.1925	422.0615	403.2066	292.7851	268.9845
20	432.2524	402.0777	440.366	408.6659	319.5644	292.4642
21	470.7055	430.1138	459.8506	424.9402	330.3282	320.6491
22	490.0115	470.3142	499.0723	460.2078	358.1478	330.4757
23	513.1676	488.8433	514.1878	503.3964	385.942	355.9954
24	555.8255	511.2172	545.3509	526.7535	403.1911	377.9032
25	570.9575	528.7392	569.8651	529.7939	427.8935	417.7064
26	591.9757	547.6565	585.1694	540.1942	432.5897	432.669
27	628.5262	577.1567	626.1007	577.3955	478.0267	436.9308
28	655.5713	606.9565	659.956	608.4598	493.5949	452.9212
29	688.1256	632.7065	688.4298	643.7527	521.207	481.2464
30	692.775	650.009	697.7368	655.9293	530.4417	499.5727
31	705.1463	657.6104	729.4907	664.3016	576.3762	532.3848
32	760.1554	708.3359	745.8088	692.3148	580.5293	536.7006
33	793.0305	731.4253	778.3418	723.2365	612.3745	565.9609
34	815.0868	759.5439	792.5676	741.1263	617.6969	567.9859
35	915.9254	837.9069	898.8707	819.3421	631.4447	576.491
36	990.14	913.8892	973.1437	863.3425	678.3293	611.3843
37	1017.5407	923.0976	987.1028	907.1	698.5268	655.4238
38	1030.8267	939.9556	1013.431	925.6564	730.957	669.7008
39	1045.3962	955.2897	1035.171	941.3199	741.7537	680.9272
40	1083.2735	994.4808	1044.0766	950.684	780.1284	733.2914
41	1106.4444	1005.704	1072.0406	986.9787	802.0267	750.9707
42	1123.8332	1033.5534	1088.182	994.405	905.2301	831.0022
43	1141.0782	1044.1803	1125.6268	1027.3324	934.9029	872.0844
44	1173.8776	1069.514	1141.3782	1043.0554	972.4951	899.3374
45	1223.9828	1112.7896	1164.1687	1056.7187	981.1568	906.1458
46	1239.7233	1123.8853	1198.088	1093.0257	1016.1093	924.1657

Tabela 12: Modos normais de vibrações: micosporina-glicina, palitina e asterina-330. Resultados obtidos pelas aproximações de HF e DFT. Unidade de cm^{-1} .

NÚMERO DO MODO	MICOSPORINA -GLICINA		PALITINA		ASTERINA -330	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
47	1250.0867	1145.4908	1225.4439	1120.4345	1036.2033	940.3248
48	1269.1588	1161.2073	1249.5332	1138.1534	1058.8814	975.366
49	1273.8803	1163.1111	1264.4522	1160.2945	1081.4601	983.6471
50	1296.6426	1197.5264	1267.0948	1162.9847	1090.1014	1009.714
51	1312.2871	1206.1811	1287.615	1184.8203	1120.5391	1016.2933
52	1318.7697	1218.1158	1313.0664	1207.6495	1141.3388	1042.2135
53	1339.7065	1227.336	1318.232	1212.6243	1150.8675	1048.752
54	1375.9698	1259.5326	1358.1484	1247.7712	1165.3487	1058.241
55	1388.8323	1265.992	1374.1451	1259.3391	1184.1997	1073.2702
56	1448.9799	1329.6002	1387.7371	1270.2442	1224.4022	1090.1947
57	1452.4376	1335.1497	1422.5278	1312.3424	1228.2483	1118.4866
58	1473.9931	1348.5884	1443.6258	1323.8659	1245.2128	1143.8569
59	1487.8027	1369.0517	1449.1278	1327.4711	1251.5532	1153.0746
60	1502.2626	1388.7844	1452.0684	1335.9412	1264.494	1158.502
61	1512.2247	1411.1977	1505.822	1394.7461	1270.5815	1167.7342
62	1555.2895	1427.228	1515.9278	1401.8813	1298.0659	1199.2909
63	1571.4891	1452.5562	1545.4363	1418.9801	1318.8642	1206.4615
64	1587.1046	1454.7369	1552.2813	1426.286	1325.6867	1213.5164
65	1616.6509	1480.5941	1554.1152	1430.9689	1344.3966	1227.8888
66	1624.0716	1503.1151	1565.6082	1445.9769	1349.7074	1231.1337
67	1634.901	1518.0816	1613.8555	1477.0659	1354.258	1232.607
68	1649.6409	1520.6172	1620.7223	1503.0982	1372.183	1263.9629
69	1662.0109	1528.662	1634.3716	1512.6834	1389.9994	1276.64
70	1676.9455	1536.1388	1647.7262	1519.9639	1395.7643	1302.6423
71	1678.8481	1547.7627	1663.7233	1527.597	1431.706	1315.4075
72	1687.9316	1561.1668	1667.5487	1536.7025	1442.6479	1333.1179
73	1822.5699	1645.7115	1679.4886	1541.8904	1449.7655	1350.934
74	1856.8778	1684.3721	1685.1357	1563.3669	1491.5245	1374.799
75	1930.062	1759.2939	1840.848	1653.4147	1510.0161	1383.192
76	3176.6519	3010.0028	1856.8308	1677.8993	1529.763	1398.0455
77	3187.8966	3011.4128	1927.2934	1756.8512	1534.8466	1407.5901
78	3189.9144	3019.9409	3187.9749	3015.5331	1558.4975	1422.2506
79	3202.3129	3027.9629	3191.9786	3019.99	1563.382	1437.1422
80	3203.3606	3038.3416	3195.0696	3027.4313	1578.4172	1444.5707
81	3237.9739	3049.5445	3196.24	3030.2622	1583.7038	1459.9639
82	3251.1572	3070.7303	3222.2926	3035.7576	1611.3842	1476.8849
83	3270.7513	3091.9603	3226.8326	3042.059	1629.0841	1505.9314
84	3302.2111	3136.6432	3253.936	3093.8168	1647.2585	1514.9657
85	3305.4948	3145.2104	3287.5386	3115.7755	1647.4102	1516.9249
86	3353.8843	3193.5114	3301.2667	3134.4911	1669.9107	1522.1798
87	3840.9189	3569.5409	3304.05	3142.5394	1671.1917	1525.4306
88	3994.3645	3607.1814	3361.1607	3193.3292	1676.996	1542.7717
89	4003.2521	3619.6053	3698.5451	3389.811	1678.2582	1552.785
90	4048.413	3678.0267	3848.5984	3575.7437	1680.7477	1556.4708
91			3994.7529	3599.0154	1683.5838	1561.4145
92			4007.2036	3617.0797	1859.6706	1659.6351

Tabela 13: Cont.: Modos normais de vibrações: micospolina-glicina, palitina e asterina-330. Resultados obtidos pelas aproximações de HF e DFT. Unidade de cm_{-1} .

NÚMERO DO MODO	MICOSPORINA -GLICINA		PALITINA		ASTERINA-330	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
93			4016.153	3619.8143	1891.3968	1684.8477
94					1968.9795	1797.5027
95					3148.7024	2977.7194
96					3173.7631	2998.3502
97					3199.6467	3001.8356
98					3204.3807	3008.0619
99					3204.5703	3035.1269
100					3208.5772	3035.3772
101					3211.5602	3047.1869
102					3240.3686	3049.691
103					3245.3819	3055.2365
104					3253.7226	3085.1665
105					3256.1536	3092.648
106					3271.7935	3104.1894
107					3300.843	3121.0783
108					3311.7395	3140.0869
109					3350.856	3185.0121
110					3857.6153	3551.9934
111					3885.0429	3568.8952
112					4029.5934	3616.5769
113					4029.9029	3628.7828
114					4043.8667	3669.8493

Tabela 14: Cont.: Modos normais de vibrações: micosporina-glicina, palitina e asterina-330. Resultados obtidos pelas aproximações de HF e DFT. Unidade de cm^{-1} .

4 Cerâmicas de Cinzas de Cascas de Arroz

Neste capítulo, é dada uma breve introdução sobre o uso das cascas de arroz em aplicações diversas, assim como a preparação de suas cerâmicas e a caracterização por fotoluminescência observando os parâmetros de granulometria das cinzas e pressão aplicada.

4.1 Cascas de Arroz

As cascas de arroz constituem um problema para a indústria de alimentos, tendo em vista a quantidade que é produzida como a inadequação das mesmas para uso como adubo. Por isso, a busca por processos que possam resolver este problema de cunho ambiental e, além disso, agregar valores aos resíduos tem sido motivada. A utilização mais comum para as cascas de arroz tem sido como combustíveis de usinas termoeletricas de pequeno e médio porte em países do sudeste asiático, Índia, China, Taiwan etc [100, 101]. A energia produzida por 1 kg de cascas de arroz é da ordem de ~ 19 MJ, sendo uma das produções mais baixas comparadas com outros resíduos agrícolas [102], tendo uma conversão incompleta das cascas é indeseja neste tipo aplicação, levando a um baixo rendimento energético e a um outro problema ambiental: a quantidade de cinzas produzidas, chegando a ser $\sim 40\%$ do peso das cascas [103].

O aproveitamento das casca de arroz não é resumido somente a sua combustão, podendo ser expandida para a produção de materiais e compostos importantes na nanotecnologia (sílica, carvão de silício, zeólitos, silício, carbono poroso etc) a partir de sua cinza. Além destes papéis, outro não menos importante, é o da eliminação de resíduos da indústria alimentícia, que tem uma significativa importância ambiental.

Dentre os materiais que podem ser obtidos a partir das cascas, por exemplo, podemos citar o carvão poroso, cujo tem sido aplicado na indústria química como catalizadores e

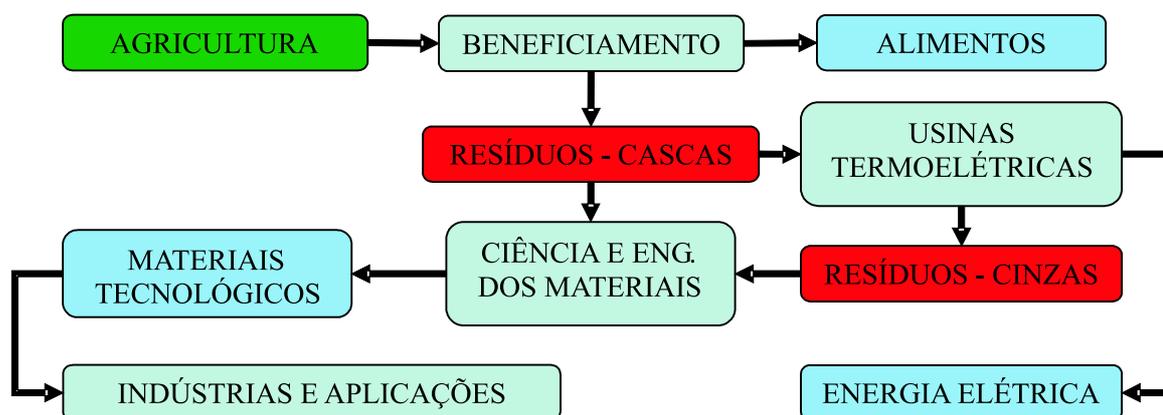


Figura 36: Origem e possíveis trajetórias tecnológicas das cascas de arroz

adsorventes, e na indústria eletrônica como eletrodos em células eletrolíticas. Entretanto, os mecanismos que permitem seu uso nas diversas aplicações citadas não é bem compreendida, *i. e.*, não há uma correlação entre as suas características físicas e o dispositivo fabricado. Eletrodos de carbono apresentam uma capacidade de armazenamento de energia maior que o similar de grafite. Tais materiais são usados como anodos em baterias de lítio. Recentemente, obtiveram-se anodos de carbono preparados a partir de materiais naturais, tais como: açúcar, algodão e grãos de café, onde os resultados apontam que a capacidade de armazenamento de baterias de lítio é aumentada devido à presença de tais precursores naturais.

As aplicações das cascas de arroz são diversas, mas alguns processos são mais sofisticados exigindo altas temperaturas e atmosfera controlada. Sendo, a nossa motivação "reciclar o lixo" da maneira mais simples, proporemos a preparação de cerâmicas de cinzas de cascas de arroz oriundas de termoeletricas do Rio Grande do Sul.

4.2 Cerâmicas de Cinzas de Cascas de Arroz

Foram utilizadas cinzas de termoeletricas do Rio Grande do Sul com o aditivo glicerina ou glicerol ($C_3H_8O_3$), que apresenta temperatura de fusão de 293 K, temperatura de ebulição de 452 K. A glicerina possui propriedades ligantes e lubrificantes [104].

A cinzas de cascas de arroz não foram moídas, tendo sido realizada apenas uma peneiragem a fim de podermos ter um parâmetro controlável na preparação de suas cerâmicas. É importante que se tenha o maior número possível de parâmetros controlados uma vez que a preparação de cerâmicas tem muitas variáveis.

Os estágios no processo de preparação das CCCA's seguiu os seguintes estágios: compactação uniaxial, tratamento térmico e resfriamento. Para a compactação uniaxial, realizada na temperatura ambiente, foi utilizado um molde cilíndrico de um pistão móvel, de aço VND, com diâmetro de 10 mm em prensa hidráulica, modelo 93 SKAY, com capacidade de carga de 0,5 a 15,0 ton. O molde, projetado seguindo orientações da literatura [105], permitiu a preparação de discos compactados (pastilhas) com diâmetro de 10 mm e espessura variável (entre 0,5 e 1 mm). As pressões de compactação, realizada em apenas um sentido (ação simples) sobre o pistão móvel de compactação, foram de 63,66 e 127,32 MPa equivalentes a forças aplicadas de 0,5 e 1,0 ton, com tempos de compactação de 1 min. A escolha destes valores foi devida aos resultados sobre a influência da pressão e do tempo de compactação na preparação de cerâmicas mecanicamente estáveis no [106]. Utilizou-se a pressão na forma de ação simples pelos seguintes motivos: citação bibliográfica [107, 108], inexistência, no local de realização da compactação, de equipamento de pressão de ação composta (nos dois sentidos); espessura pequena e geometria simples das peças a serem produzidas [109].

O tratamento térmico do material compactado foi realizado em forno tipo mufla, em condições normais de pressão e atmosfera, na temperatura de 900 °C, com um desvio máximo de 10 °C e uma taxa de variação de 5 °C/min. O resfriamento foi realizado a partir da temperatura no qual o tratamento foi realizado até a temperatura ambiente (300).

4.2.1 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de Brasília depois da não se conseguir medir a luminescência usando lâmpadas devido à baixa intensidade. Na Fig. 37, a cinza bruta (c/ restos de cascas), apresentou intensidades mais baixas, com picos característicos próximos, 4000 e 4500 Å. Ao retirar-se das cinzas brutas, os restos de cascas, o espectro assumiu a forma de uma gaussiana centrada em 5500 Å com uma largura aproximada de 1800 Å, ou seja, uma gaussiana bastante larga que abrange quase todo espectro do visível tendo o pico localizado na região do amarelo. Fazendo-se o tratamento químico (banho ácido), o espectro sofre um deslocamento para o azul, notando-se três picos próximos entre si, 4000, 4500 e 5000, sendo o pico de 4500 Å o mais proeminente. Observa-se a uma estrutura semelhante para o caso do das cinzas bruta. Embora os resultados do material com tratamento químico e do material bruto tenham sido aproximados, o uso deste último não se mostra adequado para a produção

de cerâmicas visto a quantidade de material cru presente nas amostras.

Na Fig. 38, estudamos as cinzas tratadas quimicamente variando a granulometria das mesmas durante a preparação das cerâmicas. A partir de uma observação rápida, podemos agrupar os espectros semelhantes em grupo, visto os comportamentos semelhantes: grupo 1 (diâmetros entre $0,25 < \phi < 0,45 \mu\text{m}$; pressão axial, 127,32 MPa – força aplicada equivalente de 1,0 ton), constituído, na verdade, apenas por uma curva tendo dois picos característicos bem distintos, um na região do azul (4000) e o outro, na região do infravermelho (7000 Å); grupo 2 (diâmetros entre $0,25 < \phi < 0,45 \mu\text{m}$ e $0,45 < \phi < 0,63 \mu\text{m}$; pressão axial, 63,66 MPa – força aplicada equivalente de 0,5 ton; abertura de fenda de 1,0 mm do equipamento, mostrando picos em 4000, 4500, 5000 e 7500 Å. Salientando que o pico em torno de 5000 Å tem maior largura dentre os referidos. Em relação a intensidade, os diâmetros entre $0,25 < \phi < 0,45 \mu\text{m}$ mostrou a intensidade suavemente maior do que para os diâmetros entre $0,45 < \phi < 0,63 \mu\text{m}$ até o limite de 7000 Å; grupo 3, tem as mesmas características física do grupo anterior exceto pela regulagem do equipamento. A diferença entre os grupos 2 e 3 se dá exclusivamente pela intensidade maior do grupo 2. O grupo 1 difere dos outros dois, mostrando que a luminescência das cerâmicas dependem fortemente da granulometria das cinzas.

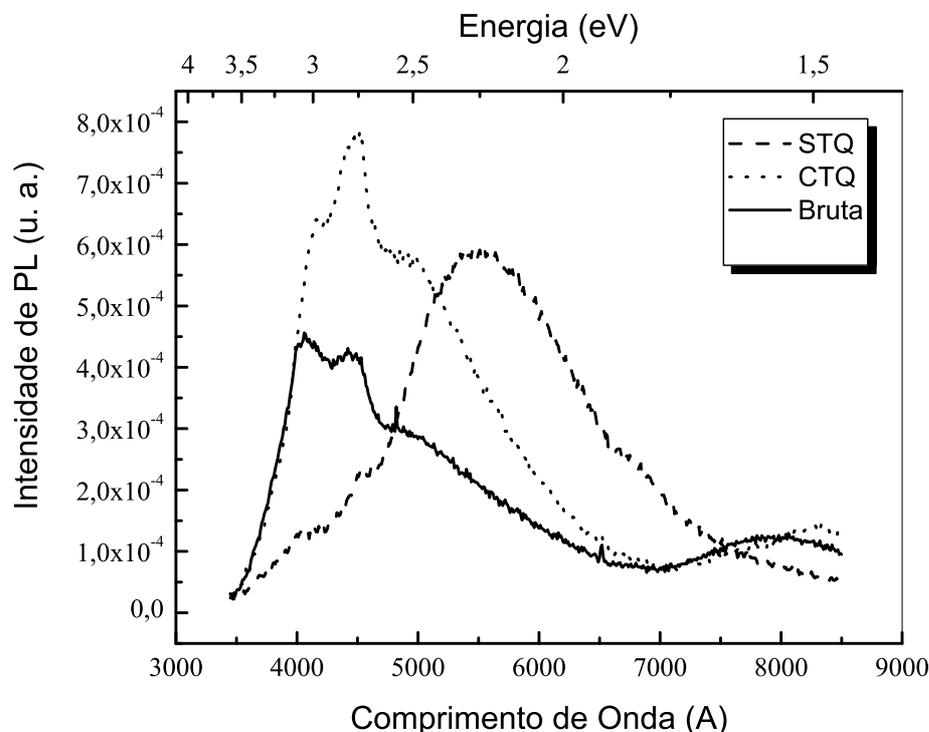


Figura 37: Fotoluminescência das CCCA's em três situações: material bruto (sólida), material refinado (retirado os restos de cascas), com (pontilhada) e sem tratamento químico (tracejada.)

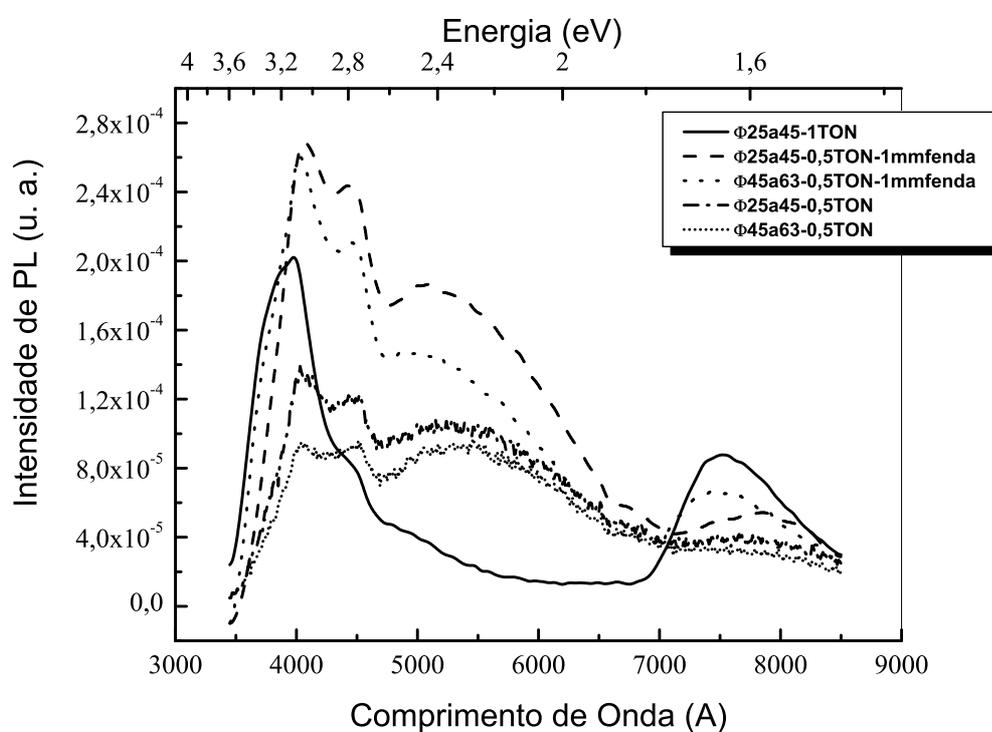


Figura 38: Fotoluminescência das CCCA's com diferentes granulometrias das cinzas.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos para os temas estudados, podemos concluir que:

- Para o transporte eletrônico em regime transiente do 4H-SiC:

Os efeitos de *overshoot* são fortemente anisotrópicos em relação à direção do campo elétrico aplicado, com velocidades de pico mais elevadas na direção paralela do que na direção perpendicular ao *eixo* – *c*. Esta diferença é suavizada com o acréscimo da temperatura. A partir destas observações e de resultados da literatura já citados, podemos inferir que a modelagem de dispositivos na escala nanométrica devem considerar o efeito de overshoot, tendo em mente que o elétron até atingir o regime estacionário pode percorrer espaços da ordem de micrômetros no intervalo de tempo de 0,2 ps;

A maior taxa de variação foi prevista para campos aplicados ao longo da direção paralela ao *eixo* – *c* para a temperatura de 300 K da rede cristalina, ou seja, a energia térmica dos portadores atinge valores elevados num curto intervalo de tempo ($t \leq 0,04$ ps);

O ponto de inflexão no gráfico da energia sofre um deslocamento para a esquerda quando a temperatura aumenta, indicando que o intervalo no qual a energia aumenta mais rapidamente é reduzido;

- Para o confinamento quântico em poços semicondutores $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}/\text{ZnSe}$:

Os níveis de energia dos portadores praticamente não mostraram dependência com o tipo de *strain* considerado. Em relação a presença da interface, variações de 60 meV para o buraco hh foram observadas quando considera-se um poço de 30 Å de largura. Diferenças de 30 meV foram obtidas para os buracos lh e so para poços da mesma largura.

A consideração da região interfacial restringiu a existência do primeiro estado excitado em poços de até 50 Å para os portadores, exceto para o buraco pesado que tem esse nível até o limite de 10 Å na espessura interfacial.

No caso de variarmos a interface de simétrica para assimétrica, a maior diferença nos níveis de energia em relação ao poço abrupto foi para o buraco pesado em um poço de 50 Å.

Contrapondo os portadores, o exciton apresentou sua energia total dependente do tipo de *strain*. Esta diferença é fundamentada nas modificações ocasionadas no *gap* de energia, uma das parcelas da energia total.

- Tratando-se das três moléculas do tipo aminoácidos, micosporina-glicina, palitina e asterina-330:

Encontramos valores dos *gaps* HOMO-LUMO aproximados com os valores do picos de absorção reportados na literatura para estes compostos, com diferenças de 4,1, 9,6 e 15,9% nos resultados obtidos pelo método DFT.

A localização espacial do LUMO, espalhado sobre o grupo carboxílico das moléculas, pode ser a explicação para a atividade anti-oxidante dos MAA's.

Observou-se um *shift* para altas frequências quando comparamos os resultados obtidos por HF com aqueles obtidos por DFT. A região com maior atividade Raman está no intervalo de frequências entre 2500 e 4000 cm^{-1} , enquanto o IR apresenta mais picos no intervalo compreendido entre 0 e 2000 cm^{-1} .

No espectro IR, notamos diferenças mais significativas no intervalo 0 e 500 cm^{-1} . Para a micosporina-glicina, um pico isolado é observado na frequência de 250 cm^{-1} ; para palitina, não existe picos proeminentes nessa região de frequências; e, finalmente, para a asterina-330, há surgimento de dois picos, aproximadamente em 380 e 420 cm^{-1} .

A atividade Raman mostrou diferenças mais acentuadas entre os compostos estudados. No pico associado a frequência de 1650 cm^{-1} houve um acréscimo na intensidade relacionado à complexidade da molécula. Esse pico é referente ao carbono do ciclo hexano cujo os grupos $-\text{O}$, $-\text{NH}$ e $-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ estão ligados.

- Para as cerâmicas de cinzas das cascas de arroz:

O espectro de fotoluminescência mostrou-se dependente do tratamento químico com picos na região azul quando as cerâmicas preparadas com as cinzas não-tratadas apresentou um pico central na região do amarelo;

A granulometria das cinzas influenciou principalmente na intensidade do espectro, tendo uma estrutura larga que vai da região do azul até quase a região do vermelho;

Perspectivas

- 4H-SiC *bulk*:

Implementação nos cálculos do regime transiente através da inclusão da não-parabolicidade das bandas de energia, tendo como consequência imediata a massa dependente da energia;

Consideração de campos elétricos alternados a fim de determinarmos a mobilidade elétrica.

- Heteroestruturas ZnSe/ZnS:

Realizar estudos para outras heteroestruturas, fio e ponto quântico;

A implementação da modelagem do *strain* não-uniforme no espaço, *i. e.*, calcular a distribuição de deformação no espaço em vez de considerá-lo constante.

- Moléculas do tipo aminoácidos:

Implementação dos cálculos, através do uso de bases mais sofisticadas para compararmos com resultados desta dissertação;

Determinação dos estados excitados destas moléculas;

Extensão da pesquisa aos outros compostos MAA's;

Isolamento das moléculas responsáveis pela absorção ótica dos organismos coletados na Praia do Pacheco - Ce, através da colaboração com os Prof. Dr. Alexandre Holanda Sampaio e Prof. Dr. Benildo de Sousa Cavada;

- Cascas de Arroz:

Verificar as propriedades de imobilização de lectinas, novamente através da colaboração com o Prof. Dr. Benildo de Sousa Cavada, visando o desenvolvimento de reatores bioquímicos e sensores biológicos;

Produção de carbono poroso e sílica, a partir das cascas em si e também das cinzas no caso da sílica.

Referências

- [1] PERSSON, C.; LINDEFELT, U. Relativistic band structure calculation of cubic and hexagonal SiC polytypes. *J. App. Phys.*, v. 82, n. 11, p. 5496, 1997.
- [2] FEYNMAN, R. *There's Plenty of Room at the Bottom*. Disponível em: <<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>>. Acesso em: 05 jun. 2005.
- [3] EIGLER, D.; SCHWEIZER, E. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, v. 344, p. 524, 1990.
- [4] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, April 19 1965.
- [5] AMD. *AMD Ships 90 Nanometer AMD64 Products For Revenue*. ago. 2004. Disponível em: <http://www.amd.com/us-en/Weblets/0,,7832_8366_759589449,00.html>. Acesso em: 14 jun. 2005.
- [6] EBENAU, A. (Ed.). *Economic Perspectives of Nanotechnology: Enormous markets for tiny particles*. Ludwigshafen - Germany, october 2002. 11 p.
- [7] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56, 1991.
- [8] HEER, W. A. de; CHÂTELAIN, A.; UGARTE, D. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, v. 270, n. 5239, p. 1179, 1995.
- [9] NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE. *Nanotech Facts*. Disponível em: <http://www.nano.gov/html/facts/home_facts.html>. Acesso em: 04 jun. 2005.
- [10] GILLETT, S. L. (Ed.). *Nanotechnology: Clean energy and resources for the future*. USA, october 2002. 92 p.
- [11] NATIONAL SCIENCE FOUNDATION. National Science and Technology Council. *Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology: Proceedings of the nanoscale science, engineering and technology workshop report*. Virginia - USA, march 2001. 280 p.
- [12] ROCO (IWGN CHAIR), M. C.; WILLIAMS (PRIVATE SECTOR), R. S.; ALIVISATOS (ACADEME), P. (Ed.). *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade*. Washington - USA, 1999. 362 p. Disponível em: <<http://itri.loyola.edu/nano/IWGN.Research.Directions/>>. Acesso em: 06 jun. 2005.
- [13] SIEGEL, W.; HU, E.; ROCO, M. C. (Ed.). *Nanostructures Science and Technology: A worldwide study*. Maryland - USA, 1999. 362 p. Disponível em: <<http://itri.loyola.edu/nano/final/>>. Acesso em: 06 jun. 2005.

- [14] SIEGEL, W.; HU, E.; ROCO, M. C. (Ed.). *R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices in the United States*: Proceedings of the world technology evaluation center workshop report. Maryland - USA, january 1998. 233 p.
- [15] BRUCHEZ, M.; MORONNE, M.; GIN, P.; WEISS, S.; ALIVISATOS, A. P. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, v. 281, p. 2013, 1998.
- [16] QUAN, H. J.; WENG, X. M.; CUI, H. L. Effects of anisotropy on the electron transport of 4h-sic. *Phys. Stat. Sol. (b)*, v. 219, p. 339, 2000.
- [17] ADACHI, S.; TAGUCHI, T. Quantum confinement of excitons in the spin-orbit-split-off band in ZnSe/ZnS strained superlattice. *Phys. Rev. B*, v. 44, p. 10633, 1991.
- [18] TAGUCHI, T.; KAMAKAMI, Y.; YAMADA, Y. Interface properties and the effect of strain of ZnSe/ZnS strained-layer superlattice. *Physica B*, v. 191, p. 23, 1993.
- [19] NICHIA CO. *History of Nichia Corporation & Subsidiaries*. Disponível em: <http://www.nichia.com/about_nichia/history.html>. Acesso em: 13 jun. 2005.
- [20] MORKOÇ, H.; STRITE, S.; GAO, G. B.; LIN, M. E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large-band-gap sic, iii-v nitride, and ii-vi znse-based semiconductor device technologies. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 3, p. 1363, 1994.
- [21] BLU-RAY. *Blu-ray Disc Ready for Cost Effective Manufacturing*. mai. 2005. Disponível em: <<http://www.blu-ray.com/>>. Acesso em: 14 jun. 2005.
- [22] KATAYAMA, K.; MATSUBARA, H.; NAKANISHI, F.; NAKAMURA, T.; DOI, H.; SAEGUSA, A.; MITSUI, T.; MATSUOKA, T.; IRIKURA, M.; TAKEBE, T.; NISHINE, S.; SHIRAKAWA, T. ZnSe-based white LED's. *J. of Crystal Growth*, v. 214/215, p. 1064, 2000.
- [23] HSU, C. T. Epitaxial growth of II-VI compound semiconductors by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*, v. 335, p. 284, 1998.
- [24] RITTNER, M. *Nanoparticles – What's now, what's next?*
- [25] DRANSFIELD, G. P. Inorganic sunscreens. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 91, n. 1-3, p. 271, 2000.
- [26] WOLF, R.; WOLF, D.; MORGANTI, P.; RUOCCO, V. Sunscreens. *Clinics in Dermatology*, v. 19, p. 452, 2001.
- [27] BUTT, S. T.; CHRISTENSEN, T. Toxicity and phototoxicity of chemical sun filters. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 91, n. 1-3, p. 283, 2000.
- [28] NYS, R. de; STEINBERG, P. D. Linking marine biology and biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 13, p. 244, 2002.
- [29] FEY, G. T.-K.; CHEN, C.-L. High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice husk. *J. of Power Sources*, v. 97-98, p. 47, 2001.

- [30] CHANDRASEKHAR, S.; SATIANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P. N.; GUPTA, T. N. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husks - an overview. *J. of Materials Science*, v. 38, p. 3159, 2003.
- [31] SUN, L.; GONG, K. Silicon-based materials from rice husks and their applications (review). *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 5861, 2001.
- [32] BERTILSSON, K.; NILSSON, H.-E.; HJELM, M.; PETERSSON, C. S.; KÄCKELL, P.; PERSSON, C. *Solid-State Electron.*, v. 45, p. 645, 2001.
- [33] HJELM, M.; NILSSON, H.-E.; MARTINEZ, A.; BRENNAN, K. F.; BELLOTTI, E. *J. Appl. Phys.* 93, p. 1, 2003.
- [34] MUNTEANU, D.; CARVAL, G. L.; GUEGAN, G. Impact of technological parameters on non-stationary transport in realistic 50 nm MOSFET technology. *Solid-State Electronic*, v. 46, p. 1045, 2002.
- [35] MUNTEANU, D.; IONESCU, A.-M. Modeling of drain current overshoot and recombination lifetime extraction in floating-body submicron SOI MOSFET's. *IEEE Transaction on Electron Device*, v. 49, n. 7, p. 1198, 2002.
- [36] PASSLACK, M.; ABROKWAH, J. K.; LUCERO, R. Experimental observation of velocity overshoot in N-Channel AlGaAs/InGaAs/GaAs enhancement mode MODFET's. *IEEE Electron Device Letters*, v. 21, n. 11, p. 518, 2000.
- [37] LEITENSTORFER, A.; J. SHAH, S. H. and; NUSS, M. C.; KNOX, W. H. Femto-second high-field transport in compound semiconductors. *Phys. Rev. B*, v. 61, n. 24, p. 16642, 2000.
- [38] NOUGIER, J. P.; VAISSIERE, J. C.; GASQUET, D.; ZIMMERMANN, J.; CONSTANT, E. *J. Appl. Phys.*, v. 52, p. 825, 1981.
- [39] IFM, MATERIALS SCIENCE DIVISION - LINKÖPINGS UNIVERSITET. *Silicon Carbide*. Disponível em: <http://www.ifm.liu.se/matephys/new_page/research/sic/>. Acesso em: 06 jun. 2005.
- [40] PERNBOT, J.; ZAWADZKI, W.; CONTRERAS, S.; NEYRET, J. L. R. E.; ; CIOCCIO, L. D. *J. Appl. Phys.*, v. 90, p. 1869, 2001.
- [41] JOSHI, R. P. Monte carlo calculations of the temperature- and field-dependent electron transport parameters for 4h-sic. *J. Appl. Phys.*, v. 78, p. 5518, 1995.
- [42] NILSSON, H.-E.; SANNEMO, U.; PETERSSON, C. S. *Appl. Phys. Lett.*, v. 65, p. 3365, 1996.
- [43] TSUKIOKA, K.; VASILESKA, D.; FERRY, D. K. *Physica B*, v. 185, p. 466, 1993.
- [44] SHUR, M. *Electron. Letter*, v. 12, p. 615, 1976.
- [45] ALENCAR, A. M.; NOBRE, F. A. S.; SAMPAIO, A. J. C.; FREIRE, V. N.; SAMPAIO, A. J. C. *Appl. Phys. Lett.*, v. 59, p. 825, 1991.
- [46] MENDES, E. A.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N.; COSTA, J. A. P. da. *Appl. Phys. Lett.*, v. 70, p. 1879, 1997.

- [47] CAETANO, E. W. S.; BEZERRA, E. F.; FREIRE, V. N.; COSTA, J. A. P. da; SILVA JÚNIOR, E. F. d. *Solid State Communic.*, v. 113, p. 539, 2000.
- [48] VASCONCELOS, T. F.; MAIA JÚNIOR, F. F.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N.; COSTA, J. A. P. da; SILVA JÚNIOR, E. F. d. *J. Crystal Growth*, v. 246, p. 320, 2002.
- [49] FOUTZ, B. E.; O'LEARY, S. K.; SHUR, M. S.; EASTMAN, L. F. *J. Appl. Phys.*, v. 85, p. 7727, 1998.
- [50] SON, N. T.; CHEN, W.; KORDINA, O.; KONSTANTINOV, A. O.; MONEMAR, B.; JANZEN, E.; HOFMAN, D.; VOLM, D.; DRECHSLER, M.; MEYER, B. K. Electron effective masses in 4H-SiC. *Appl. Phys. Lett.*, v. 66, p. 1074, 1995.
- [51] TOMASSINI, N.; D'ANDREA, A.; MARTINO, G.; GIRLANDA, R.; ATANASOV, R. Zn(S,Se)-based superlattices and quantum wells: Band offsets, excitons, linear and nonlinear optical properties. *Phys. Rev. B*, v. 52, n. 15, p. 11113, 1995.
- [52] CINGOLANI, R.; LOMASCOLO, M.; LOVERGINE, N.; DABBICO, M.; FERRATA, M.; SUEMUNE, I. Excitonic properties of ZnSe/ZnSeS superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, v. 64, n. 18, p. 2440, 1994.
- [53] SHAHZAD, K.; OLEGO, D. J.; WALLE VAN DE, C. G. Optical characterization and band offsets in $ZnSe - ZnS_xSe_{1-x}$ strained-layer superlattices. *Phys. Rev. B*, v. 38, n. 2, p. 1417, 1988.
- [54] ESAKI, L.; TSU, R. Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors. *IBM J. Res. Develop*, v. 14, n. 1, p. 61, 1970.
- [55] CHANG, L. L.; ESAKI, L.; TSU, R. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *App. Phys. Lett.*, v. 24, n. 12, p. 593, 1974.
- [56] CHANG, L. L.; ESAKI, L.; HOWARD, W. E.; LUDEKE, R. The Growth of a GaAs-GaAlAs Superlattice. *J. Vac. Sci. Technol.*, v. 10, n. 1, 11 1973.
- [57] FREIRE, V. N.; AUTO, M. M.; FARIAS, G. A. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 8446, 1983.
- [58] EINEVOLL, G. T.; HEMMER, P. C.; THOMSEM, J. Operator ordering in effective-mass theory for heterostructures. I. Comparison with exact results for superlattices, quantum wells, and localized potentials. *Phys. Rev. B*, v. 42, n. 6, p. 3485, 1990.
- [59] HARRINSON, P. *Quantum wells, wires and dots: Theoretical and computational physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, LTD.
- [60] GHANI, T.; ARMSTRONG, M.; AUTH, C.; BOST, M.; CHARVAT, P.; GLASS, G.; HOFFMANN, T.; JOHNSON, K.; KENYON, C.; KLAUS, J.; MCINTYRE, B.; MISTRY, K.; MURTHY, A.; SANDFORD, J.; SILBERSTEIN, M.; SIVAKUMAR, S.; SMITH, P.; ZAWADZKI, K.; THOMPSON, S.; BOHR, M. *A 90nm High Volume Manufacturing Logic Technology Featuring Novel 45nm Gate Length Strained Silicon CMOS Transistors*.
- [61] WALRATH, J. *AMD and Strained Silicon: Take process, apply more polish, rinse, repeat. . . .*

- [62] ABOUNADI, A.; RAJIRA, A.; AVEROUS, M.; CALAS, J. Excitonic Transitions and Band Offset Calculations in a Short Period ZnS-ZnSe Superlattice. *phys. stat. sol. (b)*, v. 189, p. 265, 1995.
- [63] PARK, S.-H.; CHUANG, S. L. Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects. *J. Appl. Phys.*, v. 87, n. 1, p. 353, 2000.
- [64] WIKIPEDIA: The free encyclopedia. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page>. Acesso em: 07 jul. 2005.
- [65] SOUZA, J. S. de. *Fortes Efeitos de Interfaces Não-Abruptas em Poços Si/SiO₂*. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Ceara, Fortaleza - Ce, 1998.
- [66] ANDO, Y.; ITOH, T. Calculation of transmission tunneling current across arbitrary potential barriers. *J. App. Phys.*, v. 61, n. 4, p. 1497, 1987.
- [67] WU, J.-W. Binding energy of Wannier excitons in semiconductor quantum wells: numerical integration of the in-plane radial equation. *Solid State Communications*, v. 69, n. 11, p. 1057, 1989.
- [68] OLIVEIRA, C. L. N. de. *Excitons em Sistemas Quânticos 0-2D*. 49 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Ceara, Fortaleza - Ce, 2005.
- [69] HILL, R. Spin-Orbit splitting in semiconductor alloys. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 7, p. 516, 1974.
- [70] KRÄBS, G.; BISCHOF, K.; HANELT, D.; KARSTEN, U.; WIENCKE, C. Wavelength-dependent induction of UV-absorbing mycosporine-like amino acids in the red alga *Chondrus crispus* under natural solar radiation. *J. of Experim. Marine Biology and Ecology*, v. 268, p. 69, 2002.
- [71] SHICK, J. M.; DUNLAP, W. C. Mycosporine-Like Amino Acids and Related Gaduols: Biosynthesis, Accumulation, and UV-Protective Functions in Aquatic Organisms. *Annu. Rev. Physiol.*, v. 64, p. 223, 2002.
- [72] MONTERO, O.; LUBIÁN, L. M. Mycosporine-like amino acid (MAAs) production by *Heterocapsa* sp. (Dinophyceae) in indoor cultures. *Biomolecular Engineering*, v. 20, p. 183, 2003.
- [73] DUNLAP, W. C.; YAMAMOTO, Y. Small-molecule antioxidants in marine organisms: antioxidant activity of mycosporine-glycine. *Comp. Biochem. Physiol.*, v. 112B, n. 1, p. 105, 1995.
- [74] ROZEMA, J.; BJÖRN, L. O.; BORNMAN, J. F.; GABERSC, A.; HÄDER, D.-P.; TROST, T.; GERM, M.; KLISCH, M.; GRÖNIGER, A.; SINHA, R. P.; LEBERT, M.; HE, Y.-Y.; BUFFONI-HALL, R.; BARKER, N. V. J. de; STAAIJ, J. van de; MEIJKAMP, B. B. The role of UV-B radiation in aquatic and terrestrial ecosystems — an experimental and functional analysis of the evolution of UV-absorbing compounds. *J. of Photochem. and Photobiol. B: Biology*, v. 66, p. 2, 2002.

- [75] BANASZAK, A. T.; TRENCH, R. K. Effects of ultraviolet (UV) radiation on marine microalgal-invertebrate symbioses. II. The synthesis of mycosporine-like amino acids in response to exposure to UV in *Anthopleura elegantissima* and *Cassiopeia xamachana*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 194, p. 233, 1995.
- [76] SINHA, R. P.; KLISCH, M.; GRÖNIGER, A.; HÄDER, D.-P. Ultraviolet-absorbing/screening substances in cyanobacteria, phytoplankton and macroalgae. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 47, p. 83, 1998.
- [77] BÖHM, G. A.; PFLEIDERER, W.; BÖGER, P.; SCHERER, S. Structure of a Novel Oligosaccharide-Mycosporine-Amino-Acid Ultraviolet A/B Sunscreen Pigment from Terrestrial Cyanobacterium *Nostoc commune*. *J. of Biological Chemistry*, v. 270, n. 15, p. 8536, 1995.
- [78] LI, S.; PAULSSON, M.; BJÖRN, L. O. Temperature-dependent formation and photorepair of DNA damage induced by UV-B radiation in suspension-cultured tobacco cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 66, p. 67, 2002.
- [79] SINHA, R. P.; SINHA, J. P.; GRÖNIGER, A.; HÄDER, D.-P. Polychromatic action spectrum for the induction of a mycosporine-like amino acid in a rice-field cyanobacterium, *Anabaena* sp. *J. of Photochem. and Photobiology B: Biology*, v. 66, p. 47, 2002.
- [80] RAJAGOPAL, S.; MURTHY, S. D. S.; MOHANTY, P. Effect of ultraviolet-B radiation on intact cells of the cyanobacterium *Spirulina platensis*: characterization of the alterations in the thylakoid membranes. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, v. 54, p. 61, 2000.
- [81] GRÖNIGER, A.; SINHA, R. P.; KLISCH, M.; HÄDER, D.-P. Photoprotective compounds in cyanobacteria, phytoplankton and macroalgae – a database. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 58, p. 115, 2000.
- [82] CONDE, F. R.; CHURIO, M. S.; PREVITALI, C. M. The photoprotector mechanism of mycosporine-like amino acids. Excited-state properties and photostability of porphyta-334 in aqueous solution. *J. of Photochem. and Photobiol. B: Biology*, v. 56, p. 139, 2000.
- [83] HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864, 1964.
- [84] PERDEW, J. P.; WANG, Y. *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 8800, 1986.
- [85] BECKE, A. D. *Phys. Rev. A*, v. 38, p. 3098, 1988.
- [86] BURKE, K.; PERDEW, J. P.; WANG, Y. In: DOBSON, J. F.; VIGNALE, G.; DAS, M. P. (Ed.). *Electronic Density Functional Theory: Recent progress and new directions*. Plenum: [s.n.], 1998.
- [87] PERDEW, J. P. In: ZIESCHE, P.; ESCHRIG, H. (Ed.). *Electronic Structure of Solids 91*. Berlin: Akademie Verlag, 1991. p. 11.
- [88] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. 16533, 1996.
- [89] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 785, 1988.

- [90] MIEHLICH, B.; SAVIN, A.; STOLL, H.; PREUSS, H. *Chem. Phys. Lett.*, v. 157, p. 200, 1989.
- [91] PERDEW, J. P. *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 8822, 1986.
- [92] BECKE, A. D. *J. Chem. Phys.*, v. 104, p. 1040.
- [93] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, n. 3865, 1996.
- [94] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. *Can. J. Phys.*, v. 58, p. 1200, 1980.
- [95] BECKE, A. D. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 5648, 1993.
- [96] BECKE, A. D. 1996. *J. Chem. Phys.*, v. 107, p. 8554, 1997.
- [97] SCHMIDER, H. L.; BECKE, A. D. *J. Chem. Phys.*, v. 108, p. 9624, 1998.
- [98] HEAD-GORDON, M. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 13220, 1996.
- [99] MURA, M. E.; KNOWLES, P. J.; REYNOLDS, C. A. *J. Chem. Phys.*, v. 106, p. 9659, 1997.
- [100] A. JAIN T. R. RAO, S. S. S.; GROVER, P. D. . *Biomass and Bioenergy*, v. 7, n. 1-6, p. 285, 1995.
- [101] W. T. TSAI, Y. H. C.; CHANG, Y. M. . *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 8, p. 461, 2004.
- [102] C. DI BLASI G. SIGNORELLI, C. D. R.; REA, G. . *In. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 2216, 1999.
- [103] A. GANESH, P. D. G.; IYER, P. V. R. . *FUEL*, v. 71, p. 889, 1992.
- [104] VICTOR, L. *Geologia Geral*: . [S.l.]: IBEP, 1988.
- [105] LUTGENS, F. K. *Foundations of Earth Science*: . 3rd. ed. [S.l.]: , 2001.
- [106] SANTOS, R. P. dos. *Preparação, caracterização e aplicações de cerâmicas de cinzas de carvão mineral*. 171 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - Ceará, 2002.
- [107] MARTINS, J. L. *Aproveitamento de cinzas de carvão mineral na agricultura*. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2001.
- [108] HELMUTH, R. *Fly Ash in Cement and Concrete*: . [S.l.]: Portland Cement Association, 1987.
- [109] G. J. MCCARTHY J. K. SOLEM, J. A. B.; EYLANDS, K. E. . *Proceedings: Tenth International Ash Use Symposium*, v. 2, n. 58, p. 1-14, 1993.