

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO TEÓRICO DE NANO SISTEMAS DE AZULENOS:  
AZULFENOS, ANT<sub>s</sub>, POLIAZULENOS E POLINAFTALENOS**

**Alexandre Costa\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador(a): Alejandro Lopez Castillo**

**\* bolsista CAPES**

**São Carlos - SP**  
**2020**





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Alexandre Costa, realizada em 03/08/2020.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo (UFSCar)

Prof. Dr. Juan Manuel Andrés Bort (UJI/Espanha)

Prof. Dr. Atualpa Albert Carmo Braga (USP)

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo (UFSCar)

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.  
O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.



*“Ao cientista só é imposta duas coisas  
obrigatoriamente: a verdade e a  
sinceridade”*

***Erwin Schrödinger***



***Dedico este trabalho***

*à minha mãe Luíza Costa e  
minha esposa Elizama Ramos  
Costa e ao nosso amado filho  
Joaquim Ramos Costa.*





## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente ao nosso “Senhor Deus” por ter me concedido saúde e força para superar todos os obstáculos no decorrer de todo o curso.

A minha esposa Elizama Ramos Costa por ter tido paciência, compreensão e ter sido uma companheira nos momentos difíceis.

Ao Prof.Dr. Alejandro Lopez Castillo, pela oportunidade, pela orientação e pelos ensinamentos.

Aos amigos de laboratório pelas valiosas discussões, que foram cruciais para meu aprendizado e para o desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de doutorado e auxílios financeiros concedidos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos - PPGQ/UFSCar pela oportunidade estudos e adquirir novos conhecimentos.

## Lista de Abreviaturas

A	Azulfeno
ASE	Aromatic Stabilization Energy
AIM	Atoms in Molecules
BLA	Bond Length Alternation
BNNTs	Boron nitride nanotubes
BO	Born-Oppenheimer
BCP	Bond Critical Point
CNTs	Carbon Nanotubes
CD	Circular Dichroism
CCP	Cage Critical Point
CP	Critical Point
CI	Configuration Interaction
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
ELF	Electron Localization Function
G	Grafeno
EE	Excitation Energy
LOL	Localized Orbital Locator
LPA	Löwdin Population Analysis
LDA	Local Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
GGA	Generalised Gradient Approximation
HOMA	Harmonic Oscillator Model of Aromaticity
HF	Hartree-Fock
HF-SCF	Hartree-Fock Self-Consistent Field
ISE	Isomerization Stabilization Energy
MPPT	Møller–Plesset Perturbation Theory
MP	Møller–Plesset
MP2	Second-order Møller–Plesset Perturbation Theory
MCBO	Multicenter Bond Order
MPA	Mulliken Population Analysis

$\lambda_{\max}$	Maximum Absorption Wavelength
NICS	Nucleus-Independent Chemical Shift
NPC	Nuclear Critical Point
OS	Oscillator Strength
PCC	Cage Critical Point
PAHs	Aromaticity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
RCP	Ring Critical Point
RSPT	Rayleigh Schrödinger Perturbation Theory
RE	Resonance Energy
SW	Stone-Wales
SWCNTs	Single-walled Carbon Nanotubes
SCF	Self-Consistent Field
TD-DFT	Time-Dependent Density-Functional Theory
$\mu_{\text{tr}}$	Transition Dipole Moment
UV-vis	Ultravioleta visível

## Lista de Tabelas

<b>TABELA 3.1-</b> Uma visão histórica das regras de aromaticidade. ....	46
<b>TABELA 5.1-</b> Energia de ligação ( $BE_{\text{grafeno/azulfeno}}$ por átomo de carbono em eV) e energia relativa $\Delta BE = BE_{\text{azulfeno}} - BE_{\text{grafeno}}$ em eV) e $\Delta BE_m = BE_{\text{DFT}} - BE_{\text{DFTD3(BJ)}}$ .....	63
<b>TABELA 5.2-</b> Parâmetros médios de $\rho_{BCP}$ e $\nabla\rho_{BCP}^2$ (em a.u.) do AIM relacionados às ligações C-C e C-H dos anéis de cinco, seis e sete membros dos compostos G-(48-68-88) e A-(48-68- 88) em nível de cálculo B3LYP / 6-311G (d, p).....	65
<b>TABELA 5.3-</b> Principais contribuições para as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ nos sistemas de grafeno e azulfeno calculadas em nível DFT/ B3LYP/ 6-311G (d,p). Momento de dipolo de transição eletrônica $\mu_{tr}$ (em D), comprimentos de ondas de máxima absorção $\lambda_{max}$ (em nm), energia de excitação (EE em eV) e força do oscilador (OS). ....	73
<b>TABELA 5.4-</b> NICS (em ppm) a 0 e 1 Å acima dos anéis, MCBO e curvatura da densidade eletrônica de G-48 e A-48.....	78
<b>TABELA 5.5-</b> Energia de ligação por átomo de carbono (BE) em eV e energia relativa ( $\Delta BE = BE_{C57HRNTs} - BE_{C6NTs}$ ) em eV para os nanotubos ..... ( $\Delta E = E_T^1 - E_T^0$ , em eV) para os compostos de grafeno (G) e azulfeno (A), em nível de teoria DFT/ B3LYP.....	83 88
<b>TABELA A1-</b> Energia total ( $E_T$ , em hartree) para as multiplicidades singleto (S=0) de camada fechada (CS) e singleto (S=0) de camada aberta (OS), tripleto (S=1) e quinteto (S=2), gap de energia ( $E_{gap}$ , em eV), momento de dipolo ( $\mu$ , em debyes) e diferença de energia entre os estados tripleto e singleto ( $\Delta E = E_T^1 - E_T^0$ , em eV) para os compostos de grafeno (G) e azulfeno (A), em nível de teoria DFT/ B3LYP.....	87
<b>TABELA A2-</b> Energia total (ET, em hartree) para as multiplicidades singleto (S=0) de camada fechada (CS) e singleto (S=0) de camada aberta (OS), tripleto (S=1) e quinteto (S=2), gap de energia ( $E_{gap}$ , em eV), momento de dipolo ( $\mu$ , em debyes) e diferença de energia entre os estados tripleto e singleto ( $\Delta E = E_T^1 - E_T^0$ , em eV) para os compostos de grafeno (G) e azulfeno (A), em nível de teoria DFTD3(BJ)/ B3LYP. ....	89
<b>TABELA A3-</b> Parâmetros estruturais médios (em Å) dos anéis de cinco, seis e sete membros para os compostos G-(48-68-88) e A-(48-68-88), calculados pelos métodos DFT e DFTD3(BJ).R <sub>5</sub> R <sub>6</sub> e R <sub>7</sub> , significam os anéis de cinco, seis e sete membros. ....	92
<b>TABELA C1-</b> As cinco frequências vibratórias principais $f$ (em $cm^{-1}$ ), derivada do modo normal do momento dipolo (em a.u.), intensidades bandas do IIR (em $km / mol$ ) previstas em 600-1700 $cm^{-1}$ para G-(48-68- 88) e A-(48-68-88).....	96

**TABELA D1-** Diâmetro dos nanotubos (D, em Å); energia total (ET, em Hartree) para os estados singleto (S=0) de camada fechada (CS), singleto (S=0) de casca aberta e tripleto (S=1); energia de ligação (BE, em eV); *banda-gap* de energia (Egap, em eV); diferença de energia entre os estados tripleto e singleto ( $\Delta(\Delta E = E_T^{S=1} - E_T^{S=0}_{(CS)/(OS)}$ , em eV) para os nanotubos C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0) , C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c-(48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6), C57HNTs a-(52-72- 108), calculados nos níveis de DFT e DFTD3 (BJ) usando o funcional B3LYP..... 98

**TABELA 7.1-** Energia de ligação (EBn – *polímero* por átomo de carbono em eV) e energia relativa ( $\Delta BE = BE_{[n]\text{-azuleno}} - BE_{[n]\text{-azuleno}}$  em eV).....102

**TABELA 7.2-** Energia relativa ( $\Delta E = E_{[20]\text{-azuleno}} - BE_{[20]\text{-naftaleno}}$  em kcal.mol<sup>-1</sup>), energia de ligação (BE *polímero*-[20] por átomo de carbono em eV), dipolo elétrico (  $\mu$  em D) e energia relativa ( $\Delta BE = BE_{[20]\text{-azuleno}} - BE_{[20]\text{-naftaleno}}$  em eV). ..... 119

**TABELA E1-** Energia total (ET, em hartree) para as multiplicidades singleto de camada fechada (CS) e de camada aberta (OS) (S=0), tripleto (S=1) e quinteto (S=2), band gap de energia (HL, em eV), momento de dipolo ( $\mu$ , em bytes) e a diferença de energia entre os estados singleto e tripleto  $E_{T(OS)1} - E_{T(CS/OS)}^0$ , em eV) para os compostos [n]-azuleno, calculados no nível DFT usando o funcional B3LYP..... 123

**TABELA E2-** Energia total (ET, em hartree) para as multiplicidades singleto de camada fechada (CS) e de camada aberta (OS) (S=0), tripleto (S=1) e quinteto (S=2), band gap de energia (HL, em eV), momento de dipolo ( $\mu$ , em bytes) para os compostos [n]-naftaleno, calculados no nível DFT usando o funcional B3LYP..... 124

**TABELA E3-** Cálculos de MP2 para singleto camada fechada: Energia total (ET, em hartree), diferença de energia total ( $\Delta E = E_T^{**} - E_T^*$ , em kcal mol<sup>-1</sup>) e momento de dipolo ( $\mu$ , em bytes) para os compostos [1, 2, 3, 4 e 5]-azuleno e [1, 2, 3, 4 e 5]-naftaleno. O momento dipolar é nulo para os [n]-naftaleno. .... 125

**TABELA E4-** Comprimentos de ligação para moléculas de azuleno e naftaleno (em Å). ..... 126

**TABELA E5-** Dureza ( $\eta$  em eV) e maciez ( $\sigma$  em (eV)<sup>-1</sup>) do [n]-azuleno e [n]-naftaleno calculados no nível B3LYP / 6-311G (d,p)..... 128

**TABELA F1-** Principais contribuições para os [n]-azuleno e [n]-naftaleno calculadas no nível B3LYP/6-311G(d,p). Momento de dipolo de transição elétrica ( $\mu_{tr}$  em D), comprimento de onda de absorção máximo ( $\lambda_{max}$  em nm), energia de excitação (EE em eV) e força do oscilador (OS).....133

**TABELA F2-** Número de ondas vibracionais- $f$  (cm<sup>-1</sup>), intensidades de IR - I<sub>IR</sub> (km/mol) das moléculas de azuleno e naftaleno. .... 134

**TABELA F3-** Cinco frequências principais de vibração  $f$  (cm<sup>-1</sup>) e intensidade I<sub>IR</sub> (km/mol) para [10]-azuleno e [10]-naftaleno na faixa de 1600-800 cm<sup>-1</sup> e as frequências e intensidade dos modos vibracionais conservados dos polímeros menores. .... 135

**TABELA F4-** Cinco frequências vibratórias intensas  $f$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidade  $I_{\text{IR}}$  ( $\text{km/mol}$ ) previstas em  $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  para os  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno..... 136

**TABELA G1-** Os valores de  $\text{NICS}_{\text{iso}}$  e  $\text{NICS}_{\text{zz}}$  do deslocamento químico independente do núcleo (em ppm) para os diferentes pontos verticais nos centros de anéis das moléculas de azuleno e naftaleno..... 138

## Lista de Esquemas

- ESQUEMA 1-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações homodesmóticas de [n]-azuleno..... 144
- ESQUEMA 2-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações homodesmóticas de [n]-naftaleno..... 145
- ESQUEMA 3-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações homodesmóticas de [n]-azuleno..... 146
- ESQUEMA 4-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações homodesmóticas de [n]-naftaleno..... 147
- ESQUEMA 5-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações isodérmicas de [1, 2 e 4]-azuleno e [1, 2 e 4]-naftaleno. .. 148

## Lista de Figuras

- FIGURA 1.1-** Defeitos pontuais na estrutura de grafeno: (a) Stone-Wales; (b) vacância; (c) topológicos contendo pares de pentágono-heptágono e (d) adatom. Adaptado das Referências [15a,15b].....2
- FIGURA 1.2-** Representação da transformação Stone-Wales (SW). (a) pireno e (b) azupireno. Os átomos 1 e 2 indicam a ligação girada em um ângulo de  $90^\circ$ ....2
- FIGURA 1.3-** Configurações eletrônicas de carbono: (a) estado fundamental; (b) estado excitado; (c) hibridação  $sp$ ; (d) hibridação  $sp^2$ ; e (e) hibridação  $sp^3$ .....7
- FIGURA 1.4-** Formas alotrópicas do carbono hibridizadas do tipo  $sp^2$ , exibindo diferentes dimensionalidades, organizados de acordo com a ordem cronológica das primeiras observações. (a) Grafite (3D), (b) fulereno (0D), (c) nanotubo de carbono (1D), e (d) grafeno (2D). Adaptado da referência [34].....7
- FIGURA 1.5-** Nanofitas em (a) *armchair* e em (b) *zigzag*. Reproduzido da referência [3].....8
- FIGURA 1.6-** Mostra os vetores de base  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  na rede hexagonal do grafeno. Essa rede é uma rede triangular de Bravais que envolve dois átomos, A (pontos completos) e B (pontos vazios). (b) Mostra os pontos da rede recíproca (pontos completos) e os vetores de base  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ . A célula unitária e a zona de Brillouin é mostrada em cinza em (a) e (b), respectivamente. Os pontos altamente simétricos marcados com  $\Gamma$  (zona central),  $\mathbf{K}_+$ ,  $\mathbf{K}_-$  e  $\mathbf{M}$  também são indicados em (b). Reproduzido da referência [41].....9
- FIGURA 1.7-** Estrutura da banda de energia do grafeno. A banda de valência (banda inferior,  $\pi$ ) e a banda de condução (banda superior,  $\pi^*$ ) tocam em seis pontos, onde o nível de Fermi está localizado. Nas proximidades desses pontos, a relação de dispersão de energia é linear. Reproduzido da referência [41].....12
- FIGURA 1.8-** A folha bidimensional de grafeno, mostrando os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  que caracterizam um nanotubo de carbono de parede única (SWCNT). O segmento  $\overline{AA'}$  que define o vetor neste exemplo é  $\mathbf{C}_h = 6\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2$ , liga a origem ao ponto  $n = 6$  e  $m = 3$   $\mathbf{C}_h = (6,3)$ . A direção perpendicular a  $\mathbf{C}_h$  é o eixo do tubo (linhas tracejadas) onde o vetor translacional  $\mathbf{T}$  é indicado. Adaptado da referência [41].....13
- FIGURA 1.9-** a) Estruturas de nanotubos: *chiral*  $\mathbf{C}_h = (8,2)$ , *armchair*  $\mathbf{C}_h = (5,5)$ , *zigzag*  $\mathbf{C}_h = (9,0)$  e  $\mathbf{C}_h = (10,0)$ . (b) Vetores  $\mathbf{k}$  permitidos para os mesmos nanotubos mapeados na zona de grafeno-Brillouin. Para os nanotubos metálicos, os vetores  $\mathbf{k}$  permitidos incluem o ponto  $\mathbf{K}$  da zona de grafeno Brillouin, como mostrado em (c). As relações de dispersão correspondentes são lineares e exibem um comportamento metálico. Por outro lado, para nanotubos semicondutores, o ponto  $\mathbf{K}$  não é um vetor permitido e existe um *gap* de energia, como mostrado em (d). Um esboço com as relações de dispersão para esses dois casos também é mostrado em (c) e (d). Reproduzido da referência [41].....14



<b>FIGURA 1.10-</b> Diferentes padrões de conectividade para o azuleno. Adaptado da ref. [69].....	16
<b>FIGURA 1.11-</b> Estruturas de [n]-azuleno e [n]-naftaleno.....	16
<b>FIGURA 3.1-</b> Representação espacial de um sistema de dois núcleos e dois elétrons. ....	18
<b>FIGURA 3.2 -</b> Fluxograma do ciclo autoconsistente do método HF .....	25
<b>FIGURA 3.3 -</b> Procedimento autoconsistente de resolução das equações de Kohn-Sham. ....	35
<b>FIGURA 3.4-</b> Gráficos moleculares e a relação de Poincaré-Hopf ( $nNCP - nBCP + nRCP - nCCP$ ) = 1 para a (a) água, (b) benzeno e (c) cubano. Adaptado da ref.[6].....	44
<b>FIGURA 3.5-</b> Topologia de Hückel, (a) estrutura isômera de simetria $C_s$ do primeiro composto de Möbius sintetizado (adaptado ref.[23]) e (b) [20]-cicloazuleno [41], topologia de Möbius, (c) primeira estrutura de Möbius sintetizada de simetria $C_2$ (adaptado ref.[23]) e [20]-Möbius-azuleno [41]. ....	47
<b>FIGURA 3.6-</b> Reação (a) homodesmótica e (b) reação isodérmica (adaptado ref. [53]. ....	49
<b>FIGURA 3.7-</b> NICS(0) calculado com o átomo fictício colocado no mesmo plano que o anel, e o NICS(1) e NICS(2) calculados com uma distância de 1 e 2 Å perpendicular ao anel .....	50
<b>FIGURA 3.8-</b> Região esférica centrada em r com raio s.....	53
<b>FIGURA 5.1-</b> Representação esquemática da energia total ( $E_T$ em eV) e a diferença de energia entre os estados ( $\Delta E$ em eV) para singleto camada fechada (CS- linhas pretas), singleto camada aberta (OS-linhas verdes), tripleto (T-linhas vermelhas), a) DFT; (b) DFTD3(BJ).....	64
<b>FIGURA 5.2-</b> Geometrias otimizadas do estado fundamental dos compostos G e A. Os comprimentos das ligações C-C aumentam da cor vermelha para a verde, as ligações C-H estão em azul.....	64
<b>FIGURA 5.3-</b> Análise da população de Mulliken e Löwdin para os compostos de (a) grafenos e (b) azulenos obtidos em nível de cálculo B3LYP/6-311G (d,p) no estado fundamental.....	67
<b>FIGURA 5. 4-</b> Mapa de contorno planar de (a) Função de localização eletrônica (ELF); (b) localizador de orbitais localizados (LOL); (c) isosuperfície de LOL- $\pi$ (isovalor =0,45 a.u.) para o benzeno, naftaleno, azuleno e os sistemas G-48 e A-48. A vista lateral corresponde ao corte na diagonal indicado com uma linha branca tracejada.....	69
<b>FIGURA 5.5-</b> Diferença de energia HL para os estados fundamentais: (a) compostos G e A; (b) <i>gap</i> de energia HOMO-LUMO em função do número par de moléculas de naftaleno (quadrado em preto, verde e vermelho) e azuleno (círculo em preto) para os nossos resultados e resultados na referência [56], $E_{\text{gap}}^A 0,83 + 4,40e^{-n/2,80}$ é o ajuste exponencial, incluindo compostos A, com 8, 14 e 16 azulenos; (c) Densidade eletrônica dos estados fundamentais dos	

compostos A calculados no nível DFT usando a função B3LYP, $E_F$ corresponde ao o nível de Fermi.....	71
<b>FIGURA 5.6-</b> Espectros de absorção UV-vis dos compostos de: (a) grafeno; (b) azuleno; (c) espectros de CD para os compostos G-88 e A-88. ....	73
<b>FIGURA 5.7-</b> Gráficos de isodensidade (valor da isosuperfície=0,01 a.u.) das principais transições eletrônicas das estruturas G e A. ....	74
<b>FIGURA 5.8.</b> Espectros vibracionais de infravermelho dos compostos G-(48-68-88) e A-(48-68-88). ....	76
<b>FIGURA 5.9-</b> Padrões de aromaticidade do NICS(0) <sub>iso</sub> , NICS(1) <sub>iso</sub> e NICS (1) <sub>zz</sub> para os compostos (a) G-48 e (b) A-48. Círculos em vermelhos indicam anéis aromáticos; círculos azuis indicam anéis anti-aromáticos. ....	78
<b>FIGURA 5.10-</b> Folhas hexagonal (esquerda) e retangular (direita) de azuleno. Para os mosaicos hexagonais, as direções em <i>zigzag</i> (Z) e <i>armchair</i> (A) estão ao longo dos planos de simetria $\sigma$ . ....	79
<b>FIGURA 5.11-</b> Nanotubos de azuleno: (a) C57HNTs em <i>zigzag</i> z-(48-72-96), (b) C57RNTs quirais c-(48-72-96) e C57HNTs de <i>armchair</i> a-(52-72-108). ....	80
<b>FIGURA 5.12-</b> Energia de ligação dos C57NTs e C6NTs em função do $1 / D^2$ : (a) DFT e (b) DFTD3(BJ). $D$ é o diâmetro dos nanotubos. ....	84
<b>FIGURA 5.13-</b> OS para estados fundamentais: (a) C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0); (b) C57HNTs z-(48-72-96); (c) C57RNTs c- (48-72-96); (d) C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6); (e) C57HNTs a-(52-72-108) em nível DFT/B3LYP. A energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vertical vermelha em energia zero. ....	86
<b>FIGURA A1-</b> Parâmetros estruturais dos compostos (a) G-(48-68-88) e (b) A-(48-68-88) (em Å). ....	91
<b>FIGURA A2-</b> Análise AIM dos compostos (a) G-(48-68-88) e (b) A-(48-68-88) obtidos pelo método DFT. Os pontos críticos do anel (RCP) são mostrados em azul da densidade eletrônica. ....	93
<b>FIGURA D1-</b> Nanotubos de carbono C6NTs convencionais: (a) <i>zigzag</i> (4,0), (6,0) e (8,0) e (b) <i>armchair</i> (2,2), (4,4) e (6,6). ....	97
<b>FIGURA D2-</b> Energia de ligação (BE) por átomo de carbono em função do número de átomos de carbono para os C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0), C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c-(48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6) e C57HNTs a-(52-72-108), calculados nos níveis (a) DFT e (b) DFTD3(BJ) usando o funcional B3LYP. ....	98
<b>FIGURA D3-</b> Diferença de energia de ligação (EB por átomo de carbono em eV) entre os métodos DFT e DFTD3(BJ) ( $\Delta BE_m = BE_{DFT} - BE_{DFTD3(BJ)}$ ) para os C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0), C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c-(48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6) e C57HNTs a-(52-72-108). ....	99
<b>FIGURA D4-</b> Gráficos de isodensidade (valor da isosuperfície=0,01 au.) HOMO (H) e LUMO (L) em eV para os C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0), C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c-(48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6) e C57HNTs a-(52-72-108), calculados no nível de DFT usando o funcional B3LYP. ....	99

<b>FIGURA 7.1-</b> Estruturas de [5]-azuleno e [5]-naftaleno e seus comprimentos de ligação C-C e C-H em Å.....	103
<b>FIGURA 7.2-</b> Gap de energia HL de (a) [n]-azuleno e (b) [n]-naftaleno.....	104
<b>FIGURA 7.3-</b> Momento de dipolo elétrico (em D) em função do número de monômeros. O ajuste exponencial é dado pela linha tracejada. ....	106
<b>FIGURA 7.4-</b> Espectros UV-Vis de [n]-azuleno (a) ímpar e (b) par; e os espectros UV-Vis de [n]-naftaleno (c) ímpar e (d) par. ....	108
<b>FIGURA 7.5-</b> Espectros vibracionais de [n]-azuleno (a) e [n]-naftaleno (b). ..	110
<b>FIGURA 7.6-</b> As cinco principais frequências (I, II, III, IV e V) dos modos vibracionais para (a): [10]-azuleno e (b): [10]-naftaleno, comparadas com os polímeros menores na faixa de 1600-800 cm <sup>-1</sup> . ....	111
<b>FIGURA 7.7-</b> Valores de NICS(1) <sub>iso</sub> (a, b) e NICS(1) <sub>zz</sub> (c,d) nos anéis de [10]-azuleno (a,c) e [10]-naftaleno (b,d). ....	113
<b>FIGURA 7.8-</b> a) < NICS(1) <sub>iso</sub> >; b) < NICS(1) <sub>zz</sub> >; c) NICSa2 <sub>iso</sub> ; d) NICSa2 <sub>zz</sub> em função de n para os [n]-azuleno e [n]-naftaleno.....	117
<b>FIGURA E1-</b> a) Energia de ligação (BE) por átomo de carbono; b) Diferença de energia de ligação entre os métodos DFT e MP2 ( $\Delta E_{B_m} = BE_{B3LYP}^* - BE_{MP2}^{**}$ ) em função do número de moléculas de [n]-azuleno e [n]-naftaleno. * Otimização da geometria e ** cálculos de single point (com geometria DFT).....	126
<b>FIGURA E 2-</b> Estruturas químicas dos polímeros [10]-azuleno e [10]-naftaleno com seus comprimentos de ligação C-C e C-H em Å. Os anéis pertencentes aos cantos obtusos (afiados) são marcados como *(+). ....	127
<b>FIGURA E3-</b> Dependência estrutural do gap de energia HOMO-LUMO em função do número de [n]-azuleno e [n]-naftaleno. Ajuste exponencial incluindo n=20. ....	127
<b>FIGURA E 4-</b> Direção e módulo do momento de dipolo ímpar dos [1, 3, 5, 7 e 9]-azuleno.....	128
<b>FIGURA E5-</b> Análise da população de Löwdin para [n]-azulene.....	129
<b>FIGURA E6-</b> Análise da população de Löwdin para [n]-naftaleno. ....	130
<b>FIGURA E7-</b> Análise da população de Mulliken para [n]-azulene.....	131
<b>FIGURA E 8-</b> Análise da população de Mulliken para [n]-naftaleno.....	132
<b>FIGURA G1-</b> Valores dos NICS(1) <sub>iso</sub> para os anéis de 5 e 7 membros de [n]-azulene.....	139
<b>FIGURA G2-</b> Valores dos NICS(1) <sub>iso</sub> para os anéis de 6 membros de [n]-naftaleno.....	140
<b>FIGURA G3-</b> Valores dos NICS(1) <sub>zz</sub> para os anéis de 5 e 7 membros de [n]-azulene.....	141
<b>FIGURA G4-</b> Valores dos NICS(1) <sub>zz</sub> para os anéis de 6 membros de [n]-naftaleno.....	142

**FIGURA G5-** A correlação entre a dureza  $\Delta\eta = \eta_{[n]\text{-azuleno}} - \eta_{[n]\text{-naftaleno}}$  com a componente fora do plano do tensor NICS calculado em 1 Å (a)  $(\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{iso}}} = \sum \text{NICS}(1)_{\text{iso}}$  por área quadrada) e (b)  $(\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{zz}}} = \sum \text{NICS}(1)_{\text{zz}}$  por área quadrada) para o  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno,  $n$  aumenta da esquerda para a direita em todas as curvas..... 143

**FIGURA G6-** A correlação entre  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{zz}} \rangle = \sum \text{NICS}(1)_{\text{zz}}/n$  com ASE (com base na reação homodesmótica) para (a)  $[n]$ -azuleno, (b)  $[n]$ -naftaleno, e (c)  $[n]$ -azuleno com  $[1]$ -azuleno excluído..... 149

**FIGURA H1-** HOMO e LUMO do  $[20]$ -plano-azuleno,  $[20]$ -plano-naftaleno,  $[20]$ -ciclo-azuleno,  $[20]$ -ciclo-naftaleno,  $[20]$ -Möbius-azuleno e  $[20]$ -Möbius-naftaleno..... 150

**FIGURA H2-** (a e b) valores dos  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$  para os anéis de 5, 7 e 6 membros para  $[20]$ -plano-azuleno e  $[20]$ -plano-naftaleno..... 151

**FIGURA H3-** Valores dos  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$  ( em ppm) para: (a)  $[20]$ -ciclo-azuleno, (b)  $[20]$  –ciclo-naftaleno, (c)  $[20]$  Möbius -azuleno e (d)  $[20]$ -Möbius-naftaleno... 152

## RESUMO

ESTUDO TEÓRICO DE NANO SISTEMAS DE AZULENOS: AZULFENOS, ANTs, POLIAZULENOS E POLINAFTALENOS. Os materiais do tipo nanografeno à base de azuleno são previstos e estudados para revelar as propriedades moleculares desses novos materiais. Foram estudados os nanografenos  $C_{48}H_{18}/(G-48)$ ,  $C_{68}H_{22}/(G-68)$  e  $C_{88}H_{26}/(G-88)$  e seus isômeros baseados na molécula de azuleno (azulfeno) como A-48, A-68 e A-88 afim de inferir propriedades gerais para sistemas maiores de azulfeno. Nanotubos de azulfenos também foram obtidos e estudados. Os materiais isoeletrônicos de grafeno e azulfeno apresentam diferenças significativas em relação, por exemplo, dipolo elétrico, aromaticidade, comprimento da ligação e tensão da ligação. Nos presentes estudos, utilizou-se a Teoria Funcional da Densidade (DFT) e incluiu a versão da dispersão de Grimme para as diferentes multiplicidades de spin: singleto camada fechada (CS) e camada aberta (OS), tripleto e quinteto. Por exemplo, o estado fundamental das estruturas A-(48-68-88) foram singleto. Os espectros UV-vis de todos os compostos exibem picos máximos de absorção atribuídos à transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$ . O espectro de IR dos G-88 e A-88 mostra um conjunto intenso de picos de absorção no intervalo [600: 1700  $cm^{-1}$ ]. As seguintes frequências de IV podem ser usadas como um indicador das estruturas de azulfeno: 1124, 1162, 1436, 1542 e 1597  $cm^{-1}$ . As folhas de azulfeno têm uma distribuição não uniforme da densidade de elétrons, diferentemente dos sistemas de grafeno, o que os torna candidatos promissores à modificação química regioseletiva. Os cálculos de deslocamento químico independente do núcleo mostram que os anéis de cinco membros são aromáticos e os anéis de sete membros são anti-aromáticos semelhantes à molécula de azuleno. Nosso estudo também mostrou que tubos de menor diâmetro à base de azuleno (C57NTs) podem ser mais estáveis do que seu isômero C6NTs convencional.

As geometrias, as estruturas eletrônicas e a aromaticidade dos polímeros  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno foram estudadas usando a Teoria Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria da Perturbação de Møller – Plesset (MP2), para as diferentes multiplicidades ( $M = 2S + 1$ ): singleto ( $S=0$ , camada fechada e aberta), tripleto ( $S=1$ ) e quinteto ( $S=2$ ). Os estados fundamentais dos polímeros  $[n]$ -azuleno foram um singleto (camada fechada) para quaisquer valores de  $n$  ( $n \leq 10$ ). Os estados fundamentais dos polímeros de  $[n]$ -naftaleno foram um singleto (camada fechado) para  $n \leq 6$  e tripleto para  $7 \leq n \leq 10$ . O momento dipolo elétrico dos polímeros ímpares de  $[n]$ -azuleno variou com o comprimento da cadeia polimérica, enquanto exibia um mínimo local para [5]-azuleno. O dipolo do polímero  $[n]$ -azuleno par e dos polímeros  $[n]$ -naftaleno (pares e ímpares) foram nulo por simetria, essencialmente como resultado da estrutura não polar do dímero de azuleno e da molécula de benzeno. Os polímeros de  $[n]$ -azuleno podem ser considerados semicondutores, uma vez que para uma cadeia maior o gap HOMO-LUMO foi estimado em 0,70 eV. Os polímeros maiores de naftaleno talvez atingem gaps zero. Todos os polímeros têm picos de transição eletrônica na região visível e seu máximo foi desviado para o vermelho para as cadeias maiores. Os cálculos do deslocamento químico independente do núcleo (NICS) mostraram que a tensão do anel foi um fator importante na perda da aromaticidade, como mostrado, por exemplo, para os polímeros planos, ciclo e

da fita de Möbius [20]. As Energias de Estabilização Aromáticas de (ASEs) que foram baseadas nas reações homodesmóticas e isodósmicas também foram obtidas.

## ABSTRACT

THEORETICAL STUDY OF NANO AZULENE SYSTEMS: AZULPHENES, ANTs, POLYAZULENES AND POLYNAPHTHALENES. Azulene-based nanographene-like materials are predicted and studied to reveal the molecular properties of these new materials.  $C_{48}H_{18}/(G-48)$ ,  $C_{68}H_{22}/(G-68)$ , and  $C_{88}H_{26}/(G-88)$  nanographenes and their isomers based on azulene molecule (azulphene) as A-48, A-68, and A-88 were studied to infer general properties for large azulphene systems. Nanotubes from azulphenes are also obtained and studied. The isoelectronic graphene and azulphene materials have significant differences concerning, e.g., electric dipole, aromaticity, bond length, and bond stress. In the present studies, it was used the Density Functional Theory (DFT) and including the version of Grimme's D dispersion for the different spin multiplicities: singlet close-shell (CS) and open-shell (OS), triplet, and quintet. For example, the ground-state of A-(48-68-88) structures is a singlet. The UV-visible spectra of all compounds exhibit maximum absorption peaks attributed to the electronic transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . The IR spectrum of G-88 and A-88 shows an intense set of absorption peaks in the range  $[600:1700 \text{ cm}^{-1}]$ . The following IR frequencies could be used as an indicator of azulphene structures: 1124, 1162, 1436, 1542, and  $1597 \text{ cm}^{-1}$ . The azulphene sheets have a non-uniform distribution of the electron density, unlike graphene systems, which makes them promising candidates for regioselective chemical modification. The nucleus independent chemical shift calculations show that the five-membered rings are aromatic, and the seven-membered rings are anti-aromatic similar to azulene molecule. Our study also showed that smaller diameter tubes based on azulene (C57NTs) might be more stable than their conventional C6NTs isomer.

The geometries, the electronic structures and the aromaticity of the  $[n]$ -azulene and  $[n]$ -naphthalene polymers were studied, by using the Density Functional Theory (DFT) and the Møller–Plesset (MP2) Perturbation Theory, for the different multiplicities ( $M=2S+1$ ): singlet ( $S=0$ , closed and open shell), triplet ( $S=1$ ) and quintet ( $S=2$ ). The ground-states of the  $[n]$ -azulene polymers were a singlet (closed shell) for any values of  $n$  ( $n \leq 10$ ). The ground-states of the  $[n]$ -naphthalene polymers were a singlet (closed shell) for  $n \leq 6$  and triplet for  $7 \leq n \leq 10$ . The electric dipole moment of the odd  $[n]$ -azulene polymers varied with the length of the polymer chain, while exhibiting a local minimum for  $[5]$ -azulene. The dipole of the even  $[n]$ -azulene and the (even and odd)  $[n]$ -naphthalene polymers were null by symmetry, essentially as a result of the non-polar structure of the azulene dimer and the benzene molecule. The  $[n]$ -azulene polymers could be considered as semiconductors, since for the large chain, the HOMO-LUMO gap was estimated at 0.70 eV. The large naphthalene polymers perhaps reached zero gaps. All of the polymers had electronic transition peaks in the visible region and their maximum was red-shifted for the increasing chains. The nucleus independent chemical shift (NICS) calculations have shown that ring tension was an important factor in the aromaticity loss, as shown, for example, for the flat, the cycle, and the Möbius strip  $[20]$ -polymers. The Aromatic Stabilization Energies (ASEs) that were based on the homodesmotic and isodesmic reactions were also obtained.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Carbono.....	3
1.1.1 Hibridação $sp$ .....	4
1.1.2 Hibridação $sp^2$ .....	5
1.1.3 Hibridação $sp^3$ .....	5
1.2 Propriedades eletrônicas do grafeno.....	8
1.2.1 Tight-binding para o grafeno .....	8
1.3 Propriedades eletrônicas dos nanotubos .....	12
1.4 Poliazuleno e polinaftaleno.....	15
2 Objetivos .....	17
2.1 Objetivos Gerais.....	17
2.2 Objetivos Específicos .....	17
3 Fundamentação Teórica.....	18
3.1 A equação de Schrödinger .....	18
3.1.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer.....	19
3.1.2 Determinantes de Slater.....	21
3.2 A aproximação Hartree-Fock.....	22
3.3 Métodos pós-Hartree-Fock.....	25
3.3.1 A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset.....	26
3.4 A Teoria do Funcional da Densidade .....	30
3.4.1 Teoria de Thomas-Fermi .....	30
3.4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn .....	31
3.4.3 As Equações de Kohn-Sham .....	33
3.4.4 O termo de troca e correlação.....	35
3.4.5 Correção por dispersão .....	37
3.5 Análises de população de Mulliken e Löwdin .....	39



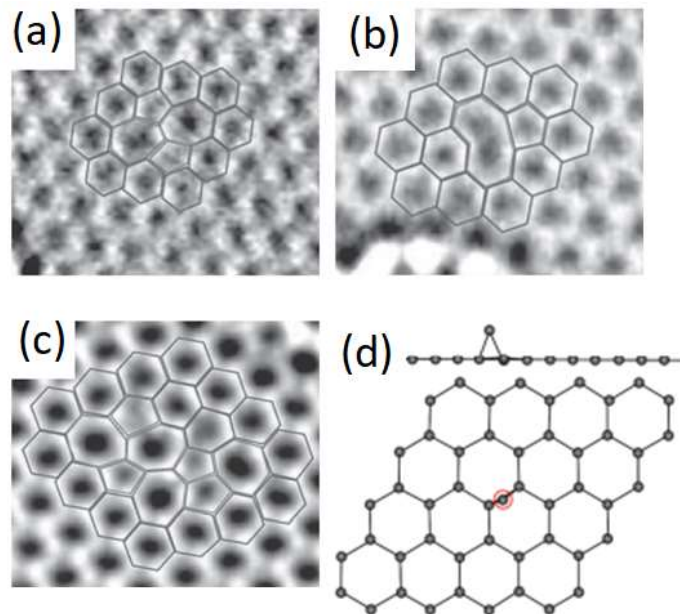
3.6 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.....	41
3.7 Aromaticidade .....	44
3.7.1 Regras de aromaticidade .....	45
3.7.2 Aromaticidade de Möbius .....	46
3.7.3 Critérios de aromaticidade.....	47
3.7.4 Medida energética da aromaticidade .....	48
3.7.5 Descritores de aromaticidade com base magnética.....	49
3.7.6 Ordem de ligação multicêntrica .....	51
3.7.7 Curvatura de densidade de elétron .....	51
3.7.8 Função de localização de elétrons .....	52
3.7.9 Localizador de orbitais localizados LOL .....	54
4. Metodologias .....	55
4.1 Previsão de materiais do tipo nanografeno à base de azuleno .....	55
4.2 Poliazenos e polinaftalenos: um estudo computacional.....	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1 Energias e Geometria dos sistemas de G e A.....	60
5.2 Distribuição de carga nos sistemas de G e A.....	65
5.3 Análises ELF, LOL e LOL- $\pi$ .....	67
5.4 Estrutura Eletrônica dos sistemas de G e A.....	69
5.6 Espectroscopia UV-Vis.....	71
5.7 Espectroscopia Vibracional .....	74
5.8 Propriedades aromáticas.....	76
5.9 Nanotubos .....	79
6. Conclusões.....	86
Apêndice A .....	88
Apêndice B .....	94
Apêndice C .....	95
Apêndice D.....	97

7.1 Energias e Geometria dos [n]-azuleno e [n]-naftaleno .....	100
7.2 Estrutura eletrônica dos [n]-azuleno e [n]-naftaleno .....	103
7.3 Dipolo elétrico.....	104
7.4 Espectroscopia UV-Vis.....	106
7.5 Espectroscopia Vibracional .....	108
7.6 Aromaticidade .....	111
8. Conclusões.....	120
Apêndice E .....	123
Apêndice F .....	133
Apêndice G.....	138
Apêndice H.....	150
Referências Bibliográficas .....	153

# 1 INTRODUÇÃO

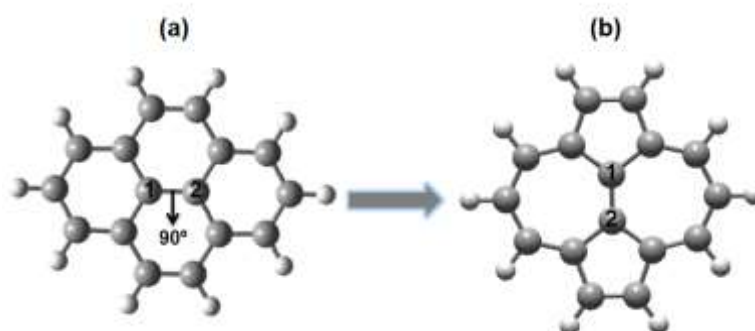
O grafeno (G) é um material (2D) com uma estrutura hexagonal [1] e uma espessura de aproximadamente 340 pm. Desde sua descoberta em 2004 [1], até o prêmio Nobel de Física para Geim e Novosolov em 2010, foram necessários apenas seis anos para o grafeno atingir o auge da pesquisa científica. No entanto, não é a primeira vez que o estudo sobre o carbono  $sp^2$  recebe o Prêmio Nobel. Os pesquisadores Smalley, Kroto e Curl ganharam o Prêmio Nobel de Química em 1996 pela descoberta de fulerenos em 1985 [2]; só isso levou 11 anos. O mais interessante é o que Smalley disse em sua palestra no Nobel: “O carbono tem esse gênio de criar uma membrana bidimensional quimicamente estável, com uma espessura de um átomo em um mundo tridimensional. E isso, acredito, que será muito importante no futuro da química e da tecnologia em geral ” [3].

Devido às suas características únicas, que inclui alta mobilidade de elétrons, baixa resistividade, propriedades mecânicas superiores com um notável módulo de Young medido na ordem de 1 TPa e excelente estabilidade térmica e química [1,4] o grafeno conquistou o interesse da comunidade científica. No entanto, o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo [5], o que o torna limitado para aplicações em dispositivos eletrônicos de estado sólido. Nesse contexto, muitos experimentos e análises teóricas mostraram que as propriedades eletrônicas dos grafenos podem ser ajustadas por meio de dopagem por moléculas aromáticas e gasosas [6,7] ou irradiação ultravioleta [8], funcionalização da superfície [9,10], defeitos pontuais (por exemplo, vacâncias [11], defeitos Stone-Wales (SW) [12], adatoms [13,14] etc.), esses principais defeitos são mostrados na **Figura 1.1**.



**FIGURA 1.1-** Defeitos pontuais na estrutura de grafeno: (a) Stone-Wales; (b) vacância; (c) topológicos contendo pares de pentágono-heptágono e (d) adatom. Adaptado das Referências [15a,15b].

Geralmente, muitos dos defeitos citados anteriormente são inevitáveis na fabricação e no processamento dos materiais de monocamada, o que pode impactar significativamente a indústria eletrônica e nas propriedades dos nanomateriais [16]. O defeito de Stone-Wales [12] é um exemplo bem conhecido, que consiste em uma rotação de  $90^\circ$  em relação ao ponto médio da ligação carbono-carbono [12,15a]. Essa transformação topológica ocorre onde os quatro anéis adjacentes de seis membros de uma região semelhante ao pireno formam dois pares de anéis de cinco e sete membros (azupireno) quando a ligação que une dois dos anéis adjacentes gira como mostra a [Figura 1.2](#).



**FIGURA 1.2-** Representação da transformação Stone-Wales (SW). (a) pireno e (b) azupireno. Os átomos 1 e 2 indicam a ligação girada em um ângulo de  $90^\circ$ .

As propriedades dos defeitos SW foram extensivamente estudados em grafeno, esse defeito foi observado por um rápido resfriamento a alta temperatura ou quando o grafeno está sob irradiação [17]. Sabe-se que esses defeitos alteram as

propriedades mecânicas e eletrônicas, apresentando possíveis aplicações na indústria de semicondutores [18]. O efeito dos defeitos SW nas propriedades eletrônicas e mecânicas dos nanotubos de carbono (CNTs-*carbon nanotubes*), nanotubos de nitreto de boro (BNNTs-*Boron nitride nanotubes*) e nanofitas de grafeno (GNRs-*nano-graphene ribbons*) chamou atenção considerável [19–33]. Yonghong et.al [17] demonstraram que os defeitos SW desempenham um papel importante nas propriedades estruturais, eletrônicas e químicas de vários tipos de nanomateriais 2D. No entanto, mesmo com todo esse potencial, poucos estudos teóricos foram realizados nos quais todos os anéis hexagonais da folha de grafeno são substituídos por anéis pentagonais e heptagonais. Para a elucidação dos fatores energéticos e eletrônicos, seria de fundamental importância entender a morfologia dessas estruturas para uma possível aplicação em sistemas semicondutores orgânicos.

É aqui que o primeiro objeto de estudo desta tese se situa: neste trabalho, propôs-se, um estudo teórico em que os materiais do tipo nanografeno à base de azuleno são previstos e estudados para revelar as propriedades moleculares desses novos materiais. Incluímos os sistemas nanografenos  $C_{48}H_{18}/(G-48)$ ,  $C_{68}H_{22}/(G-68)$  e  $C_{88}H_{26}/(G-88)$  em nossos estudos como sistema de referência, que são isômeros mais estáveis e aromáticos do que os sistemas baseados na molécula de azuleno como A-48, A-68 e A-88 (azulfeno) que foram estudados para inferir as propriedades gerais para esses sistemas. Nanotubos também são obtidos a partir desses azulfenos. Os sistemas estruturais de grafeno e azulfeno foram estendidos aos nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs, do inglês *Single-walled Carbon Nanotubes*).

## 1.1 Carbono

O carbono é a *matéria prima* da vida e a base de toda a química orgânica [34]. Surpreendentemente, é também um dos elementos mais versáteis da tabela periódica em termos do número de compostos que pode criar, principalmente devido aos tipos de ligações que pode formar (ligações simples, duplas e triplas) e ao número de átomos diferentes que pode ligar-se [34].

Quando analisamos sua configuração eletrônica no estado fundamental (menor energia),  $1s^2 2s^2 2p^2$ , o carbono possui dois elétrons principais no orbital (1s) que não estão disponíveis para ligação química e quatro elétrons de valência nos

orbitais ( $2s$  e  $2p$ ) que podem participar da formação de ligações (**Figura 1.3(a)**). Como dois elétrons  $2p$  não emparelhados estão presentes, o carbono normalmente deve formar apenas duas ligações a partir de seu estado fundamental. No entanto, o carbono deve maximizar o número de ligações formadas, uma vez que a formação de ligações químicas induzirá uma diminuição da energia do sistema. Conseqüentemente, o carbono reorganizará a configuração desses elétrons de valência. As funções de onda desses elétrons são chamadas orbitais atômicos hibridizados e o fenômeno é chamado *hibridização* do orbital. Esse processo de rearranjo de hibridização, apenas os elétrons dos orbitais  $2s$  e  $2p$  são afetados. Nessas condições, de fato, um elétron  $2s$  será promovido para um orbital  $2p$  vazio, formando assim um estado excitado (**Figura 1.3(b)**). Assim, temos três esquemas principais de hibridização que envolve esses orbitais:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .

### 1.1.1 Hibridação $sp$

Matematicamente, a hibridização  $sp$  é o caso mais simples de hibridização do orbital no carbono. Na hibridização  $sp$  (**Figura 1.3(c)**), é formada por uma combinação linear do orbital  $2s$  e um dos orbitais  $2p$  de um átomo de carbono, por exemplo  $2p_x$  [35,36]. Podemos começar definindo as funções de onda híbridas denotados por  $|sp_1\rangle$ , e  $|sp_2\rangle$ , como a combinação linear das funções de onda  $|2s\rangle$  e  $|2p_x\rangle$  do átomo de carbono

$$|sp_1\rangle = C_1|2s\rangle + C_2|2p_x\rangle \quad (1.1)$$

$$|sp_2\rangle = C_3|2s\rangle + C_4|2p_x\rangle \quad (1.2)$$

onde os  $C_i$  são coeficientes. Usando as condições de orto-normalidade,  $\langle sp_i | sp_j \rangle = \delta_{ij}$ , em que  $\delta_{ij}$  são 1 ou 0, dependendo de  $i = j$  ou  $i \neq j$ , respectivamente, obtemos a relação entre os coeficientes  $C_i$ :

$$C_1C_3 + C_2C_4 = 0, \quad C_1^2 + C_2^2 = 1, \quad C_3^2 + C_4^2 = 1, \quad C_1^2 + C_3^2 = 1. \quad (1.3)$$

A última equação é dada porque a soma dos quadrados das componentes  $|2s\rangle$  em  $|sp_1\rangle$  e  $|sp_2\rangle$  é a unidade. Uma solução ortonormal da Eq. (1.3) é  $C_1 = C_2 = C_3 = 1/\sqrt{2}$  e  $C_4 = -1/\sqrt{2}$  para que

$$|sp_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|2s\rangle + |2p_x\rangle \quad (1.4)$$

$$|sp_2\rangle = \frac{1}{2}|2s\rangle + |2p_x\rangle \quad (1.5)$$

Os dois orbitais híbridos  $sp$  resultantes são organizados em uma geometria linear de  $180^\circ$  e os dois orbitais  $2p$  não hibridizados são colocados a  $90^\circ$  [35,36].

### 1.1.2 Hibridação $sp^2$

Na hibridização  $sp^2$  (**Figura 1.3(d)**), o orbital  $2s$  e os dois orbitais  $2p$ , por exemplo  $2p_x$  e  $2p_y$ , são hibridizados. Os três orbitais  $sp^2$  resultantes são então dispostos em uma geometria trigonal planar de  $120^\circ$ . Os átomos de carbono na folha de grafeno por exemplo sofrem hibridação  $sp^2$  em que as ligações  $\sigma$  estão em um plano ( $xy$ ) e, além disso, existe um orbital  $\pi$  para cada átomo de carbono perpendicular ao plano. Através da geometria das ligações e dos respectivos ângulos obtemos as seguintes equações dos orbitais  $sp^2$  [35,36]:

$$|sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|2p_x\rangle \quad (1.6)$$

$$|sp_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\left(-\frac{1}{2}|2p_x\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|2p_y\rangle\right) \quad (1.7)$$

$$|sp_3^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\left(-\frac{1}{2}|2p_x\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|2p_y\rangle\right) \quad (1.8)$$

### 1.1.3 Hibridação $sp^3$

O último esquema de hibridização altamente simétrico apenas para orbitais  $s$  e  $p$  é aquele que envolve o orbital  $s$  e todos os três orbitais  $p$  (**Figura 1.3(e)**). Nesta mistura  $sp^3$ , as funções de onda híbridas são posicionadas ao longo de quatro direções diferentes, formando um ângulo de  $109^\circ 28'$  entre cada par. Se quisermos construir orbitais ao longo das quatro direções das ligações tetraédricas do átomo de carbono  $(1,1,1)$ ,  $(-1, -1,1)$ ,  $(-1,1, -1)$  e  $(1, -1, -1)$ , teremos os seguintes orbitais híbridos [35,36]:

$$|sp_1^3\rangle = \frac{1}{2}(|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle) \quad (1.9)$$

$$|sp_2^3\rangle = \frac{1}{2}(|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle) \quad (1.10)$$

$$|sp_3^3\rangle = \frac{1}{2}(|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle) \quad (1.11)$$

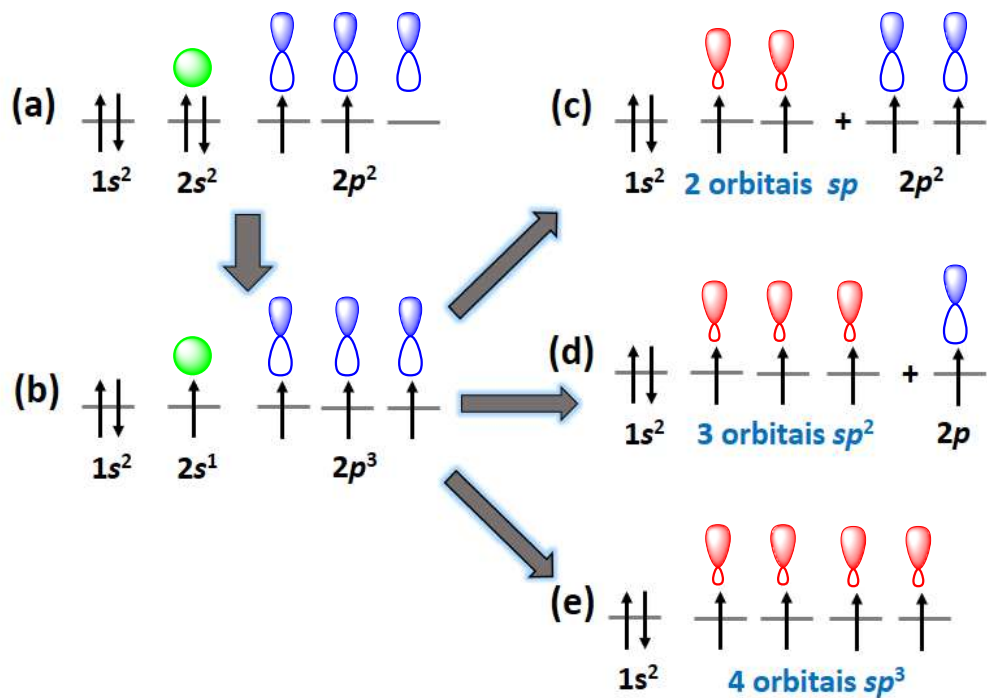
$$|sp_4^3\rangle = \frac{1}{2}(|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle) \quad (1.12)$$

Essa hibridização ocorre por exemplo no diamante e metano. Como citado, os diferentes tipos de orbitais híbridos tem diferentes energias associadas. Quanto maior o caráter s mais estável e mais eletronegativo o orbital:  $sp < sp^2 < sp^3$  (% caráter orbital s=50,33 e 25) [37]. O comprimento de uma ligação (C-C), por exemplo, é 1,20 Å, 1,42 Å e 1,54 Å para  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , respectivamente [36,37].

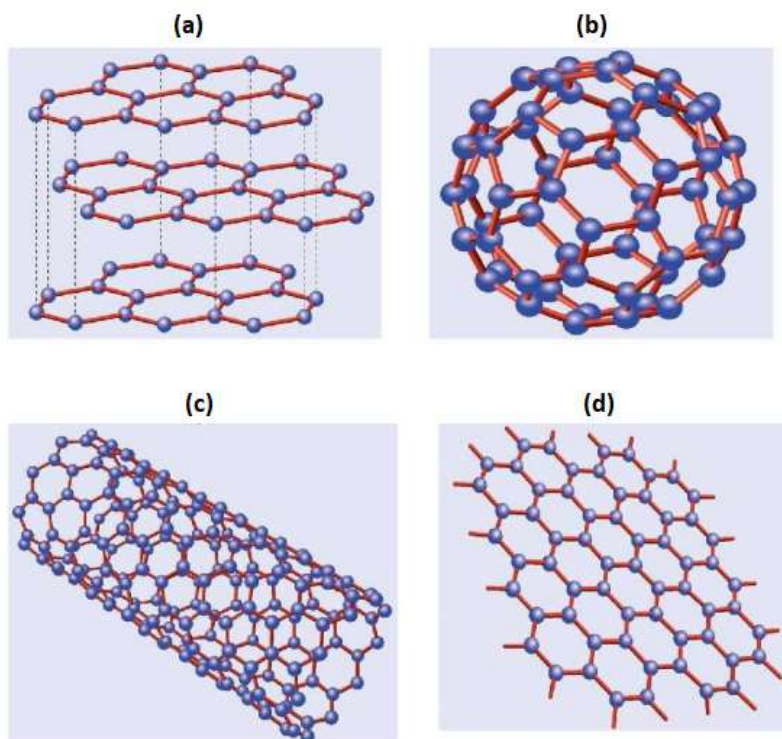
Como podemos notar, devido à flexibilidade de sua ligação, os sistemas baseados em carbono mostram um número ilimitado de estruturas diferentes, com uma variedade igualmente grande de propriedades físicas. Essas propriedades físicas são, em grande parte, o resultado da dimensionalidade dessas estruturas [34].

Na ordem cronológica de suas primeiras observações, a família de materiais à base de carbono se estende, do conhecido grafite encontrado na dimensão (3D), **Figura 1.4(a)**, as moléculas de fulereno  $C_{60}$  que foram descobertas em 1985 por Smalley, Kroto e Curl e podem ser vistas como objetos de dimensão zero (0D), **Figura 1.4(b)**, em 1952 foram feitas as primeiras imagens de estruturas tubulares de carbono com dimensões nanométricas (1D) por Radushkevich e Lukijanovich, **Figura 1.4(c)**, ao se retirar um único plano atômico de grafite resulta em um cristal bidimensional (2D), chamado grafeno, **Figura 1.4(d)**. As propriedades dos novos membros dessa família de carbono são tão impressionantes que podem até redefinir nossa era. Para efeito de estudo, nós focaremos apenas nas estruturas de grafeno e nanotubos de carbono.





**FIGURA 1.3-** Configurações eletrônicas de carbono: (a) estado fundamental; (b) estado excitado; (c) hibridação  $sp$ ; (d) hibridação  $sp^2$ ; e (e) hibridação  $sp^3$ .

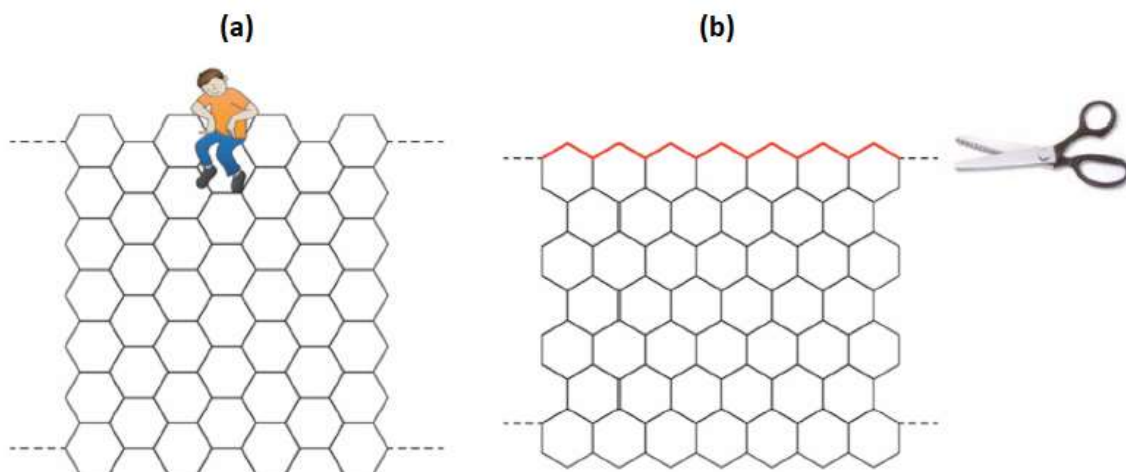


**FIGURA 1.4-** Formas alotrópicas do carbono hibridizadas do tipo  $sp^2$ , exibindo diferentes dimensionalidades, organizados de acordo com a ordem cronológica das primeiras observações. (a) Grafite (3D), (b) fulereno (0D), (c) nanotubo de carbono (1D), e (d) grafeno (2D). Adaptado da referência [34].

## 1.2 Propriedades eletrônicas do grafeno

### 1.2.1 Tight-binding para o grafeno

O grafeno pode ser cortado em tiras finas e largas, chamadas de *nanofitas*, por técnicas litográficas [38]. Essas fitas são descritas por suas bordas, chamadas de *armchair* ou *zigzag* como mostra a **Figura 1.5**, que apesar de compartilharem a mesma estrutura hexagonal com ligação CC ( $sp^2-sp^2$ ), a mera diferença na orientação cristalográfica induz características eletrônicas e magnéticas consideravelmente diferentes dos dois sistemas [3]. Outro fator importante que devemos considerar é que se as nanofitas forem suficientemente estreitas, há um *band gap* entre sua banda de condução e as bandas de valência. Esse *gap*, que é uma consequência do confinamento de elétrons, se torna mais pronunciado à medida que a dimensão nesse caso, a largura da fita torna-se menor, e o *band gap* nesses semicondutores se torna maior [39].



**FIGURA 1.5-** Nanofitas em (a) *armchair* e em (b) *zigzag*. Reproduzido da referência [3].

A estrutura eletrônica do grafeno na região de baixa energia é descrita pela aproximação de massa efetiva de maneira semelhante a grafite [40]. A seguir, derivamos o Hamiltoniano efetivo para elétrons de grafeno de baixa energia, partindo do modelo de *tight-binding* para a banda  $\pi$  de carbono.

Os átomos de carbono em um plano de grafeno estão localizados nos vértices de uma rede hexagonal como mostra a **Figura 1.6(a)**. Essa rede de grafeno pode ser considerada como uma rede Bravais triangular com base em dois átomos por unidade de célula (A e B). Os vetores da rede direta ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ ) podem ser escritos como [41]:

$$\mathbf{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \mathbf{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (1.13)$$

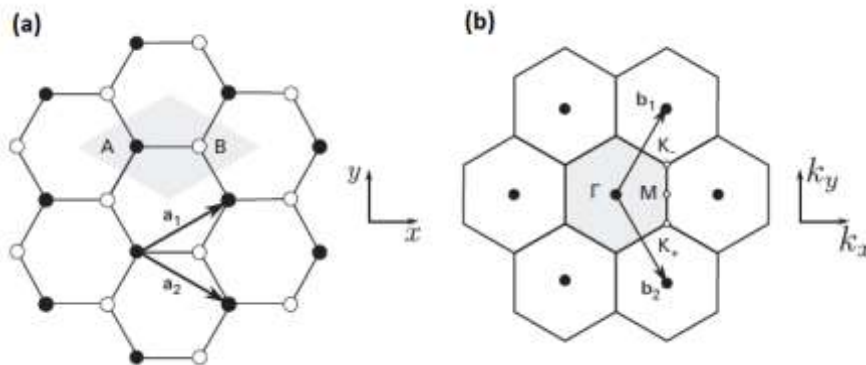
com  $a = 1,42 \text{ \AA}$  sendo o comprimento de ligação C-C. Na **Figura 1.6(a)** os átomos do tipo A e do tipo B são representados por pontos cheios e vazios, respectivamente. A partir desta figura, vemos que cada átomo do tipo A ou B é cercado por três átomos do tipo oposto.

Dados os vetores da rede no espaço real, pode-se determinar os vetores primitivos de rede no espaço recíproco ou, simplesmente, vetores da rede recíproca usando-se a condição  $\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi\delta_{ij}$ , onde  $\delta_{ij}$ , é o símbolo do delta de Kronecker [42]:

$$\delta_{ij} = 0, \quad i \neq j; \quad \delta_{ij} = 1, \quad i = j. \quad (1.14)$$

Os vetores da rede recíproca ( $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ ) são dados por,

$$\mathbf{b}_1 = b \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \mathbf{b}_2 = b \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (1.15)$$



**FIGURA 1.6-** Mostra os vetores de base  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  na rede hexagonal do grafeno. Essa rede é uma rede triangular de Bravais que envolve dois átomos, A (pontos completos) e B (pontos vazios). (b) Mostra os pontos da rede recíproca (pontos completos) e os vetores de base  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ . A célula unitária e a zona de Brillouin é mostrada em cinza em (a) e (b), respectivamente. Os pontos altamente simétricos marcados com  $\Gamma$  (zona central),  $\mathbf{K}_+$ ,  $\mathbf{K}_-$  e  $\mathbf{M}$  também são indicados em (b). Reproduzido da referência [41].

com  $b = 4\pi/a\sqrt{3}$ . A rede recíproca correspondente do grafeno e sua primeira zona de Brillouin (cinza sombreado) juntamente com os vetores são mostrados na **Figura 1.6(b)**. Essa zona de Brillouin de forma hexagonal é construída como a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca [41]. Dos seis cantos, dois deles são equivalentes (os outros podem ser escritos como um desses dois mais um vetor da rede recíproca). Esses dois pontos especiais são indicados com  $\mathbf{K}_+$  e  $\mathbf{K}_-$ . Outro ponto de alta simetria é o marcado com  $\mathbf{M}$  na **Figura 1.6(b)**. Eles são dados por:

$$\mathbf{K}_+ = \frac{4\pi}{3a} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \mathbf{K}_- = \frac{4\pi}{3a} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \mathbf{M} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} (1,0). \quad (1.16)$$

Quando os átomos de carbono são colocados na rede hexagonal de grafeno **Figura 1.6(a)**, as funções eletrônicas das ondas de diferentes átomos se sobrepõem. No entanto, devido à simetria, a sobreposição entre os orbitais  $p_z$  e os elétrons  $s$  ou  $p_x$  e  $p_y$  é estritamente zero [41]. Portanto, os elétrons  $p_z$  que formam as ligações  $\pi$  no grafeno podem ser tratados independentemente dos outros elétrons de valência [41]. Dentro desta aproximação da banda  $\pi$ , o átomo A (ou átomo B) é definido exclusivamente por um orbital por átomo  $p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)$  (ou  $p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)$ ).

Para derivar o espectro eletrônico do Hamiltoniano total, a equação de Schroedinger correspondente deve ser resolvida. De acordo com o teorema de Bloch, as autofunções avaliadas em dois pontos da rede de Bravais  $\mathbf{R}_i$  e  $\mathbf{R}_j$  diferem entre si em apenas um fator de fase,  $\exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j))$  [41]. Por causa da base de dois átomos, para preservar a descrição de Bloch para as autofunções temos uma combinação linear de somas de Bloch em cada sub-rede:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = c_A(\mathbf{k})\tilde{p}_z^A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + c_B(\mathbf{k})\tilde{p}_z^B(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.17)$$

$$\tilde{p}_z^A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{célula}}}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_j), \quad (1.18)$$

$$\tilde{p}_z^B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{célula}}}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B - \mathbf{R}_j), \quad (1.19)$$

onde  $\mathbf{k}$  é o vetor de ondas de elétrons,  $N_{\text{célula}}$  o número de células unitárias da rede cristalina e  $\mathbf{R}_j$  é um ponto da rede de Bravais. A seguir, negligenciaremos a sobreposição  $s = \langle \tilde{p}_z^A | \tilde{p}_z^B \rangle$  entre orbitais  $p_z$  vizinhos. Então, as somas de Bloch formam um conjunto ortonormal:

$$\langle \tilde{p}_z^\alpha(\mathbf{k}) | \tilde{p}_z^\beta(\mathbf{k}') \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\alpha, \beta}, \quad (1.20)$$

onde  $\alpha, \beta = A, B$ . Usando essas relações de ortogonalidade na equação de Schroedinger,  $H\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ , obtém-se um problema de autovalor  $2 \times 2$ ,

$$\begin{pmatrix} H_{AA}(\mathbf{k}) & H_{AB}(\mathbf{k}) \\ H_{BA}(\mathbf{k}) & H_{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A(\mathbf{k}) \\ c_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} c_A(\mathbf{k}) \\ c_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

Os elementos da matriz do Hamiltoniano são dados por:

$$H_{AA}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_{\text{células}}} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle p_z^{A, R_i} | H | p_z^{A, R_j} \rangle, \quad (1.22)$$

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_{\text{células}}} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle p_z^{A,R_i} | H | p_z^{B,R_j} \rangle, \quad (1.23)$$

com  $H_{AA} = H_{BB}$  e  $H_{AB} = H_{BA}^*$ , e introduzindo a notação  $p_z^{A,\tau} = p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \boldsymbol{\tau})$  e  $p_z^{B,\tau} = p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B - \boldsymbol{\tau})$ . Após manipulações simples e restringindo as interações apenas aos vizinhos mais próximos, obtém-se:

$$\begin{aligned} H_{AB}(\mathbf{k}) &= \langle p_z^{A,0} | H | p_z^{B,0} \rangle + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} \langle p_z^{A,0} | H | p_z^{B,-\mathbf{a}_1} \rangle + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} \langle p_z^{A,0} | H | p_z^{B,-\mathbf{a}_2} \rangle \\ &= -\gamma_0 \alpha(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (1.24)$$

onde  $\gamma_0$  representa a integral de transferência entre os orbitais  $\pi$  do primeiro vizinho (os valores típicos para  $\gamma_0$  são 2,9–3,1 eV [43,44] e a função  $\alpha(\mathbf{k})$  é dado por:

$$\alpha(\mathbf{k}) = (1 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}). \quad (1.25)$$

Tomando  $\langle p_z^{A,0} | H | p_z^{A,0} \rangle = \langle p_z^{B,0} | H | p_z^{B,0} \rangle = 0$  como referência de energia, podemos escrever  $H(\mathbf{k})$  como:

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 \alpha(\mathbf{k}) \\ -\gamma_0 \alpha(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.26)$$

As relações de dispersão de energia são facilmente obtidas a partir da diagonalização de  $H(\mathbf{k})$  dada pela Eq. (1.26):

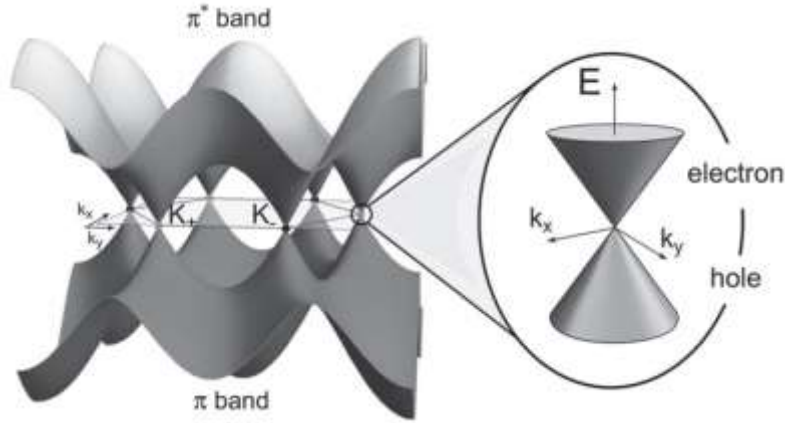
$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 |\alpha(\mathbf{k})| \quad (1.27)$$

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \sqrt{3 + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1))}, \quad (1.28)$$

que pode ser expandido ainda mais por:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (1.29)$$

Aqui  $E_+$  e  $E_-$  fornecem as autoenergias para as bandas de condução e valência, respectivamente. Duas bandas se tocam nos pontos  $\mathbf{K}_+$  e  $\mathbf{K}_-$ , onde  $E_{\pm} = 0$ . Elas são mostradas na **Figura 1.7**. Como a banda  $\pi$  é preenchida pela metade no grafeno, a energia de Fermi passa pelo ponto de contato da banda, que é chamado ponto Dirac [41].



**FIGURA 1.7-** Estrutura da banda de energia do grafeno. A banda de valência (banda inferior,  $\pi$ ) e a banda de condução (banda superior,  $\pi^*$ ) tocam em seis pontos, onde o nível de Fermi está localizado. Nas proximidades desses pontos, a relação de dispersão de energia é linear. Reproduzido da referência [41].

Nas proximidades de  $\mathbf{K}_+$  e  $\mathbf{K}_-$ , a dispersão de energia se aproxima de uma forma linear para as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  próximas a esses seis cantos da zona hexagonal 2D de Brillouin [41],

$$E_{\pm}(\delta\mathbf{k}) = \pm\hbar v|\delta\mathbf{k}|, \quad (1.30)$$

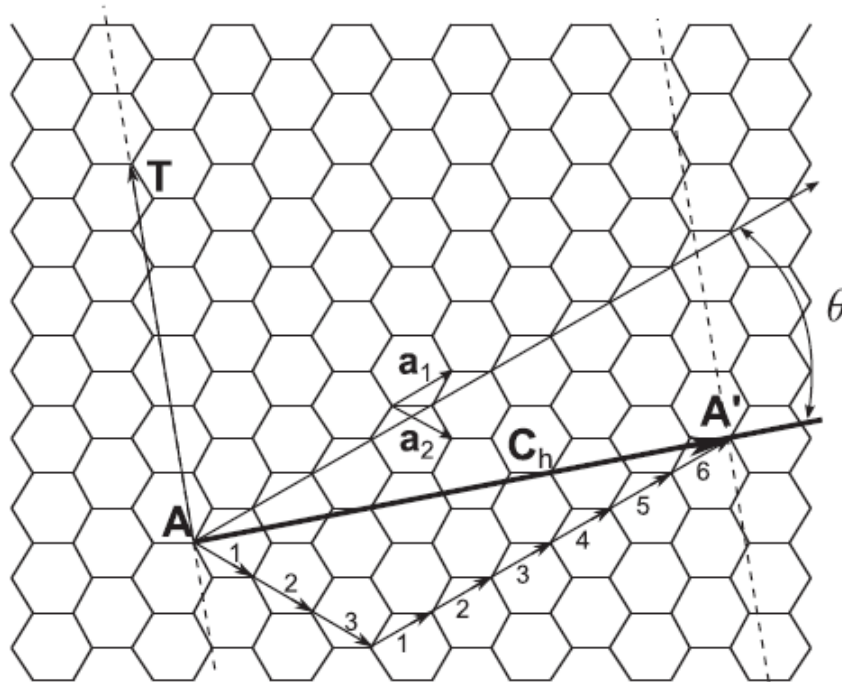
onde  $v$  é a velocidade do grupo eletrônico definida por

$$v = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar}. \quad (1.31)$$

### 1.3 Propriedades eletrônicas dos nanotubos

Os nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) são folhas de grafeno enroladas de maneira a formar uma peça cilíndrica com diâmetro variando de 0.7 nm a 10.0 nm [36]. Sua estrutura pode ser especificada pelo vetor quiral ( $\mathbf{C}_h$ ) que conecta dois locais equivalentes (A e A' na [Figura 1.8](#)) em uma folha de grafeno. Portanto, o vetor chiral pode ser especificado por dois números inteiros ( $n$  e  $m$ ),  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , e representa a posição relativa do par de átomos na rede de grafeno que forma um tubo quando enrolado. O par  $(n, m)$  devem satisfazer a relação  $0 \leq |m| \leq n$  [36].

Como o vetor chiral  $\mathbf{C}_h$  define a circunferência do tubo, seu diâmetro pode ser estimado como  $d_t = |\mathbf{C}_h| / \pi = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$ , onde  $a = a_{cc}\sqrt{3}$ , e  $a_{cc} = 1,42 \text{ \AA}$  é o comprimento da ligação C-C).

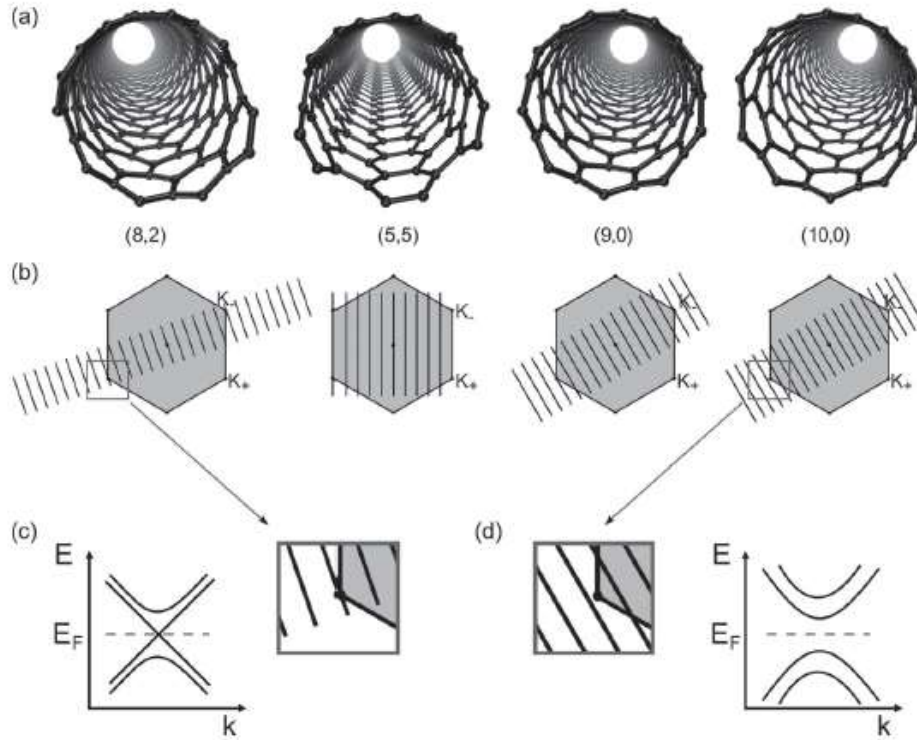


**FIGURA 1.8-** A folha bidimensional de grafeno, mostrando os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  que caracterizam um nanotubo de carbono de parede única (SWCNT). O segmento  $\overline{AA'}$  que define o vetor neste exemplo é  $\mathbf{C}_h = 6\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2$ , liga a origem ao ponto  $n = 6$  e  $m = 3$   $\mathbf{C}_h = (6,3)$ . A direção perpendicular a  $\mathbf{C}_h$  é o eixo do tubo (linhas tracejadas) onde o vetor translacional  $\mathbf{T}$  é indicado. Adaptado da referência [41].

Na **Figura 1.8** podemos ver o ângulo quiral  $\theta$ , que é o ângulo entre  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{a}_1$  (direção “zigzag” da folha de grafeno). O ângulo quiral  $\theta$  pode ser calculado a partir de

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.32)$$

cujos valores estão no intervalo  $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$ , devido à simetria hexagonal da rede de grafeno [36]. Nanotubos do tipo  $(n, 0)$  ( $\theta = 0^\circ$ ) são chamados de tubos em *zigzag*, porque exibem um padrão em zigzag ao longo da circunferência. Tais tubos exibem ligações C-C paralelas ao eixo do nanotubo. Por outro lado, nanotubos do tipo  $(n, n)$  ( $\theta = 30^\circ$ ) são chamados de tubos de *armchair*, porque exibem um padrão de armchair ao longo da circunferência. Tais tubos exibem ligações C-C perpendiculares ao eixo do nanotubo. Os nanotubos em zigzag e armchair são tubos *achiral*, em contraste com os tubos *chiral* gerais ( $n, m \neq n \neq 0$ ) [41], veja na **Figura 1.9**.



**FIGURA 1.9-** a) Estruturas de nanotubos: *chiral*  $C_h=(8,2)$ , *armchair*  $C_h=(5,5)$ , *zigzag*  $C_h=(9,0)$  e  $C_h=(10,0)$ . (b) Vetores  $k$  permitidos para os mesmos nanotubos mapeados na zona de grafeno-Brillouin. Para os nanotubos metálicos, os vetores  $k$  permitidos incluem o ponto  $K$  da zona de grafeno Brillouin, como mostrado em (c). As relações de dispersão correspondentes são lineares e exibem um comportamento metálico. Por outro lado, para nanotubos semicondutores, o ponto  $K$  não é um vetor permitido e existe um *gap* de energia, como mostrado em (d). Um esboço com as relações de dispersão para esses dois casos também é mostrado em (c) e (d). Reproduzido da referência [41].

Além do diâmetro do tubo, o vetor chiral também determina a célula unitária [41]. O período de translação  $t$  ao longo do eixo do tubo é dado pelo menor vetor  $\mathbf{T}$  da rede do grafeno perpendicular ao  $C_h$ . O vetor translacional  $\mathbf{T}$  pode ser escrito como uma combinação linear dos vetores de base  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  como  $\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$ . Usando a relação de ortogonalidade  $C_h \cdot \mathbf{T} = 0$ , obtém-se  $t_1 = (2m + n) / N_R$  e  $t_2 = -(2n + m) / N_R$ , onde  $N_R$  é o maior divisor comum de  $(2m + n)$  e  $(2n + m)$ . O comprimento do vetor translacional é dado por  $t = |\mathbf{T}| = \sqrt{3}a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} / N_R$ . A célula unitária do nanotubo é, portanto, uma superfície cilíndrica com altura  $t$  e diâmetro  $d_t$ . O número de átomos de carbono por unidade de célula é  $N_C = 4(n^2 + m^2 + nm) / N_R$ .



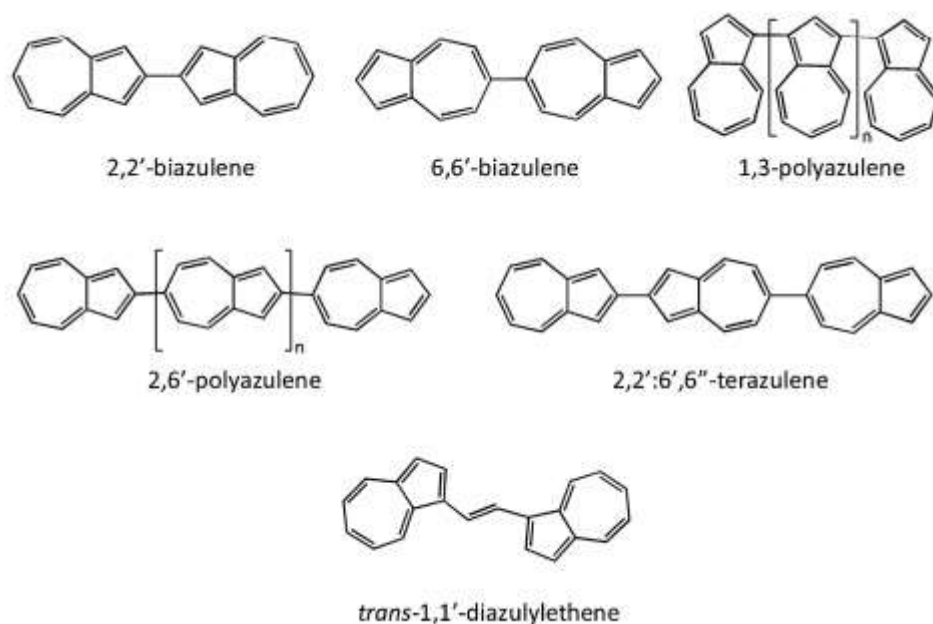
## 1.4 Poliazuleno e polinaftaleno

As moléculas de azuleno e naftaleno são estruturalmente semelhantes, com o mesmo número de átomos de carbono e hidrogênio e com 10 elétrons  $\pi$ . No entanto, as propriedades dos monômeros e dos polímeros de azuleno diferem de seus correspondentes isômeros de naftaleno em vários aspectos [45,46]. A molécula de azuleno consiste em dois anéis fundidos (cinco e sete membros) e sua aromaticidade pode ser obtida aproximadamente a partir da estabilização por ressonância do cátion tropílio e do ânion ciclopentadienídeo [45-47]. A importância das contribuições dessas ressonâncias das cargas é sustentada pelo alto momento dipolo  $\mu \sim 1\text{D}$  e com uma cor azul intensa [48,49].

A molécula de naftaleno consiste em dois anéis de seis membros fundidos com seis elétrons  $\pi$  em cada anel, onde não há ocorrência de transferência de carga, o que poderia concordar com sua estabilidade aromática, mantendo um momento dipolar elétrico zero e sua característica incolor [50,51]. Como o azuleno (simetria  $C_{2v}$ ) e naftaleno (simetria  $D_{2h}$ ) são moléculas planas, uma deslocalização de elétrons  $\pi$  é favorecida [52,53].

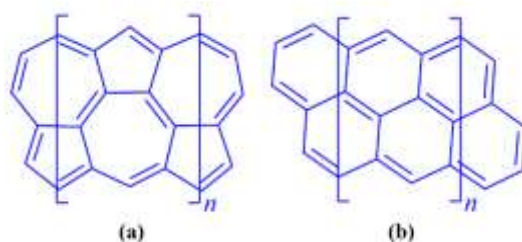
Polímeros orgânicos conjugados são uma classe bem conhecida de materiais e possuem um sistema de orbital  $\pi$  estendido em sua estrutura principal [54]. Os orbitais  $\pi$  (ligante) e  $\pi^*$  (antiligante) formam funções de onda da valência e condução deslocalizadas, que pode suportar portadores de carga móveis [55]. Existem potenciais interesses comerciais para a aplicação de materiais baseados nesses poliazenos e polinaftalenos, devido às suas propriedades ópticas não lineares, eletroquímicas, para sensores, baterias, e dispositivos eletrocromáticos e de eletroluminescência [56-62].

Poliazenos e polinaftalenos com estruturas diferentes das estudadas nesta tese foram preparados por polimerização eletroquímica ou polimerização química [63-68]. Para exemplificar, a **Figura 1.10** mostra algumas diferentes formas de combinações entre azulenos.



**FIGURA 1.10-** Diferentes padrões de conectividade para o azuleno. Adaptado da ref. [69].

Sendo assim, a segunda parte da presente tese descreverá um estudo teórico que podem ajudar a prever estruturas e propriedades, além de estimular a síntese de uma nova classe de polímeros baseados em azuleno, como indicado na **Figura 1.11**. Os polímeros de naftaleno foram considerados principalmente como um sistema de referência para compará-los com os polímeros de azuleno. Esse trabalho teve início com um sistema de fusão dos monômeros azuleno e naftaleno até  $n=10$ . Por fim o estudo dos polímeros planos foi estendido ao ciclo e às fitas de Möbius [32,33] formadas por 20 monômeros. O [20]-plano-azuleno, [20]-plano-naftaleno, [20]-ciclo-azuleno, [20]-ciclo-naftaleno, [20]-Möbius-azuleno e [20]-Möbius-naftaleno, os quais foram comparados com os resultados dos nanotubos na literatura.



**FIGURA 1.11-**Estruturas de [n]-azuleno e [n]-naftaleno.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho possui como objetivo geral realizar um estudo teórico dos compostos azulfenos (grafenos baseados em azulenos), ANT (nanotubos de azulenos) e poliazulenos e polinaftalenos. Tais estudos visam elucidar as estruturas eletrônicas e vibracionais e comparar àquelas dos análogos do grafeno bem como estimular a síntese de uma nova classe de polímeros baseados em azuleno.

### 2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Otimizar as geometrias dos vários compostos grafeno, azulfenos, ANT e poliazulenos e polinaftalenos com o formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) e a correção de dispersão (DFT-D) e a teoria de perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2) com o software TURBOMOLE, utilizando o funcional híbrido de três parâmetros de Becke com as correções de gradiente fornecidas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr (B3LYP) com o conjunto de base 6-311G(d,p);
- ❖ Calcular suas propriedades eletrônicas (autoenergias, *gaps* HOMO-LUMO, densidades de estados, momento de dipolo e comprimento de ligação e distribuição de carga);
- ❖ Realizar cálculos de frequências vibracionais e verificar a possível convergência dessas para sistemas com até 20 moléculas quando comparados a sistemas maiores. Para azulenóides com menos de 20 moléculas de azulenos é esperado que esses tenham propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais distintas daquelas de sistemas maiores.

### 3 Fundamentação Teórica

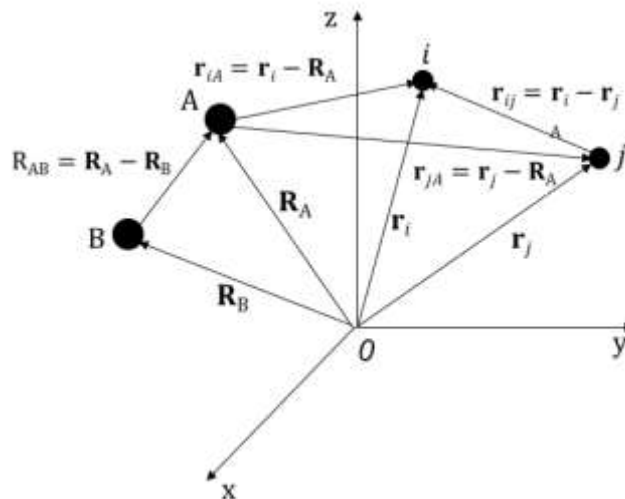
Este tópico focará no embasamento teórico das metodologias para resolver aproximadamente os problemas de muitos elétrons, como o Hartree-Fock, a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MPPT), teoria do funcional da densidade (DFT) e a correção de dispersão (DFT-D).

#### 3.1 A equação de Schrödinger

Um dos principais objetivos dos cálculos da estrutura eletrônica é resolver a equação de *Schrödinger* não relativística, independente do tempo,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o hamiltoniano de um sistema de núcleos e elétrons, descritos pelo vetor de posição  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{r}_i$ , respectivamente. Um sistema de coordenadas moleculares é mostrado na **Figura 3.1**.  $\Psi$  é a autofunção de onda e  $\varepsilon$  o autovalor da energia total do sistema. A distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $A$ -ésimo núcleo é  $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ ; a distância entre o  $i$ -ésimo  $j$ -ésimo elétron é  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , e a distância entre o  $A$ -ésimo núcleo e o  $B$ -ésimo núcleo é  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ . Em unidades atômicas (energia em Hartree e comprimento em Bohr),  $\hat{H}$  pode ser expandido como:



**FIGURA 3.1-** Representação espacial de um sistema de dois núcleos e dois elétrons.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

A forma compacta da Eq. (3.2) pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3.3)$$

Na equação acima,  $M_A$  é a razão entre a massa do núcleo  $A$  e a massa de um elétron e  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ . Os  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  são os operadores Laplacianos. Os dois primeiros termos da Eq. (3.2) são para a energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente. O terceiro termo representa a atração de Coulomb entre elétrons e núcleos. O quarto e o quinto termos representam a repulsão entre elétrons e entre os núcleos, respectivamente.

Infelizmente, os dois últimos termos da Eq. (3.3) nos impedem de separar os Hamiltonianos em partes eletrônicas e nucleares, o que de outra forma nos permitiria escrever a função de onda molecular simplesmente como um produto das funções de onda eletrônica e nuclear. Introduzimos agora a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) que consiste em separar os movimentos eletrônico do movimento nuclear [70].

### 3.1.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [70] é a primeira de várias aproximações usadas na simplificação da equação de Schrödinger, separando os graus de liberdade eletrônicos dos nucleares, dando dois conjuntos (acoplados), um para os elétrons e outro para os núcleos. Como os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, eles se movem mais lentamente. Portanto, para uma boa aproximação, pode-se considerar que os elétrons de uma molécula se movem no campo fixos dos núcleos. Dentro dessa aproximação, o segundo termo da Eq. (3.2), a energia cinética dos núcleos, pode ser negligenciado e o último termo da Eq.(3.2), a repulsão entre os núcleos, pode ser considerado constante [70,71]. Dentro do regime da aproximação de BO, o hamiltoniano eletrônico ( $\hat{H}_{el} = \hat{H}_{BO}$ ) que descreve o movimento de  $N$ -elétrons no campo fixos de  $M$  núcleos é

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}_{BO} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

Nesta expressão  $Z_A$  é o número atômico de  $A$ ,  $r_{ij}$  a distância entre elétrons  $i$  e  $j$ , e  $r_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ,  $N$  e  $M$  indicam,

respectivamente, os números de elétrons e núcleos dos sistemas. O primeiro termo do lado direito do  $\hat{H}_{el}$  corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo corresponde à energia potencial da atração elétron-núcleo e o último termo refere-se à energia potencial da repulsão elétron-elétron.

A solução para uma equação de Schrödinger envolvendo o Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (3.5)$$

fornece função de onda eletrônica,

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A), \quad (3.6)$$

que descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas ( $\mathbf{r}_i$ ), e parametricamente ( $\mathbf{R}_A$ ) das coordenadas nucleares. A energia eletrônica também depende de ( $\mathbf{R}_A$ ).

$$E_{ele} = E_{ele}(\mathbf{R}_A),$$

Por dependência paramétrica, entendemos que, para diferentes arranjos dos núcleos,  $\Psi_{el}$  é uma função diferente das coordenadas eletrônicas. As coordenadas nucleares não aparecem explicitamente em  $\Psi_{el}$  [71]. Além disso, para especificar completamente um elétron, é necessário, no entanto, especificar suas três coordenadas espaciais  $\mathbf{r}$  e seu spin ( $\omega$ ), denotamos essas quatro coordenadas coletivamente por  $\mathbf{x}$ ,

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\} \quad (3.7)$$

e a função de onda para um sistema  $N$ -elétron é escrita como  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ .

A energia total dos núcleos fixos também incluirá o termo constante de repulsão nuclear que leva a,

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.8)$$

A seguir, o subscrito “ $el$ ” será descartado.

Vale ressaltar, que é preciso ter em mente que, apesar de resolvermos as versões da Eq. (3.5) e Eq. (3.8) em que a aproximação de BO é feita, a aproximação de BO certamente não é válida para a universalidade de casos. Sabe-se que a aproximação de BO será interrompida quando houver múltiplas superfícies de energia potencial próximas umas das outras em energia ou cruzando-se. A adsorção dissociativa de moléculas em superfícies metálicas é um exemplo recente conhecido. Da mesma forma, reações envolvendo transferência de hidrogênio e próton podem

ser suscetíveis a falhas na aproximação de BO. Portanto, mais cautela deve ser exercida ao lidar com sistemas como esses [72-74]. Apesar da forma enganosamente simples da Eq. (3.5), sua solução exata para qualquer sistema, exceto o mais simples dos sistemas, permanece até os dias atuais um grande desafio.

### 3.1.2 Determinantes de Slater

Os elétrons são férmions e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Isso requer que a função de onda de muitos elétrons seja antissimétrica em relação à troca das coordenadas  $\mathbf{x}$  de dois desses elétrons [71],

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (3.9)$$

Os determinantes de Slater satisfazem essa condição antissimétrica através de uma combinação linear apropriada de produtos Hartree [71]. Por exemplo, um caso de dois elétrons que ocupam os spins-orbitais  $\chi_i$  e  $\chi_j$ . Se colocarmos o elétron 1 em  $\chi_i$  e o elétron 2 em  $\chi_j$ , teremos,

$$\Psi_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \quad (3.10)$$

Por outro lado, se colocarmos o elétron um em  $\chi_j$  e o elétron dois em  $\chi_i$ , teremos,

$$\Psi_{21}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (3.11)$$

tomamos uma combinação linear destas duas funções de onda para que o princípio da antissimetricidade seja satisfeito, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2} \left( \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2) \right) \quad (3.12)$$

onde o fator  $2^{-1/2}$  é um fator de normalização da função de onda. Pode-se observar que a *antissimetria* é garantida durante a troca das coordenadas do elétron 1 e elétron 2:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (3.13)$$

Se ambos os elétrons ocuparem o mesmo spin-orbital ( $i = j$ ), e assim o princípio da antissimetria é obedecido, ou seja, não mais do que um elétron pode ocupar o mesmo spin-orbital (Princípio de Exclusão de Pauli) [71].

A função de onda antissimétrica da Eq. (3.12) pode ser reescrita como um determinante,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (3.14)$$

e este é chamado de *determinante de Slater*. Para um sistema de  $N$ -elétrons, a generalização da Eq.(3.14) é

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.15)$$

O fator  $(N!)^{-1/2}$  é um fator de normalização. Observe que as linhas do determinante Slater de  $N$ -elétrons são classificadas por elétrons: primeira linha ( $\mathbf{x}_1$ ), segunda linha ( $\mathbf{x}_2$ ),..., linha final ( $\mathbf{x}_N$ ). As colunas são classificadas por spin-orbitais: primeira coluna ( $\chi_i$ ), segunda ( $\chi_j$ ),..., coluna final ( $\chi_k$ ). A troca das coordenadas de dois elétrons é igual à troca de duas linhas do determinante Slater, que alterará seu sinal [71]. Assim, o determinante de Slater atende ao requisito de antissimetria. Além disso, ter dois elétrons ocupando o mesmo spin-orbital corresponde a ter duas colunas do determinante idênticas, o que leva ao determinante ser zero. É conveniente usar uma notação abreviada para um determinante Slater que mostra apenas os elementos diagonais:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (3.16)$$

Além disso, se a ordem dos elétrons é sempre  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ , então

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i\chi_j \dots \chi_k\rangle \quad (3.17)$$

## 3.2 A aproximação Hartree-Fock

Entre as maneiras aproximadas de resolver a Eq. (3.5), o método Hartree-Fock (HF) tem uma posição de destaque, pois muitas vezes abre caminho para cálculos mais precisos na química quântica. Ao mesmo tempo, o método HF também é amplamente utilizado por si só para estudar vários problemas da ciência dos materiais, como adsorção [75], defeitos em sólidos [76], e estrutura eletrônica de isoladores [77]. Nesta seção, apresentamos uma breve descrição do método HF.

O método HF começa com o uso de apenas um determinante de Slater [71] como uma aproximação à função de onda do estado fundamental do sistema de  $N$ -elétrons:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle \quad (3.18)$$

Dessa forma, a escolha da função de onda de aproximação garante uma descrição adequada do elétron que obedece ao princípio de exclusão de Pauli [71]. Para obter a melhor aproximação possível nessa forma monodeterminantal é preciso



desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, por exemplo, dos *spin-orbitais*, que comporão o determinante de Slater. Esse critério é obtido usando o princípio variacional. Da equação de Schrödinger resulta que a energia de um sistema é dada por

$$E_0 = \frac{\int \langle \Psi(\mathbf{x}) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{x}) \rangle d\mathbf{x}}{\int \langle \Psi(\mathbf{x}) | \Psi(\mathbf{x}) \rangle d\mathbf{x}} \quad (3.19)$$

então, podemos variar sistematicamente os *spin-orbitais*  $\{\chi_a\}$ , enquanto restringimos que eles são ortonormais,  $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$ , até que o mínimo eletrônico  $E_0$  seja alcançado. Isso leva à expressão de energia HF,

$$\begin{aligned} E_{HF} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle &= \sum_a \int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_a(1) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ab} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) \\ &- \frac{1}{2} \sum_{ab} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Cada termo no lado direito na Eq. (3.20) será explicado a seguir.

O primeiro termo,

$$\int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_a(1) = \langle \chi_a(1) | h | \chi_a(1) \rangle \quad (3.21)$$

$$h = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} ,$$

é a energia cinética e a energia potencial para a atração dos núcleos de um único elétron. Os dois últimos termos da Eq. (3.20) estão envolvendo dois elétrons, e o primeiro é o termo de Coulomb e o outro é o termo de troca que surge da natureza antissimétrica do determinante de Slater. Para o termo Coulomb, tem a interpretação clássica de que representa as interações de Coulomb entre dois elétrons. É conveniente definir um operador Coulomb,

$$J_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} . \quad (3.22)$$

Em seguida, o termo Coulomb pode ser escrito como,

$$\langle \chi_a(1) | J_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) . \quad (3.23)$$

O termo de troca não tem uma interpretação clássica simples como o termo de Coulomb, mas podemos definir um operador de troca por seus efeitos ao operar em  $\chi_a(1)$ :

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) . \quad (3.24)$$

Como fica evidente na equação acima,  $K_b(1)$  leva a uma troca da variável nos dois spin-orbitais. Além disso, o operador de troca  $K_b(1)$  é considerado um operador não-local, pois os resultados de  $K_b(1)$  operando no spin-orbital  $\chi_a$  dependerão do valor de  $\chi_a$  em todo o espaço. Em seguida, o termo de troca pode ser escrito como,

$$\langle \chi_a(1) | K_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) \quad (3.25)$$

Até isso, podemos escrever a equação de Hartree-Fock como uma equação de autovalor:

$$\left[ h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right] \chi_a(1) = E_a \chi_a(1) . \quad (3.26)$$

Além disso, para eliminar a restrição na soma ( $b \neq a$ ), definimos um novo operador, o operador Fock, por

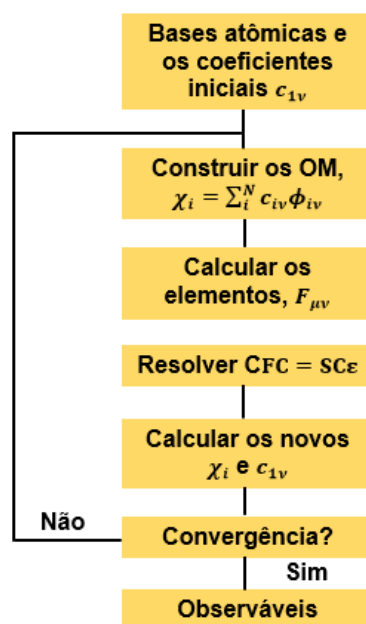
$$f(1) = h(1) + \sum_b J_b(1) - K_b(1) . \quad (3.27)$$

O operador Fock é a soma do operador  $h(1)$  e um operador potencial de um elétron eficaz chamado potencial Hartree-Fock  $v_{(1)}^{HF} = \sum_b J_b(1) - K_b(1)$ . A partir da Eq. (3.27), a teoria de Hartree-Fock é um método de partícula única. Para que a equação de Hartree-Fock se torne:

$$f|\chi_a\rangle = E_a|\chi_a\rangle . \quad (3.28)$$

Embora a Eq. (3.28) seja a que devemos resolver para obter  $|\chi_a\rangle$ , as Eq. (3.22) e (3.24) revelam que é necessário conhecer todas as demais funções de onda ocupadas a fim de montar os operadores  $J_b$  e  $K_b$ , e assim obter  $|\chi_a\rangle$ . Para resolver essa dificuldade, podemos fazer uma suposição sobre a forma inicial de todas as funções de onda de um elétron, usá-las nas definições dos operadores de Coulomb e de troca, e resolver as equações de HF. Este processo é repetido usando funções de onda recém obtidas até que cada ciclo de cálculos mantenha as  $E$  e as funções de onda  $|\chi_a\rangle$  inalteradas dentro de um certo critério definido. Essa é a origem do termo *campo autoconsistente* (SCF-Self-Consistent Field) para este tipo geral de

procedimento, e do termo *campo autoconsistente* de Hartree-Fock (HF-SCF-*Hartree-Fock Self-Consistent Field*) para a abordagem baseada na aproximação orbital [71] veja a [Figura 3.2](#).



**FIGURA 3.2-** Fluxograma do ciclo autoconsistente do método HF.

### 3.3 Métodos pós-Hartree-Fock

O principal problema no método Hartree-Fock é que ele negligencia a correlação eletrônica [78]. É comum se definir a contribuição da energia de correlação como a diferença entre a energia exata não relativista ( $E_{exata}$ ) e a energia Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) em um conjunto de base completa [79].

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (3.29)$$

A  $E_{corr}$  é negativa porque  $E_{HF}$  é sempre o limite superior do  $E_{exata}$ . A energia de correlação ausente é tipicamente uma fração muito pequena da energia total. No entanto, pode ser uma contribuição muito importante para muitos sistemas de interesse físico e químico. Por exemplo, o método restrito de Hartree-Fock não pode descrever a dissociação de  $H_2$  em dois átomos de H de camada aberta. Ou pelo menos um quarto da força das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água vem de correlações além da HF [80].

Os métodos pós-Hartree-Fock tem como objetivo melhorar o Hartree-Fock, levando em consideração a correlação eletrônica que é ausente no método HF. Esses métodos incluem interação de configuração (*CI-Configuration Interaction*),

teoria de perturbação de Møller-Plesset e *coupled cluster*. Para os métodos de CI, uma combinação linear de determinantes de Slater em vez de um único determinante de Slater em Hartree-Fock é usada para aproximar a função de onda. E no método de *coupled cluster*, a correlação eletrônica é tratada através do uso do chamado operador de agrupamento. Os métodos CI e *coupled cluster* não foram utilizados nesta tese, portanto não serão mais discutidos. Portanto, a teoria da perturbação de Møller-Plesset que usamos na tese será agora brevemente introduzida.

### 3.3.1 A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Diversos outros métodos têm sido desenvolvidos para incluir a correlação eletrônica. Um desses métodos é a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MPPT-*Møller-Plesset Perturbation Theory*) [71,81]. Ele baseia-se na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT-*Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory*) [82], na qual o hamiltoniano total de um sistema é particionado como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (3.30)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o hamiltoniano não perturbado (também chamado hamiltoniano de referência), e,  $\hat{H}'$ , é uma perturbação aplicada a  $\hat{H}_0$ . Supõe-se que a perturbação seja suficientemente “pequena”, no sentido de que a solução exata difira pouco da solução não perturbada.

Suponha-se que desejamos resolver o problema de autovalor

$$\hat{H}|\Psi_i^0\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')|\Psi_i^0\rangle = E_i|\Psi_i^0\rangle \quad (0 \leq \lambda \leq 1) \quad (3.31)$$

onde conhecemos as autofunções e os autovalores de  $\hat{H}_0$ , ou seja,

$$\hat{H}_0|\Psi_i^0\rangle = E_i^0|\Psi_i^0\rangle, \quad (3.32)$$

e  $\lambda$  é um parâmetro introduzido para facilitar o ordenamento das correções na energia e na função de onda. O caso  $\lambda = 0$  representa o problema não perturbado descrito pela Eq. (3.32) e  $\lambda = 1$  representa o caso de força total Eq. (3.30) que estabelecemos no final do cálculo. A teoria de RSPT baseia-se na expansão de perturbação padrão das autofunções e autovalores nas potências de  $\lambda$ , isto é,

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^0\rangle + \lambda|\Psi_i^1\rangle + \lambda^2|\Psi_i^2\rangle + \dots \quad (3.33)$$

$$E_i = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots \quad (3.34)$$

então tomamos a autofunção de  $\hat{H}_0$  para ser normalizada ( $\langle \Psi_i^0 | \Psi_i \rangle = 1$ ).

Portanto, multiplicando a Eq. (3.33) por  $\langle \Psi_i |$  nós temos,

$$\langle \Psi_i^0 | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i^0 | \Psi_i^0 \rangle + \lambda \langle \Psi_i^0 | \Psi_i^1 \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_i^0 | \Psi_i^2 \rangle + \dots = 1 \quad (3.35)$$

A equação acima vale para todos os valores de  $\lambda$  e os coeficientes  $\lambda$  de ambos os lados devem ser iguais, portanto, temos

$$\langle \Psi_i^0 | \Psi_i^n \rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.36)$$

Substituindo a Eq. (3.33) e Eq. (3.34) na Eq. (3.31), e igualando coeficientes de  $\lambda^n$ , nós encontramos

$$\hat{H}_0 | \Psi_i^0 \rangle = E_i^0 | \Psi_i^0 \rangle \quad n = 0 \quad (3.37a)$$

$$\hat{H}_0 | \Psi_i^1 \rangle + \hat{H}' | \Psi_i^0 \rangle = E_i^0 | \Psi_i^1 \rangle + E_i^1 | \Psi_i^0 \rangle \quad n = 1 \quad (3.37b)$$

$$\hat{H}_0 | \Psi_i^2 \rangle + \hat{H}' | \Psi_i^1 \rangle = E_i^0 | \Psi_i^2 \rangle + E_i^1 | \Psi_i^1 \rangle + E_i^2 | \Psi_i^0 \rangle \quad n = 2 \quad (3.37c)$$

$$\hat{H}_0 | \Psi_i^3 \rangle + \hat{H}' | \Psi_i^2 \rangle = E_i^0 | \Psi_i^3 \rangle + E_i^1 | \Psi_i^2 \rangle + E_i^2 | \Psi_i^1 \rangle + E_i^3 | \Psi_i^0 \rangle \quad n = 3 \quad (3.37d)$$

e assim por diante. Multiplicando cada uma dessas equações por  $\langle \Psi_i |$  e usando a relação de ortogonalidade da Eq. (3.35), obtemos as seguintes expressões para as energias de  $n$ -ésima ordem

$$E_i^0 = \langle \Psi_i^0 | \hat{H}^0 | \Psi_i^0 \rangle \quad (3.38a)$$

$$E_i^1 = \langle \Psi_i^0 | \hat{H}' | \Psi_i^0 \rangle \quad (3.38b)$$

$$E_i^2 = \langle \Psi_i^0 | \hat{H}' | \Psi_i^1 \rangle \quad (3.38c)$$

$$E_i^3 = \langle \Psi_i | \hat{H}' | \Psi_i^2 \rangle \quad (3.38d)$$

O conjunto de equações na Eq. (3.37) e Eq. (3.38) descrevem a tarefa básica da teoria da perturbação de muitos corpos que resolve a Eq. (3.37) para obter a função de onda e a Eq. (3.38) para determinar a energia de ordem diferente. Primeiro considere a Eq. (3.37b), que determina a função de onda de primeira ordem  $|\Psi_i^1\rangle$ . Isso pode ser reescrito como

$$(E_i^0 - \hat{H}_0) | \Psi_i^1 \rangle = (\hat{H}' - E_i^1) | \Psi_i^0 \rangle = (\hat{H}' - \langle \Psi_i^0 | \hat{H}' | \Psi_i^0 \rangle) | \Psi_i^0 \rangle \quad (3.39)$$

Além disso, a função de onda de perturbação de primeira ordem pode ser expandida como,

$$|\Psi_i^1\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n | \Psi_i^1 \rangle \quad (3.40)$$

onde não inclui o termo  $n = i$ . Multiplicando a Eq. (3.39) por  $\langle \Psi_n |$ , nós teremos

$$(E_i^0 - E_n^0) \langle \Psi_n | \Psi_i^1 \rangle = \langle \Psi_n | \hat{H}' | \Psi_i^0 \rangle. \quad (3.41)$$

Usando a expansão da Eq. (3.40) e inserindo na Eq. (3.38c) para a energia de segunda ordem, obtemos,

$$E_i^2 = \langle \Psi_n | \hat{H}' | \Psi_i^1 \rangle = \sum_{n \neq i} |\langle \Psi_i^0 | \hat{H}' | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \Psi_i^1 \rangle|, \quad (3.42)$$

e, portanto, usando a Eq. (3.41), finalmente temos,

$$E_i^2 = \sum_{n \neq i} \frac{\langle \Psi_i^0 | \hat{H}' | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{H}' | \Psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_n^0} \quad (3.43)$$

Termos de energia de ordem superior podem ser obtidos de maneira semelhante, embora cada vez mais complexa. Até agora, a teoria tem sido completamente geral. Para aplicar a teoria da perturbação nos cálculos de correlação eletrônica, o Hamiltoniano não perturbado  $\hat{H}_0$  deve ser selecionado. A escolha mais comum é considerar isso como uma soma dos operadores Fock, definida na Eq. (3.27), levando à teoria perturbativa de Møller–Plesset (MP) [83]:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N F_i \sum_{i=1}^N (h_i + v_{(i)}^{\text{HF}}) \quad (3.44)$$

e o Hamiltoniano perturbador  $\hat{H}'$  é obtido como

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v_{(i)}^{\text{HF}}. \quad (3.45)$$

Agora começamos a derivar a energia de correlação eletrônica usando a teoria MP, principalmente, nos concentramos na energia de segunda ordem, que é o método MP2. Primeiro, a função de onda Hartree-Fock  $|\Psi_0\rangle$  é uma autofunção de  $\hat{H}_0$ ,

$$\hat{H}_0 |\Psi_0\rangle = E_0^0 |\Psi_0\rangle \quad (3.46)$$

com o autovalor  $E_0^0$ . O resultado geral para a energia de segunda ordem foi mostrado na Eq. (3.43). Isso envolve os elementos da matriz do operador de perturbação entre a função de onda de referência Hartree-Fock e todos os possíveis estados excitados. No entanto, o operador de perturbação é um operador de dois elétrons, o que significa que todos os elementos da matriz que envolvem excitações triplo, quádruplo etc., são zero. Isso deixa apenas excitações únicas e duplas. Além disso, os estados de excitação única não trazem contribuições, pois também são zero, como mostrado abaixo,

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_i^a \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} - \sum_{j=1}^N F_j | \Psi_i^a \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i^a \rangle - \Psi_0 | \sum_{j=1}^N F_j | \Psi_i^a \rangle \quad (3.47) \\
&= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i^a \rangle - \varepsilon_a \langle \Psi_0 | \Psi_i^a \rangle .
\end{aligned}$$

O primeiro colchete na linha final da equação acima é zero devido ao teorema de Brillouin [71], e o segundo também é zero devido à ortogonalidade das funções das ondas. Portanto, as únicas excitações restantes são duplas. Aqui, os estados ocupados são apresentados como  $(i, j, k, \dots)$  e os estados desocupados são apresentados como  $(a, b, c, \dots)$ ,

$$E_i^2 = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_{ij}^{ab} \rangle}{E_0^0 - E_{ij}^{ab}} . \quad (3.48)$$

Os elementos da matriz entre o Hartree-Fock e o estado duplamente excitado são dados por integrais de dois elétrons sobre os orbitais moleculares. A diferença na energia total entre dois determinantes Slater torna-se uma diferença nas energias orbitais moleculares. Assim, a expressão explícita para MP2 se torna,

$$E_i^2 = \sum_{i < j}^{ocupado} \sum_{a < b}^{virtual} \frac{[\langle \psi_i \psi_j | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_a \psi_b \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} . \quad (3.49)$$

Na equação acima, o  $\psi_i, \psi_j$  são os orbitais ocupados e  $\psi_a, \psi_b$  são os orbitais virtuais (desocupados). A  $\varepsilon_i, \varepsilon_j, \varepsilon_a$  e  $\varepsilon_b$  são as energias dos correspondentes orbitais. O método MP2 mostra melhorias em relação ao Hartree-Fock em muitos aspectos nos cálculos da estrutura eletrônica [84,85]. Por exemplo, o MP2 pode capturar interações não-covalentes fracas, como dispersão, pelas quais a Hartree-Fock falha completamente. Também a geometria (conjunto de testes G3) prevista no MP2 mostra muitas melhorias em relação à Hartree-Fock em comparação com as medições experimentais [86]. Vale ressaltar, no entanto, que a teoria da perturbação de Müller-Plesset não é apropriada para sistemas verdadeiramente metálicos e para algumas propriedades moleculares, como constantes espectroscópicas, que não são necessariamente convergidas quando as ordens são altas, ou a convergência é lenta ou oscilatória [87]. Apesar disso, o MP2 é um método pós-Hartree-Fock muito poderoso e útil, considerando sua precisão e escala ( $N^5$ ) e amplamente utilizado nos cálculos da estrutura eletrônica do sistema molecular.

## 3.4 A Teoria do Funcional da Densidade

Na seção anterior, introduzimos várias maneiras diferentes de resolver aproximadamente a equação eletrônica de Schrödinger, como o método de Hartree-Fock, a teoria de perturbações de Møller-Plesset. Esses métodos diferentes compartilham um recurso comum: todos eles contam com a função de onda de muitos corpos como uma quantidade fundamental.

Uma técnica que ganhou considerável fundamentação nos últimos anos, tornando-se uma das mais utilizadas nos cálculos de estrutura molecular e estrutura eletrônica de sólidos, é a teoria do funcional da densidade (DFT- *Density Functional Theory*). Problemas que, tradicionalmente, eram tratados por métodos *ab initio* Hartree-Fock e pós Hartree-Fock, são tratados utilizando-se a DFT, o que possibilita, um acordo melhor com os valores experimentais disponíveis. A DFT emprega a densidade de elétrons  $\rho(\mathbf{r})$  como uma variável básica, em vez da função de ondas de muitos elétrons, o que a torna computacionalmente viável mesmo para sistemas grandes, como aglomerados e sólidos. A DFT baseia-se nos teoremas provados por Hohenberg e Kohn em 1964 para o sistema  $N$ -elétrons no estado fundamental.

### 3.4.1 Teoria de Thomas-Fermi

A primeira tentativa de se utilizar a densidade eletrônica  $\rho$  como variável básica na descrição de um sistema eletrônico ocorreu com Drude no começo do século XX [88], apenas três anos após a descoberta do elétron por Thomson e antes mesmo da formulação da equação de Schrödinger que data de 1925 [89]. Drude aplicou a teoria cinética dos gases a um metal, considerando como um gás homogêneo de elétrons, ou seja, como um sistema de partículas independentes, sem interação intereletrônica, no desenvolvimento de sua teoria sobre condução térmica e elétrica. Mais tarde, de forma independente Thomas e Fermi [90,91], utilizou-se de argumentos estatísticos para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e desenvolver o funcional de energia.

Thomas e Fermi [90,91] propuseram um novo esquema baseado na densidade eletrônica dos sistemas,  $\rho(\mathbf{r})$ . Neste modelo, os elétrons ainda são tratados como partículas independentes, mas o formalismo do modelo já contém princípios quânticos, como, por exemplo, o princípio de exclusão de Pauli.

Primeiro, vamos definir a densidade eletrônica,



$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N . \quad (3.50)$$

a  $\rho(\mathbf{r})$  determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos  $N$  elétrons dentro do volume  $\mathbf{r}$ , mas com spin arbitrário, enquanto os outros  $N - 1$  elétrons têm posições arbitrárias e spin no estado representado por  $\Psi$ . Essa é uma função simples não negativa de três variáveis,  $(x, y, z)$ , integrada ao número total de elétrons,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N . \quad (3.51)$$

Na teoria de Thomas-Fermi, a energia cinética dos elétrons é derivada da teoria estatística quântica baseada no gás de elétron uniforme, mas a interação entre núcleo-elétron e elétron-elétron é tratada classicamente. Dentro deste modelo, a energia cinética dos elétrons é definida como,

$$T[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (3.52)$$

com,

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2,871 . \quad (3.53)$$

A partir da equação acima, é feita uma aproximação de que a energia cinética do elétron depende apenas exclusivamente da densidade do elétron. Somando a interação entre núcleo-elétron e elétron-elétron na Eq. (3.52), é obtida uma energia total em termos de densidade de elétrons,

$$T[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (3.54)$$

O segundo e o terceiro termos são as interações elétron-núcleo e elétron-elétron, respectivamente.

A importância desse modelo simples de Thomas-Fermi não é o desempenho de calcular a energia do estado fundamental e densidade, mas mais como ilustração de que a energia pode ser determinada puramente usando a densidade de elétrons.

### 3.4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Hohenberg e Kohn [92] estabeleceram dois teoremas nos quais a DFT foi construída. Esses teoremas podem ser provados de uma forma simples. Consideremos um sistema com  $N$  elétrons sendo  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  o vetor posição do  $i$ -ésimo elétron.

O primeiro teorema Hohenberg-Kohn demonstra que o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . A primeira parte foi provada de uma maneira simples e extremamente elegante, usando o princípio de *reductio ad absurdum*.

Suponha que exista uma densidade  $\rho(\mathbf{r})$  exata do estado fundamental e que esse estado fundamental seja não-degenerado. Digamos que existem dois potenciais externos que produzem dois Hamiltonianos diferentes e, portanto, duas funções de ondas e energias de estado fundamental diferentes.

$$v(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \rightarrow E_0 \quad (3.55a)$$

$$v'(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{H}' \rightarrow \Psi' \rightarrow E'_0 \quad (3.55b)$$

De acordo com o princípio variacional, tem-se

$$\begin{aligned} E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &< \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}')] d\mathbf{r} , \end{aligned} \quad (3.56)$$

onde  $E_0$  e  $E'_0$  ( $E_0 \neq E'_0$ ) corresponde às energias do estado fundamental para  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ , respectivamente. Da mesma forma, podemos considerar uma função de onda tentativa  $\Psi$  para  $\hat{H}'$  onde podemos obter

$$\begin{aligned} E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}')] d\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (3.57)$$

Somando-se Eq. (2.56) e Eq. (2.57), obteremos,

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (3.58)$$

Portanto, não pode haver dois potenciais externos  $v(\mathbf{r})$  diferentes que possam dar a mesma densidade  $\rho(\mathbf{r})$ . Assim  $\rho(\mathbf{r})$  unicamente determina  $v(\mathbf{r})$  e todas as propriedades do estado fundamental.

Agora podemos escrever a energia  $E$  explicitamente em função da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned} E = E_v[\rho] &= T[\rho] + T_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] , \end{aligned} \quad (3.59)$$

onde,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] . \quad (3.60)$$

Observe aqui que  $F_{HK}[\rho]$  depende apenas da  $\rho$  e independente de qualquer potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Assim,  $F_{HK}[\rho]$  é um funcional universal de  $\rho$ .

Anteriormente, o teorema variacional sugeria tentar muitas funções de onda diferentes, a fim de encontrar aquela com energia mínima como a melhor aproximação à verdadeira função de onda. Agora que a energia é expressa em termos de densidade, é necessária uma ideia análoga. Isso vem na forma do segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

O segundo teorema Hohenberg-Kohn estabelece o princípio variacional da densidade eletrônica e afirma que:

A energia estado fundamental  $E_0$ , é mínima para a densidade eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ , exata.

Assim, estabeleceu-se que qualquer densidade eletrônica tentativa (ou aproximada),  $\rho'(\mathbf{r})$ , de modo que se satisfaçam as duas condições abaixo:

$$\rho'(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (3.61)$$

$$\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (3.62)$$

A energia total do estado fundamental será sempre menor ou igual à energia total exata do sistema, dessa forma, temos:

$$E_0 = E_v[\rho(\mathbf{r})] \leq E_v[\rho'(\mathbf{r})] \quad (3.63)$$

De acordo com o princípio variacional e utilizando o funcional universal de Hohenberg-Kohn a Eq. (3.63) é apresentada na seguinte forma:

Seguindo a primeira parte do teorema, suponha que a função de onda no estado fundamental seja  $\Psi$  e sua densidade de elétrons relacionada seja  $\rho$ . Assim, a  $\rho$  defini seu próprio potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Se houver outra função de onda  $\Psi'$  com uma variação arbitrária de  $\Psi$  e sua densidade de elétrons for  $\rho'$ , então podemos obter,

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \int \rho'(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + F_{\text{HK}}[\rho'] = E[\rho'] \geq E[\rho] \quad (3.64)$$

Portanto, a energia atingirá o mínimo somente quando a densidade de elétrons for a densidade de elétrons no estado fundamental.

### 3.4.3 As Equações de Kohn-Sham

A partir do teorema de Hohenberg-Kohn, podemos obter a energia do estado fundamental, minimizando o funcional da energia,

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (3.65)$$

Embora o teorema de Hohenberg-Kohn forneça uma prova em princípio de que a energia total possa ser obtida a partir da densidade do estado fundamental,

ainda não se sabia como obter a  $\rho(\mathbf{r})$  ou o  $F_{\text{HK}}(\rho(\mathbf{r}))$ . Em 1965, Kohn e Sham [74] publicaram um artigo que transformou a teoria funcional da densidade em uma teoria prática da estrutura eletrônica. Kohn e Sham reconheceram que o fracasso da teoria de Thomas-Fermi resultou principalmente da má descrição da energia cinética. Para solucionar esse problema, eles decidiram reintroduzir a ideia de orbitais de um elétron e aproximar a energia cinética do sistema pela energia cinética de elétrons não interagindo. Isso levou à equação central em Kohn-Sham DFT, que é a equação de Schrödinger de um elétron expressa como:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad (3.66)$$

Aqui  $\psi_i^{KS}$  são os orbital de Kohn-Sham e a densidade eletrônica é expressa por,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i^{KS}|^2 . \quad (3.67)$$

Os termos no lado esquerdo da Eq. (3.66) são a energia cinética do sistema de referência que não interage, o potencial externo, o potencial de Hartree e o *potencial de troca-correlação*, respectivamente. A  $\varepsilon_i^{KS}$  corresponde às energias dos orbitais Kohn-Sham. Além disso, o *potencial de troca-correlação* é dado por,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.68)$$

em que  $E_{xc}[\rho]$  é o funcional de *troca-correlação*. Além disso, podemos definir um potencial efetivo  $v_{ef}(\mathbf{r})$  que é,

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) . \quad (3.69)$$

Isso permite a Eq. (3.66) para ser reescrito de forma mais compacta,

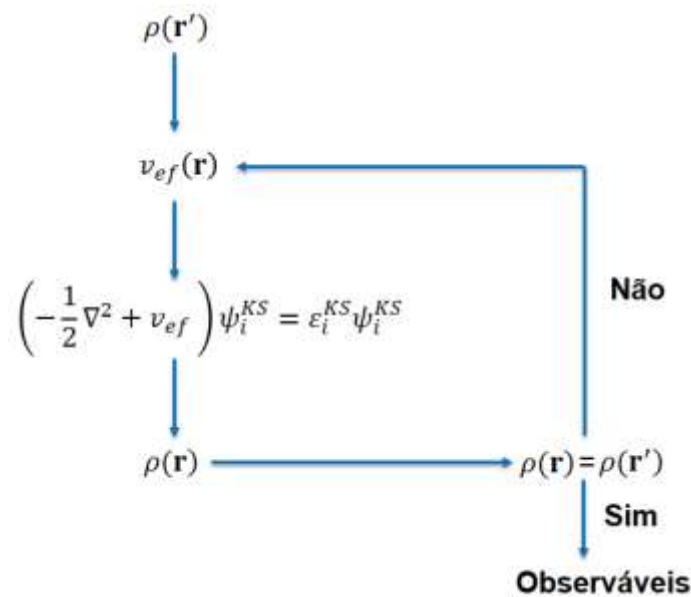
$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef} \right) \psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (3.70)$$

Finalmente, a energia total pode ser determinada a partir da densidade resultante através

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) . \quad (3.71)$$

As equações (3.70), (3.67) e (3.68) são as famosas equações de Kohn-Sham. Note que o  $v_{ef}$  depende de  $\rho(\mathbf{r})$  através da Eq. (3.69). Portanto, a equação de

Kohn-Sham deve ser resolvida pelo método autoconsistente. Na **Figura 3.3** é mostrado o procedimento autoconsistente de Kohn-Sham. O procedimento geral é começar com uma estimativa inicial da densidade eletrônica, construir o  $v_{ef}$  da Eq. (3.69) e, em seguida, obtenha os orbitais de Kohn-Sham. Com base nesses orbitais, uma nova densidade é obtida na Eq. (3.67) e o processo repetido até que a convergência seja alcançada. Finalmente, a energia total será calculada a partir da Eq. (3.71) com a densidade final de elétrons. Se cada termo na funcionalidade energética de Kohn-Sham fosse conhecido, poderíamos obter a densidade exata do estado fundamental e a energia total. Infelizmente, há um termo desconhecido ( $x_c$ ), o funcional de troca-correlação funcional ( $E_{xc}$ ). O  $E_{xc}$  inclui os aspectos não clássicos da interação elétron-elétron, juntamente com a componente da energia cinética do sistema real diferente do sistema fictício de não interação. Como o  $E_{xc}$  não é conhecido exatamente, é necessário aproximá-lo, que é o foco da próxima seção.



**FIGURA 3.3-** Procedimento autoconsistente de resolução das equações de Kohn-Sham.

### 3.4.4 O termo de troca e correlação

Para usar as equações de Kohn-Sham, precisamos saber qual é a forma funcional da energia de troca-correlação. No entanto, a forma exata de  $E_{xc}$  não é conhecida. Assim, desde o nascimento da DFT, algum tipo de aproximação para  $E_{xc}$  foi usada. Até agora, há uma grande lista de aproximações com níveis variados de complexidade.

A primeira e mais simples aproximação foi proposta por Kohn-Sham em 1965 é conhecida como Aproximação Local da Densidade (LDA-*Local Density Approximation*).

A energia de troca-correlação pode ser escrita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}(\rho(\mathbf{r})) d(\mathbf{r}) , \quad (3.72)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^{unif}$  é a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade ( $\rho(\mathbf{r})$ ), isto é, a densidade de energia de troca-correlação é considerada como de um gás de elétron uniforme de mesma densidade. A energia de troca é conhecida exatamente e a energia de correlação é obtida ajustando-se aos estudos de muitos corpos de Gell-Mann e Brueckner e Ceperly e Alder [93,94]. As funções modernas de LDA tendem a ser extremamente semelhantes, diferindo apenas no modo como suas contribuições de correlação foram ajustadas aos dados de gases de elétrons livres para muitos corpos. Estritamente, o LDA é válido apenas para densidades que variam lentamente. A experiência com cálculos de átomos, moléculas e sólidos mostra que a Eq. (3.89) em geral também pode ser aplicado a esses sistemas. De fato, o LDA funciona surpreendentemente bem e muito do conhecimento atual das superfícies de metal ou semicondutor (Si ou GaAs) vem de simulações de LDA. Uma racionalização parcial do sucesso da LDA é fornecida pela observação de que ela satisfaz um número de chamadas regras de soma [95-98].

Posteriormente, para melhorar os resultados obtidos com o modelo LDA foi proposta a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA-*Generalised Gradient Approximation*) [99], nesta aproximação as energias troca-correlação são dependentes tanto da densidade,  $\rho(\mathbf{r})$ , quanto do gradiente da densidade,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , de forma a levar em consideração a heterogeneidade da densidade real, que pode ser expressa na forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}(\rho(\mathbf{r})) \nabla\rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) . \quad (3.73)$$

Isso pode levar a uma grande melhoria em relação aos resultados da LDA, com a precisão aproximando-se da dos métodos de função de onda correlacionados, como o MP2, e em alguns casos superando esses [100].

Embora exista apenas um LDA, existem várias parametrizações diferentes do GGA. Atualmente as mais utilizadas nos trabalhos desenvolvidos são de

Perdew, Burke e Erzenhof [101], de Lee-Yang-Parr (LYP) [102], de Perdew e Wang [103] de Perdew [104] e de Becke [105].

Alguns dos funcionais são chamados funcionais híbridos. Esses funcionais de quarta geração adicionam “troca exata” de teoria de Hartree-Fock a algum tratamento convencional da troca-correlação de DFT. O mais amplamente utilizado, particularmente na comunidade química, é o funcional B3LYP [106]. Este funcional apresenta alguns problemas, quanto (1) à medida que os sistemas se tornarem maiores, (2) as energias das barreiras reacionais, (3) a entalpia de dissociação de ligação, (4) a interação de van der Waals [107,108]. Mesmo, assim, o funcional B3LYP tem sido reportado recentemente em revistas especializadas [109-114], mostrando desta forma, que apesar de suas limitações, possui eficácia em estudos teóricos. Logo, o B3LYP foi o funcional escolhido para a realização do estudo teórico abordado nesta tese.

Assim, o funcional híbrido B3LYP é definido da seguinte forma:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{\text{LSDA}} + a_0E_x^{\text{HF}} + a_xE_x^{\text{B88}} + (1 - a_c)E_c^{\text{VWN}} + a_cE_c^{\text{LYP}} \quad (3.74)$$

Onde o termo  $E_x^{\text{LSDA}}$  denota o funcional de troca baseado no método do gás uniforme de elétrons, com o efeito de spin,  $E_x^{\text{HF}}$  é o termo de troca nas equações Hartree-Fock, o termo  $E_x^{\text{B88}}$  é o funcional de Becke [115],  $E_c^{\text{VWN}}$  denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair [116] e  $E_c^{\text{LYP}}$  utiliza o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr [117]. Os valores das constantes obtidas pelos ajustes com valores experimentais das energias de atomizações moleculares são:  $a_0 = 0,20$ ;  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  [118].

### 3.4.5 Correção por dispersão

Estudos em meados da década de 90 mostraram que as aproximações comuns da Teoria do Funcional da Densidade de Kohn–Sham (KS-DFT), devido à sua natureza semilocal, descreviam incorretamente o decaimento assintótico da densidade de elétrons e, portanto, não descreviam adequadamente o comportamento à distância  $R^{-6}$  para a energia potencial da força de dispersão de Londres, vdW [119,120]. As interações vdW entre átomos e moléculas desempenham um papel importante em diversos sistemas químicos, equilibra as interações eletrostáticas, de troca e de repulsão, controlam, por exemplo, as estruturas de DNA e proteínas, o empacotamento de cristais, na formação de agregados, em sistemas ligante-receptor e na orientação de moléculas em superfícies ou filmes moleculares [121].

Uma solução barata e simples para o problema mencionado acima é incorporar potenciais empíricos da forma  $(-C_6R^{-6})$ , onde os coeficientes  $C_6$  são parâmetros atômicos para um dado par de átomos AB. Essa abordagem, que é uma alternativa ao uso de funcionais de correlação não-local, é conhecida como correção de dispersão (DFT-D-Dispersion-corrected density functional theory) [121,122]. Muitas modificações da abordagem DFT-D foram publicadas que inclui as dispersões DFT-D1, DFT-D2 e DFT-D3 [120]. Todas são baseadas em um tratamento aditivo em pares de átomos da energia de dispersão.

A forma geral da energia de dispersão que é simplesmente adicionada à energia (KS-DFT) é

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D}} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^n} f_{\text{dam}}(R_{\text{AB}}) . \quad (3.75)$$

Aqui, a soma é realizada sobre todos os pares de átomos no sistema,  $C_n^{\text{AB}}$  indica a média (isotrópica) dos coeficientes de dispersão de  $n$ -ésima ordem (ordens  $n = 6,8,10,\dots$ ) para o par de átomo AB, e  $R_{\text{AB}}$  é a sua distância internuclear. Fatores de escala globais (dependentes do funcional)  $s_n$  podem ser usados para ajustar a correção ao comportamento repulsivo do funcional de densidade de troca-correlação escolhido [123]. Um dos principais elementos em todos os métodos DFT-D é a função de amortecimento  $f_{\text{dam}}(R_{\text{AB}})$ . Ela é usada para evitar singularidades para pequenas distâncias  $R_{\text{AB}}$  e evitar dupla-contagem da correlação eletrônica em distâncias intermediárias [124]. Expressões típicas para essas funções são dadas por [125]

$$f_{\text{dam}}(R_{\text{AB}}) = \frac{1}{1 + 6(R_{\text{AB}}/(s_{r,n}R_0^{\text{AB}}))^{-\gamma}}, \quad (3.76)$$

ou[120]

$$f_{\text{dam}}(R_{\text{AB}}) = \frac{1}{1 + e^{-\gamma(R_{\text{AB}}/s_{r,n}R_0^{\text{AB}})}}, \quad (3.77)$$

onde  $R_0^{\text{AB}}$  é o raio de corte para o par de átomos AB,  $s_{r,n}$  é um fator de escala de raios dependente do funcional (global) [126] e  $\gamma$  é um parâmetro que determina a inclinação da função para pequenos  $R_{\text{AB}}$ . Percebe-se que  $E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D}}$  tende a infinito se  $R_{\text{AB}} \rightarrow 0$ .

O método DFT-D3 é uma versão mais refinada do DFT-D2, ele apresenta maior precisão, maior alcance de aplicabilidade e menos empirismo. Nele estão incluídos os termos  $C_6$  e  $C_8$  para a correção da dispersão de 2 corpos e também uma opção para a correção da dispersão de 3 corpos [123]. A versão mais recente do



DFT-D3, DFT-D3(BJ), [127] de amortecimento Becke-Johnson, foi programada para ser finita, porém diferente de zero para  $R_{AB} \rightarrow 0$ . A energia de dispersão por esse método é fornecida por

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D3(BJ)}} = -\frac{1}{2} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^n + [f_{\text{damp}}^{\text{DFT-D3(BJ)}}(R_{\text{BJ}}^{\text{AB}})]^n} \quad (3.78)$$

sendo

$$f_{\text{damp}}^{\text{DFT-D3(BJ)}} = a_1 R_{\text{BJ}}^{\text{AB}} + a_2. \quad (3.79)$$

onde  $a_1$  e  $a_2$  são parâmetros ajustáveis adequados para cada funcional de densidade.  $R_{\text{BJ}}^{\text{AB}}$  é definido pela respectiva relação.[128]

$$R_{\text{BJ}}^{\text{AB}} = \sqrt{C_8^{\text{AB}}/C_6^{\text{AB}}}. \quad (3.80)$$

### 3.5 Análises de população de Mulliken e Löwdin

Devido à sua simplicidade, a análise populacional de Mulliken se tornou o método mais familiar para contar elétrons associados a um átomo em uma molécula. O número total de elétrons em um sistema de camada fechada é dado pela integral sobre a densidade de elétrons como:

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.81)$$

Se os coeficientes da função de base  $\chi_\mu^*$  e  $\chi_\nu$  no orbital molecular são  $C_{\mu i}^*$  e  $C_{\nu i}$  no  $i$ -ésimo orbital molecular:

$$\begin{aligned} N &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K C_{\mu i}^* C_{\nu i} \int d(\mathbf{r}) \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \\ &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K C_{\mu i}^* C_{\nu i} S_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (3.82)$$

onde  $S_{\mu\nu}$  é a integral de sobreposição. Introduzindo a matriz de densidade:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i} C_{\nu i}^* \quad (3.82)$$

$N$  assume a seguinte forma simplificada:

$$N = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu=1}^K (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{Tr}(\mathbf{PS}) \quad (3.83)$$

$(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$  pode ser interpretado como a carga a ser associada à função básica  $\chi_{\mu}$  [129]. Supondo que as funções de bases estejam centradas nos núcleos atômicos, o número correspondente de elétrons a serem associados a um determinado átomo em uma molécula é obtido somando-se todas as funções de bases centradas nesse átomo. A carga líquida associada a um átomo é então dada por,

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (3.84)$$

onde  $Z_A$  é a carga nuclear do átomo  $A$ ; o índice de soma indica que nós somamos apenas sobre as funções de bases centradas em  $A$ .

Embora conceitualmente simples, as análises populações de Mulliken sofrem de uma forte dependência do conjunto de funções de bases utilizado, bem como da possibilidade de produzir valores negativos sem significados físicos [71]. Uma alternativa é a análise da população de Löwdin, [130] que usa o conjunto de bases simetricamente ortogonalizadas para atribuir a densidade de elétrons. Isso mostra uma dependência reduzida do conjunto de bases, mas mantém os mesmos recursos essenciais.

A definição da Eq (3.85) não é de forma alguma única. Uma vez que  $\text{tr } \mathbf{AB} = \text{tr } \mathbf{BA}$ ,

$$\begin{aligned} N &= \text{tr}(\mathbf{PS}) \\ &= (\mathbf{S}^{\alpha} \mathbf{PS}^{1-\alpha}) \\ &= \sum_{\mu} (\mathbf{S}^{\alpha} \mathbf{PS}^{1-\alpha})_{\mu\mu} \end{aligned} \quad (3.85)$$

Se  $\alpha = 0$  ou  $\alpha = 1$  teremos a análise populacional proposta por Mulliken. para qualquer  $\alpha$ .

Com  $\alpha = 1/2$ , nós temos, a análise populacional de Löwdin,

$$N = \sum_{\mu} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{PS}^{1-1/2})_{\mu\mu} = \sum_{\mu} \mathbf{P}'_{\mu\mu} \quad (3.86)$$

onde podemos mostrar que  $\mathbf{P}'$  é a matriz de densidade definida em termos de conjunto de base assimetricamente ortogonalizadas,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \mathbf{P}'_{\mu\nu} \chi'_{\mu}(\mathbf{r}) \chi'_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (3.87)$$

$$\chi'_\mu(\mathbf{r}) = \sum_\nu (\mathbf{S}^{-1/2})_{\nu\mu} \chi_\nu(\mathbf{r}) \quad (3.88)$$

Os elementos diagonais de  $\mathbf{P}'$  são comumente usados para uma análise população de Löwdin,

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\mu} . \quad (3.89)$$

### 3.6 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM- *Quantum Theory of Atoms in Molecules*), introduzida por Richard F. W. Bader, [131] visa ligar as observações experimentais da química à densidade eletrônica, ou mais especificamente, à topologia da distribuição da densidade eletrônica. Originalmente, o QTAIM era chamado de teoria dos átomos em moléculas (AIM- *Atoms in Molecules*). No entanto, nos últimos anos, Bader preferiu chamá-la de QTAIM. O fundamento dessa abordagem deriva da mecânica quântica e dos princípios da física. Ele usa os métodos da topologia para identificar átomos dentro das moléculas. A densidade de elétrons de uma molécula é representada por uma série de contornos. Os caminhos de ligação são os caminhos de densidade eletrônica máxima entre dois átomos. O ponto crítico (PC-*Critical Point*) é um ponto no caminho da ligação onde a densidade de elétrons é máxima ou mínima em relação ao deslocamento em qualquer direção [132]. A principal vantagem da QTAIM é que ela pode relacionar a imagem clássica de átomos conectados por ligações à descrição da mecânica quântica de moléculas, onde o conceito de ligação é inexpressivo.

A topologia da densidade eletrônica é baseada no conceito do PC, isto é, um ponto máximo, mínimo ou de sela. O ponto crítico é definido como o ponto espacial em que a primeira derivada da função, no nosso caso, a densidade eletrônica, desaparece.

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \vec{i} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial z} = \vec{0} \quad (3.90)$$

O  $\vec{0}$  significa que cada componente individual do gradiente deve ser igual a zero (essa condição é atendida no ponto crítico e em  $\infty$ ). Para classificar os pontos críticos, temos que analisar as segundas derivadas, ou seja, a chamada matriz hessiana  $\mathbf{H}$  na posição dos pontos críticos  $r_c$ :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (3.91)$$

A Matriz Hessiana pode ser diagonalizada, pois é real e simétrica. A diagonalização é equivalente a uma rotação do sistema de coordenadas  $\vec{r}(x, y, z) \rightarrow \vec{r}'(x', y', z')$  que foi feito através de uma transformação unitária  $\vec{r}' = \vec{r}\mathbf{U}$ , onde  $\mathbf{U}$  é a matriz unitária. Assim, pode-se transformar o  $\mathbf{H}$  em sua representação diagonal via  $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda}$ . A expressão é

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z'^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.92)$$

onde os autovalores  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  são as curvaturas da densidade de acordo com os três eixos principais,  $x, y$  e  $z$ , respectivamente. Curiosamente, o traço da matriz Hessiana é invariável em relação à rotação do sistema de coordenadas e é conhecido como o Laplaciano da densidade eletrônica,  $\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r})$ :

$$\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (3.93)$$

Na análise topológica da densidade eletrônica, o Laplaciano  $\vec{\nabla}^2 \rho$  desempenha um papel muito importante na caracterização da ligação química [133]. O  $\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) < 0$  indica a concentração de carga na linha de interação. A concentração de carga leva à contração de  $\rho(\vec{r})$  perpendicular à linha de interação e diminui a energia potencial [132]. A magnitude do abaixamento da energia potencial é maior que a energia cinética da mesma região, criando força de atração e interação compartilhada. O  $\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) > 0$  implica que a interação é dominada pela contração de  $\rho(\vec{r})$  em relação a cada núcleo. O gradiente paralelo e a curvatura de  $\rho(\vec{r})$  são grandes. Nesse caso, forças líquidas de repulsão atuam nos núcleos [132].

Um ponto crítico é representado por dois valores independentes: o *ranking* ( $\omega$ ) que é o número de curvas diferentes de zero da Hessiana e a assinatura ( $\sigma$ ), que é a soma algébrica dos sinais das curvaturas, ou seja, cada curvatura contribui com +1 ou -1. Assim, o ponto crítico é descrito pelo conjunto de valores ( $\omega, \sigma$ ).

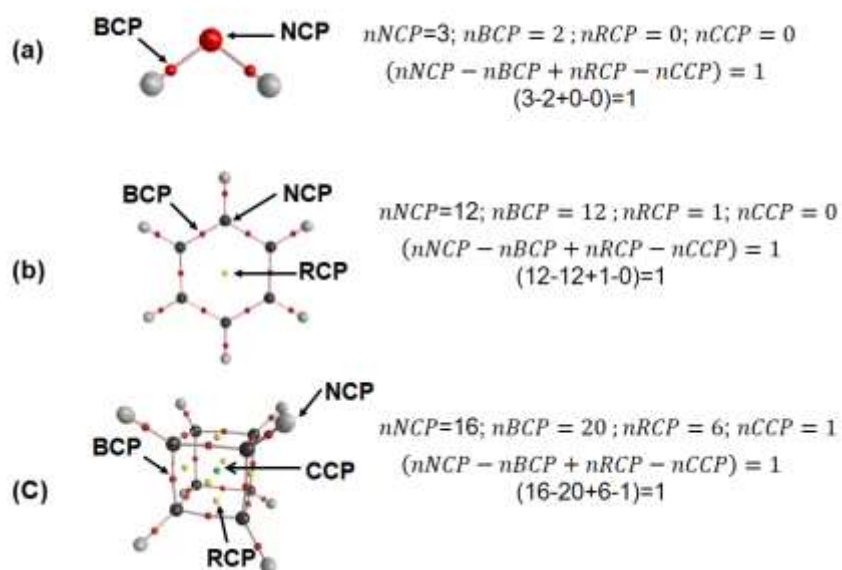
Existem apenas quatro valores possíveis de assinatura para os CPs (em 3D):

- (3,-3) Ponto Crítico Nuclear (PCN-*Nuclear Critical Point*) ou Atrator: Todas as curvaturas da Hessiana são negativas,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$  (máximo local). Cada região atômica é definida por um, e apenas um, atrator (3, -3) [133,134].
- (3,-1) Ponto Crítico da Ligação (BCP-*Bond Critical Point*): Duas curvaturas da hessiana são negativas,  $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ , enquanto uma é positiva  $\lambda_3 > 0$ , ou seja, é um ponto de sela de ordem 1, que é máximo no plano definido pelos autovetores negativos e mínimo na direção perpendicular. O ponto crítico da ligação é encontrado entre dois NCP e, em geral, indica a presença de uma ligação química. Os valores da densidade eletrônica e outras propriedades calculadas no BCP fornecem informações valiosas sobre a natureza da interação entre os dois átomos [133,134].
- (3,+1) Ponto Crítico do Anel (RCP-*Ring Critical Point*): Duas curvaturas da hessiana são positivas,  $\lambda_2, \lambda_3 > 0$ , enquanto uma é negativa,  $\lambda_1 < 0$ , ou seja, um ponto de sela de ordem 2, que é máximo no plano definido pelos autovetores positivos e mínimo na direção perpendicular. Este RCP pode ser encontrado nas proximidades do centro de anéis químicos [133,134].
- (3,+3) Ponto Crítico da Gaiola (PCC-*Cage Critical Point*): Todas as curvaturas da hessiana são positivas,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$ , ou seja, um mínimo local; por exemplo o centro da molécula cubano [133,134].

O número e o tipo de pontos críticos que podemos encontrar em uma molécula devem cumprir a relação de Poincaré-Hopf.

$$(nNCP - nBCP + nRCP - nCCP) = 1 \quad (3.94)$$

em que  $n$  representa o número de pontos críticos nas estruturas. A [Figura 3.4](#) mostra os gráficos moleculares das estruturas água, benzeno e cubano e suas respectivas relações de Poincaré-Hopf. Entre os quatro pontos críticos os de maior interesse em nosso estudo foram os BCPs e RCPs, uma vez que as análises desses fornecem estimativas de densidades de carga entre átomos de ligação e no anel [131,135].



**FIGURA 3.4-** Gráficos moleculares e a relação de Poincaré-Hopf  $(n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP}) = 1$  para a (a) água, (b) benzeno e (c) cubano. Adaptado da ref.[133].

### 3.7 Aromaticidade

Uma área de particular interesse e fundamental na química é a área de aromaticidade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs-*Aromaticity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*). O termo aromaticidade tornou-se associado ao benzeno após seu isolamento e caracterização por Faraday em 1825 [136]. Os hidrocarbonetos policíclicos benzenoides são formados por fusão de anéis de benzeno, e os PAHs fundidos com ciclopenta são formados pela fusão de anéis de benzeno com anéis pentagonais. Compostos aromáticos, como benzeno, PAHs, e os PAHs com fusão ciclopenta, apresentam propriedades físico-químicas específicas. Moléculas aromáticas são estáveis, possuem baixa reatividade, seus comprimentos de ligação exibem alternância de comprimentos de ligação muito baixos e possuem propriedades magnéticas específicas. Moléculas com sistemas de elétrons  $\pi$  conjugados cíclicos, como benzeno e PAHs, apresentam maior suscetibilidade diamagnética em comparação com sistemas  $\pi$  conjugados não cíclicos. A “anomalia magnética” é devida às correntes dos anéis no sistema de elétrons  $\pi$  [137-139]. A aromaticidade está associada à estabilidade extra dos sistemas conjugados cíclicos em relação aos seus homólogos acíclicos. Mas o problema com essa definição ocorre quando se considera aspectos quantitativos da aromaticidade e tenta responder qual de duas ou mais moléculas é mais aromática [140]. Correntes de anéis, isto é,

deslocalização de elétrons  $\pi$  e aromaticidade não são observáveis fisicamente, portanto, o conceito de aromaticidade está em discussão desde a sua introdução [139-142].

### 3.7.1 Regras de aromaticidade

A aromaticidade é um conceito fundamental na química orgânica que descreve a estabilidade especial de moléculas ciclicamente conjugadas com um certo número de elétrons  $\pi$  [139]. Por outro lado, a antiaromaticidade descreve uma desestabilização. A regra de Hückel [143-146] pode ser usada para decidir se uma molécula é aromática ou antiaromática. De acordo com essa regra, uma molécula é aromática somente se possuir um sistema de conjugação monocíclico e plano que contenha um total de  $(4n + 2)$  elétrons  $\pi$ , em que  $n$  é número inteiro. As moléculas com  $(4n)$  elétrons  $\pi$ , além de não serem aromáticas, são antiaromáticas. Se o composto cíclico não possui  $(4n + 2)$  elétrons  $\pi$  e nem  $(4n)$  elétrons  $\pi$ , esses são denominados não-aromáticos. É importante frisar que a aromaticidade não é uma propriedade exclusiva de sistemas ditos usuais, ou seja, sistemas cíclicos conjugados que exibem deslocalização de elétrons  $\pi$ , mas também é considerada para sistemas ditos não convencionais. Desde a regra inicial de Hückel, várias regras de aromaticidade foram propostas (ver a [Tabela 3.1](#)) [147].

**TABELA 3.1-** Uma visão histórica das regras de aromaticidade.

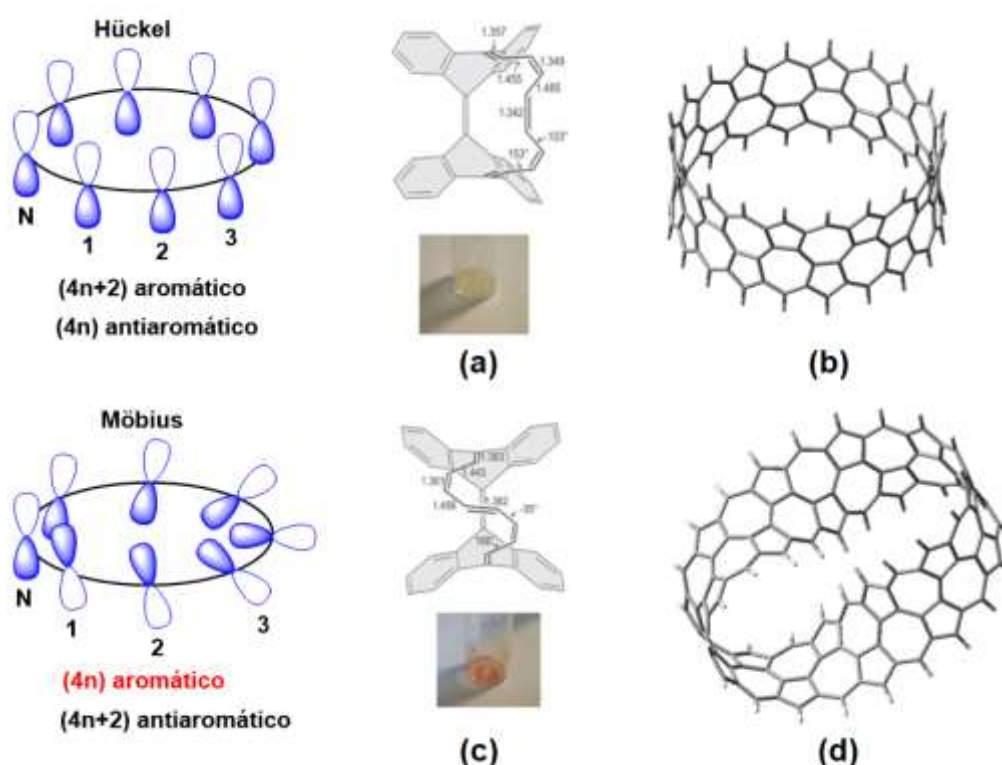
Ano	Principais colaboradores	Contribuição
1931	Hückel <sup>[143-146]</sup>	Regra de Hückel ( $4n + 2$ ) <i>elétron</i> $\pi$ de anulenos monocíclicos.
1954	Platt <sup>[148]</sup>	Modelo de Platt perímetro de anel
1964	Heilbronner <sup>[32]</sup> e Herges <sup>[149]</sup>	Regra de $4n$ <i>elétron</i> $\pi$ para conformação de anulenos do tipo Möbius.
1965	Breslow <sup>[150]</sup>	Antiaromaticidade de anulenos monocíclicos $4n \pi$
1971	Wade <sup>[151]</sup>	Regra de elétron em gaiola $2n+2$ para <i>closo</i> boranes
1972	Mingos <sup>[152]</sup>	Regra de elétrons de valência $4n + 2$ para <i>closo</i> boranos
1972	Baird <sup>[153]</sup>	Regra de $4n$ <i>elétron</i> $\pi$ para o estado tripleto mais baixo de anulenos.
1972	Clar <sup>[154]</sup>	Regra $\Pi$ -sexteto para espécies benzenóides
1978	Ovchinnikov <sup>[155]</sup>	Multiplicidade do estado fundamental de grandes moléculas orgânicas alternantes com ligações conjugadas
1984	Glidewell, Lloyd <sup>[156]</sup>	Extensão da regra de Clar a hidrocarbonetos conjugados policíclicos com número par de átomos de C.
2000	Hirsch <sup>[157]</sup>	Regra $2(n + 1)^2$ para espécies esféricas aromáticas
2002	Jemmis <sup>[158]</sup>	Extensão da regra de Wade–Mingo aos boranos fundidos, regra do mno
2004	Ruiz-Morales <sup>[159]</sup>	Regra Y, uma melhoria da regra de Clar
2008	Soncini, Fowler <sup>[160]</sup>	Uma generalização da regra de Hückel ( $4n + 2$ ) $\pi$ e da regra $4n \pi$ de Baird para estados excitados mais altos.
2008	Rzepa <sup>[161]</sup>	Regra do número de ligação como uma generalização da regra de Hückel ( $4n + 2$ ) $\pi$ e da regra $4n \pi$ de Möbius.
2011	Poater, Solà <sup>[162]</sup>	Regra $2n^2 + 2n + 1$ ( $S = n + \frac{1}{2}$ ) de aromaticidade esférica de camada aberta.
2013	Havenith, Nguyen, Ceulemans <sup>[163]</sup>	Regra para aromaticidade do disco.
2014	Nguyen <sup>[164,165]</sup>	Regra para aromaticidade cilíndrica.
2015	Zhao, Li <sup>[166]</sup>	Regra $6n + 2$ de aromaticidade cúbica.

### 3.7.2 Aromaticidade de Möbius

Dentre a grande diversidade de compostos aromáticos, iremos destacar os aromáticos de Möbius, em razão do nosso estudo teórico realizado e já publicado [167] das estruturas poliméricas de  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno que incluem estruturas de Möbius .



A aromaticidade de Möbius ocorre quando um sistema cíclico de orbitais moleculares, formado a partir de orbitais atômicos  $p_\pi$  e preenchido em uma camada fechada por  $4n$  elétrons  $\pi$  ( em que  $n$  é um número inteiro), é dada uma única meia-torção para formar uma fita de Möbius. Um sistema com  $4n$  elétrons  $\pi$  em um anel plano (não torcido) seria antiaromático e, portanto, altamente instável, devido à simetria das combinações de orbitais atômicos  $p$ . Ao girar o anel, a simetria do sistema muda e se torna permitida. Como a torção pode ser esquerda ou direita, os aromáticos Möbius resultantes são quirais. A aromaticidade de Möbius foi prevista em 1964 por Edgar Heilbronner pela aplicação do método de *Hückel* [32] mas o primeiro composto prático foi sintetizado em 2003 pelo grupo de Rainer Herges [149] (veja a [Figura 3.5](#)).



**FIGURA 3.5-** Topologia de Hückel, (a) estrutura isômera de simetria  $C_s$  do primeiro composto de Möbius sintetizado (adaptado ref.[149]) e (b) [20]-cicloazuleno [167], topologia de Möbius, (c) primeira estrutura de Möbius sintetizada de simetria  $C_2$  (adaptado ref.[23]) e [20]-Möbius-azuleno [168].

### 3.7.3 Critérios de aromaticidade

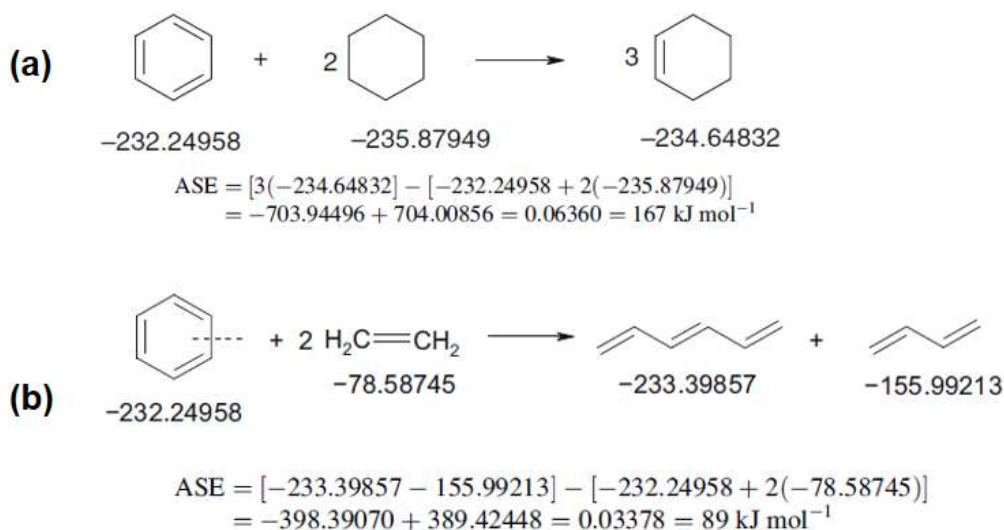
O fenômeno da aromaticidade é de fato complexo e multidimensional, ou seja, apesar de não ser uma observável física, pode ser caracterizado através de

diferentes critérios. Os critérios tradicionais de aromaticidade incluem comportamento químico (menor reatividade), características estruturais (planaridade e tendências de comprimento de ligação iguais), energia (estabilidade) e propriedades espectroscópicas (UV, mudanças químicas de prótons, exaltação da suscetibilidade magnética) [168]. Na presente tese iremos comentar brevemente apenas os critérios de aromaticidade adotados na pesquisa realizada, para um melhor aprofundamento dos critérios de aromaticidade consulte [169].

#### 3.4.4 Medida energética da aromaticidade

Já no século XIX, sabia-se que os compostos aromáticos (principalmente benzeno) são muito mais resistentes a reações químicas do que seus análogos acíclicos [170]. A primeira descrição quantitativa da aromaticidade foi proposta em 1933 pela introdução de um termo termodinâmico, a energia de ressonância, (*RE-Resonance Energy*) [171], isto é, a energia pela qual o composto aromático é mais estável que seu análogo olefínico virtual. No caso do benzeno, esse análogo é um composto virtual com três ligações simples e três ligações duplas. A RE estimada para o benzeno é de 36 kcal/mol. Um valor muito semelhante foi determinado experimentalmente por Kistiakowsky et al. [172] através de medições calorimétricas de calor de hidrogenação de benzeno e ciclo-hexeno.

Posteriormente, o termo RE foi substituído por uma energia de estabilização aromática (*ASE-Aromatic Stabilization Energy*) definida com mais precisão, ela é estimada pelo uso de reações isodérmicas [173-176] ou homodesmóticas mais precisas [174,177,178]. Uma reação isodérmica é uma reação (real ou hipotética) na qual os tipos de ligações que são feitas na formação dos produtos são os mesmos que são quebrados nos reagentes, veja o exemplo na **Figura 3.6a**. Vale ressaltar que não existe uma única reação isodérmica correta para estudar um fenômeno, conseqüentemente podemos ter valores diferentes de ASE. Uma reação homodesmótica é uma subclasse de reações isodérmicas nas quais reagentes e produtos contêm números iguais de átomos de carbono nos estados correspondentes de hibridação, além disso, há correspondência das ligações carbono-hidrogênio em termos do número de átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono individuais. Para alcançar toda essa correspondência, deve-se estender significativamente o número e os tipos de moléculas de referência, veja a **Figura 3.6b**.



**FIGURA 3.6-** (a) Reação isodésmica e Reação (b) homodesmótica (adaptado ref. [178]).

### 3.7.5 Descritores de aromaticidade com base magnética

O deslocamento químico independente de núcleo (NICS-*Nucleus-Independent Chemical Shift*), [169,179-181] é um índice de aromaticidade com base magnética, que está relacionado às propriedades magnéticas das moléculas. Em 1996, Schleyer et al.[182] propuseram esse novo índice magnético de aromaticidade. O NICS é descrito como o valor negativo da blindagem isotrópica total calculada em um ponto escolhido no espaço [183]. Um valor de NICS negativo significativo (blindado magneticamente) dentro de um anel ou gaiola específica indica a ocorrência de uma corrente de anel diatrópico induzida ou "aromaticidade", enquanto um valor de NICS positivo (sem proteção magnética) indica uma corrente paratrópica induzida ou "antiaromaticidade" [183]. Atualmente, o índice de aromaticidade do NICS é amplamente utilizado, [183] e muitos estudos *ab initio* e funcionais de densidade provaram que o NICS é um bom critério de aromaticidade de PAHs, em geral, concorda bem com outros critérios de aromaticidade [184].

O campo magnético induzido ( $B^{ind}$ ) na posição ( $R$ ) pode ser calculado a partir da densidade de corrente induzida da molécula ( $j(r)$ ) usando a lei de Biot-Savart Eq (3.95)

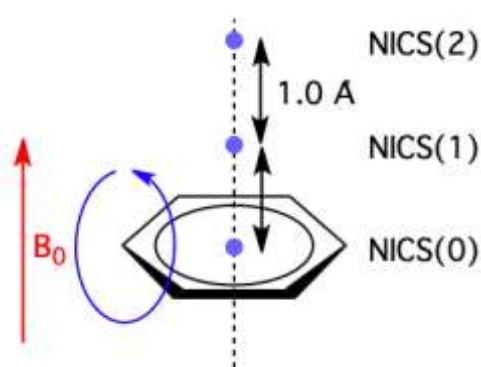
$$B^{ind}(R) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{j(r) \times (r - R)}{|r - R|^3} dr \quad (3.95)$$

O tensor de blindagem NMR,  $\sigma$ , pode ser calculado diretamente a partir dessa quantidade [185,186]. Observe que a Eq (3.95) não contém informações sobre os núcleos magneticamente ativos, portanto, o tensor de blindagem pode ser calculado em qualquer local no espaço, isto é, na posição de um núcleo ou em outro lugar. O campo magnético induzido ( $B^{ind}$ ) está relacionado com o tensor de blindagem na posição ( $R$ ) e o campo magnético externo ( $B^{ext}$ ) Eq. (3.96)

$$B^{ind} = -\sigma(R)B^{ext} \quad (3.96)$$

A partir das duas equações acima pode-se calcular diretamente o tensor de blindagem a partir da densidade de corrente, que é induzido pelo campo magnético externo. A constante de blindagem é 1/3 do traço do tensor de blindagem.

O NICS tem uma dependência espacial e é afetado pelos efeitos locais das contribuições sigma ( $\sigma$ ) C-C e C-H nos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Schleyer et al. [181] sugeriram usar cálculos do NICS(1) a 1 Å acima dos centros do anel como um índice de aromaticidade magnética, em vez de usar cálculos do NICS(0) nos centros do anel do plano molecular. No NICS(1), as contribuições locais são reduzidas em relação aos efeitos da corrente do anel ver a **Figura 3.7**. Outras variantes dos cálculos do NICS, além de variar a posição usam apenas uma componente do tensor de densidade de blindagem [187]. A combinação de usar apenas a componente  $zz$  (componente fora do plano) do NICS(0) ou NICS(1) demonstrou ser um bom descritor da aromaticidade nos PAHs [188].



**FIGURA 3.7-** NICS(0) calculado com o átomo fictício colocado no mesmo plano que o anel, e o NICS(1) e NICS(2) calculados com uma distância de 1 e 2 Å perpendicular ao anel .

### 3.7.6 Ordem de ligação multicêntrica

A ordem de ligação multicêntrica (MCBO-*Multicenter Bond Order*) é um método frequentemente empregado na literatura para estudar a força da conjugação e aromaticidade de elétrons multicêntricos [189-192]. A expressão geral do MCBO normalizado é mostrada a seguir

$$I_{ABCDEF\dots K} = \left| \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{c \in C} \dots \sum_{k \in K} (\mathbf{PS})_{ab} (\mathbf{PS})_{bc} (\mathbf{PS})_{cd} \dots (\mathbf{PS})_{ka} \right|^{\frac{1}{n}} \quad (3.97)$$

onde  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{S}$  correspondem à matriz de densidade e matriz de sobreposição, respectivamente. O  $ABC \dots K$ , são os índices dos átomos, enquanto que  $a, b, c \dots$  denotam os índices das funções de bases centradas nos respectivos átomos,  $n$  é o número de átomos que constituem o anel. O fator de normalização  $1/n$  foi sugerido na ref. [193] para comparar valores de MCBO de magnitude com anéis com número diferente de membros.

Os elementos da matriz de densidade podem ser construídos a partir dos coeficientes de expansão do orbital

$$P_{\mu\nu} = \eta_i \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (3.98)$$

onde  $C$  corresponde ao coeficiente da matriz, os subscritos  $\mu$  e  $\nu$  denotam os índices das funções de bases. A matriz de densidade ( $\mathbf{P}\pi$ ) dos elétrons  $\pi$  corresponde ao caso especial em que o índice do orbital apenas circula sobre os orbitais  $\pi$ . Se  $\mathbf{P}\pi$  for usado para estimar MCBO, então o resultado, MCBO- $\pi$ , poderá ser visto como uma medida direta da conjugação  $\pi$ .

### 3.7.7 Curvatura de densidade de elétron

Além das medidas energéticas, geométricas e magnéticas, a aromaticidade é uma especificidade da estrutura eletrônica. Assim, sua extensão pode ser avaliada a partir da análise da função de onda ou da densidade de elétrons. Entre outras possibilidades, trabalhos recentes costumam usar a teoria QTAIM, desenvolvida por Bader [131], que analisa a topologia da densidade de elétrons na molécula. Enquanto máximos da densidade eletrônica (caracterizados por curvatura negativa em cada uma das três direções) podem ser encontrados nas posições dos núcleos, o caminho que liga os pares de núcleos ligados quimicamente tem pontos críticos de ligação, com duas curvaturas negativa e uma positiva (este último na

direção do caminho ligação). A densidade de elétrons no ponto crítico da ligação está relacionada à força da ligação [131]. A proporção das duas curvaturas negativas (usada para a definição de uma quantidade chamada elipticidade de ligação) é um indicativo da simetria da densidade de elétrons em uma direção perpendicular ao caminho da ligação, indicando o caráter  $\pi$  de uma ligação. Quanto mais negativa for a curvatura, mais forte é a aromaticidade [194]. Variações das medidas derivadas da densidade de elétrons acima mencionadas entre moléculas relacionadas indicam a extensão da deslocalização eletrônica. Dois outros métodos que veremos a seguir que relacionam a densidade de elétrons é a função de localização de elétrons (ELF- *Electron Localization Function*) [195-199] e o localizador de orbitais localizados (LOL- *Localized Orbital Locator*), que pode ser utilizada para medir a extensão da aromaticidade [200,201].

### 3.7.8 Função de localização de elétrons

Os elétrons são conhecidos quantum mecanicamente como indistinguíveis. Portanto, uma maneira atraente de estudá-los é estimar seu comportamento médio. Um dos meios para esse fim é a função de localização eletrônica-ELF [71-75]. A ELF foi introduzida em 1990 por Becke e Edgecombe, eles propuseram usar a média esférica da contribuição de Fermi da probabilidade condicional (ver a [Figura 3.8](#)) [195]. Um ano depois, Savin e colegas de trabalho reformularam a ELF em termos da DFT, associando a ELF ao excesso de densidade de energia cinética devido à repulsão de Pauli [202].

A densidade de probabilidade de encontrar dois elétrons de mesmo spin simultaneamente nas posições 1 e 2 em um sistema de vários elétrons é dada pela densidade de probabilidade do mesmo par de spin. Na aproximação de Hartree-Fock (HF):

$$P_2(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) - |\rho(\mathbf{1}, \mathbf{2})|^2 \quad (3.99)$$

sendo  $\rho(\mathbf{1})$  e  $\rho(\mathbf{2})$  as densidades de elétrons e  $\rho(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  a matriz de densidade de partículas monofásicas do determinante HF:

$$\rho(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \sum_i \Psi_i(\mathbf{1})\Psi_i(\mathbf{2}) \quad (3.100)$$

A densidade de probabilidade condicional  $\mathbf{P}_{\text{cond}} = (\mathbf{1}, \mathbf{2})$  é definida como a densidade de probabilidade de encontrar um segundo elétron na posição 2, se um

elétron de referência de spin semelhante estiver localizado *com certeza* na posição **1**.  $P_{\text{cond}} = (1, 2)$  é obtido dividindo a densidade de probabilidade do par pela densidade total (spin) na posição **1**,

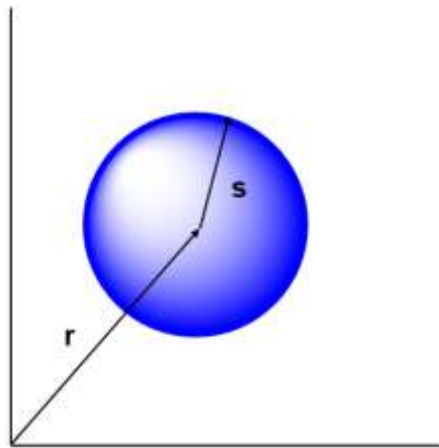
$$P_{\text{cond}} = (1, 2) = \rho(2) - \frac{|\rho(1, 2)|^2}{\rho(1)} \quad (3.101)$$

A densidade de probabilidade do par condicional de média distância esférica de curto alcance é aproximada pelo termo inicial (quadrático) da expansão de Taylor.

$$P_{\text{cond}}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{1}{3} \left| \tau - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \right| s^2 + \dots, \quad (3.102)$$

onde os argumentos  $(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  denotam a média esférica em uma camada de raio  $s$  sobre o ponto de referência  $\mathbf{r}$ , e  $\tau$  é a energia cinética positiva,

$$\tau = \sum_i |\nabla \Psi_i|^2 \quad (3.103)$$



**FIGURA 3.8-** Região esférica centrada em  $\mathbf{r}$  com raio  $s$ .

A ELF está associada à densidade de probabilidade de encontrar um segundo elétron de spin semelhante próximo ao ponto de referência (quanto menor a probabilidade de encontrar um segundo elétron próximo, mais localizado o elétron de referência), que, em sua definição original, foi primeiro referenciado ao gás de elétron uniforme [195]. No caso de uma função de onda Kohn-Sham DFT de determinante único, a expressão de camada fechada [203] de ELF lê como,

$$\text{ELF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [D(\mathbf{r})/D_0(\mathbf{r})]^2} \quad (3.104)$$

onde  $D(\mathbf{r}) = \tau - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}$  corresponde à diferença entre a energia cinética local  $\tau$  (a expressão entre parênteses da Eq (3.104) ) e a energia cinética de von Weizsäcker para um *bosonic ensemble* [204].  $D_0(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3}$  é a probabilidade correspondente no gás de elétron uniforme. Com esse formalismo, os valores de ELF são adimensionais e podem variar de:

$$0 \leq \text{ELF} \leq 1 \quad (3.105)$$

em que, ELF=1 é uma situação sem repulsão de Pauli, no qual os elétrons estão completamente isolados em relação aos mesmos pares de spin, dessa forma, a ligação apresenta um caráter covalente. Valores de ELF pequenos são típicos de regiões entre duas camadas eletrônicas (princípio de Pauli) e sugerem interações eletrostáticas (caráter predominantemente iônico). Valores de ELF=0,5 tem-se um gás homogêneo de elétrons, o que pode também ser interpretado como ligação metálica [195].

### 3.7.9 Localizador de orbitais localizados LOL

Introduzido 10 anos após o ELF por Schmider e Becke, [205] o localizador de orbitais localizados baseia-se na comparação da densidade de energia cinética local que não interage com a do gás de elétrons uniforme. O LOL contém informações químicas semelhantes às do ELF, mas de uma maneira um pouco mais limpa [205]. O LOL, é obtido retirando o termo von Weizsäcker, simplificando ligeiramente a função de mapeamento, mas mantendo a referência à energia cinética local de um gás de elétrons uniforme

$$\text{LOL}(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \frac{\tau}{D(\mathbf{r})_0}} \quad (3.106)$$

O LOL não é apenas mais simples de calcular, mas também mais fácil de interpretar, pois a função não invoca a probabilidade do par condicional e compara a energia cinética local do HF (ou o sistema KS que não interage) com a energia cinética de um uniforme gás elétron [206]. Consequentemente, valores altos/baixos de LOL estão associados a elétrons lentos/rápidos, com elétrons lentos sendo característicos de elétrons localizados, como em ligações ou pares solitários. Para o gás de elétron uniforme, o LOL tem um valor constante de 0,5, enquanto nas moléculas, o LOL sempre chega a zero para a densidade zero, portanto, a introdução



de uma constante de deslocamento é desnecessária (em contraste com o ELF). O LOL já é popular, geralmente mostra uma imagem mais clara do que o ELF. Além disso, sua variante, LOL- $\pi$ , tem sido usada com sucesso para investigar a direção de deslocalização de elétrons  $\pi$  [207].

## 4. Metodologias

### 4.1 Previsão de materiais do tipo nanografeno à base de azuleno

As propriedades de três nanoestruturas finitas de grafeno  $C_{48}H_{18}$ /(G-48),  $C_{68}H_{22}$ /(G-68) e  $C_{88}H_{26}$ /(G-88) foram comparadas com os respectivos isômeros baseados na molécula de azuleno. Iremos chamar de azuleno (A) as estruturas que possui em toda sua extensão defeitos de SW. Realizamos também os estudos de estabilidade energética para entender o comportamento de nanotubos de carbono livres de defeitos e totalmente defeituosos de SW na simetria  $C_1$ . Todas as moléculas investigadas foram otimizadas pelo método de DFT usando o funcional híbrido de três parâmetros de Becke com as correções de gradiente fornecidas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr (B3LYP) [117]. A função de base 6-311(d,p) foi usada para os átomos de (C e H). Também consideramos o funcional B3LYP, incluindo a versão mais recente da dispersão D de Grimme's, chamada DFTD3(BJ) [208] para calcular as características energéticas e estruturais dos sistemas. A energia de auto-consistência foi estabelecida em  $10^{-6}$  a.u.. A integração numérica para os cálculos de DFT e DFTD3(BJ) foi realizada considerando uma precisão em que o passo do gride foi em média de  $10^{-7}$  a.u.. O limite de tolerância para as forças nas otimizações das geometrias foi estabelecido em  $10^{-8}$  a.u.. A otimização das geometrias (com os seguintes critérios de convergência: uma alteração máxima da energia total de  $10^{-6}$  au e uma norma máxima do gradiente de  $10^{-3}$  a.u.) e os cálculos de energia, o momento de dipolo elétrico, a população analisa, os espectros UV-vis (Ultravioleta visível) e as frequências vibracionais foram obtidas usando o pacote de programas TURBOMOLE v.6.3 [209].

Os cálculos de otimização de DFT e DFTD3 (BJ) foram realizados para as diferentes multiplicidades de spin ( $M=2S+1$ ): singleto ( $S=0$ , camada fechada e aberta), tripleto ( $S=1$ ) e quinteto ( $S=2$ ), para determinar as multiplicidades do estado

fundamental do grafeno e azuleno. Realizamos o estudo das multiplicidades dos nanotubos com singleto (camada fechada e aberta) e tripleto.

A energia de ligação (BE-*Binding Energy*) por átomo de carbono para as estruturas foram calculadas de acordo com a seguinte fórmula:

$$BE = \frac{[E_{C_aH_b}] - \frac{b}{4}[E_{CH_4} - E_C]}{a} - E_C ,$$

onde  $a$  e  $b$  são os números de átomos de C e H, respectivamente.  $E_{C_aH_b}$  corresponde à energia total de azulenos e grafenos otimizados,  $E_{CH_4}$  e  $E_C$  são as energias totais do estado fundamental da molécula de metano e do átomo de C, respectivamente.

A análise topológica foi realizada para os sistemas de grafeno e azuleno, empregando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas de Bader (QTAIM) [131,135]. O QTAIM é usado para estudar a natureza da ligação a partir da densidade eletrônica molecular  $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , que pode ser definida como [131,135]:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = N \int d\tau \psi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}),$$

onde  $N$  é o número de elétrons,  $\mathbf{r}$  são as coordenadas eletrônicas,  $\mathbf{R}$  são as coordenadas nucleares e  $d\tau$  representa o elemento de volume do sistema em consideração. O *ponto crítico* (CP-*Critical Point*) de  $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é classificado como máximo, mínimo e sela, onde  $\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r}_c; \mathbf{R}) = 0$  com  $\mathbf{r}_c$  como posição vetorial de CP. O sinal da segunda derivada na CP determina o ponto extremo. Nove termos da segunda derivada formam a matriz hessiana (real e simétrica) para qualquer escolha arbitrária de eixos de coordenadas. Essa matriz pode ser diagonalizada a partir da transformação unitária para obter os valores próprios:  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ . Esses autovalores representam a magnitude da curvatura relativa aos principais eixos principais do  $\rho(\mathbf{r}_c; \mathbf{R})$  como:

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c; \mathbf{R}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r}_c; \mathbf{R})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r}_c; \mathbf{R})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r}_c; \mathbf{R})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

Os CPs são designados por  $(\omega, \sigma)$ , onde  $\omega$  é o *ranking* do CP e  $\sigma$  é a sua assinatura. A classificação do CP é definida como o número de autovalores diferentes de zero e a assinatura é a soma algébrica dos sinais dos autovalores. Existem apenas quatro valores possíveis de assinatura para CPs (em 3D): (3,-3)-todas as curvaturas são negativas e  $\rho$  tem um máximo local em CP; (3,-1) - duas curvaturas são negativas e  $\rho$  tem um máximo em CP no plano definido por seus eixos correspondentes e um mínimo ao longo do terceiro eixo, que é perpendicular a esse

plano; (3,+1) - duas curvaturas são positivas e  $\rho$  é um valor mínimo em CP no plano definido pelos eixos correspondentes e um valor máximo ao longo do terceiro eixo, que é perpendicular a esse plano; (3,+3)-todas as curvaturas são positivas e  $\rho$  tem um mínimo local no PC. Cada tipo de ponto crítico mencionado anteriormente é identificado com um elemento de uma estrutura química como: (3,-3) -ponto crítico nuclear (NPC-*Nuclear Critical Point*); (3,-1) - ponto crítico da ligação (BCP-*Bond Critical Point*); (3,+1) - ponto crítico do anel (RCP-*Ring Critical Point*); e (3,+3) - ponto crítico da gaiola (PCC- *Cage Critical Point*). Nos concentramos apenas nos BCPs e RCPs em nossos cálculos, uma vez que as análises fornecem estimativas de densidades de carga entre átomos de ligação [131,135].

A função de localização eletrônica (ELF) é uma ferramenta predominante para destacar regiões com um alto grau de localização eletrônica [195,196,198,210]. Também pode ser usada para revelar caminhos de deslocalização de elétrons [211]. A ELF pode ser expressa como

$$ELF(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [D(\mathbf{r})/D_0(\mathbf{r})]^2}$$

onde  $D(\mathbf{r})$  revela a densidade do excesso de energia cinética causada pela repulsão de Pauli, o  $D_0(\mathbf{r})$  pode ser interpretado como densidade de energia cinética de Thomas – Fermi [211]. Os  $D(\mathbf{r})$  e  $D_0(\mathbf{r})$  podem ser avaliados usando o número de ocupação do  $i$ -ésimo orbital ( $\eta_i$ ) e sua função de onda ( $\phi_i$ ). O ELF varia entre 0 e 1; valores próximos 1 representam alta localização eletrônica [212].

O localizador de orbitais localizados (LOL) fornecido por:

$$LOL(\mathbf{r}) = \frac{\tau(\mathbf{r})}{1 + \tau(\mathbf{r})}$$

com

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{D_0(\mathbf{r})}{\left(\frac{1}{2}\right) \sum \eta_i |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2}$$

caracteriza a natureza da ligação química. O LOL varia de 0 (baixa densidade de elétrons) a 1 (alta densidade de elétrons). A escala de ligação LOL aumenta do par de elétrons iônico, van der Waals, covalente e solitário. A variante LOL- $\pi$  foi usada com sucesso para investigar a deslocalização de elétrons  $\pi$  [207]. Os ELF, LOL e LOL- $\pi$  dos sistemas G-48 e A-48 foram obtidos usando o pacote de programas Gaussian 09 [213] e o software Multiwfn Versão 3,7 (dev) [214].

Também usamos o deslocamento químico independente do núcleo (NICS) para estudar a aromaticidade proposta por Schleyer et al. [215]. O NICS era tipicamente calculado nos centros dos anéis e ao redor das moléculas. Os índices do NICS correspondem ao negativo da blindagem magnética, calculada considerando a convenção usual de RMN [183]. Os valores negativos do NICS isotrópico ( $\text{NICS}_{\text{iso}}$ ) e suas componentes fora do plano ( $\text{NICS}_{\text{zz}}$ ) indicam a presença de correntes diatrópicas de anel ou sua “aromaticidade”, enquanto os valores positivos denotam correntes de anel paratrópicas e “anti-aromaticidade” [181].  $\text{NICS}_{\text{iso}}$  e  $\text{NICS}_{\text{zz}}$  foram calculados no centro (0) e 1 Å acima do centro do anel para os sistemas G-(48) e A-(48).

A ordem de ligação multicêntrica (MCBO) é um método frequentemente empregado para estudar a força da conjugação e aromaticidade de elétrons multicêntricos [189-191]. Os valores mais altos de MCBO correspondem a uma forte aromaticidade. Howard e Krygowsk mostraram que a densidade de elétrons no RCP está intimamente relacionada à aromaticidade do anel correspondente [194]. Eles também apontaram que a curvatura da densidade de elétrons, perpendicular ao plano do anel no RCP, tem uma correlação mais significativa com a aromaticidade do anel. Neste trabalho, comparamos a curvatura da densidade eletrônica com os valores do NICS para estudar essas correlações. Os cálculos de ordem de ligação, densidade de elétrons na RCP e curvatura da densidade de elétrons foram obtidos usando o software Multiwfn versão 3.7 (dev) [214].

## 4.2 Poliazenos e polinaftalenos: um estudo computacional

Na presente tese, também foram estudados polímeros baseados em moléculas de azuleno e naftaleno de até 10 monômeros em uma simetria  $C_1$ , de acordo com a **Figura 1.3**. Os cálculos foram realizados considerando o método da DFT, utilizando o funcional B3LYP [117] e método da Perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2-*Second-order Møller-Plesset* perturbation) [83]. O conjunto de base 6-311G(d,p) foi usado para os átomos (C e H) [216]. A integração numérica para os cálculos de DFT foi realizada considerando uma precisão média da etapa do gride de  $10^{-7}$  a.u. As otimizações da geometria MP2 foram consideradas para os compostos até  $n = 5$ . Os cálculos de *single-point* foram realizados no nível MP2/6-311G(d,p), usando as geometrias otimizadas B3LYP para os polímeros até  $n = 10$ . O uso dos cálculos de *single-point* justifica-se pelo fato de que as geometrias obtidas a partir dos valores de DFT serem muito semelhantes às obtidas no MP2. A otimização

da geometria (com os seguintes critérios de convergência: uma alteração máxima da energia total de  $10^{-6}$  a.u. e uma norma máxima do gradiente de  $10^{-3}$  a.u.) e os cálculos de energia, o momento do dipolo elétrico, as análises de populacionais, os espectros de UV-Vis e as frequências vibracionais foram obtidos usando o software TURBOMOLE v.6.3 [209]. Os cálculos de otimização em DFT foram realizados para as diferentes multiplicidades ( $M=2S+1$ ): singleto ( $S=0$ , camada fechada e aberta), tripleto ( $S=1$ ) e quinteto ( $S=2$ ), a fim de determinar as multiplicidades dos estados fundamentais dos polímeros  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno.

A energia de excitação (EE) foi obtida usando a teoria funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT-*Time-Dependent Density-Functional Theory*) [217]. A ausência de frequências imaginárias confirmou que as estruturas otimizadas no estado de multiplicidade de singleto estavam com uma energia mínima e possivelmente um mínimo global para as estruturas covalentes consideradas. As análises populacionais de Mulliken e Löwdin [129,130] também foram utilizadas e obtidas.

A energia de ligação por átomo de carbono para as estruturas foi calculada de acordo com a fórmula descrita no estudo dos azulenos.

A energia de ligação (BE) por átomo de C e a energia relativa de ligação ( $\Delta BE$ ) foram obtidas a partir das diferenças de energia entre os isômeros menos estáveis ( $[n]$ -azuleno) e os mais estáveis ( $[n]$ -naftaleno).

Vários critérios energéticos foram considerados para estudar as aromaticidades [218] dos polímeros aromáticos. O deslocamento químico independente do núcleo (NICS) foi utilizado para estudar a aromaticidade do  $[n]$ -azuleno,  $[n]$ -naftaleno, [20]-ciclo-azuleno, [20]-ciclo-naftaleno e suas respectivas fitas de Möbius. O  $NICS_{iso}$  e o  $NICS_{zz}$  foram calculados no centro (0) e em 0,5, 1, 1,5 e 2 Å acima/abaixo do centro do anel das moléculas de azuleno e naftaleno. Este estudo também relatou a relação entre os valores médios do  $NICS_{iso}$  e do  $NICS_{zz}$  perpendiculares ao plano do sistema de anéis. Essa relação foi definida como  $\langle NICS_{iso} \rangle = \sum NICS_{iso}/n$  e  $\langle NICS_{zz} \rangle = \sum NICS_{zz}/n$ , em que  $n$  representa o número de anéis semelhantes na soma. O NICS total por uma área quadrada de anéis semelhantes foi  $NICS_{a^2_{iso}} = \sum NICS_{iso}/(\text{área de um anel})^2$  e  $NICS_{a^2_{zz}} = \sum NICS_{zz}/(\text{área de um anel})^2$ .

Diferentes métodos para as estimativas da Energia de Estabilização Aromática (ASE) têm sido proposto para descrever seu caráter aromático [178,219].

O método ASE [220] consiste em uma clivagem molecular para avaliar diretamente a aromaticidade dos cíclicos, cortando seus anéis e comparando as diferenças de energia entre os polímeros  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno. Adotaremos os mesmos critérios do primeiro texto de discussão dos compostos de grafeno e azulenos, algumas tabelas e figuras que serão citadas no presente texto, poderão ser encontradas nos **Apêndices E, F, G e H**, com suas respectivas numerações de identificação. As reações homodesmóticas [270] são mostradas nos **Esquemas 1, 2, 3 e 4** no **Apêndice G**, essas reações foram usadas para analisar a ASE dos polímeros. Os cálculos da ASE também foram realizados pelas reações isodérmicas [221] ao usar os fragmentos cíclicos, veja o **Esquema 5** no **Apêndice G**.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Energias e Geometria dos sistemas de G e A

Estudos em meados da década de 90 mostraram que as aproximações comuns de DFT, devido à sua natureza semilocal, descreviam incorretamente o decaimento assintótico da densidade de elétrons e, portanto, não descreviam adequadamente o comportamento à distância  $R^{-6}$  para a energia potencial da força de dispersão de London [120]. Isso desencadeou várias abordagens para resolver esse problema, para uma revisão, por exemplo, consulte a ref.[215]. Inicialmente em nosso estudo comparamos o desempenho do método DFT com a variante DFTD3(BJ) [208,222,223] do mais recente esquema de correção de dispersão DFTD3 [122,208]. Algumas tabelas e figuras que serão citadas no presente texto, poderão ser encontradas nos **Apêndices A, B, C e D**, com suas respectivas numerações de identificação.

Os cálculos de otimização das geometrias dos compostos (G) e (A) apresentaram geometria planar, mesmo para os cálculos em simetria  $C_1$ . A energia de ligação por átomo de carbono, (BE), a energia de ligação relativa ( $\Delta BE = BE_{\text{azuleno}} - BE_{\text{grafeno}}$ ) entre os sistemas A e G e sua energia de ligação relativa entre os métodos ( $\Delta BE_m = BE_{\text{DFT}} - BE_{\text{BEDFTD3(BJ)}}$ ) são exibidas na **Tabela 5.1** e **Figura 5.1**. Podemos ver que a correção da dispersão, que permite obter uma menor energia (veja as **Tabelas A1** e **A2**), não altera as propriedades relativas em comparação aos cálculos sem dispersão, como pode ser visto na **Tabela 5.1** e **Figura A1**. No entanto, decidimos

manter os dois cálculos (com e sem dispersões) para mostrar que o grau de dispersão é frequentemente pequeno nos sistemas estudados. O módulo de BE aumenta juntamente com o tamanho das folhas de G e A, pois o efeito da borda diminui à medida que os sistemas aumentam. Os sistemas de G são energeticamente mais estáveis do que suas estruturas isômeras de A, como podem ser visto na [Tabela 5.1](#) e nas [Tabelas A1](#) e [A2](#). Esse comportamento pode ser explicado pelo caráter aromático mais alto dos anéis de seis membros em comparação aos anéis de cinco e sete membros, que proporcionam maior estabilidade energética. As comparações diretas das energias de estabilização aromáticas (ASE) baseadas em reações homodesmóticas e isodérmicas mostraram que o naftaleno é muito mais estável que o azuleno em  $34 \text{ kcal mol}^{-1}$  [167]. Vale ressaltar que a  $\Delta BE$  é aproximadamente constante nos dois níveis de cálculo.

Na presente tese, estudamos as diferentes multiplicidades ( $M=2S+1$ ): singlete ( $S=0$ , camada fechada (CS) e camada aberta (OS)), tripleto ( $S=1$ ) e quinteto ( $S=2$ ) para estruturas G-(48-68-88) e A-(48-68-88) usando os métodos DFT e DFTD3(BJ). Nossos cálculos mostraram que as estruturas G-(48-68) e A-(48-68-88) nos estados singlete de camada fechada e aberta fornecem a mesma energia. O estado de menor energia para os sistemas A-(48-68-88) e também para o sistema G-(48) é o singlete. No entanto, o estado tripleto é o estado fundamental para o G-(68). O estado fundamental do sistema G-(88) é o singlete camada aberta. Observamos ainda, que os estados tripleto e quinteto são mais estáveis do que o singlete camada fechada para esse mesmo sistema. Esses resultados podem ser visualizados na [Figura 5.1](#) (consulte também as [Tabelas A1](#) e [A2](#)). Em um estudo recente mostramos que o estado fundamental dos sistemas de poliazuleno também é o singlete [167]. Todas as propriedades estudadas abaixo são obtidas usando o estado fundamental com sua respectiva multiplicidade de spin.

Os comprimentos da ligação C-C foram representados de acordo com um esquema de cores selecionados, conforme mostrado na [Figura 5.2](#), as ligações mais curtas estão em vermelho e as mais longas estão em verde. As geometrias otimizadas do estado fundamental de G e A e seus respectivos comprimentos de ligação C-C e C-H nos métodos DFT e DFTD3(BJ) são mostrados nas [Figuras 1Aa](#) e [1Ab](#). Os comprimentos médios das ligações C-C e C-H dos diferentes anéis são mostrados na [Tabela A3](#). A alternância do comprimento da ligação (*BLA-Bond Length Alternation*) é muito maior nos sistemas de A do que nos sistemas de G, como

podemos visualizar na **Figura 5.2**. A BLA nos compostos de G é mais notável nas bordas. Os comprimentos médios da ligação C-C para os anéis de seis membros variam de (1.415-1.418 Å) para os compostos de G, que é semelhante ao do grafeno (1.420 Å) [215]. No entanto, é diferente do benzeno (1.396 Å) [224] e naftaleno, cuja variação do comprimento da ligação é (1,378-1,426 Å),[225] respectivamente, veja as **Figuras 1Aa e 1Ab**. Os comprimentos de ligação C-C localizados na união dos anéis de cinco e sete membros são significativamente maiores, indicando que têm um caráter de ligação predominantemente único, conseqüentemente, participam minimamente da conjugação. Os níveis teóricos computacionais adotados reproduzem muito bem os comprimentos das ligações experimentais do azuleno, onde a maior ligação C-C é de (1,483Å) [226]. Nossos resultados mostram ainda que, em geral, todas as estruturas dos compostos de G e A possuem ligações C-C menores nas bordas do que no centro, esse comportamento pode ser resultante dos efeitos dos hidrogênios das bordas [227]. Portanto, entendemos que os anéis  $R_6$  possui orbitais  $\pi$  altamente deslocalizados devido ao menor desvio padrão de  $\pm 0,02$  Å do valor médio das ligações C-C dos respectivos anéis. O desvio das ligações C-C para cada anel  $R_5$  e  $R_7$  são iguais a  $\pm 0,04$  Å nos dois níveis de cálculo. Algumas descrições dos comprimentos das ligações são apresentadas na **seção 1 do Apêndice A**.

A análise topológica da densidade de elétrons [132] foi usada para estudar as ligações C-C e C-H das estruturas de G e A, onde nossa atenção foi dedicada aos BCPs que caracterizam as interações entre os átomos, incluindo a ligação de hidrogênio [132,133]. A aromaticidade das moléculas pode ser caracterizada usando a densidade dos elétrons nos pontos críticos do anel (RCP) [194]. A curvatura da densidade do elétron perpendicular ao plano do anel no RCP foi usada para analisar a aromaticidade local nos anéis de cinco, seis e sete membros dos sistemas de G e A. O valor médio da densidade eletrônica ( $\rho_{BCP}$ ) e seu Laplaciano ( $\nabla^2_{\rho_{BCP}}$ ) das ligações C-C e C-H por anel são exibidos na **Tabela 5.2**. O valor médio ( $\rho_{BCP}$ ) das ligações C-C dos anéis nas estruturas deve refletir o caráter da força das ligações químicas [131] na seguinte ordem  $R_6 > R_7 > R_5$ . O valor médio da ligação C-C para os anéis  $R_7$  é mais próximo do  $R_6$  do que os anéis  $R_5$ , conforme mostrado na **Tabela A3**. Os fatores geométricos podem justificar a diferença entre os valores médios de ( $\rho_{BCP}$ ) dos anéis  $R_5$  e  $R_7$ . Os valores médios de ( $\rho_{BCP}$ ) das ligações C-H são semelhantes para todos os sistemas indicando densidades eletrônicas semelhantes.



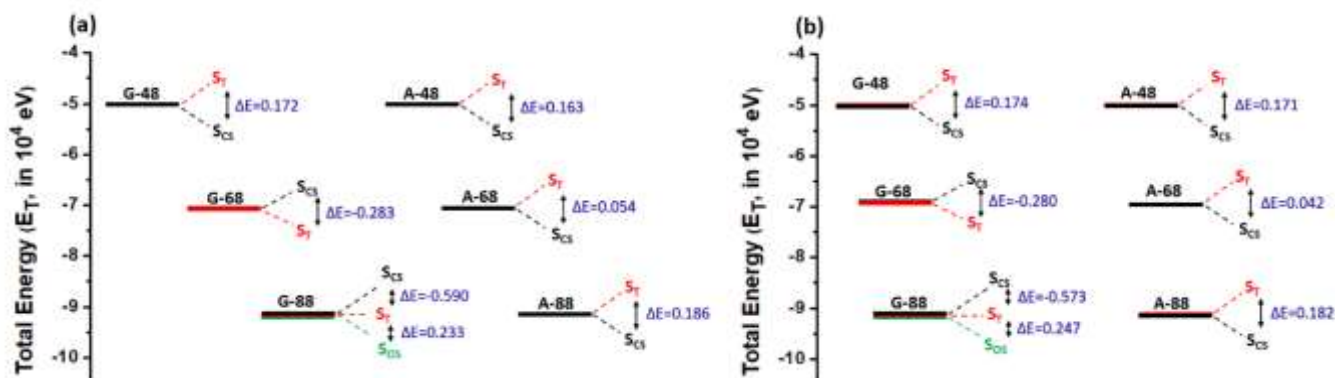
O valor médio ( $\rho_{\text{BCP}}$ ) das ligações C-C para os anéis  $R_6$  foi de  $0,304 \pm 0,01$  a.u. para a molécula de naftaleno. Por outro lado, estes valores para  $R_5$  e  $R_7$  foram respectivamente  $0,294 \pm 0,02$  e  $0,301 \pm 0,02$  a.u., para a molécula de azuleno. Os desvios ( $\rho_{\text{BCP}}$ ) dos anéis  $R_5$ ,  $R_6$  e  $R_7$  para os sistemas de G e A e as moléculas de naftaleno e azuleno são semelhantes. Os valores médios de ( $\rho_{\text{BCP}}$ ) e dos comprimentos médios da ligação C-C dos anéis  $R_5$ ,  $R_6$  e  $R_7$  tornam-se constantes para os sistemas maiores de G e A, conforme podemos ver na [Tabela 5.2](#) e [Tabela A3](#).

Os valores do ( $\nabla^2_{\rho_{\text{BCP}}}$ ) dos pontos críticos de ligação associados às ligações C-C e C-H que correspondem aos anéis de cinco, seis e sete membros foram negativos. Bader e Essen relataram que um alto valor de ( $\rho_{\text{BCP}}$ ) ( $> 10^{-1}$  a.u.) e um valor negativo de ( $\nabla^2_{\rho_{\text{BCP}}}$ ) indicam que há uma concentração de carga eletrônica no BCP, o que implica uma natureza de ligação covalente [133]. Os valores de ( $\rho_{\text{RCP}}$ ) relacionados aos sistemas de G e A dependem do tamanho do anel na seguinte ordem  $R_7 < R_6 < R_5$ , conforme observado na [Figura A2](#). Os valores médios de ( $\rho_{\text{RCP}}$ ) tornam-se constantes nos maiores sistemas de G e A, para o anel  $R_5$  o valor foi de  $0,0452$  a.u., para  $R_6$  foi de  $0,0195$  a.u. e  $0,0085$  a.u. para os anéis  $R_7$ , que podem ser correlacionados com os respectivos valores das moléculas de naftaleno ( $\rho_{\text{RCP}} = 0,0196$  a.u. ( $R_6$ )) e azuleno ( $\rho_{\text{RCP}} = 0,0473$  ( $R_5$ ) e  $\rho_{\text{RCP}} = 0,0087$  a.u. ( $R_7$ )).

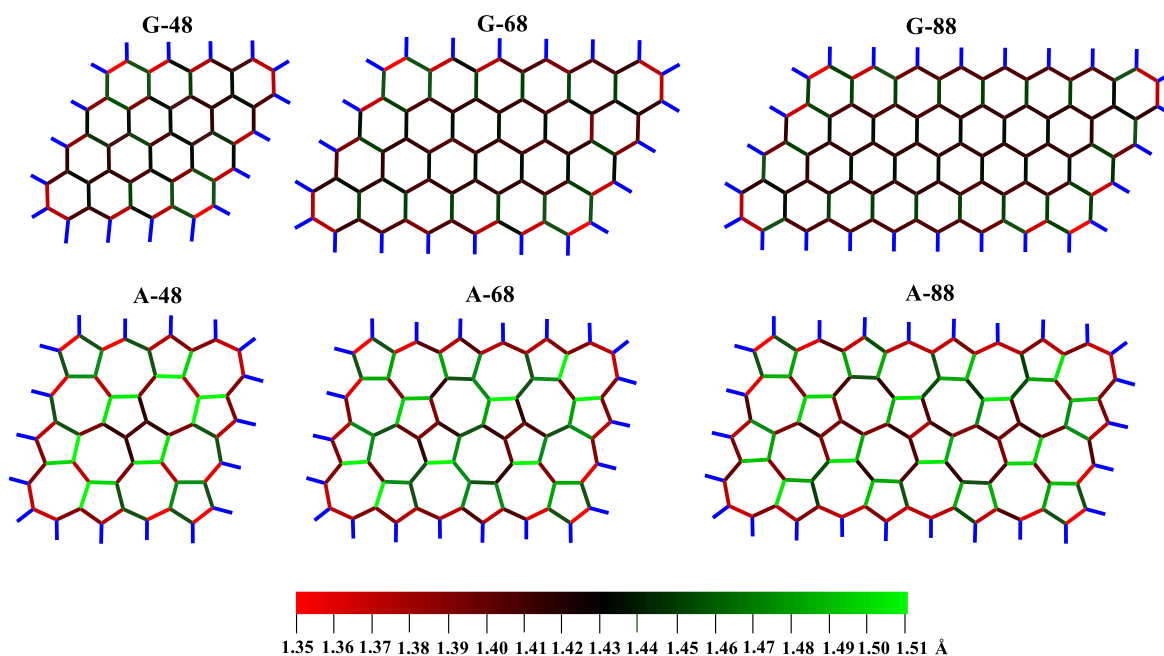
**TABELA 5.1**-Energia de ligação ( $\text{BE}_{\text{grafeno/azulfeno}}$  por átomo de carbono em eV) e energia relativa  $\Delta\text{BE} = \text{BE}_{\text{azulfeno}} - \text{BE}_{\text{grafeno}}$  em eV) e  $\Delta\text{BE}_m = \text{BE}_{\text{DFT}} - \text{BE}_{\text{DFTD3(BJ)}}$ .

* $n$	DFT/6-311(d,p)			DFTD3(BJ)/6-311(d,p)			$\Delta\text{BE}_m^g$	$\Delta\text{BE}_m^a$
	$\text{BE}_{\text{grafeno}}$	$\text{BE}_{\text{azulfeno}}$	$\Delta\text{BE}$	$\text{BE}_{\text{grafeno}}$	$\text{BE}_{\text{azulfeno}}$	$\Delta\text{BE}$		
48	-6,45	-6,29	0,16	-6,58	-6,41	0,17	0,13	0,12
68	-6,56	-6,39	0,17	-6,69	-6,51	0,18	0,13	0,12
88	-6,62	-6,45	0,17	-6,75	-6,57	0,18	0,13	0,12
$\infty$	-6,69	-6,54	0,15	-6,82	-6,66	0,16	0,13	0,12

\*  $n$  corresponde ao número de átomos de carbono.



**FIGURA 5.1-** Representação esquemática da energia total ( $E_T$  em eV) e a diferença de energia entre os estados ( $\Delta E$  em eV) para singlete camada fechada (CS-linhas pretas), singlete camada aberta (OS-linhas verdes), tripleto (T-linhas vermelhas), a) DFT; (b) DFTD3(BJ).



**FIGURA 5.2-** Geometrias otimizadas do estado fundamental dos compostos G e A. Os comprimentos das ligações C-C aumentam da cor vermelha para a verde, as ligações C-H estão em azul.

**TABELA 5.2-** Parâmetros médios de  $\rho_{BCP}$  e  $\nabla^2_{\rho_{BCP}}$  (em a.u.) do AIM relacionados às ligações C-C e C-H dos anéis de cinco, seis e sete membros dos compostos G-(48-68-88) e A-(48-68-88) em nível de cálculo B3LYP / 6-311G (d, p).

Comp.	$\rho_{BCP}$ $R_{5C-C}$ (C-H)	$\nabla^2_{\rho_{BCP}}$ $R_{5C-C}$ (C-H)	$\rho_{BCP}$ $R_{6C-C}$ (C-H)	$\nabla^2_{\rho_{BCP}}$ $R_{6C-C}$ (C-H)	$\rho_{BCP}$ $R_{6C-C}$ (C-H)	$\nabla^2_{\rho_{BCP}}$ $R_{7C-C}$ (C-H)
G-48	-	-	<b>0,298*</b> (0,281)	-0,814 (-0,961)	-	-
G-68	-	-	<b>0,297*</b> (0,281)	-0,809 (-0,960)	-	-
G-88	-	-	<b>0,297*</b> (0,281)	-0,807 (-0,960)	-	-
A-48	<b>0,286**</b> (0,281)	-0,748 (-0,964)	-	-	<b>0,293**</b> (0,282)	-0,787 (-0,967)
A-68	<b>0,288**</b> (0,281)	-0,758 (-0,967)	-	-	<b>0,292**</b> (0,282)	-0,779 (-0,969)
A-88	<b>0,288**</b> (0,281)	-0,757 (-0,968)	-	-	<b>0,292**</b> (0,282)	-0,777 (-0,968)

\* $\pm 0,01$  e \*\* $\pm 0,02$  a,u,

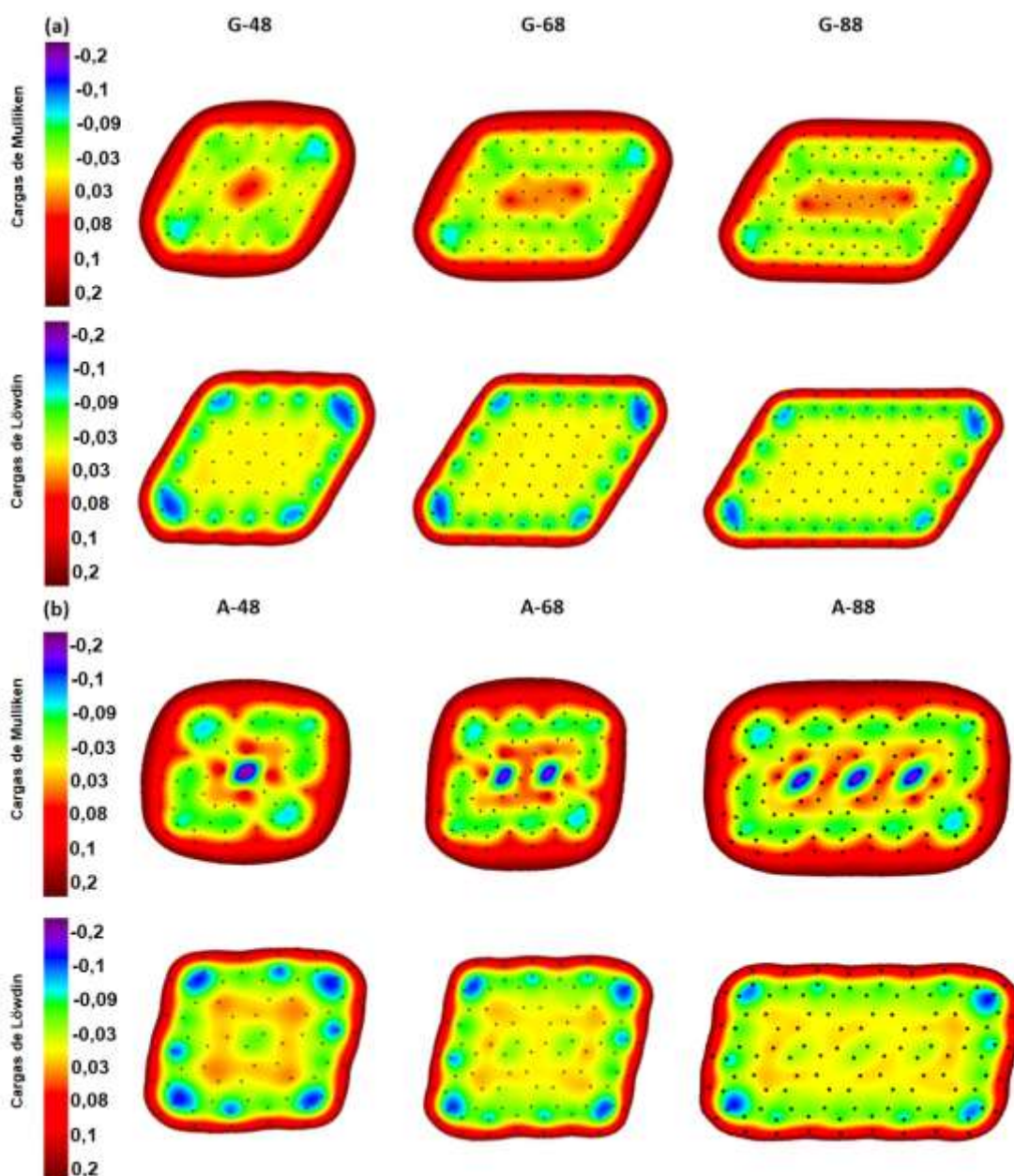
## 5.2 Distribuição de carga nos sistemas de G e A

A análise populacional de Mulliken (MPA-Mulliken Population Analysis) [129] e Löwdin (LPA-Löwdin Population Analysis) [130] para as estruturas de G e A são mostradas nas **Figuras 5.3a** e **5.3b**. As análises de Mulliken e Löwdin diferem em intensidade para os compostos G e A. Portanto, nossos resultados foram comparados para os sistemas de G com outros resultados disponíveis na literatura, que servirão de referência para analisar as estruturas de A. Pode-se observar que a densidade de carga negativa nas bordas mostram valores mais intensos para MPA e LPA em todas as estruturas de G e A. Todas as estruturas mostram que um anel da borda apresentam uma região positiva considerável que pertence aos átomos de H. O anel subsequente é menos positivo e contém as ligações H-C. A região interna é mais complexa e depende do sistema e da análise populacional considerada. Podemos ver na MPA uma distribuição de carga positiva que cresce no centro com o tamanho das estruturas de G. A distribuição de carga LPA mostra um anel granular negativo na diagonal e uma grande área interna uniforme com carga aproximadamente zero. A simetria de distribuição de carga possui um centro de inversão, que está de acordo com o momento de dipolo nulo para o estado fundamental dos sistemas de G e A, consulte as **Tabelas A1** e **A2**. Anéis concêntricos semelhantes de carga também

apareceram em estudos de *Boron–Nitrogen and Boron–Phosphorous nanographene-like materials* [228].

As MPA e a LPA são qualitativamente semelhantes para os sistemas A, contudo, as MPA mostram cargas negativas significativamente maiores que as LPA. A densidade de carga nas bordas dos sistemas A é semelhante aos sistemas de G. Percebe-se que as regiões internas dos sistemas de A e G são muito distintas. Observamos que os sistemas de A têm várias ilhas com cargas negativas mais altas cercadas por áreas de carga negativa e nula. Essas ilhas negativas são formadas pelos átomos de C que conectam os anéis de cinco membros. Por outro lado, as áreas negativas internas correspondem aos átomos de C que conectam os anéis de sete membros. As cargas são mais localizadas nos sistemas de A do que nos sistemas de G devido às ligações C-C não serem equivalentes conseqüentemente, são responsáveis pelo maior momento de dipolo elétrico na molécula de azuleno.

Wang e Scharstein [229] mostraram que as regiões das bordas do grafeno têm uma densidade de carga mais alta do que a da região central. Silvestrov et.al e Fernández et.al [230,231] também mostraram que a densidade de carga na faixa do grafeno é grande perto das bordas. Experimentalmente, a distribuição de carga não é homogênea no grafeno [1,232]. Concluímos que a distribuição de carga nos sistemas de A são mais heterogêneas do que nos sistemas de G, conseqüentemente, os azulenos serão mais sensíveis ao campo elétrico.



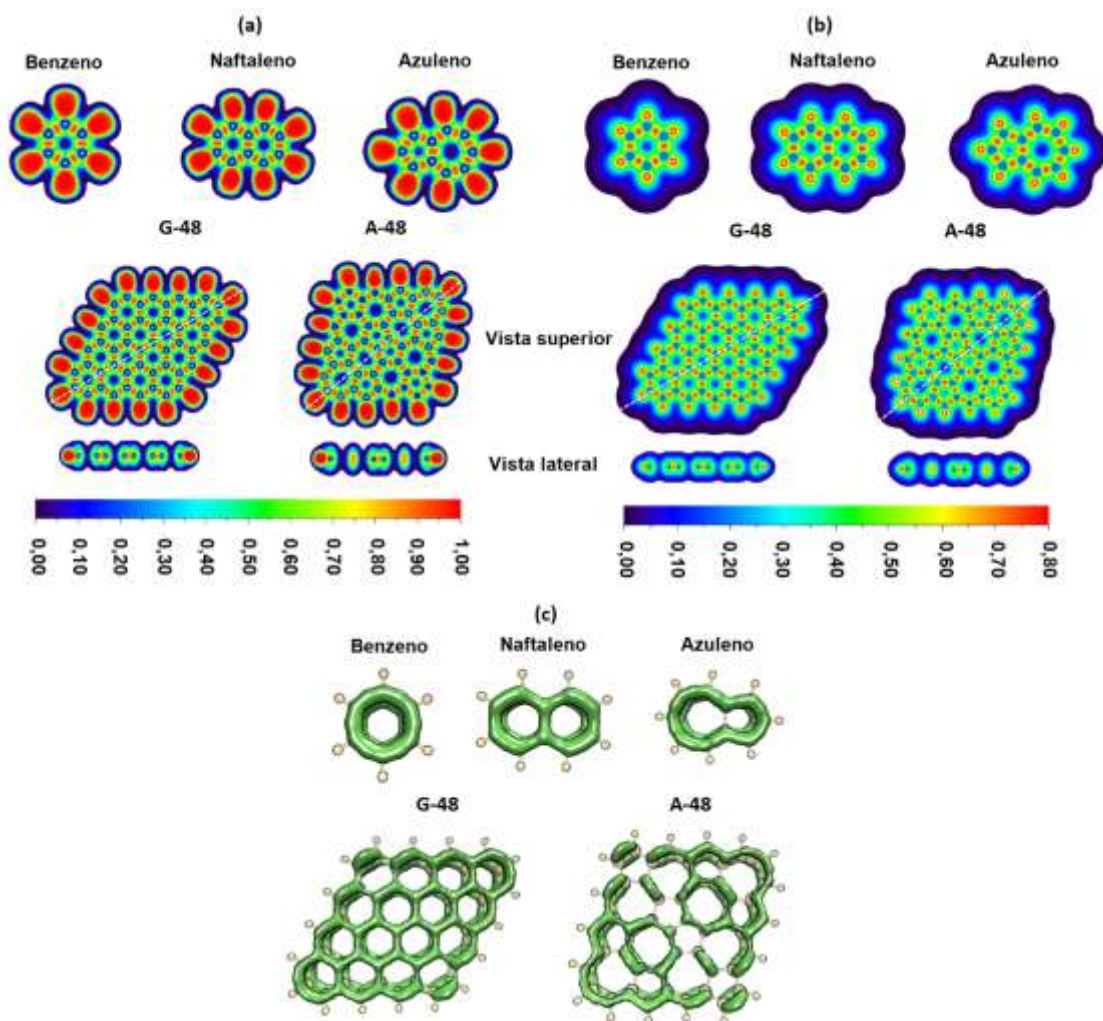
**FIGURA 5.3-** Análise da população de Mulliken e Löwdin para os compostos de (a) grafenos e (b) azulenos obtidos em nível de cálculo B3LYP/6-311G (d,p) no estado fundamental.

### 5.3 Análises ELF, LOL e LOL- $\pi$

A ELF, LOL e LOL- $\pi$  [42] foram calculados para analisar as distribuições de elétrons no estado fundamental dos compostos G-48 e A-48. Os valores da ELF, LOL e o mapa de isosuperfície do LOL- $\pi$  para as moléculas de benzeno, naftaleno, azuleno e os sistemas G-48 e A-48 são mostrados nas [Figuras 5.4a, 5.4b e 5.4c](#). A ELF e o LOL possuem um conteúdo químico semelhante, pois dependem da densidade de energia cinética. No entanto, a ELF é baseada na densidade do par de

elétrons e o LOL no gradiente do orbital localizado [233,234]. As regiões de alta densidade de elétrons entre os átomos de carbono no plano para o benzeno, naftaleno, azuleno e os compostos G-48 e A-48 indicam uma forte ligação covalente não polar, conforme mostra a **Figura 5.4a**. A densidade eletrônica  $\sigma$  nas regiões fundidas dos anéis de cinco e sete membros é mais alta do que as outras regiões C-C. Os orbitais localizados são mostrados em amarelo-vermelho ( $LOL > 0,5$ ) na **Figura 5.4b**. Os orbitais deslocalizados são dados em verde claro ( $LOL \approx 0,5$ ), e as regiões de depleção (pouco portadores de carga) de elétrons são mostradas em azul ( $0,0 < LOL < 0,5$ ). A cor branca presente na parte central do átomo de hidrogênio indica que a densidade de elétrons é maior que 0,80. A vista lateral do corte na diagonal da ELF e LOL nos compostos G-48 e A-48 nas **Figuras 5.4a** e **5.4b** mostram que as ligações  $\pi$  ( $ELF \sim 0,5$ ) estão fora do plano do carbono. As ligações  $\pi$  do A-48 exibem características diferentes dos G-48, por exemplo, nas regiões fundidas dos dois anéis de sete membros.

O mapa de isosuperfície de isovalor=0,45 a.u. do LOL- $\pi$  pode identificar os MOs  $\pi$ . As diferentes deslocalização dos orbitais  $\pi$  para os anéis  $R_5$ ,  $R_6$  e  $R_7$  podem ser observada na **Figura 5.4c**. A densidade eletrônica  $\pi$  mais alta é observada nos cantos superior direito e inferior esquerdo (regiões com três ligações C-H) no G-48 conforme pode ser observado na **Figura 5.4c**. Ao contrário, a menor densidade eletrônica de elétrons  $\pi$  é observada nos cantos armichear (regiões com duas ligações C-H). Uma observação qualitativa semelhante pode ser feita para o A-48, mas com uma deslocalização menos geral. Por exemplo, é possível observar uma forte quebra de deslocalização  $\pi$  nos cantos armichear (regiões diagonais com duas ligações C-H). Essa quebra ocorre nas regiões fundidas dos anéis de cinco e sete membros semelhantes à molécula de azuleno. O defeito de SW induz um acúmulo de carga negativa no anel de cinco membros e carga positiva no anel de sete membros nos sistemas de azulfeno, como mostra a **Figura 5.3b** (distribuição de carga). Portanto, os sistemas A possuem aromaticidade local diferente nos anéis  $R_5$  e  $R_7$ , como mostraremos no estudo de aromaticidade abaixo.



**FIGURA 5.4-** Mapa de contorno planar de (a) Função de localização eletrônica (ELF); (b) localizador de orbitais localizados (LOL); (c) isosuperfície de LOL- $\pi$  (isovalor =0,45 a.u.) para o benzeno, naftaleno, azuleno e os sistemas G-48 e A-48. A vista lateral corresponde ao corte na diagonal indicado com uma linha branca tracejada.

## 5.4 Estrutura Eletrônica dos sistemas de G e A

O *gap* de energia HOMO-LUMO (HL) também é interessante porque é conhecido por ser um índice de estabilidade cinética e condutividade elétrica [235]. Inicialmente observamos uma diferença mais significativa no *gap* de energia para o composto G-88, que pode ser devido às mudanças do estado fundamental, como é exibido na [Figura 5.5a](#) e nas [Tabelas A1](#) e [A2](#). Além disso, analisamos as diferenças de energias dos compostos A, na qual o estado fundamental é singleto de camada fechada para qualquer tamanho, veja a [Figura 5.5a](#) e as [Tabelas A1](#) e [A2](#). Observamos que os defeitos de SW diminuem mais as energias do LUMO do que os seus isômeros de G, conseqüentemente, esse comportamento aumenta a afinidade

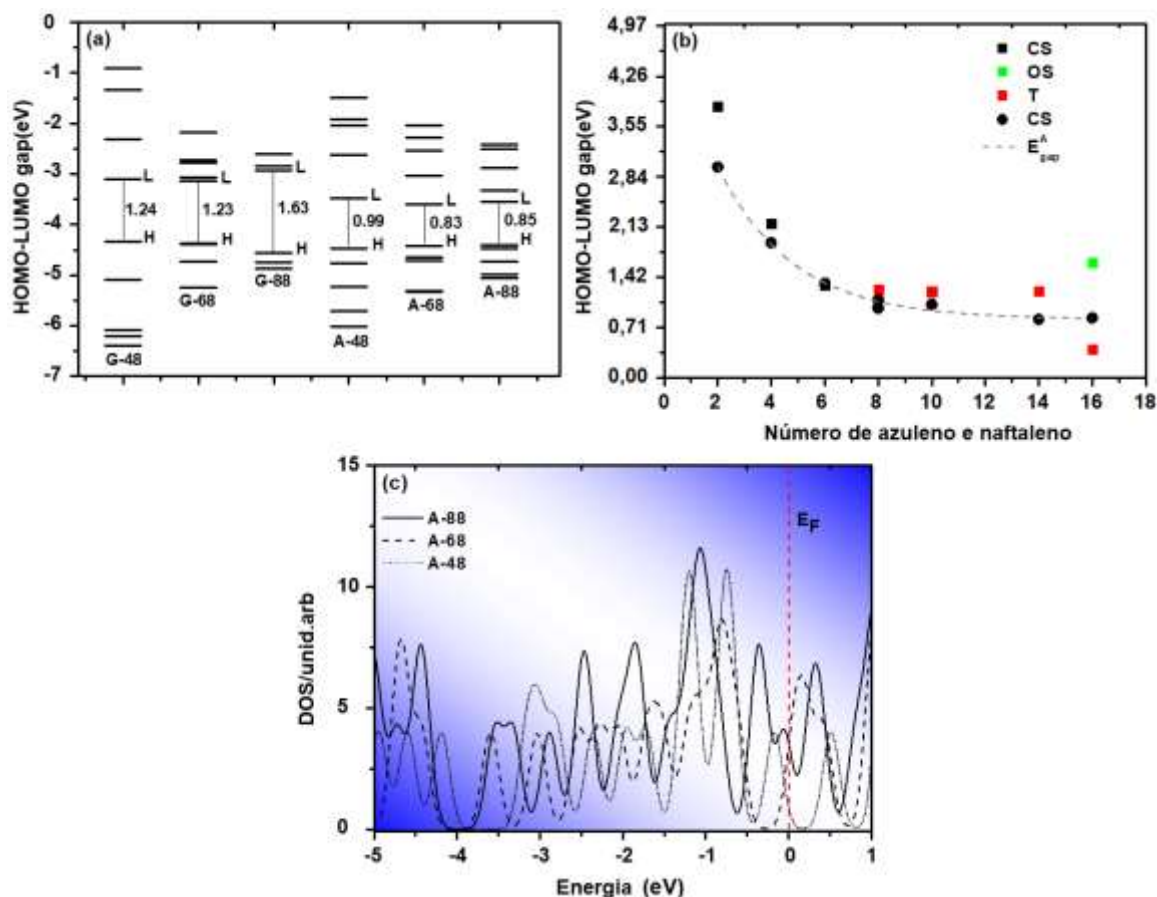
eletrônica dos compostos de A o que contribui para o aumento do seu potencial de redução.

A **Figura 5.5b** mostra que o *gap* de energia HL dos compostos de A diminui com a seguinte relação exponencial  $E_{\text{gap}}^A 0,83 + 4,40e^{-n/2,80}$  eV. Também consideramos neste ajuste os *gaps* dos polímeros [2,4,6,8 e 10]-azuleno (consulte o Material Suplementar [167] para obter mais detalhes), onde o valor assintótico foi de 0,83 eV. O *gap* de energia HL estimado pode ser comparado com os dados experimentais disponíveis para o naftaleno (4,35 eV) e azuleno (2,14 eV) [236]. A densidade do estado (DOS-*Density of States*) é dada equação

$$\text{DOS}(E) = (\Delta E \sqrt{2\pi})^{-1} \sum_n e^{-(E-E_n)^2/(2\Delta E^2)},$$

onde  $E_n$  é a energia do orbital molecular e  $\Delta E = 0,1$  eV é largura correspondente à separação de energia entre dois orbitais moleculares. A densidade do estado para os respectivos sistemas é definida como unidades arbitrárias. O DOS para o estado fundamental dos compostos de A é mostrado na **Figura 5.5c**. O sistema A-48 exibe um comportamento de semicondutor, pois possui um grande *band gap* próximo ao nível de Fermi ( $E_F$ ). Por outro lado, os compostos A-68 e o A-88 mostram uma densidade de estado diferente de zero no  $E_F$ , confirmando a metalicidade dos sistemas estendidos de azuleno. Esses resultados concordam com os resultados dos cálculos em nível de (DFTB-*Density-Functional Tight-Binding*) [237, 238].





**FIGURA 5.5-** Diferença de energia HL para os estados fundamentais: (a) compostos G e A; (b) *gap* de energia HOMO-LUMO em função do número par de moléculas de naftaleno (quadrado em preto, verde e vermelho) e azuleno (círculo em preto) para os nossos resultados e resultados na referência [167],  $E_{\text{gap}}^A 0,83 + 4,40e^{-n/2,80}$  é o ajuste exponencial, incluindo compostos A, com 8, 14 e 16 azulenos; (c) Densidade eletrônica dos estados fundamentais dos compostos A calculados no nível DFT usando a função B3LYP,  $E_F$  corresponde ao o nível de Fermi.

## 5.6 Espectroscopia UV-Vis

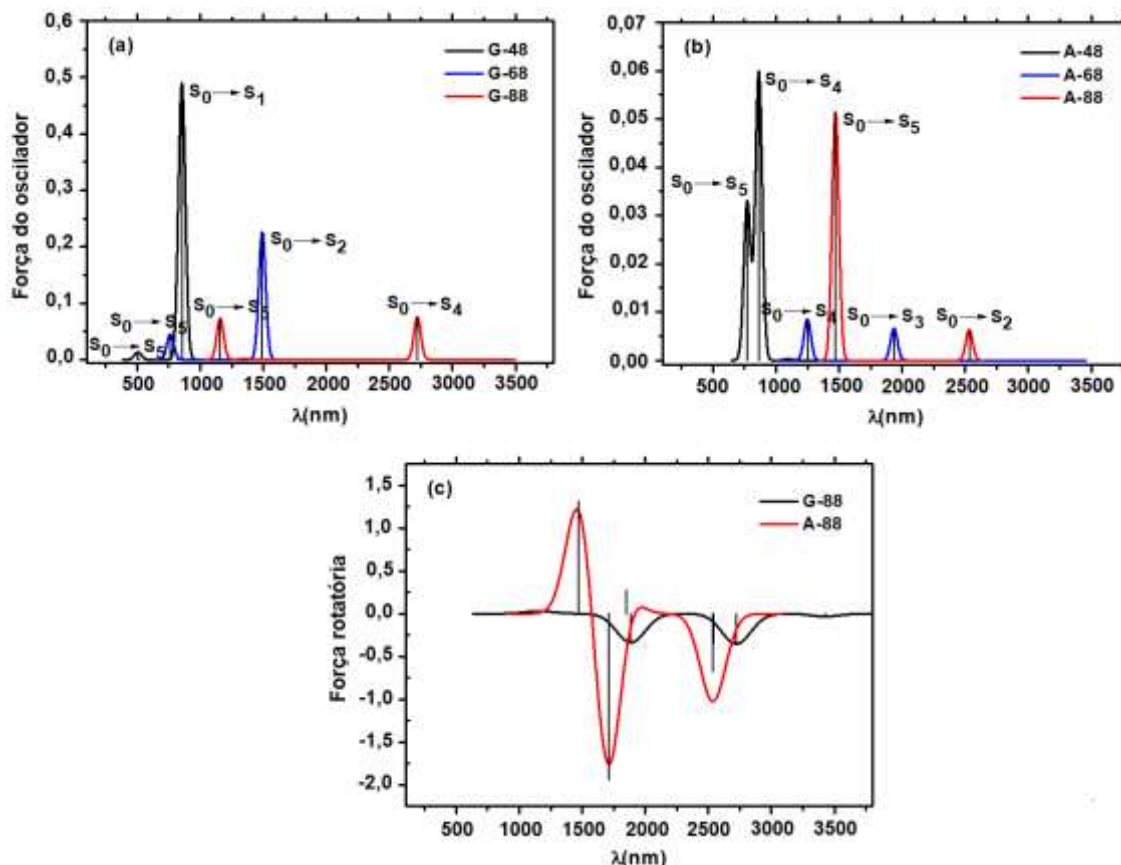
Na absorção por UV-vis, a transição interbanda desempenha um papel importante, que se origina das transições ópticas entre as bandas de valência e de condução [239,240]. Nas **Figuras 5.6a** e **5.6b** temos os espectros UV-vis dos compostos de grafeno (G-48, G-68 e G-88) e seus isômeros de azulfeno (A-48, A-68 e A-88). Observamos que existe uma diferença nas forças do oscilador em uma ordem dos compostos de G para os A. Pode-se notar que os picos máximos de absorção,  $\lambda_{\text{max}}$ , atribuídos à transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  são deslocados para o vermelho com o aumento dos sistemas de G e A. Esse comportamento pode ser atribuído à crescente conjugação em ambos os sistemas. No entanto, como se vê nas **Figuras 5.6a** e **5.6b**, em geral, os comprimentos de ondas de máxima absorção,  $\lambda_{\text{max}}$ , dos sistemas estendidos de G apresentam os maiores valores de  $\lambda_{\text{max}}$  do que seus isômeros de A,

vale ressaltar que a BLA (**Figura 5.2**) é muito maior nos sistemas A do que nos G, e que a ligação C-C que uni os anéis R<sub>5</sub> e R<sub>7</sub> nos compostos A participam minimamente da conjugação, logo, os sistemas G possuem um número maior de átomos de C envolvidos em conjugação em relação aos isômeros de A, portanto, esse fator pode implicar em absorções de maior comprimentos de ondas e menor energia para os compostos estendidos de G. Estudos experimentais do grafeno feitos por Pan et al.[240] e Zhang et al.[241] relataram fortes picos de absorção atribuídos à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  em torno de 320 nm e 227 nm no espectro de absorção UV-vis de nanopartículas de carbono/*graphene quantum dots* em soluções aquosas. Sahu et al.[242] observaram picos semelhantes para o grafeno puro em torno de 266 nm. Por outro lado, Bhandari et al.[243] relataram que o espectro UV-Vis do grafeno em tolueno mostra picos de absorção a 240 nm. O momento dipolo de transição elétrica de absorção máxima ( $\mu_{tr}$  em D), o comprimento de onda de absorção máxima ( $\lambda_{max}$  em nm) da energia de excitação vertical (EE) para os estados excitados do singleto (S<sub>n</sub>) e as forças do oscilador (OS) correspondentes às principais contribuições para o grafeno e o azuleno são mostradas na **Tabela 5.3**.

Os espectros simulados de dicroísmo circular (CD-*Circular Dichroism*) dos compostos G-88 e A-88 são mostrados na **Figura 5.6c**. Os espectros de G-88 e A-88 exibem o efeito Cotton, [244] com bandas CD positivas e negativas alternadas. Percebe-se que os padrões de absorção do G-88 e A-88 são distintos. Existem diferenças claras em sinais e intensidades relativas da banda dos dois isômeros na simetria C<sub>1</sub>. Um perfil em forma de w com duas pequenas bandas negativas e com forças de rotação semelhantes é observado perto de 1885 e 2722 nm para o espectro CD do G-88. Esse comportamento pode ser atribuído ao fraco acoplamento de campo próximo e ao pequeno volume de interação eletromagnética determinado pela natureza do grafeno [245]. Por outro lado, o espectro CD do A-88 exibe bandas positivas em 1471 (intensa) e 1851 nm (muito fraca) e duas bandas negativas próximas a 1709 nm (muito intensa) e 2532 nm (intensa).

O gráfico de isodensidades das transições dominantes dos picos mais intensos dos compostos G e A são mostrados nas **Figuras 5.7a e 5.7b**. Os gráficos de isodensidades dos orbitais moleculares foram visualizados usando o programa Tmolex [246] para o valor de isosuperfície=0,01 a.u.. Note que não há contribuição dos átomos de C, situados na diagonal principal, para os orbitais H e L para as respectivas transições eletrônicas de S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> e S<sub>0</sub> → S<sub>2</sub> dos compostos G-48 e G-68.

Para o composto G-88 os orbitais H e L estão localizados nos átomos ao longo das bordas da qual a transição é  $S_0 \rightarrow S_4$ . Os orbitais H e o H-1 contribuem principalmente para as transições eletrônicas  $S_0 \rightarrow S_4$  para os compostos A-48 e A-68 e  $S_0 \rightarrow S_4$  para o A-88. Mais descrições dos espectros UV-vis são fornecidas na [seção 2 do Apêndice B](#).

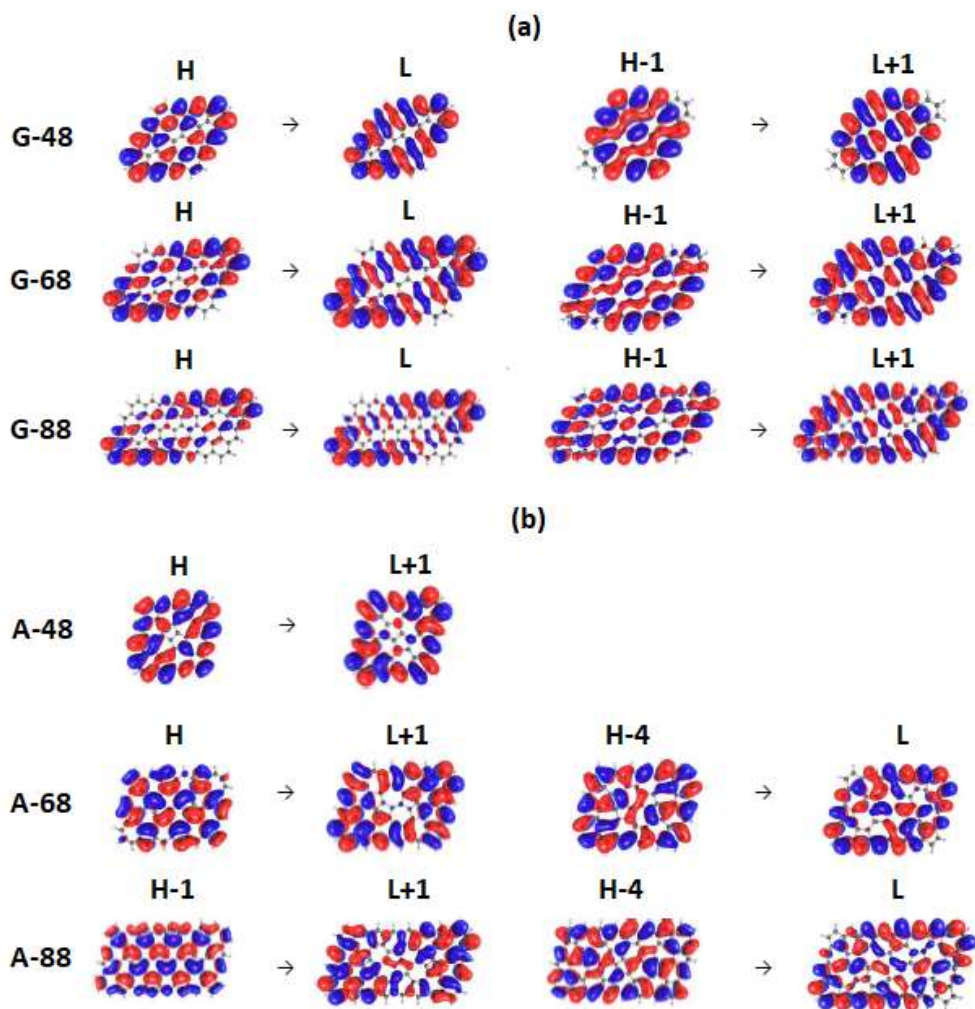


**FIGURA 5.6-** Espectros de absorção UV-vis dos compostos de: (a) grafeno; (b) azulfeno; (c) espectros de CD para os compostos G-88 e A-88.

**TABELA 5.3-** Principais contribuições para as transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  nos sistemas de grafeno e azulfeno calculadas em nível DFT/ B3LYP/ 6-311G (d,p). Momento de dipolo de transição eletrônica  $\mu_{tr}$  (em D), comprimentos de ondas de máxima absorção  $\lambda_{max}$  (em nm), energia de excitação EE (em eV) e força do oscilador (OS).

Grafeno					Azulfeno			
$n$	$\mu_{tr}$	$\lambda_{max}$	EE (OS)	Principais contribuições	$\mu_{tr}$	$\lambda_{max}$	EE (OS)	Principais contribuições
48	9,43	854	1,45 (0,489)	H $\rightarrow$ L (87,8 %) H-1 $\rightarrow$ L+1 (10,8%)	3,31	863	1,44 (0,060)	H $\rightarrow$ L+1 (91,0 %)
68	8,45	1492	0,83 (0,225)	H $\rightarrow$ L (83,7 %) H-1 $\rightarrow$ L+1 (15,3 %)	1,50	1248	0,99 (0,008)	H $\rightarrow$ L+1 (89,6 %) H-4 $\rightarrow$ L (7,0 %)
88	6,59	2722	0,45 (0,075)	H $\rightarrow$ L (83,6 %) H-1 $\rightarrow$ L+1 (15,6 %)	4,00	1471	0,84 (0,051)	H-1 $\rightarrow$ L+1 (80,3 %) H-4 $\rightarrow$ L (10,8 %)

\* Número de átomos de carbono.



**FIGURA 5.7-** Gráficos de isodensidade (valor da isosuperfície=0,01 a.u.) das principais transições eletrônicas das estruturas G e A.

## 5.7 Espectroscopia Vibracional

Os espectros de *IR* e suas intensidades de absorção para os compostos G-(48-68-88) e A-(48-68-88) são mostrados na [Figura 5.8](#). Os espectros vibracionais de G-88 e A-88 exibem um conjunto intenso de absorções que variam de 600 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Consideramos que os modos normais que pertencem a esse intervalo podem ser adotados pelos experimentalistas como referência para distinguir o composto azulfeno, uma vez que esses modos podem ser preservados para estruturas maiores que A-88 e G-88. Atribuímos os modos normais de cinco picos mais intensos na faixa acima para caracterizar os compostos de azulfeno como feito na referência [167]. A [Tabela C1](#), mostra as cinco frequências e seus modos vibracionais dos picos mais intensos dos compostos G-(48-68-88) e A-(48-68-88). Problemas decorrentes da

análise das frequências de compostos aromáticos podem ser vistos nas referências [247-250].

Mais descrições do espectros de *IR* são apresentadas na **seção 3** do **Apêndice C**. A intensidade da banda na região de 3100 a 3250  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H aumenta à medida que os sistemas G e A crescem. Mendonça et.al.[251] observaram um comportamento semelhante para os sistemas G e relataram que esses modos vibracionais podem ser totalmente compreendidos devido à sobreposição de diferentes modos C-H no plano da folha. Uma pequena quebra de simetria numérica na molécula pode gerar flutuações na posição final desta banda. Em geral, as frequências dos modos normais do G-88 e A-88 foram preservadas nas estruturas menores. No entanto, as intensidades variaram fortemente, como pode ser visualizado na **Tabela C1**.

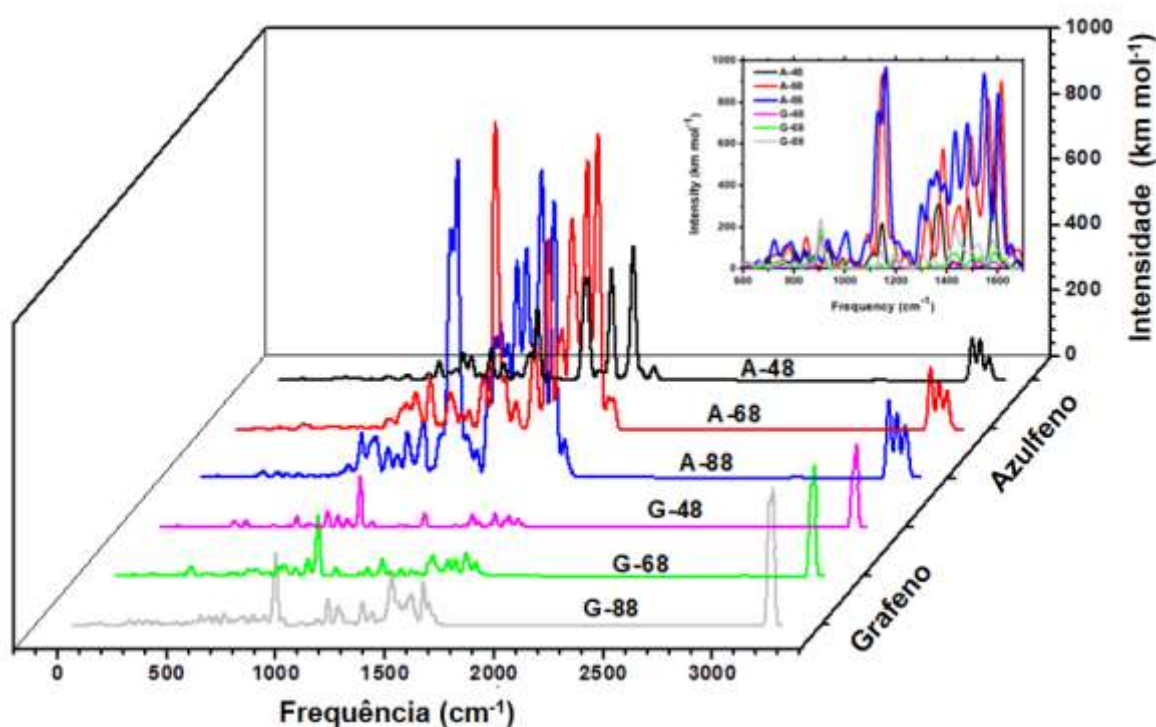
A intensidade de um pico de absorção no infravermelho  $I_{IR} \propto |\partial\mu / \partial Q|^2$  depende da mudança do momento dipolar ( $\mu$ ) com relação à modificação da coordenada normal ( $Q$ ) [249,252]. A relação  $|\partial\mu / \partial Q|$  dos cinco picos mais intensos do G-88 é de 0,007 a.u. para os picos I, II, III e V e 0,008 a.u. para pico IV. O composto A-88 tem os picos mais intensos, a relação dos cinco picos mais intensos do A-88 foi de 0,017 a.u. para os picos I, III, IV e V e 0,021 a.u. para o pico II, como mostrado na **Tabela C1**.

A relação  $|\partial\mu / \partial Q|$  para os compostos G-48 e G-68 também é muito menor que seus respectivos isômeros de A, como mostra a **Tabela C1**. Os modos normais das bandas de maior intensidade do G-88 na região de 904 e 908  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos às vibrações de dobramento fora do plano das ligações C-H (abano) foram comparados às intensidades mais altas das estruturas G-(48-68), observamos que esses modos são mantidos nas menores estruturas e provavelmente são preservados em estruturas maiores.

As fortes bandas próximas a 1423 e 1527  $\text{cm}^{-1}$  que são relacionadas ao estiramento C-C podem ser encontradas no sistema G-48. Esses modos aparecem em aproximadamente 1434 e 1583  $\text{cm}^{-1}$  para o G-68. Observamos também que os modos vibracionais de dobramento no plano das ligações C-H para A-48 aparecem próximo de 1144  $\text{cm}^{-1}$  e para o A-68 nas regiões de 1139 e 1146  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas intensas associadas aos modos normais dos estiramentos das ligações C-C

preservados são encontradas em 1353, 1375, 1483 e 1583  $\text{cm}^{-1}$  para A-48 e nas regiões de 1493, 1552 e 1572  $\text{cm}^{-1}$  para A-68, respectivamente.

Se um pico intenso correspondente ao mesmo modo normal com frequência semelhante aparecer nos três sistemas de A, provavelmente essa frequência aparecerá nos sistemas de A estendidos. Conseqüentemente, essa frequência pode ser usada pelos experimentalistas para identificar o azuleno sintetizado. Dessa forma, as seguintes frequências de referência seriam consideradas para identificar um azuleno genérico: próximo a 1124 e 1162  $\text{cm}^{-1}$  para dobramento no plano da ligação C-H; 1436, 1542 e 1597  $\text{cm}^{-1}$  para estiramento da ligação C-C.



**FIGURA 5.8-** Espectros vibracionais de infravermelho dos compostos G-(48-68-88) e A-(48-68-88).

## 5.8 Propriedades aromáticas

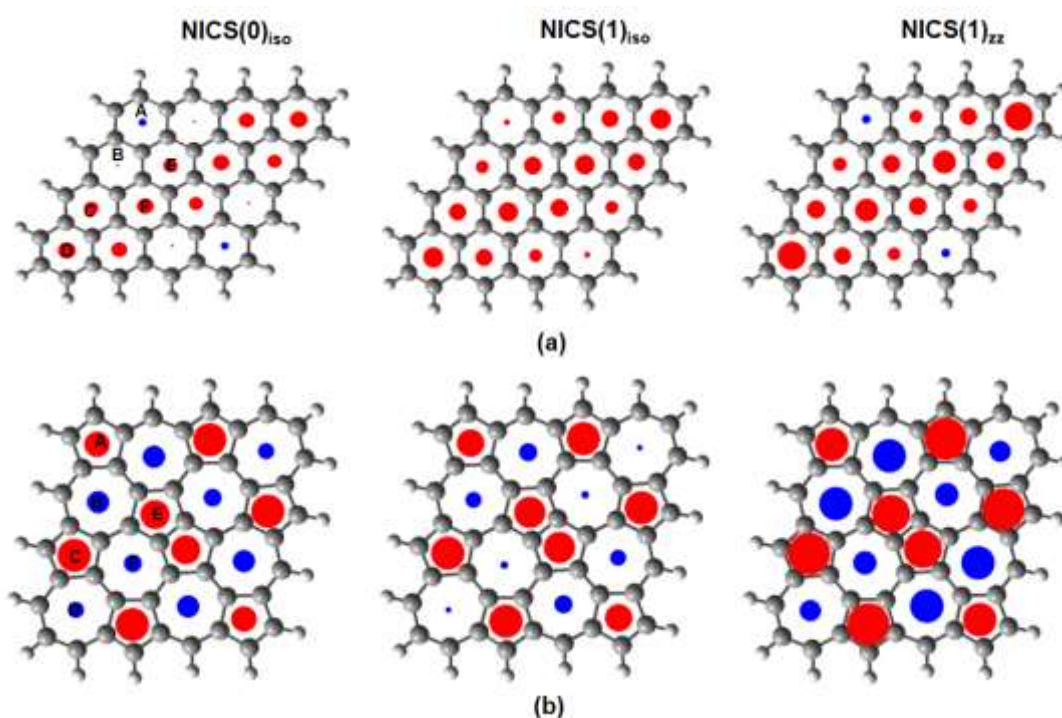
Nas últimas décadas, vários métodos teóricos foram desenvolvidos para avaliar compostos aromáticos [218]. Na presente tese, utilizamos o critério NICS introduzido por Schleyer et.al [253,254] para construir os padrões de aromaticidade dos compostos e avaliar sua aromaticidade. Os cálculos do NICS foram realizados no centro geométrico dos anéis. Corminboeuf et al.[181] relatam que os valores de NICS isotrópicos nos centros do anel contêm grandes influências do sistema  $\sigma$  e de todas as três componentes principais do tensor do NICS. O  $\text{NICS}_{zz}$  fornece principalmente as contribuições  $\pi$  a grandes distâncias do centro do anel. Estudos teóricos recentes

mostram que o  $\text{NICS}(1)_{zz}$  pode descrever melhor a aromaticidade dos sistemas de polímeros  $[n]$ -naftaleno e  $[n]$ -azuleno do que o  $\text{NICS}(0)_{iso}$  [167] e da mesma forma para o BN- e NB-azuleno e BN-naftaleno [255]. O NICS foi calculado acima dos centros dos anéis de cinco, seis e sete membros, variando as distâncias de 0,0 a 1,0 Å.

O padrão de aromaticidade do  $\text{NICS}(0)_{iso}$ ,  $\text{NICS}(1)_{iso}$  e  $\text{NICS}(1)_{zz}$  dos anéis de cinco, seis e sete membros para as estruturas G-48 e A-48 são mostrados nas **Figuras 5.9a** e **5.9b**. Utilizamos círculos com tamanhos diferentes, proporcionais aos valores absolutos para o  $\text{NICS}(0)_{iso}$ ,  $\text{NICS}(1)_{iso}$  e  $\text{NICS}(1)_{zz}$ , para mostrar os valores dos NICS para os sistemas G-48 e A-48 nas **Figuras 5.9a** e **5.9b**. Os círculos vermelhos indicam anéis aromáticos e círculos azuis anti-aromáticos. Os valores negativos dos  $\text{NICS}(0)_{iso}$ ,  $\text{NICS}(1)_{iso}$  e  $\text{NICS}(1)_{zz}$  confirmaram a aromaticidade e a existência de correntes diatrópicas dos anéis diamagnético no composto G-48, como mostrado na **Figura 5.9a**, bem como na **Tabela 5.4**. O efeito ressonante nos anéis de seis membros do composto G-48 pode reduzir a constante de força das ligações C-C, causando uma mudança de frequência mais baixa na absorção de *IR*, como visto na **Tabela C1**. Os valores das componentes do NICS no plano do anel não são afetados significativamente pela aromaticidade.

As análises dos valores mais negativos do NICS na estrutura G-48 mostram que os anéis mais aromáticos são D e F, conforme podemos ver na **Tabela 5.4**. Os valores de  $\text{NICS}(0)_{iso}$  e  $\text{NICS}(1)_{zz}$  no anel A mostram um comportamento anti-aromático e o  $\text{NICS}(1)_{iso}$  mostra um comportamento aromático. Os mapas de aromaticidade padrão da estrutura A-48 mostram uma forte diferença nos valores dos índices NICS entre os anéis  $R_5=(A, C \text{ e } E)$  e  $R_7=(B, D \text{ e } F)$  do sistema G-48, veja a **Figura 5.9b**. Observamos que a ordem de aromaticidade para os anéis  $R_5$  do A-48 pode ser dada por  $(A < E < C)$  para todos os índices de NICS. Todos os índices de aromaticidade dos anéis  $R_7$  são positivos na respectiva ordem  $(D < F < B)$ , ou seja, o comportamento é anti-aromático. Nossos cálculos são corroborados pelo modelo de aromaticidade do oscilador harmônico (*HOMA-Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*) [256]. Um valor mais alto do  $\text{HOMA} \approx 1$  geralmente está associado à estabilização aromática [256]. Fan et al. [257] revelam que uma fita de grafeno (com valor médio do HOMA de 0,614) apresenta uma maior estabilização aromática em comparação com a fita tetra-penta-hepta (TPH)-grafeno ou T-SW-grafeno (com valor médio de HOMA de 0,282).

Além dessas análises, comparamos os índices de aromaticidade MCBO e a densidade eletrônica da curvatura com os resultados do NICS para confirmar a aromaticidade/anti-aromaticidade. Os dados de MCBO e da curvatura para os compostos G-48 e A-48 são exibidos na [Tabela 5.4](#). Os maiores valores de MCBO correspondem a uma aromaticidade mais forte, conforme mencionado na seção Métodos computacionais. Quanto mais negativa a curvatura, mais forte é a aromaticidade. Os resultados dos índices de aromaticidade MCBO e a curvatura dos anéis R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> e R<sub>7</sub> estão de acordo com os resultados do NICS, o que validam os critérios de aromaticidade para os compostos de A e G.



**FIGURA 5.9-** Padrões de aromaticidade do NICS(0)<sub>iso</sub>, NICS(1)<sub>iso</sub> e NICS (1)<sub>zz</sub> para os compostos (a) G-48 e (b) A-48. Círculos em vermelhos indicam anéis aromáticos; círculos azuis indicam anéis anti-aromáticos.

**TABELA 5.4-** NICS (em ppm) a 0 e 1 Å acima dos anéis, MCBO e curvatura da densidade eletrônica de G-48 e A-48.

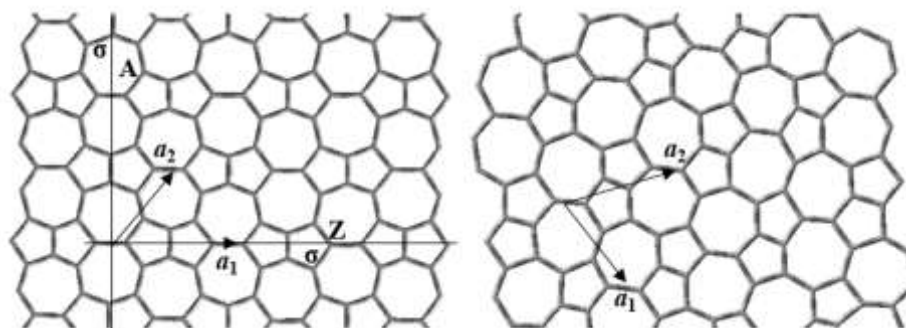
Anéis	NICS(0) <sub>iso</sub>		NICS(1) <sub>iso</sub>		NICS(1) <sub>zz</sub>		MCBO	MCBO	curvatura	curvatura
	G-48	A-48	G-48	A-48	G-48	A-48	G-48	A-48	G-48	A-48
A	3,4	-13,6	-1,3	-15,4	4,0	-36,8	0,0153	0,0256	-0,0142	-0,0452
B	-0,6	10,7	-4,8	5,5	-6,3	22,3	0,0178	0,0099	-0,0146	-0,0042
C	-6,5	-27,6	-9,9	-26,8	-21,7	-70,0	0,0218	0,0390	-0,0148	-0,0449
D	-11,6	4,7	-13,8	0,5	-34,9	7,1	0,0338	0,0128	-0,0154	-0,0048
E	-6,8	-19,9	-10,4	-20,4	-22,6	-49,9	0,0216	0,0404	-0,0148	-0,0436
F	-10,1	5,7	-13,1	1,1	-31,0	9,6	0,0228	0,0125	-0,0149	-0,0045



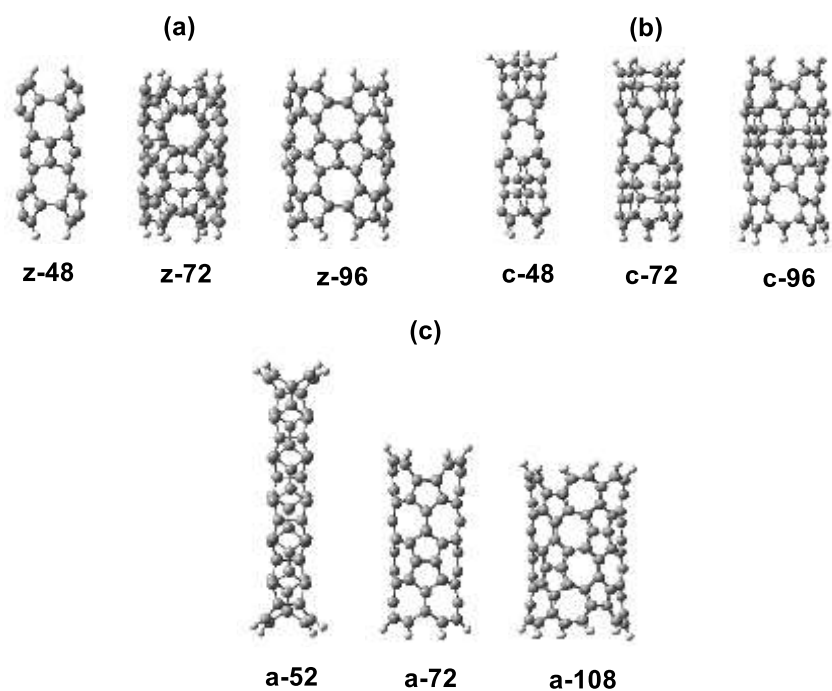
## 5.9 Nanotubos

Terrones et al.[238] relatam que existem dois tipos de camadas regulares de carbono feitas inteiramente de anéis de 5- e 7-membros, como mostra a **Figura 5.10**. O tipo H é uma estrutura hexagonal com a constante da rede do grafeno dobrada, enquanto o tipo R é retangular [259]. Observe que ambas as redes têm simetria  $C_2$ . No entanto, o plano vertical aparece apenas no tipo H.

Os sistemas baseados em grafeno e azulfeno foram estendidos aos nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs). Esses sistemas são representados por C6NTs, C57HNTs e C57RNTs, onde os números estão associados aos membros dos anéis. Cada C57NT corresponde a um C6NT convencional (veja a **Figura D1**). Os sistemas de nanotubos: a) C57HNTs em *zigzag*:  $C_{48}H_8$  (z-48),  $C_{72}H_{12}$  (z-72) e  $C_{96}H_{16}$  (z-96); b) 57RNTs quirais:  $C_{48}H_8$  (c-48),  $C_{72}H_{12}$  (c-72) e  $C_{96}H_{16}$  (c-96), que são formados a partir dos C6NTs genéricos:  $C_{48}H_8$  (4,0),  $C_{72}H_{12}$  (6,0) e  $C_{96}H_{16}$  (8,0), respectivamente, são mostrados na **Figura 5.11**. Os nanotubos de *armchair* C57HNTs:  $C_{52}H_8$  (a-52),  $C_{72}H_{16}$  (a-72) e  $C_{108}H_{24}$  (a-108) são formados a partir dos nanotubos grafite de *armchair* C6NTs  $C_{52}H_8$  (2,2),  $C_{72}H_{16}$  (4,4) e  $C_{108}H_{24}$  (6,6), respectivamente.



**FIGURA 5.10-** Folhas hexagonal (esquerda) e retangular (direita) de azulfeno. Para os mosaicos hexagonais, as direções em *zigzag* (Z) e *armchair* (A) estão ao longo dos planos de simetria  $\sigma$ .



**FIGURA 5.11-** Nanotubos de azulfeno: (a) C57HNTs em *zigzag* z-(48-72-96), (b) C57RNTs *chiral* c-(48-72-96) e C57HNTs de *armchair* a-(52-72-108).

Os valores de BE e  $\Delta$ BE usando os níveis de cálculos DFT e DFTD3(BJ) são apresentados na **Tabela 5.5**. As energias dos estados singleto (S=0, camada fechada (CS) e camada aberta (OS)) e tripleto (S=1) para os nanotubos C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0), C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c-(48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6) e C57HNTs a-(52-72-108) estão resumidos na **Tabela D1**. Observamos que o módulo de energia de ligação por átomo de carbono (BE) cresce com o aumento do número de átomos de carbono, conforme mostrado na **Tabela 5.5** para os cálculos em nível DFT e DFTD3(BJ). Sabe-se que a energia total por átomo deve ser maior em nanoestruturas de carbono  $sp^2$  com maior curvatura média, como nos finos nanotubos, devido ao custo de energia da conformação fora do plano para a ligação de carbono  $sp^2$ . Portanto, nanotubos de carbono com diâmetros menores devem ter energias totais mais altas por átomo [260].

Surpreendentemente, os resultados dos cálculos de DFT e DFTD3(BJ) do tubo z-48 de menor diâmetro (baseado na molécula de azuleno) são mais estáveis que seu equivalente genérico C6NT (4,0) (baseado na molécula de benzeno) próximo a 0,06 eV (DFT) e 0,05 eV (DFTD3(BJ)) por átomo de carbono. Enquanto os tubos de maior diâmetro z-72 e z-96 são menos estáveis que os C6NTs genéricos convencionais (6,0) e (8,0). No caso dos tubos C57RNTs c-(48-72-96), os valores de  $\Delta$ BE mostram ser menos estáveis que seus equivalentes genéricos C6NTs (4,0), (6,0)

e (8,0) próximos de  $0,14 \pm 0,01$  eV (DFT) e  $0,15 \pm 0,01$  eV (DFTD3(BJ)). Verificamos que os tubos genéricos C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6) são  $0,17 \pm 0,02$  eV (DFT) e  $0,18 \pm 0,02$  eV (DFTD3 (BJ)) mais estáveis que os isômeros C57HNTs a-(52-72-108). Ajustamos uma função exponencial dos BEs para todos os tubos para extrapolar os valores de BE para sistemas maiores. Os valores assintóticos para BE variam de -6,51 a -6,80 eV para o DFT e de -6,64 a -6,93 eV para o DFTD3(BJ), conforme mostra a **Figura D2**.

A diferença de energia de ligação (BE por átomo de carbono) entre os métodos DFT e DFTD3 ( $\Delta BE_m = BE_{DFT} - BE_{DFTD3(BJ)}$ ), entre os primeiros sistemas genéricos C6NTs (n,0) e segundos C6NTs (n,n) com suas estruturas isoméricas C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c-(48-72-96) e C57RNTs a-(52-72-108) são mostradas na **Figura D3**. A diferença sistemática é de  $\Delta BE_m/BE \approx 2\%$  para todos os nanotubos, o que não mudou com o aumento dos nanotubos. Os resultados dos sistemas C6NTs, C57HNTs e C57RNTs também se mostram quase independentes da correção da dispersão.

As energias dos estados singleto de camada fechada e aberta para todos os nanotubos C6NTs e C57NTs são idênticas. O estado tripleto é mais estável do que o estado singleto para os nanotubos C6NTs (6,0) e (8,0), C57RNTs c- (72-96), C6NTs (2,2) e C57HNTs a-(52), conforme mostra a **Tabela D1**. Obtivemos o estado fundamental singleto para todas as folhas de azuleno, contudo, isso não ocorreu em todos os C57NTs. Por outro lado, encontramos um comportamento semelhante entre os G-68, G-88 e alguns C6NTs em relação aos estados fundamentais tripletos, consulte as **Tabelas A1, A2 e D1**. O emparelhamento de elétrons depende criticamente da distância interatômica C-C correspondente [261]. Conseqüentemente, a curvatura pode ser um fator importante para mudanças de multiplicidade em alguns C6NTs e C57NTs devido ao grau de piramidização dos nanotubos e do desalinhamento de orbitais  $\pi$  dos átomos de carbono [262-265].

A BE dos C57NTs e C6NTs em função do  $1/D^2$  são mostradas nas **Figuras 5.12a e 5.12b**, onde  $D$  é o diâmetro do nanotubo. As BEs tendem a aumentar linearmente (em módulo) com o inverso do diâmetro ao quadrado para os nanotubos C57NTs e C6NTs, essa é a relação esperada da teoria da elasticidade para uma folha plana e contínua [264]. O BE para o sistema de folha plana é recuperado para o limite  $1/D^2 \rightarrow 0$ .

O  $E_{\text{gap}}$  diminui aproximadamente com aumento o diâmetro de todos os nanotubos, conforme mostrado na **Tabela D1**. Os valores de  $E_{\text{gap}}$  foram encontrados na faixa de 0,8-1,07 eV para os nanotubos genéricos C6NTs (n, 0); 0,61-1,20 eV para C57HNTs z-(48-72-96); 0,81-2,11 eV para C57RNTs c-(48-72-96); 1,19-1,74 eV para nanotubos genéricos C6NTs (n,n); 1,15-1,51 eV para C57HNTs a-(52-72-108) nos níveis de DFT e DFTD3 (BJ), consulte a **Tabela D1**. A densidade de elétrons do HOMO e LUMO é distribuída por todos os átomos de carbono para os C6NTs e C57NTs, exceto para C57RNTs. A densidade de elétrons do H e L está localizada nas extremidades e no centro do nanotubo c-48, conforme pode ser observado na **Figura D4**.

**TABELA 5.5-** Energia de ligação por átomo de carbono (EB) em eV e energia relativa ( $\Delta EB = EB_{C57(HR)NTs} - EB_{C6NTs}$ ) em eV para os nanotubos. \*

DFT/6-311(d,p)							
BE	BE	BE	$\Delta BE$	$\Delta BE$	BE	BE	$\Delta BE$
C6NTs	C57HNTs	C57RNTs	$BE_{C57HNTs} - EB_{C6NTs}$	$BE_{C57RNTs} - BE_{C6NTs}$	C6NTs	C57HNTs	$BE_{C57HNTs} - BE_{C6NTs}$
<b>-6,11 (4,0)</b>	-6,17 (z48)	-5,98 (c48)	<b>-0,06</b>	0,13	-5,94 (2,2)	-5,78 (a52)	0,16
-6,50 (6,0)	-6,43 (z72)	-6,37 (c72)	0,07	0,13	-6,53 (4,4)	-6,36 (a72)	0,17
-6,67 (8,0)	-6,53 (z96)	-6,52 (c96)	0,14	0,15	-6,68 (6,6)	-6,49 (a108)	0,19
DFTD3(BJ)/6-311(d,p)							
<b>-6,27 (4,0)</b>	-6,32 (z48)	-6,12 (c48)	<b>-0,05</b>	0,15	-6,08 (2,2)	-5,91 (a52)	0,17
-6,66 (6,0)	-6,57 (z72)	-6,52 (c72)	0,09	0,14	-6,68 (4,4)	-6,51 (a72)	0,17
-6,82 (8,0)	-6,66 (z96)	-6,66 (c96)	0,16	0,16	-6,83 (6,6)	-6,63 (a108)	0,20

\* Os sistemas estão entre parênteses; números em negrito indicam que a estrutura do azuleno é mais estável que a do grafeno.

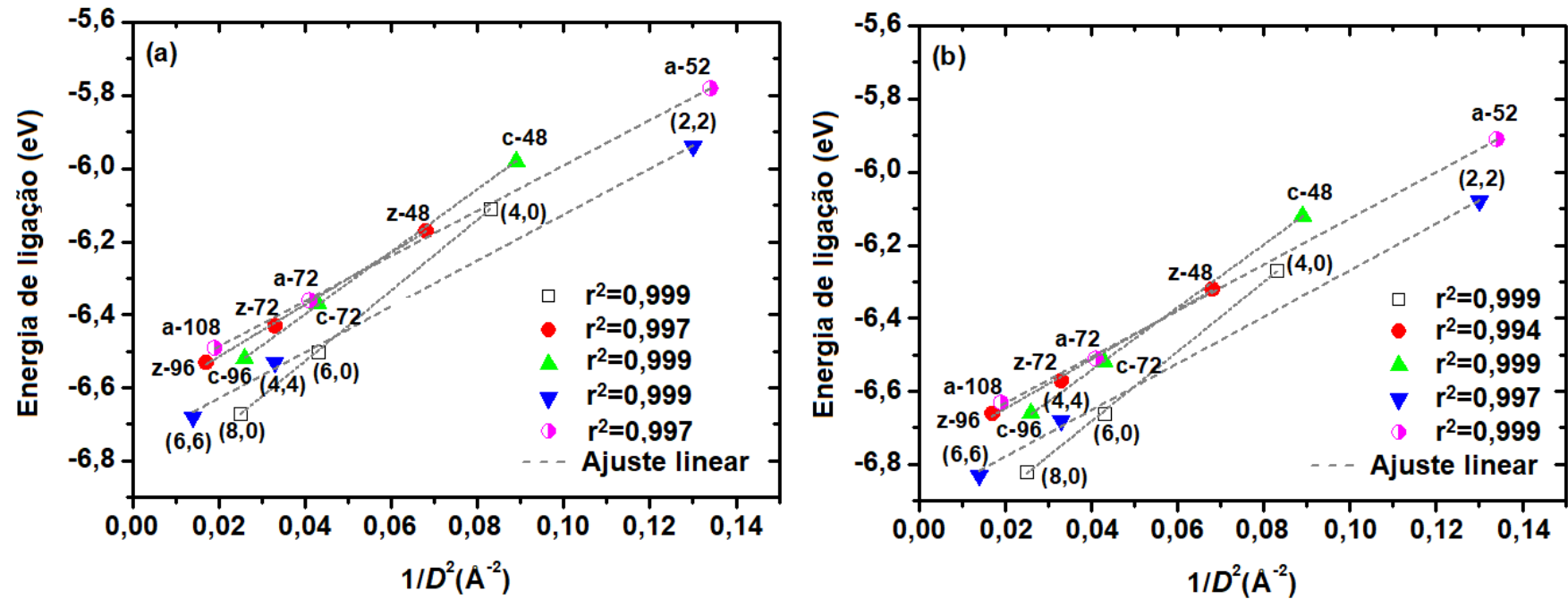
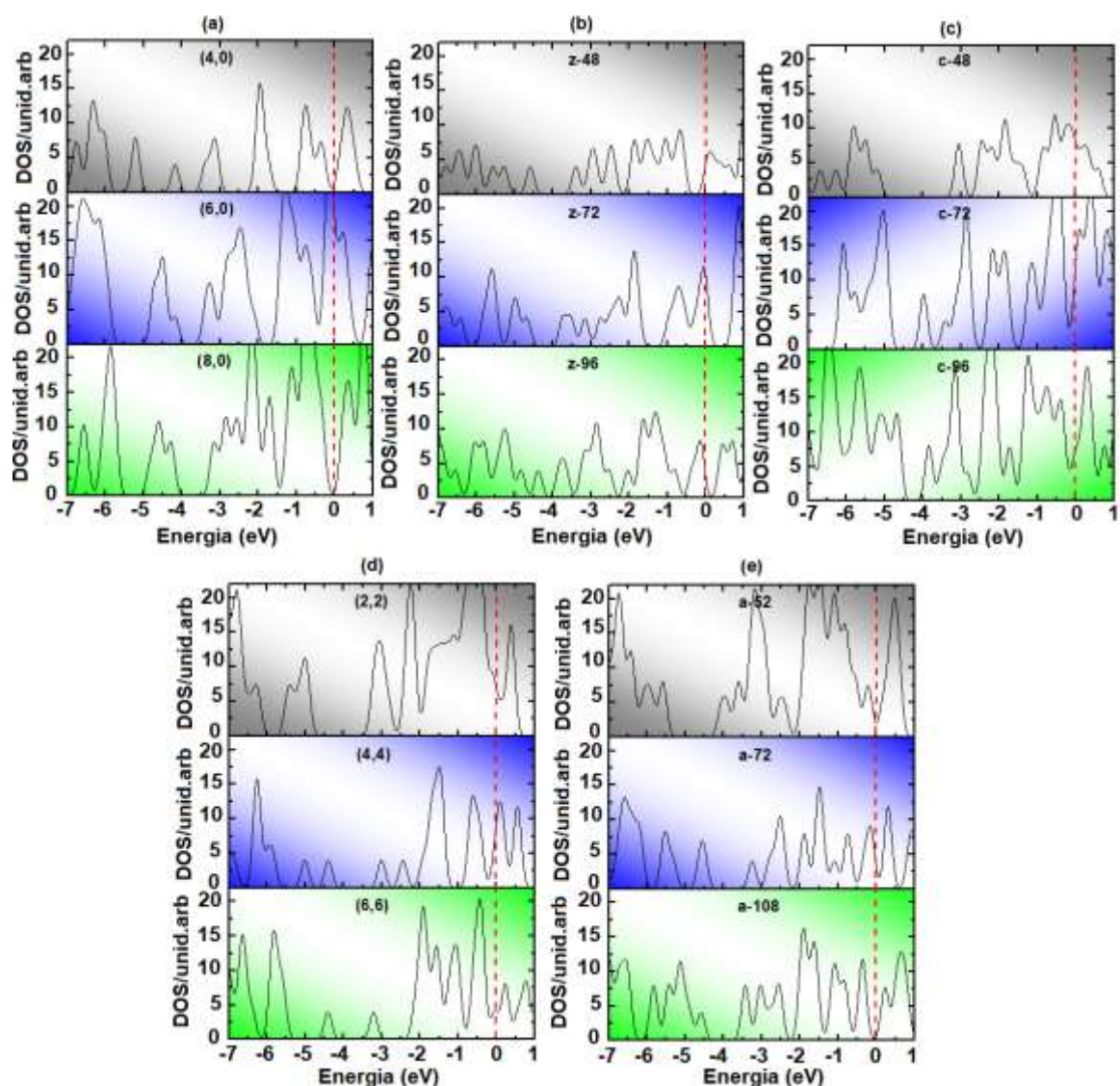


FIGURA 5.12- Energia de ligação dos C57NTs e C6NTs em função do  $1/D^2$ : (a) DFT e (b) DFTD3 (BJ).  $D$  é o diâmetro dos nanotubos.

As densidades de estados (DOS) dos C6NTs e C57NTs foram obtidas para investigar o comportamento metálico ou semicondutor dos nanotubos em seus estados fundamentais. As DOSs são exibidos nas **Figuras 5.13a a 5.13e**, onde a linha pontilhada vertical vermelha representa o nível de Fermi. Essas DOSs obtidas para os respectivos C6NTs e C57NTs devem servir como um banco de dados para serem comparados com os resultados experimentais futuros. As DOSs exibidas na **Figura 5.13a** indicam que os C6NTs genéricos (4,0) e (8,0) exibem um comportamento semicondutor. No entanto, o nanotubo (6,0) é um metal com DOS não nulo no nível de Fermi. Blase et al. e Gülseren et al.[265,266] relataram resultado semelhante usando os cálculos de *Local Density Functional* (LDA). No entanto, Hamada et al. e Yorikawa et al.[268,269] previram um comportamento semicondutor usando cálculos de *tight-binding* para (6,0) e (8,0). Os C57HNTs z-(48-72) têm propriedade semicondutora, conforme podemos observar na **Figura 5.13b**. Os C57HNTs z-96 (**Figura 5.13b**) e C57HNTs a-108 (**Figura 5.13e**) também indicam ser um semicondutor. No entanto, o valor do *band-gap* fica próximo ao nível de Fermi, isso pode ser uma consequência da pequena curvatura do nanotubo. Os sistemas C57RNTs c-(48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4), (6,6) e C57HNT a-(52-72) exibem um comportamento eletrônico metálico, conforme mostrado nas **Figuras 5.13c, 5.13d e 5.13e**.

Mostramos que os sistemas C57NTs podem ter comportamento metálico e semicondutor, dependendo do nanotubo específico. No entanto, não há resultados experimentais para comparação. Nossos resultados concordam com outros estudos teóricos publicados. Terrones et al.[238] revelaram um comportamento metálico intrínseco para as estruturas de C57NTs. Damnjanović et al. e Milošević et al.[258,259] relataram que a grande maioria dos nanotubos de C57NTs é metálica.



**FIGURA 5.13-** DOS para os estados fundamentais: (a) C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0); (b) C57HNTs z-(48-72-96); (c) C57RNTs c- (48-72-96); (d) C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6); (e) C57HNTs a-(52-72-108) em nível DFT/B3LYP. A energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vertical vermelha em energia zero.

## 6. Conclusões

Investigamos as diferenças energéticas das três nanoestruturas finitas de grafeno  $C_{48}H_8/(G-48)$ ,  $C_{68}H_{22}/(G-68)$  e  $C_{88}H_{26}/(G-88)$  isentas de defeitos e a nova classe isômeros baseados na molécula de azuleno, que denominamos azuleno (A) todas com os defeitos de Stone-Wales (SW). Os compostos A têm geometria planar. Os cálculos foram realizados pelos métodos DFT e DFTD3 (BJ). O módulo de BE aumenta com o aumento das folhas de G e A. Os cálculos singletos de camada fechada e aberta para as estruturas G-(48-



68) e A-(48-68-88) fornecem a mesma energia. No entanto, o cálculo para o estado singleto camada fechada do G-88 é 0,82 eV maior que o estado singleto camada aberta. O estado fundamental do G-48 é o estado tripleto e é mais estável do que o estado singleto em torno de 0,17 eV. O estado fundamental tripleto dos compostos G-68 e G-88 mostram-se substancialmente mais estáveis quando comparado ao respectivo estado singleto camada fechada.

Os picos máximos de absorção no UV-vis que são atribuídos à transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  apresentam um desvio para o vermelho com o aumento do tamanho dos compostos de G e A. Em geral, as frequências normais do modo vibracional dos cinco picos mais intensos do A-88 podem ser usadas para caracterizar o azuleno genérico. Utilizamos o critério NICS para estudar a aromaticidade dos compostos G e A. Também observamos que os anéis de cinco e sete membros do azuleno perdem aromaticidade com o crescimento da folha.

Este estudo foi estendido aos nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) (que iremos representar como C6NTs, C57HNTs e C57RNTs) para estados singleto (camada fechada e aberta) e tripleto. A energia dos estados singleto de camada fechada e aberta para todos os nanotubos C6NTs e C57NTs são idênticas. O estado tripleto é mais estável que o estado singleto para os nanotubos C6NTs (6,0) e (8,0), C57RNTs c-(72-96), C6NTs (2,2) e C57HNTs a- (52). O módulo de BEs tende a aumentar linearmente com o inverso do diâmetro ao quadrado para os nanotubos C57NTs e C6NTs. Os C6NT (6.0), C57RNTs c- (48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4), (6,6) e C57HNTs a-(52-72) mostram um comportamento metálico. Por outro lado, os C57HNTs z-(48-72-96) e C57HNTs a-108 são semicondutores.

Em perspectiva, os sistemas de azuleno (e grafeno) dopados com boro e nitrogênio, que podem mostrar propriedades diferentes e interessantes, serão estudados em um próximo artigo.

## Apêndice A

**TABELA A1-** Energia total ( $E_T$ , em hartree) para as multiplicidades singleto ( $S=0$ ) de camada fechada (CS) e singleto ( $S=0$ ) de camada aberta (OS), tripleto ( $S=1$ ) e quinteto ( $S=2$ ), *gap* de energia ( $E_{gap}$ , em eV), momento de dipolo ( $\mu$ , em debyes) e diferença de energia entre os estados tripleto e singleto ( $\Delta E = E_T^1 - E_T^0$ , em eV) para os compostos de grafeno (G) e azulfeno (A), em nível de teoria DFT/ B3LYP.

Comp.	$E_T$ (S=0)	$E_{gap}^*$	$\mu^*$	$E_T$ (S=1)	$E_{gap}$	$\mu$	$\Delta E^*$	$E_T$ (S=2)	$E_{gap}$	$\mu$
<b>G-48</b>	<b>-1839,4263586</b>	1,24(1,24)	0,06(0,03)	-1839,4200465	0,88	0,01	0,172	-1839,3775977	0,05	0,00
<b>G-68</b>	-2603,7773039	0,68(0,68)	0,13(0,09)	<b>-2603,7877009</b>	1,23	0,00	-0,283	-2603,7720639	0,47	0,00
<b>G-88**</b>	-3368,1271678	0,41(1,63)	0,14(0,03)	-3368,1488377	1,16	0,22	-0,590	-3368,1471258	0,79	0,01
	<b>(-3368,1574076)</b>						<b>(0,233)</b>			
<b>A-48</b>	<b>-1839,1490642</b>	0,99(0,99)	0,01(0,01)	-1839,1430832	0,65	0,03	0,163	-1839,1027994	0,29	0,03
<b>A-68</b>	<b>-2603,3744396</b>	0,83(0,83)	0,00(0,00)	-2603,3724673	0,70	0,01	0,054	-2603,3483464	0,05	0,00
<b>A-88</b>	<b>-3367,6026775</b>	0,85(0,85)	0,00(0,01)	-3367,5958290	0,47	1,37	0,186	-3367,5856064	0,35	0,10

\* Os valores entre parênteses correspondem à multiplicidade de singleto SO.

\*\*  $E_{(singleto\ (SC))} - E_{(singleto\ (OS))} = 0,0302397$  a. u. ou 0,823 eV.

**TABELA A2-** Energia total ( $E_T$ , em hartree) para as multiplicidades singleto ( $S=0$ ) de camada fechada (CS) e singleto ( $S=0$ ) de camada aberta (OS), tripleto ( $S=1$ ) e quinteto ( $S=2$ ), *gap* de energia ( $E_{gap}$ , em eV), momento de dipolo ( $\mu$ , em debyes) e diferença de energia entre os estados tripleto e singleto ( $\Delta E = E_T^1 - E_T^0$ , em eV) para os compostos de grafeno (G) e azulfeno (A), em nível de teoria DFTD3(BJ)/ B3LYP.

Comp.	$E_T$ (S=0)	$E_{gap}^*$	$\mu^*$	$E_T$ (S=1)	$E_{gap}$	$\mu$	$\Delta E^*$	$E_T$ (S=2)	$E_{gap}$	$\mu$
<b>G-48</b>	<b>-1839,6505660</b>	1,24(1,24)	0,07(0,02)	-1839,6441766	0,88	0,01	0,174	-1839,6016058	0,05	0,00
<b>G-68</b>	-2604,1033359	0,68(0,68)	0,02(0,13)	<b>-2604,1136264</b>	1,22	0,00	-0,280	-2604,0979037	0,47	0,02
<b>G-88**</b>	-3368,5549472	0,41(1,63)	0,38(0,07)	-3368,5760209	1,16	0,21	-0,573	-3368,5747892	0,79	0,02
	<b>(-3368,5850882)</b>						<b>(0,247)</b>			
<b>A-48</b>	<b>-1839,3656559</b>	0,99(0,99)	0,01(0,01)	-1839,3593626	0,65	0,02	0,171	-1839,3189446	0,30	0,02
<b>A-68</b>	<b>-2603,6875810</b>	0,82(0,82)	0,00(0,00)	-2603,6860367	0,71	0,02	0,042	-2603,6616652	0,04	0,00
<b>A-88</b>	<b>-3368,0129395</b>	0,85(0,85)	0,02(0,02)	-3368,0062558	0,49	1,73	0,182	-3367,9967711	0,34	0,11

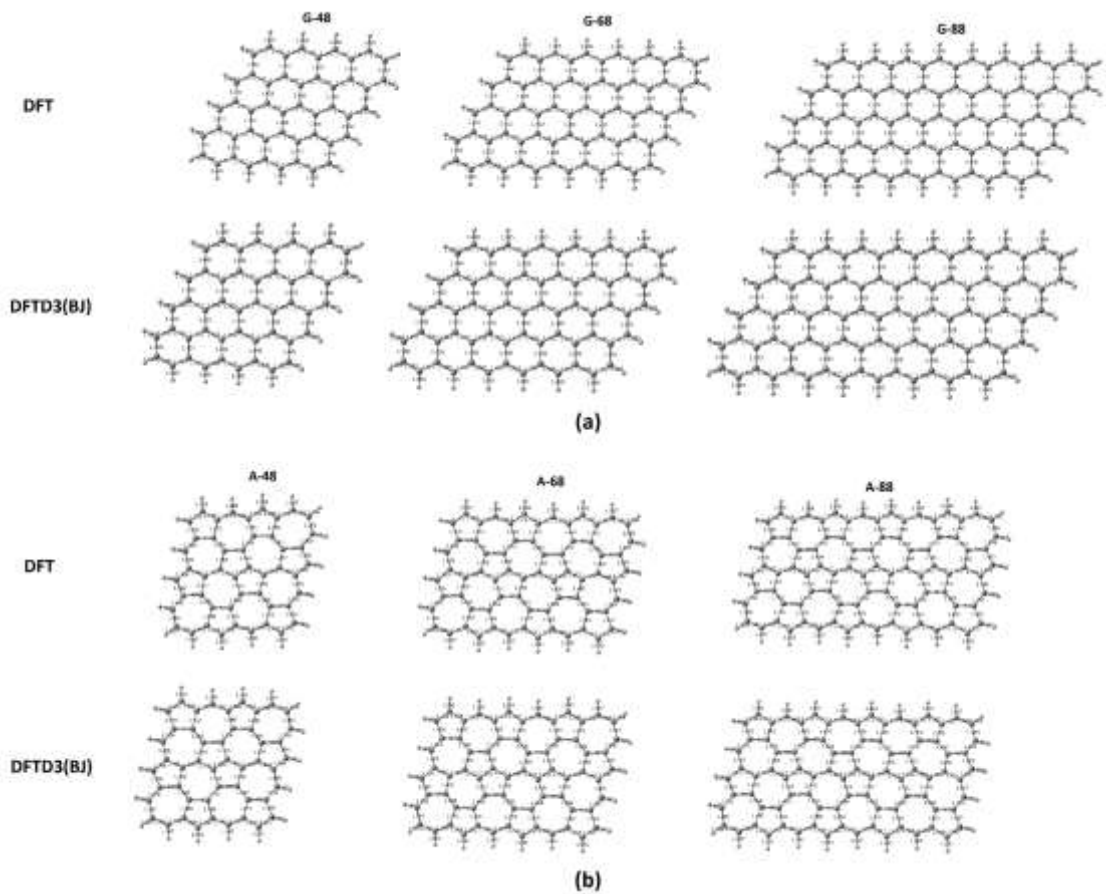
\* Os valores entre parênteses correspondem à multiplicidade de singleto SO.

\*\*  $E_{(singleto\ (SC))} - E_{(singleto\ (OS))} = 0,0301410$  a. u. or 0,820 eV.

## 1A. Descrição da geometria

Adotamos um padrão de alternância de comprimento de ligação (BLA) entre as estruturas de G e A para observar possíveis tendências em suas ligações, conforme podemos ver na [Figura 5.2](#). As geometrias otimizadas do estado fundamental de G e A com seus respectivos comprimentos de ligação C-C e C-H nos métodos DFT e DFTD3 (BJ) são mostradas nas [Figuras A1a](#) e [A1b](#). Os comprimentos médios de ligação C-C e C-H para os diferentes anéis desses sistemas são mostrados na [Tabela A3](#).

Os comprimentos médios da ligação C-H foram considerados próximos de (1,085 Å). De acordo com os cálculos usando o método DFT, os comprimentos médios da ligação C-C das estruturas G aumentam apenas 0,001 Å em relação ao método DFTD3(BJ), consulte a [Tabela A3](#). Verificamos ainda que os comprimentos médios das ligações C-C dos anéis de cinco membros do composto A-48 são iguais a (1,441±0,04 Å) e superiores aos do A-68 (1,436±0,04 Å) e A-88 (1,437±0,04 Å) em ambos os métodos. Além disso, os comprimentos médios da ligação C-H são próximos a (1,081 Å) para todos os compostos. O comprimento médio da C-C para os anéis de sete membros do composto A-48 corresponde a 1,422±0,04 Å no método DFT e 1,423±0,04 Å no método DFTD3(BJ). Da mesma forma, obtivemos para os compostos A-68 e A-88 os valores de 1,426±0,04 Å (DFT) e 1,425±0,04 Å (DFTD3(BJ)). Observamos que o comprimento médio da C-C com o método DFTD3 (BJ) é apenas 0,001 Å maior que o método DFT para as estruturas A. Já para o comprimento médio da ligação C-H é próximo a 1,086 Å. Além disso, observamos que a ligação comum entre dois anéis  $R_5 - R_5$  e dois anéis  $R_7 - R_7$  tende a ser menor que a respectiva ligação comum entre os anéis  $R_6 - R_6$  dos isômeros de G. Essa contração de ligação indica um maior grau de deslocalização  $\pi$  da ligação nos sistemas G em comparação com os sistemas de A, como mostrado nas [Figuras A1a](#) e [A1b](#).

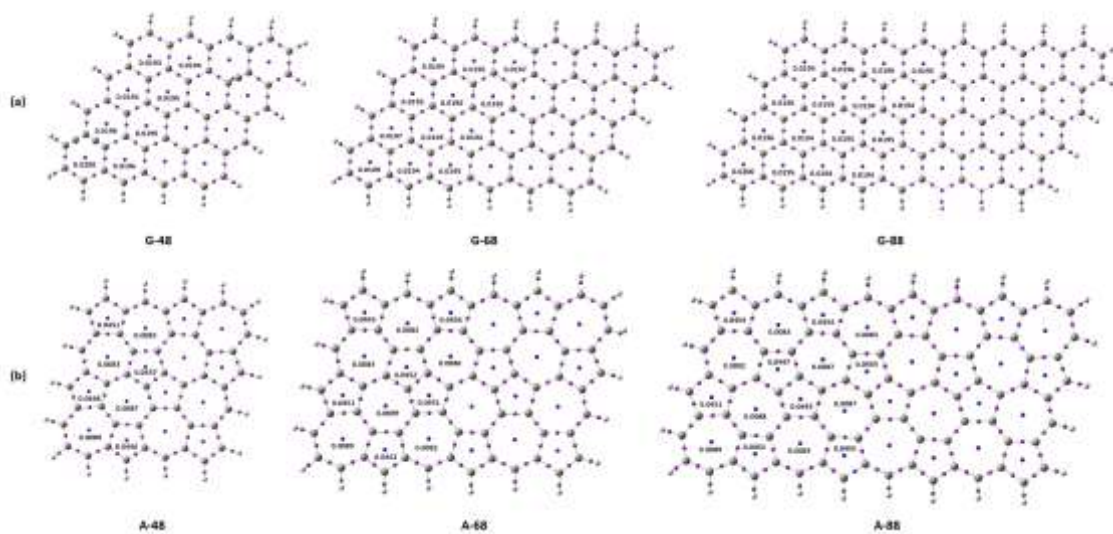


**FIGURA A1-** Parâmetros estruturais dos compostos (a) G-(48-68-88) e (b) A-(48-68-88) (em Å).

**TABELA A3-** Parâmetros estruturais médios (em Å) dos anéis de cinco, seis e sete membros para os compostos G-(48-68-88) e A-(48-68-88), calculados pelos métodos DFT e DFTD3(BJ). R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> e R<sub>7</sub> significam os anéis de cinco, seis e sete membros.

DFT			
Comp.	R <sub>5</sub> C-C(C-H) <sup>a</sup>	R <sub>6</sub> C-C(C-H) <sup>a</sup>	R <sub>7</sub> C-C(C-H) <sup>a</sup>
G-48	-	1,416±0,02 (1,085)	-
G-68	-	1,418±0,02 (1,085)	-
G-88	-	1,418 ±0,02 (1,085)	-
A-48	1,441±0,04 (1,081)	-	1,422±0,04 (1,086)
A-68	1,437 ±0,04 (1,081)	-	1,426 ±0,04 (1,086)
A-88	1,437±0,04 (1,081)	-	1,426±0,04 (1,086)
DFTD3(BJ)			
G-48	-	1,415±0,02 (1,085)	-
G-68	-	1,417 ±0,02 (1,085)	-
G-88	-	1,417 ±0,02 (1,085)	-
A-48	1,441±0,04 (1,081)	-	1,422±0,04 (1,086)
A-68	1,437±0,04 (1,081)	-	1,425±0,04 (1,086)
A-88	1,437±0,04 (1,081)	-	1,425±0,04 (1,086)

<sup>a</sup>Os valores entre parênteses correspondem à ligação (C-H).



**FIGURA A2-** Análise AIM dos compostos (a) G-(48-68-88) e (b) A-(48-68-88) obtidos pelo método DFT. Os pontos críticos do anel (RCP) são mostrados em azul da densidade eletrônica.

## Apêndice B

### 1B. Espectroscopia UV-Vis

As **Figuras 5.6a** e **5.6b** mostram os espectros UV-Vis dos compostos de grafeno (G-48, G-68 e G-88) e azulfeno (A-48, A-68 e A-88). As principais contribuições para os sistemas de grafeno e azulfeno foram calculadas pelo método B3LYP/6-311G(d,p) o momento de dipolo de transição eletrônica ( $\mu_{tr}$  em D), comprimento de onda de máximo absorção ( $\lambda_{max}$  em nm), energia de excitação (EE em eV) e força do oscilador (OS) podem ser vistos na Tabela 3.

Os compostos G-48, G-68 e G-88 exibem uma banda de absorção máxima em  $\lambda_{max} = 854$  (OS = 0,489), 1492 (OS = 0,225) e 2722 nm (OS = 0,075) correspondentes às transições eletrônicas  $S_0 \rightarrow S_1$  (H  $\rightarrow$  L com 87,8%) para G-48 e  $S_0 \rightarrow S_2$  para G-68 (H $\rightarrow$ L com 83,7%) e G-88 (H $\rightarrow$ L com 83,6%), respectivamente, onde H e L são HOMO e LUMO. Os sistemas A-48, A-68 e A-88 têm os picos máximos de absorção em torno de  $\lambda_{max} = 863$  (OS = 0,060), 1248 (OS = 0,008) e 1471 nm (OS = 0,051), respectivamente. Como pode ser visto, o espectro de absorção do A-48 e do A-68, o  $\lambda_{max}$ , é dominado por estados excitados iguais a  $S_0 \rightarrow S_4$ . Essa transição eletrônica está relacionada à principal contribuição (H  $\rightarrow$ L+1 com 91,0%) e (H $\rightarrow$ L+1 com 89,6%). Por outro lado, vemos que a excitação eletrônica  $S_0 \rightarrow S_5$  foi a mais intensa para o composto A-88. Este estado excitado pode ser atribuído à principal contribuição (H-1 $\rightarrow$ L+1 com 80,3%). No entanto, os picos de absorção menores em 771, 1935 e 2532 nm dos sistemas azulfeno são atribuídos a três estados excitados diferentes  $S_0 \rightarrow S_5$ ,  $S_0 \rightarrow S_3$  e  $S_0 \rightarrow S_2$ , onde as contribuições preferencialmente das transições são (H-2 $\rightarrow$ L+1 com 83,8%), (H-1 $\rightarrow$ L com 96,6%) e (H $\rightarrow$ L com 92,9%) para G-48-68-88.



## Apêndice

### C

#### 1C. Espectroscopia Vibracional

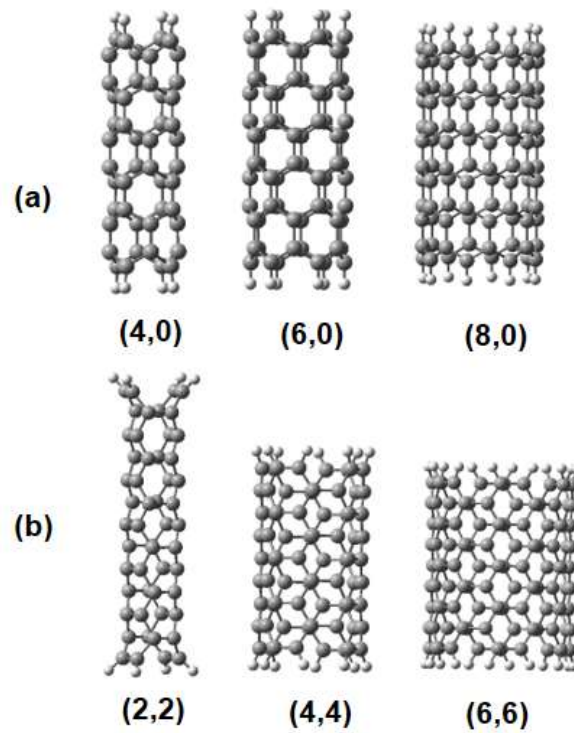
O espectro de *IR* e as intensidades de absorção para os compostos G-(48-68-88) e A-(48-68-88) são mostrados na **Figura 5.8**. Os cinco picos mais intensos na região 600 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  foram analisados para obter os modos normais que podem ser conservados em sistemas maiores, de maneira semelhante à referência [167]. A informação química imediata da análise de espectros vibracionais é a constante de força de uma ligação química [248]. Os picos de maior intensidade do sistema G-88 são atribuídos ao alongamento C-C em frequências mais baixas, que podem ser comparadas ao A-88, veja a **Figura 5.8** e a **Tabela 1C**. Esse comportamento pode estar relacionado às ordens mais altas de ligações (*BO-Bond Order*) da ligação C-C dos sistemas G. Por exemplo, o valor médio da BO é  $\text{BO}_6=1,73$  para o G-88. O G-88 mostra bandas fortes perto de 1435 e 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Em contraste, nos  $\text{R}_5$  e  $\text{R}_7$  do A-88, apresentaram  $\text{OB}_{5,7}=1,65$  e 1,69, com forte absorção de bandas próximas a 1436, 1542 e 1597  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Para o espectro do A-88, as bandas fortes próximas a 1124 e 1162  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao dobramento da ligação C-H no plano. As vibrações de dobramento C-H no plano mais fortes para compostos aromáticos ocorrem entre 1000 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  [249]. No entanto, as vibrações C-H de dobramento fora do plano que ocorrem entre 690 e 900  $\text{cm}^{-1}$  são mais úteis que as de dobramento no plano [250], uma vez que podem ser usadas para definir as posições dos substituintes no anel aromático [251]. As bandas de estiramento C-C nos anéis aromáticos geralmente ocorrem aos pares em 1450 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  [252].

**TABELA C1-** As cinco frequências vibratórias principais  $f$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ), derivada do modo normal do momento dipolo (em a.u.), intensidades bandas do  $I_{IR}$  (em  $\text{km} / \text{mol}$ ) previstas em 600-1700  $\text{cm}^{-1}$  para G-(48-68- 88) e A-(48-68-88).

<b>Grafeno</b>												
Comp.	$f$	$ \partial\mu/\partial Q $	$I_{IR}$	<sup>a</sup> Modos	$f$	$ \partial\mu/\partial Q $	$I_{IR}$	<sup>b</sup> Modos	$f$	$ \partial\mu/\partial Q $	$I_{IR}$	<sup>a</sup> Modos
			I			II					III	
<b>G-88</b>	<b>904</b>	<b>0,007</b>	<b>77,0</b>	<b>CH</b>	<b>908</b>	<b>0,007</b>	<b>93,6</b>	<b>CH</b>	<b>1142</b>	<b>0,007</b>	<b>83,8</b>	<b>bend, (+);</b>
				<b>wagg,(-)</b>				<b>wagg,(-)</b>				<b>Breathing</b>
<b>G-68</b>	905	0,007	92,8	CH	907	0,007	97,0	CH	1135	0,004	22,6	bend, (+);
				wagg,(-),				wagg,(-)				Breathing
<b>G-48</b>	806	0,004	33,1	CH	906	0,009	155	CH	1121	0,001	2,8	bend, (+);
				wagg,(-)				wagg,(-)				Breathing
			IV			V						
<b>G-88</b>	<b>1436</b>	<b>0,008</b>	<b>106,9</b>	<b>CC</b>	<b>1580</b>	<b>0,007</b>	<b>88,6</b>	<b>CC</b>	-	-	-	-
				<b>str,</b>				<b>str,</b>				
<b>G-68</b>	1434	0,006	60,9	CC	1583	0,006	65,4	CC	-	-	-	-
				str,				str,				
<b>G-48</b>	1423	0,004	32,1	CC	1527	0,005	39,2	CC	-	-	-	-
				Str,				str,				
<b>Azulfeno</b>												
Comp,	$f$	$ \partial\mu/\partial Q $	$I_{IR}$	<sup>a</sup> Modos	$f$	$ \partial\mu/\partial Q $	$I_{IR}$	<sup>a</sup> Modos	$f$	$ \partial\mu/\partial Q $	$I_{IR}$	<sup>a</sup> Modos
			I			II					III	
<b>A-88</b>	<b>1124</b>	<b>0,017</b>	<b>469,1</b>	<b>CH</b>	<b>1162</b>	<b>0,021</b>	<b>771,9</b>	<b>CH</b>	<b>1436</b>	<b>0,017</b>	<b>538,3</b>	<b>CC</b>
				<b>bend,(+)</b>				<b>bend,</b>				<b>str,</b>
								<b>(+)</b>				
<b>A-68</b>	1139	0,015	412,5	CH	1146	0,015	411,4	CH	1493	0,014	358,1	CC
				bend,(+)				bend,				str,
								<b>(+)</b>				
<b>A-48</b>	1144	0,008	113,1	CH	1147	0,008	110,0	CH	1375	0,011	212,4	CC
				bend,				bend,				str,
				<b>(+)</b>				<b>(+)</b>				
			IV			V						
<b>A-88</b>	<b>1542</b>	<b>0,017</b>	<b>528,0</b>	<b>CC</b>	<b>1597</b>	<b>0,017</b>	<b>499,8</b>	<b>CC</b>	-	-	-	-
				<b>str,</b>				<b>str,</b>				
<b>A-68</b>	1552	0,014	369,1	CC	1572	0,014	365,3	CC	-	-	-	-
				str,				str,				
<b>A-48</b>	1483	0,014	345,7	CC	1583	0,014	364,1	CC	-	-	-	-
				str,				str,				

<sup>a</sup>Símbolos: bend.- Bending; str. - Stretching; wagg. - Wagging; (-) - Out-of-plane. (+) - in plane.

## Apêndice D

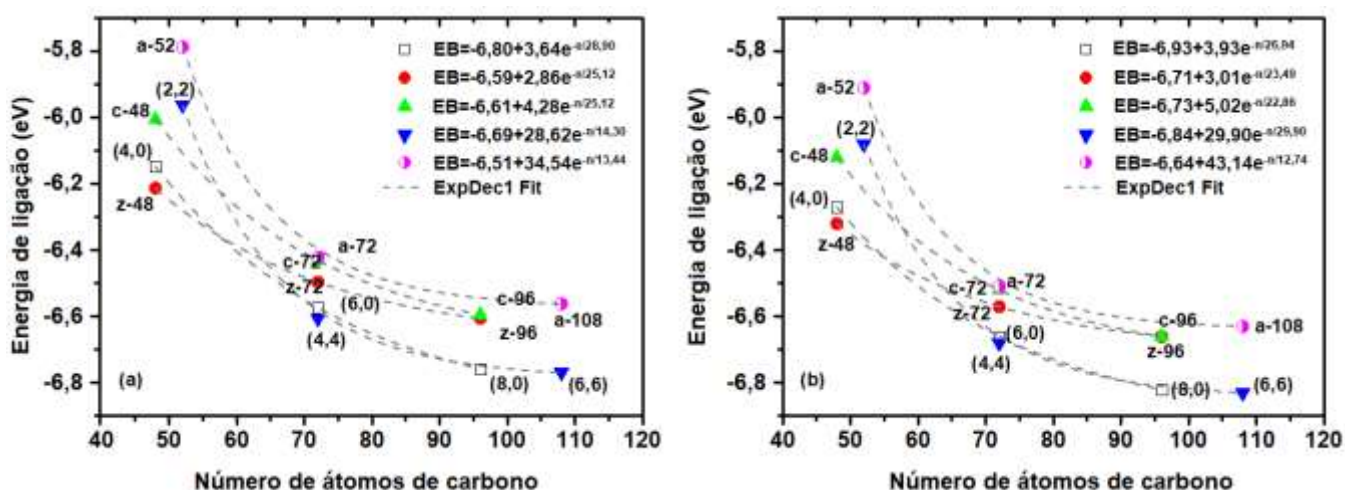


**FIGURA D1-** Nanotubos de carbono C<sub>6</sub>NTs convencionais: (a) *zigzag* (4,0), (6,0) e (8,0) e (b) *armchair* (2,2), (4,4) e (6,6).

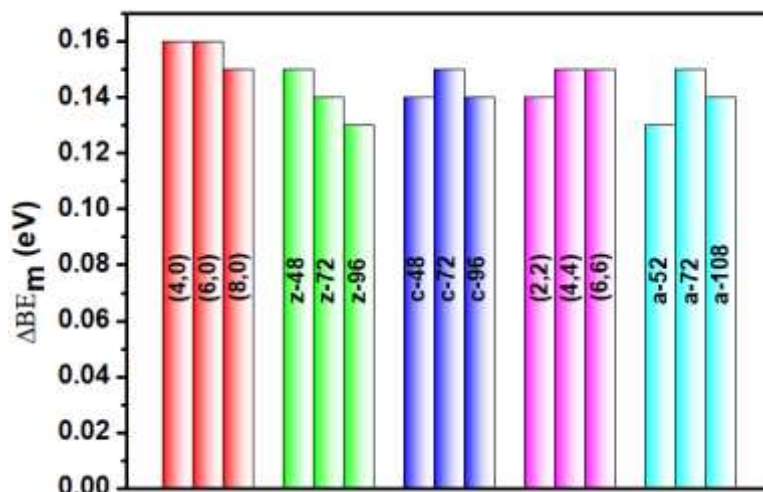
**TABELA D1-** Diâmetro dos nanotubos (D, em Å); energia total ( $E_T$ , em Hartree) para os estados singleto ( $S=0$ ) de camada fechada (CS), singleto ( $S=0$ ) de casca aberta e tripleto ( $S = 1$ ); energia de ligação ( $EB$ , em eV); *banda – gap* de energia ( $E_{gap}$ , em eV); diferença de energia entre os estados tripleto e singleto ( $\Delta E = E_T^{S=1} - E_T^{S=0}$ ), em eV) para os nanotubos C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0), C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c-(48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6), C57HNTs a-(52-72-108), calculados nos níveis de DFT e DFTD3 (BJ) usando o funcional B3LYP.

DFT*								
Comp.	D(S=0) <sub>CS</sub>	$E_T(S=0)_{CS}$	$E_{gap}(S=0)_{CS}$	$E_T(S=0)_{OS}$	$E_{gap}(S=0)_{OS}$	$E_T(S=1)$	$E_{gap}(S=1)$	$\Delta E$
(4,0)	3,46	<b>-1832,1747972</b>	1,02	<b>-1832,1748058</b>	1,02	-1832,1739482	0,94	0,000
(6,0)	4,80	-2749,2935635	0,94	-2749,2935724	0,93	<b>-2749,2976227</b>	0,80	-0,004
(8,0)	6,33	-3666,2803446	0,30	-3666,2803348	0,30	<b>-3666,3179292</b>	1,07	-0,038
z-48	<b>3,84</b>	<b>-1832,2691714</b>	<b>1,20</b>	<b>-1832,2691733</b>	<b>1,20</b>	-1832,2492392	1,00	0,020
z-72	5,51	<b>-2749,0994246</b>	0,98	<b>-2749,0994246</b>	0,98	-2749,0795919	1,12	0,020
z-96	7,65	<b>-3665,8114494</b>	0,61	<b>-3665,8114513</b>	0,61	-3665,7870874	0,50	0,024
c-48	3,35	<b>-1831,9344645</b>	2,11	<b>-1831,9344655</b>	2,11	-1831,9282288	1,68	0,006
c-72	4,81	-2748,9442344	0,79	-2748,9442416	0,79	<b>-2748,9479467</b>	0,99	-0,004
c-96	6,24	-3665,7810304	0,70	-3665,7810377	0,70	<b>-3665,7831268</b>	0,81	-0,002
(2,2)	2,77	-1984,0602970	1,33	-1984,0602990	1,32	<b>-1984,0807948</b>	1,73	-0,021
(4,4)	5,52	<b>-2752,0461011</b>	1,39	<b>-2752,0461013</b>	1,39	-2752,0314807	0,59	0,015
(6,6)	8,33	<b>-4128,6524610</b>	1,19	<b>-4128,6524613</b>	1,19	-4128,6355057	0,27	0,017
a-52	2,73	-1983,7529222	0,96	-1983,7529224	0,96	<b>-1983,7795780</b>	1,51	-0,027
a-72	4,95	<b>-2751,5768726</b>	1,25	<b>-2751,5768730</b>	1,25	-2751,5655168	0,62	0,011
a-108	7,22	<b>-4127,9106843</b>	1,15	<b>-4127,9106845</b>	1,15	-4127,8938421	0,24	0,017
DFTD3(BJ)*								
(4,0)	-	<b>-1832,4516635</b>	1,02	<b>-1832,4516614</b>	1,02	-1832,4506986	0,92	0,000
(6,0)	-	-2749,7063509	0,94	-2749,7063521	0,94	<b>-2749,7101533</b>	0,80	-0,004
(8,0)	-	-3666,8064166	0,30	-3666,8064173	0,30	<b>-3666,8437225</b>	1,06	-0,037
z-48	-	<b>-1832,5335603</b>	1,19	<b>-1832,5335590</b>	1,19	-1832,5139950	1,02	0,020
z-72	-	<b>-2749,4732502</b>	0,97	<b>-2749,4732502</b>	0,97	-2749,4533009	1,13	0,020
z-96	-	<b>-3666,2905890</b>	0,62	<b>-3666,2905933</b>	0,62	-3666,2696013	0,65	0,021
c-48	-	<b>-1832,1905054</b>	2,10	<b>-1832,1905544</b>	2,10	-1832,1830535	1,66	0,007
c-72	-	-2749,3399189	0,79	-2749,3399185	0,79	<b>-2749,3436411</b>	0,99	-0,004
c-96	-	-3666,2854992	0,71	-3666,2854999	0,71	<b>-3666,2875057</b>	0,81	-0,002
(2,2)	-	-1984,3381710	1,30	-1984,3381707	1,30	<b>-1984,3569542</b>	1,74	-0,019
(4,4)	-	<b>-2752,4258463</b>	1,41	<b>-2752,4258463</b>	1,41	-2752,4106806	0,57	0,015
(6,6)	-	<b>-4129,2241736</b>	1,19	<b>-4129,2241747</b>	1,19	-4129,2074301	0,28	0,017
a-52	-	-1984,0076172	0,99	-1984,0076172	0,99	<b>-1984,0330228</b>	1,49	-0,025
a-72	-	<b>-2751,9909026</b>	1,33	<b>-2751,9909020</b>	1,33	-2751,9765511	0,54	0,014
a-108	-	<b>-4128,4411404</b>	1,15	<b>-4128,4411402</b>	1,15	-4128,4242262	0,23	0,017

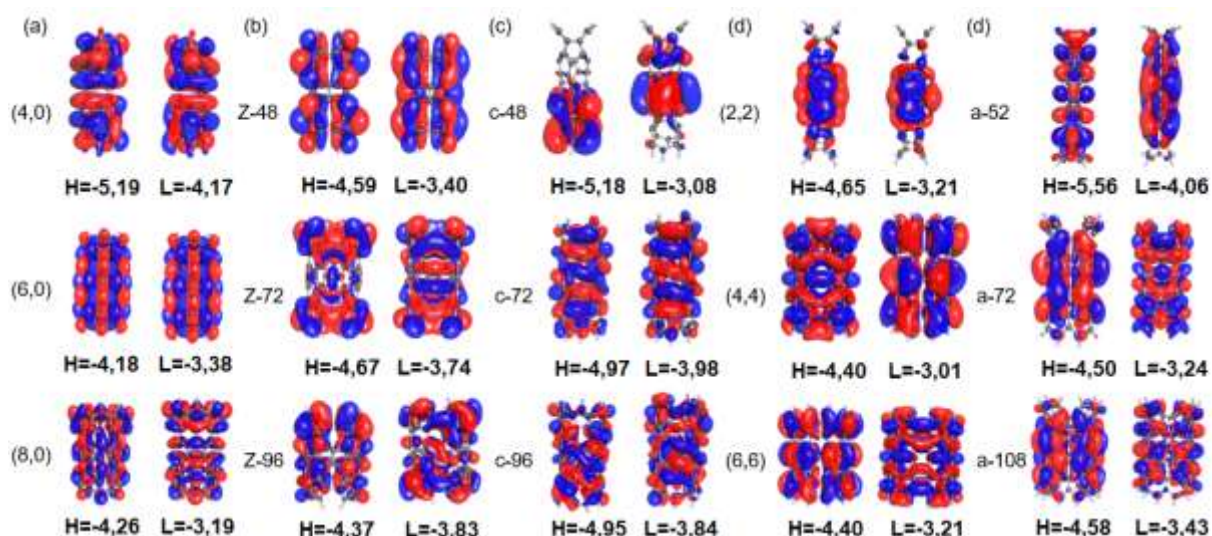
\* Os números em negrito indicam o estado tripleto mais estável que o singleto. Os NTs de Azulene estão em vermelho. O estado fundamental está sublinhado. Considerando os critérios de convergência mencionados nos métodos computacionais, as energias dos estados singleto de camada fechada e aberta para todos os nanotubos C6NTs e C57NTs são idênticas.



**FIGURA D2-** Energia de ligação (BB) por átomo de carbono em função do número de átomos de carbono para os C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0), C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c - (48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6) e C57HNTs a-(52-72-108), calculados nos níveis (a) DFT e (b) DFTD3(BJ) usando o funcional B3LYP.



**FIGURA D3-** Diferença de energia de ligação (BE por átomo de carbono em eV) entre os métodos DFT e DFTD3(BJ) ( $\Delta BE_m = BE_{DFT} - BE_{DFTD3(BJ)}$ ) para os C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0), C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c-(48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6) e C57HNTs a-(52-72-108).



**FIGURA D4-** Gráficos de isodensidade (valor da isosuperfície=0,01 au.) HOMO (H) e LUMO (L) em eV para os C6NTs (4,0), (6,0) e (8,0), C57HNTs z-(48-72-96), C57RNTs c-(48-72-96), C6NTs (2,2), (4,4) e (6,6) e C57HNTs a-(52-72-108), calculados no nível de DFT usando o funcional B3LYP.

## 7.1 Energias e Geometria dos $[n]$ -azuleno e $[n]$ -naftaleno

As energias totais ( $E_T$ ) e energia de ligação (BE) por átomo de carbono e sua energia de ligação relativa ( $\Delta BE$ ) foram obtidas para as estruturas otimizadas. Essas propriedades forneceram informações importantes sobre a estabilidade desses compostos e são exibidas na [Tabela 7.1](#) e nas [Tabelas E1](#), [E2](#) e [E3](#). As energias totais obtidas pelos métodos DFT/B3LYP e MP2 são exibidas nas [Tabelas E1](#), [E2](#) e [E3](#). A precisão das energias obtidas por DFT/B3LYP/6-311G(d,p) foi estabelecida por comparação com o método *ab-initio* MP2/6-311G(d,p), onde a energia de correlação é baseada na descrição do primeiro princípio. Os valores das BE de ambos os métodos estão muito próximos, o que indica a precisão dos resultados de DFT. As  $\Delta BE$  dos diferentes sistemas converge para 0,14 eV, considerando os métodos DFT/B3LYP e MP2, como pode ser visto na [Tabela 7.1](#). As análises de  $\Delta BE$  em níveis de cálculos DFT/B3LYP e MP2 mostram que os polímeros de  $[n]$ -naftaleno são energeticamente mais estáveis que seus isômeros correspondentes  $[n]$ -azuleno. As BEs para ambos os sistemas cresceram com o aumento da cadeia polimérica (veja a [Figura E1a](#)). A  $\Delta BE_m$  ( $BE_{B3LYP^*} - BE_{MP2^*}$ ) para  $n \geq 4$  varia de 0,12 a 0,14 eV com um valor médio de  $0,13 \pm 0,01$  eV como podemos ver na [Figura E1b](#), onde  $BE_{B3LYP}$  e  $BE_{MP2}$  são as BE considerando os níveis de cálculo DFT/B3LYP (com geometria otimizada) e cálculos de *single-point* MP2 (com geometria otimizada por DFT/B3LYP), respectivamente. Esta diferença sistemática ( $\Delta BE_m / BE \approx 2\%$ ) não varia com os incrementos das cadeias poliméricas, o que implica que os cálculos de DFT são consistentes para qualquer tamanho de polímero. Os cálculos foram realizados para determinar as diferenças de energia entre os diferentes compostos e suas multiplicidades. Os cálculos de singleto camada fechada e aberta para os polímeros  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno fornecem a mesma energia (com os seguintes critérios de convergência: uma alteração máxima da energia total de  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  au). Os estados fundamentais dos polímeros de  $[n]$ -azuleno foram singleto camada fechado para qualquer número de  $n$ , que foram considerados até  $n = 10$ . No entanto, os estados fundamentais do maior  $[n]$ -naftaleno ( $7 \leq n \leq 10$ ) teve uma multiplicidade tripleto, como mostrado na [Tabela E1](#) e [E2](#). As diferenças de energias entre os estados tripleto de camada aberta (primeiro excitado) e o estado fundamental singleto camada

fechada para  $[n]$ -azuleno foram relativamente grandes (1,71 eV) para  $n = 1$ , mas essa diferença de energia aparentemente convergiu para 0,2 eV para  $n \approx 7$ , conforme podemos ver na **Tabela E1**. Os comprimentos de ligação C-C e C-H das moléculas de azuleno e naftaleno ao longo do perímetro estão de acordo com os dados experimentais [225,260]. Assim, o caráter aromático do azuleno foi confirmado pelos comprimentos de ligação periférico na faixa aromática e sem uma alternância regular. Por outro lado, observou-se que a ligação entre os anéis é significativamente mais longa, indicando um único caráter de ligação dominante. Os comprimentos de ligação do  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno para  $n = 5$  são mostrados na **Figura 7.1**, eles são mostrados para  $n = 10$  na **Figura E2** e para  $n = 1$  na **Tabela E4**.

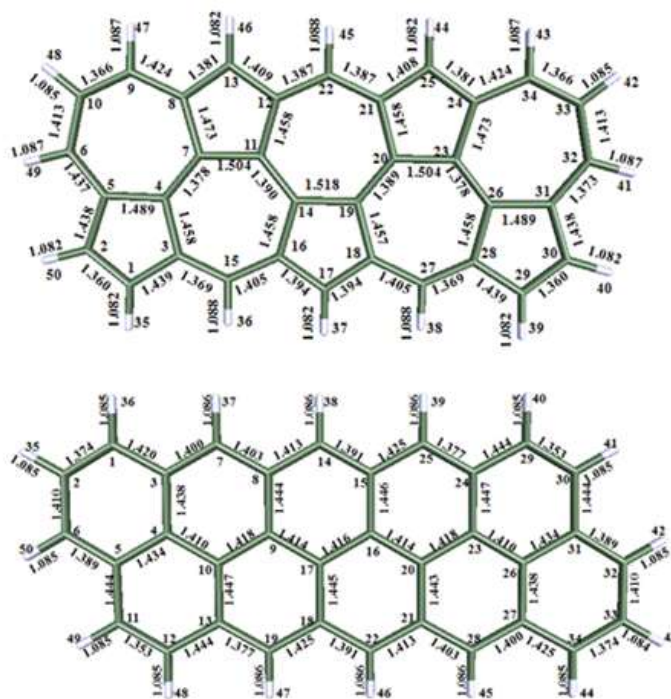
Os cálculos de otimização das geometrias dos polímeros  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno exibiram geometria plana, mesmo para os cálculos de simetria  $C_1$ . Os comprimentos de ligações da união dos anéis de cinco e sete membros para os polímeros [5]- e [10]-azuleno diminuiu do centro para as extremidades da cadeia polimérica. As comparações das ligações dos polímeros [5]- e [10]-naftaleno mostram que os comprimentos de ligações são similares ao longo dos polímeros. Conforme observamos, as diferenças de energia MP2 entre os cálculos de geometria otimizada e de *single-point* (com geometria otimizada por DFT) para [1, 2, 3, 4 e 5]-azuleno variam de 0,10 a 2,33 kcal mol<sup>-1</sup> e para [1, 2, 3, 4 e 5]-naftaleno variam de 0,13 a 5,29 kcal mol<sup>-1</sup>, seguindo o aumento de tamanho dos polímeros, como pode ser visto na **Tabela E3**.

**TABELA 7.1-** Energia de ligação ( $BE_{[n]-polímero}$  por átomo de carbono em eV) e energia relativa ( $\Delta BE = BE_{[n]-azuleno} - BE_{[n]-azuleno}$  em eV).

<i>n</i>	*B3LYP/6-311(d,p)			*MP2/6-311(d,p)			**MP2/6-311(d,p)		
	$BE_{[n]-azuleno}$	$BE_{[n]-azuleno}$	$\Delta BE$	$BE_{[n]-azuleno}$	$BE_{[n]-naftaleno}$	$\Delta BE$	$BE_{[n]-azuleno}$	$BE_{[n]-naftaleno}$	$\Delta BE$
1	-5,46	-5,61	0,15	-5,53	-5,69	0,16	-5,53	-5,69	0,16
2	-5,83	-5,96	0,13	-5,93	-6,07	0,14	-5,93	-6,07	0,14
3	-5,98	-6,12	0,14	-6,09	-6,23	0,14	-6,09	-6,23	0,14
4	-6,05	-6,19	0,14	-6,18	-6,32	0,14	-6,18	-6,32	0,14
5	-6,11	-6,25	0,14	-6,24	-6,38	0,14	-6,24	-6,38	0,14
6	-6,15	-6,29	0,14	-	-	-	-6,27	-6,41	0,14
7	-6,17	-6,31	0,14	-	-	-	-6,30	-6,44	0,14
8	-6,20	-6,34	0,14	-	-	-	-6,33	-6,47	0,14
9	-6,21	-6,35	0,14	-	-	-	-6,35	-6,49	0,14
10	-6,23	-6,37	0,14	-	-	-	-6,36	-6,50	0,14

\* Cálculo de otimização da geometria. \*\* Cálculo de *single-point* com geometria DFT/ B3LYP/6-311 (d, p).



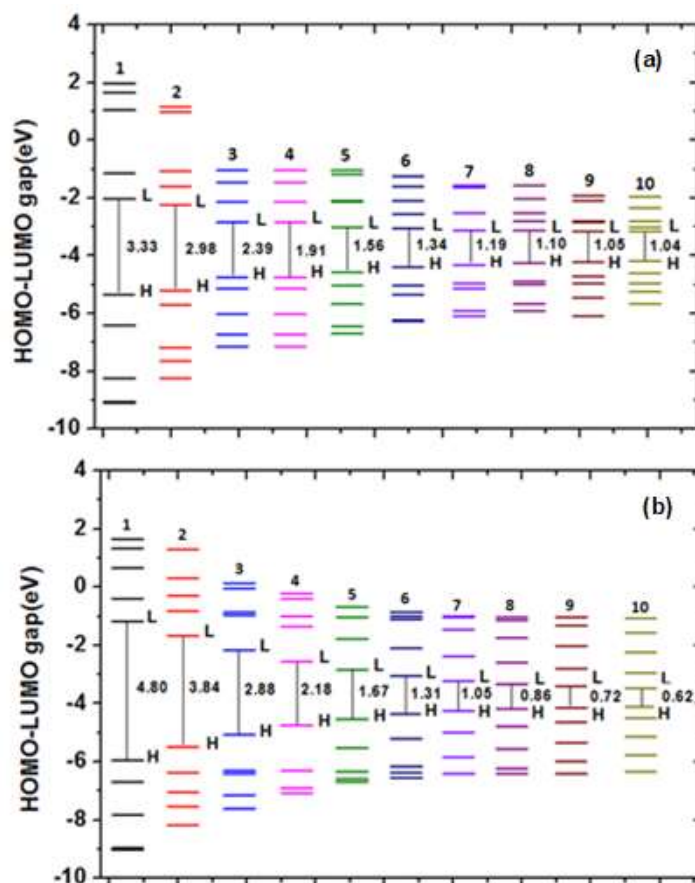


**FIGURA 7.1-** Estruturas de [5]-azuleno e [5]-naftaleno e seus comprimentos de ligação C-C e C-H em Å.

## 7.2 Estrutura eletrônica dos [n]-azuleno e [n]-naftaleno

A diferença de energia dos orbitais HOMO-LUMO (HL) pode estar diretamente relacionada às propriedades de condutividade do polímero. Os *gaps* de energia HL para os polímeros [n]-azuleno e [n]-naftaleno são mostradas na [Figura 7.2a](#) e na [Figura 7.2b](#). Observamos que as energias do orbital LUMO tornaram-se quase constantes para os polímeros [5]-azuleno e [7]-naftaleno. No entanto, as energias do HOMO aumentaram em função do comprimento do polímero,consequentemente, o *gap* HL diminuiu devido ao maior grau de deslocalização dos elétrons  $\pi$  [261]. As energias dos orbitais HOMO aumentaram menos com o crescimento da cadeia polimérica dos [n]-azuleno, quando comparadas com os polímeros [n]-naftaleno. Os ajustes exponenciais dos *gaps* de energia HL para os polímeros finitos foram obtidos, a fim de estimar o valor do *gap* de energia HL para os [n]-azuleno e o [n]-naftaleno estendidos, os valores assintóticos foram de 0,70 e 0,22 eV, como podemos ver na [Figura E3](#). Uma diminuição no intervalo HL causou um desvio para o vermelho nos comprimentos de onda de absorção, como foi verificado pelo espectro UV-Vis, isso será discutido abaixo. A polarizabilidade de uma molécula pode ser descrita em termos de sua dureza  $\eta \approx |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|/2$  e sua maciez  $\sigma \approx 1/\eta$  [262-

265]. A relação entre a polarizabilidade e a maciez é considerada linear [266]. Portanto, as espécies químicas  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno tenderam a ser mais polarizáveis com o aumento das cadeias poliméricas. Os valores de dureza e maciez são mostrados na [Tabela E5](#), devido à falta de disponibilidade dos valores experimentais de polarizabilidade para os sistemas estudados.



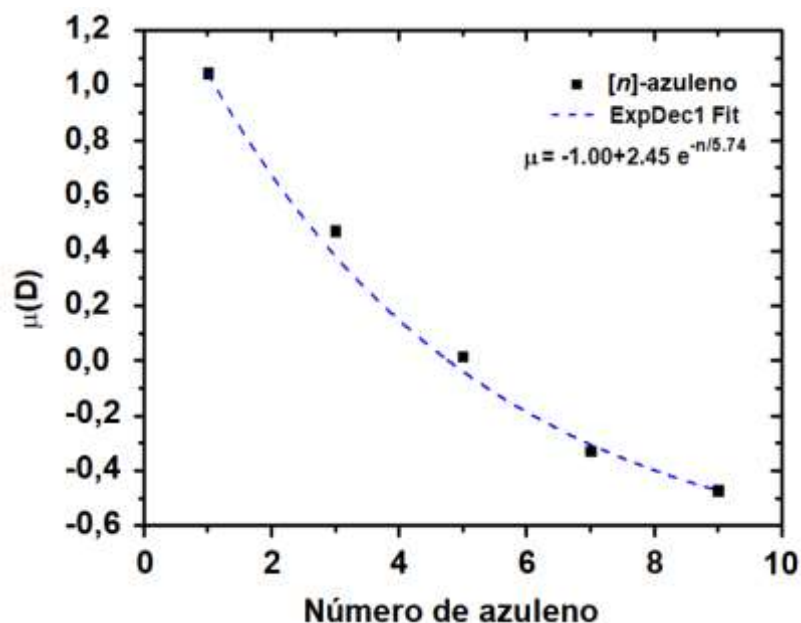
**FIGURA 7.2-** Gap de energia HL de (a)  $[n]$ -azuleno e (b)  $[n]$ -naftaleno.

### 7.3 Dipolo elétrico

Quanto ao momento de dipolo elétrico ( $\mu$ ) verificamos que ele depende do número ( $n$ ) de monômeros conjugados. Observamos que o polímero  $[n]$ -azuleno não é polar se  $n$  for par devido a sua simetria, mas se  $n$  for ímpar, o dipolo será relativamente alto, pois o  $\mu$  do monômero (molécula de azuleno) varia de  $\mu = 0,8-1,08$  D, [48,49] o que de certa forma mostra que não existe uma compensação pela simetria de  $n$  ímpar. Os  $\mu$  ímpares dos  $[n]$ -azuleno considerando o método DFT são mostrado na [Figura 7.3](#). Os dipolos elétricos dos polímeros  $n = 7$  e  $n = 9$  foram colocados com sinais invertidos, a fim de obter

seu comportamento assintótico próximo a 1,01D para um  $n$  ímpar maior, isso foi alcançado pelo ajuste exponencial fornecido por  $\mu = -1,01 + 2,45e^{-n/5,74}$ . Os  $\mu$  dos  $[n]$ -naftaleno sempre foram nulos devido a sua simetria.

O momento dipolo elétrico dos  $[n]$ -azuleno ímpares variaram significativamente com o aumento do comprimento do polímero e exibiu um mínimo local em [5]-azuleno. Os valores do momento dipolar foram:  $\mu = 1,04$  D ( $n=1$ );  $\mu = 0,47$  D ( $n=3$ );  $\mu = 0,02$  D ( $n=5$ );  $\mu = 0,33$  D ( $n=7$ ); e  $\mu = 0,47$  D ( $n=9$ ), respectivamente. O momento de dipolo obtido até  $n=5$  pelo método MP2 segue a mesma tendência dos valores de DFT:  $\mu = 1,46$  D ( $n=1$ );  $\mu = 0,70$  D ( $n=3$ );  $\mu = 0,03$  D ( $n=5$ ), como podemos ver na **Tabela E3**. No entanto, o momento dipolo obtido pelo método DFT é menor do que o método MP2. O momento de dipolo é muito sensível à escolha do método considerando o mesmo conjunto de base, como evidenciado também por Satoh et al. [267] em um estudo teórico e experimental de 1,4-naftoquinona e seus derivados. A direção do dipolo elétrico para a molécula de azuleno apontava para o anel de cinco membros ("ânion ciclopentadienídeo"), que foi mantido aproximadamente para o [3]-azuleno (a direção do dipolo apontava para o lado do trímero onde mais de cinco anéis de membros estavam localizados), mas com menor intensidade. O sistema [5]-azuleno mostrou-se com uma carga isotrópica mais alta e o dipolo tornou-se praticamente nulo. A assimetria do dipolo foi restaurada para o [7]-azuleno e [9]-azuleno, mas com uma direção do dipolo invertido, quanto em relação à molécula de azuleno e ao trímero, essas direções de dipolo apontavam para o lado dos polímeros onde mais de sete anéis de membros apareceram. Os dipolos são mostrados na **Figura 7.3** e os vetores são desenhados na **Figura E4**.



**FIGURA 7.3-** Momento de dipolo elétrico (em D) em função do número de monômeros. O ajuste exponencial é dado pela linha tracejada.

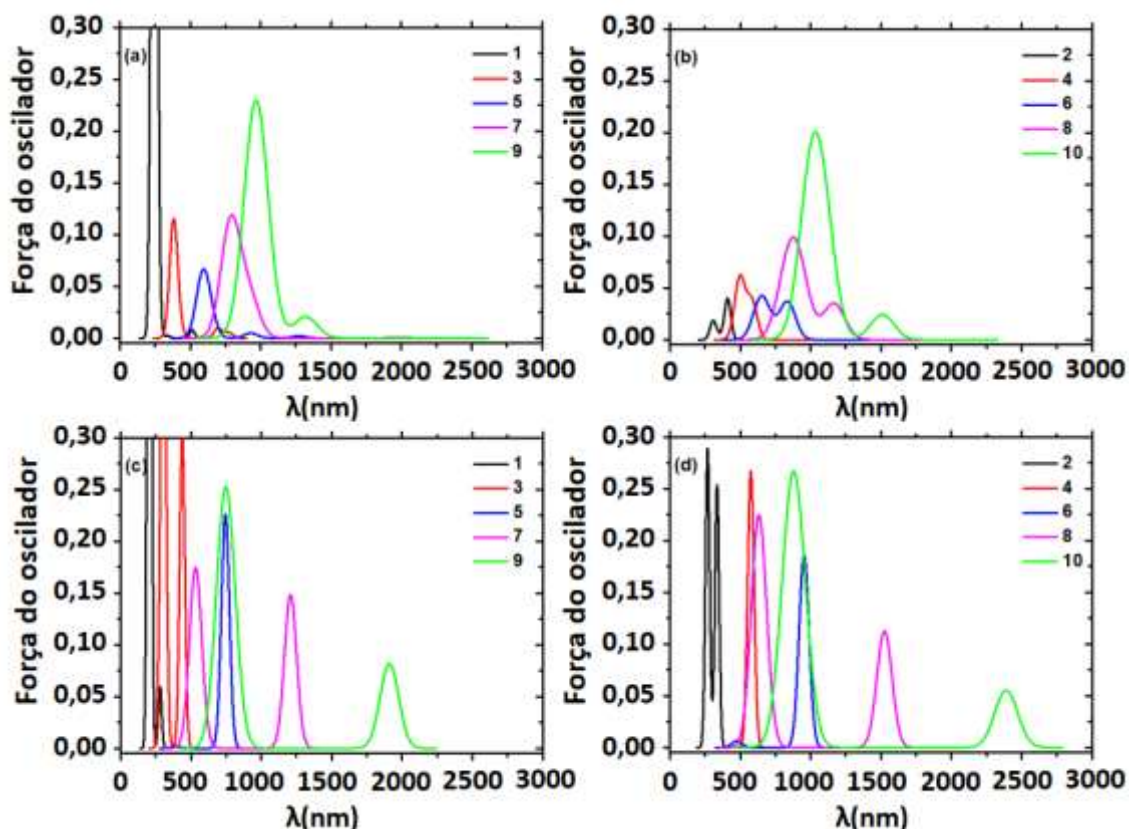
As análises populacionais de Mulliken e Löwdin (MPA e LPA) foram obtidas para subsidiar esses estudos do dipolo elétrico. Estas são mostradas nas **Figuras E5, E6, E7 e E8** para os [n]-azuleno e [n]-naftaleno. As LPA mostraram uma localização de carga mais intensa do que as MPA, considerando a mesma escala. Em particular, essas análises populacionais não podem mostrar claramente o dipolo elétrico desprezível do [5]-azuleno.

## 7.4 Espectroscopia UV-Vis

As análises dos espectros de todos os polímeros mostraram picos de transição eletrônica na região do visível, que é um reflexo do pequeno *gap* de energia HOMO-LUMO. Notamos ainda que os picos de absorção máxima da transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  apresentaram um desvio para o vermelho (desvio batocrômico) para os polímeros maiores. Os espectros de UV-Vis para os compostos [n]-azuleno e [n]-naftaleno foram agrupados em seções pares e ímpares, conforme mostram as **Figuras 7.4a, 7.4b, 7.4c e 7.4d**. O momento de dipolo de transição elétrica de absorção máxima ( $\mu_{tr}$  em D), o comprimento de onda de absorção máxima ( $\lambda_{max}$  em nm), a energia de excitação vertical dos estados excitados singleto ( $S_n$ ) e as forças do oscilador (OS) correspondentes às principais contribuições para os [n]-azuleno e [n]-naftaleno estão resumidos

na **Tabela F1**. A molécula de azuleno mostrou uma banda de absorção máxima em ( $\lambda_{\text{max}}=244$  nm), o que está em boa concordância com os dados experimentais [283] (veja a **Figura 7.4a**). A transição eletrônica entre os estados  $S_0$  e  $S_3$  do [2]-azuleno a 411 nm (OS=0,040) teve uma principal contribuição do  $H \rightarrow L+1$ , onde H e L significam HOMO e LUMO, respectivamente. Os compostos [1, 4 e 8]-azuleno mostraram a transição mais intensa de  $S_0 \rightarrow S_4$  em  $\lambda_{\text{max}}=244$ , 499 e 914 nm, respectivamente. A transição eletrônica  $S_0 \rightarrow S_5$  foi a transição mais intensa para o [5 e 7]-azuleno em  $\lambda_{\text{max}}=586$  (OS=0,057) e 788 nm (OS=0,066), verificamos que suas principais contribuições são semelhantes e foram atribuídas à contribuição do  $H \rightarrow L+1$ . Entretanto, as transições mais intensas para os compostos [3, 9 e 10]-azuleno aparecem em  $\lambda_{\text{max}}=383$ , 956 e 998 nm, com principais contribuições do  $H-1 \rightarrow L+1$ ,  $H-1 \rightarrow L$  e  $H \rightarrow L+2$ . O comprimento de onda de absorção máxima assintótico estimado foi de 1 pm para os [n]-azuleno e 0,9 pm para [n]-naftaleno.

O espectro de naftaleno apresenta uma banda muito forte a 206 nm esse valor está em boa concordância com o valor experimental em  $\lambda_{\text{max}}=211$  nm [268] (veja a **Figura 7.4c**). Os [n]-naftaleno tiveram uma SO mais alta que os seus respectivos isômeros de azuleno. Os cálculos indicaram que a contribuição para a transição  $H \rightarrow L$  não apareceu nos [n]-azuleno. A transição de  $S_0 \rightarrow S_1$  foi mais intensa para os compostos [4, 5 e 6]-naftaleno em  $\lambda_{\text{max}}=576$ , 745 e 954 nm, respectivamente. Já a transição eletrônica de  $S_0 \rightarrow S_4$  para os compostos [1 e 2]-naftaleno em  $\lambda_{\text{max}} \sim 269$  nm correspondeu a uma transição dominada pelas contribuições  $H \rightarrow L+1$  e  $H-1 \rightarrow L$ . Os comprimentos de onda de absorção máxima dos compostos [3, 7, 8, 9 e 10]-naftaleno foram respectivamente  $\lambda_{\text{max}}=304$ , 532, 632,747 e 880 nm, o que correspondeu à transição  $S_0 \rightarrow S_5$ . Neste caso em particular, as transições foram dominadas pelas contribuições  $H-1 \rightarrow L$  para  $n=3$  e predominantemente por  $H-1 \rightarrow L+1$  para  $n \geq 7$ .



**FIGURA 7.4.** Espectros UV-Vis de  $[n]$ -azuleno (a) ímpar e (b) par; e os espectros UV-Vis de  $[n]$ -naftaleno (c) ímpar e (d) par.

## 7.5 Espectroscopia Vibracional

As moléculas de azuleno e naftaleno foram caracterizadas por 48 modos normais de vibração, que foram dados na respectiva ordem:  $17A_1$ ;  $6A_2$ ;  $9B_1$ ; e  $16B_2$  (grupo  $C_{2v}$ ), e como  $9A_g$ ;  $8B_{3g}$ ;  $8B_{1u}$ ;  $8B_{2u}$ ;  $3B_{1g}$ ;  $4B_{2g}$ ;  $4A_u$ ; e  $4B_{3u}$  (grupo  $D_{2h}$ ). As cadeias poliméricas estudadas consistiram dos monômeros acima. Esperava-se que os espectros vibracionais estivessem correlacionados ao seu monômero, como é mostrado nas [Figuras 7.5a](#) e [7.5b](#). As frequências calculadas ( $f$ ), as intensidades de absorção ( $I_{IR}$ ) e os modos vibracionais das moléculas de azuleno e naftaleno foram comparados aos valores experimentais, [269,270], como é mostrado na [Tabela F2](#). O espectro de IR e as intensidades de absorção para os  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno são mostrados nas [Figuras 7.5a](#) e [7.5b](#).

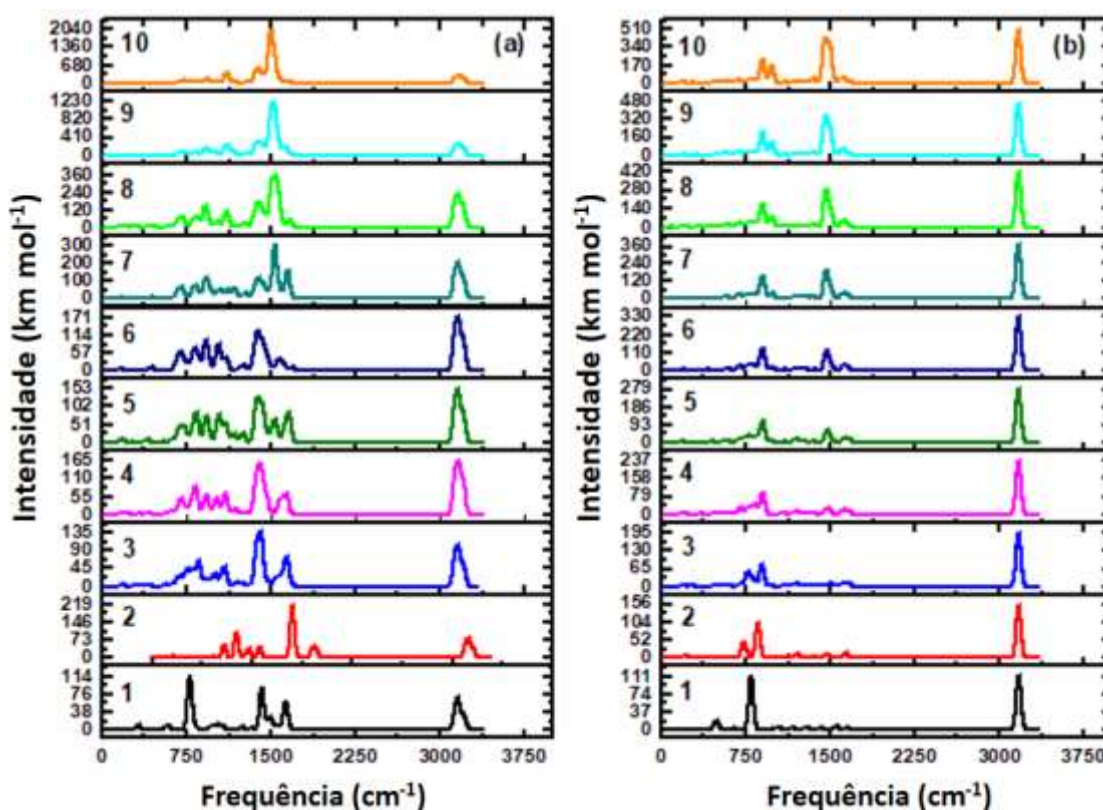
As bandas mais intensas das frequências dos modos normais para  $[10]$ -azuleno e  $[10]$ -naftaleno pertenciam à faixa de  $1600-800\text{ cm}^{-1}$ . Esses modos normais foram considerados como referência para uma comparação com os

polímeros menores. Em particular, foram adotados os cinco picos mais intensos nessa região, a fim de discutir e obter os principais modos normais, que possivelmente serão preservados para os polímeros maiores que  $n=10$ . Ou seja, os modos normais presentes nos pequenos polímeros e possivelmente preservados em [10]-azuleno e [10]-naftaleno estarão presentes nos polímeros muito maiores, assim, estes podem ser sintetizados e comparados com os resultados teóricos mostrados neste trabalho. Os picos de absorção mais intensos do [10]-azuleno apareceram em  $1523\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-C),  $1499\text{ cm}^{-1}$  (dobramento C-H no plano e estiramento C-C),  $1396$  e  $1369\text{ cm}^{-1}$  (dobramento C-H no plano e o estiramento da ligação C-C entre os anéis de 5 e 7 membros) e  $1104\text{ cm}^{-1}$  (dobramento da ligação C-H no plano). As bandas bem definidas próximas a  $1507$ ,  $1496$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  para [10]-naftaleno correspondem ao dobramento da ligação C-H no plano e estiramento C-C. O pico observado em  $981\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído à respiração. A banda na região de  $898\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração de dobramento fora do plano C-H (abano). Essas bandas intensas específicas podem ser usadas como referência em medições experimentais, a fim de identificar polímeros maiores que  $n \geq 10$ , quando conservadas. Os modos normais de [10]-azuleno e [10]-naftaleno, como mostrado acima, foram comparados com os polímeros menores correspondentes. Em geral, as frequências desses modos normais foram preservadas, mas as intensidades variaram fortemente, como pode ser visto na **Tabela F3**.

As frequências relacionadas a esses modos vibracionais convergiram com o aumento da cadeia polimérica, eles são mostradas nas **Figuras 76a** e **76b**. Possivelmente, esses cinco modos normais de frequências mais intensas para os polímeros maiores ( $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno) devem estar muito próximas dos polímeros ([10]-azuleno e [10]-naftaleno), com um desvio padrão médio de  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ , mas com intensidades muito diferentes.

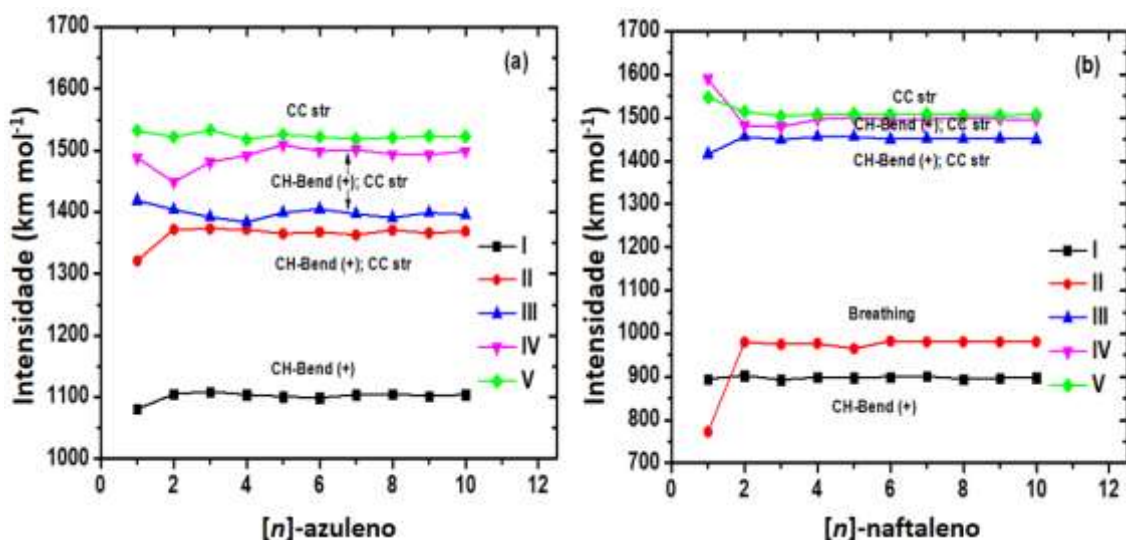
As cinco frequências de modo vibracional dos picos mais intensos de  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno para  $1 \leq n \leq 10$  são mostradas na **Tabela F4**. Ao examinar os modos normais das bandas de maior intensidade do [10]-azuleno, com as intensidades mais altas dos polímeros menores, pôde-se observar o seguinte: as bandas na faixa de  $1639\text{-}1556\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento da ligação C-C, esses modos vibracionais foram mantidos em quase todos os  $[n]$ -

azuleno, com exceção do  $n=6$ . Outras bandas associadas aos modos normais de dobramento da ligação C-H no plano e estiramento C-C foram preservados apenas para  $n=1$  ( $1419\text{ cm}^{-1}$ );  $n=3$  ( $1421\text{ cm}^{-1}$ );  $n=4$  ( $1416\text{ cm}^{-1}$ );  $n=5$  ( $1378$  e  $1364\text{ cm}^{-1}$ ); e  $n=6$  ( $1385\text{ cm}^{-1}$ ). De maneira equivalente, para o  $[n]$ -naftaleno, foi possível observar o seguinte: os modos vibracionais de dobramento de C-H no plano e a vibração de estiramento C-C apareceram apenas para os compostos  $n=1$  ( $1543$  e  $1286\text{ cm}^{-1}$ );  $n=2$  ( $1634$  e  $1203\text{ cm}^{-1}$ );  $n=3$  ( $1478\text{ cm}^{-1}$ ); e  $n>5$  ( $1634$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, a frequência na região de  $981\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modos respiração foi mantida constante para  $n>7$ ; no entanto, a intensidade aumentou com  $n$ . Os modos normais que foram atribuídos à vibração de C-H fora do plano (abano) pertencem ao intervalo  $764\text{-}902\text{ cm}^{-1}$  e isso apareceu em todos os  $[n]$ -naftaleno.



**FIGURA 7.5-** Espectros vibracionais de  $[n]$ -azuleno (a) e  $[n]$ -naftaleno (b).





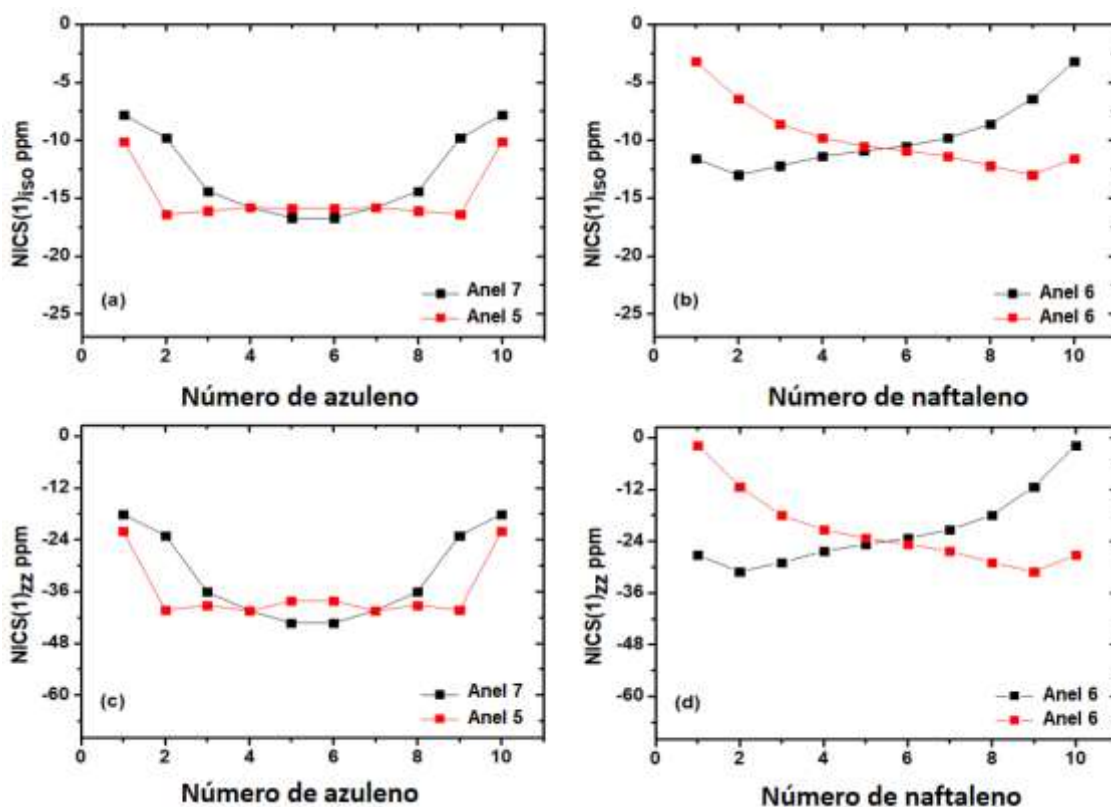
**FIGURA 7.6.** As cinco principais frequências (I, II, III, IV e V) dos modos vibracionais para (a): [10]-azuleno e (b): [10]-naftaleno, comparadas com os polímeros menores na faixa de 1600-800  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7.6 Aromaticidade

A aromaticidade e a reatividade de um sistema são inversamente correlacionadas. A aromaticidade leva à estabilidade e, portanto, diminuiu a reatividade das espécies químicas. A deslocalização dos elétrons  $\pi$  através de um sistema de conjugação eficaz é um aspecto importante em sistemas aromáticos [271]. Os desvios químicos independentes do núcleo (NICS) foram considerados para estudar e estimar quantitativamente a aromaticidade dos [n]-azuleno e [n]-naftaleno [169]. Os cálculos do NICS foram realizados no centro geométrico dos anéis. Assim, o NICS foi calculado variando as distâncias (de 0,0 a 2,0 Å) acima dos centros dos anéis de 5 e 7 membros para os [n]-azuleno e para os anéis de 6 membros dos [n]-naftaleno (consulte a [Tabela G1](#) para as moléculas de azuleno e naftaleno). O NICS(1) foi adotado para o estudo de todos os polímeros. Por exemplo, o NICS(1)<sub>iso</sub> e o NICS(1)<sub>zz</sub> para os compostos  $n=10$  são mostrados nas [Figuras 7.7a, 7.7b, 7.7c e 7.7d](#). Os valores dos NICS(1)<sub>iso</sub> e NICS(1)<sub>zz</sub> para todos os compostos em estudo são mostrados nas [Figuras G1, G2, G3 e G4](#). Os valores negativos dos NICS(1)<sub>iso</sub> e NICS(1)<sub>zz</sub> no centro dos anéis do azuleno e naftaleno e seus derivados confirmaram a existência de correntes diatrópicas induzidas (anel aromático). No entanto, os valores que foram obtidos para o NICS<sub>zz</sub> foram mais negativos do que os do NICS<sub>iso</sub>. Outros

estudos relatam que o naftaleno é termodinamicamente mais estável que o azuleno em cerca de 38,5 kcal.mol<sup>-1</sup>. Os cálculos de mecânica molecular atribuem cerca de 12,5 kcal.mol<sup>-1</sup> da diferença à tensão e cerca de 26 kcal.mol<sup>-1</sup> a uma maior estabilização por ressonância do naftaleno [272]. Assim, as diferenças de estabilidade e reatividade observadas estão de acordo com os valores de NICS(1)<sub>iso</sub> e NICS(1)<sub>zz</sub> para os monômeros.

A aromaticidade foi menor nos anéis pertencentes às extremidades dos [*n*]-azuleno, quando comparados ao centro dos polímeros. Os valores dos NICS(1)<sub>iso</sub> (e NICS(1)<sub>zz</sub>) para os anéis de 5 e 7 membros foram aproximadamente constantes no centro da cadeia polimérica para o [10]-azuleno, com valores de -15,9 e -16,7 ppm (e -38,1 e -43,3 ppm) para os anéis de 5 e 7 membros, respectivamente. Os valores dos NICS(1)<sub>iso</sub> (e NICS(1)<sub>zz</sub>) foram -10,1 e -7,8 ppm (e -22,1 e -18,1 ppm) para os anéis de 5 e 7 membros que pertencem às extremidades do [10]-azuleno. Para os anéis de 7 membros os valores do NICS<sub>iso</sub> e NICS(1)<sub>zz</sub> foram superiores aos anéis de 5 membros para *n* < 10. Observamos que houve uma inversão nessas intensidades para os polímeros maiores, como é mostrado para o [20]-azuleno, isso será discutido abaixo. O NICS(1) do [10]-naftaleno apresentou valores muito diferentes nos anéis que pertencem aos cantos agudos (fazendo um ângulo agudo geométrico) ou obtuso (fazendo um ângulo obtuso geométrico) no final da cadeia. Os anéis pertencentes aos cantos obtusos no final da cadeia polimérica mostraram maior perda de aromaticidade quando comparados aos anéis no centro da cadeia. Os anéis de aromaticidade no centro da cadeia aparentemente convergiram para um *n* maior, uma vez que os valores médios do NICS(1)<sub>iso</sub> e NICS(1)<sub>zz</sub> foram de aproximadamente -11 e -24 ppm para os pequenos polímeros de naftaleno (*n* ≤ 10).



**FIGURA 7.7-** Valores de  $NICS(1)_{iso}$  (a, b) e  $NICS(1)_{zz}$  (c,d) nos anéis de [10]-azuleno (a,c) e [10]-naftaleno (b,d).

O  $\langle NICS_{iso} \rangle = \sum NICS_{iso}/n$  e  $\langle NICS_{zz} \rangle = \sum NICS_{zz}/n$ ,  $NICS_{a^2_{iso}} = \sum NICS_{iso}/(\text{área de um anel})^2$  e  $NICS_{a^2_{zz}} = \sum NICS_{zz}/(\text{área de um anel})^2$  [184, 273-275] para os anéis de cinco, seis e sete membros dos polímeros [n]-azuleno e [n]-naftaleno são mostrados nas **Figuras 7.8a, 7.8b, 7.8c e 7.8d**, respectivamente. Os valores de  $\langle NICS(1)_{iso} \rangle$  e  $\langle NICS(1)_{zz} \rangle$  para os anéis de 6 membros foram aproximadamente constantes com o aumento da cadeia polimérica. No caso dos valores de  $\langle NICS(1)_{iso} \rangle$  e  $\langle NICS(1)_{zz} \rangle$  para os anéis de 5 membros foram mais negativos do que os valores associados aos anéis de 6 e 7 membros, indicando uma maior aromaticidade para os anéis de 5 membros. Os valores de  $\langle NICS(1)_{iso} \rangle$  e  $\langle NICS(1)_{zz} \rangle$  para os anéis de 7 membros foram maiores do que os dos anéis de 6 membros até  $n=5$ , mas o comportamento foi invertido para  $n \geq 6$ . As áreas dos anéis foram estimadas como  $A_5 = 3,5 \text{ \AA}^2$ ,  $A_6 = 5,1 \text{ \AA}^2$  e  $A_7 = 7,2 \text{ \AA}^2$ . Esses NICS podem ser usadas diretamente para estudar os compostos monocíclicos. No entanto, esses NICS devem ser ajustado quando os sistemas policíclicos são considerados. Os valores do NICS pela área ao quadrada do anel serviram como ajuste, o que

permitiu uma comparação entre os sistemas com um número diferente de anéis [184,286]. O  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{iso}}}$  e o  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{zz}}}$  para os polímeros  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno correlacionaram-se linearmente com os comprimentos do polímero, indicando uma aditividade do NICS. Os termos  $r^2$  da regressão linear foram  $r^2=0,933$ ,  $0,999$  e  $0,963$  para o  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{iso}}}$ , por outro lado eles foram  $r^2=0,899$ ,  $0,999$  e  $0,958$  para o  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{zz}}}$ , considerando os de anéis de 5, 6, e 7 membros, respectivamente, como mostram as **Figuras 7.8c** e **7.8d**.

Ressaltamos que o *gap* de energia HL diminuiu à medida que o número de anéis fundidos aumentaram para os polímeros  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno. As correlações de “energia de ressonância por elétron  $\pi$ ” (REPE) com a dureza relativa (as diferenças entre as moléculas e as estruturas de referência isômeras) corresponde a um índice particularmente bom para identificar as características aromáticas, não-aromáticos e antiaromáticos, conforme relatado por Zhou e Parr [276]. Observamos que a dureza relativa ( $\Delta\eta$ ) está muito bem correlacionada com os descritores magnéticos, assim como o  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{iso}}}$  ( $=\sum \text{NICS}(1)_{\text{iso}}$  pela área ao quadrado, veja a **Figura G4a**) e  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{zz}}}$  ( $=\sum \text{NICS}(1)_{\text{zz}}$  pela área ao quadrado, consulte a **Figura G4b**). As correlações lineares para os anéis de 5 membros foram  $r^2=0,950$  para o  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{iso}}}$  e  $0,953$  para o  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{zz}}}$ . As correlações com os descritores magnéticos para os anéis de 6 e 7 membros foram inferiores, os termos do  $r^2$  foram respectivamente  $r^2=0,868$  (anel 6) e  $0,713$  (anel 7) para o  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{iso}}}$  e são iguais a  $r^2=0,868$  (anel 6) e  $0,701$  (anel 7) para o  $\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{zz}}}$ . No entanto, de acordo com os padrões da análise de correlação estatística, [277] essas correlações mostraram uma dependência linear significativa. As correlações de dureza relativa (**Figura G5a** e **Figura G5b**) indicam que os isômeros apresentam uma dureza semelhante próxima a  $n=6$  e que as curvas que correspondem ao anel de 6 membros tem um valor intermediário próximo entre curvas dos anéis de 5 e 7 membros.

A ASE é possivelmente uma boa alternativa para medir as aromaticidades [178]. Em nosso estudo utilizamos duas maneiras diferentes de obter a ASE: por meio das reações homodesmótica e as isodésmicas, que estão representados pelos **Esquemas 1, 2, 3, 4** e **5** no **Apêndice G**. A ASE obtida a partir das reações homodesmóticas do azuleno foi de  $16,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  e para o naftaleno foi de  $50,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , esses valores foram muito próximos aos

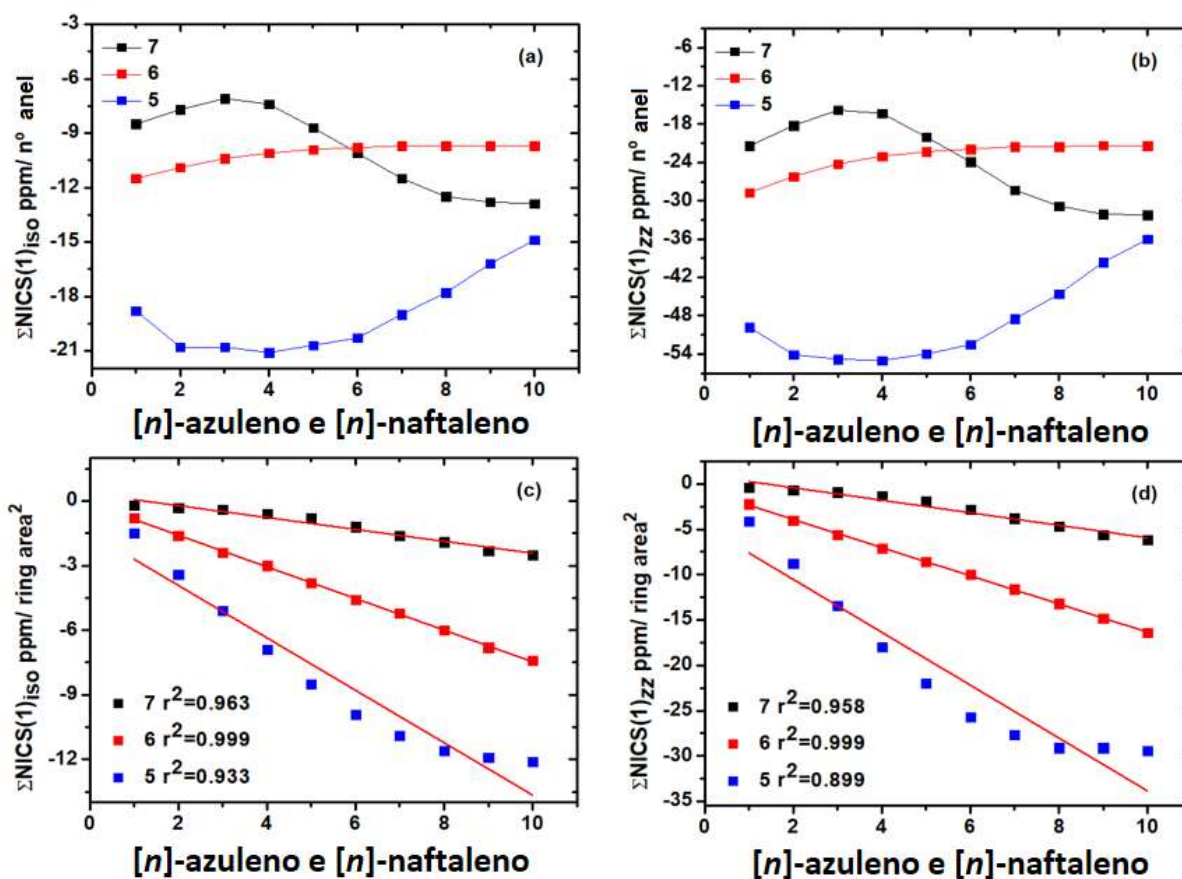
propostos por Roth (16,1 kcal mol<sup>-1</sup>) [278] e Schleyer, por meio do método da "energia de estabilização de isomerização" (ISE-*Isomerization Stabilization Energy*) (51,3 e 54,3 kcal mol<sup>-1</sup>) [279]. Por meio de uma comparação direta da ASE para esses dois isômeros podemos observar que o naftaleno apresenta uma maior estabilidade que o azuleno próximo a 34 kcal mol<sup>-1</sup>. O **Esquema 1** e **2** mostram os cálculos das ASEs para os [n]-azuleno e [n]-naftaleno usando o modo de clivagem de reações homodesmóticas. Os valores das ASE dos polímeros [n]-azuleno e [n]-naftaleno mostraram a mesma tendência e aumentaram com o crescimento da cadeia polimérica. As ASEs calculadas foram positivas, indicando certa aromaticidade, que se correlacionou linearmente com os valores negativos de NICS(1)<sub>iso</sub> e NICS(1)<sub>zz</sub> (**Esquemas 1 e 2** e **Figuras G1, G2, G3 e G4**). Os valores médios da ASE por monômero foram 10,6 kcal mol<sup>-1</sup> para os [n]-azuleno e 42,0 kcal mol<sup>-1</sup> para os [n]-naftaleno, de  $n=1$  a  $n=10$ . Pode-se notar claramente que houve uma redução da ASE por molécula para ambos os sistemas quando  $n$  aumentou. Estudos da estabilidade devem ser realizados, a fim de melhor compreender essa tendência para sistemas maiores. Além disso, observamos que os valores da ASE após a conjugação dos monômeros para os compostos [2]-azuleno e [2]-naftaleno apresentaram as maiores contribuições: 16,9 (maior que para somente uma molécula de azuleno) e 32,7 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Entretanto, os outros polímeros [n]-azuleno e [n]-naftaleno tiveram uma contribuição menor e apresentaram valores médios de aproximadamente  $\sim 4$  e  $\sim 23$  kcal mol<sup>-1</sup> por azuleno e naftaleno conjugados, respectivamente, para um grande valor de  $n$ .

Os valores da ASE dependem essencialmente da seleção do sistema de referência [178]. Observamos que à medida que o comprimento dos polímeros lineares gerados pela clivagem dos polímeros aumentava, suas estabilidades totais dos sistemas aumentavam devido à conjugação  $\pi$ , no entanto, eram diminuídas pelos monômeros. Com efeito, verificou-se que as formas *armchair* e em *zigzag* dos polímeros nas reações homodesmóticas são muito importantes e podem levar a falhas nos valores da ASE, se não forem levadas em consideração. Conseqüentemente, as caracterizações dos compostos aromáticos ao utilizar as ASEs foram obtidas a partir das configurações do polieno em *armchair* que mostrou resultados mais confiáveis. Por exemplo, as ASEs que foram obtidas para os compostos [4, 5, 6, 7, 8, 9 e

10]-azuleno ao considerar a configuração em *zigzag* para o polieno foram negativas, indicando um grande caráter de antiaromaticidade com o aumento da cadeia polimérica. Obviamente, obtivemos reduções semelhantes das ASEs para os [n]-naftaleno, como mostram nos **Esquemas 3 e 4**.

Existem diferentes métodos para as estimativas da ASE do azuleno e naftaleno, por exemplo, as reações isodésmicas, onde diferentes hibridizações, relacionadas às hiperconjugações, foram consideradas em relação aos compostos aromáticos. Por exemplo, o ASE foi de 47,3 kcal mol<sup>-1</sup> para azuleno e 59,1 kcal mol<sup>-1</sup> para naftaleno, ao considerar reações isodésmicas, como podemos ver no **Esquema 5**. Outros valores de ASE foram obtidos para [2]-azuleno (92,3 kcal mol<sup>-1</sup>), [4]-azuleno (183,6 kcal mol<sup>-1</sup>), [2]-naftaleno (117,0 kcal mol<sup>-1</sup>) e [4]-naftaleno (248,8 kcal mol<sup>-1</sup>). As ASEs estimadas desses compostos, quando são consideradas as reações isodésmicas, mostram que seus valores superestimam os valores em relação às reações homodesmóticas.

Schleyer e colaboradores estudaram os índices de aromaticidade do NICS para os anéis  $\pi$  planares [179] e concluíram que o NICS(1)<sub>zz</sub> se correlacionava com as energias de estabilização aromática ( $r^2=0,980$ ) para os compostos aromáticos. Em sua abordagem, foi afirmado que, uma vez que as correntes dos anéis devidas às deslocalizações cíclicas dos elétrons  $\pi$  forem induzidas principalmente pelo campo magnético externo aplicado perpendicularmente ao anel (a direção z), as componentes fora do plano do tensor do NICS deve conter as informações que seriam mais relevantes para as avaliações de aromaticidade. As correlações entre  $\langle \text{NICS}(1)_{zz} \rangle$  e ASE foram conduzidas para verificar a confiabilidade dos resultados da ASE para os compostos [n]-azuleno e [n]-naftaleno, ver **Figuras G6a e G6b**. As correlações lineares ( $r^2=0,781$ ) para os anéis de 6 membros foram razoáveis e melhores do que as dos anéis de 5 e 7 membros ( $r^2=0,397$  e  $0,516$ ), respectivamente. As correlações lineares entre o NICS<sub>zz</sub> e ASE não foram boas, provavelmente devido aos valores da ASE do azuleno. Após a exclusão deste composto, as correlações lineares tornaram-se muito melhores para as correlações dos anéis de 5 membros ( $r^2=0,794$ ) e de 7 membros ( $r^2=0,859$ ), confirmando que havia uma relação entre as propriedades magnéticas e as energias associadas com a aromaticidade (e a antiaromaticidade), como podemos ver na **Figura G6c**.



**FIGURA 7.8-** a)  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{iso}} \rangle$ ; b)  $\langle \text{NICS}(1)_{zz} \rangle$ ; c)  $\text{NICS}_{a^2_{\text{iso}}}$ ; d)  $\text{NICS}_{a^2_{zz}}$  em função de  $n$  para os  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno.

Este estudo dos polímeros planos foi estendido ao ciclo e às fitas de Möbius [32,33] formados por 20 monômeros. Os compostos [20]-plano-azuleno, [20]-plano-naftaleno, [20]-ciclo-azuleno, [20]-ciclo-naftaleno, [20]-Möbius-azuleno e [20]-Möbius-naftaleno foram comparados com resultados anteriores de nanotubos publicados na literatura. A [Tabela 7.2](#) mostra as energias relativas ( $\Delta E$ ), a energia de ligação (BE) por átomo de carbono e a energia relativa ( $\Delta BE$ ) estudados para os sistemas de  $n=20$ . As estruturas do [20]-plano, do ciclo e do Möbius-naftaleno são energeticamente mais estáveis do que os seus isômeros de azuleno. Observamos que os polímeros de [20]-azuleno e as estruturas de Möbius apresentaram estabilidade semelhante por átomo de C (-6,29 eV). A tensão do anel das estruturas de Möbius foi compensada pela condição cíclica quando em relação às planas. O efeito cíclico aumentou a aromaticidade, uma vez que a deslocalização eletrônica não foi interrompida nas extremidades. No entanto, a tensão do anel na configuração de

Möbius desestabilizou a estrutura quando comparada com os compostos do ciclo, onde a estabilidade por átomo de C foi de (-6,33 eV). Para os polímeros de [20]-naftaleno, as estruturas de Möbius foram as estruturas mais instáveis, seguida pela plana; o mais estável foi a estrutura do ciclo. A torção nas tiras de Möbius suprimiu a sobreposição dos orbitais  $p$  envolvidos na deslocalização e estabilização dos elétrons  $\pi$ , e isso pode ser visto na **Figura H1**.

Os átomos de carbono do [20]-plano-azuleno mantiveram sua configuração trigonal planar com hibridação  $sp^2$ , enquanto que os sistemas [20]-ciclo-azuleno exibiram centros piramidalizados  $sp^2$  (com uma parcial hibridização  $sp^3$ ), que foram inferidos por sua curvatura. As fitas de [20]-Möbius-azuleno exibem dois tipos de hibridizações. Heilbronner [32] sugeriu que as bandas torcidas de Möbius, no entanto, tem uma energia de ressonância menor por elétron  $\pi$  do que os aromáticos planares  $4n+2$ , mas para as estruturas maiores, isso pode ser compensado por uma menor tensão no anel. Os [20]-polímeros planos foram menos estáveis que os seus [20]-polímeros de ciclo, devido a uma condição periódica, em que as três ligações C-H dos polímeros planos foram substituídas por três ligações C-C nos ciclos. As fitas de [20]-Möbius-azuleno tiveram uma estabilidade semelhante à das geometrias planas de [20]-azuleno. No entanto, as fitas de [20]-Möbius-naftaleno foram menos estáveis que as geometrias planas de contrapartida, ao considerar a energia de ligação por átomo de carbono na **Tabela 7.2**.

O estudo comparou ainda a aromaticidade das estruturas planas, do ciclo e da fita de Möbius formadas pelos monômeros  $n=20$ , em que foi considerado o  $NICS(0)_{iso}$ . Foi necessário fixar a origem dos cálculos do NICS no plano dos anéis, para evitar resultados não ambíguos dos nanotubos de carbono [280-285] e da aromaticidade da estrutura de Möbius, ressaltamos, que valores negativos e (positivos) indicam um caráter aromático e (anti-aromático). Os valores do  $NICS(0)_{iso}$  para os anéis de 5 e 7 membros de [20]-plano-azuleno e os anéis de 6 membros de [20]-plano-naftaleno foram negativos, como mostra a **Figura H2**, que resume esquematicamente os resultados. Esses valores negativos indicam um caráter aromático em toda a estrutura. Os valores do [20]-plano-azuleno do  $NICS(0)_{iso}$  mostraram que ambos os anéis terminais eram menos aromáticos e que a aromaticidade dos anéis de 7 membros internos se



alternava. Apenas dois anéis terminais de 6 membros (canto obtuso) de [20] - flat-naftaleno apresentaram valores positivos do do NICS(0)<sub>iso</sub>.

Outros estudos dos valores do NICS relataram que a curvatura pode introduzir grandes variações nos valores do NICS(0) [286-288]. Os valores do NICS(0)<sub>iso</sub> dos anéis de 5 e 7 membros para o ciclo [20]-azuleno foram -6,0 ppm (corrente diatrópica no anel-aromático) e 2,0 ppm (corrente paratrópica no anel- anti-aromático), respectivamente, veja a [Figura H3a](#).

**TABELA 7. 2-** Energia relativa ( $\Delta E = E_{[20]\text{-azuleno}} - E_{[20]\text{-naftaleno}}$  em kcal.mol<sup>-1</sup>), energia de ligação (BE polímero-[20] por átomo de carbono em eV), dipolo elétrico ( $\mu$  em D) e energia relativa ( $\Delta BE = BE_{[20]\text{-azuleno}} - BE_{[20]\text{-naftaleno}}$  em eV).

$n=20$	$\Delta E$	BE <sub>[20]-azuleno</sub>	$\mu_{[20]\text{-azuleno}}$	BE <sub>[20]-naftaleno</sub>	$\mu_{[20]\text{-naftaleno}}$	$\Delta BE$
plano	387,33	-6,29	0,00	-6,42	0,00	0,13
ciclo	338,22	-6,33	0,00	-6,45	0,00	0,12
Möbius	290,92	-6,29	0,30	-6,39	0,21	0,10

O  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{iso}} \rangle$  (valor médio) do [20]-ciclo-naftaleno foi de  $-1,0 \pm 0,2$  ppm com um alto desvio padrão, veja a [Figura H3b](#). Isso indicou que os cálculos têm problemas, uma vez que o  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{iso}} \rangle$  do [20]-ciclo-naftaleno deve exibir um resultado simétrico alto, isto é, um desvio padrão nulo. O efeito da tensão nas fitas de Möbius foi muito importante para os valores  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{iso}} \rangle$ . As tiras de Möbius azuleno apresentaram uma tensão maior em seus anéis em relação ao seu isômero de naftaleno, uma vez que as tiras de Möbius azuleno perdeu sua aromaticidade em toda sua estrutura, enquanto a de naftaleno, não ocorreu uma perda total da aromaticidade. Esses resultados sugeriram que a natureza das estruturas aromáticas e anti-aromáticas do [20]-Möbius-azuleno e [20]-Möbius-naftaleno devem ser avaliadas com mais cuidado com base no NICS, uma vez que seus valores não são tão claros de acordo com os resultados químicos conhecidos (consulte as [Figuras H3c e H3d](#)).

Resumindo, os estudos sobre os polímeros de isômeros azuleno e naftaleno mostraram semelhanças quanto à aromaticidade. As principais diferenças foram relacionadas à separação de carga evidenciada pelos dipolos elétricos. O UV-Vis e o espectro vibracional foram obtidos e isso inferiu algum comportamento assintótico.

## 8. Conclusões

As diferenças de estabilidade energética foram mostradas entre os polímeros de  $[n]$ -naftaleno e uma nova classe de polímeros de  $[n]$ -azuleno, ao usar a teoria DFT e de Perturbação Møller–Plesset (MP2), com um conjunto base 6-311G(d,p). As relações quantitativas entre os parâmetros estruturais dos monômeros foram demonstradas quando comparadas com os dados experimentais da literatura. Os estados fundamentais dos polímeros de  $[n]$ -azuleno foram singleto (camada fechado) para quaisquer valores de  $n$ . No entanto, os estados fundamentais dos  $[n]$ -naftaleno maior ( $n \geq 7$ ) apresentaram multiplicidades tripleto para  $n \leq 10$ . Os resultados assintóticos próximos de 0,70 e 0,22 eV dos *gaps* HOMO-LUMO de energia para os  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno estendidos, mostraram que os polímeros forneceram algumas propriedades eletrônicas de semicondutoras importantes, principalmente para os  $[n]$ -azuleno.

O momento de dipolo dos  $[n]$ -azuleno ímpares variaram significativamente com o aumento do comprimento do polímero e exibiu um mínimo local em [5]-azuleno. A direção do dipolo elétrico foi invertida para o [7]-azuleno em relação aos polímeros ímpares menores.

Os espectros de absorção do UV-vis de todos os polímeros mostraram a existência de picos de transição eletrônica na região do visível que são atribuídos às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Os picos máximos de absorção mostraram um desvio para o vermelho com o aumento das cadeias poliméricas. O comprimento de onda de máxima absorção assintótico foi estimado em 1  $\mu\text{m}$  para os  $[n]$ -azuleno e 0,9  $\mu\text{m}$  para os  $[n]$ -naftaleno.

Os modos vibracionais normais de [10]-azuleno e [10]-naftaleno foram investigados. Foram obtidos cinco picos intensos e extrapolados para os maiores polímeros de azuleno e naftaleno, onde as frequências relativas foram as mesmas dos [10]-polímeros, com desvio padrão de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas intensas específicas podem ser usadas como referência em medições experimentais, a fim de identificar polímeros maiores que  $n \geq 10$ .

O estudo da aromaticidade através do NICS mostrou que os valores negativos do NICS(1)<sub>iso</sub> e NICS(1)<sub>zz</sub> no centro dos anéis de azuleno e naftaleno e seus respectivos polímeros confirmaram a existência de correntes diatrópicas induzidas (anel aromático).

O NICS(1) utilizou a blindagem isotrópica total nos centros do anel. Nesse caso, a média dos três elementos diagonais (xx, yy e zz) do tensor de blindagem contribuiu consideravelmente. No entanto, os valores do NICS(1)<sub>zz</sub> são substancialmente melhores, pois os componentes xx e yy são muito menores que o zz quando estão longe dos centros de anéis [179]. Conseqüentemente, os valores do NICS(1)<sub>zz</sub> foram muito maiores do que para os NICS (1)<sub>iso</sub>. Os valores do NICS(1)<sub>iso</sub> (e NICS(1)<sub>zz</sub>) para os anéis de 5 e 7 membros foram aproximadamente constantes nos centros da cadeia polimérica para o polímero [10]-azuleno com valores de -15,9 e -16,7 ppm (e -38,1 e -43,3 ppm) para os anéis de 5 e 7 membros, respectivamente. Para os anéis de 5 e 7 membros pertencentes às extremidades do polímero [10]-azuleno, os valores do NICS(1)<sub>iso</sub> (e NICS (1)<sub>zz</sub>) foram -10,1 e -7,8 ppm (e -22,1 e -18,1 ppm). Os valores de NICS (1)<sub>iso</sub> (e NICS (1)<sub>zz</sub>) foram em média de -11 pm (e -24 ppm) no centro da cadeia dos polímeros de naftaleno estudados.

Os  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{iso}} \rangle$  e  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{zz}} \rangle$  (valores médios) para os anéis de cinco, seis e sete membros do [n]-azuleno e [n]-naftaleno mostraram o seguinte: o  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{iso}} \rangle$  e  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{zz}} \rangle$  dos anéis de 6 membros foram mantidos quase constantes com o crescimento da cadeia polimérica. O  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{iso}} \rangle$  e  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{zz}} \rangle$  para os anéis de 5 membros indicaram uma aromaticidade mais alta do que os anéis de 6 e 7 membros. Neste trabalho, observamos que a dureza relativa ( $\Delta\eta$ ) está muito bem correlacionada com os descritores magnéticos, conforme indicado pelos  $\text{NICS}_{a^2_{\text{iso}}}$  e  $\text{NICS}_{a^2_{\text{zz}}}$ . As ASEs estimadas que foram baseadas nas reações homodesmóticas e nas reações isodérmicas levaram a valores muito consistentes. As correlações entre  $\langle \text{NICS}(1)_{\text{zz}} \rangle$  e ASE confirmaram que existe uma relação entre as propriedades magnéticas e as energias associadas à aromaticidade (e antiaromaticidade).

Este estudo foi estendido aos [20]-polímeros planos, ao ciclo e as fitas de Möbius. Essas estruturas de [20]-naftaleno foram energeticamente mais estáveis do que seus correspondentes isômeros de azuleno. Os polímeros planos e de Möbius [20]-azuleno apresentaram uma estabilidade semelhante por átomo de C de -6,29 eV. O efeito ciclizante aumentou a aromaticidade e o número de ligações C-C, quando em relação às ligações C-H. A tensão do anel

nas configurações de Möbius desestabilizou as estruturas quando comparadas aos compostos de ciclo, que possuíam -6,33 eV por C átomo.

## Apêndice E

**TABELA E1-** Energia total ( $E_T$ , em hartree) para as multiplicidades singleto de camada fechada (CS) e de camada aberta (OS) ( $S=0$ ), tripleto ( $S=1$ ) e quinteto ( $S=2$ ), band gap de energia (HL, em eV), momento de dipolo ( $\mu$ , em Debye) e a diferença de energia entre os estados singleto e tripleto  $E_{T(OS)^1}-E_{T(CS/OS)^0}$ , em eV) para os compostos  $[n]$ -azuleno, calculados no nível DFT usando o funcional B3LYP.

Comp.	$E_T$ (S=0) CS/OS	H-L	$\mu$	$E_T$ (S=1) OS	H-L	$\mu$	$E_{T(OS)^1}-E_{T(CS/OS)^0}$	$E_T$ (S=2) OS	H-L	$\mu$
1	<b>-385,6808321</b>	3,33	1,04	-385,6179090	0,11	0,54	1,71	-385,4936861	1,79	1,87
2	<b>-615,4406372</b>	2,98	0,00	-615,3819727	0,26	0,00	1,60	-615,2976971	0,66	0,01
3	<b>-845,1835794</b>	2,39	0,47	-845,1427024	0,18	0,85	1,11	-845,0647996	0,98	1,25
4	<b>-1074,9018615</b>	1,91	0,01	-1074,8977228	0,33	0,04	0,11	-1074,8354448	0,69	0,01
5	<b>-1304,6667611</b>	1,56	0,02	-1304,6489816	0,60	0,47	0,48	-1304,5864473	0,79	1,29
6	<b>-1534,4071345</b>	1,34	0,01	-1534,3944999	0,66	0,00	0,34	-1534,3467798	0,36	0,11
7	<b>-1764,1478385</b>	1,19	0,33	-1764,1393170	0,74	0,21	0,23	-1764,0965618	0,27	1,27
8	<b>-1993,8885823</b>	1,10	0,02	-1993,8811304	0,71	0,03	0,20	-1993,8517398	0,01	0,00
9	<b>-2223,6299386</b>	1,05	0,47	-2223,6227107	0,67	0,01	0,20	-2223,5962346	0,08	1,04
10	<b>-2453,3710070</b>	1,04	0,02	-2453,3627428	0,59	0,10	0,22	-2453,3457137	0,26	0,00

**TABELA E2-** Energia total ( $E_T$ , em hartree) para as multiplicidades singleto de camada fechada (CS) e de camada aberta (OS) ( $S=0$ ), tripleto ( $S=1$ ) e quinteto ( $S=2$ ), band gap de energia (HL, em eV), momento de dipolo ( $\mu$ , em Debye) para os compostos [ $n$ ]-naftaleno, calculados no nível DFT usando o funcional B3LYP.

Comp.	$E_T$ ( $S=0$ ) <sub>CS/OS</sub>	H-L	$\mu$	$E_T$ ( $S=1$ ) <sub>OS</sub>	H-L	$\mu$	$E_T$ ( $S=2$ ) <sub>OS</sub>	H-L	$\mu$
1	-385,7348100	4,80	0,00	-385,6353458	0,61	0,00	-385,4784758	2,03	0,01
2	-615,5196770	3,84	0,00	-615,4422358	0,37	0,00	-615,2951398	2,20	0,03
3	-845,2962259	2,88	0,01	-845,2445985	0,08	0,01	-845,1318193	1,29	0,00
4	-1075,0692680	2,18	0,06	-1075,0378140	0,47	0,00	-1074,9470950	0,99	0,00
5	-1304,8405908	1,67	0,01	-1304,8239487	0,77	0,00	-1304,7526705	0,68	0,00
6	-1534,6113564	1,31	0,06	-1534,6053850	1,00	0,00	-1534,5508453	0,35	0,00
7	-1764,3817049	1,05	0,09	<b>-1764,3833524</b>	1,15	0,00	-1764,3428828	0,06	0,00
8	-1994,1521054	0,86	0,06	<b>-1994,1591548</b>	1,25	0,01	-1994,1303812	0,19	0,01
9	-2223,9222893	0,72	0,01	<b>-2223,9331458</b>	1,32	0,00	-2223,9139806	0,40	0,01
10	-2453,6925485	0,62	0,05	<b>-2453,7061559</b>	1,22	0,02	-2453,6947808	0,58	0,01

**TABELA E3-** Cálculos de MP2 para singlete camada fechada: Energia total ( $E_T$ , em hartree), diferença de energia total ( $\Delta E = E_T^{**} - E_T^*$ , em kcal mol<sup>-1</sup>) e momento de dipolo ( $\mu$ , em Debye) para os compostos [1, 2, 3, 4 e 5]-azuleno e [1, 2, 3, 4 e 5]-naftaleno. O momento dipolar é nulo para os [n]-naftaleno.

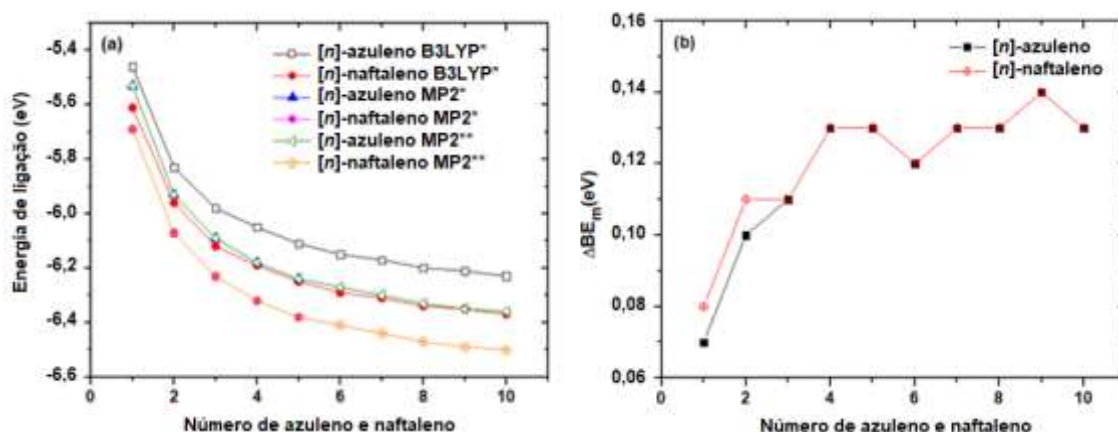
Comp.	* $E_T$ [n]-azuleno	* $E_T$ [n]-naftaleno	** $E_T$ [n]-azuleno	** $E_T$ [n]-naftaleno	$\Delta E$ [n]-azuleno	$\Delta E$ [n]-naftaleno	$\mu$ [n]-azuleno
1	-384,9286137	-384,9847051	-384,9284579	-384,9845028	0,10	0,13	1,46
2	-614,2736493	-614,3554981	-614,2732062	-614,3534402	0,28	1,29	0,00
3	-843,6016134	-843,7182709	-843,6001620	-843,7143566	0,91	2,46	0,70
4	-1072,9296602	-1073,0782766	-1072,9271603	-1073,0722768	1,57	3,76	0,00
5	-1302,2552356	-1302,4378603	-1302,2515179	-1302,4294357	2,33	5,29	0,03
6	-	-	-1531,5763920	-1531,7868743	-	-	-
7	-	-	-1760,9015593	-1761,1450679	-	-	-
8	-	-	-1990,2273159	-1990,5040150	-	-	-
9	-	-	-2219,5535511	-2219,8637534	-	-	-
10	-	-	-2448,8801962	-2449,2239571	-	-	-

\* otimização geométrica, \*\* single point com geometria DFT

**TABELA E4-** Comprimentos de ligação para moléculas de azuleno e naftaleno (em Å).

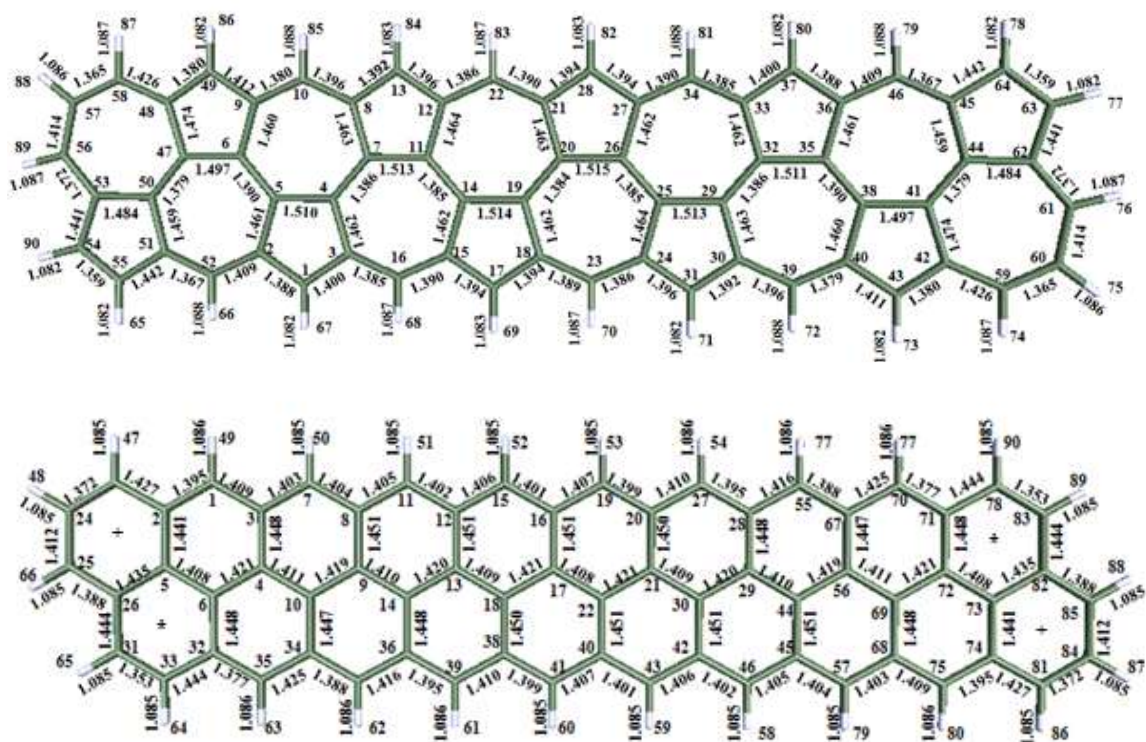
Ligação (Å)	Azuleno este trabalho	<sup>a</sup> Azuleno (X-ray)	Ligação (Å)	Naftaleno este trabalho	<sup>b</sup> Naftaleno (X-ray)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,403	1,398	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,415	1,415
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	1,403	1,387	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	1,373	1,378
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,403	1,395	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,420	1,426
C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	1,390	1,392	C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	1,420	1,426
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1,396	1,402	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1,374	1,378
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1,396	1,397	C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1,415	1,415
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1,396	1,391	C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1,374	1,378
C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	1,396	1,393	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	1,420	1,420
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,390	1,390	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,420	1,426
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,499	1,498	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,431	1,426
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	1,404	1,404	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	1,374	1,378

<sup>a,b</sup> Valores experimentais extraídos a partir das ref [219,271].

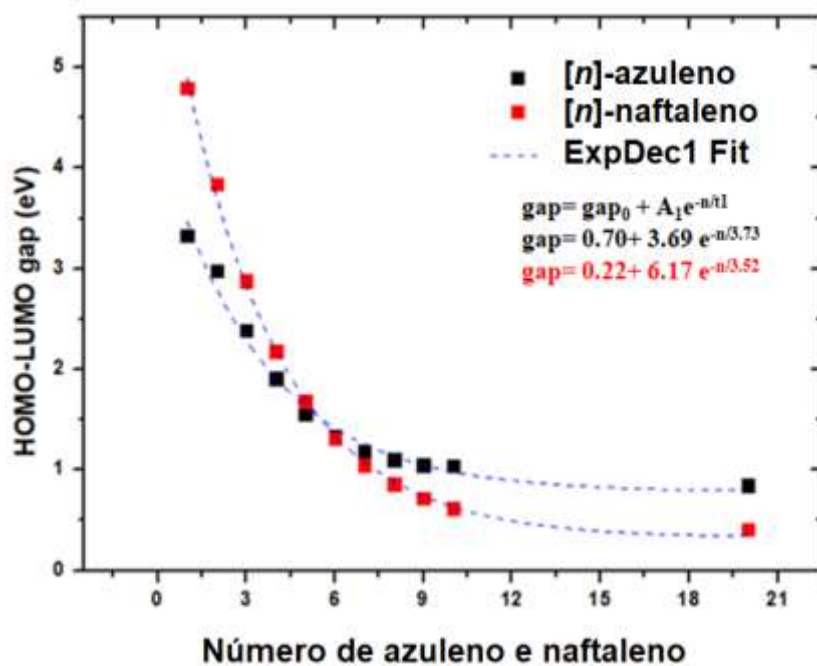


**FIGURA E1-** a) Energia de ligação (BE) por átomo de carbono; b) Diferença de energia de ligação entre os métodos DFT e MP2 ( $\Delta BE_m = BE_{B3LYP^*} - BE_{MP2^{**}}$ ) em função do número de moléculas de [n]-azuleno e [n]-naftaleno. \* Otimização da geometria e \*\* cálculos de single point (com geometria DFT).





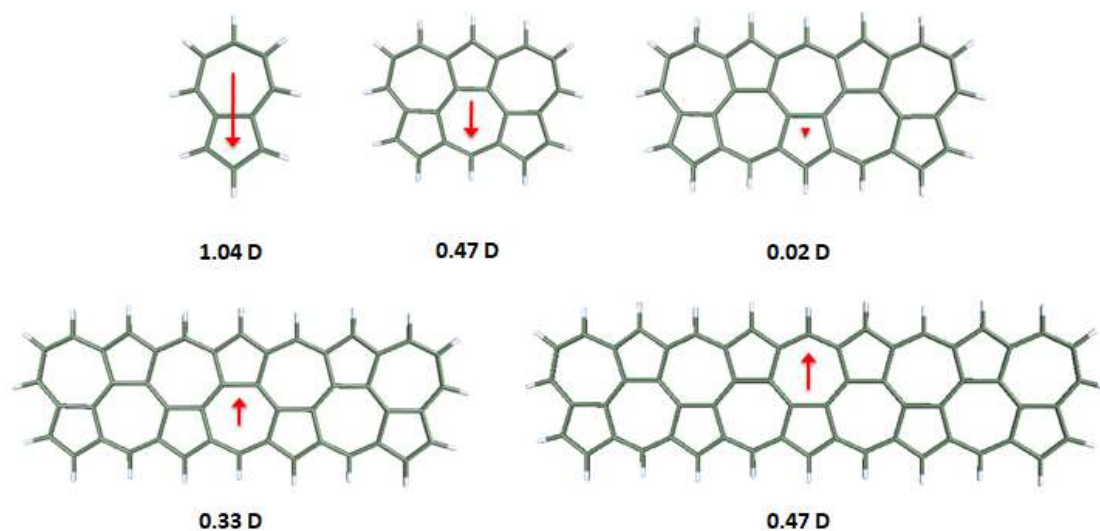
**FIGURA E2-** Estruturas químicas dos polímeros [10]-azuleno e [10]-naftaleno com seus comprimentos de ligação C-C e C-H em Å. Os anéis pertencentes aos cantos obtusos (afiados) são marcados como \*(+).



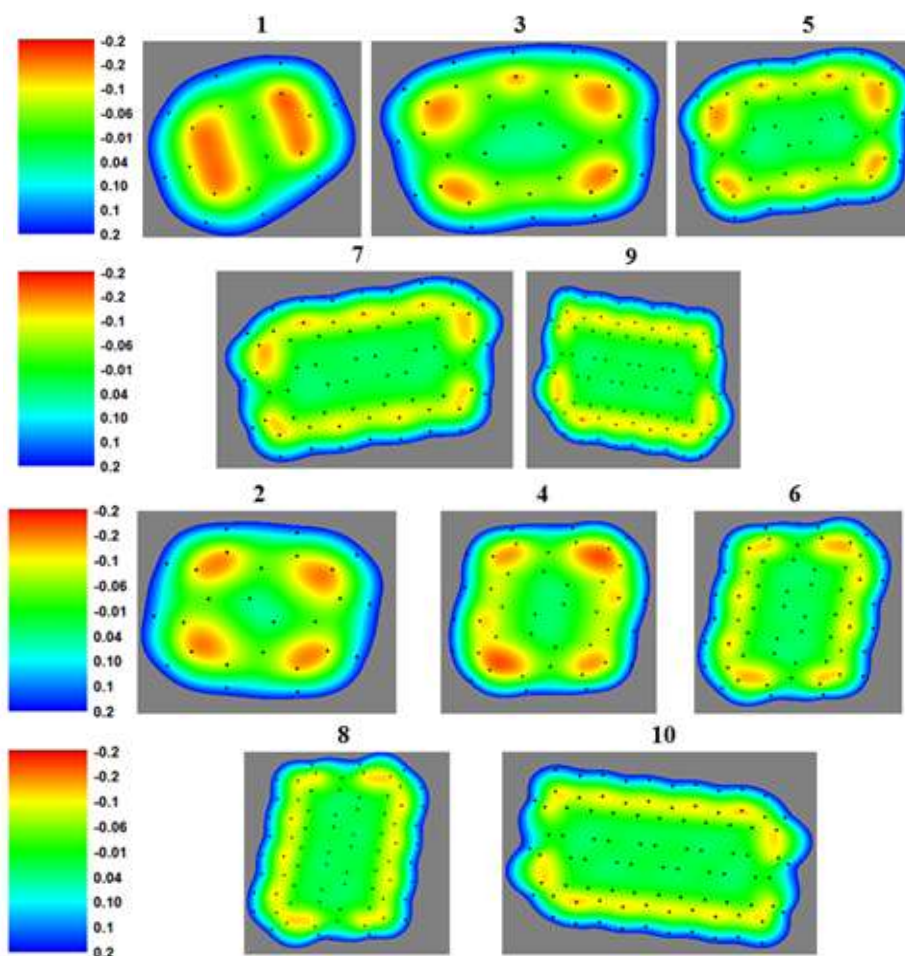
**FIGURA E3-** Dependência estrutural do gap de energia HOMO-LUMO em função do número de [n]-azuleno e [n]-naftaleno. Ajuste exponencial incluindo  $n=20$ .

**TABELA E5-** Dureza ( $\eta$  em eV) e maciez ( $\sigma$  em  $(\text{eV})^{-1}$ ) do  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno calculados no nível B3LYP / 6-311G (d,p).

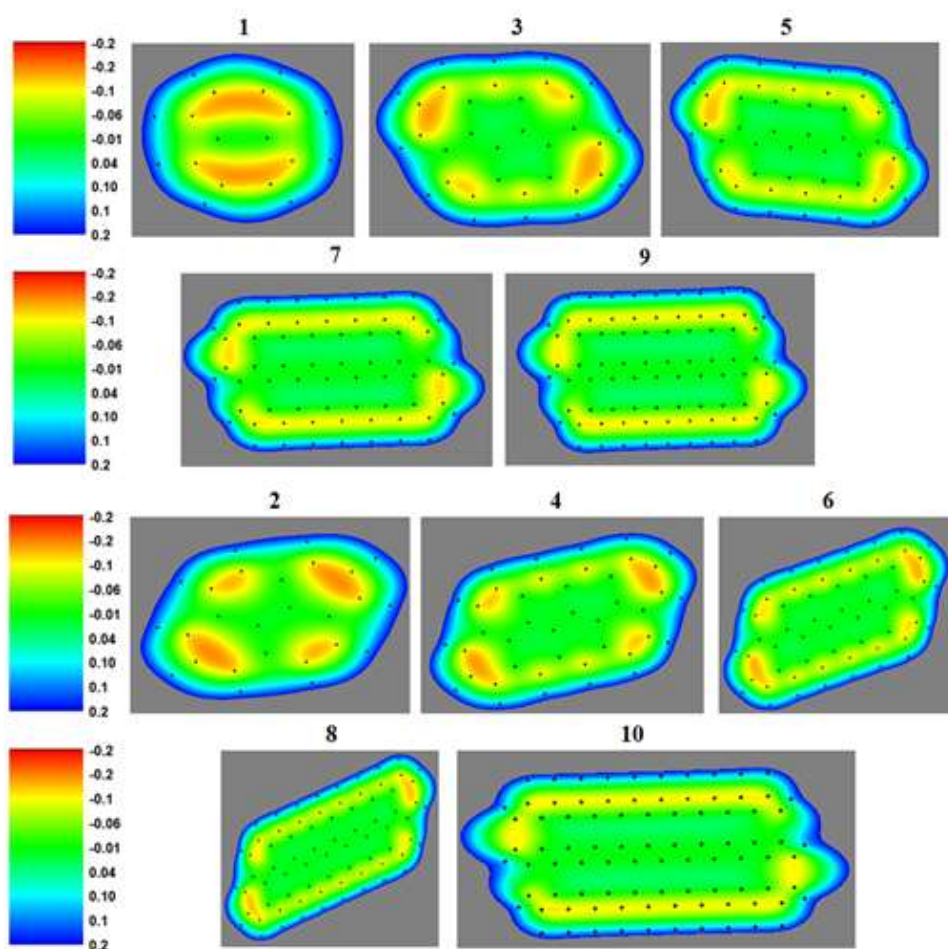
Comp.	$\eta$ $[n]$ -azuleno	$\sigma$ $[n]$ -azuleno	$\eta$ $[n]$ -naftaleno	$\sigma$ $[n]$ -naftaleno
1	1,67	0,60	2,40	0,42
2	1,49	0,67	1,92	0,52
3	1,20	0,83	1,44	0,69
4	0,96	1,04	1,09	0,92
5	0,78	1,28	0,84	1,19
6	0,67	1,49	0,66	1,52
7	0,60	1,67	0,53	1,89
8	0,55	1,82	0,43	2,33
9	0,51	1,96	0,36	2,78
10	0,52	1,92	0,31	3,32



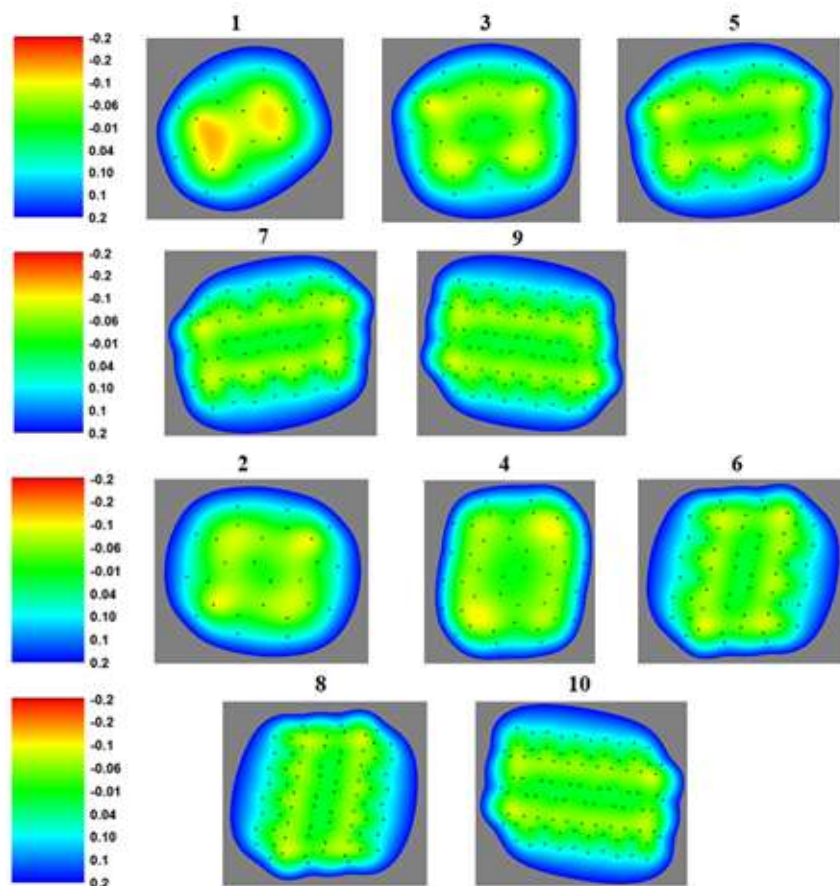
**FIGURA E4-** Direção e módulo do momento de dipolo ímpar dos  $[1, 3, 5, 7$  e  $9]$ -azuleno.



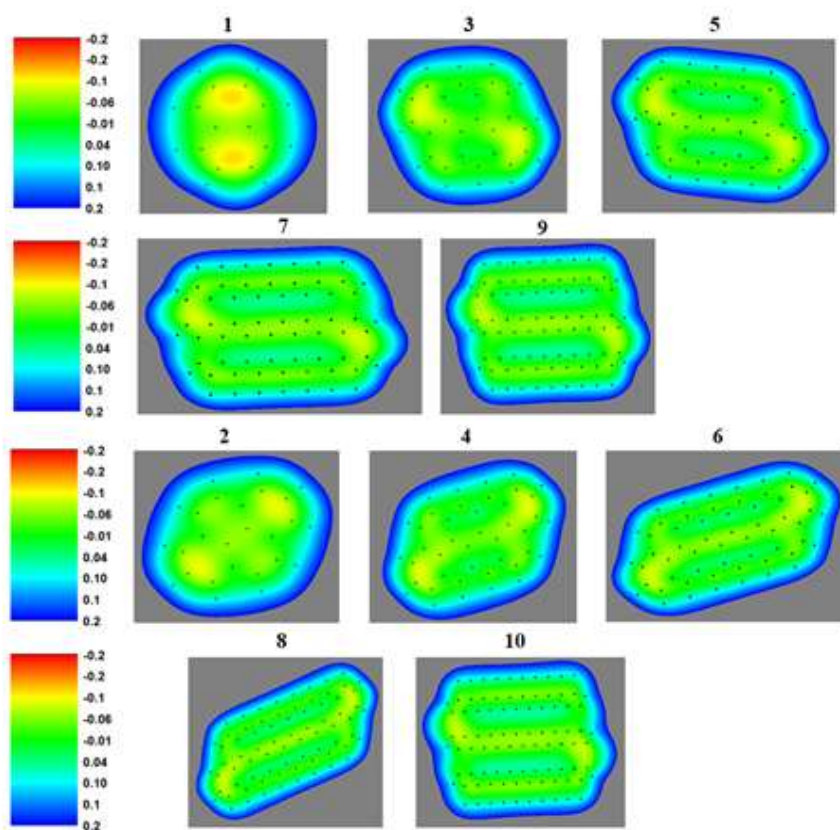
**FIGURA E5-** Análise da população de Löwdin para [n]-azulene.



**FIGURA E6-** Análise da população de Löwdin para  $[n]$ -naftaleno.



**FIGURA E7-** Análise da população de Mulliken para  $[n]$ -azulene.



**FIGURA E8-** Análise da população de Mulliken para  $[n]$ -naftaleno.

## Apêndice F

**TABELA F1-** Principais contribuições para os [n]-azuleno e [n]-naftaleno calculadas no nível B3LYP/6-311G(d,p). Momento de dipolo de transição elétrica ( $\mu_{tr}$  em D), comprimento de onda de absorção máximo ( $\lambda_{max}$  em nm), energia de excitação (EE em eV) e força do oscilador (OS).

[n]	[n]-azuleno				[n]-naftaleno			
	$\mu_{tr}$	$\lambda_{max}$	EE(OS)	*Principais contribuições	$\mu_{tr}$	$\lambda_{max}$	EE(OS)	*Principais contribuições
1	7.24	244	5.08 (1.008)	H-1→L (51.8 %) H→L+1 (44.2 %)	2.05	206	6.02 (1.198)	H→L+1 (48.9 %) H-1→L (48.2 %)
2	1.88	411	3.02 (0.040)	H→L+1 (80.1 %) H-1→L+2 (14.1 %)	4.24	269	6.61 (0.314)	H-1→L (50.3 %) H→L+1 (42.4 %)
3	3.04	383	3.23 (0.113)	H-1→L+1 (52.7 %) H→L+2 (13.9 %) H-1→L+3 (12.6 %) H-2→L (9.9 %) H-4→L (6.6 %)	5.88	304	4.08 (0.535)	H-1→L (47.6 %) H→L+1 (41.6 %) H-3→L+2 (2.1 %)
4	2.41	499	2.48 (0.055)	H-1→L+1 (63.0 %) H→L+2 (20.0 %) H→L+1 (7.4 %)	5.70	576	2.15 (0.265)	H→L (95.1 %)
5	2.67	586	2.12 (0.057)	H→L+1 (88.0 %) H-1→L+2 (7.1 %)	6.00	745	1.66 (0.227)	H→L (96.0 %)
6	2.29	648	1.91 (0.038)	H→L+2 (47.1 %) H-1→L+1 (38.1 %) H→L+1 (8.0 %)	6.17	954	1.30 (0.188)	H→L (96.5 %)
7	3.32	788	1.57 (0.066)	H→L+1 (93.5 %)	4.48	532	2.33 (0.177)	H-1→L+1 (70.4 %) H→L+2 (21.8 %)
8	3.41	914	1.36 (0.060)	H-1→L (58.0 %) H→L+1 (25.7 %) H→L+2 (6.8 %)	5.53	632	1.96 (0.228)	H-1→L+1 (79.6 %) H→L+2 (15.1 %)
9	5.61	956	1.29 (0.154)	H-1→L (47.4 %) H→L+1 (22.7 %) H-2→L+2 (15.9 %) H-2→L (9.6 %)	6.36	747	1.66 (0.255)	H-1→L+1 (84.7 %) H→L+2 (11.2 %)
10	5.33	998	1.24 (0.134)	H→L+2 (52.0 %) H-1→L (24.3 %) H-2→L+1 (17.1 %)	7.08	880	1.41 (0.266)	H-1→L+1 (87.4 %) H→L+2 (9.2 %)

\*Principal contribuição do orbital molecular para as transições, H e L significam HOMO e LUMO.

**TABELA F2-** Número de ondas vibracionais- $f$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades de IR -  $I_{\text{IR}}$  ( $\text{km/mol}$ ) das moléculas de azuleno e naftaleno.

No.	Sim.	Exp. a	Calc.	Modo <sup>c</sup>	Sim.	Exp. a	Calc.	Modo <sup>c</sup>		
Azuleno					Naphthalene					
		$f$	$\rho$	$I_{\text{IR}}$		$f$	$\rho$	$I_{\text{IR}}$		
1	$A_1$	309	321	12,4	CH-str.	$A_g$	309	318	0,0	CH-str.
		1	9				2	4		
2	$B_2$	308	321	14,3	CH-str.	$B_{2u}$	309	318	49,7	CH-str.
		3	1				0	3		
3	$A_1$	307	319	7,8	CH-str.	$B_{1u}$	306	317	65,0	CH-str.
		4	1				5	1		
4	$A_1$	305	316	25,4	CH-str.	$B_{3g}$	306	317	0,0	CH-str.
		9	4				0	0		
5	$B_2$	304	315	35,6	CH-str.	$A_g$	306	315	0,0	CH-str.
		4	5				0	9		
6	$A_1$	302	313	7,6	CH-str.	$B_{2u}$	305	315	1,1	CH-str.
		4	6				8	6		
7	$B_2$	300	312	14,0	CH-str.	$B_{1u}$	303	315	5,6	CH-str.
		7	8				1	4		
8	$A_1$	300	312	0,2	CH-str.	$B_{3g}$	302	315	0,0	CH-str.
		2	6				7	2		
9	$B_2$	169	164	3,5	CC str.	$B_{3g}$	162	167	0,0	CC str.
		4	2				4	0		
10	$A_1$	163	163	58,8	CC str.	$B_{1u}$	159	163	4,9	CC str.
		8	2				5	9		
11	$A_1$	158	157	6,3	CC str.	$A_g$	157	161	0,0	CC str.
		0	9				7	3		
12	$B_2$	158	153	8,9	CC str.	$B_{2u}$	150	154	9,0	CC str.
		0	2				6	7		
13	$B_2$	147	148	8,8	CC str; CH-bend. (+)	$B_{3g}$	146	149	0,0	CC str; CH-bend.(+)
		9	8				0	0		
14	$B_2$	145	148	18,3	CC str; CH-bend. (+)	$A_g$	143	148	0,0	CC str ; CH-bend.(+)
		3	6				8	9		
15	$A_1$	144	142	0,4	CC str; CH-bend. (+)	$A_g$	138	141	5,1	CC str; CH-bend. (+)
		3	7				9	6		
16	$A_1$	139	141	90,5	CC str; CH-bend.(+)	$B_{1u}$	137	139	0,0	CC str. ; ring def
		2	9				6	8		
17	$B_2$	130	133	1,5	CH bend. (+); CC str.; up and down vib. of $C_4-C_5$ bond	$B_{2u}$	136	139	1,5	CC str.; CH-bend.(+)
		1	5				1	0		
18	$A_1$	129	132	2,5	CC str.; CH-bend.(+)	$B_{1u}$	126	128	7,0	CH bend. (+); CC str.; up and down vib. of $C_4-C_5$ bond
		4	1				5	6		
19	$B_2$	120	130	1,5	CH bend. (+); CC-str.; to and fro vib. of $C_4-C_5$ bond	$B_{3g}$	123	126	0,0	CH-bend.(+); CC str.
		5	0				9	8		
20	$B_2$	115	124	0,6	CC str. ; CH-bend. (+)	$B_{2u}$	120	123	1,1	CH bend (+); CC-str. ; to and fro vib. of $C_4-C_5$ bond
		1	2				9	1		
21	$A_1$	111	123	6,9	CH-bend. (+); CC str.	$A_g$	115	118	0,0	CC str. ; CH-bend. (+)
		7	8				8	4		
22	$A_1$	105	118	0,3	CH-bend. (+); CC str.	$B_{3g}$	114	117	0,0	CH-bend.(+)
		4	5				5	1		
23	$B_2$	100	108	6,9	CH-bend. (+)	$B_{2u}$	113	116	0,9	CH-bend. (+). ; CC str.
		7	1				8	8		
24	$A_2$	100	106	0,6	CH-bend. (+); CC str.	$B_{1u}$	112	115	4,8	CH-bend. (+)
		0	4				5	0		
25	$B_1$	100	102	13,3	CH-bend. (+)	$A_g$	102	104	0,0	CC str.
		0	2				5	5		
26	$B_2$	970	100	0,0	CH-wagg. (-)	$B_{2u}$	100	103	7,0	CC str.
		7					8	5		
27	$B_1$	960	991	0,0	CH-wagg. (-)	$B_{2g}$	980	999	0,0	CH-wagg. (-)
28	$B_1$	946	973	5,4	CH-wagg. (-)	$A_u$	970	992	0,0	CH-wagg. (-)
29	$A_2$	908	961	2,4	CC str.	$B_{3u}$	958	973	2,8	CH-wagg (-)
30	$A_1$	899	939	0,2	CH-wagg. (-)	$B_{1g}$	943	956	0,0	CH-wagg. (-)
31	$A_2$	795	915	2,2	CCC bend.; ring def	$B_{3g}$	935	950	0,0	CCC bend.; ring def.
32	$B_1$	764	875	0,0	CH-wagg. (-)	$B_{2g}$	876	895	0,0	CH-wagg (-)
33	$B_1$	721	833	6,0	CCC bend.; ring def	$A_u$	841	848	0,0	CH-wagg. (-)
34	$B_2$	721	794	0,0	CH-wagg. (-)	$B_{3u}$	782	808	0,2	CCC bend.; ring def
35	$A_1$	671	781	115,9	CH-wagg. (-)	$B_{1u}$	770	798	114,2	CH-wagg. (-)
36	$B_1$	664	744	0,4	CCC bend.; ring def	$B_{2g}$	758	785	0,0	CC-t
37	$B_2$	593	740	2,9	CH-wagg. (-)	$A_g$	753	773	0,0	Breathing
38	$A_1$	559	723	0,0	CH-wagg. (-)	$B_{1g}$	717	728	0,0	CH-wagg. (-)



39	$B_2$	559	679	1,0	Breathing	$A_u$	618	636	3,4	CCC bend. in two rings (+)
40	$A_2$	531	611	1,2	CC-t	$B_{2u}$	581	634	0,0	CC-t
41	$A_1$	492	574	10,2	CC-t; ring def	$A_g$	512	519	0,0	CCC bend. in two rings (+)
42	$B_1$	492	498	1,8	CCC bend. in two rings (+)	$B_{3g}$	506	518	0,0	CCC bend.
43	$B_2$	478	429	0,0	CC-t; ring def	$B_{3u}$	476	486	21,8	CC- t ; ring def.
44	$A_1$	403	412	1,4	CCC bend. in two rings (+)	$B_{2g}$	461	479	0,0	CC- t ; ring def.
45	$A_2$	323	339	0,8	ring def. (+)	$B_{1g}$	386	395	0,0	CC-t
46	$B_1$	311	319	10,7	CC-t	$B_{1u}$	359	365	1,4	ring def. (+)
47	$B_1$	165	171	1,8	Butterfly	$A_u$	195	186	0,0	TTR
48	$A_2$	163	163	0,0	TTR	$B_{3u}$	176	173	2,6	Butterfly

<sup>a</sup>Experimental <sup>280,281</sup>.

<sup>b</sup>Calculated. – This work.

<sup>c</sup>Symbols: TTR, Torsion of two rings against each other; Bend, Bending; def., Deformation; t, torsion; str, Stretching; wagg, Wagging; vib, Vibration; (-), Out-of-plane; (+), in plane.

**TABELA F3-** Cinco frequências principais de vibração  $f$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidade  $I_{\text{IR}}$  ( $\text{km/mol}$ ) para [10]-azuleno e [10]-naftaleno na faixa de  $1600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  e as frequências e intensidade dos modos vibracionais conservados dos polímeros menores.

[ $\eta$ ]-Azuleno											
	I		II		III		IV		V		
$n$	$f$	$I_{\text{IR}}$	$f$	$I_{\text{IR}}$	$f$	$I_{\text{IR}}$	$f$	$I_{\text{IR}}$	$f$	$I_{\text{IR}}$	
10	1104	265,9	1369	261,9	1396	46,9	1499	1084,3	1523	552,5	
9	1102	39,9	1366	34,9	1399	120,6	1493	18,6	1523	574,5	
8	1105	63,9	1371	57,4	1391	94,6	1494	46,4	1521	0,0	
7	1104	0,1	1363	0,1	1397	37,1	1501	9,1	1518	4,3	
6	1099	0,0	1368	40,2	1405	0,1	1499	0,0	1522	0,0	
5	1101	10,1	1365	47,5	1399	24,8	1509	5,1	1526	5,9	
4	1104	0,0	1372	7,7	1384	93,4	1492	0,0	1518	5,5	
3	1109	5,2	1373	69,2	1392	15,8	1481	6,2	1533	7,7	
2	1105	0,0	1372	0,0	1404	190,7	1449	0,0	1522	0,0	
1	1081	6,9	1321	2,5	1419	90,5	1488	8,8	1532	8,9	
[ $\eta$ ]-Naftaleno											
	I		II		III		IV		V		
$n$	$f$	$I_{\text{IR}}$	$f$	$I_{\text{IR}}$	$f$	$I_{\text{IR}}$	$f$	$I_{\text{IR}}$	$f$	$I_{\text{IR}}$	
10	898	155,1	981	170,5	1450	227,2	1496	266,0	1507	80,8	
9	897	80,8	981	116,3	1452	0,0	1497	131,2	1506	96,2	
8	895	8,2	981	82,1	1451	28,3	1499	60,3	1506	0,0	
7	901	132,4	981	44,9	1452	0,0	1496	14,1	1509	0,0	
6	900	2,1	983	10,4	1450	0,0	1495	1,4	1509	0,0	
5	898	0,0	965	0,0	1456	0,1	1500	2,0	1509	0,0	
4	899	96,6	977	1,2	1456	12,6	1496	0,0	1508	0,0	
3	893	85,2	975	0,8	1449	0,0	1479	11,4	1504	0,0	
2	903	0,0	980	0,0	1456	3,2	1482	1,3	1514	3,5	
1	895	0,0	773	0,0	1416	5,1	1590	0,0	1547	9,0	

**TABELA F4-** Cinco frequências vibratórias intensas  $f$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidade  $I_{\text{IR}}$  ( $\text{km/mol}$ ) previstas em  $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  para os  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno.

[n]-Azuleno															
Calc	Mode <sup>a</sup>			Mode <sup>a</sup>			Mode <sup>a</sup>			Mode <sup>a</sup>			Mode <sup>a</sup>		
$n$	$f$	$I_{\text{IR}}$		$f$	$I_{\text{IR}}$		$f$	$I_{\text{IR}}$		$f$	$I_{\text{IR}}$		$f$	$I_{\text{IR}}$	
10	110	265,4	CH-bend, (+)	136	261,9	CH-bend, (+);CC str	139	46,9	CH-bend, (+);CC str	149	1084,3	CH-bend, (+);C C str	152	552,5	CC-str
9	110	190,9	CH-bend, (+)	139	647,5	CH-bend, (+);CC str	150	574,5	CH-bend, (+);CC str	152	516,4	CC-str	162	172,8	CC-str
8	918	109,2	CH-wagg, (-)	139	94,5	CH-bend, (+);CC str	151	275,6	CC-str	154	138,8	CC-str	155	136,6	CC-str
7	920	59,6	CH-wagg, (-)	103	58,5	CH-bend, (+);CC str	153	198,0	CC-str	153	76,5	CC-str	164	144,7	CC-str
6	816	51,2	CH-wagg, (-)	919	70,9	CH-wagg, (-)	104	74,2	CH-bend, (+);CC str	136	40,2	CH-bend, (+);C C str	138	63,6	CH-bend, (+);C C str
5	922	50,8	CH-wagg, (-)	103	68,9	CH-bend, (+);CC str	136	47,5	CH-bend, (+);CC str	137	63,5	CC-str	166	67,2	CC-str
4	821	49,9	CH-wagg, (-)	110	47,0	CH-bend, (+)	138	93,6	CH-bend, (+);CC str	141	77,4	CH-bend, (+);C C str	163	60,4	CC-str
3	859	62,5	CH-wagg, (-)	137	69,2	CH-bend, (+);CC str	141	75,3	CH-bend, (+);CC str	142	36,9	CH-bend, (+);C C str	163	68,4	CC-str
2	720	55,5	CH-wagg, (-)	842	108,4	CH-bend, (+)	107	48,7	CH-bend, (+)	140	190,7	CH-bend, (+);C C str	160	40,5	CC-str
1	781	115,9	CH-wagg, (-)	102	13,3	CH-bend, (+)	141	90,5	CH-bend, (+);CC str	148	18,3	CH-bend, (+);CC str	163	58,8	CC-str
[n]-Naftaleno															
Calc	Mode <sup>a</sup>			Mode <sup>a</sup>			Mode <sup>a</sup>			Mode <sup>a</sup>			Mode <sup>a</sup>		
$n$	$f$	$I_{\text{IR}}$		$f$	$I_{\text{IR}}$		$f$	$I_{\text{IR}}$		$f$	$I_{\text{IR}}$		$f$	$I_{\text{IR}}$	
10	898	155,1	CH-wagg, (-)	981	170,5	Breathin g	145	227,0	CH-bend, (+);CC str	149	266,0	CH-bend, (+);C C str	150	80,8	CC-str
9	897	80,8	CH-wagg, (-)	901	126,6	CH-wagg, (-)	981	116,3	Breathin g	149	131,2	CH-bend, (+);C C str	150	96,2	CH-bend, (+);C C str
8	901	144,3	CH-wagg, (-)	981	82,0	Breathin g	145	112,0	CH-bend, (+);CC str	146	112,5	CH-bend, (+);C C str	151	67,5	CH-bend, (+);C C str

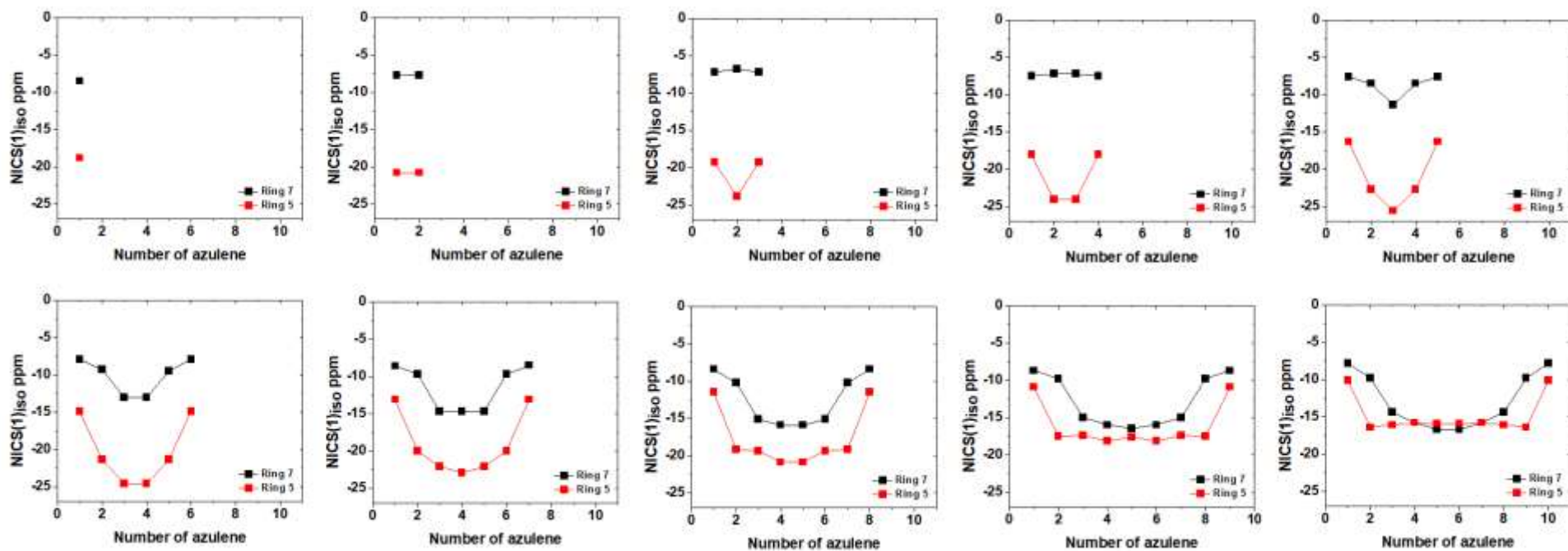
7	902	132,4	CH-wagg, (-)	981	44,9	Breathin g	145	48,2	CH-bend, (+);CC str	146	148,7	CH-bend, (+);C C str	151	51,5	CH-bend, (+);C C str
6	690	32,4	CC-t; ring def,	901	124,7	CH-wagg, (-)	146	61,3	CH-bend, (+);CC str	147	44,8	CH-bend, (+);C C str	162	31,8	CH-bend, (+);C C str
5	688	30,9	CC-t; ring def,	853	28,2	CH-wagg, (-)	902	113,6	CH-wagg, (-)	147	65,5	CH-bend, (+);C C str	162	23,3	CH-bend, (+);C C str
4	698	13,8	CC-t; ring def,	764	25,7	CH-wagg, (-)	801	20,7	CC-t; ring def,	830	35,2	CH-wagg, (-)	899	96,6	CH-wagg, (-)
3	695	13,8	CC-t; ring def,	767	51,7	CH-wagg, (-)	821	25,7	CH-wagg, (-)	893	85,2	CH-wagg, (-)	147	11,4	CH-bend, (+);C C str
2	726	41,3	CC-t; ring def,	757	15,4	CH-wagg, (-)	859	102,9	CH-wagg, (-)	120	13,7	CH-bend, (+);C C str	163	13,3	CH-bend, (+);C C str
1	486	21,8	CC-t; ring def,	798	114,2	CH-wagg, (-)	103	7,0	CC-str	128	7,0	CH-bend, (+);C C str	154	9,0	CH-bend, (+);C C str

<sup>a</sup>Symbols: Bend, Bending; def., Deformation; t, torsion; str, Stretching; wagg, Wagging; vib, Vibration; (-), Out-of-plane; (+), in plane.

## Apêndice G

**TABELA G1-** Os valores de NICS<sub>iso</sub> e NICS<sub>zz</sub> do deslocamento químico independente do núcleo (em ppm) para os diferentes pontos verticais nos centros de anéis das moléculas de azuleno e naftaleno.

Distância em Å	Azuleno NICS <sub>iso</sub>		Naftaleno NICS <sub>iso</sub>	Azuleno NICS <sub>zz</sub>		Naftaleno NICS <sub>zz</sub>
	5	7	6	5	7	6
Rings						
0,0	-17,87	-6,13	-8,93	-31,87	-9,73	-13,38
0,5	-21,11	-7,60	-11,21	-47,02	-15,48	-22,31
1,0	-18,83	-8,46	-11,34	-49,8	-21,4	-28,72
1,5	-12,26	-7,01	-8,62	-35,80	-20,68	-25,19
2,0	-7,27	-5,04	-5,55	-23,19	-16,69	-18,20



**FIGURA G1-** Valores dos  $\text{NICS}(1)_{\text{iso}}$  para os anéis de 5 e 7 membros de  $[n]$ -azulene.

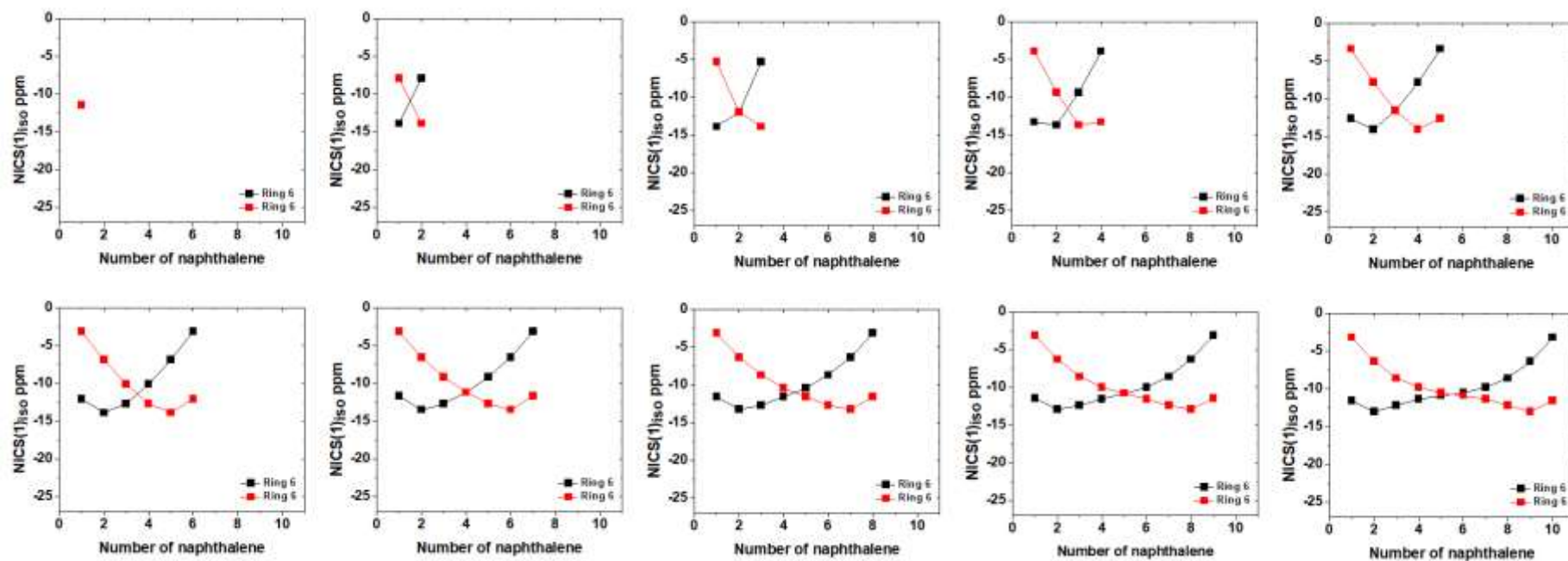


FIGURA G2- Valores dos NICS(1)<sub>iso</sub> para os anéis de 6 membros de [n]-naftaleno.

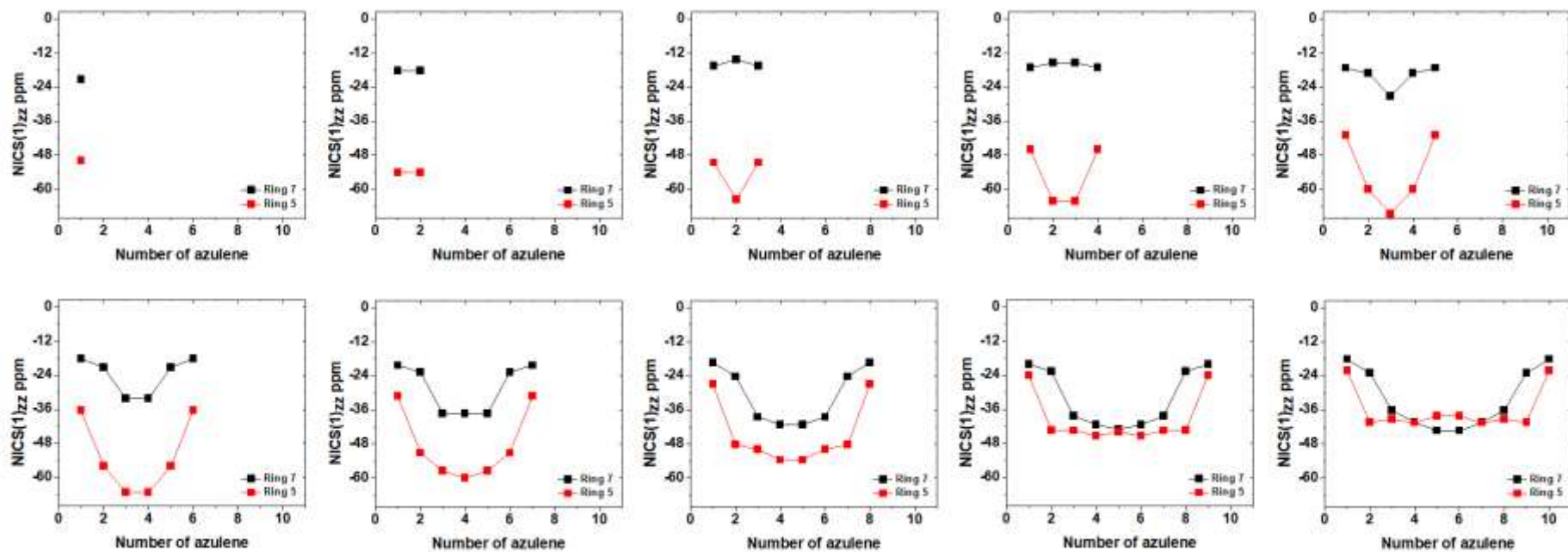
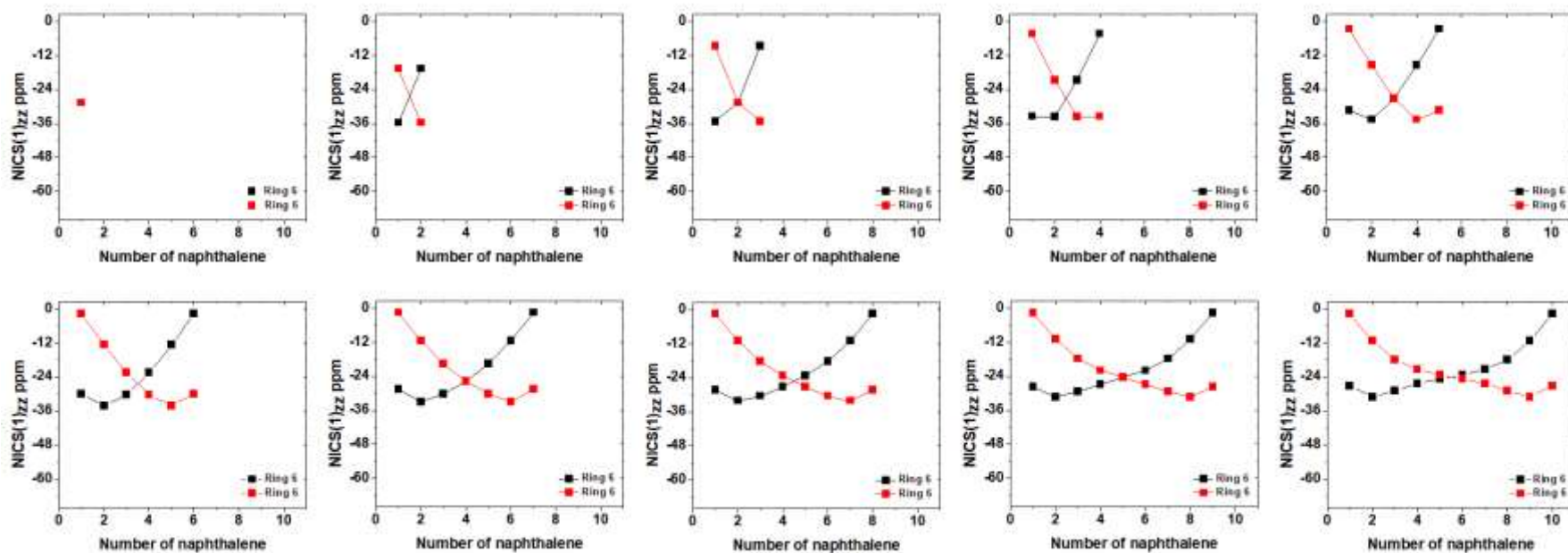
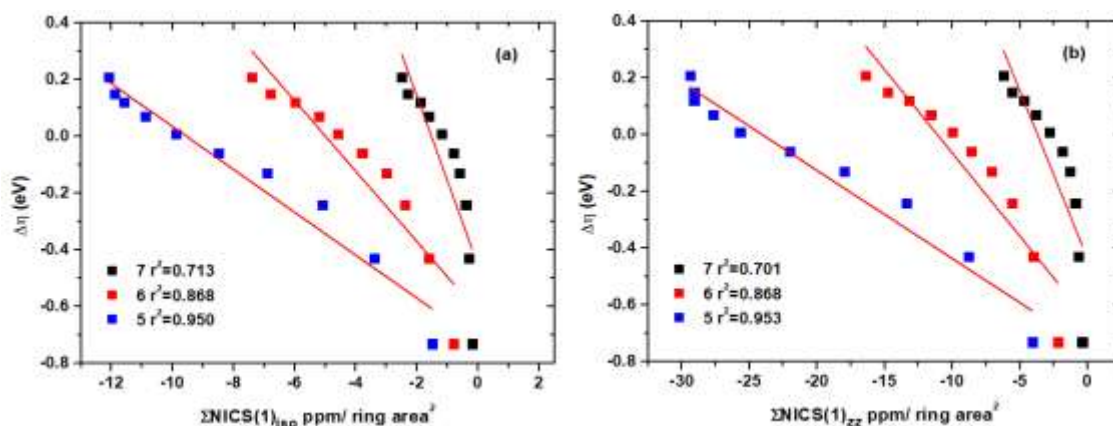


FIGURA G3- Valores dos NICS(1)<sub>zz</sub> para os anéis de 5 e 7 membros de [n]-azulene.

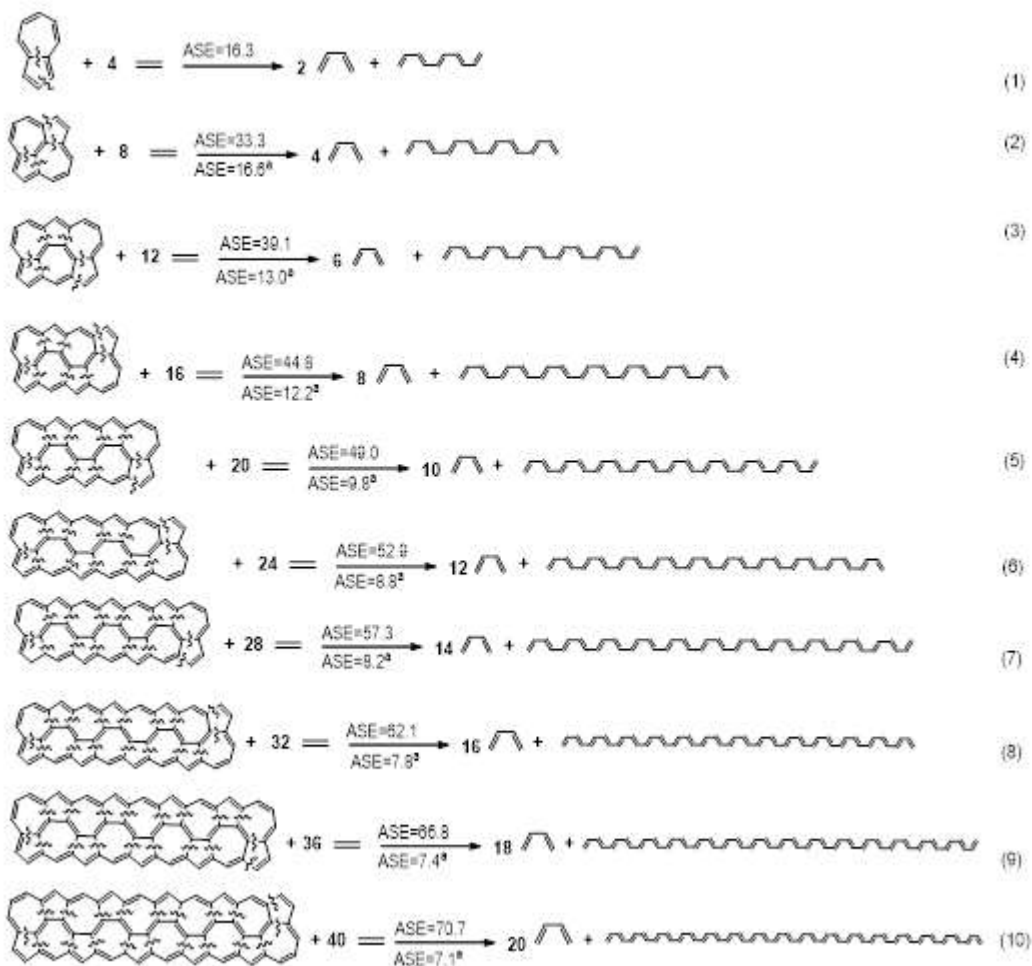


**FIGURA G4-** Valores dos NICS(1)<sub>zz</sub> para os anéis de 6 membros de [n]-naftaleno.

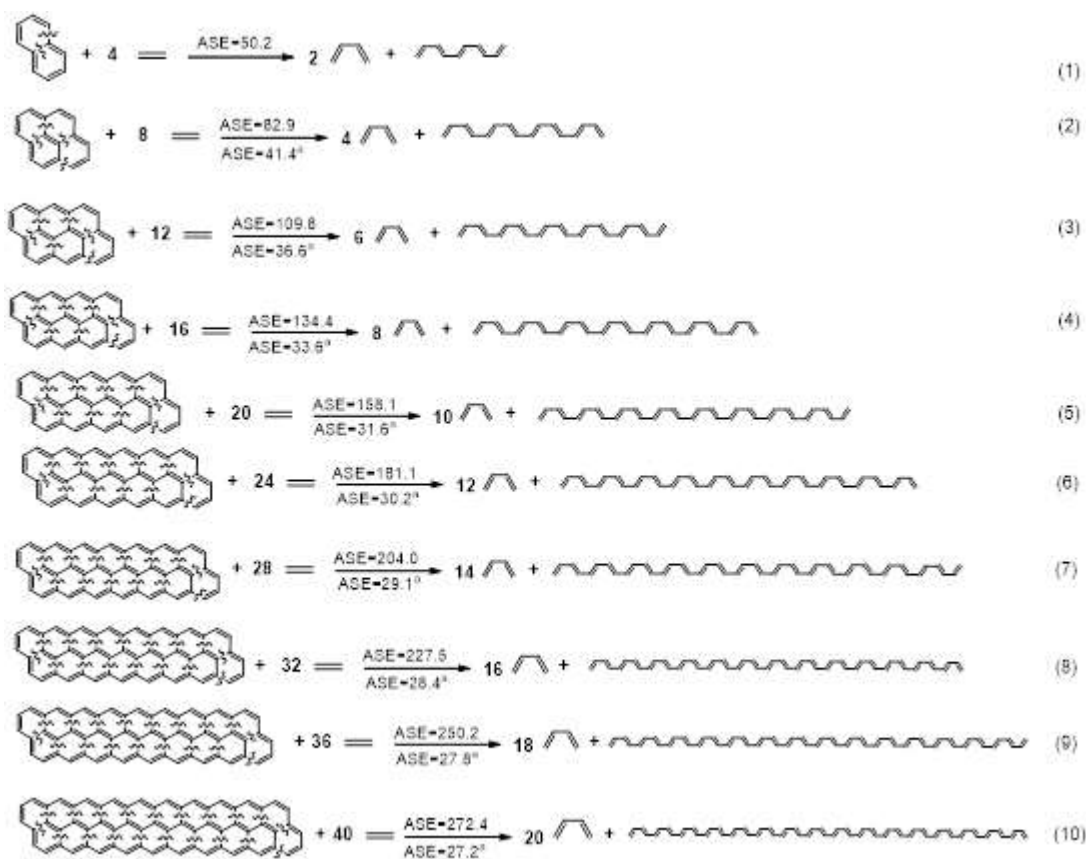




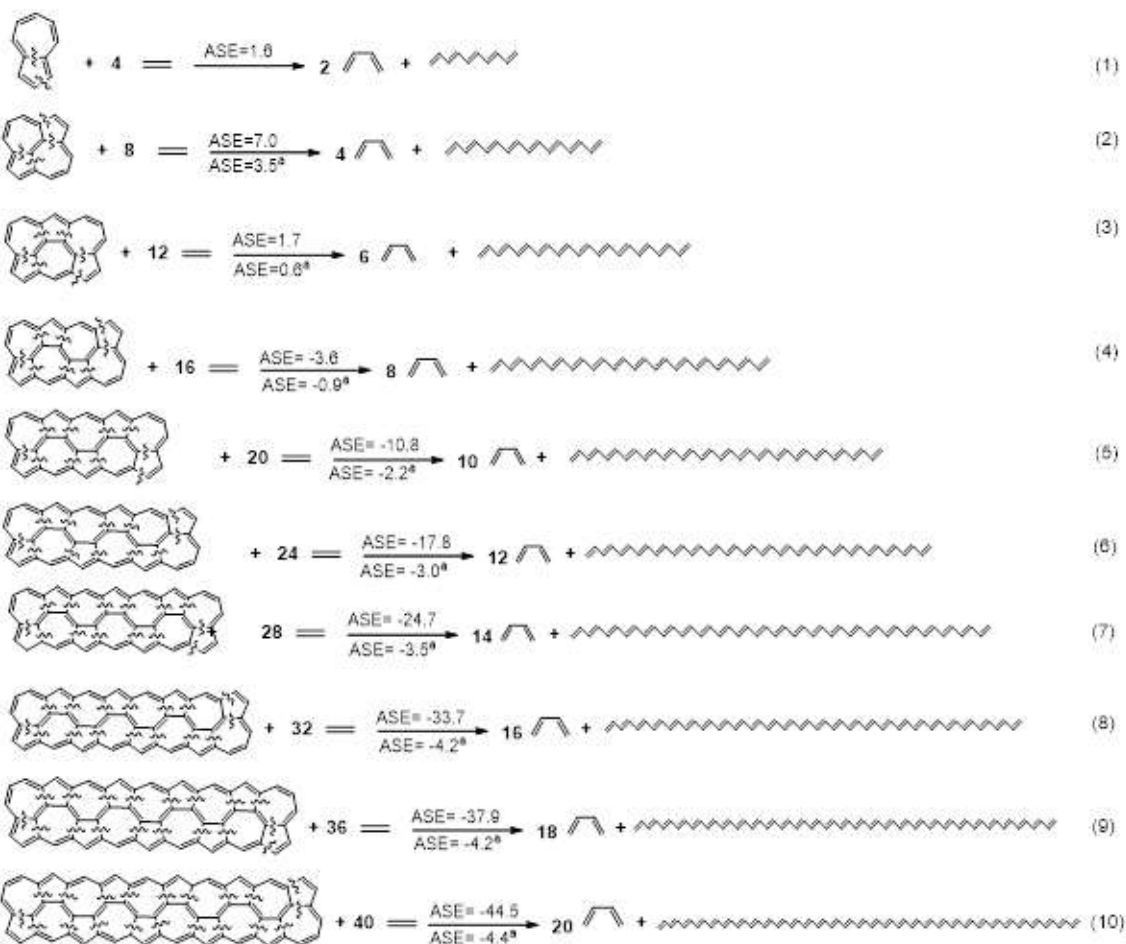
**FIGURA G5-** A correlação entre a dureza  $\Delta\eta=\eta_{[n]\text{-azuleno}}-\eta_{[n]\text{-naftaleno}}$  com a componente fora do plano do tensor NICS calculado em 1 Å (a)  $(\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{iso}}})=\Sigma\text{NICS}(1)_{\text{iso}}$  por área quadrada e (b)  $(\text{NICS}(1)_{a^2_{\text{zz}}})=\Sigma\text{NICS}(1)_{\text{zz}}$  por área quadrada) para o  $[n]$ -azuleno e  $[n]$ -naftaleno,  $n$  aumenta da esquerda para a direita em todas as curvas.



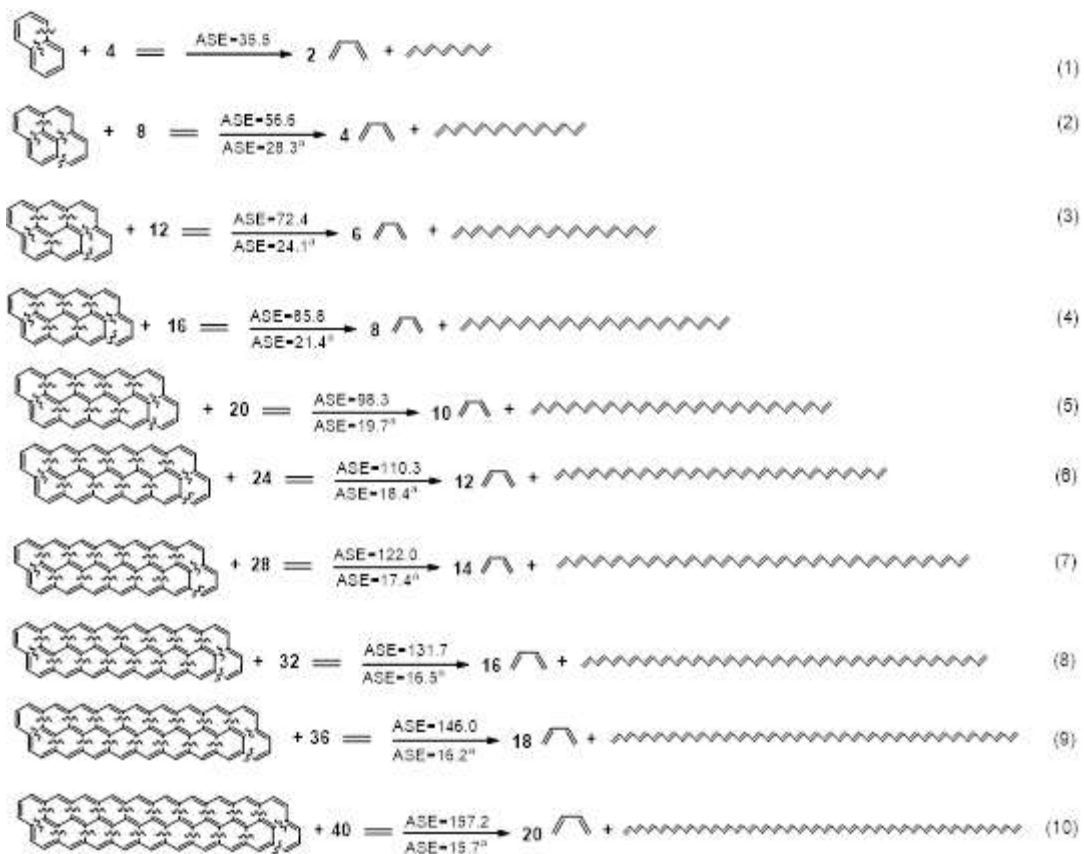
**ESQUEMA 1-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações homodesmóticas de [n]-azuleno.



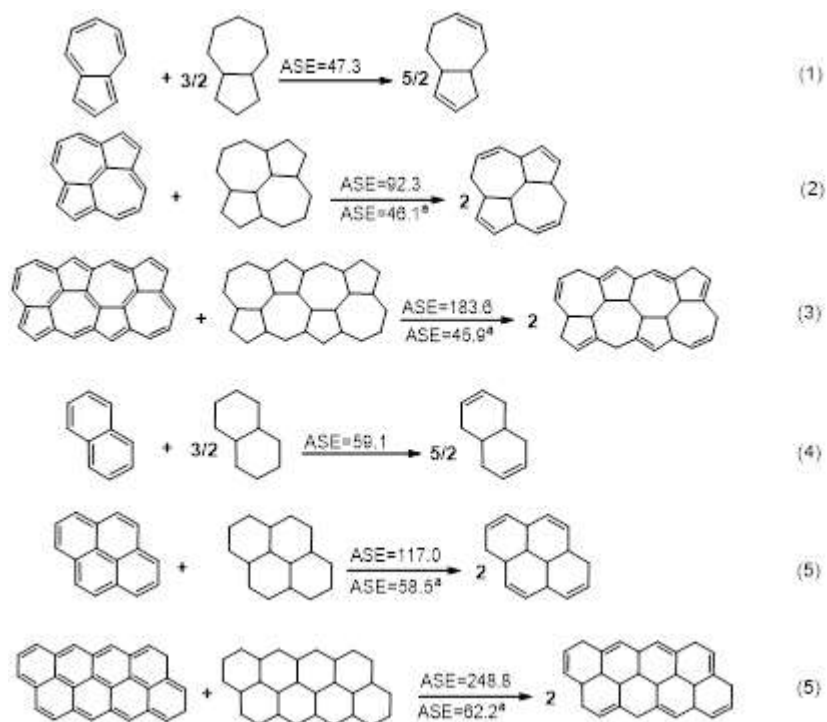
**ESQUEMA 2-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações homodesmóticas de [n]-naftaleno.



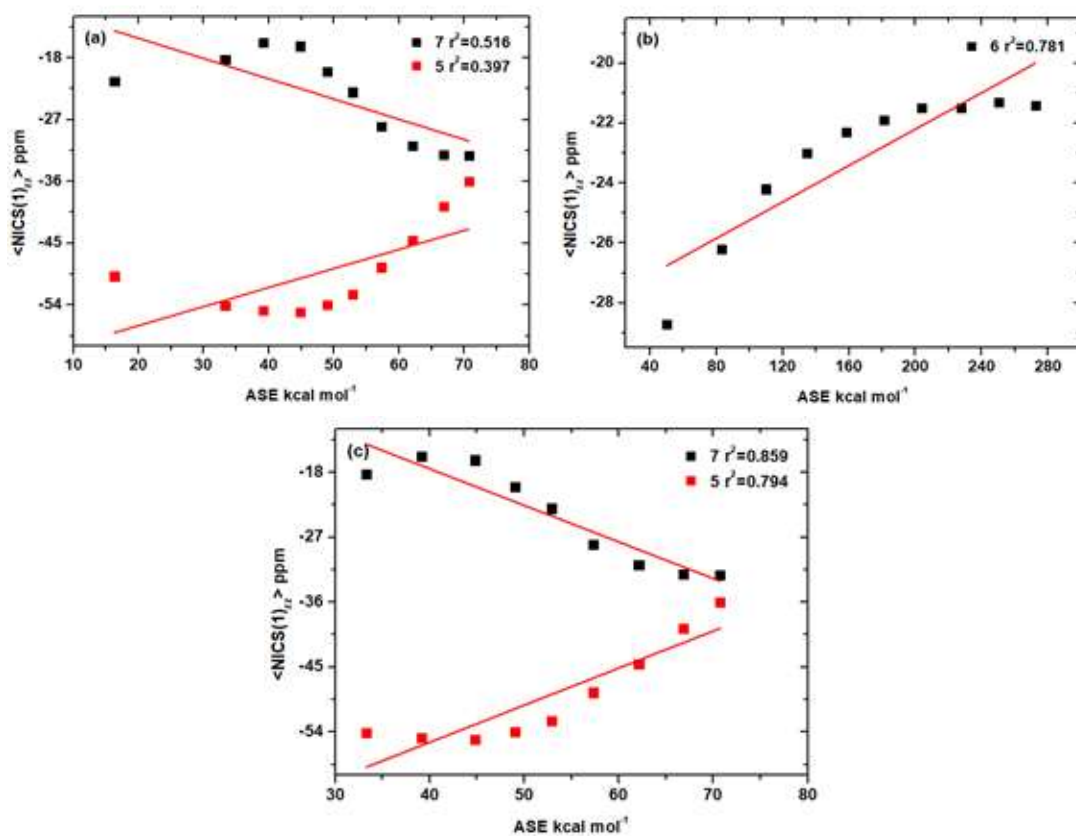
**ESQUEMA 3-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações homodesmóticas de [n]-azuleno.



**ESQUEMA 4-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações homodesmóticas de [n]-naftaleno.

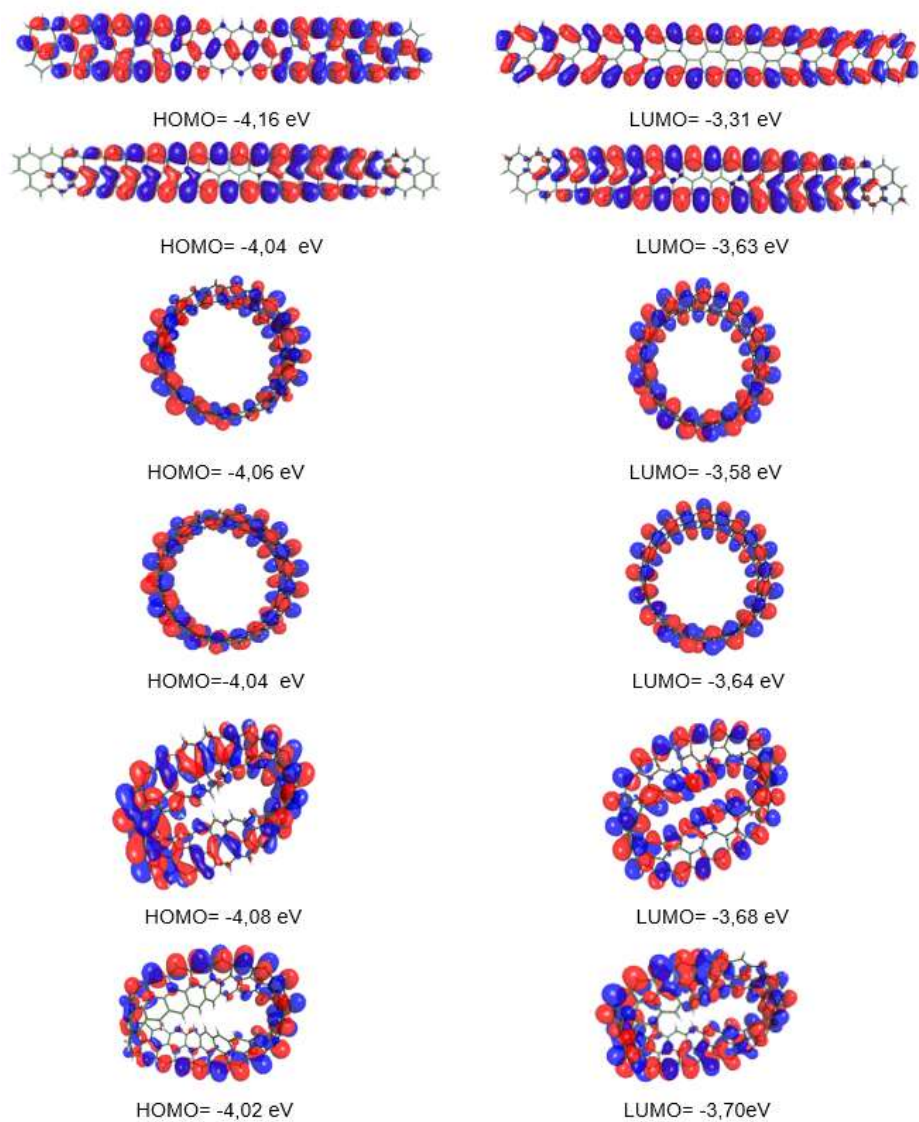


**ESQUEMA 5-** Valores absolutos da ASE, valores de <sup>a</sup>ASE por molécula (em kcal mol<sup>-1</sup>) e equações isodésmicas de [1, 2 e 4]-azuleno e [1, 2 e 4]-naftaleno.



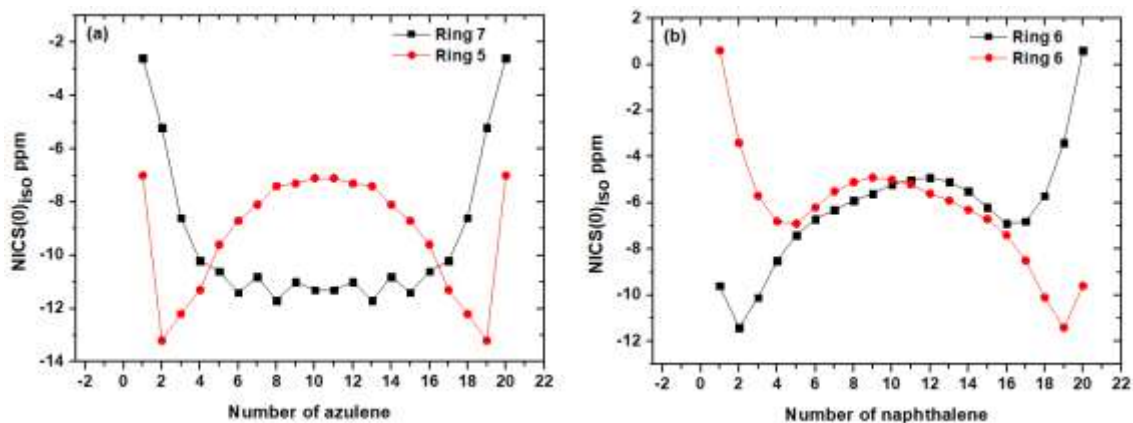
**FIGURA G6-** A correlação entre  $\langle \text{NICS}(1)_{zz} \rangle = \sum \text{NICS}(1)_{zz} / n$  com ASE (com base na reação homodesmótica) para (a) [n]-azuleno, (b) [n]-naftaleno, e (c) [n]-azuleno com [1]-azuleno excluído.

## Apêndice H

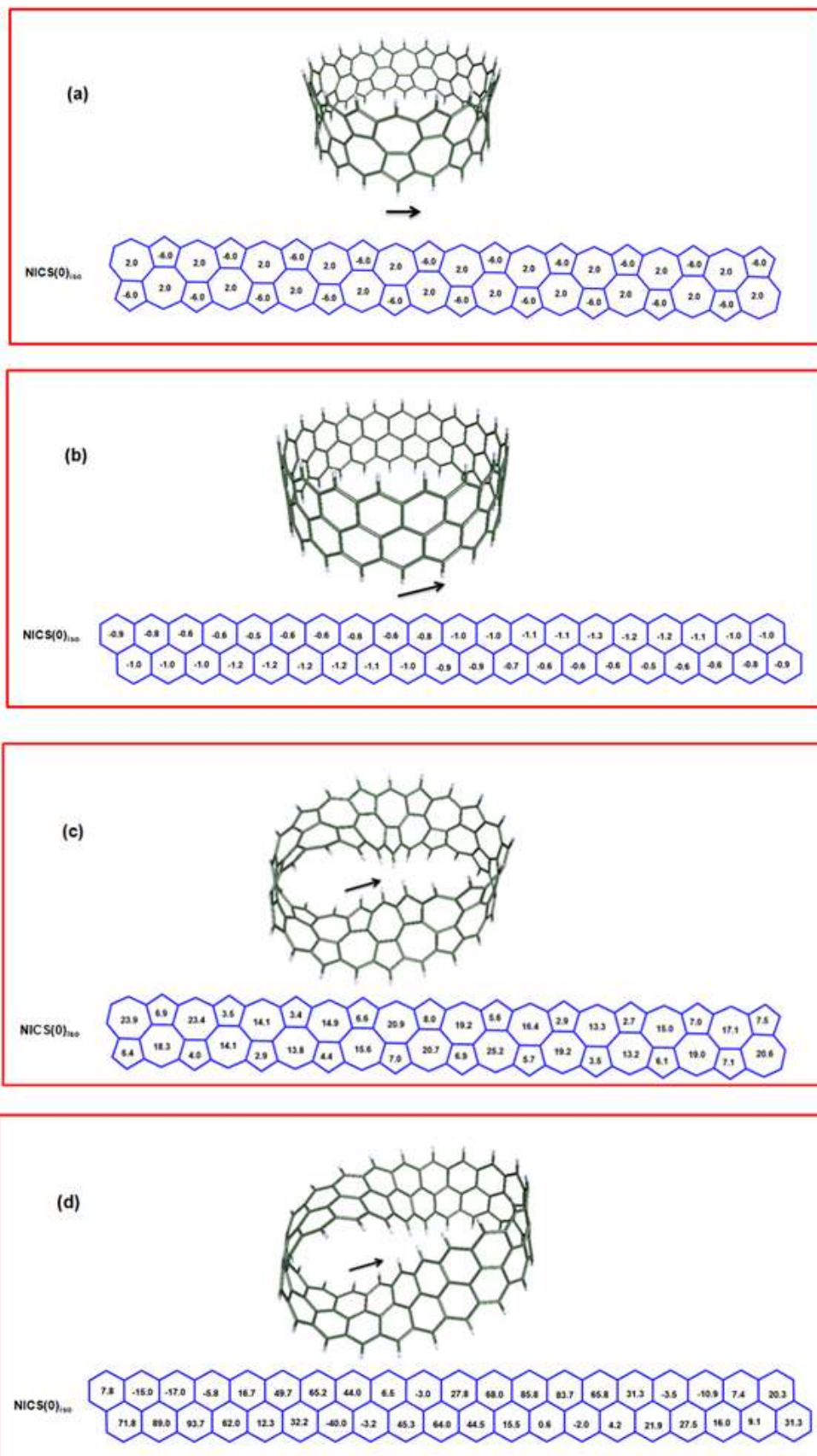


**FIGURA H1-** HOMO e LUMO do [20]-plano-azuleno, [20]-plano-naftaleno, [20]-ciclo-azuleno, [20]-ciclo-naftaleno, [20]-Möbius-azuleno e [20]-Möbius-naftaleno.





**FIGURA H2-** (a e b) valores dos  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$  para os anéis de 5, 7 e 6 membros para [20]-plano-azuleno e [20]-plano-naftaleno.



**FIGURA H3-**Valores dos NICS(0)<sub>iso</sub> ( em ppm) para: (a) [20]-ciclo-azuleno, (b) [20] –ciclo-naftaleno, (c) [20] Möbius -azuleno e (d) [20]-Möbius-naftaleno.

## Referências Bibliográficas

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; et al., "Electric field effect in atomically thin carbon films". *Science.*, **306**: 666–669, 2004.
- [2] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. "C-60 – Buckminsterfullerene". *Nature.*, **318**: 162–163, 1985.
- [3] Jiang, D.E.; Chen, Z. *Graphene Chemistry: Theoretical Perspectives*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. Cap.1, 4.
- [4] Chung, C.; Kim, Y.-K.; Shin, D.; Ryoo, S.-R.; Hong, B.H.; Min, D.-H. "Biomedical applications of graphene and graphene oxide". *Acc. Chem. Res.*, **46**: 2211–2224, 2013.
- [5] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. "The rise of graphene", *Nat. Mater.*, **6**:183–191, 2007.
- [6] Shi, Y.; Fang, W.; Fu, D.; Li, L.-J.; Dong, X.; Chen, P. "Doping single-layer graphene with aromatic molecules". *Small.*, **5**: 1422–1426, 2009.
- [7] (a) Wehling, T.O.; Novoselov, K. S.; Morozov, S. V.; Vdovin, E. E.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; Lichtenstein, A. I. "Molecular doping of graphene". *Nano Lett.*, **8**:173–177, 2008. (b) de Carvalho, E.F.V.; Lopez-Castillo, A.; Roberto-Neto, O. "A comparative study of the structures and electronic properties of graphene fragments: A DFT and MP2 survey". *Chem. Phys. Lett.*, **691**: 291–297, 2018.
- [8] Lin, Y. J.; Zeng, J. J. "Tuning the work function of graphene by ultraviolet irradiation". *Appl. Phys. Lett.*, **102**: 18–22, 2013.
- [9] Bointon, T. H.; Jones, G. F.; Sanctis, A. D.; Hill-Pearce, R.; Craciun, M. F.; Russo, S. "Large-area functionalized CVD graphene for work function matched transparent electrodes". *Sci. Rep.*, **5**: 1–6, 2015.
- [10] Song, W.; Lim, J.; Lee, I.-Y.; Shin, H.-S.; Lee, S. S.; Kang, M.; Kim, S. K.; Heo, J.; Min, B. K.; An, K.-S.; Ji, S.; Myung, S. "Work function engineering of graphene oxide via covalent functionalization for organic field-effect transistors". *Appl. Surf. Sci.*, **419**: 252–258, 2017.
- [11] Lehtinen, P. O.; Foster, A. S.; Ma, Y.; Krasheninnikov, A. V.; Nieminen, R. M. "Irradiation-induced magnetism in graphite: A density functional study". *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 1–4, 2004.
- [12] Stone, A. J.; Wales, D. J. "Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species". *Chem. Phys. Lett.*, **128**: 501–503, 1986.

- [13] Nordlund, K.; Keinonen, J.; Mattila, T. "Formation of ion irradiation induced small-scale defects on graphite surfaces". *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 699–702, 1996.
- [14] Ayuela, A.; Krasheninnikov, A.; Nordlund, K.; Nieminen, R.M.; Lehtinen, P. O. Foster, A. S. "Magnetic properties and diffusion of adatoms on a graphene sheet". *Phys. Rev. Lett.*, **91**: 1–4, 2003.
- [15] (a) Meyer, J. C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M.D.; Crommie, M.F. "Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes". *Nano. Lett.*, **8**: 3582–3586, 2008. (b) Banhart, F.; Jani Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A.V. "Structural defects in graphene". *ACS. Nano.*, **5**: 26–41, 2011.
- [16] Berman, D.; Erdemir, A.; Sumant, A.V. "Graphene: A new emerging lubricant". *Mater. Today.*, **17**: 31–42, 2014.
- [17] Hu, Y.; Wu, Y.; Zhang, S. "Influences of Stone–Wales defects on the structure, stability and electronic properties of antimonene: A first principle study". *J. Phys. B. Condens. Matter.*, **503**: 126–129, 2016.
- [18] Chandra, N.; Namila, S.; Shet, C. "Local elastic properties of carbon nanotubes in the presence of Stone-Wales defects". *Phys. Rev. B.*, **69**: 1–12, 2004.
- [19] Zhao, Y.; Lin, Y.; Yakobson, B. I. "Fullerene shape transformations via Stone-Wales bond rotations". *Phys. Rev. B.*, **68**: 233403, 2003.
- [20] Dinadayalane, T. C. Leszczynski, J. "Stone-Wales defects with two different orientations in (5, 5) single-walled carbon nanotubes: A theoretical study". *Chem. Phys. Lett.*, **434**: 86–91, 2007.
- [21] Wang, Q. E.; Wang, F. H.; Shang, J. X.; Zhou, Y. S. "An ab initio study of the interaction between an iron atom and graphene containing a single Stone-Wales defect". *J. Phys. Condens. Matter.*, **21**: 485506, 2009.
- [22] Zhou, K.-G.; Xie, K.-F.; Zhang, Y.-H.; Zhang, H.-L.; Peng, Y.; Gou, X.-C. "Effects of dopant and defect on the adsorption of carbon monoxide on graphitic boron nitride sheet: A first-principles study". *Chem. Phys. Lett.*, **484**: 266–270, 2009.
- [23] Wang, S.; Yao, Y.; Zhang, H.; Wang, R. "Stone-Wales defect as a dipole of dislocation and anti-dislocation". *Phys. Lett. A.*, **375**: 4109–4112, 2011.
- [24] Gao, J.; Zhang, J.; Liu, H.; Zhang, Q.; Zhao, J. "Structures, mobilities, electronic and magnetic properties of point defects in silicene". *Nanoscale.*, **5**: 9785–9792, 2013.
- [25] Lin, N.; Louie, S. G.; Tan, L. Z.; Wang, W.; Wang, S. "Manipulation and characterization of aperiodical graphene structures created in a two-dimensional electron gas". *Phys. Rev. Lett.*, **113**: 1–5, 2014.

- [26] Dong, Y.; He, Y.; Wang, Y.; Li, H. "A theoretical study of ripple propagation in defective graphene". *Carbon.*, **68**: 742–747, 2014.
- [27] Chanana, A.; Sengupta, A.; Mahapatra, S. "Performance analysis of boron nitride embedded armchair graphene nanoribbon metal-oxide-semiconductor field effect transistor with Stone Wales defects". *J. Appl. Phys.*, **115**: 034501, 2014.
- [28] Sun, X. Y.; Wu, R.; Xia, R.; Chu, X. H.; Xu, Y. J. "Effects of Stone-Wales and vacancy defects in atomic-scale friction on defective graphite". *Appl. Phys. Lett.*, **104**: 183109, 2014.
- [29] Jin, K.; Xiao, H. Y.; Zhang, Y.; Weber, W. J. "Effects of boron-nitride substrates on Stone-Wales defect formation in graphene: An ab initio molecular dynamics study". *Appl. Phys. Lett.*, **104**: 203106, 2014.
- [30] Manjanath, A.; Singh, A. K. "Low formation energy and kinetic barrier of Stone-Wales defect in infinite and finite silicene". *Chem. Phys. Lett.*, **592**: 52–55, 2014.
- [31] Zhao, J.; Zeng, H.; Li, B.; Wei, J.; Liang, J. "Effects of Stone-Wales defect symmetry on the electronic structure and transport properties of narrow armchair graphene nanoribbon". *J. Phys. Chem. Solids.*, **77**: 8–13, 2015.
- [32] Heilbronner, E. "Hückel molecular orbitals of Möbius-type conformations of annulenes". *Tetrahedron. Lett.*, **5**: 1923–1928, 1964.
- [33] Herges, R. "Topology in chemistry: designing Möbius molecules". *Chem. Rev.*, **106**: 4820–4842, 2006.
- [34] Neto, A.H.C.; Guinea, F.; Peres, N.M.R.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K. "The electronic properties of graphene". *Rev. Mod. Phys.*, **81**: 109–162, 2009.
- [35] Yasuda, E.; Inagaki, M.; Kaneko, K.; Endo, M.; Oya, A.; Tanabe, Y. *Carbon Alloys: Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology*. Elsevier Science, 2003. Cap. 2.
- [36] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998. Cap. 1. 3.
- [37] Srivastava, A. K. *Organic Chemistry Made Simple*. New Age International Publishers, 2002, Cap. 1.
- [38] Claire, B.; Zhimin, S.; Xuebin, L.; Xiaosong, W.; Nate, B.; Cécile, N.; Didier, M.; Tianbo, L.; Hass, Joanna, H.; Alexei N, M.; Edward, H, C.; Phillip N, F.; Walt, A, de H. "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene". *Scienc.*, **312**: 1191–1196, 2006.

- [39] Son, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. "Energy gaps in graphene nanoribbons". *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 089901, 2007.
- [40] Aoki, H.; Dresselhaus, M. S. *Physics of Graphene. NanoScience and Technology*, Springer International Publishing Switzerland, 2014. Cap.6.
- [41] Torres, L. E. F. F.; Roche, S.; Charlier, J.-C. *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport*. Cambridge University Press (CUP), 2014. Cap. 2.
- [42] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1976. Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 8a ed. edition, 2004. Cap. 5.
- [43] Charlier, J.-C., Michenaud, J.-P., Gonze, X. & Vigneron, J.-P. "Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite". *Phys. Rev. B.*, **44**: 13237–13249, 1991.
- [44] Dresselhaus, G.; Pimenta, M.; Saito, R.; Charlier, J.C.; Brown, S.D.M. *Science and Application of Nanotubes*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, "On the  $\pi$ - $\pi$  overlap energy in carbon nanotubes", 2000. Cap. 3.
- [45] Michl, J.; Thulstrup, E. W. Why is azulene blue and anthracene white? A simple MO picture. *Tetrahedron.*, **32**: 205–209, 1976.
- [46] Scott, T.L.; M.; Kirms, A.K. "Azulene thermal rearrangements. Carbon-13 labeling studies of automerization and isomerization to naphthalene". *J. Am. Chem. Soc.*, **103**: 5875–5879, 1981.
- [47] (a) Grellmann, K. H.; Heilbronner, E.; Seiler, P.; Weller, A. "Proton dissociation of azulonium cations in the excited state". *J. Am. Chem. Soc.*, **90**: 4238–4242, 1968. (b) Arthur, G. A. Jr.; Bernard, M. S. "Azulene. VIII. A Study of the Visible Absorption Spectra and Dipole Moments of Some 1- and 1,3-Substituted Azulenes". *J. Am. Chem. Soc.*, **81**: 4941–4946, 1959.
- [48] Grimme, S. "Ab initio study of the structure and dipole moment of azulene". *Chem. Phys. Lett.*, **201**: 67–74, 1993.
- [49] Tobler, H. J.; Bauder, A.; Günthard, Hs. H. "The microwave spectrum and dipole moment of azulene". *J. Mol. Spectrosc.*, **18**: 239–246, 1965.
- [50] Brown, W.H.; Foote, C.S.; Iverson, B.L.; Anslyn, E. V. Eds *Organic Chemistry*; Cengage Learning, 2014. Cap. 21.
- [51] Sudipta, D.; Lakshmi, S.; Swapan, K. P. "Comparative study of electron conduction in azulene and naphthalene". *Bull. Mater. Sci.*, **31**: 353–358, 2008.
- [52] (a) Glidewell, C.; Lloyd, D. "MNDO study of bond orders in some conjugated bi- and tri-cyclic hydrocarbons". *Tetrahedron.*, **40**: 4455–4472, 1984. (b)

Haddon, R.C.; Raghavachari, K. "Planar cis-[10]annulene and azulene revisited". *J. Am. Chem. Soc.*, **104**: 3516–3518, 1982 (c) Mole, S. J.; Zhou, X.; Wardeska, J. G.; Liu, R. "Density functional theory study of vibrational spectra part 5. Structure, dipole moment, and vibrational assignment of azulene". *Spectrochim. Acta A*, **52**: 1211–1220, 1996.

[53] Sieghard, A.; Keppler, A. K.; Philippe, L.; Martin, Q. "Synchrotron-based highest resolution Fourier transform infrared spectroscopy of naphthalene (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) and indole (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N) and its application to astrophysical problems. *Faraday. Discuss.*, **150**: 71–99, 2011.

[54] Facchetti, A. "π-Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications". *Chem. Mater.*, **23**: 733–758, 2011.

[55] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. Dos; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. "Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*", **397**: 121–128, 1999.

[56] Tasch, S.; Graupner, W.; Leising, G.; Pu, L.; Wagner, M. W.; Grubbs, R.H. "Red-Orange electroluminescence with new soluble and air-stable poly(naphthalene-vinylene)s". *Adv. Mater.*, **7**: 903–906, 1995.

[57] Susumu, H.; Naoki, T. Electrochemical polymerization of naphthalene using a composite electrolyte of aluminum chloride and copper(I) chloride. *Chem. Lett.*, **19**: 269–272, 1990.

[58] Hayashi, S.; Mohmand, S.; Yoshino, K. "IN SITU optical and ESR studies of polyazulene". *Solid State Commun.*, **60**: 545–548, 1986.

[59] Porsch, M.; Sigl-Seifert, G.; Daub, J. Polyazulenes and polybiazulenes: chiroptical switching and electron transfer properties of structurally segmented systems. *Adv. Mater.*, **9**: 635–639, 1997.

[60] Schuhmann, W.; Huber, J.; Mirlach, A.; Daub, J. "Covalent binding of glucose oxidase to functionalized polyazulenes. The first application of polyazulenes in amperometric biosensors". *Adv. Mater.*, **5**: 124–126, 1993.

[61] Waltman, R.J.; Diaz, A.F.; Bargon, J. Electroactive properties of polyaromatic molecules. *J. Electrochem. Soc.*, **131**: 1452–1456, 1984.

[62] Osaka, T.; Naoi, K.; Hirabayashi, T. "Application of electrochemically formed polyazulene to rechargeable lithium battery". *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 2645–2649, 1987.

[63] Tourillon, G.; Garnier, F. "New electrochemically generated organic conducting polymers". *J. Electroanal. Chem.*, **135**: 173–178, 1982.

- [64] Bargon, J.; Mohmand, S.; Waltman, R. J. "Polyazulene, a member of a new class of polymers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **93**: 279–291, 1983.
- [65] Neoh, K.G.; Kang, E.T.; Tan, T.C. "Chemical synthesis and characterization of electroactive and partially soluble polyazulene". *Polym.Bull.*, **19**: 325–331, 1988.
- [66] Rogojevic, S.; Moore, J. A.; Gill, W. N. "Modeling vapor deposition of low-K polymers: Parylene and polynaphthalene". *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**: 266–274, 1999.
- [67] Hara, S.; Toshima, N. "Electrochemical polymerization of aromatic hydrocarbons on an ITO electrode using a composite electrolyte of aluminum chloride and copper(I) chloride". *J Electroanal. Chem.*, **379**: 181–190, 1994.
- [68] Shi, G. Q.; Xue, G.; Li, C.; Jin, S. "Layered poly(naphthalene) films prepared by electrochemical polymerization". *Polym. Bull.*, **33**: 325–329, 1994.
- [69] Steer, R. P. "Photophysics of molecules containing multiples of the azulene carbon framework". *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **40**: 68–80, 2019.
- [70] Born, M.; Oppenheimer, R. "Zur Quantentheorie der Molekeln". *Ann. Phys.(Leipzig)*, **84**: 457–484, 1927.
- [71] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover: New York, 1996. Cap. 2,4.
- [72] Behler, J.; Delley, B.; Lorenz, S.; Reuter, K.; Scheffler, M. "Dissociation of O<sub>2</sub> at Al(111): The role of spin selection rules". *Phys. Rev. Lett.*, **94**: 036104, 2005.
- [73] Behler, J.; Reuter, K.; Scheffler, M. "Nonadiabatic effects in the dissociation of oxygen molecules at the Al(111) surface". *Phys. Rev. B.*, **77**: 115421, 2008.
- [74] Wodtke, A. M.; Tully, J. C.; Auerbach, D. J. "Electronically non-adiabatic interactions of molecules at metal surfaces: Can we trust the Born–Oppenheimer approximation for surface chemistry?". *Int. Rev. Phys. Chem.*, **23**: 513, 2004.
- [75] Taylor, D. P.; Hess, W. P.; McCarthy, M. I. "Structure and Energetics of the Water/NaCl (100) Interface". *J. Phys. Chem. B.*, **101**: 7455, 1997.
- [76] Baranek, P.; Pinarello, G.; Pisani, C.; Dovesi, R. "Ab initio study of the cation vacancy at the surface and in bulk MgO". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**: 3893, 2000.
- [77] Casassa, S.; Ferrari, A.; Busso, M.; Pisani, C. "Structural, magnetic, and electronic properties of the NiO monolayer epitaxially grown on the (001) Ag surface: An ab initio density functional study". *J. Phys. Chem. B.*, **106**: 12978–12985, 2002.



- [78] Rai, B. *Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials*. Publisher: CRC Press, Year: 2012. Cap. 1.
- [79] Löwdin, P.-O. "Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas". *Adv. Chem. Phys.*, **2**: 207–322, 1959.
- [80] Santra, B.; Michaelides, A.; Scheffler, M. "On the accuracy of density-functional theory exchange-correlation functionals for H bonds in small water clusters: Benchmarks approaching the complete basis set limit". *J. Chem. Phys.*, **127**: 184104, 2007.
- [81] Mayer, I. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Plenum Press, New York, 2003. Cap. 4.
- [82] Schrödinger, E. "Quantisierung als Eigenwertproblem". *Ann. Phys.*, **80**: 437, 1926.
- [83] Møller, C.; Plesset, M. S. "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems". *Phys. Rev.*, **46**: 618, 1934.
- [84] Scott A. P.; Radom, L. "Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, quadratic configuration interaction, Density Functional Theory, and semiempirical scale factors". *J. Phys. Chem.*, **100**: 6502–16513, 1996.
- [85] Rablen, P. R.; Lockman, J. W.; Jorgensen, W. L. "Ab Initio study of hydrogen-bonded complexes of small organic molecules with water". *J. Phys. Chem. A.*, **102**: 3782, 1998.
- [86] Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. "Gaussian-3X (G3X) theory: Use of improved geometries, zero-point energies, and Hartree–Fock basis sets". *J. Chem. Phys.*, **114**: 108, 2001.
- [87] Leininger, M. L.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F.; Sherrill, C. D. "Is Møller–Plesset perturbation theory a convergent ab initio method?". *J. Chem. Phys.*, **112**: 9213, 2000.
- [88] Drude, P. "Zur Elektronentheorie der Metalle". *Annalen der Physik.*, **308**: 369-402, 1900.
- [89] Koh, W.; Holthausen, M.C.A. *A chemist's guide to Density Functional Theory*. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2001. Cap. 3.
- [90] Thomas, L. H. "The calculation of atomic fields". *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**: 542, 1927.
- [91] E. Fermi, "Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente". *Z. Phys.*, **48**: 73-79, 1928.

- [92] Hohenberg, P.; Kohn, W. "Inhomogeneous Electron Gas". *Phys. Rev.*, **136**: B864–B871, 1964.
- [93] Gell-Mann, M.; Brueckner, K. A. Correlation energy of an electron gas at high density. *Phys. Rev.*, **106**: 364, 1957.
- [94] Ceperley, D. M.; Alder, B. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *J. Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566, 1980.
- [95] O. Gunnarsson.; Lundqvist. B. I. "Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism". *Phys. Rev. B.*, **13**, 4274, 1976.
- [96] Gunnarsson, O.; Jonson, M.; Lundqvist, B. I. "Exchange and correlation in inhomogeneous electron systems". *Sol. Stat. Comm.*, **24**: 765-768, 1977.
- [97] Ziegler, T.; Rauk, A.; Baerends, E. J. "On the calculation of multiplet energies by the hartree-fock-slater method". *Theor. Chim. Acta.*, **43**: 261, 1977.
- [98] K. Burke, J. P. Perdew, and M. Ernzerhof. "Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging". *J. Chem. Phys.*, **109**: 3760, 1998.
- [99] Capelle, K. "A bird's-eye view of density-functional theory". *Brazilian J. Phys.*, **36**: 1318–1343, 2006.
- [100] -Amant, A. St.; Cornell, W. D.; Kollman, P. A.; Halgren, T. A. "Calculation of molecular geometries, relative conformational energies, dipole moments, and molecular electrostatic potential fitted charges of small organic molecules of biochemical interest by density functional theory". *J. Comput. Chem.*, **16**: 1483–1506, 1995.
- [101] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. "Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865–3868, 1996.
- [102] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B.*, **37**: 785–789, 1988.
- [103] Perdew, J. P.; Wang, Y. "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation". *Phys. Rev. B.*, **33**: 8800–8802, 1992.
- [104] Perdew, J. P. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev. B.*, 8822 (1986).
- [105] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.*, **38**: 3098–3100, 1988.

- [106] Becke, A. D. "Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals". *J. Chem. Phys.*, **107**: 8554–8560, 1997.
- [107] Zhang, L. Y.; Wu, J.; Xu, X. "Extending the reliability and applicability of B3LYP". *Chem. Commun.*, **46**: 3057–3070, 2010.
- [108] Zhang, L. Y.; Wu, J.; Luo, Y.; Xu, X. "Accurate Bond Dissociation Enthalpies by Using Doubly Hybrid XYG3 Functional". *J. Comput. Chem.*, **32**: 1824–1838, 2011.
- [109] Julian Tirado-Rives, J. T.; Jorgensen W. L. "Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules. *J. Chem. Theory. Comput.*, **4**: 297–306, 2008.
- [110] Salomon, O.; Reiher, M.; Hess, B. A "Assertion and validation of the performance of the B3LYP\* functional for the first transition metal row and the G2 test set". *J. Chem. Phys.*, **117**: 4729, 2002.
- [111] Zhou, Z.; Steigerwald, M.; Hybertsen, M.; Brus, L.; Friesner, R. A. (2004). Electronic structure of tubular aromatic molecules derived from the metallic (5,5) armchair single wall carbon nanotube. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 3597–3607, 2004.
- [112] Feng, X.; Irle, S.; Witek, H.; Morokuma, K.; Vidic, R.; & Borguet, E. "Sensitivity of ammonia interaction with single-walled carbon nanotube bundles to the presence of defect sites and functionalities". *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 10533-10538, 2005.
- [113] Ganji, M. D.; Tajbakhsh, M.; Kariminasab, M.; Alinezhad, H. "Tuning the LUMO level of organic photovoltaic solar cells by conjugately fusing graphene flake: A DFT-B3LYP study". *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures.*, **81**:108–115, 2016
- [114] Bettinger, H. F., Yakobson, B. I., & Scuseria, G. E. "Scratching the surface of buckminsterfullerene: The barriers for Stone-Wales transformation through symmetric and asymmetric transition states". *Journal of the American Chemical Society.*, **125**, 5572–5580, 2003.
- [115] Becke, A. D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys. Rev. A.*, **38**: 3098-3100, 1988.
- [116] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis". *Can. J. Phys.*, **58**: 1200-1211, 1980.
- [117] (a) Becke, A. D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648–5652, 1993. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B.*, **37**: 785–789, 1988.

- [118] Levine, I. N. Quantum Chemistry. 4<sup>th</sup> ed. Prentice Hall: New York, 1991. Cap. 15.
- [119] London, F. "On the Theory and Systematic of Molecular Forces". Z Phys., **63**: 245–79, 1930.
- [120] Grimme. S. "Density functional theory with London dispersion corrections". WIREs Comput. Mol. Sci., **1**: 211-228, 2011.
- [121] Grimme. S. "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a Long-Range dispersion correction". J. Comput. Chem., **27**:1787–1799, 2006.
- [122] Grimme. S.; Antony J.; Ehrlich S.; Krieg H. "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu". J. Chem. Phys., **132**:154104, 2010.
- [123] Grimme S. "Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. J.Comput.Chem., **25**:1463–1473, 2004.
- [124] Liu Y, Goddard WA III. A Universal Damping Function for Empirical Dispersion Correction on Density Functional Theory. Mat Trans., **50**:1664–1670, 2009.
- [125] Chai J-D, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. Phys Chem Chem Phys., **10**: 6615–6620, 2000.
- [126] Jurecka P, Cerny J, Hobza P, Salahub D.R. Density functional theory augmented with an empirical dispersion Term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with Ab Initio quantum mechanics calculations. J. Comput. Chem., **28**:555–569, 2007.
- [127] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory". J. Comput. Chem., **32**:1456–1465, 2011.
- [128] de la Roza, A. O.; DiLabio, G. Non-covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics. Elsevier Science & Technology, 2017. Cap. 6
- [129] Mulliken, R. S. "Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions". I.J. Chem. Phys., **23**: 1833–1840, 1955.
- [130] Lowdin, P. -O. "On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave wunctions in the theory of molecules and crystals". J. Chem. Phys., **18**: 365–375, 1950.
- [131] Bader, R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990. Cap. 1.

- [132] Bader, R. F. W.; Essén, H. "The characterization of atomic interactions". *J. Chem. Phys.*, **80**: 1943, 1984.
- [133] Kumar, P. S. V.; Raghavendra, V.; Subramanian, V. "Bader's theory of atoms in molecules (AIM) and its applications to chemical bonding". *J. Chem. Sci.*, **128**: 1527–1536, 2016.
- [134] Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, 2007. Cap.1.
- [135] Bader, R. F. W. "A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, **91**: 893–928, 1991.
- [136] Faraday, M. "On new compounds of carbon and hydrogen, and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat". *Philos. Trans. R. London.*, **115**: 440–466, 1825.
- [137]. Fleischer, U.; Kutzelnigg, W.; Lazzeretti, P.; Muehlenkamp, V. "IGLO study of benzene and some of its isomers and related molecules. Search for evidence of the ring current model". *J. Am. Chem. Soc.*, **116**: 5298–5306, 1994.
- [138] Islas, R.; Heine, T.; Merino, G. "The induced magnetic field". *Acc. Chem. Res.*, **45**: 215–228, 2011.
- [139]. Solà, M. Connecting and Combining Rules of Aromaticity. Towards a unified theory of aromaticity. *WIREs Comput Mol Sci.*, **9**: e1404, 2018.
- [140] Randić, M. Aromaticity of polycyclic conjugated hydrocarbons. *Chem. Rev.*, **103**: 3449–3605, 2003.
- [141] Schleyer, P.v.R.; Jiao, H. "What is aromaticity?". *Pure. Appl. Chem.*, **68**: 209–218, 1996.
- [142] Schleyer, P.v.R. "Introduction: aromaticity". *Chem. Rev.*, **101**: 1115–1118, 2001.
- [143] Hückel E. "Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen". *Z Physik.*, **70**: 104–186, 1931.
- [144] Hückel E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. *Z Physik.*, **72**: 310–337, 1931.
- [145] Hückel E. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. *Z Physik.*, **76**: 628–648, 1932.
- [146] Hückel E. The theory of unsaturated and aromatic compounds. *Z Elektrochemie.*, **43**: 752, 827–788, 849, 1937.

- [147] Feixas, F.; Matito, E.; Poater, J.; Solà, M. Rules of aromaticity. In: Alikhani, E.; Chauvin, R.; Lepetit, C.; Silvi, B., editors. Applications of topological methods in molecular chemistry. Volume 22. Berlin: Springer, 2016. Cap. 2.
- [148] Platt, J.R. "The box model and electron densities in conjugated systems". *J. Chem. Phys.*, **22**:1448–1455, 1954.
- [149] Ajami, D.; Oeckler, O.; Simon, A.; Herges, R. "Synthesis of a Möbius aromatic hydrocarbon. *Nature.*, **426**: 819–821, 2003.
- [150] Breslow, R. "Antiaromaticity". *Chem. Eng. News.*, **43**: 90–100, 1965.
- [151] Wade, K. "The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transitionmetal carbonyl cluster compounds". *J. Chem. Soc. D.*, **15**:792-793, 1971.
- [152] Mingos, D.M.P. "A general theory for cluster and ring compounds of the main group and transition elements". *Nature Phys Sci.*, **236**: 99–102, 1972.
- [153] Baird, N.C. "Quantum organic photochemistry. II. Resonance and aromaticity in the lowest  ${}^3\Pi\Pi^*$  state of cyclic hydrocarbons". *J. Am. Chem. Soc.*, **94**: 4941–4948, 1972.
- [154] Clar E. Polycyclic Hydrocarbons. Springer-verlag berlin heidelberg, 1964. Cap. 6.
- [155] Ovchinnikov, A.A. "Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds". *Theor. Chim. Acta.*, **47**: 297–304, 1978.
- [156] Glidewell, C.; Lloyd, D. "MNDO study of bond orders in some conjugated bi- and tri-cyclic hydrocarbons". *Tetrahedron.*, **40**: 4455–4472, 1984.
- [157] Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H. "Spherical aromaticity in icosahedral fullerenes: The  $2(N+1)^2$  rule". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**: 3915–3917, 2000.
- [158] Jemmis, E.D.; Balakrishnarajan, M.M.; Pancharatna, P.D. "Electronic requirements for macropolyhedral boranes". *Chem. Rev.*, **102**: 93–144, 2002.
- [159] Ruiz-Morales, Y. "The agreement between Clar structures and nucleus-independent chemical shift values in pericondensed benzenoid polycyclic aromatic hydrocarbons: An application of the Y-rule". *J. Phys. Chem. A.*, **108**: 10873–10896, 2004.
- [160] Soncini, A.; Fowler, P.W. "Ring-current aromaticity in open-shell systems". *Chem. Phys. Lett.*, **450**: 431–436, 2008.
- [161] Rappaport, S.M.; Rzepa, H.S. "Intrinsically chiral aromaticity. Rules incorporating linking number, twist, and writhe for higher-twist Möbius annulenes". *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 7613–7619, 2008.

- [162] Poater, J.; Solà, M. "Open-shell spherical aromaticity: The  $2N^2 + 2N + 1$  (with  $S = N + 1/2$ ) rule". *Chem. Commun.*, **47**:11647–11649, 2011.
- [163] Tai, T.B.; Havenith, R.W.A.; Teunissen, J. L, et al. "Particle on a boron disk: Ring currents and disk aromaticity in  $B_{20}^{-2}$ ". *Inorg Chem.*, **52**: 10595–10600, 2013.
- [164] Pham, H.T.; Duong, L.V.; Nguyen, M.T. "Electronic structure and chemical bonding in the double ring tubular boron clusters". *J. Phys. Chem. C.*, **118**: 24181–24187, 2014.
- [165] Duong, L.V.; Pham H.T.; Tam N.M, Nguyen, M.T. "A particle on a hollow cylinder: The triple ring tubular cluster  $B_{27}^{+}$ ". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**:19470–19478, 2014.
- [166] Cui, P.; Hu, H-S.; Zhao, B.; Miller, J.T.; Cheng, P.; Li, J. "A multicentre-bonded  $[Zn^I]_8$  cluster with cubic aromaticity". *Nat. Commun.*, **6**: 6331, 2015.
- [167] Costa, A.; López-Castillo, A. "Polyazulenes and polynaphthalenes: prediction and computational study". *ChemistrySelect.*, **3**: 11779–11790, 2018.
- [168] Merino, G.; Heine, T.; Seifert, G. "The induced magnetic field in cyclic molecules. *Chem. Eur. J.*, **10**: 4367–4371, 2004.
- [169] Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P.v. R. "Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. *Chem. Rev.*, **105**: 3842–3888, 2005.
- [170] Kekule, F.A. *Lehrbuch der organischen Chemie*. F. Enke Verlag, Erlangen, 1866. Cap.1.
- [171] Pauling, L.; Sherman, J." The nature of the chemical bond. VI. The calculation from thermochemical data of the energy of resonance of molecules among several electronic structures". *J. Chem. Phys.*, **1**: 606, 1933.
- [172] Kistiakowsky, G.B.; Ruhoff, J.R.; Smith, H.A.; Vaughan, W.E. "Heats of organic reactions. IV. hydrogenation of some dienes and of benzene". *J. Am. Chem Soc.*, **58**: 146–153, 1936.
- [173] Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Radom, L.; Pople, J.A. "Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. V. Molecular theory of bond separation" *J. Am. Chem. Soc.*, **92**: 4796–4801, 1970.
- [174] George, P.; Trachtman, M.; Brett, A. M.; Bock, C. W. "Comparison of various isodesmic and homodesmotic reaction heats with values derived from published ab initio molecular orbital calculations," *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **8**: 1036–1047, 1977.

- [175] Radom, L. "Ab initio molecular orbital calculations on anions. Determination of gas phase acidities". *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 403–404, 1974.
- [176] Hehre, W. J, McIver, R.T, Pople, J. A.; Schleyer P.v.R. "Alkyl Substituent effects on the stability of protonated benzene" *J. Am. Chem. Soc.*, **96**:7162–7163, 1974.
- [177] George, P.; Trachtman, M.; Bock, C. W.; Brett, A. M. "An alternative approach to the problem of assessing destabilization energies (strain energies) in cyclic hydrocarbons", *Tetrahedron.*, **32**: 317–323, 1976.
- [178] Lewars, E. G. *Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer International Publishing Switzerland, 3rd ed, 2016. Cap.5.
- [179] -Shaidaei, H. F.-B.; Wannere, C.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P.v.R. "Which NICS aromaticity index for planar  $\pi$  rings is best?". *Org. Lett.*, **8**: 863–866, 2006.
- [180] Stanger, A. "Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity". *J. Org. Chem.*, **71**: 883–893, 2006.
- [181] Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P.v.R.; Weber, J. "Induced magnetic fields in aromatic [n]-Annulenes-interpretation of NICS tensor components". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **35**: 273-276, 2004.
- [182] Schleyer, P.v.R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes NJR, v. E. "Nucleus independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**: 6317–6318, 1996.
- [183] Patchkovskii, S.; Thiel, W. "Nucleus-independent chemical shifts from semiempirical calculations". *J. Mol. Model.*, **6**: 67–75, 2000.
- [184] -Poranne, R. G.; Stanger, A. "Magnetic Criteria of Aromaticity". *Chem. Soc. Rev.*, **44**: 6597–6615, 2015.
- [185] Bieger, W.; Seifert, G.; Eschrig, H.; Grossmann, G. "LCAO  $X\alpha$  calculations of nuclear magnetic shielding in molecules". *Chem. Phys. Lett.*, **115**: 275–280, 1985.
- [186] Jameson, C. J.; Buckingham, A. D. "Molecular electronic property density functions: The nuclear magnetic shielding density". *J. Chem. Phys.*, **73**: 5684, 1980.
- [187] Acke, G.; Van Damme, S.; Havenith, R.; Bultinck, P. "Interpreting the Behavior of the NICS<sub>zz</sub> by resolving in orbitals, sign, and positions". *J. Comput. Chem.*, **39**: 511–519, 2017.



- [188] -Ramírez, F. A.; -Morales, Y. R. "Database of nuclear independent chemical Shifts (NICS) versus NICS<sub>zz</sub> of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J. Chem. Inf. Model.*, **60**: 611–620, 2020.
- [189] Giambiagi, M.; de Giambiagi, M.; Mundim, K. Definition of a multicenter bond index. *Struct. Chem.*, **1**: 423–427, 1990.
- [190] Kar, T.; Marcos, E. S. "Three-center four-electron bonds and their indices". *Chem. Phys. Lett.*, **192**: 14–20, 1992.
- [191] Ponec, R.; Mayer, I. "Investigation of some properties of multicenter bond indices". *J. Phys. Chem. A*, **101**: 1738–1741, 1997.
- [192] Yu, D.; Rong, C.; Lu, T.; De Proft, F.; Liu, S. Baird's rule in substituted fulvene derivatives: an information-theoretic study on triplet-state aromaticity and antiaromaticity". *ACS. Omega.*, **3**:18370, 2018.
- [193] Matito, E. "An electronic aromaticity index for large rings". *Phys. Chem. Chem Phys.*, **18**:11839, 2016.
- [194] Howard, S.T.; Krygowski, T. M. "Benzenoid hydrocarbon aromaticity in terms of charge density descriptors". *Can. J. Chem.*, **75**: 1174–1181, 1997.
- [195] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J. Chem Phys.*, **92**: 5397–5403, 1990.
- [196] Fuentealba, P.; Chamorro, E.; Santos, J.C. Understanding and using the electron localization function. In: Toro-Labbé A (ed) *Theoretical aspects of chemical reactivity*. Elsevier, Amsterdam, 2007. Cap. 5.
- [197] Lu, T.; Chen, F. "A simple method of identifying  $\pi$  orbitals for non-planar systems and a protocol of studying  $\pi$  electronic structure". *Theor. Chem Acc.*, **139**: 25, 2020.
- [198] Lu, T.; Chen, Q. "Revealing molecular electronic structure via analysis of valence electron density". *Acta. Phys Chim. Sin.*, **34**: 503–513, 2018.
- [199] Manzetti, S.; Lu, T.; Behzadi, H.; Estraffli, M. D.; Thi, L. H. -L, Vách, H. "Intriguing properties of unusual silicon nanocrystals". *RSC. Adv.*, **5**:78192, 2015.
- [200] Schmider, H. L.; Becke, A. D. "Chemical content of the kinetic energy density". *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **527**: 51, 2000.
- [201] Tsirelson, V.; Stash, A. "Analyzing experimental electron density with the localized-orbital locator". *Acta Crystallogr Sect B.*, **58**:780–785, 2002.
- [202] Savin, A.; Silvi, B.; and F. Colonna, F." Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds". *Can. J. Chem.*, **74**: 1088–1096, 1996.

- [203] Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. "Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **104**: 186–188, 1992.
- [204] Weizsäcker, C.F.V. "On the theory of masses nuclear". *Journal. of Physics.*, **96**: 431- 458, 1935.
- [205] Schmider, H. L.; Becke, A. D. Chemical content of the kinetic energy density. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*, **527**: 51–61, 2000.
- [206] Steinmann, S.N.; Mo, Y.; Corminboeuf, C. "How do electron localization functions describe p-electron delocalization". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20584–20592, 2011.
- [207] Liu, Z.; Lu, T.; Hua, S.; Yu, Y. "Aromaticity of Hückel and Möbius topologies involved in conformation conversion of macrocyclic [32]Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0): refined evidence from multiple visual criteria". *J. Phys. Chem. C.*, **123**: 18593–18599, 2019.
- [208] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory". *J. Comput. Chem.*, **32**: 1456–1465, 2011.
- [209] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. "Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole". *Chem. Phys. Lett.*, **162**: 165–169, 1989.
- [210] Manzetti, S.; Lu, T. "Alternant conjugated oligomers with tunable and narrow HOMO-LUMO gaps as sustainable nanowires". *RSC. Adv.*, **3**: 25881–25890, 2013.
- [211] Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; Schnering, H.G. von. Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**: 187–188, 1992.
- [212] Savin, A.; Becke, A.D.; Flad, J.; Nesper, R.; Preuss, H.; von Schnering, H.G. "A New Look at Electron Localization". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**: 409–412, 1991.
- [213] Frisch, M. J. et al., *Gaussian 09, Revision C.01*, 2010.
- [214] Lu, T.; Chen, F. "Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer". *J. Comput. Chem.*, **33**: 580–592, 2012.
- [215] Schleyer, P. v. R.; Manoharan, M.; Jiao, H.; Stahl, F. The Acenes: Is There a Relationship between Aromatic Stabilization and Reactivity?. *Organic Letters.*, **23**: 3643-3646, 2001.

- [216] Krishnan, R.; Binkley, J.S.; Seeger, R.; Pople, J.A. "Self consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions". *J. Chem. Phys.*, **72**: 650–654, 1980.
- [217] Runge, E.; E. K. U. Gross, E.K.U. "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems". *Phy. Rev. Lett.*, **52**: 997–1000, 1984.
- [218] Cyrański, M. K. "Energetic aspects of cyclic pi-electron delocalization: evaluation of the methods of estimating aromatic stabilization energies. *Chem. Rev.*, **105**: 3773–3811, 2005.
- [219] Schleyer, P. v. R.; Manoharan, M.; Wang, Z.-X.; Kiran, B.; Jiao, H.; Puchta, R.; N. J. R. van Eikema Hommes. "Dissected Nucleus-Independent Chemical Shift Analysis of  $\pi$ -Aromaticity and Antiaromaticity. *Org. Lett.*, **3**: 2465–2468, 2001.
- [220] An, K.; Zhu, J. "Direct energetic evaluation of aromaticity by cleaving the rings of cyclic compounds". *J. Organomet. Chem.*, **864**: 81–87, 2018.
- [221] Wheeler, S.E.; Houk, K.N.; Schleyer, P.v.R.; Allen, W. "A Hierarchy of homodesmotic reactions for thermochemistry". *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 2547–2560, 2009.
- [222] Becke, A. D.; Johnson, E. R. "Exchange-hole dipole moment and dispersion interaction". *J. Chem. Phys.*, **122**: 154101, 2005.
- [223] Johnson, E. R.; Becke, A. D. "A post-Hartree–Fock model of intermolecular interactions". *J. Chem. Phys.*, **123**: 024101, 2005.
- [224] Aihara, J. Effect of Bond-Length Alternation on the Aromaticity of Benzene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**: 1956–1960, 1990.
- [225] Brock, C.P.; Dunitz, J. D. "Temperature dependence of thermal motion in crystalline naphthalene". *Acta Cryst. B.*, **38**, 2218-2228, 1982.
- [226] Robertson, J. M.; Shearer, H. M. M.; Sim, G. A.; Watson, D. G. "The crystal and molecular structure of azulene. *Acta Cryst.*, **15**: 1–8, 1962.
- [227] Wang, X.; Yu, S.; Lou, Z.; Zeng, Q.; Yang, M. "Optical absorption of warped nanographenes tuned by five- and seven-membered carbon rings". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 17864–17871, 2015.
- [228] López-Castillo, A. "Prediction of boron–phosphorous nanographene-like material". *Int. J. Quantum. Chem.*, **112**: 3152-3157, 2012.
- [229] Wang, Z.; Scharstein, R.W. "Electrostatics of graphene: Charge distribution and capacitance". *Chem. Phys. Lett.*, **489**: 229–236, 2010.

- [230] Silvestrov, P. G.; Efetov, K. B. "Charge accumulation at the boundaries of a graphene strip induced by a gate voltage: Electrostatic approach". *Phys. Rev. B.*, **77**: 55436, 2008.
- [231] Fernández-Rossier, J.; Palacios, J. J.; Brey, L. "Electronic structure of gated graphene and graphene ribbons". *Phys. Rev. B.*, **75**: 205441, 2007.
- [232] de la Garza, C. G. V.; García, G. L.; Olmedo, E. M.; Peña, E. R.; Fomine, S. "Electronic structure of isomeric graphene nanoflakes". *Comput. Theor. Chem.*, **1140**: 125–133, 2018.
- [233] Silvi, B.; Savin, A. "Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions". *Nature.*, **371**: 683–686, 1994.
- [234] Rizwana, B. F.; Prasana, J. C.; Muthu, S.; Abraham, C.S. "Molecular docking studies, charge transfer excitation and wave function analyses (ESP, ELF, LOL) on valacyclovir: a potential antiviral drug". *Comput. Biol. Chem.*, **78**: 9–17, 2019.
- [235] Li, G.; Chen, X.; Zhou, Z.; Wang, F.; Yang, H.; Yang, J.; Xu, B.; Yang, B.; Liu, D. "Theoretical insights into the structural, relative stable, electronic, and gas sensing properties of PbnAun (n=2–12) clusters: a DFT study". *RSC Adv.*, **7**: 45432–45441, 2017.
- [236] (a) J. Ferguson, L.; Reeves, L.W.; Schneider, W.G. "Vapor absorption spectra and oscillator strengths of naphthalene, anthracene and pyrene". *Can. J. Chem.*, **35**: 1117–1136, 1957. (b) Anderson Jr, A.G.; Steckler, B.M.; Anderson, J.A.G.; Steckler, B.M. "A study of the visible absorption spectra and dipole moments of some 1- and 1,3-substituted azulenes". *J. Am. Chem. Soc.*, **81**: 4941–4946, 1959.
- [237] Crespi, V. H.; Benedict, L. X.; Cohen, M.L.; Louie, S.G. "Prediction of a pure-carbon planar covalent metal". *Phys. Rev. B.*, **53**: 13303–13305, 1996.
- [238] Terrones, H.; Terrones, M.; Hernández, E.; Grobert, N.; Charlier, J. C.; Ajayan, P. M. "New metallic allotropes of planar and tubular carbon". *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 1716–1719, 2000.
- [239] Mak, K. F.; Ju, L.; Wang, F.; Heinz, T.F. "Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet". *Solid State Commun.*, **152**: 1341–1349, 2012.
- [240] Pan, D.; Zhang, J.; Li, Z.; Wu, C.; Yan, X.; Wu, M. "Observation of pH-, solvent-, spin-, and excitation-dependent blue photoluminescence from carbon nanoparticles". *Chem. Commun.*, **46**: 3681–3683, 2010.
- [241] Zhang, M.; Bai, L.; Shang, W.; Xie, W.; Ma, H.; Fu, Y.; Fang, D.; Sun, H.; Fan, L.; Han, M.; Liu, C.; Yang, S. "Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells". *J. Mater. Chem.*, **22**: 7461–7467, 2012.

- [242] Sahu, S. R.; Devi, M. M.; Mukherjee, P.; Sen, P.; Biswas, K. "Optical property characterization of novel graphene-X (X=Ag, Au and Cu) nanoparticle hybrids". *J. Nanomater.*, **2013**:1–9, 2013.
- [243] Bhandari, S.; Deepa, M.; Joshi, A. G.; Saxena, A. P.; Srivastava, A. K. "Revelation of graphene-Au for direct write deposition and characterization". *Nanoscale Res. Lett.*, **6**: 424, 2011.
- [244] Barron, L. D. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge, 1982.
- [245] Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. "Graphene based materials: Past, present and future". *Prog. Mater.Sci.*, **56**: 1178–1271, 2011.
- [246] TmoleX, "TmoleX a Graphical User Interface to the TURBOMOLE Quantum Chemistry Program Package", COSMOlogic GmbH & Co. KG, Imbacher Weg, Leverkusen, Germany., **46**: 51379, 2015.
- [247] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*, 7th ed, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005. Cap. 2.
- [248] Pavia, D. L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; J.R. Vyvyan, In *Introduction to Spectroscopy*, Brooks/Cole Cengage Learning Ltd, U.S.A, 2009. Cap. 2.
- [249] Larkin, P. J. *Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, Waltham/ San Diego/Oxford/Amsterdam, 2011. Cap. 3.
- [250] Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J.G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*-Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, San Diego. 1991. Cap 17.
- [251] de Mendonça, J. P. A.; de Lima, A. H.; Junqueira, G. M. A.; Quirino, W. G.; Legnani, C.; Maciel, I. O.; Sato, F. Structural and vibrational study of graphene oxide via coronene based models: theoretical and experimental results. *Mater. Res. Express.*, **3**: 055020, 2016.
- [252] Iadonisi, G.; Cantele, G.; Chiofalo, M.L. *Introduction to Solid State Physics and Crystalline Nanostructures*, Springer-Verlag Italia, 2014. Cap. 3.
- [253] Schleyer, P.v. R.; H. Jiao, H.; van E. Hommes, N. J. R.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. "An evaluation of the aromaticity of inorganic rings: refined evidence from magnetic properties". *J. Am. Chem.Soc.*, **119**: 12669–12670, 1997.
- [254] Schleyer, P.v.R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao,H.; van Eikema Hommes, N. J. R. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**: 6317–6318, 1996.

- [255] Catão, A. J. P.; Lopez-Castillo, A. Stability and molecular properties of the boron-nitrogen alternating analogs of azulene and naphthalene: a computational study. *J.Mol. Model.*, **23**: 119, 2017.
- [256] Setiawan, D.; Kraka, E.; Cremer, D. "Quantitative assessment of aromaticity and antiaromaticity utilizing vibrational spectroscopy". *J. Org. Chem.*, **81**: 9669–9686, 2016.
- [257] Fan, Q.; Jimenez, D. M.; Ebeling, D.; Krug, C. K.; Brechmann, L.; Kohlmeyer, C.; Hilt, G.; Hieringer, W.; Schirmeisen, A.; Gottfried, J. M. "Nanoribbons with nonalternant topology from fusion of polyazulene: Carbon allotropes beyond graphene". *J. Am. Chem. Soc.*, **141**: 17713–17720, 2019.
- [258] Damnjanović, M.; Popović, Z.; Volonakis, G.; Logothetidis, S.; Milošević, I. "On the pentaheptite nanotubes". *Mater. Manuf. Process.*, **24**: 1124–1126, 2009.
- [259] I. Milošević, Z. Popović, G. Volonakis, S. Logothetidis, M. Damnjanović, "Electromechanical switch based on pentaheptite nanotubes". *Phys. Rev. B.*, **76**: 1–5, 2007.
- [260] Hanson, A.W. "The crystal structure of the azulene, s-trinitrobenzene complex". *Acta.Cryst.*, **19**: 19–26, 1965.
- [261] Chen M.; Perzon E.; Andersson M. R.; Marcinkevicius S.; Jönsson S. K. M.; Fahlman M.; Berggren M. "1 micron wavelength photo- and electroluminescence from a conjugated polymer". *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 3570–3572, 2004.
- [262] Parr, R. G.; Pearson, R. G. "Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity". *J. Am. Chem. Soc.*, **105**: 7512–7516, 1983.
- [263] Pearson, R.G. "Hard and Soft Acids and Bases". *J. Am. Chem. Soc.*, **85**: 3533–3539, 1963.
- [264] Sen, K.D.; Boehm, M.C.; Schmidt, P.C. "Electronegativity of atoms and molecular fragments". *Struct. Bonding.*, **66**: 99-123, 1987.
- [265] Pearson, R.G. "Hard and soft acids and bases". *Chem. Br.*, **3**: 103–107, 1967.
- [266] Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. "Correlation between Hardness, Polarizability, and Size of Atoms, Molecules, and Clusters". *J. Phys. Chem.*, **97**: 4951-4953, 1993
- [267] Satoh, T.; Kudoh, M.; Tsuji, T.; Kita, S.; Mori, T.; Sudoh, S. "Theoretical and experimental studies on the ground- and excited-state dipole moments of 1,4-naphthoquinone and Its derivatives". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**: 1103–1113, 2007.

- [268] Mann, D. E.; Platt, J. R.; Klevens, H. B. "Spectral Resemblances in azulene and naphthalene". *J.Chem. Phys.*, **17**: 481–484, 1949.
- [269] Krainov, E. P. "Vibrational spectra of aromatic compounds. XIX. Calculation and interpretation of vibrational spectra of naphthalene and some deuterionaphthalenes." *Opt. Spektrosk.*, **16**: 763–767, 1964.
- [270] Gebhardt, O. "Normal coordinate analysis of azulene". *Acta. Chem. Scand*, **27**: 1725–1734, 1973.
- [271] Saha, B.; Bhattacharyya, P.K. "Understanding reactivity, aromaticity and absorption spectra of carbon cluster mimic to graphene: A DFT study". *RSC. Adv.*, **6**: 79768–79780, 2016.
- [272] Allinger, N. L.; Yuh, Y. H. "Bicyclo (6.2.0) decapentaene". *Pure. Appl. Chem*, **55**: 191–197, 1983.
- [273] Do, C.; Hatfield, J.; Patel, S.; Vasudevan, D.; Tirla, C.; Mills, N. S. "Dications of benzyliidene fluorene and diphenylmethylidene fluorene: The relationship between magnetic and energetic measures of antiaromaticity". *J. Org. Chem.*, **76**: 181–187, 2011.
- [274] Mills, N.S. "Antiaromatic ions and their value in quantifying aromaticity, as probes of delocalization, and potential as stable diradicals". *Pure. Appl. Chem.*, **84**: 1101–1112, 2012.
- [275] Mills N.S.; Llagostera, K. B. "Summation of Nucleus Independent Chemical Shifts as a Measure of Aromaticity". *J. Org. Chem.*, **72**: 9163–9169, 2007.
- [276] Z. Zhou, R. G. Parr, "New Measures of Aromaticity: Absolute Hardness and Relative Hardness". *J. Am. Chem. Soc.*, **111**: 7371–7379, 1989.
- [277] Krygowski, T. M.; Woźniak, K. *Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry and Related Fields, Vol 42* (Eds.: R. I. Zalewski, T. M. Krygowski, J. Shorter), Elsevier, Amsterdam, 1991. Cap. 1.
- [278] Roth, W. R.; Böhm, M.; Lennartz, H.-W.; Vogel, E. "Resonance Energy of Bridged [10]Annulenes". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **22**: 1007–1008, 1983.
- [279] Schleyer, P. v. R.; Pühlhofer, F, "Recommendations for the evaluation of aromatic stabilization energies. *Org. Lett.*, **4**: 2873–2876, 2002.
- [280] Herges, R. "Topology in chemistry: designing Möbius molecules". *Chem. Rev.*, **106**: 4820–4842, 2006.
- [281] Matsuo, Y.; Tahara, K.; Nakamura, E. "Theoretical studies on structures and aromaticity of finite-length armchair carbon nanotubes". *Org. Lett.*, **5**: 3181–3184, 2003.
- [282] Ormsby, J.L.; King, B.T. "Clar valence bond representation of  $\pi$ -bonding in carbon nanotubes". *J. Org. Chem.*, **69**: 4287–4291, 2004.

[283] Lier, G.V.; Ewels, C.P.; Geerlings, P. "Automated determination of chemical functionalisation addition routes based on magnetic susceptibility and nucleus independent chemical shifts". *Comput. Phys. Commun.*, **179**: 165–170, 2008.

[284] Lier, G.V.; Fowler, P.W.; Proft, F.D.; Geerlings, P. A Pentagon-proximity model for local aromaticity in fullerenes and nanotubes". *J. Phys. Chem. A.*, **106**: 5128–5135, 2002.

[285] Zhao J.; Balbuena, P.B. "Effect of Nanotube Length on the Aromaticity of Single-Wall Carbon Nanotubes". *J. Phys. Chem. C.*, **112**: 3482-3488, 2008.

[286] Feixas, F.; Matito, E.; Poater, J.; Solà, M. "Aromaticity of distorted benzene rings: Exploring the validity of different indicators of aromaticity". *J. Phys. Chem. A.*, **111**: 4513–4521, 2007.

[287] G.Portella, ; Poater, J.; Bofill, J.M.; Alemany, P.; Solà, M. Local Aromaticity of  $[n]$ Acenes,  $[n]$ Phenacenes, and  $[n]$ Helicenes ( $n=1-9$ ). *J. Org. Chem.*, **70**: 2509–2521, 2005.

[288] Poater, J.; Solà, M.; Viglione, R.G.; Zanasi, R. "Local aromaticity of the six-membered rings in pyracylene. A difficult case for the NICS indicator of Aromaticity. *J. Org. Chem.*, **69**: 7537–7542, 2004.