

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO
CRISTAL DO α -PINENO: UMA ABORDAGEM DFT**

THAIS DE ANDRADE SANTOS

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO DE MACEDO FILHO

Teresina – PI

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO CRISTAL DO α -PINENO: UMA ABORDAGEM DFT

THAIS DE ANDRADE SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química de Materiais Aplicados.

Orientador: Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho

Teresina – PI

2024

S237p Santos, Thais de Andrade.

Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal do α -pineno: uma abordagem DFT / Thais de Andrade Santos. - 2024.
50 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Piauí – UESPI, Programa de Pós- Graduação em Química - PPGQ, Mestrado em Química, *Campus* Poeta Torquato Neto, Teresina - PI, 2024.

“Área de concentração: Química de Materiais Aplicados.”

“Orientador: Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho.”

1. Cristal do α -pineno. 2. Cristal do α -pineno – Propriedades. 3. Teoria do Funcional Densidade. I. Título.

CDD: 540

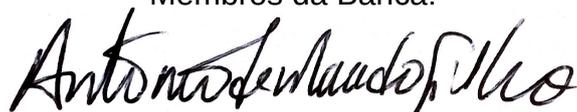
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO CRISTAL DO α -PINENO: UMA ABORDAGEM DFT

THAIS DE ANDRADE SANTOS

Dissertação/Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química de Materiais Aplicados.

Aprovado em 25 de Janeiro de 2024.

Membros da Banca:



Prof. Dr. ANTONIO DE MACEDO FILHO

(Presidente da Banca – UESPI)

Documento assinado digitalmente

gov.br

RAMON SAMPAIO FERREIRA

Data: 25/01/2024 16:17:44-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RAMON SAMBPAIO FERREIRA

(Membro Titular – UFPI)



Prof. Dr. NEYMAR JOSÉ NEPOMUCENO CAVALCANTE

(Membro Titular – UESPI)

Prof. Dr. GUSTAVO OLIVEIRA DE MEIRA GUSMÃO

(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2024

Dedico este trabalho a Deus por nortear a minha vida, e a minha família por todo apoio e suporte em todos os momentos alegres e difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por iluminar meus caminhos, me abençoar todos os dias e na sua infinita bondade me guiar por toda essa jornada.

Agradeço à Universidade Estadual do Piauí e ao Programa de Pós Graduação em Química-PPGQ pelos dois anos e meio que passei neste processo de formação acadêmica de qualidade e diferencial. Ao meu orientador Prof. Dr. Antônio de Macedo Filho por toda paciência, ensinamentos e contribuições e conhecimento repassados durante todo o Mestrado, pois sem ele esse trabalho não teria seguido.

Agradeço também a todos os servidores que trabalham no GERATEC (Núcleo Interinstitucional de Estudos e Geração de Novas Tecnologias) da Universidade Estadual do Piauí, pois contribuíram para que eu pudesse sempre ter acesso ao Laboratório de Física Teórica e Modelagem Computacional (LFTMC), sempre em bom estado de uso, assim contribuindo para o seguimento do trabalho de pesquisa.

A minha família por todo suporte durante toda minha trajetória acadêmica. Agradeço à minha mãe Socorro pela educação que me deu desde os meus primeiros passos e que nunca se deixou ser vencida pelas dificuldades da vida embora as adversidades encontradas pelo caminho tenham sido muitas. Agradeço também por todo esforço, incentivo, suporte financeiro e inspiração de vida.

Ao meu marido Nailton por todo apoio, companheirismo, dedicação, incentivo em todos os meus sonhos e objetivos de vida, e pelo suporte emocional e financeiro neste processo. Ao meu filho João Neto por ser um filho tão especial na minha vida e por ser a minha fortaleza para enfrentar todos os desafios da vida.

Ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Campo Maior- SAAE na pessoa do Wellington Sena meu chefe da autarquia em que trabalho por contribuir para que eu pudesse conciliar o meu trabalho e minha pesquisa de mestrado, por toda compreensão e colaboração durante esta jornada. Aos meus amigos e compadres que sempre me davam animo e força para continuar em especial a Naira que sempre me ajudou com palavras de força em dias ruins.

E por fim, agradeço a todos que contribuíram direto ou indiretamente para que este trabalho pudesse acontecer.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para
que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas
Graças a Deus, não sou o que era antes.”*

(Martin Luther King)

RESUMO

SANTOS, T. A. **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO CRISTAL DO α -PINENO: UMA ABORDAGEM DFT.** 2023. 52 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

O α -pineno é um metabólito secundário, pertencente à classe dos monoterpenos bicíclicos, empregado em diferentes processos industriais. O objetivo geral desse estudo foi obter as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal do α -Pineno. Neste trabalho, investigamos o cristal orgânico (1S)-(-)- α -Pineno, isômero do α -Pineno, que é constituído por 4 moléculas do α -Pineno (C₁₀H₁₆) em sua célula unitária. Nesta investigação, foram obtidas as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal do isômero (1S)-(-)- α -Pineno, bem como seu espectro de absorção da luz. Os resultados dessa pesquisa mostraram que as propriedades estruturais obtidas em nível teórico estão em bom acordo com os dados experimentais. Já as estruturas das bandas eletrônicas obtidas através dos cálculos LDA e GGA (PBE), ambos indicam que as transições eletrônicas mais relevantes ocorrem ao longo dos caminhos $\Gamma\Gamma$ para Y com valores nos *gaps* indiretos em torno de 3,5812 eV para o cálculo LDA e 4,3155 eV para o cálculo GGA (PBE), um espectro de absorção em um intervalo de energia de zero a 40 eV. Aqui é possível observar uma região de absorção com um pico variando entre 11,3 eV (80 nm) e 15,2 eV (110 nm). Todo espectro equivale a uma faixa de absorção no limiar do azul para a região do ultravioleta.

Contextualizando este resultado, ressaltamos que no campo da simulação de cristais orgânicos alguns deles podem se comportar como semicondutores ou isolantes.

Palavras-chave: Propriedades estruturais; propriedades eletrônicas; cristal do α -Pineno.

ABSTRACT

The α -Pinene is a secondary metabolite, belonging to the class of bicyclic monoterpenes, used in different industrial processes. The general objective of this study was to obtain the structural, electronic and optical properties of the α -Pinene crystal. In this work, we investigated the organic crystal (1S)-(-)- α -Pinene, an isomer of α -Pinene, which is made up of 4 molecules of α -Pinene (C₁₀H₁₆) in its unit cell. In this investigation, the structural and electronic properties of the (1S)-(-)- α -Pinene isomer crystal were obtained, as well as its light absorption spectrum.

The results of this research showed that the structural properties obtained at the theoretical level are in good agreement with the experimental data. The electronic band structures obtained through the LDA and GGA (PBE) calculations, both indicate that the most relevant electronic transitions occur along the $\Gamma\Gamma$ to Y paths with values in the indirect gaps around 3.5812 eV for the LDA calculation and 4.3155 eV for the GGA (PBE) calculation, an absorption spectrum over an energy range from zero to 40 eV. Here it is possible to observe an absorption region with a peak varying between 11.3 eV (80 nm) and 15.2 eV (110 nm). The entire spectrum is equivalent to an absorption band at the threshold of the blue to the ultraviolet region.

Contextualizing this result, we emphasize that in the field of simulating organic crystals, some of them can behave as semiconductors or insulators.

Keywords: Structural properties; electronic properties; α -pinene crystal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (1S)-(-)- α -Pineno	35
Figura 2. Primeira Zona de Brillouin.....	37
Figura 3. Gráfico de Estrutura de Banda Eletrônica LDA	37
Figura 4. Gráfico de Estrutura de Banda Eletrônica GGA	38
Figura 5. Gráfico De Densidade Parcial de Estados (PDOS) e contribuições dos orbitais LDA e GGA.....	39
Figura 6. Gráficos Ópticos.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros estruturais do cristal α -pineno com base em cálculos nível LDA e GGA.....	36
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT (*Density Functional Theory*)

GGA (*Generalized Gradient Approximation*)

LDA (*Local Density Approximation*)

LSDA (*Local Spin Density Approximation*)

PBE (*Perdew Burke Ernzerhof*)

PWC (*Functional Perdew Wang*)

TDDFPT (*Time-Dependent Density Functional Perturbation Theory*).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Apresentação e Justificativa.....	13
1.2 Objetivos.....	17
1.2.1 Objetivos Específicos.....	17
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1 Teoria do Funcional Densidade.....	18
2.1.1 Fundamentos da Teoria do Funcional Densidade.....	19
2.1.2 Teoria de Grupos em Química do Estado Sólido.....	19
2.1.3 Operações e Elementos de Simetria.....	20
2.1.4 Grupo de Simetria e Grupo Pontual.....	20
2.1.5 Grupo de Simetria Espacial.....	21
2.2 Funcionais de Troca e Correlação.....	22
2.2.1 Aproximação e Densidade Local.....	22
2.2.2 Aproximação de Gradiente Generalizado.....	23
2.2.3 Funcional PBE.....	24
2.3 Pseudo-Potencial.....	26
2.4 Estruturas Cristalinas.....	30
2.4.1 Planos Cristalográficos.....	30
2.5 Zona de Brillouin.....	31
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	33
3.1 Materiais e Métodos.....	33
3.2 Recursos e Equipamentos Disponíveis.....	34
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 Propriedades Estruturais.....	35
4.2 Propriedades Eletrônicas.....	36
4.3 Absorção Óptica.....	39
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

Capítulo 1

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação e Justificativa

O α -pineno pertence ao grupo dos terpenos e é encontrado em muitos extratos de plantas. Na natureza, representam uma das maiores e mais diversas classes de metabólitos secundários, com aproximadamente 55.000 membros isolados até o momento. Eles são formados por ciclização enzimática convertendo moléculas lineares simples de hidrocarbonetos fosforilados em cadeias carbocíclicas quirais. A oxidação e outros rearranjos fornecem um número infinito de estruturas químicas possíveis. (JUCÁ, 2007).

Desde os primórdios da humanidade, os recursos terapêuticos utilizados para o alívio de suas enfermidades eram derivados de fontes naturais. Atualmente, o interesse na descoberta e desenvolvimento de novos fármacos é crescente e os compostos naturais continuam sendo uma fonte significativa de substâncias biologicamente ativas que podem ser a base para a síntese de novos medicamentos (KATIYAR; KANJILAL; GUPTA; KATIYAR, 2012).

As plantas aromáticas continuam sendo muito utilizadas na medicina popular. As suas propriedades farmacêuticas são parcialmente atribuídas aos óleos essenciais, que são misturas complexas de metabólitos secundários voláteis, constituídos principalmente por monoterpenos, sesquiterpenos, fenilpropanóides, entre outros compostos como alcoóis, éteres, aldeídos e cetonas. Os óleos essenciais apresentam uma grande diversidade estrutural e atividades biológicas distintas, como por exemplo, anti-inflamatória, antioxidante, antineoplásica e antimicrobiana (JI;LI; ZHANG, 2009).

O α -pineno é um metabólito secundário, pertencente na classe dos monoterpenos bicíclicos, empregado em diferentes processos industriais. Este monoterpeno pode ser isolado de óleos essenciais de diferentes espécies, tais como o *Citrus latifolia* Tanaka, *Rosmarinus officinalis*, *Hymenocrater longiflorus*, *Hyptis*

spicigera e também em muitas espécies de árvores coníferas, especialmente no pinheiro (TAKAYAMA, *et al.* 2011).

Algumas atividades biológicas estão descritas para este composto, como exemplo é possível citar: antinociceptiva, anti-alérgico, antioxidante, antimicrobiana e anti-inflamatória (TURKEZ; AYDIN *et al.*, 2013). Todavia, estudos científicos relacionados à atividade anti-inflamatória do α -pineno são raros, e seus efeitos sobre a quimiotaxia de leucócitos e o comportamento celular durante o processo inflamatório ainda precisam ser explorados. Neste sentido, a atividade biológica de óleos essenciais de plantas aromáticas tem sido amplamente estudada, porém, são escassos os trabalhos publicados sobre os monoterpenos isolados dos óleos essenciais, a exemplo do α -pineno. (SOLOMONS, 2008). Outro caso de interesse é o β -pineno, isômero do α -pineno, conhecido por suas propriedades antissépticas, também podendo ser prescrito em casos de secreções brônquicas excessivas. É encontrado em muitas plantas, como hortelã, lavanda, sálvia e gengibre, na essência de terebintina e nos óleos essenciais de ameixa preta e galanga (BAUMGARTEN, 2019).

Estudos realizados por Silva *et al.* (2012), avaliaram o potencial antibacteriano das formas (+)- α -pineno, (-)- α -pineno e (+)- β -pineno do α e do β -pineno em patógenos como *Candida albicans* Active, *Cryptococcus neoformans*, *Rhizopus oryzae* e *Staphylococcus aureus* resistente à metilina (MRSA). Dhar *et al.* (2014) também testaram os enantiômeros de α -pineno e constataram que apenas o (+)- α -pineno foi antimicrobiano contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Micrococcus xanthus* e *Candida albicans*. Além dos efeitos antibacterianos, o pineno também apresentou potencial imunomodulador, conforme Kim *et al.* (2015). Pawlowski *et al.* (2012) e Silva *et al.* (2010), demonstraram a predominância dos monoterpenos nos óleos essenciais de aroeira, destacando-se como constituinte majoritário o α -pineno, com percentuais de 31,59 % e 22,56 %, respectivamente. Lopes *et al.* (2022), mostrou que num total de 33 constituintes químicos da espécie *Croton heliotropiifolius* Kunth., os monoterpenos representavam 45,96 % deles, sendo o α -pineno um componente majoritário (16,7 %). Neste contexto, é possível enfatizar que os monoterpenos, com destaque para o α -pineno, são abundantes na natureza, com aplicação principalmente na Medicina. Outras aplicações podem ser consideradas, por exemplo como materiais nanoestruturados em novas tecnologias.

A maior vantagem dos materiais nanoestruturados são as suas propriedades em termos de física e química dos materiais, que são de crescente interesse para futuras aplicações tecnológicas, conforme mostra o trabalho de Takayama *et al.* (2011). As aplicações que terão maior impacto em nossas vidas incluem nanobiotecnologia, nanomedicina, nanoeletrônica, gravação e leitura magnética. Vale ressaltar que empresas têm investido em desenvolvimento de memória lógica, baseada em nanotubos e nanofios de carbono, nanofitas de ouro e semicondutores. Assim, miniaturizar ainda mais os circuitos eletrônicos é abrir o caminho para a era dos nanocircuitos.

Embora exista um crescente interesse por este composto (MARQUES, *et al.* 2023), poucos estudos relatam as potencialidades inerentes ao pineno, no que concerne a estudos de suas propriedades eletrônicas. Vale ressaltar que estruturas orgânicas como os cristais da L-Histidina (PEREIRA *et al.* 2023), do ácido palmítico (SANTOS, J. G. S. *et al.* 2021) da prolina anidra (CAETANO *et al.* 2015), do L-aspartato anidro (SILVA *et al.* 2015) e da L-asparagina (ZANATA *et al.* 2014), apresentam propriedades eletrônicas de interesse, entre as quais é possível citar a propriedade de material semicondutor. Diante disso, o α -pineno demonstra possuir potencialidades para aplicações em nanoeletrônica. Ante ao exposto, a dissertação tem por objetivo investigar o cristal do α -pineno, buscando determinar suas propriedades estruturais (geometrias otimizadas), eletrônicas (estruturas de bandas de energia, densidades de estados e massa efetiva) além de propriedades ópticas. No tocante ao tema, serão utilizadas a Teoria do Funcional Densidade (DFT – sigla em inglês para *Density Functional Theory*) e os funcionais de troca e correlação LDA (sigla em inglês para *Local-Density Approximation*) e GGA (sigla em inglês para *Generalized Gradient Approximations*).

A DFT é um formalismo *ab initio* (livre de parâmetros empíricos) para a descrição dos estados fundamentais da matéria. Ela é uma ferramenta utilizada atualmente para descrever sistemas quânticos de muitos corpos, como sólidos, moléculas e nanomateriais em geral. O grande poder do formalismo DFT é que ele resolve de maneira formalmente exata problema de muitos corpos do ponto de vista quântico. Pela importância dos trabalhos com a DFT o físico Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998. Esta teoria tem como fundamento os teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham (EUWEMA, 1973).

Na aproximação LDA (do inglês, *Local Density Approximation*), supõe-se que a energia de troca e correlação de um sistema inhomogêneo de densidade local é igual à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. (PERDEW, 1992).

Se a densidade eletrônica for não uniforme, a aproximação LDA não descreve bem os sistemas reais que são heterogêneos, já que os elétrons estão sujeitos a variação espacial do campo elétrico dos núcleos e se repelem mutuamente. Nesse contexto, surge a aproximação GGA (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) que considera a variação espacial da densidade eletrônica (RAPPOPORT, 2008).

1.2 Objetivos

- Obter as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal do α -Pineno.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compreender os princípios fundamentais da Teoria do Funcional Densidade;
- Analisar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal do α -pineno;
- Relacionar potenciais aplicações do α -Pineno em Nanociência e Nanotecnologia.

CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional Densidade (DFT, sigla em Inglês para *Density Functional Theory*) assume que as propriedades exibidas por qualquer material surgem de sua estrutura eletrônica, que em princípio pode ser determinada pela função de onda do sistema, obtida como solução da equação de Schrödinger. Tal solução não é trivial, podendo, geralmente, não ser conhecida. A equação de Schrödinger é a base da teoria, permitindo a determinação dos possíveis auto-estados do sistema e suas respectivas auto-energias. Sistemas de muitos elétrons podem ser transformados em problemas solúveis por meio de aproximações adequadas, como a teoria de Hartree-Fock (HF) (EUWEMA, 1973; SHOLL, 2009). O método Hartree-Fock é uma abordagem simples, onde as posições dos núcleos atômicos são fixadas com o objetivo de determinar a função de onda de N elétrons interagentes.

A DFT, um dos métodos criados para resolver problemas de muitos corpos, tem obtido sucesso devido a sua combinação de baixo custo computacional e bons resultados. Tal teoria permite o estudo de sistemas cada vez mais complexos, o que promove o entendimento e a previsão de propriedades atômicas, de moléculas e sólidos. Este método tem inspiração na estratégia de Thomas e Fermi que usa a densidade eletrônica para determinar o estado fundamental de um dado sistema sem conhecer sua função de onda. Assim, Kohn, Hohenberg e Sham definiram a base da DFT (GIUSTINO, F. 2014), que consiste em descrever os estados eletrônicos de sistemas de muitos corpos em termos de sua densidade eletrônica, o que permite o estudo de propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de sistemas nanoestruturados.

Na última década, a aplicação da DFT a átomos, moléculas e cristais tem sido amplamente utilizada, apresentando bons resultados no cálculo das propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental (CORDEIRO, 2016).

2.1.1 Fundamentos da Teoria do Funcional Densidade

Originalmente, Hohenberg e Kohn propuseram dois teoremas como base para uma teoria baseada na densidade eletrônica, conhecida como Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) (1980). Considerando a energia potencial externa do elétron (V_{ext}), que é o potencial nuclear do elétron, o Teorema 1 diz:

Teorema 1: Para qualquer sistema eletrônico, o potencial externo V_{ext} é determinado exclusivamente pela densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$.

O teorema afirma que todo observável pode ser escrito em termos do funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, como a energia do estado fundamental do sistema $E(\rho)$. Para garantir que a densidade dada seja a densidade do estado fundamental, o Teorema 2 afirma:

Teorema 2: Em princípio, a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser calculada com precisão usando um método variacional envolvendo apenas a densidade eletrônica.

Esse teorema diz que se uma determinada densidade representa o número N de elétrons do sistema, a energia total calculada dessa densidade não pode ser menor que a energia real do estado fundamental, que obedece ao princípio variacional.

O teorema de HK não fornece nenhuma orientação sobre como construir funcionais de densidade e, em 1965, Kohn colaborou com Lu Sham para desenvolver o método Kohn-Sham (KS), permitindo funcionalidade do teorema de HK do ponto de vista prático (CORDEIRO, 2016).

2.1.2 Teoria de Grupos em Química do Estado Sólido

A teoria de grupos é de fundamental importância na Física do Estado Sólido, permitindo compreensão de como as simetrias dos cristais afetam as propriedades dos materiais, bem como o desempenho computacional (CORDEIRO, 2016).

A simetria é uma das características relevantes dos materiais, pois quando a simetria de um cristal é conhecida, propriedades físicas de interesse podem ser determinadas. Destacamos a importância de estudar a simetria dos cristais para entender certos processos dinâmicos, como as transições de fase (SMITH, 1998).

A simetria que descreve o modelo macroscópico é chamada de simetria quase pontual ou finita, enquanto a simetria que descreve o modelo microscópico é chamada de simetria espacial ou infinita. Quando uma operação é aplicada e todas as propriedades do espaço permanecem inalteradas, a operação é chamada de operação simétrica (operação de simetria).

2.1.3 Operações e Elementos de Simetria

As operações de simetria são transformações realizadas em objetos que resultam em uma posição indistinguível da posição original se a distância e o ângulo entre pares de pontos forem conservados. Uma operação de simetria em um cristal é aquela em que as posições dos átomos mudam, resultando na aparência do cristal sendo a mesma de antes da operação. Quando uma operação de simetria é realizada em uma molécula, ela deve aparecer exatamente como antes da transformação, com os átomos ocupando as posições anteriormente pertencentes aos átomos de mesma natureza, considerando que os átomos de mesma natureza são completamente indistinguíveis entre si (SMITH, 1998).

As operações básicas de simetria são translação, rotação em torno de um eixo que passa pela origem, reflexão em relação a um plano que contém a origem e inversão em relação ao centro de simetria de um cristal. Estas operações são feitas com base em elementos simétricos. Assim, quando um cristal ou molécula sofre manipulações de simetria, suas propriedades físicas não mudam. De acordo com a Mecânica Quântica, como todos os objetos atômicos são descritos por suas funções de onda, as operações de simetria mais importantes são aquelas para as quais as funções de onda são invariantes (DANTAS, 2009).

2.1.4 Grupo de Simetria e Grupo Pontual

Um grupo de simetria é um conjunto de operações de simetria para uma molécula ou cristal. Um grupo cristalino pontual ou classe cristalina é um conjunto de operações de simetria não translacionais que transformam uma estrutura cristalina em si mesma, levando em conta os pontos fixos do cristal.

A partir de sete sistemas cristalinos, podem ser obtidos 32 grupos cristalinos diferentes. Cada molécula pode ser atribuída a um desses possíveis grupos pontuais. Para designar elementos e grupos de simetria são usadas notações abreviadas, elas informam a simetria da estrutura cristalina, anteriormente conhecida como “notação de Schoenflies” e mais recentemente “nomenclatura de Hermman-Mauguin” (PADILHA, 1997).

Os 32 grupos pontuais possíveis consistem em 10 elementos básicos de simetria e 22 combinações entre eles. Apenas 22 combinações são possíveis, pois muitas levam a repetições simétricas, enquanto outras são incompatíveis com a simetria do cristal, o que implica o fato de que elementos simétricos não podem ser combinados arbitrariamente.

As propriedades físicas dos cristais estão relacionadas aos seus grupos de simetria pontual. Essa relação é estabelecida por uma lei fundamental da física dos cristais conhecida como princípio de Neumann, que em princípio afirma: "O grupo de simetria de qualquer propriedade física do cristal deve conter o grupo de simetria pontual do cristal". (NASCIMENTO BRITO, 1981).

De acordo com o princípio de Neumann, qualquer propriedade física estudada em um cristal exibe uma simetria, incluindo a simetria do grupo de pontos do cristal. Grupos pontuais podem ser divididos em duas grandes categorias: 1) estruturas sem simetria de reflexão e 2) estruturas com simetria de reflexão. As estruturas moleculares sem simetria de reflexão possuem estruturas quirais e se dividem em dois subgrupos: a) as sem planos e sem eixos ou assimetria, e b) as sem planos, mas com eixos ou assimetria (DE OLIVEIRA; NASCIMENTO, BRITO, 1981).

2.1.5 Grupo de Simetria Espacial

Grupos de pontos são formados por rotação ou rotação seguida de inversão. O grupo espacial pode ser definido como o produto direto de um elemento do grupo translacional e um elemento do grupo pontual. Existem 230 grupos espaciais no espaço tridimensional (FRANCA, 2005).

Desses grupos, 73 constituem o conjunto de grupos espaciais simples, que são combinações diretas entre tipos de mira e grupos pontuais, e 157 grupos

espaciais derivados deles, que são construídos por meio de eixos de parafuso e planos deslizantes (PADILHA, 1997).

2.2 Funcionais de Troca e Correlação

2.2.1 Aproximação de Densidade Local

A aproximação da densidade local (LDA) consiste na aproximação mais simples para um funcional de troca e correlação. As expressões funcionais para as energias de troca e correlação podem ser consideradas contínuas e escritas como a Equação (2.1), ou seja, a densidade de elétrons é descrita como um gás de elétrons uniforme que é constante em todo o espaço (Frazão, 2009; SLATER, 1951). As energias de troca e correlação são divididas em dois termos; um termo de energia de troca (ϵ_x) e um termo de energia de correlação (ϵ_c), a saber:

$$\epsilon_{xc}^{LDA} = \epsilon_x^{LDA} + \epsilon_c^{LDA} . \quad (2.1)$$

Aqui, ϵ_{xc} representa a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Vale ressaltar que o termo de correção não possui uma forma analítica, necessitando, portanto, ser parametrizado. Neste sentido, Perdew e Zunger (PERDEW e ZUNGER, 1993), entre outros, apresentaram uma parametrização para tais funcionais, objetivando modelar um problema próximo dos resultados experimentais. A equação (2.1) é o resultado da parametrização de Perdew e Zunger com base em resultados de simulações de Monte Carlo Quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes (CEPERLEY e ALDER, 1980). Em (2.1), o termo de troca é dado por

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.2)$$

enquanto, o termo de correlação é expresso por

$$\varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} -0,1432/(1 + 1,9529r_s^{1/2} + 0,3334r_s), r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311\ln(r_s) - 0,0116r_s + 0,0020r_s\ln(r_s), r_s < 1 \end{cases} \quad (2.3)$$

Aqui, r_s é o raio de Wigner-Seitz. A implementação desta grandeza torna o custo computacional mais barato em uma simulação.

Uma outra implementação que apresenta melhores resultados que o LDA em comparação com resultados experimentais, é a Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA – sigla em Inglês para *Local Spin Density Approximation*) (MARTIN, 2004). Esta aproximação considera a polarização do *spin*. Este método, permite a possibilidade de implementar, nos cálculos computacionais, diferentes spins para sistemas de camadas atômicas abertas ou perto da geometria de dissociação (VIANA, 2004; BLANKSBY, 2003). Na realidade, para problemas cujos elétrons são de um mesmo spin, não há necessidade da a aproximação LSDA, a aproximação LDA resolve o problema. Para este caso a densidade de spin é a mesma, o que leva então ao modelo de gás homogêneo.

Em situações em que a densidade eletrônica $\rho(r)$ é altamente não-homogênea, como por exemplo em algumas moléculas e proteínas, a aproximação LDA não leva a bons resultados. Assim, se faz necessário incluir um gradiente da densidade eletrônica com o intuito de tratar a não homogeneidade presentes em alguns sistemas eletrônicos.

2.2.2 Aproximação de Gradiente Generalizado

Para sistemas com densidades eletrônicas não homogêneas, é necessária uma aproximação de gradiente generalizada (GGA), usando uma aproximação não local. Como a densidade eletrônica não é constante, a expressão (2.4) para a energia E_{xc} precisa ser modificada para introduzir um gradiente de densidade eletrônica. Assim, escreve-se E_{xc} (PERDEW, 1996) como segue:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \int f_{xc}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}), \nabla(\rho^\uparrow(\vec{r})), \nabla(\rho^\downarrow(\vec{r}))) d^3\vec{r}. \quad (2.4)$$

Aqui, $\rho^\uparrow(\vec{r})$ e $\rho^\downarrow(\vec{r})$ são densidades de *spin* de elétrons tais que $\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r})$. O maior problema é encontrar a melhor expressão para f_{xc} na equação (2.4) (PERDEW, 1996). Em geral, os funcionais de troca e correlação E^{GGA}_{xc} são escritos como a contribuição para a soma das energias de troca E^{GGA}_x , usando o determinante de Slater do orbital Kohn-Sham, para calcular o valor esperado da interação elétron-elétron (PERDEW, 1998). A energia de correlação E^{GGA}_c surge dentro da função de onda da interação e, portanto, é de ordem superior nas interações elétron-elétron. E^{GGA}_{xc} é escrito da seguinte forma:

$$E^{GGA}_{xc} = E^{GGA}_x + E^{GGA}_c. \quad (2.5)$$

2.2.3 Funcional PBE

É importante destacar que PBE é um dos funcionais mais utilizados atualmente (PERDEW, 1998; ERNZERHOF, SCUSERIQUE, 1999). É um funcional não empírico para o funcional GGA. Funções não empíricas ou *ab initio*, utilizam apenas as regras gerais da Mecânica Quântica para definir seus parâmetros (RAPPOPORT, 2008). O funcional PBE é construído para preservar a robustez e as propriedades corretas da aproximação LSDA. As funções de troca e correlação $E^{PBE}_{xc}[\rho]$ são divididas em termos de troca e correlação, como na Equação (2.5).

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\rho) f_x^{PBE}(s) d^3\vec{r}. \quad (2.6)$$

Aqui, ε_x é dado pela expressão (2.2) e:

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{us^2}{\kappa}}. \quad (2.7)$$

Em que $\kappa = 0,804$ e $\mu = 0,21951$ e s é a densidade do gradiente reduzida (2.8). Algumas restrições físicas são satisfeitas usando a densidade do gradiente reduzida para o *spin*, s , que é dada por:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}}. \quad (2.8)$$

A expressão da densidade reduzida do gradiente (2.7) é um parâmetro adimensional e um argumento da função f_{xc} que corrige o modelo de um gás de elétrons uniforme, ou seja, é um parâmetro que representa uma inhomogeneidade local do sistema que mede quão rápido e quanto a densidade varia (PERDEW, 1998).

O termo de correlação do funcional PBE é:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f_c^{PBE}(r_s, \zeta) d^3\vec{r}. \quad (2.9)$$

Em que f_c^{PBE} é dado por:

$$f_c^{PBE}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^h(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, \tau). \quad (2.10)$$

O termo $\varepsilon_c^h(r_s, \zeta)$ é o termo de correlação de uma distribuição homogênea para um gás de elétrons interagentes. O termo $H(r_s, \zeta, \tau)$ é dado pela seguinte expressão:

$$H(r_s, \zeta, \tau) = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} \tau^2 \left[\frac{1 + A\tau^2}{1 + A\tau^2 + A^2\tau^2} \right] \right\}. \quad (2.11)$$

Em que o parâmetro A é dado por:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\varepsilon_c^h / \left(\gamma \phi^3 e^2 / a_0 \right) \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.12)$$

Com $\zeta = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}) / \rho$ que é a polarização relativa de *spin*, $\tau = |\nabla \rho(\vec{r})| / 2\phi k_s \rho$ que é uma outra densidade reduzida do gradiente adimensional em que $k_s = \sqrt{4k_F} / \pi a_0$ e $K_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$. Aqui $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] / 2$, sendo assim um fator de escala de *spin* [31, 36], $a_0 = \hbar^2 / m_e e^2$ e $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi \approx 0,031091$.

No funcional PBE, a energia de troca-correlação depende da densidade ρ , da densidade reduzida s e da polarização de *spin* ζ , sendo escrito como:

$$E_{xc}^{PBE}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}^{PBE}(r_s(\vec{r}), s(\vec{r}), \zeta(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (2.13)$$

A expressão (2.13) representa qualquer GGA quando a polarização de *spin* ζ independe de \vec{r} sempre aproximadamente válida (PERDEW, 1996). Há outros funcionais que propõem novas melhorias e correções do funcional de troca correlação E_{xc}^{GGA} . Há também funcionais híbridos que são uma composição de outros funcionais. Os funcionais mais usados hoje em dia, além do PBE, é o BLYP (BECK, 1988) e o híbrido B3LYP (BECK, 1993; STEPHENS, 1996).

2.3 Pseudo-Potencial

Nesta seção, uma aproximação adicional será apresentada, com base na observação de que os elétrons do núcleo (elétrons mais internos, fortemente ligados ao núcleo) são relativamente pouco afetados pelo ambiente químico do átomo, ou seja, apenas os elétrons de valência são responsáveis pela ligação química. O forte potencial nuclear de Coulomb e a forte localização da função de onda do núcleo são difíceis de representar computacionalmente.

Portanto, é conveniente substituir o potencial de Coulomb do núcleo por um pseudopotencial efetivo e substituir a função de onda dos elétrons mais internos, oscilando rapidamente na região do núcleo, por uma pseudofunção que varia suavemente nessa região.

Atualmente, os pseudopotenciais mais utilizados em DFT são os *ab initio*, principalmente os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schuster (BHS) (1982) e Troullier-Martins (TROULLIER-MARTINS, 1981), que serão utilizados nesta monografia. Esses pseudopotenciais seguem o procedimento proposto por Zunger e

Cohen (1978) e são chamados de potenciais de norma conservada. Pseudopotenciais de norma conservada são aqueles que satisfazem as seguintes condições:

1. O hamiltoniano verdadeiro e o pseudo-hamiltoniano devem ter os mesmos autovalores.

2. Para $r > r_c$, a função de onda de todos os elétrons (AE) normalizada e a função de onda de pseudovalência (PS) normalizada devem ser as mesmas, onde r_c é o raio de corte.

3. As integrais de densidade de carga das funções de onda AE e PS devem ser iguais para $r > r_c$.

4. As derivadas logarítmicas das funções de onda AE e PS devem corresponder a $r > r_c$.

Para construir um pseudopotencial capaz de representar interações íon-nucleares, a equação radial de Kohn-Sham (2.14) para todos os elétrons de um átomo isolado deve ser resolvida de forma autoconsistente (KOHN E SHAM, 1965):

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_H + V_{xc} \right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (2.14)$$

Nesse sentido, um pseudopotencial blindado é definido para o átomo isolado e no estado neutro. Este pseudopotencial pode ser construído, usando as soluções encontradas para R_{nl} :

$$V_{bl,l}^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \left(r R_l^{ps}(r) \right) \quad (2.15)$$

Um potencial iônico pode ser gerado removendo-se os potenciais V_H e V_{xc} do potencial blindado $V_{ps/bl,l}$. Este potencial iônico poderá ser usado num procedimento auto-consistente para determinar a blindagem eletrônica dos elétrons de valência em ambientes diferentes do considerado para calcular a pseudofunção de onda $R_{nl}(r)$.

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{bl,l}^{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{xc}^{ps} \quad (2.16)$$

O potencial da equação (2.16) pode ser reescrito como sendo composto por um termo local e um termo semilocal:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_i V_{semilocal,l}(r) P_l \quad (2.17)$$

onde P_l é um operador de projeção da componente de momento angular da função de onda. O procedimento descrito por Kleinman e Bylander (OLIVEIRA,2016) pode ser usado para reescrever o termo de potencial semilocal para uma forma não local:

$$V_{nao-local,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{semilocal,l} \chi_l^0\rangle \langle \chi_l^0 V_{semilocal,l}|}{\langle \chi_l^0 | V_{semilocal,l} | \chi_l^0 \rangle} \quad (2.18)$$

A forma final do pseudopotencial é dada pela equação (2.19):

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{nao-local}^{KB}(r) \quad (2.19)$$

O pseudopotencial de Troullier-Martins é considerado um pseudopotencial suave, pois a energia total do sistema e suas propriedades físicas apresentam uma convergência rápida com o aumento das funções de base. Pseudopotenciais suaves (rápida convergência) podem ser gerados a partir da generalização do procedimento de Kerker (KERKER, 1980), onde se pode gerar e parametrizar pseudopotenciais de norma conservada. As pseudofunções de onda radiais definidas por ele são dadas por:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{ae}(r) & \text{para } r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & \text{para } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.20)$$

onde r_c é o raio de corte, R_l^{ae} é a pseudofunção de onda do átomo isolado e $p(r)$ é um polinômio de ordem $n=4$ dado por:

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i \quad (2.21)$$

Nesta expansão polinomial, o coeficiente c_1 é descartado para evitar uma singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$. Assim, podemos obter o pseudopotencial blindado para $r < r_c$ invertendo a equação de Schroedinger, que nesse caso é dada por:

$$V_{bl,l}(r) = \begin{cases} V_{ae}(r) & \text{para } r \geq r_c \\ E_l + \frac{(l+1)}{2r} p'(r) + \frac{1}{2} p''(r) + \frac{1}{2} p'(r)^2 & \text{para } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.22)$$

Uma vantagem desse método é que a pseudofunção de onda $R_{PSl}(r)$, e o pseudopotencial blindado $V_{bl,l}(r)$, são funções analíticas dentro do raio de corte r_c . Com isso, podemos generalizar o procedimento de Kerker aumentando a ordem n do polinômio $p(r)$. Os coeficientes adicionais darão uma maior liberdade variacional, permitindo uma investigação de propriedades de suavidade para uma família parametrizada de pseudopotenciais.

A suavidade do pseudopotencial pode ser facilmente obtida aumentando seu raio de corte. No entanto, a transferibilidade desse pseudopotencial é comprometida. O pseudopotencial de Troullier-Martins é uma generalização do método de Kerker, onde a ordem n do polinômio $p(r)$ é aumentada indo para seis em r_2 , assim tem-se que:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.23)$$

Os coeficientes a mais dão os graus de liberdade necessários para o pseudopotencial ficar mais suave, sem que aumente o raio de corte. O desenvolvimento de pseudopotenciais (PPs) efetivos e transferíveis para muitos

sistemas, são atualmente um campo ativo de pesquisa no ramo da Física Computacional (OLIVEIRA, 2016).

2.4 Estruturas Cristalinas

Podem-se classificar os sólidos com base na regularidade com que seus átomos e íons estão propensos uns em relação aos outros. Materiais cristalinos são materiais nos quais os átomos estão dispostos em um padrão periódico. A ordem atômica em sólidos cristalinos indica a formação de pequenos aglomerados atômicos de padrões repetidos. Portanto, ao descrever estruturas cristalinas, muitas vezes é conveniente dividir a estrutura em pequenas unidades repetidas chamadas célula unitária, que é para representar a simetria da rede, e todas as posições atômicas no cristal são geradas por uma transformação integral do comprimento da célula unitária ao longo de cada vetor da rede (KITTEL, 2006).

A célula unitária é a unidade estrutural básica de uma estrutura cristalina e estabelece a estrutura por meio de sua geometria e da posição dos átomos dentro dela. Algumas propriedades dos sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina do material ou da forma como seus átomos, íons e moléculas estão dispostos no espaço. Como muitas estruturas diferentes possíveis, às vezes é útil classificar as estruturas com base na estrutura da célula unitária ou no arranjo atômico (KITTEL, 2006).

2.4.1 Planos Cristalográficos

A orientação de um plano cristalino é determinada por três pontos não-colineares pertencentes ao plano. Se cada um destes pontos pertence a um eixo cristalino diferente, o plano pode ser especificado através das coordenadas dos pontos em termos dos parâmetros de rede a_1 , a_2 , e a_3 . Para facilitar a análise da estrutura dos cristais, porém, a orientação de um plano é geralmente expressa através de três índices, conhecidos como índices de Miller. Calculados através da aplicação das seguintes regras:

Segundo Kittel (2006), determinam-se os pontos de interseção entre os planos e os eixos cristalinos em termos dos parâmetros de rede a_1 , a_2 , e a_3 . Os eixos podem ser primitivos ou não. Calculam-se os recíprocos destes números e

determine os três menores números inteiros que estejam na mesma proporção. Estes números, colocados entre parênteses (hkl), são chamados de índices de Miller do plano.

Assim, os índices de Miller do plano são (142). No caso de um plano paralelo a um dos eixos cristalinos, o valor do índice correspondente a este eixo é 0. Quando a coordenada do ponto de interseção é negativa, isto é indicado pelo sinal negativo achando o índice correspondente. Os planos correspondentes às faces de um cristal cúbico, por exemplo, são (100), (010), (001), (100), (010) e (001), que correspondem às faces do cubo, representando coletivamente uma família. Grupos de planos com a mesma simetria são indicados colocando entre chaves os índices de Miller de um dos representantes do grupo (KITTEL, 2006).

Os índices $|uvw|$ de uma direção cristalina corresponde ao menor conjunto de números inteiros, que estão na mesma proporção que as projeções sobre os eixos cristalinos de um vetor na direção desejada. Assim, a direção $|100|$ corresponde ao eixo a. Nos cristais cúbicos, a direção $|kl|$ é perpendicular um plano $(\%k)$ com os mesmos índices, mas isto não se aplica aos outros sistemas cristalinos (KITTEL, 2006).

2.5 Zona de Brillouin

A célula unitária original da rede recíproca pode ser construída segundo o modelo de Wigner-Seitz, ou seja, um conjunto de planos bissectores perpendiculares aos vetores da rede recíproca que constituem a célula unitária original, com todas as propriedades simétricas da célula unitária recíproca. Essa unidade é chamada de primeira zona de Brillouin, que por definição é o menor volume completamente contido em um plano bissector perpendicular a um vetor de rede recíproca traçado a partir da origem (MARDER, 2010).

Foi o físico francês Léon Brillouin que formulou a condição de difração mais usada em Física do Estado Sólido, ou seja, na descrição da teoria das bandas de energia dos elétrons e de outros tipos de excitações elementares. Uma zona de Brillouin é definida como uma célula primitiva de Wigner- Seitz na rede recíproca.

Desse modo, trabalha-se no espaço recíproco, ou seja, no espaço dos k e dos G . Escolhe-se um vetor \mathbf{G} que ligue a origem a um ponto da rede recíproca.

Traçamos um plano perpendicular ao vetor G , passando pelo seu ponto médio. Este plano pertence à superfície de uma zona de Brillouin. Um feixe de radiação incidente no cristal será difratado se seu vetor de onda k tiver um módulo e uma direção. Assim, a construção de Brillouin revela todos os vetores de onda k que podem ser difratados pelo cristal.

O conjunto de planos perpendiculares ao ponto médio dos vetores da rede recíproca é importante para a teoria da propagação de ondas em cristais, já que qualquer onda cujo vetor de onda termina em um desses planos satisfaz a condição de difração. Estes planos dividem o espaço recíproco de um cristal em regiões, para uma rede quadrada. O quadrado central é a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca e é, portanto, uma célula primitiva desta rede. A célula central da rede recíproca tem uma importância especial na teoria dos sólidos e é conhecida como primeira zona de Brillouin. A primeira zona de Brillouin é o menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores da rede recíproca traçados a partir da origem. Historicamente, as zonas de Brillouin não fazem parte dos recursos usados pelos cristais para analisar a estrutura dos materiais, mas são importantes para a análise das bandas de energia dos elétrons em cristais.

Segundo Kittel (KITTEL, 1978), a configuração da zona de Brillouin é a única configuração utilizada na teoria de bandas eletrônicas e na expressão de excitações fundamentais em cristais.

Um conjunto de planos perpendiculares aos vetores da rede recíproca é de particular importância na teoria da propagação de ondas em cristais, uma vez que o vetor de onda associado é desenhado da origem a qualquer ponto desses planos, satisfazendo a condição de difração de Bragg (MARDER, 2010).

Capítulo 3

METODOLOGIA

3.1 Material e Métodos

Neste trabalho, investigamos o cristal orgânico do (1S)-(-)- α -Pineno, isômero do α -Pineno, que é constituído por 4 moléculas do α -Pineno (C₁₀H₁₆) em sua célula unitária. A estrutura cristalina é ortorrômbica e pertence ao grupo espacial P2₁2₁2₁(#19). A célula unitária do cristal contém parâmetros de rede $a=7,1944(6)\text{Å}$, $b=7,5920(3)\text{Å}$ e $c=15,9190(15)\text{Å}$, volume $V=869,49(11)\text{Å}^3$ e ângulos $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, e $\gamma=90^\circ$ (A. D. BOND e J. E. DAVIES, 2001). O CIF da estrutura cristalina foi obtido na plataforma *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* (Ver <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600536801016415>).

Nesta investigação serão obtidas as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal do isômero (1S)-(-)- α -Pineno. Para tanto, foi feito uso do código Quantum-Espresso, que é um conjunto integrado de códigos de computador, de código livre, para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais nanoestruturados. O Quantum-Espresso, é baseado no formalismo DFT, ondas planas e pseudopotenciais (GIANNOZZI, 2009; GIANNOZZI, *et al.*, 2017; GIANNOZZI, 2020). Em nossos cálculos, consideraremos o funcional de troca e correlação LDA e o funcional GGA baseado no PBE (Sigla para Perdew-Burke-Ernzerhof) (PERDEW, 1992).

A energia cinética de corte para expansão das ondas planas bem como os k -points na zona de Brillouin foram obtidos mediante cálculos de alto-consistência (SCF) (LIMA, 2009). Para otimização do cristal do (1S)-(-)- α -Pineno foram usadas energia de corte de 680,3 eV para os cálculos LDA e 544,2 eV para os cálculos GGA (PBE) e uma grade Monkhorst-Pack 4x4x4. As estruturas do estado fundamental para a nanoestrutura investigada serão dadas pelo seguinte limite de convergência: 1×10^{-8} eV, para o campo auto-consistente. A otimização da geometria do cristal foi

realizada usando cálculo de relaxamento de célula unitária variável (vc-relax), conforme implementado no código QE.

Por fim, uma das propriedades úteis para se investigar uma molécula ou cristal são suas propriedades ópticas. Estas propriedades podem ser utilizadas para encontrar as frequências da radiação óptica que podem ser absorvidas ou emitidas, com base em sua estrutura eletrônica. Para este fim, foram empregues um conjunto de códigos que vem com o pacote Quantum Espresso, denominado turbo TDDFT, que usa teoria de perturbação dependente do tempo para calcular espectros ópticos de moléculas (*Time-Dependent Density Functional Perturbation Theory – TDDFPT*). Os códigos turbo TDDFT utilizam uma abordagem que evita a necessidade de incluir um grande número de estados vazios adicionais no cálculo. Usa, portanto, o operador de projeção nos estados ocupados (MACIOGLU, O. B. *et al.* 2011).

3.2 Recursos e Equipamentos Disponíveis

As simulações computacionais para este trabalho foram realizadas no Laboratório de Física Teórica e Modelagem Computacional, Universidade Estadual do Piauí, Campus Poeta Torquato Neto, em Teresina-PI. Este laboratório computacional foi estabelecido por meio de financiamento do CNPq, através do projeto aprovado na chamada Universal MCTI/CNPq N° 014/2014. Vale ressaltar que um segundo projeto foi aprovado na chamada Universal MCTIC/CNPq N° 28/2018, proporcionando revitalização de máquinas danificadas. Este laboratório está em pleno funcionamento.

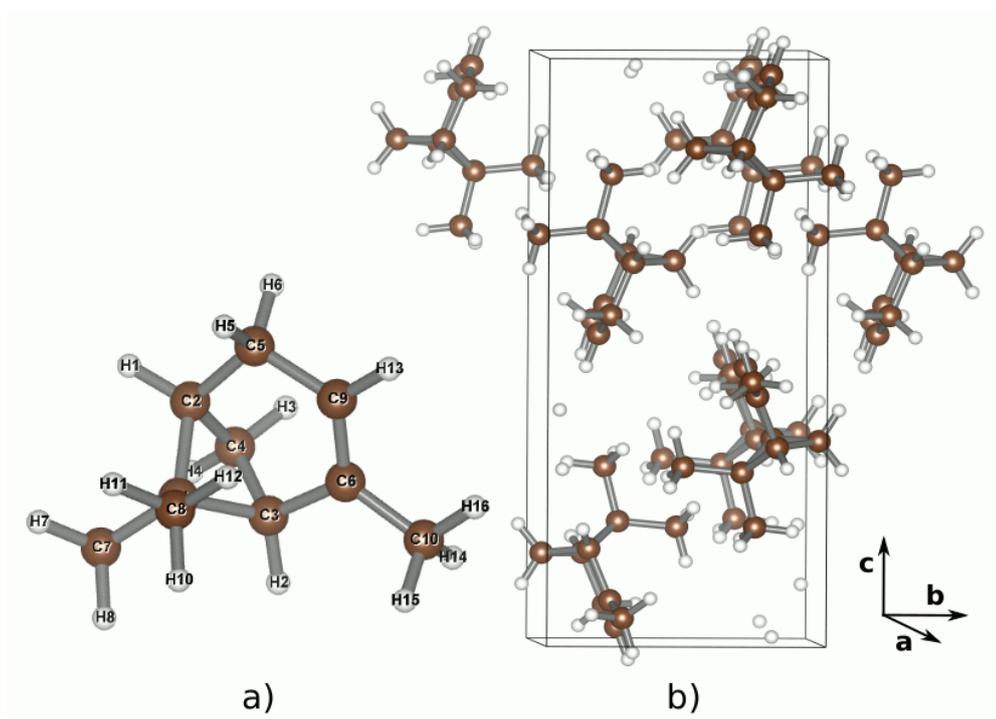
Capítulo 4

RESULTADOS

4.1 Propriedades Estruturais

A figura 01. a) mostra a molécula do α -Pinoeno, indicando a representação espacial e os átomos que formam a molécula. Aqui, os átomos de Carbono (C) são representados pelas esferas marrons e os átomos de Hidrogênio (H) pelas esferas brancas. A figura 01. b) é uma representação da célula unitária do cristal do (1S)-(-)- α -Pinoeno, mostrando a disposição das moléculas constituintes do cristal.

Figura 01: (1S)-(-)- α -Pinoeno.



Legenda: a) Disposição espacial da molécula do cristal do α -Pinoeno (C₁₀H₁₆). As esferas marrons são os átomos de Carbono e as esferas brancas os átomos de Hidrogênio. b) Célula unitária do cristal do (1S)-(-)- α -Pinoeno, mostrando a disposição das moléculas constituintes do cristal na caixa com parâmetros $a=7,1944(6)$ Å, $b=7,5920(3)$ Å e $c=15,9190(15)$ Å, volume $V=869,49(11)$ Å³ e ângulos $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, e $\gamma=90^\circ$.

A Tabela 01, mostra os parâmetros estruturais do cristal do 1S)-(-)- α -Pineno com base em cálculos utilizando os funcionais LDA e GGA (PBE). Para os cálculos em nível LDA observamos um decréscimo nos parâmetros a, b e c, enquanto os cálculos GGA (PBE) apresentam um acréscimo nos mesmos parâmetros. Vale destacar que os ângulos para os dois casos permanecem inalterados, ou seja, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Vale destacar que o parâmetro c é aquele que sofre maior desvio em comparação aos demais parâmetros a e b e o dado experimental, sendo $c = -1,8489$ (0,6819) para o cálculo LDA (GGA). Em geral os desvios observados não são significativos, mostrando boa concordância entre os parâmetros calculados e o experimental.

Tabela 1 - Parâmetros Estruturais do Cristal do 1S)-(-)- α -Pineno com base em cálculos utilizando os funcionais LDA e GGA (PBE).

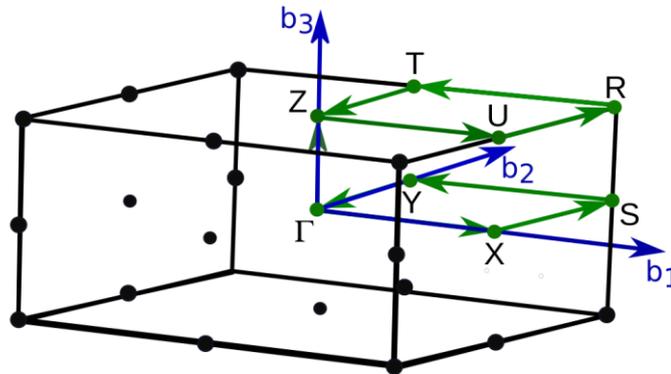
-	a (Å)	Δa	b(Å)	Δb	c(Å)	Δc	V(Å³)	ΔV
Exp.	7,1944(6)	-	7,5920(3)	-	15,9190(15)	-	869,49(11)	-
LDA	6,4218	-0,7726	6,8157	-0,7763	14,0701	-1,8489	615,84	-253,65
GGA (PBE)	7,6374	0,443	8,0176	0,4256	16,6009	0,6819	1016,54	147,01

Fonte: autoria própria.

4.2 Propriedades Eletrônicas

A estrutura da banda Kohn-Sham descreve as autoenergias eletrônicas $E_n(\mathbf{k})$ em função de um conjunto de números quânticos que formam os componentes de um vetor de onda $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$, sendo n o número de bandas. Usualmente, as autoenergias são obtidas, na primeira zona de Brillouin, mediante cálculos realizados ao longo de um caminho contendo um conjunto selecionado de pontos de alta simetria. Para o cristal do (1S)-(-)- α -Pineno, o caminho na primeira zona de Brillouin usado para o cálculo da estrutura de bandas é mostrado na Fig 02. Aqui, $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,0,0)$, $S(1/2,1/2,0)$, $Y(0,1/2,0)$, $Z(0,0,1/2)$, $U(1/2,0,1/2)$, $R(1/2,1/2,1/2)$ e $T(0,1/2,1/2)$ são pontos de alta simetria.

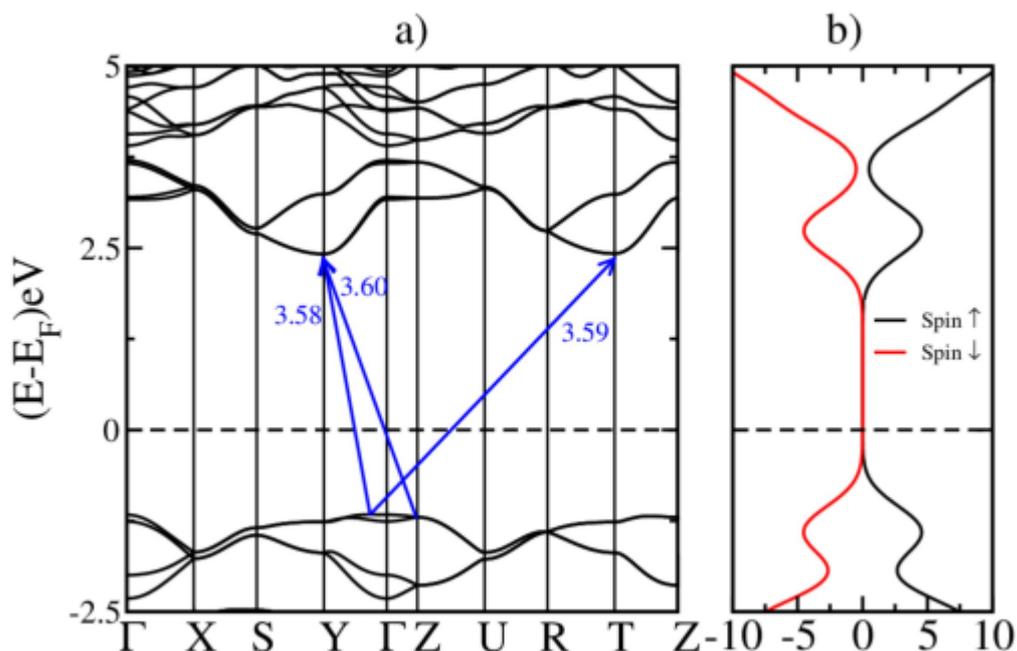
Figura 02: Primeira Zona de Brillouin.



Legenda: Primeira Zona de Brillouin mostrando os caminhos de alta simetria considerados para o cálculo das estruturas de bandas eletrônicas. Os pontos $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,0,0)$, $S(1/2,1/2,0)$, $Y(0,1/2,0)$, $Z(0,0,1/2)$, $U(1/2,0,1/2)$, $R(1/2,1/2,1/2)$ e $T(0,1/2,1/2)$ os pontos de alta simetria.

A estrutura das bandas eletrônicas obtidas por meio dos cálculos LDA e GGA (PBE) são representadas nas figuras 03 e 04. Em ambos os casos são indicados o ponto mais alto da banda de valência (BV) e o ponto mais baixo da banda de condução (BC) estão em Γ e Y, respectivamente.

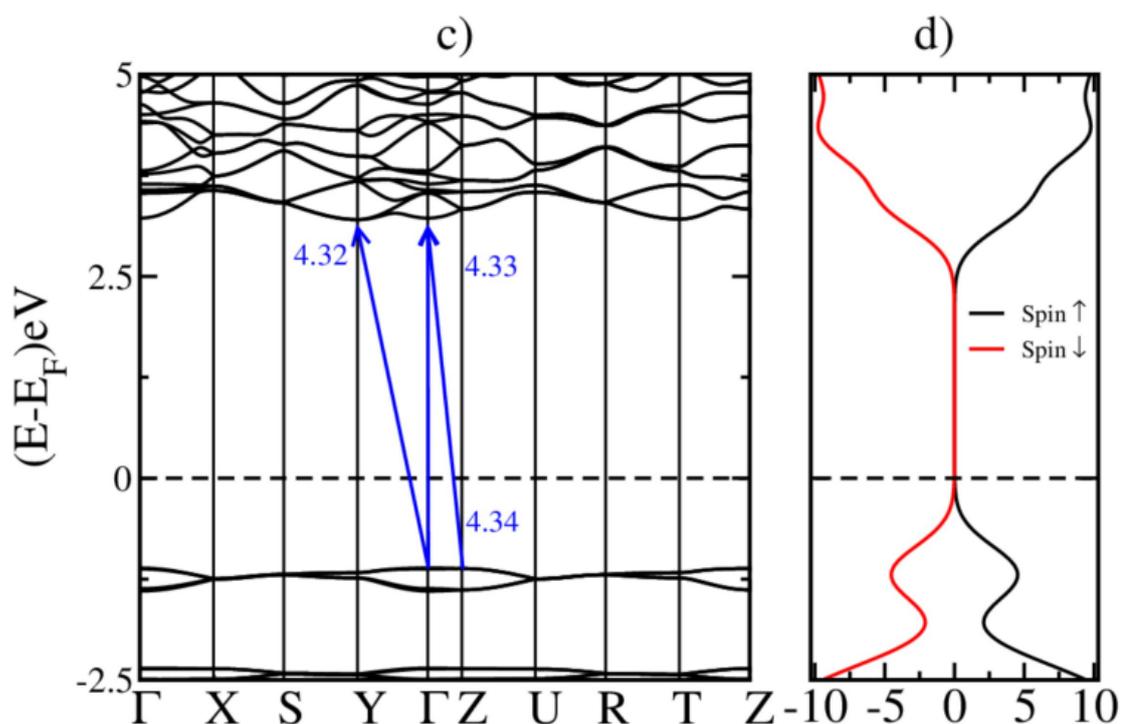
Figura 03: Gráfico de Estrutura de Banda Eletrônica LDA



Legenda: Cálculos da estrutura da banda eletrônica para o cristal do (1S)-(-)- α -pineno. Os cálculos LDA forneceram uma transição indireta ao longo do caminho $\Gamma\Gamma$ para Y com um *gap* de energia de cerca de 3,60 eV. Um *gap* secundário indireto pode ser observado ao longo do caminho Γ para T de 3,59 eV. A linha tracejada em zero representa o nível de Fermi.

O caminho de $\Gamma\Gamma$ para Y, retratam as transições eletrônicas mais relevantes, caracterizando uma transição indireta com um *gap* de energia principal de cerca de 3,60 eV para o cálculo LDA. Um *gap* secundário indireto pode ser observado ao longo do caminho $\Gamma\Gamma$ para T com *gap* de energia da ordem de 3,59 eV.

Figura 04: Gráfico de Estrutura de Banda Eletrônica GGA

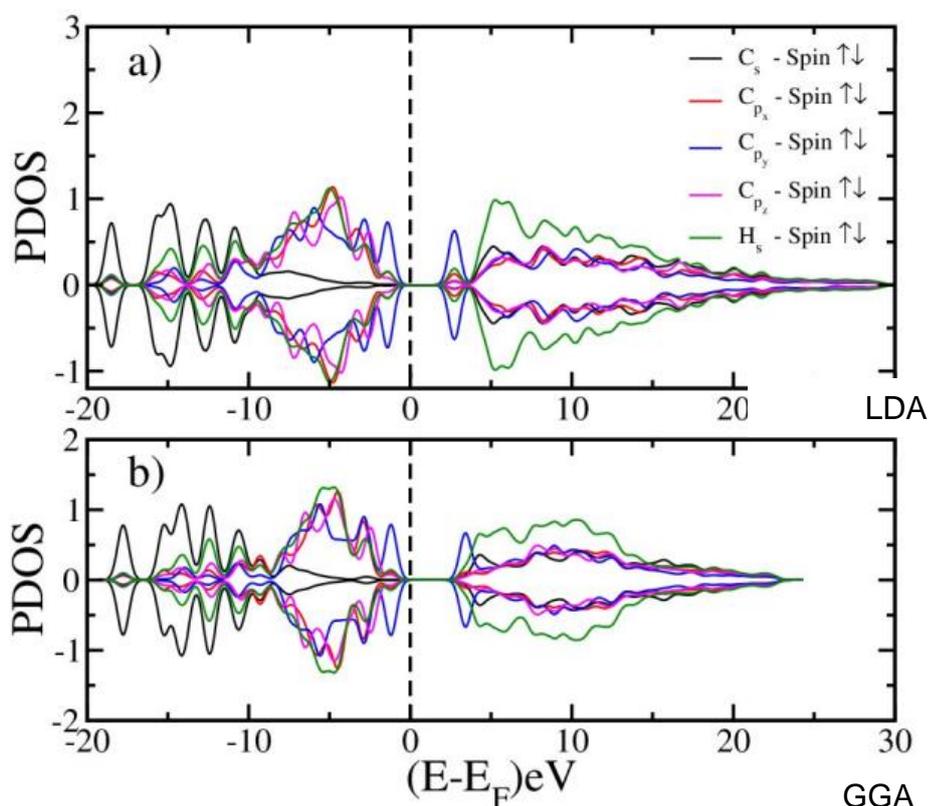


Legenda: Cálculos da estrutura da banda eletrônica para o cristal do (1S)-(-)- α -pineno. Os cálculos GGA (PBE) indicam uma transição indireta ao longo do caminho Γ para Y com valor de 4,32 eV. Um *gap* secundário indireto é observado ao longo do caminho Γ para T de valor 4,33 eV. A linha tracejada em zero representa o nível de Fermi.

Os caminhos de $\Gamma\Gamma$ para Y, em cada caso, retratam as transições eletrônicas mais relevantes, caracterizando uma transição indireta com um *gap* de energia de cerca de 4,32 eV para o cálculo GGA(PBE). Um *gap* secundário indireto pode ser observado ao longo do caminho $\Gamma\Gamma$ para T com *gap* de energia da ordem de 4,33 eV para o cálculo GGA (PBE).

A figura 05 mostra a densidade parcial de estados (PDOS) do LDA e GGA para spin-up e spin-down, para a molécula do (1S)-(-)- α -pineno. Uma vez que ambas as densidades de estados são simétricas, o spin total é nulo. Na região de energia mais próximo do nível de Fermi uma grande contribuição para a PDOS vem dos orbitais tipo p_z dos átomos de carbono utilizando os funcionais LDA e o GGA. É possível observar concordância entre os cálculos LDA e GGA (PBE). Em cada caso, as curvas da PDOS, para os *spins Up* e *Down*, mostram-se simétricas em toda a região do espectro de energia. Isto indica que não há desemparelhamento de elétrons, tampouco magnetização espontânea do cristal do (1S)-(-)- α -pineno.

Figura 05: Gráfico De Densidade Parcial de Estados (PDOS) e contribuições dos orbitais LDA e GGA.



Legenda: Densidade Parcial de estados (PDOS) do cristal do (1S)-(-)- α -pineno. E as contribuições dos orbitais.

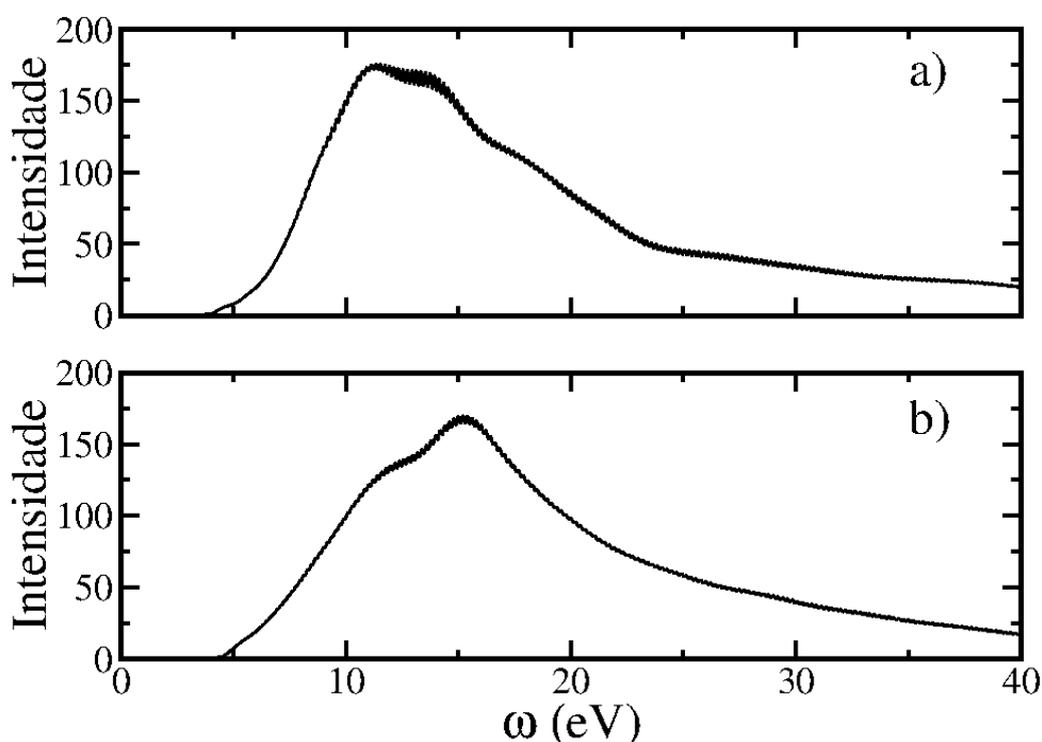
4.3 Absorção Óptica

Em trabalhos anteriores, a exemplo, podemos citar estudos para L-asparagina monoclinica anidra (ZANATA, G. *et al.* 2014), α -glicina monoclinica

(FLORES, M. Z. S. *et al.* 2008), e cisteína ortorrômbica (CÂNDIDO-JÚNIOR, J. R. *et al.* 2011). Para as estruturas citadas encontramos *gaps* indiretos de energia calculados utilizando a DFT de 4,23 eV para a L-asparagina monoclínica anidra, de 4,89 eV para a α -glicina de 4,52 eV para a cisteína. Ambos em boa concordância com aqueles resultados obtidos experimentalmente por meio de medidas ópticas. Neste trabalho, por meio de cálculos via DFT, empregando os funcionais de troca e correlação LDA e GGA (PBE), obtivemos para o cristal do (1S)-(-)- α -pineno, *gaps* indiretos principais estimados em 3,60 eV e 4,32 eV, respectivamente. Vale ressaltar que nossos resultados teóricos estão em boa concordância com aqueles resultados obtidos nos trabalhos citados previamente.

Não obstante, propriedades ópticas de compostos químicos têm sido temas de interesse de pesquisadores e da indústria. Isto tem ocorrido devido à diversidade de aplicações e inovações tecnologia que estas propriedades de interesse podem proporcionar. Neste sentido, uma investigação da propriedade de absorção óptica do cristal do (1S)-(-)- α -pineno, pode ser relevante. Neste sentido, a figura 06 mostra a absorção óptica do material em consideração no intervalo de energia de zero a 40 eV. Para os cálculos LDA o pico de absorção encontra-se em torno de 11,3 eV, enquanto para os cálculos GGA (PBE) de 15,2 eV. Isto indica que o α -pineno absorve luz principalmente numa faixa entre 80 nm e 110 nm, no limiar do azul para a região do ultravioleta.

Figura 06: Gráficos Ópticos.



Legenda: Absorção óptica para o cristal do (1S)-(-)- α -pineno no intervalo de energia de zero a 40 eV. a) Cálculos LDA indicam pico de absorção em torno de 11,3 eV. b) Cálculos GGA (PBE) indicam pico de absorção em torno de 15,2 eV. Este resultado mostra que o α -pineno absorve luz, principalmente, numa faixa entre 80 nm e 110 nm, no limiar do azul para a região do ultravioleta.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, Investigamos o cristal 1S)-(-)- α -pineno realizando simulações computacionais sob a abordagem DFT. Foram obtidas as propriedades estruturais, eletrônicas e absorção óptica. Os cálculos realizados para obtenção das propriedades de interesse tomaram como base os funcionais de troca e correlação LDA e GGA (PBE). As propriedades estruturais obtidas em nível teórico estão em bom acordo com os dados experimentais tomados como base. Ocorrendo um decréscimo nos parâmetros a , b e c para os cálculos LDA, enquanto os cálculos GGA (PBE) apresentam um acréscimos nos mesmos parâmetros. Vale destacar que o parâmetro c foi aquele que sofreu maior desvio em comparação aos demais parâmetros a e b e o dado experimental, sendo $\Delta c = -1,8489$ (0,6819) para o cálculo LDA (GGA). Em ambos os casos não houve alteração nos parâmetros α , β e γ .

No que concerne as estruturas das bandas eletrônicas obtidas através dos cálculos LDA e GGA (PBE), ambos indicam que as transições eletrônicas mais relevantes ocorrem ao longo dos caminhos $\Gamma\Gamma$ para Y com valores nos *gaps* indiretos em torno de 3,5812 eV para o cálculo LDA e 4,3155 eV para o cálculo GGA (PBE). Um *gap* secundário indireto é observado ao longo do caminho $\Gamma\Gamma$ para T com energia da ordem de 3,5862 eV para o cálculo LDA e 4,3219 eV para o cálculo GGA (PBE). Contextualizando este resultado, ressaltamos que no campo da simulação de cristais orgânicos alguns deles podem se comportar como semicondutores ou isolantes. Por exemplo, cristais de aminoácidos como alanina, leucina, isoleucina, glicina e L-histidina se comportam como semicondutores de *gap* largo (P. R. Tulip 2005, E. W. S. Caetano et al. 2005, PEREIRA, F. A. R. et al. 2023). Também podemos citar os cristais da L-asparagina monoclinica anidra (ZANATA, G. et al. 2014), do ácido L-aspárticos anidros (A. M. Silva. et al. 2012), da L-serina anidro (S. N. Costa. et al. 2013) e do ácido palmítico (SANTOS, J. G. S. et al. 2021) com esta mesma propriedade. Além disso, também foi apontado que os cristais anidros de

bases de ADN também se comportam como semicondutores de *gap* largo (J. F. F. Maia. et al. 2011). Com base no exposto e nos resultados teóricos obtidos, podemos inferir para o cristal do (1*S*)-(-)- α -pineno a característica de um material semicondutor de *gap* largo.

Por fim, enfatizamos absorção óptica do cristal do (1*S*)-(-)- α -pineno. Nossos resultados mostram um espectro de absorção em um intervalo de energia de zero a 40 eV. Aqui é possível observar uma região de absorção com um pico variado entre 11,3 eV (80 nm) e 15,2 eV (110 nm). Todo espectro equivale a uma faixa de absorção no limiar do azul para a região do ultravioleta.

Em síntese, a caracterização de propriedades materiais como o α -pineno em, termos de suas propriedades de transporte eletrônico, que dependem de suas estruturas de bandas, propriedades ópticas, são relevantes para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos em bionanoeletrônica, podendo contribuir para o avanço no desenvolvimento de sistemas sustentáveis, biodegradáveis, biocompatíveis e de baixo custo (ZANATA, G. et al. 2014, IRIMIA-VLADU, M. et al. 2011, PARPURA, V. 2012). Em adição, ressaltamos que outras propriedades relevantes do α -pineno como função dielétrica, fônons, além de propriedades termodinâmicas, poderão ser investigadas como sequência deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABEBE, T., HAILU, A., WOLDEYES, M., MEKONEN, W., BILCHA, K.; CLOKE, T., FRY, L., SEICH AL BASATENA, N.K., CORWARE, K., MODOLELL, M. Local increase of arginase activity in lesions of patients with cutaneous leishmaniasis in Ethiopia. **PLoS neglected tropical diseases**, v. 6, n. 6, p. e1684, 2012.

BACHELET, G.; HAMANN, D.; SCHLUTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. **Physical Review B**, APS, v. 26, n. 8, p. 4199, 1982.

BAKKALI, F. et al. **Biological effects of essential oils – A review**. Food and Chemical Toxicology, v. 46, p. 446-475, 2008.

BAUMGARTEN, L. **Síntese de catalisadores suportados em alumina para reações catalíticas do alfa- pineno**. 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Secretarias Regionais SC, PR e RS. Disponível em: <https://www.s bqsul2019.com.br/arquivo/downloadpublic?q=YToyOntzOjY6InBhcmFtcyl7czozNDoiToxOntzOjEwOiJJRF9BUiFVSZPljtzOjM6ljc3NSI7fSI7czoxOiJoljtzOjMyOjI4NjRIN2Y3NTMyMjc1NTRkNWY1ZTMwNjFhNTcxODQ1MCI7fQ%3D%3D>. Acessado em: 04 nov. 2022.

BECKE, A. D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules, **The Journal of Chemical Physics**.1988.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange, **The Journal of Chemical Physics** **98**.1993.

BLANKSBY, S. J.; ELLISON, G. B. **Acc. Chem. Res.** 2003.

BOND, A. D.; DAVIES, J. E. (1S)- (±)-a-Pinene. **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. 57, p. o1039-o1040, 2001.

BOUZENNA, H., HFAIEDH, N., GIROUX-METGES, M. A., ELFEKI, A., & TALARMIN, H. Potential protective effects of alpha-pinene against cytotoxicity caused by aspirin in the IEC-6 cells. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 93, p. 961-968, 2017.

CAETANO, E. W. S. *et al.* **Anhydrous proline crystals: Structural optimization, optoelectronic properties, effective masses and Frenkel exciton energy**. JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, p. 36/0022-3697-48, 2018.

CAETANO, E. W. S.. *et al.* **AIP Conf. Proc.** 772, 1095, 2005.

CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 2012

CÂNDIDO-JÚNIOR, J. R. *et. al.* **Chem. Phys. Lett.** 512, 208, 2011.

CASTANHEIRO, J.E.; RAMOS, A.M.; FONSECA, I.; VITAL, J. **The acid-catalysed reaction of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes.** *Catalysis Today*, 2003. 82 p. 187-193.

CASTANHEIRO, J.E.; RAMOS, A.M.; FONSECA, I.; VITAL, J. **Hydration of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes.** *Catalysis Today*, 2005. 104: p. 296-304.

CEPERLEY, D. M.; Alder, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method, **Phys. Rev. Lett.** 45 (1980) 566–569.

CHEN, W., LIU, Y., LI, M., MAO, J., ZHANG, L., HUANG, R., YE, L. ANTI-tumor effect of α -pinene on human hepatoma cell lines through inducing G2/M cell cycle arrest. **Journal of pharmacological sciences**, v. 127, n. 3, p. 332-338, 2015.

CHIU, C. C., KEELING, C. I., & BOHLMANN, J. **Toxicity of pine monoterpenes to mountain pine beetle.** *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 8858, 2017.

CORMA, A.; IBORRA S., VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews**, 2007. 107: p. 2411-2502.

COSTA. S. N. et al. **Cryst. Growth Des**, 2013.

DE GROOT, ANTON C.; SCHMIDT, ERICH. **Essential oils, part III: chemical Composition.** *Dermatitis*, v. 27, n. 4, p. 161-169, 2016.

DHAR, F. et al. **Synthes, Antimicrobial Evaluation, and structure-activity relationship of α -Pinene Derivates** *J. Agric. Food Chem*, v.62 p. 3548–3552, 2014.

DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom, **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society** 26 (3) (1930) 376–385.

ERNZERHOF, M. SCUSERIA, E. G. Assessment of the perdew–burke–ernzerhof exchange correlation functional, **The Journal of Chemical Physics** 110 (11) (1999) 5029–5036.

EUWEMA, R. N., WILHITE, D. L., & SURRATT, G. T. General Crystalline HartreeFock Formalism: Diamond Results. **Physical Review B**, 7(2), 818, 1993.

FLORES, M. Z. S. *et al.* **Phys. Rev.** 2008.

FRANCA, E.F. **Estudo cristalográfico de compostos de platina(ii) e de níquel(ii) com ditiocarbimato.** [Dissertação]. Uberlândia: UFU. 2005.

FRAZÃO, N. F. **Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros Princípios.** [Dissertação]. São Luis: UFMA. 2009.

GIANNOZZI, P. et al. Quantum ESPRESSO toward the exascale, *J. Chem. Phys.*, v. 152, p. 154105, 2020.

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software

project for quantum simulations of materials. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

GIANNOZZI, P. et al. **Recursos avançados para modelagem de materiais com o Quantum ESPRESSO**. **J. Phys.: Condens.** 2017. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/aa8f79/meta>. Acessado em: 16 mai. 2023.

GIUSTINO, F. **Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions**. United Kingdom: Oxford University Press, 2014

HU, KAO, *et. al.* **VESTA: Um modelo de avaliação de qualidade de software baseado em exibição para gerenciamento de evolução de software**. 22^a Conferência Internacional sobre Engenharia de Software e Engenharia do Conhecimento, SEKE 2010.

IRIMIA-VLADU, M.; SARICIFTCI, N. S.; BAUER, S. Exotic materials for bio-organic electronic. **J. Mater. Chem.** v. 21, p. 1350, 2011.

JI, H.; LI, X.; ZHANG, H. Natural products and drug discovery. Can thousands of years of ancient medical knowledge lead us to new and powerful drug combinations in the fight against cancer and dementia? **EMBO Rep.** 2009.

JUCÁ, D. M. **Propriedade farmacológicas dos monoterpenos, α e β -pineno no músculo liso Gastrointestinal de ratos: Efeitos miorelaxantes e pró-cinético**. [Dissertação].Ceará: UFC. 2007.

K. BURKE, J. P. PERDEW, M. Ernzerhof, why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging, **The Journal of Chemical Physics** 109 (10) (1998) 3760–3771.

KARTHIKEYAN, R., KANIMOZHI, G., PRASAD, N. R., AGILAN, B., GANESAN, M., & SRITHAR, G. Alpha pinene modulates UVA-induced oxidative stress, DNA damage and apoptosis in human skin epidermal keratinocytes. *Life sciences*, v. 212, p. 150-158, 2018.

KATIYAR, C, KANJILAL, S, GUPTA, A, KATIYAR, S. **Drug discovery from plant sources: An integrated approach**. *AYU (An Int Q J Res Ayurveda)*. 2012; 33:10.

KERKER, G. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics, IOP Publishing**, v. 13, n. 9, p. L189, 1980.

KIM, D. et al. Alpha-Pinene Exhibits Anti-Inflammatory Activity through the Suppression of MAPKs and the NF- κ B Pathway in Mouse Peritoneal Macrophages. **The American Journal of Chinese Medicine**, v.43, n.4, p.731– 742, 2015.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 5. ed. [S. I.]: John Wiley SONS, INC, PUBLICATION, 1978.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlati effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, V. 17, Issues 3–4, 1999.

LEE, W. YANG, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, **Phys. Rev. B** 37 (1988) 785–789.

LIMA, K. A. L. et al. Adsorption of carbon dioxide and ammonia in transition metal-doped boron nitride nanotubes. **Journal of Molecular Modeling**, v. 25, n. 12, p. 359, dez. 2019.

LOPES, K. S. *et al.* **Identification of bioactive compounds and cytogenotoxicity of the essential oil from the leaves of Croton heliotropiifolius Kunth**. J. Toxicol. Environ. Health A. 2022.

MACIOGLU, O. B. *et al.* **turboTDDFT – A code for the simulation of molecular spectra using the Liouville–Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory**. Computer Physics Communications v. 182, p. 1744–1754, 2011.

Maia, J. F. F.; et al. **J. Chem. Phys.** 2011.

MÄKI-ARVELAA, P., B. HOLMBOMA, T. SALMIA, AND D.Y. MURZINA, Recent Progress in Synthesis of Fine and Specialty Chemicals from Wood and Other Biomass by Heterogeneous Catalytic Processes. **Catalysis Reviews**, 2007.

MARDER, M. P. **Condensed Matter Physics**. 2. ed. [S. I.]: John Wiley SONS, INC, PUBLICATION, 2010.

MARQUES, R. M. B. *et al.* **Pharmacokinetic and toxicological prediction of the chemical constituents of the essential oil of the leaves of Croton heliotropiifolius Kunth**. **Journal of toxicology and environmental health**. 2023.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**, Cambridge University Press, United Kingdom, 2004.

MATSUO, A. L. et al. **α -Pinene isolated from Schinus terebinthifolius Raddi (Anacardiaceae) induces apoptosis and confers antimetastatic protection in a melanoma model**. Biochemical and Biophysical Research Communications, v.411, p.449–454, 2011.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. **Special points for Brillouin-zone integrations**. Phys. R B, v. 13, p. 5188-92, 1976.

MONTEIRO, J.L.F.; VELOSO, C.O. **Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals**. **Topics in Catalysis**, 2004. 27: p. 169-180.

OLIVEIRA, F. W. **Teste de pseudopotenciais tipo Troullier-Martins para o pacote SIESTA aplicados aos metais de transição dicalcogenados / Francisco Wendel de Oliveira**, 2016.

PARPURA, V. **Getting close to the action** . Nat. Nano, v. 7, p. 143-145, 2012. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.22>.

PEDROZA, A. C. **Teoria do funcional da densidade: uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica**, Physicae Organum 2 (2016) 1–14.

PERDEW, J. P. K. BURKE, M. Ernzerhof, generalized gradient approximation made simple, **Phys. Rev. Lett.** 1996.

PERDEW, J. P. ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, **Phys. Rev. B.** 1981.

PERDEW, J. P.; BURKE, K; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, v.77, p. 3865-8, 1996. **Erratum Phys. Rev. Lett.**, v.78, p. 1396, 1997.

PERDEW, J. P.; K. BURKE, M. Nonlocality of the density functional for exchange and correlation: Physical origins and chemical consequences. **The Journal of Chemical Physics.** 1998.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical review B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, jun. 1992.

PEREIRA, F. A. R. *et al.* On the structural, electronic, and optical properties of L-histidine crystal: a DFT study. **Journal of Molecular Modeling**. v. 29, p. 205, 2023.

PISANI, C., & DOVESI, R. Exact-exchange Hartree–Fock calculations for periodic systems. I. Illustration of the method. **International Journal of Quantum Chemistry**, 17(3), 501-516, 1980.

RAPPOPORT, N. R. M. CRAWFORD, F. FURCHE, K. BURKE, **which functional should I choose?** 2008.

S. H. VOSKO, L. WILK, M. NUSAIR, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, **Canadian Journal of Physics** 58 (8) (1980) 1200–1211.

SANTOS, J. G. S. *et al.* Computational structural, electronic and optical properties of the palmitic acid in its C form. **Journal of Molecular Modeling**. v. 27, p. 145, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05580-x>. Acessado em: 12 mai. 2023.

SHOLL, D. D.; STECKEL, J. A. **Density Functional Theory**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

SILVA, A. C. R. *et al.*, D.S. **Biological Activities of α -Pinene and β -Pinene Enantiomers Molecules**, v.17, p.6305-6316, 2012.

SILVA, A. M. *et al.* **Phys. Rev.** 2012.

SILVA, A. M. *et al.* Vibrational Spectroscopy and Phonon-Related Properties of the L-Aspartic Acid Anhydrous Monoclinic Crystal. **The Journal of Physical Chemistry. A**, v. 119, p. 11791-11803, 2015.

SILVA, D. M.V. **Análise das Propriedades Física e Estruturais de Nanofios de Ouro**. 2006.

SLATER, T. **Physical Review**, 1951.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 9ª edição, v.1. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, **The Journal of Physical Chemistry** 98 (45) (1994) 11623–11627.

SZABO, A. OSTLUND, N. S. **Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, McGraw-Hill, New York, 1989.

TAKAYAMA, C, et al. Gastroprotective and ulcer healing effects of essential oil from *Hyptis spicigera* Lam. (Lamiaceae). **J Ethnopharmacol**. Elsevier Ireland Ltd; 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jep.2011.03.002>. Acessado em: 12 de mai. 2023.

TRAYNOR, R.M., S.G. TRAYNOR, AND R.L. **Webb, Naval Stores, Pulp Chemical Association**, ed. D.F. Zinkel and J. Russels. 1989, New York. Chap.12, p. 479.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical review B**, APS, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.

TULIP, P. R.; CLARK, S. J. **Phys. Rev. B** 71, 195117, 2005.

TURKEZ H, AYDIN E. **In vitro assessment of cytogenetic and oxidative effects of -pinene**. *Toxicol Ind Health* [Internet]. 2013;1–9. Disponível em: <http://tih.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0748233713498456>. Acessado em: 12 mai. 2023.

TURNER, ALEXANDER J; MOLINER, VICENTE; WILLIAMS, IAN H. Refinamento estrutural do estado de transição com GRACE e CHARMM: modelagem QM/MM flexível para lactato desidrogenase. **Phys. Chem. Chem. Física**, 1999, 1, 1323-1331.

VESTA: Um modelo de avaliação de qualidade de software baseado em exibição para gerenciamento de evolução de software. **Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications**. Disponível em: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600536801016415>. Acessado em: 22 jun. 2022.

VIANNA, J. M.; FAZZIO A.; CANUTO, Sylvio. **Teoria Quântica de Sólidos**. Livrariada Física, São Paulo, 2004.

WANG, J. P. Perdew, *Spin* scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit, **Phys. Rev. B**, 1991.

WANG, W., LI, N., LUO, M., ZU, Y., EFFERTH, T. **Antibacterial activity and anticancer activity of Rosmarinus officinalis L. essential oil compared to that of its main components.** *Molecules*, v. 17, n. 3, 2012.

ZANATA, G. *et al.* **L-asparagine crystals with wide gap semiconductor features: Optical absorption measurements and density functional theory computations.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, p. 124511-14, 2014.

ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Physical Review B**, APS, v. 18, n. 10, p. 5449, 1978.