Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo *ab initio* de fulerenos menores e C_{60} e seus derivados para aplicações em eletrônica molecular

Lucas Viani

Dissertação apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos

Comissão Examinadora:

Profa. Maria Cristina dos Santos (IF/USP)

Prof. Adalberto Fazzio (IF/USP)

Prof. Fernando Alvarez (IF/UNICAMP)

Maria Cristina dos Santos

São Paulo
2006

SBI-IFUSP

305M810T4630

[Handwritten signature]

Prof. Celso Luiz Lima
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

dy. 16/11/06.

537.5

V 616 e

M

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Viani, Lucas

Estudo ab initio de fulerenos menores e 'C IND.60'
e seus derivados para aplicações em eletrônica
molecular. São Paulo, 2006.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e
Mecânica.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Estrutura Eletrônica;
2. Dispositivos eletrônicos moleculares;
3. Fulerenos;
4. Dopagem nitrogênio;
5. Dopagem Boro;

USP/IF/SBI-072/2006

à minha mãe e irmã.

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Profa. Maria Cristina dos Santos, por me orientar desde a iniciação científica até o mestrado de forma exemplar.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de estudos concedida.

Estudo *ab initio* de fulerenos menores e C_{60} e seus derivados para aplicações em eletrônica molecular

Resumo

O objetivo desta dissertação é estudar os efeitos estruturais e eletrônicos em fulerenos menores e C_{60} causados pela dopagem substitucional com boro e nitrogênio para aplicações em eletrônica molecular. Estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais de possíveis retificadores moleculares formados por pares de fulerenos menores dopados com boro e nitrogênio. A molécula $C@C_{59}N$ foi estudada e suas propriedades estruturais e eletrônicas comparadas com as do endofulereo $N@C_{60}$.

No estudo da dopagem dos fulerenos utilizamos o método semiempírico Parametric Method 3 (PM3). Foram calculadas as geometrias de equilíbrio e os calores de formação, que serviram para investigar a estabilidade relativa dessas moléculas. Para cada dopante identificamos os sítios de substituição que mais favorecem à estabilidade termodinâmica das moléculas. Dentre todos os fulerenos menores estudados os isômeros do C_{50} atingiram a maior estabilidade quando comparados com o C_{60} .

Com os pares de moléculas mais estáveis obtidas no trabalho anterior, montamos os retificadores em uma estrutura do tipo D-ponte-A, onde D e A representam doador e aceitador de elétrons. Para as moléculas isoladas, calculamos as estruturas eletrônicas através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional BLYP e a base 6-31G*. No caso dos pares usamos o método DFT com o funcional B3LYP e a base 3-21G* para obter as geometrias de equilíbrio e as estruturas eletrônicas. Aplicando um campo elétrico sobre as moléculas, investigamos a facilidade de transferência de cargas entre fulerenos. Concluímos que fulerenos menores possuem um grande potencial para construção de um diodo molecular.

As propriedades da molécula hipotética $C@C_{59}N$ foram comparadas com as bem conhecidas C_{60} , $C_{59}N$ e $N@C_{60}$. A energia de ligação por átomo da molécula é comparável às energias de ligação dos outros fulerenos, em particular do seu isômero $N@C_{60}$. Devido à tendência dos azafulerenos em formar dímeros, verificamos a estabilidade da molécula $(C@C_{59}N)_2$ quando comparada com o dímero $(N@C_{60})_2$. Tanto as geometrias quanto as estruturas eletrônicas foram calculados via DFT, B3LYP/6-31G*. Concluímos deste estudo que a molécula $C@C_{59}N$ é estável energeticamente, como também a interessante possibilidade do uso do dímero $(C@C_{59}N)_2$ como um bit quântico.

***Ab initio* study of small fullerenes and C_{60} and its derivatives for applications in molecular electronics**

Abstract

The present dissertation is devoted to the study of the effects on small fullerenes and C_{60} caused by the substitutional doping of boron and nitrogen for applications in molecular electronics. Electronic and structural properties of molecular rectifiers formed by small fullerenes doped with boron and nitrogen have been studied. The molecule $C@C_{59}N$ has been investigated and its structural and electronic properties compared with those of the endofullerene $N@C_{60}$.

To study the doping of the fullerenes we used the semiempirical method Parametric Method 3 (PM3). Ground state conformations and heats of formation were obtained and used to investigate the relative molecular stability. We identified the most favorable molecular substitution sites for the thermodynamic stability of each dopant. Among all small fullerenes investigated, the isomers of C_{50} reached the largest stability when compared with C_{60} .

Molecular rectifiers with a structure of the type D-bridge-A, where D and A indicate electron donor and acceptor, respectively, were built with the most stable pairs found in the previous part of. The Density Functional Theory (DFT) with the functional BLYP and the base 6-31G* was used to calculate the electronic structures of the isolated molecules. Geometry optimizations and electronic structures of the pairs, were carried by DFT, B3LYP/3-21G*, method. The asymmetry of the charge transfer was assessed through the application of an external electric field. We concluded that small fullerenes are promising candidates for the construction of molecular rectifiers.

The properties of the hypothetical molecule $C@C_{59}N$ were compared with those well known C_{60} , $C_{59}N$ e $N@C_{60}$ molecules. The binding energy of this molecule is comparable with that of the other fullerenes, in particular with that of its isomer $N@C_{60}$. Due to the tendency of the azafullerene in forming dimers, the stability of the dimer $(C@C_{59}N)_2$ was investigated. The molecular conformations and the electronic structures were obtained by the DFT, B3LYP/6-31G*, method. We concluded that $(C@C_{59}N)_2$ molecule should be as stable as the azafullerene dimer. Our results point to the interesting possibility of using this system as a quantum bit.

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
1 Introdução	1
2 Motivação e Proposta	3
2.1 Dispositivos Moleculares	3
2.2 Eletrônica molecular	4
2.3 Retificador Molecular	4
3 Carbono	10
3.1 Hibridização do átomo de carbono	11
3.2 Formas alotrópicas do carbono	15
4 Fullerenos	21
4.1 Fullerenos Menores	26
5 Fullerenos menores dopados com boro e nitrogênio: propriedades	29
5.1 Método de cálculo	29
5.2 Estudo da dopagem de fullerenos menores com boro e nitrogênio	31
5.2.1 Dopagem	31
5.2.2 Comparação	35
6 Estudo do sistema Fullerenos/Ponte/Fullerenos	37
6.1 Método de cálculo	38
6.2 Escolha dos pares de fullerenos menores	40
6.3 Escolha das pontes e montagem do dispositivo	42
6.4 Conclusões	53
7 Estudo <i>ab initio</i> dos isômeros de fullerenos endoédricos $N@C_{60}$ e $C@C_{59}N$	54
7.1 Método de cálculo	55
7.2 Energia de Ligação e Geometria	56

SUMÁRIO	xi
7.3 Estrutura eletrônica	59
7.4 Dímero	65
7.5 Conclusões	67
Conclusões	69
Apêndices	70
A Cálculo de Estrutura Eletrônica	71
A.1 Teoria de Hartree-Fock	72
A.2 Modelos Semi-Empíricos	75
A.3 Teoria do Funcional da Densidade	76
A.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	76
A.3.2 Equações de Kohn-Sham	78
A.3.3 Funcionais de Exchange e Correlação	80
B Funções de Base	82
C Moléculas Estudadas	84

Lista de Figuras

2.2	Primeira molécula sugerida para construção de um retificador molecular [19]. . .	4
2.1	Exemplos de possíveis dispositivos moleculares [10]. a) fios condutores; b) chaves; c) retificadores; d) armazenamento.	5
2.3	a) Símbolo usado para representar um diodo. b) Gráfico típico de um diodo ideal. c) Gráfico de um diodo real.	6
2.4	a) Ilustração de um sistema retificador. b) barreiras de potencial referentes aos contatos e a ponte, e os níveis eletrônicos HOMO e LUMO das moléculas aceitadoras e doadoras.	7
2.5	Diagrama da configuração energéticas do sistema retificador polarizado diretamente.	8
2.6	Diagrama da configuração energéticas do sistema retificador polarizado diretamente.	8
3.1	Diagrama ilustrativo das energia dos orbitais atômicos do carbono, onde as setas representam os elétrons e os quadrados os orbitais.	10
3.2	Formas dos orbitais <i>s</i> e <i>p</i>	11
3.3	Ligações formadas pelo carbono: ligação σ (a) e π (b).	12
3.4	Esquema ilustrativo da hibridização (a) e os orbitais híbridos do carbono (b). . .	12
3.5	Estrutura de ligações do composto C_2H_2 : (a) ligação σ formada pelos orbitais híbridos e (b) ligação entre os dois carbonos na hibridização <i>sp</i>	13
3.6	(a) Esquema ilustrativo da hibridização sp^2 ; (b) Orbitais do carbono após a hibridização: visão superior (b) e lateral (c).	13
3.7	Estrutura de ligações do composto C_2H_4 : Ligações σ (d) formadas pelos orbitais híbridos e a ligação π formada pelos orbitais <i>p</i> (e); (f) ligação entre os dois carbonos na hibridização sp^2	14
3.8	Estrutura de ligações do composto CH_4 : (a) esquema ilustrativo da hibridização e (b) átomo de carbono ligado a quatro hidrogênios pela hibridização sp^3	14
3.9	Estrutura do grafite: (a) Estrutura de anéis hexagonais de uma camada isolada (grafeno). (b) Espaçamento entre duas camadas. (c) Deslocamento entre camadas.	15
3.10	Estrutura de bandas do grafite calculada com o método de Tight-Binding [23]. . .	16
3.11	Estrutura do diamante: (b) Célula unitária e (c) Bulk.	16
3.12	Gráfico experimental da estrutura de bandas do diamante [24].	17
3.13	Exemplos de fulerenos: (a) C_{20} (b) C_{40} (c) C_{60} (d) C_{80} (e) C_{180}	17
3.14	Diagrama ilustrando uma maneira de se enrolamento de uma folha de grafeno. .	18
3.15	Estruturas de Nanotubos: (a) Armchair (7,7), (b) Zigzag (7,0), (c) Quiral (4,8) e (d) Multi-wall.	19

3.16	Estrutura de bandas dos nanotubos (12,0) e (13,0), metálico e semicondutor respectivamente [25].	20
4.1	Aparato do experimento realizado por Kroto, Smalley e Curl, que culminou na descoberta dos fulerenos.	21
4.2	Resultado da espectroscopia de massa realizada na amostra resultante do experimento [2].	22
4.3	Estrutura (a) e Fullerita (b): cristal formado por moléculas de C_{60} [26].	22
4.4	(a) Espectro fotoelétrico (esquerda) e fotoelétrico inverso (direita). (b) Densidade de estados teórica calculada sem seção de choque com a teoria do funcional da densidade (DFT) com o funcional B3LYP e a base 6-31g(d) (Ap.A.3). (c) Níveis eletrônicos dos orbitais moleculares do C_{60} calculados pela teoria de Huckel Estendido. [28]	24
4.5	(a) Estrutura da molécula de C_{20} ; (b) Estrutura da molécula de C_{240}	26
4.6	Molécula do isômero 271 do C_{50} obtida no experimento publicado em 2004 [46], onde os átomos de carbono do equador são saturados com cloro (átomos em verde), o que possibilita o uso de técnicas de química para conectar outros tipos de cadeias ao fulereno.	27
4.7	(a) Nanocebola; Microscopia eletrônica de alta resolução em filmes de CN_x [59] (a) e CB_x [57] (b), evidenciando a formação de nano-cebolas. Em ambos os casos medidas de EELS confirmaram a presença do heteroátomo, em maior concentração no centro das cebolas.	28
5.1	Molécula de $C_{48}B_{12}$ utilizada na comparação feita na tabela acima.	30
5.2	Distorção causada pelo boro no anel hexagonal.	32
5.3	Exemplo de substituições com átomos de boro no isômero 186 da molécula C_{48}	33
5.4	Exemplo de substituições com átomos de nitrogênio no isômero 271 da molécula de C_{50}	35
5.5	Gráficos do calor de formação por átomo (Kcal/at) em função da massa da molécula. Cada ponto representa o menor calor de formação para um número de substituições em cada molécula.	35
6.1	Ilustração da molécula estudada no trabalho [5], onde seu comportamento retificador foi verificado.	37
6.2	Comparação das densidades de estados (eV) obtidas para o C_{60} com o método PM3//BLYP (cor clara) e B3LYP//B3LYP (preto). Os valores de gap são indicados. As linhas sólidas indicam a densidade de orbitais ocupados e as pontilhadas os vazios.	39
6.3	Moléculas de C_{60} dopadas com 12 boro e 12 nitrogênio com menor calor de formação.	40
6.4	Diagrama das energias dos orbitais de fronteira (eV) para a molécula de C_{60} pura e dopada com 12 boro e 12 nitrogênio. As linhas azuis indicam as energias dos orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e HOMO-1, as linhas vermelhas indicam as energias dos orbitais LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e LUMO+1. O valor de cada gap é indicado pelo número localizado entre as linhas vermelhas e azuis de cada molécula.	40

6.5	Estrutura das moléculas escolhidas para o estudo dos orbitais de fronteira. Para isômero 271 temos as moléculas $C_{42}B_8$ e $C_{42}N_8$, e para o isômero 270 as moléculas $C_{44}B_6$ e $C_{44}N_6$	41
6.6	Diagrama das energias dos orbitais de fronteira (eV) das moléculas $C_{44}N_6$, $C_{42}N_8$, $C_{44}B_6$ e $C_{42}B_8$. As linhas azuis indicam as energias dos orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e HOMO-1, as linhas vermelhas indicam as energias dos orbitais LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e LUMO+1. O valor de cada gap é indicado pelo número localizado entre as linhas vermelhas e azuis de cada molécula.	42
6.7	Pontes utilizadas para unir as moléculas na diodo molecular. (a) Ponte insaturada que possui elétrons π e (b) ponte saturada sem elétrons π	43
6.8	Pares de fulerenos menores ligados baseados nos isômeros 270 e 271 do C_{50}	44
6.9	Esquema das ligações analisadas na tabela 6.2.	45
6.10	Isosuperfícies dos orbitais de fronteira das moléculas com a ponte insaturada.	46
6.11	Variação de carga em cada componente das moléculas (ponte insaturada) com a variação do campo elétrico.	47
6.12	Variação do momento de dipolo com o campo.	47
6.13	Diagrama da estrutura eletrônica do retificador 271 para cada valor de campo nos dois sentidos. (a) tensão diretamente e (b) tensão reversa.	48
6.14	Esquema ilustrando o rearranjo de níveis para a polarização reversa para o par 271 ligado pela ponte insaturada.	49
6.15	Gráfico da variação da carga em cada componente da molécula, obtido para cada valor de campo e para mesma geometria da molécula inicial.	50
6.16	Isosuperfícies dos orbitais de fronteira das moléculas com a ponte saturada.	51
6.17	Variação de carga em cada componente das moléculas (ponte saturada) com a variação do campo elétrico.	52
6.18	Variação do momento de dipolo com o campo.	52
7.1	<i>Peapods</i> com moléculas de $N@C_{60}$ no interior. (a) visão lateral e (b) visão frontal.	55
7.2	Gap (eV) e densidade de estados por spin em função da energia (eV) das moléculas de C_{60} e $N@C_{60}$. As linhas sólidas indicam as densidades de estados dos orbitais ocupados e as pontilhadas indicam os vazios. O pico com sua área preenchida é aquele onde os orbitais atômicos 2p do nitrogênio contribuem para a densidade de estados.	60
7.3	Isosuperfícies de alguns orbitais moleculares originários dos orbitais atômicos do nitrogênio da molécula $N@C_{60}$	60
7.4	Diagrama das energias (eV) dos orbitais do nitrogênio no vácuo e dentro do C_{60} . O valores das energias para o átomo encapsulado estão corrigidos pelo método de Counterpoise.	61
7.5	Gráficos das densidades de estados por spin (α (a) e β (b)) pela energia (eV) e valores dos gaps por spin das moléculas $C_{59}N$ e $C@C_{59}N$ - Dubleto e Quarteto. As linhas sólidas indicam as densidades de estados dos orbitais ocupados e as pontilhadas os vazios. Os picos com suas áreas preenchidas são aqueles onde os orbitais atômicos 2p do carbono contribuem para a densidade de estados.	63

- 7.6 Isosuperfícies de alguns orbitais moleculares originários dos orbitais atômicos do carbono. 64
- 7.7 Diagrama das energias dos orbitais do carbono (eV) no vácuo e dentro da molécula de $C@C_{59}N$. Estão indicados também as diferenças de energia (eV) entre os orbitais do átomo encapsulado e o átomo no vácuo. O valores das energias para o átomo encapsulado estão corrigidos pelo método de Counterpoise. 65
- 7.8 Geometria dos dímeros estudados. (a) $(C_{59}N)_2$ e (b) $(C@C_{59}N)_2$ (S=2). 66

Lista de Tabelas

5.1	Valores de comprimento de ligação calculados para a molécula de $C_{48}B_{12}$, utilizando os métodos PM3 e B3LYP/6-31G* [62] (ver figura 5.1). O erro percentual está indicado entre parênteses na última coluna.	30
5.2	Tabela com os tamanhos de ligações e ângulos antes e após a substituição do boro no isômero 61 da molécula C_{44}	33
5.3	Tamanhos de ligações e ângulos antes e após a substituição de dois nitrogênios no isômero 270 do C_{50}	34
6.1	Valores de ângulos e comprimentos de ligação das geometrias calculadas via PM3 e B3LYP/6-31g(d) para a molécula de C_{60} . Indicamos as ligações formadas pela junções entre pentágonos e hexágonos pela nomenclatura “p-h” e entre hexágonos por “h-h”. Os ângulos entre átomos de carbono de um mesmo pentágono ou hexágono são representados por “p” e “h” respectivamente.	39
6.2	Comprimentos de ligação relevantes das moléculas otimizadas. Cálculo feito com DFT B3LYP/3-21G.	45
7.1	Tabela com os autovalores de S^2 para os cálculos indicados.	56
7.2	Energias de Ligação (eV) e geometrias otimizadas das moléculas estudadas (B3LYP/6-31G*)	57
7.3	Diferença de energia de ligação por átomo (eV) das moléculas listadas. * cálculo feito para a molécula de $C@C_{59}N$ com multiplicidade 2.	58
7.4	Valores de comprimento de ligação e ângulos das moléculas de C_{60} , $C_{59}N$, $N@C_{60}$. Indicamos as ligações formadas pela junções entre pentágonos e hexágonos pela nomenclatura “p-h” e entre hexágonos por “h-h”. Os ângulos entre átomos de carbono de um mesmo pentágono ou hexágono são representados por “p” e “h” respectivamente.	58
7.5	Valores de comprimento de ligação e ângulos das moléculas de $C_{59}N$ e $C@C_{59}N$	59
7.6	Valores das energias dos orbitais atômicos do nitrogênio (eV) calculados sem e com a correção de Counterpoise.	61
7.7	Valores das energias dos orbitais atômicos do carbono (eV) calculados sem e com a correção de Counterpoise.	64

- 7.8 Valores de ângulos e comprimentos de onda para os dímeros. Indicamos as ligações formadas pela junções entre pentágonos e hexágonos pela nomenclatura “*p-h*” e entre hexágonos por “*h-h*”. Os ângulos entre átomos de carbono e/ou nitrogênio de um mesmo pentágono ou hexágono são representados por “*p*” e “*h*” respectivamente. 66
- 7.9 Valores de energia de ligação por átomo (eV) para os dímeros em relação às moléculas separadas. 67

Capítulo 1

Introdução

Nanociência é o estudo de objetos e dispositivos em escala nanométrica (10^{-9}m). Esta é uma ciência interdisciplinar, envolvendo os métodos da física do estado sólido e da físico-química de átomos, moléculas e biomoléculas [1]. A nanotecnologia é um campo promissor devido à riqueza de fenômenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem na escala nanoscópica. Um dos objetivos desta recente área é a busca de novas estruturas que possuam funcionalidade, alto desempenho e baixo custo. Algumas aplicações possíveis incluem: aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar novos mecanismos para entrega de medicamentos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente; criar materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos.

Uma tendência dominante que observamos hoje na indústria de componentes eletrônicos é a miniaturização de seus produtos. Esse processo enfrentará uma barreira tecnológica que se aproxima dia a dia. Esse obstáculo aparece pelo fato dos efeitos quânticos começarem a ser bastante relevantes na escala nanométrica alcançada pelos novos dispositivos miniaturizados. Um exemplo são os transistores que hoje são fabricados com milhares de átomos, porém ao chegar na marca de centenas de átomos, os efeitos quânticos começarão a interferir no comportamento esperado para este dispositivo. Uma forma de contornar estes novos problemas é construir dispositivos baseados em moléculas, que através de outros processos, já incluindo os efeitos quânticos, realizam o mesmo trabalho desempenhado pelos componentes anteriores.

Nanomateriais de carbono como os fulerenos, a terceira forma alotrópica do carbono, descobertos em 1985 por Kroto et al. [2], e os nanotubos descobertos em 1991[3], formam uma classe importante dentro da nanociência. Esses sistemas exibem propriedades eletrônicas e mecânicas de grande interesse em tecnologia, particularmente para aplicações em dispositivos eletrônicos. A substituição de átomos de carbono das estruturas desses materiais por boro e nitrogênio promove mudanças das propriedades estruturais e eletrônicas. Assim, dispositivos podem ser criados com base em sistemas estruturalmente semelhantes, porém eletronicamente modificados para se obter uma dada resposta [4, 5, 6].

Neste projeto estudamos através de métodos semi-empíricos e derivados da teoria do funcional densidade, a dopagem de fulerenos menores com boro e nitrogênio, pares doador/aceitador montados a partir de fulerenos menores e moléculas de C_{60} com

átomos endoédricos.

Capítulo 2

Motivação e Proposta

Neste capítulo apresentamos a motivação deste trabalho, que se baseia na necessidade de novos dispositivos eletrônicos, como também a proposta sugerida, que é a possibilidade de usar fulerenos para a construção de retificadores moleculares.

2.1 Dispositivos Moleculares

O rápido avanço da tecnologia em microeletrônica vêm promovendo a construção de dispositivos a cada dia mais rápidos, baratos, leves e com consumo de energia menor. Como consequência disso, nos últimos anos uma grande quantidade de novos aparelhos foram criados, especialmente aqueles voltados para a transmissão, processamento, “displaying” e armazenamento de dados. O grande desenvolvimento dessa tecnologia está intimamente ligado com a progressiva evolução das técnicas de miniaturização dos componentes que constituem tais aparelhos. Contudo, os métodos utilizados hoje na fabricação de dispositivos eletrônicos estão alcançando os limites das capacidades [7], onde os efeitos térmicos e quânticos começam a interferir no funcionamento dos componentes. Uma alternativa para contornar esses problemas é a criação de componentes construídos com poucos átomos e/ou moléculas.

Podemos definir um dispositivo molecular como um conjunto de componentes moleculares construídos para realizar um dado trabalho. Cada componente molecular realiza uma única ação, enquanto o conjunto realiza outra mais complexa, que resulta da interação dos vários componentes. O estudo desses materiais nanométricos recebe o nome de Nanociência. Essa área de pesquisa é interdisciplinar e busca entender e explorar o “mundo” nesta escala. A nanotecnologia, por sua vez, se dedica a encontrar aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menor que, ou da ordem de, algumas dezenas de nanômetros.

As duas alternativas mais usadas na a construção de estruturas nesta escala. A primeira é muito utilizada na eletrônica atual e é chamada de “*top-down*”, onde bolachas de silício são cortadas e esculpidas com desenhos microscópicos até se chegar na forma desejada. O método utilizado para isso é a litografia [8, 9]. A segunda alternativa é chamada de “*bottom-up*” onde os circuitos são montados a partir de

moléculas e aglomerados de tamanho macroscópico [10, 11, 12].

2.2 Eletrônica molecular

A eletrônica molecular é uma área recente e interdisciplinar. Neste campo de pesquisa busca-se encontrar dispositivos formados por uma ou várias moléculas, e que desempenhem o mesmo papel dos dispositivos microscópicos fabricados hoje, mas gastando menos energia, com menor peso, mais baratos e eficientes e com um aumento na densidade de dispositivos numa mesma área.

Pelo fato dos átomos e moléculas se comportarem de formas bastante distintas quando isolados ou em grandes quantidades, é preciso estudar as propriedades físicas e químicas de cada parte do sistema separadamente, para assim, entender e prever o comportamento dos dispositivos como um todo.

Vários sistemas formados por diferentes tipos de moléculas estão sendo estudados e propostos. Dentre eles estão dispositivos formados por fulerenos e nanotubos de carbono [5, 13, 14], nanopartículas [15, 16] e sistemas moleculares conjugados [17, 18]. Esses conjuntos de moléculas possuem geometrias e propriedades físicas e químicas específicas, logo, cada grupo é melhor empregado para um determinado fim, como retificadores, chaves, dispositivos para armazenamento de dados e “fios” condutores. Alguns exemplos estão ilustrados na figura 2.1 [10].

Dentre todas estas possibilidades, propomos neste trabalho uma maneira de se construir um retificador molecular.

2.3 Retificador Molecular

Em 1974, Aviram e Ratner publicaram o primeiro trabalho científico sobre o assunto [19], que foi também o primeiro trabalho sobre eletrônica molecular. Neste trabalho é sugerido uma estrutura que apresenta o comportamento esperado de um diodo molecular quando colocado entre dois eletrodos fig. 2.2. As primeiras demonstrações experimentais de retificação molecular foram feitas simultaneamente por Metzger *et al.* [20] e Reed *et al.* [21] em 1997.

Figura 2.2: Primeira molécula sugerida para construção de um retificador molecular [19].

Figura 2.1: Exemplos de possíveis dispositivos moleculares [10]. a) fios condutores; b) chaves; c) retificadores; d) armazenamento.

A propriedade mais importante de um retificador molecular (diodo molecular), é apresentar uma dificuldade maior na indução de corrente em um sentido da molécula, sentido reverso "NP", do que no sentido oposto, sentido direto "PN". É importante ressaltar que por definição o sentido da corrente é determinada pelo movimento de cargas positivas (buracos) e não das negativas (elétrons). A simbologia utilizada para representar um diodo, assim como os gráficos da corrente em função tensão típicos deste dispositivo, são mostrados na figura 2.3.

Figura 2.3: a) Símbolo usado para representar um diodo. b) Gráfico típico de um diodo ideal. c) Gráfico de um diodo real.

O transporte das cargas entre as partes (doador e aceitador) do diodo pode ocorrer de duas maneiras, a primeira é através das ligações e a segunda é por tunelamento. O funcionamento de um retificador molecular de tunelamento depende fortemente da energia do último orbital molecular ocupado (HOMO) da molécula doadora, da barreira de potencial existente entre a região doadora e aceitadora de elétrons e da energia do primeiro orbital molecular não ocupado da molécula aceitadora (LUMO). Na figura 2.4 a) é mostrador uma ilustração do sistema em questão, onde aparecem os contatos nas extremidades e o dispositivo retificador ao centro dividido em sítios: aceitador, ponte e doador. São indicados no diagrama da figura 2.4 b) as barreiras de potencial referentes aos contatos e a ponte, e os níveis eletrônicos HOMO e LUMO das moléculas aceitadoras e doadoras.

Figura 2.4: a) Ilustração de um sistema retificador. b) barreiras de potencial referentes aos contatos e a ponte, e os níveis eletrônicos HOMO e LUMO das moléculas aceitadoras e doadoras.

Ao aplicar um campo elétrico sobre o dispositivo, as energias dos orbitais de fronteira serão modificadas de acordo com a direção e intensidade do campo. As duas configurações relevantes para um retificador são: polarizar diretamente ou reversamente o diodo:

- Polarização direta: aplica-se um campo elétrico no sentido aceitador/doador, com uma certa intensidade de modo a fazer a energia do orbital HOMO da molécula doadora entrar em ressonância com o LUMO da molécula aceitadora (fig. 2.5). Assim, o tunelamento entre os níveis é muito favorecido e os elétrons fluem da molécula doadora para a aceitadora.

Figura 2.5: Diagrama da configuração energética do sistema retificador polarizado diretamente.

- Polarização reversa: Aplica-se um campo elétrico no sentido doador/aceitador, assim as energias do orbital HOMO da molécula aceitadora e LUMO da molécula doadora ficam completamente fora da ressonância desfavorecendo o tunelamento, logo sem fluxo de elétrons.

Figura 2.6: Diagrama da configuração energética do sistema retificador polarizado diretamente.

A melhor configuração de moléculas para compor um diodo é ter uma molécula doadora que tenha a energia do orbital HOMO quase em ressonância com o orbital LUMO de outra aceitadora. Porém, uma grande dificuldade em se construir um dispositivo como este, é encontrar os pares que melhor desempenham a função, e também conseguir conectar as partes (doador, ponte e aceitador) da maneira correta. Neste trabalho, é proposto o uso das moléculas de fulerenos para construir um retificador molecular. Essa é uma proposta interessante porque as moléculas de fulerenos são grandes o suficiente para serem identificadas por microscopia eletrônica de força atômica ou STM [101], são estáveis e fáceis de se introduzir em um circuito molecular [99].

Capítulo 3

Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza e pode ser considerado como um dos átomos mais notáveis da tabela periódica. Grande parte de sua importância vem do fato dele compor toda matéria viva existente, combinando-se com outros elementos, e também por ser encontrado com muita frequência na composição de uma variedade de materiais como alimentos, fármacos, têxteis e combustíveis.

Entre as formas alotrópicas do carbono observa-se dois extremos: o diamante, a estrutura mais dura e cara extraída da natureza, e o grafite, uma das estruturas mais frágeis e de baixo custo. Além destas estruturas, o carbono ainda possui mais duas formas alotrópicas importantes, os fulerenos [2] e os nanotubos [3].

O átomo de carbono possui seis elétrons, distribuídos na configuração eletrônica $1s^1 2s^2 2p^2$, dos quais os últimos quatro formam a camada de valência. No diagrama da figura 3.1 é mostrado um esquema ilustrativo das energias desses orbitais.

Figura 3.1: Diagrama ilustrativo das energias dos orbitais atômicos do carbono, onde as setas representam os elétrons e os quadrados os orbitais.

A abundância de compostos contendo carbono em sua estrutura é resultado da grande flexibilidade desse átomo em formar ligações químicas. Ele se liga com até 4 átomos diferentes para formar ligações que variam entre triplas, duplas e simples. Isso acontece por causa da hibridização dos orbitais atômicos do carbono, que será descrita a seguir.

3.1 Hibridização do átomo de carbono

A princípio o átomo de carbono poderia compartilhar no máximo 2 elétrons para formar suas ligações covalentes, mas o que é observado é o compartilhamento de até 4 elétrons. Isso é resultado do fenômeno conhecido como a hibridização dos orbitais atômicos de valência. A hibridização pode ser explicada como a superposição de funções de onda de orbitais atômicos com energias muito próximas, que gera um número igual de orbitais, porém com formas e energias diferentes das iniciais. No caso do carbono acontecem as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 , onde “ s ” ou “ p ” indicam que no processo estão envolvidos orbitais s e p respectivamente. Assim, o tipo sp^2 corresponde à superposição de 1 orbital s com 2 orbitais p . Os orbitais atômicos “puros” do carbono estão ilustrados abaixo.

Figura 3.2: Formas dos orbitais s e p .

As ligações covalentes mais comuns nas ligações do carbono são as σ , formadas pela superposição de orbitais cujas densidades se distribuem ao longo do eixo, e as ligações π , formadas pelos orbitais p , cujas densidades possuem um nó sobre o eixo da ligação.

Figura 3.3: Ligações formadas pelo carbono: ligação σ (a) e π (b).

Os orbitais híbridos possibilitam a interpretação das geometrias moleculares características dos compostos de carbono.

- Hibridização sp :

Nesse caso a hibridização ocorre entre um orbital s e outro p permitindo ao átomo de carbono fazer duas ligações π através dos orbitais p e duas σ com os orbitais sp formados.

Figura 3.4: Esquema ilustrativo da hibridização (a) e os orbitais híbridos do carbono (b).

Figura 3.5: Estrutura de ligações do composto C_2H_2 : (a) ligação σ formada pelos orbitais híbridos e (b) ligação entre os dois carbonos na hibridização sp .

• Hibridização sp^2 :

Esta hibridização envolve um orbital s e dois p formando três orbitais sp^2 coplanares com um ângulo de separação de 120° . Com esse tipo de hibridização o carbono pode fazer três ligações σ através dos orbitais híbridos sp^2 e uma ligação π com os orbitais p .

Figura 3.6: (a) Esquema ilustrativo da hibridização sp^2 ; (b) ^(b) Orbitais do carbono após a hibridização: visão superior (b) e lateral (c).

Figure 3.7: Estrutura de ligações do composto C_2H_4 : Ligações σ (d) formadas pelos orbitais híbridos e a ligação π formada pelos orbitais p (e) ; (f) ligação entre os dois carbonos na hibridização sp^2 .

• Hibridização sp^3 :

Na hibridização sp^3 os três orbitais p e o orbital s se sobrepõem formando quatro orbitais sp^3 . Esse tipo de hibridização permite ao carbono fazer quatro ligações sigma.

Figura 3.8: Estrutura de ligações do composto CH_4 : (a) esquema ilustrativo da hibridização e (b) átomo de carbono ligado a quatro hidrogênios pela hibridização sp^3 .

Devido a estas propriedades o carbono é capaz de formar vários compostos com propriedades estruturais e eletrônicas completamente diferentes entre si.

3.2 Formas alotrópicas do carbono

Formas alotrópicas de um átomo são as substâncias puras formadas pelo mesmo átomo. No caso do carbono as formas alotrópicas mais importantes são o grafite, o diamante, os fulerenos e os nanotubos. A seguir será feita uma breve descrição sobre estas estruturas.

Grafite

O grafite possui uma estrutura formada por camadas de grafeno separadas por $3.37\text{\AA}$ [22]. Cada camada é composta por anéis hexagonais formados por carbonos. As camadas são deslocadas de forma a sempre ter um carbono de sua estrutura no centro de um hexágono das camadas adjacentes (fig. 3.9). Um único plano de grafite é comumente chamado de grafeno.

Figura 3.9: Estrutura do grafite: (a) Estrutura de anéis hexagonais de uma camada isolada (grafeno). (b) Espaçamento entre duas camadas. (c) Deslocamento entre camadas.

A interação entre camadas no grafite é regida pela força de Van der Waals. Esse fraco acoplamento torna o grafite quebradiço e permite que suas camadas deslizem umas sobre as outras. Por este motivo o grafite é usado na fabricação de lápis e como lubrificante seco em máquinas, fechaduras, etc.

Os átomos de uma mesma camada são unidos via ligações covalentes oriundos dos orbitais híbridos sp^2 . Cada carbono está ligado a mais três por uma ligação de $1.412\text{\AA}$, e o orbital p perpendicular ao plano das ligações não se liga diretamente a nenhum outro carbono. O conjunto formado por todos esses orbitais forma uma ligação deslocalizada, semelhante a uma ligação metálica, que cobre todos os átomos.

Uma folha de grafeno isolada é classificada com um semimetal, mas quando folhas de grafeno são aproximadas para formar o grafite, a interação de Van der Waals existente entre as camadas torna o conjunto condutor.

Figura 3.10: Estrutura de bandas do grafite calculada com o método de Tight-Binding [23].

Diamante

O diamante cristalino possui uma rede cúbica de face centrada com uma base de dois pontos, o $(0,0,0)$ e o $(a/4)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, onde o parâmetro de rede é igual a $3.56 \text{ \AA}$. Cada átomo se liga a quatro outros equidistantes, numa arquitetura fechada, densa, resistente e em forma de cristal tetraédrico (fig. 3.11). O diamante é o material mais duro existente hoje.

Figura 3.11: Estrutura do diamante: (b) Célula unitária e (c) Bulk.

Como se pode notar no gráfico abaixo, há um gap de energia igual a 5.4 eV na estrutura de bandas do diamante (medida experimental [24]), que o torna um isolante (fig. 3.12). Com um gap posicionado entre os maiores existentes, nenhuma onda eletromagnética na região do visível é absorvida pelo cristal, conseqüentemente o diamante puro é transparente.

Figura 3.12: Gráfico experimental da estrutura de bandas do diamante [24].

Fulerenos e Nanotubos

Descobertos em 1985, os fulerenos são esferóides formados por átomos de carbono arranjados em hexágonos e pentágonos, onde cada um se liga a outros três por ligações sp^2 . Estas moléculas possuem número de átomos e tamanho distintos (fig. 3.13), contudo a estrutura mais conhecida é aquela contendo 60 átomos (C_{60}), e sua forma lembra uma bola de futebol onde cada átomo está localizado em um vértice dos hexágonos e pentágonos.

Uma descrição mais detalhada sobre fulerenos será feita no próximo capítulo.

Figura 3.13: Exemplos de fulerenos: (a) C_{20} (b) C_{40} (c) C_{60} (d) C_{80} (e) C_{180} .

Os nanotubos de carbono [3] foram descobertos em 1991 e recebem este nome por sua forma cilíndrica com um raio de alguns nanômetros. Assim como no grafite, as ligações nos nanotubos são oriundas dos orbitais híbridos sp^2 , onde cada átomo está ligado a mais três vizinhos. A estrutura dos nanotubos é obtida ao se enrolar uma folha de grafeno. Pode-se encontrar nanotubos de parede única e paredes múltiplas. Como existem várias formas de se enrolar o grafeno, os nanotubos são descritos usando o vetor quiral (C_h), que indica a direção de enrolamento da folha. Esse vetor conecta dois pontos da rede cristalográfica do grafeno, e é obtido pela combinação linear dos vetores a_1 e a_2 (fig. 3.14), $C_h = na_1 + ma_2$, com n e m inteiros. Com esse vetor define-se também o ângulo quiral (α), que é o ângulo entre o vetor C_h e o vetor que indica a direção zigzag da folha de grafeno. Cada nanotubo é identificado pelos seus respectivos valores de n e m na notação (n,m) .

Figura 3.14: Diagrama ilustrando uma maneira de se enrolamento de uma folha de grafeno.

Também classificam-se os nanotubos quanto à sua simetria. Três classificações são adotadas: a armchair, dada aos nanotubos com índices (n,n) ; a zigzag, dada aos nanotubos com índices $(n,0)$; e os quirais que englobam os nanotubos restantes (fig. 3.15).

Figura 3.15: Estruturas de Nanotubos: (a) Armchair (7,7) , (b) Zigzag (7,0), (c) Quiral (4,8) e (d) Multi-wall.

Os nanotubos de carbono possuem várias propriedades interessantes, das quais muitas dependem do tamanho, do diâmetro, do número de camadas, do tipo de enrolamento, etc. Entre as propriedades mais marcantes, podemos citar a dureza e a estrutura eletrônica dependente da quiralidade.

Cada nanotubo possui propriedades eletrônicas distintas dos demais. Podemos classifica-los em metálicos e semicondutores. Os nanotubos metálicos são aqueles cujo valor de $(n - m)$ é um múltiplo de 3, caso contrário o nanotubo é semicondutor. A estrutura de bandas dos nanotubos (12,0) e (13,0) estão ilustradas na figura 3.16 [25].

Figura 3.16: Estrutura de bandas dos nanotubos (12,0) e (13,0), metálico e semicondutor respectivamente [25].

Por essas e outras propriedades eletrônicas e estruturais, os nanotubos são muito estudados atualmente, principalmente como sistemas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos moleculares.

Capítulo 4

Fulerenos

Em 1996 Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley foram homenageados com prêmio Nobel de Química pela descoberta, em 1985, de uma nova forma alotrópica do carbono, além do diamante e do grafite. Esta nova estrutura recebeu o nome de Buckminsterfullerene, ou BuckyBall, em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller, que projetou a cúpula geodésica na década de sessenta. Essa descoberta teve origem no interesse de Kroto em simular em laboratório condições semelhantes às da atmosfera de uma estrela vermelha gigante, sob as quais longas cadeias carbônicas se formam. O experimento foi realizado no laboratório de Smalley em parceria com Kroto e Curl. No experimento (fig. 4.1 a), um feixe de laser atinge um disco de grafite em rotação, produzindo um plasma composto de átomos de carbono vaporizados. Um fluxo de gás de hélio com alta densidade passa pela câmara de vaporização e arrasta os átomos de carbono, ao mesmo tempo que resfria o sistema dando condições para que se formem aglomerados de carbono no plasma. Durante o arraste, os aglomerados são resfriados até chegarem no espectrômetro de massa onde são analisados. O resultado da análise (fig. 4.2 b) foi o aparecimento de um pico muito pronunciado indicando a presença na amostra de um grande número de moléculas formadas por 60 átomos de carbono. A forma estrutural sugerida pelos autores a este composto é semelhante a uma bola de futebol onde cada átomo de carbono se localiza nos vértices dos hexágonos e pentágonos.

Figura 4.1: Aparato do experimento realizado por Kroto, Smalley e Curl, que culminou na descoberta dos fulerenos.

Figura 4.2: Resultado da espectroscopia de massa realizada na amostra resultante do experimento [2].

A molécula de C_{60}

A molécula de C_{60} é formada por 60 átomos de carbono arranjados em 12 pentágonos e 20 hexágonos, onde os hexágonos mantêm a planaridade, como no grafite, enquanto cada pentágono inicia um ângulo de curvatura, sendo necessários 12 pentágonos para formar uma superfície fechada. A estrutura do C_{60} é esférica com um diâmetro de $7\text{\AA}$, cuja simetria é I_h (figura 4.3 a). Essa estrutura faz com que cada átomo seja dividido por dois hexágonos e um pentágono, fazendo três ligações σ oriundas dos orbitais sp^2 , com cada átomo vizinho. As ligações das junções hexágono-hexágono são da ordem de $1.4\text{\AA}$, e as ligações das junções hexágono-pentágono são da ordem de $1.46\text{\AA}$.

Figura 4.3: Estrutura (a) e Fulerita (b): cristal formado por moléculas de C_{60} [26].

O C_{60} possui um total de 360 elétrons sendo 240 de valência. Para se ligar a três átomos, cada carbono compartilha três elétrons, logo, 180 elétrons de valência são necessários para esse propósito. Os 60 elétrons restantes se localizam em orbitais do tipo π . Para ilustrar como esses orbitais se ordenam energeticamente, mostramos na figura 4.4 o resultado do cálculo da estrutura eletrônica do fulereno usando a teoria de Huckel Estendido [27]. Este método é semi-empírico, não são consideradas as interações de dois elétrons e o cálculo é feito somente para os elétrons de valência. Portanto a hamiltoniana tem a seguinte forma:

$$\hat{H} = \sum_i^{\alpha} \hat{h}_{ef}(i)$$

onde α é o número de elétrons de valência e o operador $\hat{h}_{ef}$ é formado pelos operadores de uma partícula.

Nesta aproximação, adota-se uma base de orbitais composta pelos orbitais atômicos de valência e os elementos da matriz $\mathcal{H}$ são substituídos por constantes. Assim ficamos com uma equação de autovalores,

$$\mathcal{H}C = SC\varepsilon$$

onde C é a matriz dos coeficientes. As constantes usadas na matriz $\mathcal{H}$ são:

$$\text{para, } \mathcal{H}_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{h}_{ef} | \Phi_j \rangle$$

$$\mathcal{H}_{ii}(C2p) = -11.4 \text{ eV}, \mathcal{H}_{ii}(C2s) = -21.4 \text{ eV} \text{ e } \mathcal{H}_{ii}(H1s) = -13.6 \text{ eV}.$$

$$\mathcal{H}_{ij} = 0.5K(\mathcal{H}_{ii} + \mathcal{H}_{jj})S_{ij},$$

com $K = 1.75$ e S_{ij} é a integral de "overlap".

$$S_{ij} = \int \Phi_i \Phi_j d^3r$$

Como ilustrado na figura 4.4 (c) o orbital mais alto ocupado (HOMO) possui degenerescência 5 e o orbital mais baixo desocupado (LUMO) possui degenerescência 3. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO de uma molécula recebe o nome de gap, e nesse cálculo o valor obtido foi de 1.71 eV.

O valor medido experimentalmente para o gap do C_{60} é de $2.3 \pm 0.1 \text{ eV}$ [28]. Este valor foi obtido através do espectro fotoelétrico e do espectro fotoelétrico inverso de uma amostra do cristal de C_{60} . No espectro fotoelétrico a amostra foi submetida à radiação do He I ($\hbar\omega = 21.2 \text{ eV}$). No espectro fotoelétrico inverso, a amostra foi carregada negativamente usando uma corrente $2.5 \mu\text{A}$, assim, ocupando alguns dos níveis eletrônicos antes vazios. Depois bombardeou-se o cristal com elétrons de 22.7 eV a fim de arrancar elétrons da amostra, e a cada elétron arrancado um fóton é emitido devido ao rearranjo eletrônico. Com as intensidades dos fótons emitidos nos

Figura 4.4: (a) Espectro fotoelétrico (esquerda) e fotoelétrico inverso (direita). (b) Densidade de estados teórica calculada sem seção de choque com a teoria do funcional da densidade (DFT) com o funcional B3LYP e a base 6-31g(d) (Ap.A.3). (c) Níveis eletrônicos dos orbitais moleculares do C_{60} calculados pela teoria de Huckel Estendido. [28]

dois processos é feito o espectro da figura 4.4 (a) onde é clara a presença do gap. Na figura 4.4 (b) mostramos a densidade de estados calculada teoricamente. Esse resultado é obtido através de convoluções gaussianas com largura de 0.1, partindo do espectro de energia obtido pelo método DFT descrito na seção 7.1. Como podemos ver o resultado teórico é muito próximo do experimental.

O cristal usado no experimento é conhecido como Fulerita (figura 4.3 b) [26]. O cristal de C_{60} se mantém coeso através de forças de Van der Waals numa estrutura com célula unitária cúbica de face centrada. À temperatura ambiente as moléculas permanecem em movimento de rotação sobre eixos aleatórios; o parâmetro de rede é 14.3Å e a distância entre primeiros vizinhos é de 10.02Å [26].

Desde sua descoberta a molécula C_{60} passou a ser alvo de pesquisas nos mais variados campos. Hoje podemos encontrar fulerenos em alguns produtos como: cremes faciais [30], onde os fulerenos atuam como neutralizadores de radicais que causam o envelhecimento precoce da pele, sendo 100 vezes mais eficazes do que a vitamina E; esponjas de radicais [31], ou seja, usar fulerenos para reter os radicais livres no corpo humano.

Estudos em andamento indicam que moléculas de C_{60} podem ser usadas no combate a certas doenças como o Alzheimer, Parkinson, HIV [32] e na terapia da hepatite C.

Outras formas moleculares que atraem a atenção dos pesquisadores são os fulerenos com átomos endohédricos ($X@C_{60}$). As aplicações para estas moléculas dependem do átomo inserido na gaiola. O composto pode ser supercondutor se inserimos, por exemplo, átomos de argônio e rubídio [33, 34]. Se inserirmos um átomo radioativo podemos usar a molécula na medicina, fazendo o papel de sonda, onde a gaiola impede o núcleo radioativo de entrar em contato com o exterior. Um trabalho publicado em 2004 mostrou experimentalmente o uso de moléculas de C_{60} com um átomo nitrogênio encapsulado ($N@C_{60}$) como “quantum bit” [35]. Esse mecanismo é possível porque nesse sistema o nitrogênio conserva sua natureza atômica, assim, o spin eletrônico ($S = 3/2$) do nitrogênio acopla com o spin nuclear ($I = 1$ para o ^{14}N e $I = 1/2$ para o ^{13}N), possibilitando o estudo do emaranhamento dos estados de spin.

De forma geral, os fulerenos são muito estudados na área de desenvolvimento de novos dispositivos moleculares. Em 1997 foi mostrado o primeiro amplificador eletromecânico feito de uma molécula apenas, o C_{60} [36]. Em 2000 foi proposto experimentalmente o uso da molécula de C_{60} como um transistor de um elétron [37]. Em 2005 verificou-se experimentalmente o comportamento retificador do azafulereo ($C_{59}N$) [13]. Em 2003 um trabalho teórico mostrou o caráter retificador de um par de C_{60} , onde uma molécula dopada com 12 boros é conectada a outra dopada com 12 nitrogênios por uma ponte de carbono saturada [5]. A molécula dopada com nitrogênio exerce o papel de doadora de elétrons, enquanto que a molécula dopada com boro exerce o papel de aceitadora. A ponte é um sistema de elétrons σ que forma uma barreira de potencial que isola a molécula doadora da aceitadora. O transporte de cargas entre os fulerenos acontece via tunelamento com a aplicação de um campo elétrico, que nesse trabalho foi variado entre -0.2 a 0.2 V.

Figura 4.5: (a) Estrutura da molécula de C_{20} ; (b) Estrutura da molécula de C_{240} .

4.1 Fullerenos Menores

O nome fullereno foi inicialmente dado à molécula C_{60} , mas hoje ele indica todos os compostos de carbono com estrutura fechada contendo somente pentágonos e hexágonos. Os fulerenos maiores são os fulerenos formados com mais de 60 átomos (C_n , $n \geq 60$), e os fulerenos menores são aqueles formados com menos de 60 átomos (C_n , $n \leq 60$).

Um fullereno menor possui necessariamente 12 pentágonos em sua estrutura, mas o número de hexágonos pode variar, assim, o tamanho da molécula é definido pelo número de hexágonos na estrutura. Nos fulerenos maiores (fig. 4.5 b), os pentágonos aparecem isolados na estrutura [38], indicando um grande número de hexágonos. Já nos fulerenos menores, a presença de pentágonos adjacentes é certa, seja partindo da molécula de C_{20} (fig. 4.5 a), onde só encontramos pentágonos, até os isômeros de C_{50} . Devido ao menor número de hexágonos nos fulerenos menores, estas estruturas são mais curvadas, criando uma tensão estrutural que acarreta na diminuição da estabilidade energética das moléculas. Essa característica recebe o nome de regra do pentágono isolado (IPR) [39, 41]. Espera-se que os fulerenos menores devido aos pentágonos adjacentes e alta curvatura, possuam diferentes propriedades. Uma delas é a formação de aglomerados de fulerenos onde as moléculas se ligam pelas ligações pendentes que aparecem nas junções entre pentágonos [42, 43].

Trabalhos sobre fulerenos menores começaram a ser publicados em 1998 [49, 44], quando a síntese do menor fullereno, C_{20} (fig. 4.5 a), contendo somente 12 pentágonos e nenhum hexágono foi conseguida [45]. Até recentemente todos os fulerenos sintetizados, como o C_{60} e fulerenos maiores, satisfaziam a regra do pentágono isolado (IPR). Os fulerenos não-IPR só tinham sido estudados em fase gasosa. Em 2004, a síntese em miligramas de um fullereno não-IPR, o isômero 271 do C_{50} , foi reportada [46]. Essa estrutura é obtida a partir do grafite ao injetar cloro na forma de tetracloreto de carbono (CCl_4) durante a síntese, onde o cloro satura os átomos de carbono do equador da molécula (fig. 4.6). Esse é um fato importante pois a

Figura 4.6: Molécula do isômero 271 do C_{50} obtida no experimento publicado em 2004 [46], onde os átomos de carbono do equador são saturados com cloro (átomos em verde), o que possibilita o uso de técnicas de química para conectar outros tipos de cadeias ao fulereno.

presença do cloro ligado à gaiola possibilita o uso de técnicas de química orgânica para funcionalizar o fulereno.

O estudo dos efeitos da dopagem nessas estruturas se tornou uma área de pesquisa importante nos últimos anos. As substituições dos átomos de carbono por dopantes geram mudanças significativas nas propriedades físicas e químicas das moléculas, possibilitando a criação de novos dispositivos [33, 47, 48].

Os dois principais dopantes utilizados são o boro, com um elétron a menos do que o carbono, e o nitrogênio, com um elétron a mais. O primeiro trabalho relacionado com a síntese de fullerenos dopados com boro foi publicada em 1991 por Smaley e co-autores, que sintetizaram fullerenos dopados com boro em fase gasosa [50], $C_{60-x}B_x$ ($n = 1 - 6$). Em 1996, Muhr *et al.* [51] desenvolveram um método para a preparação de quantidades macroscópicas de fullerenos dopados com um único átomo de boro. Dois anos mais tarde, quantidades macroscópicas de $C_{60-x}B_x$ e $C_{70-x}B_x$ ($n = 1 - 2$) foram sintetizadas com sucesso [52]. Trabalhos sobre dopagens com nitrogênio começaram a ser publicadas em 1991 por Pradeep *et al.*, que obtiveram as estruturas, $C_{59}N_4$, $C_{59}N_6$, $C_{70}N_2$. Em 1994, Glenis *et al.* [54] sintetizaram fullerenos maiores dopados com nitrogênio ($C_{60-x}N_x$, $n = 1 - 23$). Em uma publicação mais recente, Hummelen e co-autores, divulgaram a síntese da molécula de C_{60} dopada com mais de um átomo de nitrogênio e reportaram a existência da estrutura $C_{48}N_{12}$ [55]. Em 2003, dados sobre a síntese e o estudo teórico de fullerenos menores dopados com nitrogênio foram publicados por D. Schultz *et al.* [56].

Nitrogênio e boro são encontrados também em “nanocebolas” [55], que são camadas esféricas concêntricas, dispostas uma dentro da outra no formato de uma cebola [57, 58, 59].

Figura 4.7: (a) Nanocebola; Microscopia eletrônica de alta resolução em filmes de CNx [59] (a) e CBx [57] (b), evidenciando a formação de nano-cebolas. Em ambos os casos medidas de EELS confirmaram a presença do heteroátomo, em maior concentração no centro das cebolas.

Nesta dissertação de mestrado estudamos moléculas de fulerenos com um átomo de carbono ou nitrogênio no interior da gaiola e também fulerenos dopados com boro ou nitrogênio. A construção de dispositivos eletrônicos a partir dessas moléculas foi considerada.

Capítulo 5

Fulerenos menores dopados com boro e nitrogênio: propriedades

Neste capítulo estudamos a dopagem de fulerenos menores com átomos de boro e nitrogênio. Em um trabalho anterior [56] sobre a dopagem de fulerenos menores, C_n ($40 \leq n \leq 50$), com nitrogênio, mostrou-se que o dopante estabiliza os fulerenos. O estudo da dopagem com boro possibilita a comparação dos efeitos da dopagem com os dois dopantes.

5.1 Método de cálculo

Descrevemos nessa seção o método de cálculo adotado nesta parte do trabalho. Testes foram realizados para verificar a qualidade dos resultados obtidos com o método. Nos cálculos foram utilizados os pacotes GAMESS [60] e Spartan [61].

Esta parte do trabalho consiste basicamente em encontrar as posições de substituição mais favoráveis aos átomos de boro e nitrogênio nas estruturas dos fulerenos. Esse estudo demanda muito tempo, pois em cada molécula há inúmeras possibilidades de substituição. Logo, visando otimizar o tempo computacional, utilizamos o método semi-empírico Parametric Method 3 (PM3) (ver apêndice A.2), que mostrou-se eficaz para o estudo de fulerenos nitrogenados [56].

Para testar a parametrização PM3 para o Boro, comparamos a geometria de equilíbrio obtida pelo cálculo B3LYP/6-31G* [62, 63] e aquela resultante do cálculo PM3. A tabela abaixo mostra os valores de comprimento de ligação encontrados nos dois casos. A diferença percentual entre os valores de comprimento de ligação é muito baixa, especialmente entre as ligações C-B, onde os erros são menores. Isso mostra que o método PM3 descreve muito bem a estrutura. Assim, prosseguimos utilizando este método para os cálculos seguintes.

Tipo de Ligação	Número dos átomos (X,Y)	B3LYP/6-31G* (Å)	PM3(Å) (Erro%)
C-C	(1,2),(22,24),(28,36),(29,40),(46,47),(57,59)	1,398	1.377 (-1.38)
C-C	(5,19),(9,11),(17,23),(31,41),(49,58),(51,53)	1,393	1.359 (-2.37)
C-C	(6,7),(10,37),(18,21),(25,32),(42,43),(55,60)	1,387	1.366 (-1.23)
C-C	(1,5),(11,28),(17,24),(31,40),(47,58),(53,59)	1,509	1.495 (-0.60)
C-C	(1,6),(18,28),(24,25),(40,42),(55,59),(37,47)	1,440	1.435 (-0.69)
C-C	(7,14),(10,16),(21,27),(32,33),(39,43),(44,60)	1,445	1.434 (-1.04)
C-C	(2,3),(15,29),(22,26),(34,36),(38,46),(50,57)	1,454	1.439 (-0.96)
C-C	(3,14),(15,39),(26,33),(27,34),(44,50),(16,38)	1,401	1.391 (-0.79)
C-C	(3,16),(14,15),(26,27),(33,50),(34,44),(38,39)	1,466	1.466 (0.27)
C-B	(2,4),(6,8),(18,12),(29,13),(22,20),(25,30),(36,48)	1,574	1.569 (-0.25)
C-B	(37,35),(42,52),(55,56),(57,45),(46,54)	1,574	1.570 (-0.25)
C-B	(5,12),(17,8),(11,35),(31,30),(53,52),(58,56)	1,583	1.569 (-0.82)
B-C	(4,9),(13,23),(20,19),(45,41),(48,49),(54,51)	1,544	1.526 (-0.91)
B-C	(4,10),(13,7),(20,21),(45,32),(54,43),(48,60)	1,576	1.571 (-0.38)
B-C	(8,19),(12,9),(30,23),(35,48),(52,41),(56,51)	1,554	1.555 (0.39)

Tabela 5.1: Valores de comprimento de ligação calculados para a molécula de $C_{48}B_{12}$, utilizando os métodos PM3 e B3LYP/6-31G* [62] (ver figura 5.1). O erro percentual está indicado entre parênteses na última coluna.

Figura 5.1: Molécula de $C_{48}B_{12}$ utilizada na comparação feita na tabela acima.

5.2 Estudo da dopagem de fulerenos menores com boro e nitrogênio

Neste estudo buscamos encontrar as moléculas mais favoráveis à dopagem com boro ou nitrogênio, como também os melhores sítios para substituição de átomos de carbono e o número máximo de dopantes para cada estrutura. Um bom candidato à dopagem deve possuir o menor calor de formação possível após as dopagens e ter uma estrutura favorável à incorporação dos átomos de boro e nitrogênio. Os calores de formação são calculados pela equação 5.1, onde E_{mol} é a energia obtida de um cálculo auto-consistente, $\Delta H_f(A)$ é o calor de vaporização experimental do elemento A e $E_{ele}(A)$ é a energia eletrônica de A calculada com a mesma Hamiltoniana usada no cálculo molecular.

$$\Delta H_f = E_{mol} + \sum_A \{ \Delta H_f(A) - E_{ele}(A) \} \quad (5.1)$$

Analizamos algumas moléculas das famílias do C_{60} , C_{50} , C_{48} , C_{46} , C_{44} , C_{42} e C_{40} , onde os isômeros escolhidos foram os mesmos usados no trabalho [56], mais o isômero 271 do C_{50} . Essas moléculas, de acordo com a nomenclatura dos fulerenos [64], são: o isômero 39 (D_{5d}) e 40 (T_d) do C_{40} mais a estrutura não clássica contendo anéis na forma de quadrados e com simetria D_{4h} [65], o isômero 45 (D_3) do C_{42} , o 30 (C_1), o 39 (C_{2v}), e o 61 (C_2) do C_{44} , o 28 (C_s) do C_{46} , o 186 (D_{6d}) do C_{48} , o 270 (D_3) e o 271 (D_{5h}) do C_{50} e por fim a molécula de C_{60} (I_h). A estrutura dessas moléculas é mostrada no apêndice C.

Como dito na seção anterior, utilizamos o método semi-empírico PM3 nos cálculos de otimização das geometrias dos fulerenos dopados.

5.2.1 Dopagem

Para encontrar os sítios de substituição de menor energia, estudamos as mais variadas configurações de substituição nas estruturas das moléculas. As substituições foram feitas sempre com um número par de boros/nitrogênios, para evitar cálculos de camada aberta. Variamos o número de dopantes de 2 até 12 para cada molécula. Também não permitimos substituições onde os átomos estivessem diretamente ligados. Isto provavelmente não acontece em materiais reais devido à tendência observada de separação de fases.

Para facilitar a explicação e o entendimento do leitor separamos as conclusões em duas partes, a primeira para o átomo de boro e a segunda para o nitrogênio.

Dopagem com boro

Os cálculos revelaram as seguintes tendências:

Figura 5.2: Distorção causada pelo boro no anel hexagonal.

- As substituições feitas em hexágonos possuem um calor de formação muito menor do que as feitas em pentágonos.
- As melhores substituições são aquelas que seguem o padrão *para* no anel hexagonal (figura da tabela 5.2).
- As substituições, seguindo os itens anteriores, nas regiões de alta curvatura ajudam a diminuir o calor de formação. Essas regiões são formadas pela presença de pentágonos na estrutura da molécula. Quanto maior o número de pentágonos adjacentes, maior a curvatura da estrutura e maior é o calor de formação [39].
- Quando temos mais de dois átomos de boro na estrutura, os novos átomos preferem entrar em algum anel vizinho a outro já substituído, pois sua estrutura já estará parcialmente distorcida pelo boro do anel vizinho. Por exemplo, ao substituir o átomo de carbono "A" do anel da figura 5.2, as novas ligações B-C serão maiores do que as C-C anteriores e as ligações γ se encurtaram, formando um anel quinoideal. Com a "nova" estrutura, o próximo átomo de boro é melhor incorporado no lugar do átomo "B" pelo fato das ligações γ já estarem menores.

Um exemplo da distorção estrutural causada pelo dopante na molécula está ilustrada na tabela 5.2:

Dados antes da substituição			
Ligação(Å)		Ângulo (°)	
a	1.499	ab	107.12
b	1.409	bc	122.63
c	1.418	ac	109.17
d	1.428	de	121.95
e	1.441	ef	106.14
f	1.453	df	119.96

Dados depois da substituição			
Ligação(Å)		Ângulo (°)	
a	1.571	ab	105.10
b	1.535	bc	123.15
c	1.579	ac	107.92
d	1.590	de	121.25
e	1.600	ef	104.62
f	1.535	df	117.93

Tabela 5.2: Tabela com os tamanhos de ligações e ângulos antes e após a substituição do boro no isômero 61 da molécula C_{44} .

Um exemplo de substituição de carbonos por boros está ilustrada na figura 5.3.

Figura 5.3: Exemplo de substituições com átomos de boro no isômero 186 da molécula C_{48} .

Dopagem com Nitrogênio

Aqui, os cálculos revelaram tendências diferentes das anteriores. Na dopagem com nitrogênio o calor de formação diminui se as substituições forem feitas junto às regiões de maior curvatura. A dopagem também depende da intensidade da curvatura:

Menor curvatura: no caso do C_{60} , onde a curvatura é menor, o nitrogênio se comporta como o boro, obtemos menores calores de formação com duas substituições no mesmo hexágono no padrão *para*.

Maior curvatura: o nitrogênio é melhor incorporado nos pentágonos da região de alta curvatura.

As substituições mais estáveis são aquelas feitas junto às regiões de curvatura acentuada, pois quando substituímos um carbono por nitrogênio um par de elétrons do nitrogênio forma um par isolado. Com isso as ligações C-N, quando comparadas com as C-C anteriores, ficam mais uniformes entre si e duas delas aumentam consideravelmente de tamanho (tabela 5.3), logo, a estrutura se acomoda melhor e o calor de formação cai.

Dados antes da substituição				Dados depois da substituição			
Ligação(Å)		Ângulo (°)		Ligação(Å)		Ângulo (°)	
a	1.461	ab	108.60	a	1.477	ab	102.53
b	1.423	bc	123.10	b	1.476	bc	111.70
c	1.425	ac	108.11	c	1.470	ac	102.66

Tabela 5.3: Tamanhos de ligações e ângulos antes e após a substituição de dois nitrogênios no isômero 270 do C_{50} .

Um exemplo de substituição favorável está ilustrada na figura 5.4.

Figura 5.4: Exemplo de substituições com átomos de nitrogênio no isômero 271 da molécula de C_{50} .

5.2.2 Comparação

Usando as conclusões acima descritas, calculamos os calores de formação das várias moléculas para os vários tipos de substituições feitas. Da grande quantidade de moléculas calculadas, separamos aquelas com menor calor de formação para cada número de substituições de cada molécula. Os gráficos da figura 5.5 mostram o calor de formação por átomo em função da massa da molécula para cada dopante. As linhas pontilhadas marcam os valores de massa de cada fullereno sem dopantes.

Figura 5.5: Gráficos do calor de formação por átomo (Kcal/at) em função da massa da molécula. Cada ponto representa o menor calor de formação para um número de substituições em cada molécula.

Claramente se vê que todas as moléculas possuem um número limite de substituições, que se ultrapassado, o calor de formação aumenta. Verificamos também que o número máximo de substituições e a intensidade das variações no calor de formação são influenciados pela simetria molecular. A maior variação no calor de formação dos fulerenos menores se comparada à do C_{60} , é um claro indício de que os dopantes estabilizam mais as estruturas dos fulerenos menores. Observamos também que o átomo de nitrogênio é melhor incorporado nas estruturas do que o átomo de boro. Através da dopagem podemos obter moléculas com estabilidade termodinâmica comparáveis à do C_{60} puro.

Capítulo 6

Estudo do sistema Fulereo/Ponte/Fulereo

Recentemente foi previsto teoricamente o comportamento retificador de pares de C_{60} dopados com boro e nitrogênio [5]. Neste trabalho o fulereo dopado com nitrogênio funciona como doador de elétrons, que são transferidos para o fulereo dopado com boro, o aceitador de elétrons. A ligação dos dois fulerenos é feita por uma ponte de carbonos saturados (C_6H_{12}). O comportamento retificador é observado ao se aplicar um campo elétrico nos dois sentidos da direção definida pela linha que liga os centros dos fulerenos (fig. 6.1).

Figura 6.1: Ilustração da molécula estudada no trabalho [5], onde seu comportamento retificador foi verificado.

Como discutido no capítulo anterior, a dopagem com boro e nitrogênio estabiliza mais os fulerenos menores do que o C_{60} . Como resultado disso esperamos que um sistema doador/aceitador, como o da figura 6.1, seja mais estável se formado por pares de fulerenos menores ao invés de C_{60} . Neste capítulo estudamos o possível comportamento retificador desses pares de fulerenos menores dopados com boro e nitrogênio. Para montar uma estrutura como essa é preciso escolher pares de

moléculas promissoras e pontes para uní-las de forma adequada. No decorrer desta seção mostraremos os critérios adotados na escolha dos pares e pontes, assim como o estudo dos sistemas Fulereo/Ponte/Fulereo.

6.1 Método de cálculo

Descrevemos aqui os métodos de cálculo adotados em cada parte do trabalho descrito nesta seção. Os cálculos foram realizados com o pacote Gaussian 03[66].

Escolha dos pares de fulerenos menores

O cálculo da geometria das moléculas foi feito usando o método PM3. Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com método DFT, onde adotamos o funcional BLYP e a base 6-31G* (ver apêndice A.3).

Para facilitar o entendimento do texto, adotaremos a nomenclatura A//B para especificar o tipo de cálculo utilizado no cálculo de geometrias (A) e estruturas eletrônicas (B).

Para testar a qualidade da estrutura eletrônica gerada pelo método PM3//BLYP, comparamos abaixo o resultado da estrutura eletrônica da molécula de C_{60} calculada com o método descrito anteriormente, com aquela calculada com o método B3LYP//B3LYP com a base 6-31G*.

Comparando as geometrias vemos que, com método PM3, obtemos uma geometria com comprimentos de ligação e ângulos muito próximos aos obtidos com o método DFT, portanto, podemos atribuir as diferenças entre as estruturas eletrônicas aos funcionais DFT.

Analisando o gráfico da figura 6.2, vemos que as energias dos orbitais de Kohn-Sham ocupados são menos negativos, o que implica em uma energia de ionização menor. Ao contrário dos orbitais ocupados, os desocupados são energeticamente mais negativos. Com isso o valor do gap no método PM3//BLYP é aproximadamente 1eV menor do que outro método, porém ambos estão $\pm 0.5\text{eV}$ distantes do valor experimental de 2.3eV. Essa diferença de energia era esperada pois, no funcional B3LYP, uma fração do funcional de troca de Hartree-Fock é somado ao funcional de Becke 3 (ver apêndice A.3.3) o que ameniza os efeitos da auto interação. Apesar dessas diferenças, observamos uma concordância na ordenação dos orbitais de Kohn-Sham de fronteira, o que é importante, pois precisamos que o HOMO da molécula dopada com nitrogênio se mantenha energeticamente próximo do LUMO da molécula dopada com boro quando usarmos o método B3LYP//B3LYP para o estudo dos pares.

PM3			B3LYP/6-31g*		
Comp. Ligação (Å)	<i>p-h</i>	1.457	Comp. Ligação (Å)	<i>p-h</i>	1.453
	<i>h-h</i>	1.384		<i>h-h</i>	1.395
Ângulo (°)	<i>p</i>	108	Ângulo (°)	<i>p</i>	108
	<i>h</i>	120		<i>h</i>	120

Tabela 6.1: Valores de ângulos e comprimentos de ligação das geometrias calculadas via PM3 e B3LYP/6-31g(d) para a molécula de C_{60} . Indicamos as ligações formadas pela junções entre pentágonos e hexágonos pela nomenclatura “*p-h*” e entre hexágonos por “*h-h*”. Os ângulos entre átomos de carbono de um mesmo pentágono ou hexágono são representados por “*p*” e “*h*” respectivamente.

Figura 6.2: Comparação das densidades de estados (eV) obtidas para o C_{60} com o método PM3//BLYP (cor clara) e B3LYP//B3LYP (preto). Os valores de gap são indicados. As linhas solidas indicam a densidade de orbitais ocupados e as pontilhadas os vazios.

Estudo do sistema Fulereno/Ponte/Fulereno

Para os cálculos de otimização de geometria e estrutura eletrônica, foi utilizada a teoria DFT onde adotamos o funcional B3LYP com a base 3-21G. Esse método de cálculo é muito usado para obter geometrias e estrutura eletrônica [5, 67, 68, 62] de fulerenos devido aos bons resultados obtidos. Embora a base escolhida seja menor do que a 6-31G*, sua escolha se justifica pelo tamanho dos sistemas e pela possibilidade de comparação com resultados publicados na literatura [5].

6.2 Escolha dos pares de fulerenos menores

As moléculas estudadas no trabalho [5], $C_{48}N_{12}/C_{48}B_{12}$ (figura 6.3), são aquelas que possuem os menores calores de formação para a molécula de C_{60} com 12 dopantes. As duas possuem os mesmos pontos de substituição para os dois dopantes. Essa configuração de dopagem gera uma diminuição no calor de formação, pelo fato ser a conformação mais simétrica com 12 substituições. No diagrama 6.4 estão os valores das energias dos orbitais de fronteira e o valor do gap para cada molécula. Estes valores foram obtidos usando o método B3LYP/6-31G*.

Figura 6.3: Moléculas de C_{60} dopadas com 12 boro e 12 nitrogênio com menor calor de formação.

Figura 6.4: Diagrama das energias dos orbitais de fronteira (eV) para a molécula de C_{60} pura e dopada com 12 boros e nitrogênio. As linhas azuis indicam as energias dos orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e HOMO-1, as linhas vermelhas indicam as energias dos orbitais LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e LUMO+1. O valor de cada gap é indicado pelo número localizado entre as linhas vermelhas e azuis de cada molécula.

Percebe-se neste diagrama que a energia do HOMO da molécula dopada com nitrogênio é próxima à energia do LUMO da molécula dopada com boro. Como mostrado no capítulo 2.3 essa é uma propriedade fundamental de um diodo molecular. Assim, devemos buscar pares que ao mesmo tempo sejam estáveis energeticamente e possuam essa propriedade fundamental.

Com base nos gráficos da figura 5.5, escolhemos as moléculas mais promissoras energeticamente para compor os pares. As moléculas escolhidas foram os dois isômeros do C_{50} (figura 6.5), que possuem os calores de formação mais próximos ao do C_{60} puro. Assim, para os pares $C_{44}N_6/C_{44}B_6$ do isômero 270 e o $C_{42}N_8/C_{42}B_8$ do isômero 271 fizemos uma análise de orbitais de fronteira.

Seguindo o procedimento descrito na seção 6.1 calculamos as respectivas estruturas eletrônicas. O resultado obtido está representado pelo diagrama da figura 6.6, onde aparecem as energias dos orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e HOMO-1 juntamente com os orbitais LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e LUMO+1 e os respectivos gaps.

Figura 6.5: Estrutura das moléculas escolhidas para o estudo dos orbitais de fronteira. Para isômero 271 temos as moléculas $C_{42}B_8$ e $C_{42}N_8$, e para o isômero 270 as moléculas $C_{44}B_6$ e $C_{44}N_6$.

Figura 6.6: Diagrama das energias dos orbitais de fronteira (eV) das moléculas $C_{44}N_6$, $C_{42}N_8$, $C_{44}B_6$ e $C_{42}B_8$. As linhas azuis indicam as energias dos orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e HOMO-1, as linhas vermelhas indicam as energias dos orbitais LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e LUMO+1. O valor de cada gap é indicado pelo número localizado entre as linhas vermelhas e azuis de cada molécula.

Pelo diagrama verificamos que os dois pares possuem as propriedades eletrônicas necessárias para a formação de um retificador molecular. Observa-se que o par do isômero 270 possui o orbital HOMO da molécula dopada com nitrogênio (doadora) com energia próxima ao LUMO da molécula dopada com boro (aceitadora). Para o par do isômero 271 observa-se também que os orbitais HOMO e HOMO-1 da molécula dopada com nitrogênio, são energeticamente próximas das energias dos orbitais LUMO e LUMO+1 da outra dopada com Boro. Esta figura sugere também a existência de várias moléculas, cujos gaps e números de orbitais ressonantes podem ser modificados de acordo com o número de dopantes na molécula.

6.3 Escolha das pontes e montagem do dispositivo

Feita a seleção dos pares, resta agora a escolha de uma ponte que possua as propriedades necessárias para a construção do retificador. Na escolha da ponte foi levado em conta o número de átomos em sua estrutura e a existência ou ausência de elétrons π . O número de átomos é importante pois quanto maior é o número, maior é o tempo computacional do cálculo. A existência de elétrons π é fundamental para o transporte de elétrons que acontece via ponte, já a ausência deles indica que a transferência é predominantemente feita via tunelamento.

Abaixo ilustramos as duas pontes escolhidas. A primeira é formada por carbonos insaturados que se ligam por uma ligação tripla. A segunda é formada por carbonos

saturados, onde cada um se liga a uma molécula, a outro carbono da ponte e a mais dois hidrogênios. A primeira ponte possui elétrons π e servirá para o estudo do retificador com transporte via ponte. A segunda ponte, sem elétrons π , será usada no estudo do retificador com transferência via tunelamento.

Figura 6.7: Pontes utilizadas para unir as moléculas na diodo molecular. (a) Ponte insaturada que possui elétrons π e (b) ponte saturada sem elétrons π .

Para encontrar o melhor sítio dos fulerenos dopados para ligar a ponte, foram feitas otimizações das estruturas com o método PM3 de sistemas do tipo ponte/fulereo em algumas configurações. Pela análise do calor de formação, as ligações mais estáveis são aquelas onde a ponte é conectada nos átomos de carbono próximos aos dopantes, e no isômero 271 estes carbonos devem estar no equador, como é o caso observado experimentalmente onde átomos de cloro se ligam ao isômero 271 [46]. A junção é mais estável nessas configurações por causa das ligações pendentes ("dangling bonds") formadas pela presença dos dopantes.

Com todas as partes dos componentes escolhidas, montamos e otimizamos o sistema usando a teoria DFT B3LYP/3-21G. As estruturas finais estão na figura 6.8.

Como temos dois retificadores, adotamos a nomenclatura 270 para o diodo formado pelo isômero 270 e 271 para a outra molécula.

Figura 6.8: Pares de fulerenos menores ligados baseados nos isômeros 270 e 271 do C_{50} .

Na tabela 6.2 estão os valores dos comprimentos de ligação mais relevantes (fig. 6.9). Percebemos que as duas pontes distorcem a estrutura dos fulerenos dopados de maneira similar. Como esperado, essa distorção se concentra basicamente na região dos átomos que ligam a molécula à ponte. A maior perturbação causada pela ponte aos fulerenos é dada pelo aumento de até 20% do comprimento da ligação entre os carbonos ligados diretamente às pontes ($C(p) - C(p)$).

Saturado				Insaturado			
270		271		270		271	
Ponte				Ponte			
C-ful	1.57,1.58	C-ful	1.55,1.57	C-ful	1.463	C-ful	1.459
C-C	1.54	C-C	1.55	C-C	1.207	C-C	1.209
C-H	1.08	C-H	1.09	C-H		C-H	
Ful. dopado com Boro				Ful. dopado com Boro			
C(p)-C(p)	1.631	C(p)-C(p)	1.624	C(p)-C(p)	1.687	C(p)-C(p)	1.667
C-C	1.595	C-C	1.547	C-C	1.589	C-C	1.550
	1.577		1.549		1.572		1.549
	1.564				1.562		
Ful. dopado com Nitrogênio				Ful. dopado com Nitrogênio			
C(p)-C(p)	1.634	C(p)-C(p)	1.615	C(p)-C(p)	1.704	C(p)-C(p)	1.656
C-C	1.555	C-C	1.545	C-C	1.544	C-C	1.542
	1.541		1.530		1.537		1.534
							1.527

Tabela 6.2: Comprimentos de ligação relevantes das moléculas otimizadas. Cálculo feito com DFT B3LYP/3-21G.

Figura 6.9: Esquema das ligações analisadas na tabela 6.2.

Estrutura eletrônica dos sistemas Fulereno/Ponte/Fulereno

Dividiremos a análise dos dados em duas partes, uma para cada tipo de ponte.

Ponte insaturada

Calculando a estrutura eletrônica das moléculas vemos que os HOMO's (Highest Occupied Molecular Orbital) se localizam em torno das moléculas dopadas com nitrogênio, enquanto que os LUMO's (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se localizam ao redor das moléculas dopadas com boro (fig. 6.16). Essa é uma característica esperada dos diodo moleculares, sendo que os elétrons do HOMO da molécula dopada com nitrogênio (doadora) devem fluir para o LUMO da outra dopada com boro (aceitadora). Essa característica é observada para outros sistemas retificadores baseados na estrutura doador/ponte/aceitador [?].

Figura 6.10: Isosuperfícies dos orbitais de fronteira das moléculas com a ponte insaturada.

Para verificar se essas moléculas podem ser caracterizadas como retificadores moleculares, aplicamos um campo elétrico na direção $\hat{x}$ nos dois sentidos e variamos o valor do campo, para averiguar quão provável é a transferência de cargas em ambas as direções. Define-se a direção $\hat{x}$ pelo vetor que liga os dois centros das moléculas, com valor positivo quando este aponta para a molécula com boro. O valor do potencial foi variado no intervalo de 0 a 0.19 V. Para cada valor de campo a geometria foi otimizada novamente.

A variação de carga em cada componente das moléculas é mostrada nos gráficos da figura 6.11 e a mudança nos valores dos momentos de dipolo na figura 6.12.

271

270

Figura 6.11: Variação de carga em cada componente das moléculas (ponte insaturada) com a variação do campo elétrico.

271

270

Figura 6.12: Variação do momento de dipolo com o campo.

As figuras acima confirmam a troca de cargas entre os fulerenos. Essa transferência acontece nos dois sentidos do campo elétrico, mas em quantidades diferentes. Para a polarização direta (sentido com $\hat{x}$ positivo) a troca de cargas obedece uma relação linear entre o valor do campo e da carga transferida. Na polarização reversa, a transferência de cargas para a molécula 270 também obedece uma relação linear, já na molécula 271 a carga varia aproximadamente com a raiz do valor do campo elétrico até valores da ordem de 0.15 V, acima disso observa-se um grande aumento na transferência. Isso sugere um limite superior ao potencial aplicado para um bom funcionamento do dispositivo 271.

Podemos analisar também o espectro de energias dos orbitais moleculares das moléculas para os diversos valores do campo. Para a molécula 271 com o campo no sentido direto, observamos claramente o desdobramento dos níveis eletrônicos que ocorre pela presença do campo elétrico externo (processo conhecido como Efeito Stark) (fig. 6.13 a). Para o campo no sentido negativo, os orbitais moleculares se reorganizam com a presença do campo. Devido ao termo do potencial elétrico na hamiltoniana ($-eEx$), ao aplicar o campo elétrico reversamente, os valores de energia dos orbitais moleculares provenientes da molécula aceitadora de elétrons, aumentam numa taxa maior do que os da molécula doadora. Assim os orbitais se ordenam energeticamente de forma diferente para cada valor de campo. Uma das mudanças observadas é troca do LUMO e do HOMO por orbitais diferentes. No diagrama da figura 6.14 mostramos como esse rearranjo acontece para os orbitais de fronteira para o campo igual a 0.11V.

Figura 6.13: Diagrama da estrutura eletrônica do retificador 271 para cada valor de campo nos dois sentidos. (a) tensão diretamente e (b) tensão reversa.

Figura 6.14: Esquema ilustrando o rearranjo de níveis para a polarização reversa para o par 271 ligado pela ponte insaturada.

Analizamos também o efeito do campo na estrutura da molécula. Isso foi feito comparando os gráficos da figura 6.11, onde para cada valor de campo a geometria foi re-otimizada, com os respectivos gráficos da figura 6.15, onde as propriedades eletrônicas do sistema para cada valor de campo são calculadas, mas a geometria é mantida a mesma. Nessa comparação fica clara a baixa influência do campo sobre a estrutura da molécula, ou seja, a distorção da geometria causada pela presença do campo elétrico é baixa o suficiente para não gerar grandes variações nos valores de carga transferida entre os sítios da molécula.

271

270

Figura 6.15: Gráfico da variação da carga em cada componente da molécula, obtido para cada valor de campo e para mesma geometria da molécula inicial.

A troca de cargas observada no sentido reverso do campo não nos permite caracterizar essa molécula como um diodo molecular. Um dos possíveis motivos para não termos obtido um comportamento retificador é a estrutura da ponte. Com a ponte utilizada, o transporte de cargas é feito basicamente através dos elétrons π da ponte, e a outra possibilidade, é a utilização da ponte saturada que não possui elétrons π , assim, o transporte passa a acontecer via tunelamento entre as duas moléculas.

Ponte saturada

O estudo da estrutura eletrônica feito para as moléculas conectadas pela ponte saturada foi o mesmo feito para a ponte insaturada.

Neste caso, assim como observado para a outra ponte, o orbital HOMO de cada molécula está localizado ao redor do fulereno dopado com nitrogênio, enquanto que o orbital LUMO de cada molécula se localiza ao redor do fulereno dopado com boro.

Figura 6.16: Isosuperfícies dos orbitais de fronteira das moléculas com a ponte saturada.

Aplicando o campo nas mesmas condições do campo aplicado nas moléculas com ponte insaturada, chegamos nos gráficos da figura 6.17. Para este conjunto de moléculas calculamos as propriedades eletrônicas do sistema para cada valor de campo mantendo a geometria fixa. A otimização de estrutura não foi realizada partindo do fato de que a presença do campo não mostrou significativas mudanças na geometria do par estudado anteriormente, onde espera-se que a distorção seja maior devido à interação do campo com os elétrons π da ponte.

Figura 6.17: Variação de carga em cada componente das moléculas (ponte saturada) com a variação do campo elétrico.

Figura 6.18: Variação do momento de dipolo com o campo.

As figuras mostram um comportamento semelhante aos das moléculas com ponte insaturada com relação à troca de cargas. A transferência é observada nos dois sentidos do campo elétrico, mas em proporções diferentes. Também obedecem uma relação linear entre o valor do campo e da carga transferida na polarização direta,

e na polarização reversa a variação da carga para molécula 270 também segue uma relação linear. Para molécula 271 as cargas variam aproximadamente com a raiz do valor do campo elétrico até valores da ordem de 0.15 V, onde observamos novamente o mesmo limite superior para o potencial aplicado. Os momentos de dipolo também sofrem variações muito similares com aquelas obtidas anteriormente para o outro par.

6.4 Conclusões

Os fulerenos menores são fortes candidatos para a construção de sistemas retificadores do tipo doador/aceitador devido a estabilidade energética provocada pela dopagem com boro e nitrogênio.

Para os sistemas fulereno/ponte/fulereno, a transferência de cargas ocorre para os dois sentidos do campo elétrico tanto para a ponte insaturada como para a ponte saturada. Além disso, a relação da variação da carga com o campo para um dado par não varia consideravelmente com a mudança as pontes usadas. Isso indica que o transporte de cargas acontece pelo mesmo mecanismo nos dois casos, ou via tunelamento ou via ligações.

Um fato que poderia explicar o transporte de carga no dois sentidos seria o baixo isolamento dos orbitais HOMO e LUMO feito pela ponte. Nos casos acima, a ponte foi conectada em átomos que contribuem eletronicamente nos orbitais de fronteira, o que aumenta a probabilidade de transferência de carga entre moléculas. Para acabar com esse tipo de problema seria necessário ligar a ponte às moléculas por átomos que não contribuam para os orbitais de fronteira, podendo-se usar uma ponte que se conecte apenas a um átomo de cada fulereno, facilitando a escolha do local apropriado de conexão e diminuindo o risco de baixo isolamento.

Capítulo 7

Estudo *ab initio* dos isômeros de fulerenos endoédricos $N@C_{60}$ e $C@C_{59}N$

Fulereo endoédrico é uma molécula formada por um fulereo e um ou mais átomos (X) aprisionados no interior de sua estrutura ($X@C_n$). Essas formas atraem grande interesse devido às suas propriedades eletrônicas exclusivas, principalmente na área de eletrônica quântica.

Um dos endofulerenos mais estudados é o $N@C_{60}$. Uma de suas características marcantes reside no fato do átomo de nitrogênio não se ligar à molécula de C_{60} conservando suas características atômicas no interior da gaiola e por possuir spin nuclear e eletrônico. Essas características possibilitam o estudo e a utilização de um átomo “isolado” que pode ser precisamente posicionado em uma superfície pela manipulação do C_{60} através das técnicas de estado sólido atuais [70, 71]. Uma de suas aplicações é o uso como um bit quântico nos computadores quânticos. A idéia central desta proposta, como mostrado experimentalmente [72], está na possibilidade do estudo do emaranhamento dos estados de spin do sistema, já que para o nitrogênio o spin eletrônico é igual a $3/2$ e o spin nuclear é igual a 1 para o ^{14}N e $1/2$ para o ^{15}N . A gaiola do fulereo “protege” o spin dos elétrons do nitrogênio contra possíveis perturbações externas aumentando seu tempo de coerência, o que permite realizar um número maior de operações lógicas quando comparados aos outros sistemas propostos, como pontos quânticos, impurezas em semicondutores, entre outros. Outra propriedade muito importante dos endofulerenos é a capacidade de produção de sistemas de vários bits quânticos em maior escala. Uma extensão direta de um sistema de um bit quântico são os dímeros formados por um par de fulerenos. Se em cada fulereo tivermos um átomo com spin diferente de zero, podemos usá-los com um sistema de dois bits quânticos. Indo mais adiante, pode-se utilizar nanotubos de carbono preenchidos com $N@C_{60}$ isolados ou em dímeros de forma a atingir um número ainda maior de bits quânticos numa mesma estrutura. Uma vez que já são crescidos nanotubos de parede única com comprimento na ordem de milímetros [73], num único sistema unidimensional desse tipo podemos ter muitos milhares de bits quânticos.

Figura 7.1: *Peapods* com moléculas de $N@C_{60}$ no interior. (a) visão lateral e (b) visão frontal.

O encapsulamento do nitrogênio em C_{60} pela técnica de implantação iônica foi publicada pela primeira vez em 1996 [74]. Mais recentemente o processamento de C_{60} com plasma de rádio frequência de nitrogênio mostrou a produção de $N@C_{60}$ e derivados do tipo $C_{60}N$ [75]. Esses derivados mostraram causar muitas reações incluindo a polimerização do C_{60} . Uma possível reação dessas espécies intermediárias estudada neste trabalho, é o encapsulamento de um átomo de carbono dentro de um azafulereo ($C@C_{59}N$). Este sistema é um isômero do $N@C_{60}$, mas com propriedades distintas que podem ser favoráveis na formação de bits quânticos. Neste trabalho estudamos a moléculas $N@C_{60}$ e seu isômero hipotético $C@C_{59}N$.

7.1 Método de cálculo

Todos os cálculos envolvendo otimização de geometria e estrutura eletrônica foram feitos usando a teoria do funcional da densidade (DFT) adotando o funcional híbrido B3LYP com a base 6-31G*. Esse método se mostrou suficiente em outros trabalhos envolvendo fulerenos endoédricos [76, 77].

Para a molécula $N@C_{60}$ consideramos a multiplicidade de spin ($2S + 1$) igual a 4 (Quarteto) e para a molécula $C@C_{59}N$ foram consideradas as multiplicidades 2 (Dubeto) e 4.

No cálculo dos dímeros os casos de multiplicidade de spin igual a 1 (singlete) e 5 (quinteto) foram considerados para o par $(C@C_{59}N)_2$.

Cálculo de camada aberta

Ao contrário da molécula de C_{60} que é um sistema com camada fechada, o nitrogênio em seu estado fundamental possui uma configuração eletrônica onde os orbitais atômicos p_x , p_y e p_z estão parcialmente preenchidos ($1s \uparrow\downarrow 2s \uparrow\downarrow 2p \uparrow\uparrow\uparrow$). Assim, para os sistemas com nitrogênio, os cálculos foram feitos com camada aberta. Um cálculo de camada aberta leva em conta a diferença no número de elétrons α e elétrons β . Nesse caso, os elétrons α e β que antes eram descritos com mesma parte espacial da função de onda, passam a ser descritos por duas partes diferentes, uma para cada spin. Essa mudança é necessária por causa da interação de troca que é diferente para os elétrons α e β . Como utilizamos o método B3LYP que usa o exchange de Hartree-Fock, essa separação acarreta um problema, pois o determinante não restrito (camada aberta) deixa de ser autofunção do operador S^2 , podendo ocorrer uma contaminação de spin.

Nos cálculos feitos não ocorreu grande contaminação de spin com exceção do cálculo para a molécula $C@C_{59}N$ com multiplicidade de spin igual a 2. Os autovalores de S^2 estão ilustrados na tabela abaixo.

Molécula	Mult. de Spin	Autovalor de S^2 ideal	Autovalor de S^2 calculado
$C_{59}N$	2	0.750	0.754
$N@C_{60}$	4	3.750	3.752
$C@C_{59}N$	2	0.750	1.768
$C@C_{59}N$	4	3.750	3.754
$(N@C_{60})_2$	1	0.000	0.000
$(C@C_{59}N)_2$	1	0.000	0.000
$(C@C_{59}N)_2$	5	6.000	6.000

Tabela 7.1: Tabela com os autovalores de S^2 para os cálculos indicados.

7.2 Energia de Ligação e Geometria

A primeira etapa realizada foi a otimização das estruturas das moléculas de C_{60} , $C_{59}N$, $N@C_{60}$ e $C@C_{59}N$. As otimizações começaram numa geometria com o átomo endoédrico fora do centro dos fulerenos. Em todos os casos a configuração de menor energia do sistema é aquela onde o átomo endoédrico está no centro da gaiola. No caso da molécula de $C@C_{59}N$ obtivemos a menor energia total para a molécula com multiplicidade de spin igual a 2. Para comparar energeticamente as moléculas, calculamos suas energias de ligação por átomo (tabela 7.2) segundo a equação 7.1, onde E_{mol} é a energia obtida com o método DFT, N_{mol} , N_c e N_n são respectivamente o número de átomos da molécula, o número de átomos de carbonos e nitrogênios na estrutura e $E(\text{carbono})$ e $E(\text{nitrogênio})$ são as energias obtidas com DFT no cálculo da estrutura eletrônica atômica do carbono e do nitrogênio.

Molécula	C_{60}	$C_{59}N$
E. de Ligação/át. (eV)	6.86	6.80

Molécula	$N@C_{60}$ (Quarteto)	$C@C_{59}N$ (Dubleto)
E. de Ligação/át. (eV)	6.73	6.69

Tabela 7.2: Energias de Ligação (eV) e geometrias otimizadas das moléculas estudadas (B3LYP/6-31G*)

$$E_b = \frac{E_{mol}}{N_{mol}} - \frac{(N_c E(\text{carbono}) + N_n E(\text{nitrogenio}))}{N_c + N_n} \quad (7.1)$$

Na tabela 7.3 temos algumas diferenças de energias de ligação por átomo ($\Delta E_b/at$) em elétron/Volt entre algumas moléculas. A diferença de energia de ligação por átomo entre as moléculas de C_{60} e $C_{59}N$ fornece a quantidade de energia por átomo necessária para trocar um átomo de carbono da estrutura do C_{60} por um nitrogênio. A diferença entre o C_{60} e o $N@C_{60}$, dá a energia por átomo necessária para incluir um átomo de nitrogênio dentro do C_{60} . Analogamente, a diferença entre o $C_{59}N$ e o $C@C_{59}N$ (dubleto) é a energia por átomo necessária para incluir um carbono no interior do $C_{59}N$.

Esses valores mostram que a dopagem do C_{60} por um átomo de nitrogênio, necessita de uma quantidade menor de energia do que o encapsulamento do átomo.

Moléculas	ΔE_b / átomo (eV)
$C_{60} - C_{59}N$	0.06
$C_{60} - N@C_{60}$	0.13
$C_{59}N - C@C_{59}N$	0.11
$N@C_{60} - C@C_{59}N^*$	0.04

Tabela 7.3: Diferença de energia de ligação por átomo (eV) das moléculas listadas. * cálculo feito para a molécula de $C@C_{59}N$ com multiplicidade 2.

C_{60}		$N@C_{60}$	
Comp. Ligação (Å)		Comp. Ligação (Å)	
<i>p-h</i>	1.454	<i>p-h</i>	1.453
<i>h-h</i>	1.395	<i>h-h</i>	1.395
Ângulo (°)		Ângulo (°)	
<i>p</i>	108	<i>p</i>	108
<i>h</i>	120	<i>h</i>	120

Tabela 7.4: Valores de comprimento de ligação e ângulos das moléculas de C_{60} , $C_{59}N$, $N@C_{60}$. Indicamos as ligações formadas pela junções entre pentágonos e hexágonos pela nomenclatura “*p-h*” e entre hexágonos por “*h-h*”. Os ângulos entre átomos de carbono de um mesmo pentágono ou hexágono são representados por “*p*” e “*h*” respectivamente.

A energia necessária para inserir um átomo de carbono dentro da molécula de $C_{59}N$ é menor do que aquela necessária para inserir um átomo de nitrogênio na molécula de C_{60} .

Para comparar as geometrias com e sem o átomo endoédrico, os valores de tamanho de ligação e ângulos das estruturas otimizadas estão nas tabelas.

Nesse primeiro caso os dados indicam que a presença do nitrogênio dentro do C_{60} praticamente não altera a estrutura da gaiola, ou seja, o tamanho das ligações e os ângulos permanecem praticamente os mesmos.

$C_{59}N$					
Comp. Ligação (Å)					
C-C	<i>p-h</i>	1.444	1.460	1.465	
	<i>h-h</i>	1.400	1.410	1.411	
C-N	<i>p-h</i>	1.438			
	<i>h-h</i>	1.416			
Ângulo (°)					
C-N	<i>p</i>	107.3	C-C	<i>p</i>	107.7
	<i>h</i>	119		<i>h</i>	119.8

$C@C_{59}N$ (Dubleto)					
Comp. Ligação (Å)					
C-C	<i>p-h</i>	1.451	1.458	1.461	1.465
	<i>h-h</i>	1.401	1.407	1.415	
C-N	<i>p-h</i>	1.438			
	<i>h-h</i>	1.406			
Ângulo (°)					
C-N	<i>p</i>	107.5	C-C	<i>p</i>	108
	<i>h</i>	118.9		<i>h</i>	119.8

Tabela 7.5: Valores de comprimento de ligação e ângulos das moléculas de $C_{59}N$ e $C@C_{59}N$.

Ao contrário do caso anterior, o átomo de carbono no interior da gaiola perturba a estrutura do C_{59} , alterando suavemente os comprimentos de ligação e ângulos.

Comparando os dois casos podemos sugerir que há uma interação maior entre o átomo endoédrico e gaiola na molécula $C@C_{59}N$ do que na molécula $N@C_{60}$.

7.3 Estrutura eletrônica

Na figura 7.2 estão representadas as densidades de estados das moléculas de C_{60} e $N@C_{60}$. Vemos que a principal diferença está no aparecimento de picos devido aos orbitais 2p do átomo de nitrogênio. Não houve uma mudança considerável no valor do gap da molécula e mesmo havendo três elétrons α a mais, os valores das energias dos orbitais α e β permaneceram muito próximos. Isso indica uma fraca interação entre os elétrons do átomo de nitrogênio com os elétrons do C_{60} .

O cálculo da densidade de estados foi feito através de convoluções gaussianas com largura de 0.1, partindo do espectro de energia obtido pelo método DFT descrito na seção 7.1.

Figura 7.2: Gap (eV) e densidade de estados por spin em função da energia (eV) das moléculas de C_{60} e $N@C_{60}$. As linhas sólidas indicam as densidades de estados dos orbitais ocupados e as pontilhadas indicam os vazios. O pico com sua área preenchida é aquele onde os orbitais atômicos 2p do nitrogênio contribuem para a densidade de estados.

A análise das cargas de Mulliken mostra uma transferência de 0,0012 elétrons do C_{60} para o nitrogênio. Com esse dado e as conclusões acima, esperamos que o nitrogênio mantenha um forte caráter atômico, com seus elétrons ocupando orbitais com formas espaciais similares aos atômicos. Para verificar esse fato, olhamos as formas das isosuperfícies (fig.7.3) dos orbitais provenientes do nitrogênio. Pela análise destas superfícies vemos claramente que a interação entre os elétrons do nitrogênio e da gaiola é fraca, em concordância com outro trabalho já publicado [77].

Figura 7.3: Isosuperfícies de alguns orbitais moleculares originários dos orbitais atômicos do nitrogênio da molécula $N@C_{60}$.

No diagrama da figura 7.4 temos uma comparação entre as energias dos orbitais atômicos do nitrogênio no vácuo e dentro da molécula de C_{60} . Para o átomo isolado calculamos as energias com a correção de Counterpoise para evitar o efeito de superposição de bases. Os valores obtidos com e sem correção estão na tabela 7.6.

Orbitais		Energia (eV) sem correção	Energia (eV) com correção
1s	α	-393.183	-393.564
	β	-391.680	-392.060
2s	α	-21.905	-22.152
	β	-16.561	-16.833
2p	α	-9.494	-9.751
	β	—	—

Tabela 7.6: Valores das energias dos orbitais atômicos do nitrogênio (eV) calculados sem e com a correção de Counterpoise.

Figura 7.4: Diagrama das energias (eV) dos orbitais do nitrogênio no vácuo e dentro do C_{60} . O valores das energias para o átomo encapsulado estão corrigidos pelo método de Counterpoise.

Da figura 7.4 concluímos que há uma influência do fulereno na estrutura do eletrônica do átomo encapsulado. De modo geral as energias dos orbitais atômicos diminuíram, isso mostra que o aprisionamento ajuda a estabilizar o átomo de nitrogênio.

Uma análise semelhante foi feita para o caso da molécula de $C@C_{59}N$. Comparando energeticamente as duas configurações de spin vemos que o quarteto é 0.13 eV mais estável do que o dubleto. Na figura 7.5 temos as densidades de estados de cada molécula, incluindo os dois casos de multiplicidade de spin considerados para a molécula endoédrica.

Ao contrário da situação anterior, comparando as energias dos orbitais do azafulereno e da molécula de $C@C_{59}N$ nos dois estados de spin, observamos mudanças consideráveis nos valores dos gaps como também a contribuição dos orbitais 2p do carbono encapsulado na densidade de estados. Para a molécula com multiplicidade de spin igual a 4, as energias dos orbitais moleculares com caráter atômico do carbono endoédrico são 0.96 eV maiores do que no dubleto, que se localizam 1.23 eV abaixo dos orbitais de valência. Nos dois casos os valores dos gaps são definidos pela diferença de energia entre o HOMO e o LUMO dos elétrons α . Esses valores são de 1.28 eV para o caso do dubleto e 0.94 eV para o quarteto. Isso indica a possibilidade do uso da molécula $C@C_{59}N$ como um transistor de spin, onde se usaria um campo magnético para alterar o estado de spin do sistema e por consequência o gap. Como o gap é definido entre os orbitais α , somente elétrons com este spin fluiriam do HOMO para o LUMO, para um dado valor de potencial elétrico aplicado.

As formas das Isosuperfícies dos orbitais moleculares dos orbitais atômicos do carbono encapsulado são mostradas na figura 7.6.

A análise das cargas de Mulliken mostram uma transferência de 0,159 elétrons do azafulereno para o carbono no estado para o caso do quarteto. Pelas imagens dos orbitais e a análise das cargas, podemos concluir que a interação entre o carbono encapsulado e a gaiola é maior do que a interação nitrogênio/gaiola na molécula $N@C_{60}$. Nesse fulereno endoédrico, observamos que os orbitais do carbono central perderam o caráter atômico, e passam a ter uma influência grande da gaiola.

Com essa interação átomo/fulereno, espera-se que a estrutura atômica do carbono tenha se alterado. Como feito anteriormente, calculamos as energias dos orbitais do átomo isolado com a correção de Counterpoise para evitar o efeito de superposição de bases. Os valores obtidos com e sem correção estão na tabela 7.7. De acordo com a figura 7.7, há uma influência do fulereno na estrutura eletrônica do átomo encapsulado. A diferença de energia é diferente para as duas configurações de spin. Para o quarteto todas as energias foram aumentadas por consideráveis valores de energia, e para o dubleto as energias continuaram próximas às energias no vácuo.

(a)

(b)

Figura 7.5: Gráficos das densidades de estados por spin (α (a) e β (b)) pela energia (eV) e valores dos gaps por spin das moléculas $C_{59}N$ e $C@C_{59}N$ - Dubleto e Quarteto. As linhas sólidas indicam as densidades de estados dos orbitais ocupados e as pontilhadas os vazios. Os picos com suas áreas preenchidas são aqueles onde os orbitais atômicos 2p do carbono contribuem para a densidade de estados.

Figura 7.6: Isosuperfícies de alguns orbitais moleculares originários dos orbitais atômicos do carbono.

Orbitais		Energia (eV) sem correção	Energia (eV) com correção
1s	α	-280.320	-280.812
	β	-279.590	-280.081
2s	α	-15.695	-16.013
	β	-12.665	-13.018
2p	α	-6.876	-7.213
	β	—	—

Tabela 7.7: Valores das energias dos orbitais atômicos do carbono (eV) calculados sem e com a correção de Counterpoise.

Figura 7.7: Diagrama das energias dos orbitais do carbono (eV) no vácuo e dentro da molécula de C@C₅₉N. Estão indicados também as diferenças de energia (eV) entre os orbitais do átomo encapsulado e o átomo no vácuo. O valores das energias para o átomo encapsulado estão corrigidos pelo método de Counterpoise.

7.4 Dímero

A forma mais estável de se encontrar o heterofulereo C₅₉N é na forma de dímero [78], por isso buscamos prever através da energia de ligação se a molécula de C@C₅₉N formará dímeros assim como os azafulerenos.

A primeira etapa realizada foi a otimização das estruturas (C₅₉N)₂ e (C@C₅₉N)₂. Para analisar as distorções na estrutura do dímero causados pela presença do átomo de carbono no interior dos fulerenos, analisamos os comprimentos de ligação e ângulos de cada par. Na figura 7.8 estão ilustradas a geometria final de cada molécula e na tabela 7.8 estão os valores medidos.

$(C_{59}N)_2$ (S=0)				$(C@C_{59}N)_2$ (S=2)			
Ligação (Å)				Ligação (Å)			
C-C	<i>p-h</i>	1.499	1.499	C-C	<i>p-h</i>	1.450	1.443
	<i>h-h</i>	1.356	1.356		<i>h-h</i>	1.395	1.404
N-C	<i>p-h</i>	1.427	1.427	N-C	<i>p-h</i>	1.412	1.412
	<i>h-h</i>	1.519	1.519		<i>h-h</i>	1.503	1.503
Lig. Inter-molecular		1.581		Lig. Inter-molecular		1.582	
Ângulos (°)				Ângulos (°)			
N	<i>p</i>	110.02		N	<i>p</i>	107.02	
	<i>h</i>	121.69			<i>h</i>	121.4	
C	<i>p</i>	107.99		C	<i>p</i>	107.96	
Lig. Inter-molecular	N	111.37		Lig. Inter-molecular	N	108.2	
	C	112.41			C	113.42	

Tabela 7.8: Valores de ângulos e comprimentos de onda para os dímeros. Indicamos as ligações formadas pela junções entre pentágonos e hexágonos pela nomenclatura “*p-h*” e entre hexágonos por “*h-h*”. Os ângulos entre átomos de carbono e/ou nitrogênio de um mesmo pentágono ou hexágono são representados por “*p*” e “*h*” respectivamente.

Figura 7.8: Geometria dos dímeros estudados. (a) $(C_{59}N)_2$ e (b) $(C@C_{59}N)_2$ (S=2).

Molécula	Mult. de Spin	E_b (eV)
$(C_{59}N)_2$	1	0.01567
$(C@C_{59}N)_2$	5	0.01136
$(C@C_{59}N)_2$	1	-0.01929

Tabela 7.9: Valores de energia de ligação por átomo (eV) para os dímeros em relação às moléculas separadas.

Assim como no caso da molécula $C@C_{59}N$ isolada, o carbono endoédrico não modificou de forma significativa a geometria do dímero, sendo a mudança mais expressiva a variação do ângulo entre a ligação inter-molecular e o átomo de nitrogênio que foi da ordem de 10%.

Na tabela 7.9 estão os valores de energia de ligação por átomo dos dímeros. Calculamos essa energia pela equação 7.2, onde $E_{dímero}$ é a energia do dímero, $E(fulereo)$ é a energia fulereo isolado, N_f e N_d são o número de átomos do fulereo e o número de átomos do dímero respectivamente. Valores positivos de energia de ligação indicam que a formação do dímero é possível e estável energeticamente, já os valores negativos indicam uma instabilidade energética do par.

$$E_b = \frac{E(fulereo)}{N_f} - \frac{E_{dímero}}{N_d} \quad (7.2)$$

No caso do dímero $(C@C_{59}N)_2$, calculamos a energia de ligação para dois estados de spin, o singlete ($S = 0$) e o quinteto ($S = 2$). Os resultados mostrados na tabela mostram que o dímero $(C_{59}N)_2$ é estável, o que já era esperado e conhecido. Na molécula $(C@C_{59}N)_2$, a estabilidade depende do estado de spin do sistema, podendo a estrutura ser estável para $S = 2$ ou instável para $S = 0$. A diferença de energia entre os dois estados é de 0.031 eV, o que é equivalente à energia de troca. No caso de $S = 0$ os átomos de carbono não possuem momento magnético, ou seja, os elétrons 2p do carbono estão desemparelhados. Isso faz a energia do sistema aumentar.

7.5 Conclusões

Várias informações sobre os endofulerenos estudados foram obtidas. A dopagem endoédrica do azafulereo por um átomo de carbono mostrou-se perfeitamente possível, sendo comparável energeticamente com a molécula de $N@C_{60}$.

Com relação à utilização da molécula $C@C_{59}N$ como um quantum bit, temos a possibilidade de formação de dímeros estáveis, já que os dímeros de azafulerenos se formam espontaneamente, o que não ocorre com moléculas de C_{60} . Assim, as operações lógicas seriam realizadas somente com os spins eletrônicos de cada monômero ao invés de usar o spin nuclear acoplado com o eletrônico, o que torna o

dispositivo mais rápido. Como dito no início do capítulo, um ponto importante para a construção em grande escala de bits quânticos com fulerenos, é a possibilidade de construção dos *peapods*. Nesse critério os dois sistemas possuem grande potencial, pois já podem ser obtidos *peapods* contendo tanto C_{60} como azafulerenos [79].

Conclusões

Neste programa de mestrado podemos estudar e entender de forma detalhada as propriedades eletrônicas e estruturais do C_{60} e dos fulerenos menores. Estudamos também os efeitos causados nestas moléculas pela dopagem com boro e nitrogênio. Também investigamos duas de suas aplicações em eletrônica molecular.

O método semi-empírico utilizado na análise da dopagem em fulerenos menores se mostrou eficiente. Concluimos que estas estruturas incorporam mais facilmente os dopantes em suas estruturas do que o C_{60} . Atribuimos esse fato à maior tensão estrutural encontrada nos fulerenos com menos de 60 átomos.

No estudo do comportamento retificador de pares de fulerenos menores não encontramos uma grande assimetria entre a quantidade de carga transferida na polarização direta e na reversa. Podemos atribuir esse fato ao tipo de mecanismo de transporte de cargas usado pelas pontes. Outra possível causa é o mau isolamento eletrônico entre os fulerenos. Para corrigir isso sugerimos primeiro conectar as pontes nos sítios moleculares adequados ou usar uma ponte com outro mecanismo de transporte. Dois avanços importantes nesse estudo seriam realizar cálculos envolvendo a molécula e seus conectores, o que torna o cálculo mais realístico, e utilizar métodos quânticos que levam em conta a dependência temporal da função de onda do sistema. Assim, podemos calcular a corrente para um dado campo elétrico aplicado na molécula.

Nos cálculos dos endofulerenos concluimos que a molécula $C@C_{59}N$ é estável energeticamente e a possibilidade do uso do dímero $(C@C_{59}N)_2$ como um bit quântico. Podemos apontar algumas melhorias que podem ser feitas no método usado. Voltado para o estudo dos endofulerenos, uma melhoria seria uso de um método que descreva as interações de Van de Waals, que pode ser importante na descrição da interação entre átomo e fullereno. Para um estudo mais detalhado sobre os bits quânticos é importante inserir as perturbações externas nos cálculos para avaliar seus efeitos sobre o tempo de coerência dos spins eletrônicos.

Apêndices

Apêndice A

Cálculo de Estrutura Eletrônica

O estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas pode ser considerado como o principal tópico da química e da física molecular. O entendimento dos processos envolvendo elétrons e núcleos é muito importante para descrição de grande parte das propriedades de um sistema.

Um dos objetivos da mecânica quântica molecular é resolver a equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo para um sistema de núcleos e elétrons. A equação de Schrödinger é:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{A.1})$$

Ψ é a função de onda que descreve todo o sistema e $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano para o sistema de núcleos e elétrons descritos pelos vetores de coordenadas $\vec{R}_k$ e $\vec{r}_i$. Para um sistema isolado de N núcleos e n elétrons, a hamiltoniana é composta pelos operadores de energia cinética e interação de Coulomb. Afim de escrever sua equação geral, pode-se definir a distância entre o k -ésimo núcleo e o i -ésimo elétron como $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{R}_k|$, a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron como $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ e a distância entre o k -ésimo e o f -ésimo núcleo como $R_{kf} = |\vec{R}_k - \vec{R}_f|$. Assim, em unidades atômicas, o hamiltoniano é escrito como:

$$\hat{H} = \sum_i^n -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_k^N -\frac{1}{2}\frac{\nabla_k^2}{M} + \sum_i^n \sum_k^N -\frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_k^N \sum_{f>k}^N \frac{Z_k Z_f}{R_{kf}}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_{ee} + \hat{T}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{A.2})$$

Na equação acima o primeiro termo é o operador de energia cinética dos elétrons, o segundo o operador de energia cinética dos núcleos, o terceiro representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos e o quarto e quinto a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

A solução analítica da equação A.1 não é conhecida, o que torna necessário a utilização de aproximações para resolvê-la. A primeira aproximação utilizada é a

de Born-Oppenheimer. Como os núcleos são mais massivos do que os elétrons, eles se movem mais lentamente quando comparados aos elétrons. Sendo assim, na aproximação de Born-Oppenheimer consideram-se os elétrons se movimentando num campo gerado por núcleos fixos. Portanto, o segundo termo da equação A.2 pode ser desprezado, e o último termo substituído por uma constante. Como uma constante adicionada à um operador não afeta as auto-funções e nem os operadores, é preciso somente adicionarmos o seu valor no autor-valor final. Assim, separamos o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos, e para cada configuração de núcleos calculamos a estrutura eletrônica correspondente.

Com a separação feita por Born e Oppenheimer, ficamos com uma equação de Schrödinger dependente diretamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas nucleares.

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{A.3})$$

$$\Psi_{ele} = \Psi_{ele}(\{r_i\}; \{R_k\})$$

Portanto, a energia total do sistema será a soma da energia dos elétrons mais a constante de repulsão nuclear para uma dada configuração nuclear.

$$E = E_{ele} + \sum_k^N \sum_{f > k}^N \frac{Z_k Z_f}{R_{kf}}$$

Com a aproximação de Born-Oppenheimer é possível resolver de forma exata somente a estrutura eletrônica do átomo mais simples, o hidrogênio. O ponto problemático da equação de Schrödinger para um sistema de núcleos e elétrons, é a interação entre os elétrons. Essa interação torna a resolução da equação impossível pelo fato de não conseguirmos escrever uma solução com variáveis separáveis. Portanto são necessários métodos aproximativos para calcular estruturas eletrônicas de átomos grandes, moléculas e sólidos. Nos próximos capítulos descreveremos duas das teorias mais usadas para esse cálculo, a teoria de Hartree-Fock e a teoria do Funcional da Densidade (DFT).

A.1 Teoria de Hartree-Fock

No caso de cálculos de estrutura eletrônica [81, 83, 84, 82], muitas teorias e métodos são voltados a encontrar soluções aproximadas para a estrutura eletrônica de sistemas complexos envolvendo elétrons e núcleos. Nesta teoria busca-se encontrar o conjunto de funções de onda de um elétron que melhor descrevem o estado fundamental de um dado sistema. Assume-se a validade da aproximação de Born-Oppenheimer, e a equação a ser resolvida com as condições de contorno apropriadas, é:

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele}$$

Como os elétrons são férmions, o princípio de Pauli deve ser satisfeito, ou seja, a função de onda eletrônica deve ser anti-simétrica com respeito à troca de coordenadas dos elétrons. Uma forma de fazer isso é escrever a função de onda como um determinante, onde os elementos das colunas envolvem a mesma função spin-orbital (Φ_a), que é o produto de uma função espacial com uma função de spin, e os elementos das linhas envolvem o mesmo elétron. Esse tipo de determinante recebe o nome de determinante de Slater (eq. A.4).

$$\Psi_o(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{vmatrix} \Phi_a(1) & \cdots & \Phi_z(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_a(n) & \cdots & \Phi_z(n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.4})$$

aqui, $\Psi_o(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ depende das coordenadas de todos os elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos. As funções Φ_u , com $u = a, b, \dots, z$, são ortonormais e representam funções de um elétron que incorporam as coordenadas espaciais e de spin. Com uma equação para a função de onda e para o hamiltoniano eletrônico (eq. A.3), obtemos o valor da energia para o sistema, dado como,

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{A.5})$$

Utilizando as regras de Condon-Slater [84], esta equação pode ser reescrita como,

$$E[\psi] = \sum_i^n h_i + \sum_{i,j}^n \{ J_{ij} - K_{ij} \} \quad (\text{A.6})$$

com h_i englobando os operadores de um elétron. O termo J_{ij} é chamado de termo de Coulomb, definido como,

$$J_{ij} = [\Phi_i \Phi_i | \Phi_j \Phi_j] = \int \int \Phi_i^*(1) \Phi_i(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \Phi_j^*(2) \Phi_j(2) dx_1 dx_2 \quad (\text{A.7})$$

e K_{ij} é o termo de troca definido como,

$$K_{ij} = [\Phi_i \Phi_j | \Phi_j \Phi_i] = \int \int \Phi_i^*(1) \Phi_j(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \Phi_j^*(2) \Phi_i(2) dx_1 dx_2 \quad (\text{A.8})$$

A energia do estado fundamental do sistema é o menor valor de energia obtido pela equação A.5. Usando o princípio variacional podemos encontrar um valor próximo ao exato dessa energia. Nesse procedimento, minimiza-se o funcional da energia tomando a variação de $E[\psi]$ com relação à função de onda.

$$\sum_{k=1}^M F_{jk} u_{ik} = \varepsilon_j \sum_{k=1}^M S_{jk} u_{ik} \quad (\text{A.16})$$

sendo S_{jk} um elemento da matriz de recobrimento e F_{jk} um elemento da matriz de Fock.

$$S_{jk} = \int \Phi_k^*(1) \Phi_j(1) dr_1, \text{ e, } F_{jk} = \int \Phi_k^*(1) f_1 \Phi_j(1) dr_1$$

Usualmente essas equações são escritas em forma matricial,

$$Fu = Su\varepsilon$$

cujas solução não trivial é obtida resolvendo a equação secular,

$$\det |F - \varepsilon S| = 0$$

Pelo fato da Matriz F depender das funções Φ' , que por sua vez dependem dos coeficientes u , a equação de Hartree-Fock é resolvida auto-consistentemente, onde a cada iteração obtemos um novo conjunto de funções, e com este conjunto os cálculos são refeitos. Esse processo é realizado até que os valores obtidos para a energia (ε_j) e os coeficientes (u_{ik}) satisfaçam os critérios de convergência previamente estabelecidos.

A.2 Modelos Semi-Empíricos

Os métodos semi-empíricos são bastante utilizados pelo fato de fornecerem bons resultados em tempos reduzidos. Em geral esses métodos possuem a mesma base teórica que os métodos *ab initio*, mas com algumas aproximações feitas na teoria e na forma de cálculo. Por exemplo, algumas integrais que seriam calculadas sem nenhum tipo de aproximação nos métodos *ab initio*, são tomadas como zero ou substituídas por constantes calibradas de forma a reproduzir satisfatoriamente os resultados experimentais desejados, como por exemplo, calores de formação e conformação molecular.

Existem diversos métodos semi-empíricos que podem ser utilizados. O método usado nesta dissertação utiliza o formalismo Modified Neglect of Differential Overlap (MNDO), que deu origem aos métodos Austin model 1 (AM1) e o Parametric Method 3 (PM3) [80]. Outros tipos de métodos semiempíricos podem ser encontrados nos livros-texto [83, 82, 84, 85].

O formalismo básico dos métodos acima citados é análogo ao descrito anteriormente para a teoria de Hartree-Fock, a única mudança, e já uma aproximação, é

$$\delta E[\psi] = 0 \quad (\text{A.9})$$

Como é necessário que as funções de onda de um elétron permaneçam ortonormais durante essa variação, é preciso incluir um vínculo a este cálculo. A equação a ser satisfeita para a ortonormalidade das funções é:

$$\int \Phi_i^*(1) \Phi_j(1) dx_1 = \delta_{ij} \quad (\text{A.10})$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. Impõe-se o vínculo no cálculo através da técnica de Multiplicadores de Lagrange. Assim, obtemos a equação,

$$\delta E - \sum_{i,j}^n \lambda_{ij} \{ \langle \delta \Phi_i | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_i | \delta \Phi_j \rangle \} = 0 \quad (\text{A.11})$$

o resultado após sua manipulação é equação a equação de Hartree-Fock,

$$h_1 \Phi_i(1) + \sum_j^n \{ J_j(1) \Phi_i(1) - K_j(1) \Phi_i(1) \} = \sum_j^n \lambda_{ij} \Phi_j(1) \quad (\text{A.12})$$

Aqui podemos definir o operador de Fock, e escrever uma nova forma para a equação como:

$$f_1 \Phi_i(1) = \sum_j^n \lambda_{ij} \Phi_j(1) \quad (\text{A.13})$$

Para transformar a matriz dos coeficientes de Lagrange numa matriz diagonal com elementos ε_i , é feita uma transformação unitária. Assim, escolhe-se um conjunto Φ' que não mude o operador de Fock e o valor da energia. Com esta transformação a equação de Hartree-Fock fica em sua forma mais conhecida.

$$f_1 \Phi'_j(1) = \varepsilon_j \Phi'_j(1) \quad (\text{A.14})$$

A maneira mais comum de resolver as equações acima é expandir as funções Φ'_i em uma base com M funções θ_k , logo, as funções Φ'_i são escritas como uma combinação linear de funções θ_k e coeficientes u_{ik} ,

$$\Phi'_i = \sum_{k=1}^M u_{ik} \theta_k \quad (\text{A.15})$$

Com a substituição da expansão acima, chega-se de maneira direta nas chamadas equações Roothaan,

Segundo, mostra-se que duas funções de onda diferentes não podem levar a uma mesma densidade eletrônica.

- Parte 1: As equações de duas hamiltonianas com dois potenciais distintos $v_1(\vec{r})$ e $v_2(\vec{r})$, que levam a duas funções de onda para estados fundamentais, ψ_1 e ψ_2 , são escritas da seguinte forma:

$$(\hat{T}_{ele} + v_1(\vec{r}) + \hat{V}_{ee})\psi_1 = E_{01}\psi_1$$

$$(\hat{T}_{ele} + v_2(\vec{r}) + \hat{V}_{ee})\psi_2 = E_{02}\psi_2$$

onde E_{0i} é a energia do estado fundamental devido ao potencial $v_i(\vec{r})$.

Se os estados fundamentais forem iguais, teremos a mesma densidade eletrônica, logo, se subtrairmos as duas equações ficamos com a igualdade:

$$[v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})]\psi_1 = [E_{01} - E_{02}]\psi_1$$

Portanto, dados $v_1(\vec{r})$ e $v_2(\vec{r})$, se a função de onda do estado fundamental gerada por eles for a mesma, $\psi_1 = \psi_2$, os potenciais devem diferir por no máximo uma constante.

- Parte 2: A prova deste item é feita por absurdo. Supondo a existência de diferentes funções de onda, ψ_1 e ψ_2 , que levam a uma mesma densidade eletrônica, e dois potenciais externos, $v_1(\vec{r})$ e $v_2(\vec{r})$, que diferem por uma constante, podemos escrever dois hamiltonianos, H_1 e H_2 , cada um possuindo uma função de onda para o estado fundamental e distintas entre si, ou seja, $\psi_1 \neq \psi_2$. Assim, utilizando o princípio variacional, chegamos em:

$$E_1 < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 + v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r}) | \psi_2 \rangle, \text{ assim,}$$

$$E_1 < E_2 + \int \rho_2(\vec{r})[v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})]d^3r \quad (\text{A.19})$$

, onde E_i é a energia do estado fundamental devido a $v_i(\vec{r})$.

De maneira análoga chegamos a uma equação para E_2 :

$$E_2 < E_1 - \int \rho_1(\vec{r})[v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})]d^3r \quad (\text{A.20})$$

Somando A.19 e A.20 e levando em conta a hipótese de que $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ temos:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2$$

O que é um absurdo! Logo dois estados de energias diferentes nos levam necessariamente a densidades eletrônicas diferentes.

que os cálculos serão realizados somente para os elétrons de valência. Sendo assim, por analogia à Hartree-Fock, a equação do operador de Fock, para este método, é escrito como:

$$F_{ij}^V = h_{ij}^V + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{ [ij | lm] - [im | lj] \} \quad (\text{A.17})$$

$$h_{ij}^V = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{n_v} \nabla_i^2 + V_i^{eff} \quad (\text{A.18})$$

onde F_{ij}^V é o operador de Fock para os elétrons de valência, h_{ij}^V é a hamiltoniana efetiva, onde na eq. A.18, V_i^{eff} representa a interação elétron-núcleo e a interação entre elétrons de valência e de caroço; a somatória se estende sobre todos os elétrons de valência.

As outras aproximações implementadas aparecem no decorrer dos cálculos. No caso do método MNDO, é usada uma base mínima e as integrais de exchange com θ_i e θ_j oriundos de átomos diferentes não são calculadas. Todas as integrais de um centro são mantidas, a integral $[ij | lm]$ é calculada desde que todas as funções espaciais pertençam a um mesmo átomo; a integral $[ij | ji]$ com θ_i pertencente a um átomo e θ_j a outro é desprezada.

A.3 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional de densidade (DFT) é uma teoria recente, mas que vem sendo adotada por muitos pesquisadores. Muitos livros e trabalhos sobre o assunto podem ser encontrados na literatura [86, 87, 82]. O DFT é um método proposto inicialmente por Hohenberg, Kohn e Sham [88, 89], e visa encontrar a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos partindo da sua densidade eletrônica. A prova de que esta relação é possível veio com Hohenberg e Kohn, que mostraram que a energia e todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental são univocamente determinadas pela densidade eletrônica. Kohn e Sham, chegaram a um conjunto de equações que permitem o cálculo dessas propriedades partindo da densidade eletrônica.

A.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) se utiliza do fato de que se soubermos a maneira como a densidade eletrônica se distribui no espaço, podemos obter todas as propriedades eletrônicas relevantes do estado fundamental para um dado sistema. O teorema de Hohenberg-Kohn [88] é o princípio básico desta teoria.

Sua prova é feita em dois estágios. Primeiro mostramos que dois potenciais que geram a mesma densidade eletrônica devem diferir por no máximo uma constante.

A.3.2 Equações de Kohn-Sham

Na seção anterior foi mostrado o teorema de Hohenberg-Kohn, que fornece uma nova maneira de lidar com sistemas de muitos corpos, mas não indica como os cálculos podem ser feitos. Então, em 1965, Kohn e Sham desenvolveram um conjunto de equações que se apóiam na teoria de Hohenberg-Kohn, para assim através da densidade eletrônica obter equações que possibilitam o cálculo da estrutura eletrônica do sistema.

A idéia central de Kohn-Sham é construir um potencial efetivo de uma partícula v_{ef} , de forma que a densidade de um sistema de partículas não interagentes, consiga descrever um sistema de partículas interagentes. Com isso, resolveremos uma equação equivalente à obtida para um sistema de partículas não interagentes (eq. A.21) para obter a densidade eletrônica do sistema interagente.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_s(r) \right] \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{A.21})$$

Podemos começar a demonstração destas equações escrevendo a energia de um sistema através de um funcional válido para qualquer sistema eletrônico (F), e outro que varia de caso para caso.

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$$

$$E[\rho] = F[\rho] + V \quad (\text{A.22})$$

sendo $\hat{T}$ o operador energia cinética, $\hat{V}_{ee}$ o operador de dois elétrons e $\hat{V}$ o operador do potencial externo. Definido o funcional universal, podemos separar os termos de Coulomb (V_h) do de Troca e Correlação (E_{xc}), e ficar com,

$$F[\rho] = \hat{T} + V_h[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A.23})$$

Para chegarmos numa equação de um sistema não interagente com um certo potencial efetivo, introduzimos o funcional da energia cinética referente ao sistema não interagente na equação A.23 somando e subtraindo T_s , e reescrevemos a equação de E_{xc} ,

$$F[\rho] = T_s[\rho] + V_h[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

com,

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_h[\rho]$$

Na equação acima o único termo desconhecido é o termo de troca e correlação. Este termo engloba as diferenças de energia entre os dois sistemas.

Agora, como queremos encontrar a energia do estado fundamental, minimizamos o funcional da energia com relação à densidade eletrônica. Além da variação do

funcional da energia ser zero, impomos outro vínculo que deve ser respeitado: a carga total antes e depois da minimização deve ser igual, ou seja,

$$\int \rho(r) d^3r = N$$

esse vínculo é introduzido nos cálculos pelo método dos Multiplicadores de Lagrange, que nos leva à equação,

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) d^3r - N \right] \right) = 0$$

resolvendo a equação acima obtemos a seguinte igualdade,

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta U[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} - \mu &= 0 \\ \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v(r) + v_h(r) + v_{xc}(r) - \mu &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

$v_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação e $v_h(r)$ é o termo de hartree expresso como,

$$v_h(r) = \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|}$$

Com a equação para a energia cinética,

$$T_s[\rho] = - \int \frac{\hbar^2}{2m_e} \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r$$

e definindo a equação do potencial efetivo v_{ef} como,

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + v_{xc}(r) \quad (\text{A.25})$$

chega-se na equação desejada,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{ef}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{A.26})$$

com densidade eletrônica igual a,

$$n(r) = \sum_i^{ocup} |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{A.27})$$

Dessa forma, pode-se calcular a densidade do sistema de muitos corpos interagentes num potencial $v(r)$ resolvendo as equações de uma partícula para um sistema de partículas não interagentes submetidos a um potencial efetivo v_{ef} .

Pelo fato de v_{ef} depender da densidade, as equações A.26, A.27 e A.25 devem ser calculadas auto-consistentemente. Temos que atribuir uma forma para o termo E_{xc} ,

pois ele não é conhecido exatamente, logo, muitos tipos de aproximações foram desenvolvidas para tentar suprir esta deficiência da teoria. Na próxima seção algumas aproximações serão abordadas.

A.3.3 Funcionais de Exchange e Correlação

Como visto na seção anterior, o único termo desconhecido das equações de Kohn-Sham é o termo de Exchange-Correlação. Embora não se tenha nenhuma indicação de que esse termo seja universal, todas as aproximações feitas levam em conta este fato, ou seja, são feitas para serem usadas em qualquer tipo de sistema.

A primeira aproximação a surgir foi a chamada "Local Density Approximation" (LDA), que toma o termo de exchange e correlação como sendo da forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) e_{xc}^{unif}(\rho(r)) d^3r \quad (A.28)$$

onde e_{xc}^{unif} é a energia de exchange e correlação por partícula de um gás de elétrons com densidade espacial uniforme ρ . O funcional LDA é claramente uma aproximação, pois nenhum sistema molecular tem uma distribuição homogênea de cargas positivas e negativas, contudo ele é uma boa aproximação para sistemas com densidades que variam muito lentamente.

Uma tentativa de melhorar o funcional LDA, foi impor a dependência de e_{xc}^{unif} não só em ρ , mas também no gradiente de ρ . Esse método recebe o nome de Generalized Gradient Approximations (GGA), que sugere:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) f(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3r \quad (A.29)$$

O último tipo de funcional a ser citado aqui é o meta-GGA, baseado no anterior GGA, mas agora assumindo mais um tipo de dependência de f com a densidade:

$$E_{xc}^{meta-GGA} = \int \rho(r) f(\rho(r), \nabla \rho(r), \tau) d^3r \quad (A.30)$$

onde,

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i^{ocup} |\nabla \varphi_i(r)|^2$$

Os funcionais de exchange-correlação utilizados neste trabalho são baseados no formalismo GGA. O primeiro, chamado de BLYP [92], que recebe este nome por usar o exchange de Becke [90] e a Correlação de Chengteh Lee, Weitao Yang e Robert G. Parr (LYP) [91].

Pelo fato de, no funcional de exchange de Becke (eq. A.31), existirem parâmetros que são ajustáveis, este funcional é considerado semi-empírico.

$$E_X^{B88} = E_X^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{3/4} \frac{x^2}{(1 + \gamma x_{\sigma}^2)} d^3r \quad (A.31)$$

com,

$$E_X^{LDA} = -C_X \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{3/4} d^3r \quad (A.32)$$

o termo E_X^{LDA} é o funcional de exchange na aproximação LDA e os parâmetros são β e γ ajustáveis.

O funcional LYP inclui termos locais e não locais e possui parâmetros a serem ajustados.

O outro funcional usado é o B3LYP, que é um híbrido de vários funcionais onde os pesos relativos são escolhidos com referência em dados termoquímicos. Os funcionais usados aqui são: o funcional de três parâmetros de Becke [95] e o LYP.

O funcional de exchange-correlação mostrado por Becke [95], é:

$$E_{XC}^{Becke} = (1 - a_0) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x \nabla E_X^{B88} + E_c^{LSDA} + a_c \nabla E_c^{PW91} \quad (A.33)$$

onde ∇E^{LSDA} é o funcional com a aproximação local de spin, E_X^{HF} é o exchange exato de Hartree-Fock, ∇E_X^{B88} é a correção de gradiente de Becke 88 para o exchange e ∇E_c^{PW91} é a correção de gradiente para a correlação de Perdew-Wang [96].

O funcional proposto para formar o B3LYP é o funcional de Becke trocando o termo ∇E_c^{PW91} pelo funcional de correlação LYP e E_c^{VWN} [97]. Assim ficamos com:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x \nabla E_X^{B88} + \\ + E_c^{LSDA} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN} \quad (A.34)$$

e os três parâmetros a serem ajustados são a_0 , a_x e a_c .

Apêndice B

Funções de Base

Funções de base são os conjuntos de funções matemáticas utilizadas para descrever os orbitais atômicos e moleculares da melhor forma possível. Vários tipos de funções de base podem ser usadas, e a escolha por um determinado tipo de funções ou o tamanho da base, devem ser feitas levando em conta sua capacidade de descrever os efeitos em estudo. Um dos primeiros conjuntos a serem utilizados foram as função hidrogenóides, onde tenta-se representar os orbitais atômicos e moleculares através das funções obtidas exatamente para os orbitais atômicos de hidrogênio. Este método não é muito utilizado devido à maior complexidade em resolver as integrais de vários centros quando comparado com outras bases.

Outro conjunto de funções é o das funções de Slater, que usam a parte angular das equações hidrogenóides e na parte radial são usadas exponenciais do tipo $e^{\gamma r}$ com constantes ajustáveis (γ) por algum critério predeterminado, normalmente o de mínima energia.

O conjunto de funções utilizadas nessa dissertação é um conjunto gaussiano. Essas bases, ao contrário das funções de Slater, permitem uma resolução analítica e rápida das integrais de dois elétrons de mais de um centro. Nessa base os orbitais são descritos por gaussianas primitivas e/ou por gaussianas contraídas. As funções primitivas são formadas por uma gaussiana apenas, enquanto que as contraídas são uma combinação linear n de gaussianas primitivas. As bases gaussianas usadas neste trabalho foram a 3-21G e a 6-31G*.

A base 3-21G foi utilizada para a otimização de geometria e estrutura eletrônica de sistemas grandes. Com essa base os orbitais de caroço serão descritos por uma gaussiana contraída com 3 gaussianas primitivas, e os orbitais de valência descritos por duas funções gaussianas, uma primitiva e outra contraída com 2 funções gaussianas primitivas.

A base 6-31G* se mostrou suficiente para cálculos de otimização de geometria e estrutura eletrônica de fulerenos puros ou dopados [5, 63, 93, 94]. Essa base é uma variação da base 6-31G. Esta última utiliza uma função gaussiana contraída com 6 gaussianas primitivas para descrever cada orbital de caroço, e duas funções gaussianas para descrever os orbitais de valência, uma delas sendo contraída com 3 gaussianas primitivas. Adiciona-se funções de polarização para átomos pesados, ou seja, um conjunto de 6 funções tipo d na base 6-31G para átomos diferentes

do hidrogênio para se obter a base 6-31G*. A base 6-31G** indica a adição de um função de polarização para o hidrogênio, ou seja, adiciona-se um conjunto de 3 funções do tipo p .

Apêndice C

Moléculas Estudadas

C_{60}

C_{50} [270]

C_{50} [271]

C_{48} [186]

C_{46} [28]

C_{44} [61]

C_{44} [39]

C_{44} [30]

C_{42} [45]

C_{40} [39]

C_{40} [4h]

C_{40} [40]

Referências Bibliográficas

- [1] P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).
- [2] H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [3] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991)
- [4] A. Cravino e N.S. Saricifini, *Nature Mat.* **2**, 360 (2003)
- [5] R.H. Xie et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 206502 (2003).
- [6] R.H. Xie et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 5133 (2004).
- [7] R. W. Keyes, IBM J. Res. Develop. **44** 84 (2000).
- [8] M. D. Fischbein, M. Drndic, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 063116 (2006).
- [9] K. Keren, M. Krueger, R. Gilad, G. Ben-Yoseph, U. Sivan, E. Braun, *Science* **297**, 72 (2002).
- [10] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **408**, 541(2000).
- [11] Mantooth, B. A.; Weiss, P. S. *Proc. IEEE* **91**, 1785 (2003).
- [12] Reed, M. A. *Proc. IEEE* **87**, 652 (1999).
- [13] J. Zhao, C. Zeng, X. Cheng, K. Wang, G. Wang, J. Yang, J. G. Hou e Q. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 045502 (2005).
- [14] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Nature* **402**, 273 (1999).
- [15] C. P. Husband, S. M. Husband, J. S. Daniels, J. S. e J.M. Tour, *IEEE Trans. Electron DeVices* **50**, 1865 (2003).
- [16] J. M. Tour, L. Cheng, D. P. Nackashi, Y. X. Yao, A. K. Flatt, S. K. St. Angelo, T. E. Mallouk, P. D. Franzon, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13279 (2003).
- [17] J. Chen, M. A. Reed, C. L. Asplund, A. M. Cassell, M. L. Myrick, A. M. Rawlett, J. M. Tour, P. G. Patten, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 624 (1999).
- [18] N. Robertson, C. A. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **32**, 96 (2003).

- [19] A. Aviram e M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277283 (1974).
- [20] R. M. Metzger et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **119**, 1045510466 (1997).
- [21] M. A. Reed, e J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 611613 (1997).
- [22] R. F. Willis et al., *Phys. Rev. B* **4**, 2441 (1971).
- [23] J. C. Slonczewskit e P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **15**, 272 (1958).
- [24] W. Saslow, T. K. Bergstresser e M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 324 (1966).
- [25] N. Hamada, S. Sawada e A. Oshimiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [26] Stephens P. W. et al, *Nature* **351**, 632 (1991).
- [27] Hoffmann, R., *Journal of Chemical Physics*, **39**, 1397 (1963).
- [28] R.W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman e G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
- [29] Peter W. Stephens, *Physics and Chemistry of Fullerenes* (SUNY, Stony Brook).
- [30] Site da empresa que fabrica um creme facial baseado em C60: <http://www.zelens.com>.
- [31] Site da empresa que fabrica o produto : <http://www.vc60.com>.
- [32] S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. S. F. Wudl e G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6506 (1993).
- [33] A. Takeda, Y. Yokoyama, S. Ito, T. Miyazaki, H. Shimotani, K. Yakigaya, T. Kakiuchi, H. Sawa, *ChemComm* **913**, 912 (2006).
- [34] M. J. Rosseinsky et al, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2830 (1991).
- [35] M. Mehring,¹ W. Scherer,¹ and A. Weidinger, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 206601 (2004).
- [36] H. Park et al., *Nature* **407**, 57 (2000).
- [37] M. Feng, e J. Twamleya, *Phys. Rev A* **70**, 030303(R) (2004).
- [38] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein e G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1113 (1988).
- [39] E. Albertazzi, C. Domene, P.W. Fowler, T. Heine, G. Seifert, C. Van Alsenoy, F. Zerbetto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2913 (1999).
- [40] G. Sun, M. C. Nicklaus e R. Xie, *J. Phys. Chem. A* **109**, 4617 (2005).
- [41] G. Sun, M. C. Nicklaus e R. Xie, *J. Phys. Chem. A* **109** (20), 4617-4622 (2005).

- [42] J. R. Heath, *Nature* **393**, 730 (1998).
- [43] C. Piskoti, J. Yarger, A. Zettl, *Nature* **393**, 771 (1998)
- [44] C. Piskoti, J. Yarger e A. Zettl, *Nature*, **393**, 771 (1998).
- [45] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano e B. Issendorff, *Nature* **407**, 60 (2000).
- [46] S.Y. Xie et al., *Science* **304**, 699 (2004).
- [47] Rui-Hua Xie et al, *Phys. Rev. B* **69**, 201403 (2004).
- [48] L. Franco, S. Ceola, C. Corvaja, S. Bolzonella, W. Harneit, M. Maggini, *Chem. Phys. Lett.* **422**, 100 (2006).
- [49] H. Kietzmann, R. Rochow, G. Ganteför, W. Eberhard, K. Vietze, G. Seifer e P. W. Fowler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5378 (1998).
- [50] T. Guo, C. M. Jin, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **95**, 4948 (1991).
- [51] H. J. Muhr, R. Nesper, B. Schnyder, R. Koetz, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 399 (1996).
- [52] B. Cao, X. Zhou, Z. Shi, Z. Gu, H. Xiao, J. Wang, *Fullerene Sci. Technol.* **6**, 639 (1998).
- [53] T. Kimura, T. Sugai, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 269 (1996).
- [54] S. Glenis, S. Cooke, X. Chen, M. M. Labes, *Chem. Mater.* **6**, (1994).
- [55] L. Hultman, S. Stafstrom, Z. Czigany, J. Neidhardt, N. Hellgren, I. F. Brunell, K. Suenaga, and C. Coolix, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 225503 (2001).
- [56] D. Schultz, R. Droppa Tr., F. Alvarez e M.C. dos Santos, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 015501 (2003).
- [57] V. Serina , R. Brydsonb, A. Scottb, Y. Kihna, O. Abidatea, B. Maquin , A. Derr, *Carbon* **38**, 547 (2000).
- [58] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sasak, *Carbon* **37**, 293 (1999).
- [59] L. Hultman, S. Stafstrom, C. Zsolt, J. Veidhardt, N. Hellgren, I. F. Brunell, K. Suenaga e C. Colliex, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 225503 (2001).
- [60] M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [61] Spartan02, Wavefunction, Inc., 2001.
- [62] R.H. Xie, L. Jesen, G.W. Bryant, J. Zhao, V.H. Smith Jr. , *Chem. Phys. Lett.* **375**, 445 (2003).

- [63] M. Riad Manaa, H.A. Ichord, D.W. Sprehn, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 449 (2003).
- [64] P.W. Fowler and D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [65] R. Salcedo and L. E. Sansores, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **422**, 245 (1998).
- [66] M. J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [67] S. Stafstrom, L. Hultman, and N. Hellgren, *Chem. Phys. Lett.* **340**, 227 (2001).
- [68] R. H. Xie, G. W. Bryant, and V. H. Smith, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **368**, 486 (2003).
- [69] C. Majumder, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9454 (2001).
- [70] P. Moriarty, Y.R. Ma, M.D. Upward e P.H. Beton, *Surf. Sci.* **407**, 27 (1998).
- [71] M.J. Butcher et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1074 (1999).
- [72] M. Mehring, W. Scherer, e A. Weidinger, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 206603 (2004).
- [73] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima., *Science* **306**, 1362, (2004).
- [74] T. A. Murphy et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1075 (1996).
- [75] M. Ata, H. Huang e T. Akasaka, *J. Phys. Chem B* **108**, 4640 (2004).
- [76] T. Yumura, Y. Sato, K. Suenaga, K. Urita, e S. Iijima, *Nano Lett.* **6** 1389 (2006).
- [77] J.C. Greer, *Chem. Phys. Lett.* **326**, 567 (2000).
- [78] Hummelen et al., *Science* **15**, 1554 (1995).
- [79] F. Simon et al., *Carbon* **44**, 1958 (2006).
- [80] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10** 209 (1989).
- [81] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (Dover Publications Inc., Mineola, New York 1996).
- [82] J.D.M. Vianna, S. Canuto, A. Fazzio, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, 1a.ed. (Editora Livraria da Física, 2004).
- [83] P.W. Atkins and R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1997).

- [84] I.N. Levine, Quantum Chemistry, (Prentice Hall, 1991).
- [85] W. Thiel, MPI für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Semiempirical Methods, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, 2nd ed. (2000).
- [86] R.G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory os atoms and molecules, 1a.ed. (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- [87] S. Kurth, M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, Electronic Structure: Density Functional Theory, (October 22, 2003).
- [88] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.B*, **136**, 864 (1964).
- [89] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [90] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [91] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [92] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [93] R.H. Xie, G.W. Bryant, *Phys. Rev. B* **67**, 155404 (2003).
- [94] R.H. Xie, L. Jesen b, G. W. Bryant, J. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **375**, 445 (2003).
- [95] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [96] J.P. Perdew, In Electronic Structure of Solids; Ziesche, P., Eschrig, H. Eds.: Akademik Verlag: Berlin. 1991.
- [97] S. H. Vosko; L. Wilk; M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [98] Wudl, *Science* **269**, 1554 (1995).
- [99] J.L. Segura e N. Martin, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 13 (2000).
- [100] V. Mujica, M. A. Ratner, and A. Nitzan, *Chem. Phys.* **281**, 147 (2002).
- [101] C. Joachim et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2102 (1995).
- [102] R.H. Xie, G.W. Bryant, and V.H. Smith, *Phys. Rev. B* **67**, 155404 (2003).