Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Propriedades Físicas de Diamantóides

Joelson Cott Garcia

Orientadora: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Tese apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Doutor
em Ciências

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP)

Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IFUSP)

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão (IFGW-UNICAMP)

Prof. Dr. Ivan Costa da Cunha Lima (IF-UERJ)

Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva (IF-UFBA)

São Paulo

2010

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

Garcia, Joelson Cott

Propriedades físicas de diamantóides. - São Paulo, 2010.

Doutorado (Tese) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física, Depto. de Física dos Materiais e
Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Física da matéria condensada; 2. Física
do estado sólido; 3. Propriedades dos sólidos.

USP/IF/SBI-017/2010

Aos meus amados pais e irmão

"There's Plenty of Room at the Bottom".

[Richard Phillips Feynman]

Agradecimentos

Os meus agradecimentos:

À Prof^a Dr^a Lucy Vitória Credidio Assali, que aceitou ser minha orientadora, pelo tratamento educado e respeitoso que sempre teve.

Ao Prof. Dr. João Justo e à Prof^a. Dr^a Wanda V. M. Machado, pelas correções e sugestões de grande importância para a divulgação e a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valder Freire, pelas contribuições desde a época do mestrado.

Ao Rodrigo Amorin e ao Ney Sodré, pelas prestativas ajudas em assuntos ligados à hardware.

Ao Prof. Dr. Ronei Miotto, ao Ferenc Kiss e ao Pablo Borges, pelas discussões sobre o código VASP.

Ao Rodrigo Gester e à Regina Sousa, pelas instruções iniciais com o código Gaussian.

Aos meus familiares pelo suporte financeiro e preocupação com o meu bem-estar.

Aos companheiros de salas do departamento, ao longo destes anos, Leandro Andrade, Matheus Lima, Vagner Rigo, Járlesson Amazonas e Francisco Nogueira.

Aos amigos do condomínio, Dimas Romano, Rolando Larico, Ricardo Igarashi, Philippe Petersen e Everton Frigo, pelos anos de compreensão e tolerância.

À Sandra Regina Ribeiro pelo suporte na área administrativa.

Finalmente, a todos os colegas do Departamento de Física dos Materiais, por estes anos de agradável convivência e companheirismo.

Ao LCCA-USP e CENAPAD-UNICAMP, pelo suporte computacional.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Índice

Resumo	iv
Abstract	v
1 Motivação	1
1.1 Introdução	1
1.2 Diamantóides	4
2 Fundamentos teóricos e metodologia	9
2.1 Introdução	9
2.2 Teoria do funcional da densidade	10
2.3 Aproximação da densidade local	13
2.4 Aproximação do gradiente generalizado	14
2.5 Funcional híbrido B3LYP	17
2.6 Método PAW	18
2.7 Detalhes computacionais	25
3 Adamantanos funcionalizados	27
3.1 Introdução	27
3.2 Aplicações Farmacológicas	27
3.2.1 Introdução	27
3.2.2 Propriedades eletrônicas e estruturais do adamantano e dos isômeros da amantadina e da rimantadina	29
3.2.3 Propriedades vibracionais do adamantano e dos isômeros da amantadina e da rimantadina	34
3.2.4 Sumário	44

3.3	Blocos moleculares de construção	44
3.3.1	Introdução	44
3.3.2	Adamantano funcionalizado com B ou N	45
3.3.3	Radicais adamantil e tetra-adamantil	52
3.3.4	Supramoléculas	54
3.3.5	Sumário	61
4	Cristais Moleculares	63
4.1	Introdução	63
4.2	Cristais de adamantano: moléculas funcionalizadas e radicais .	65
4.2.1	Propriedades Estruturais	68
4.2.2	Propriedades Eletrônicas	71
4.2.3	Propriedades Ópticas	77
4.3	Sumário	81
5	Conclusões	85
	Apêndice A - Entalpias de Formação	89
	Apêndice B - Propriedades Ópticas	91
B.1	Teoria microscópica da função dielétrica	91
B.2	Eletrodinâmica macroscópica	92
B.3	Relações de Kramers-Kronig	94
B.4	Simetrias	95
B.5	Constantes Ópticas	96
	Referências Bibliográficas	97
	Artigos Publicados	107
	Atividades Científicas	109

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais (estabilidade configuracional e vibracional), eletrônicas e ópticas de diamantóides (*diamondoids*) puros e funcionalizados, em suas fases isolada e cristalina. As investigações foram efetuadas através de simulações computacionais baseadas em métodos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade e utilizando o método *Projector Augmented-Wave*, implementado no código computacional VASP (*Vienna ab initio simulation package*), dentro do modelo de supercélula. Investigamos as propriedades de moléculas de adamantano e as respectivas modificações causadas pela sua funcionalização com átomos de boro e/ou nitrogênio, e dos radiais derivados do adamantil. Finalmente, investigamos a viabilidade de se usar essas moléculas funcionalizadas como blocos fundamentais para construir, através de um processo de auto-organização, cristais moleculares.

As propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais das moléculas de adamantano e seus amino derivados foram investigadas usando o código computacional Gaussian, com a utilização do funcional híbrido B3LYP/6-31+G*. Investigamos as propriedades estruturais e energéticas dos isômeros da amantadina e da rimantadina, onde os grupos amina e dimetilamina foram introduzidos em dois diferentes sítios da molécula de adamantano. Descobrimos que a distribuição de carga do orbital eletrônico mais alto ocupado está sempre associada com o par de elétrons do orbital *lone pair* do átomo de nitrogênio do radical, sendo este, portanto, o sítio mais reativo de qualquer dessas moléculas. Encontramos uma pequena diferença na energia total entre as formas isoméricas da amantadina e da rimantadina, que apontou

para a possibilidade de se encontrar concentrações de diferentes isótopos nas amostras experimentais. A comparação dos espectros vibracionais teóricos e experimentais sugere, também, a presença de formas isoméricas da amantadina e da rimantadina nas amostras.

A estabilidade dos cristais moleculares, formados por moléculas de adamantano funcionalizadas, foi quantificada pelo valor de suas energias de coesão, enquanto que sua rigidez pelo valor de seus *bulk moduli*. Encontramos que todos eles são bastante estáveis, com valores de energia de coesão no intervalo de 1 a 6 eV/ligação e do *bulk modulus* no intervalo de 20-40 GPa, que é consideravelmente menor do que em sólidos covalentes típicos, tais como o diamante e o nitreto de boro. No entanto, ainda é muito maior do que os valores, da ordem de 10 GPa, encontrados para outros cristais moleculares típicos, onde a interação intermolecular é fraca e do tipo dispersiva. Obtivemos que estes cristais moleculares apresentam *gap* de energia direto e largo, indicando potenciais aplicações em opto-eletrônica. Além disso, averiguamos que eles podem ser classificados como dielétricos de baixo- κ , podendo ser utilizados nas interconexões de nanodispositivos.

Abstract

In this investigation, we studied the structural, electronic, and optical properties of pure and functionalized diamondoids in their isolated and crystalline phases. The investigations were carried by computational simulations using *ab initio* methods, based on the density functional theory and the projector augmented-wave methods. All these elements were incorporated in the VASP computational package (Vienna ab initio simulation package), using a super-cell approach. We investigated the properties of the adamantane molecules and the respective modifications resulting from chemical functionalization with boron and/or nitrogen atoms and the adamantyl derived radicals. Finally, we investigated the viability of using such functionalized molecules as fundamental building blocks to build self-organized molecular crystals.

The structural, electronic and vibrational properties of adamantane and its amino derived molecules were investigated by the Gaussian computational package, using the B3LYP/6-31+G* hybrid functional. We investigated the energetics and structural properties of the amantadine and rimantadine isomers, in which the amine and dimetilamine groups were introduced in different molecular sites of adamantane. We found that the charge distribution of the highest occupied orbital is always associated with the lone pair of the nitrogen site, being the most reactive one in those molecules. We found a small energy difference between the isomeric forms of amantadine and rimantadine, suggesting the possibility of finding concentrations of both isomers in experimental samples. The comparison of the theoretical and experimental vibrational spectra also suggested the presence of different isomers in samples.

The rigidity of the molecular crystals, formed by functionalized adamantane molecules, could be determined by their bulk moduli while their stability by the cohesive energies. We found values in the 1-6 eV range for cohesion and in the 20-40 GPa range for the bulk modulus, which is considerably lower than in typical covalent solids, but it is considerably larger than values of typical molecular crystals, in the 10 GPa range. Those molecular crystals present large and direct electronic gaps, suggesting potential applications in opto-electronics. Additionally, those crystals could be classified as low-k dielectric, which could be used as fillings in interconnections in nanodevices.

Capítulo 1

Motivação

1.1 Introdução

O começo simbólico da nanotecnologia como um campo de pesquisa viável pode ser atribuído a Richard F. Feynman ao proferir uma palestra no encontro anual da *American Physical Society*, em dezembro de 1959, sob o título ”*There’s Plenty of Room at the Bottom*” [1]. Segundo Feynman, as leis da natureza não limitam à nossa habilidade de trabalhar em nível molecular, átomo por átomo, bastando para isso que tenhamos equipamentos tecnicamente apropriados. Atualmente, esta idéia atende pelo nome de *nanotecnologia*, o qual é definido pelo *US National Science and Technology Council* da seguinte maneira:

The essence of nanotechnology is the ability to work at the molecular level, atom by atom, to create large structures with fundamentally new molecular organization. The aim is to exploit these properties by gaining control of structures and devices at atomic, molecular, and supramolecular levels and to learn to efficiently manufacture and use these devices.

Em resumo, a nanotecnologia é a engenharia de manipulação de átomos e moléculas para obter nanoestruturas com propriedades e funcionalidades até então indisponíveis. Esta fabricação em escala atômica utiliza uma abordagem *bottom-up* em oposição àquela *top-down* a que estamos acostumados. O processo *bottom-up* é um processo de síntese onde sistemas básicos individuais (blocos de construção) ou unidades de montagem moleculares (*molecular building blocks*- MBBs), inicialmente caracterizados em grande detalhe,

são individualmente manipulados para construir sistemas nanoestruturados mais complexos. Estes MBBs, por possuírem dimensões de alguns nanômetros, conferem, às nanoestruturas, novas propriedades e características até então inexistentes em materiais e dispositivos convencionais. Por exemplo, cerâmicas e metais produzidos através da consolidação controlada de MBBs demonstram possuir propriedades substancialmente melhores e diferentes daquelas de materiais com microestrutura de grãos grosseiros. Essas novas propriedades incluem maior dureza e resistência a uma deformação plástica, no caso dos metais, e de uma melhor ductilidade, no caso dos materiais cerâmicos [2, 3].

Como essas novas nanoestruturas apresentam uma relação área/volume muito grande, é necessário conhecer, detalhadamente, tanto as estruturas das interfaces quanto a química local, tais como os efeitos de segregação e a interação entre os MBBs. Dominar os meios de controle do tamanho e da forma das nanopartículas, além de suas composições e organizações, é o tema fundamental da nanotecnologia *bottom-up*. Os processos de auto-organização dos MBBs podem ser devidos a forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações intermoleculares polares atrativas, interações eletrostáticas, efeitos hidrofóbicas, dentre outros.

Espera-se que a nanotecnologia ajude a solucionar uma grande variedade de problemas, criando detectores químicos e biológicos, produzindo sistemas que possam ser ingeridos e fluir através do corpo humano, sem danificar suas partes saudáveis, mas indicando o tipo e a localização de células ou órgãos doentes; construindo armadilhas em escala nanométrica para a remoção de poluentes ambientais. Esses MBBs podem ter muitas aplicações em nanotecnologia e são de grande interesse na confecção de nanodispositivos e na síntese de supramoléculas com arquitetura manipulada [2–4].

Os primeiros candidatos a MBBs foram sistemas baseados em átomos de carbono. Isto porque o átomo de carbono é um elemento ímpar na natureza, apresentando estados de hibridização diferentes e competitivos, levando a

um número muito grande de estruturas estáveis, sendo algumas delas bastante exóticas. As estruturas cristalinas naturais do diamante e da grafite, com o átomo de carbono nas hibridizações sp^3 and sp^2 , respectivamente, já levam a inúmeras aplicações, desde ferramentas de corte até dispositivos eletrônicos. Por outro lado, formas nanoestruturadas de carbono, descobertas há mais de 30 anos, podem levar a uma maior gama de aplicações no futuro próximo [5]. O estudo de nano-estruturas ocupou um grande espaço na literatura científica internacional, em meados dos anos 80, com a descoberta dos *buckballs*, moléculas formadas por um grande número de átomos de carbono, em uma geometria quase esférica [6]. No começo da década de 90 foram sintetizadas novas nanoestruturas de carbono, em forma de tubos [7]. Devido às suas dimensões nanométricas, estas estruturas foram chamadas de nanotubos.

A descoberta das nanoestruturas de carbono e o aprimoramento de técnicas de crescimento dessas estruturas [8], tiveram um impacto imediato. Intensas investigações revelaram que os nano-objetos (nanotubos, nanofios e aglomerados moleculares) possuem propriedades físicas, eletrônicas e mecânicas especiais e, muitas vezes, consideravelmente diferentes das do material com dimensões macroscópicas [9]. Sob o ponto de vista da área de dispositivos eletrônicos, as últimas 5 décadas podem ser definidas como a *era do silício* e poder-se-ia, então, prever que as próximas décadas seriam da *era do carbono*. Os nanotubos e os fulerenos de carbono, exibindo uma grande variedade de funcionalidade, foram os primeiros candidatos a MBBs. Entretanto, uma nova classe de nanoestruturas de carbono, chamada diamantóides, está surgindo como promissores candidatos a MBBs [10]. Estes blocos fundamentais em nano-escala são bastante diferentes dos fulerenos e dos nanotubos, mas são comparáveis em estabilidade e leveza e ocorrem em uma variedade de formas. Uma descrição detalhada destas moléculas de carbono, assim como um breve histórico sobre a descoberta dos diamantóides, será apresentada a seguir.

1.2 Diamantóides

Os diamantóides são hidrocarbonetos saturados e policíclicos, do tipo gaiola, e podem ser descritos como nano-fragmentos do cristal de diamante, saturados por átomos de hidrogênio. Desse modo, a denominação diamantóides para estas moléculas (também chamadas moléculas de diamante) vem do fato da estrutura dos átomos de carbono poder ser obtida por uma superposição com a rede cristalina do diamante, como ilustrado na figura 1.1.

O menor diamantóide tem a fórmula $C_{10}H_{16}$ e é chamado adamantano, proveniente da palavra grega *adamas*, que significa diamante. Ele consiste de 10 átomos de carbono em uma estrutura de gaiola, obtida pelo arranjo dos primeiros e segundos vizinhos de átomos de um sítio intersticial tetraédrico do cristal de diamante, saturados por 16 átomos de hidrogênio. Diamantóides maiores são criados pela conexão de mais gaiolas de diamante e são denominados de acordo com o número n de gaiolas que contêm. Eles são divididos em dois grandes agrupamentos, com base em seu tamanho: diamantóides menores (*lower diamondoids*), com diâmetros de 1-2 nm e diamantóides maiores (*higher diamondoids*), com diâmetros > 2 nm. A fórmula química geral para designar os diamantóides menores é $C_{4n+6}H_{4n+12}$. Assim, o dia-

Figura 1.1: Estruturas das moléculas de diamante, ou diamantóides. Figura retirada da referência [11]

mantano é formado por duas gaiolas e tem a fórmula $C_{14}H_{20}$, enquanto que o trimantano é formado por 3 gaiolas e tem a fórmula $C_{18}H_{24}$. Na Figura 1.2 estão representadas as estruturas dos diamantóides menores ($n=1,2$ e 3) e que possuem somente um isômero. A partir de $n = 4$, os diamantóides apresentam vários isômeros e equivalentes não simétricos. Por exemplo, existem três isômeros possíveis para o tetramantano, $C_{22}H_{28}$, como ilustrado na figura 1.3, enquanto que existem 24 possíveis estruturas para o hexamantano: 17 isômeros regulares $C_{30}H_{36}$, 6 isômeros irregulares $C_{29}H_{34}$ e um com o fórmula química $C_{26}H_{30}$.

O adamantano e outros diamantóides não muito pesados são componentes do petróleo e depositam-se em oleodutos de gás natural e de petróleo bruto, causando incrustações e eventualmente a obstrução do caminho do fluxo [12]. O adamantano foi originalmente descoberto e isolado do petróleo em 1933, na Tchecoslováquia [11]. Nessa época, os geo-químicos não entendiam a origem e o porquê da existência destes compostos na crosta terrestre. Como eles não são compostos biológicos, não se sabia onde, como e porque eles eram sintetizados na natureza. A produção de gás natural, em alguns poços de petróleo profundos, ao redor do mundo, inclusive na base de Solimões (Brasil), fica

Figura 1.2: Estruturas moleculares: (a) adamantano ($C_{10}H_{16}$); (b) diamantano ($C_{14}H_{20}$) e (c) trimantano ($C_{18}H_{24}$). As esferas nas cores preta e cinza representam os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.

Figura 1.3: Estruturas moleculares: (a) anti-tetramantano; (b) iso-tetramantano (c) skew-tetramantano. As esferas nas cores preta e cinza representam os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.

prejudicada pela presença dos diamantóides nos dutos. O crescimento da concentração de diamantóides, nestes poços, é devido ao óleo *cracking* (quebra térmica de hidrocarbonetos maiores em menores). Medidas desta concentração mostram que ela é da ordem de 5 a 10 vezes maior (32 p.p.m.) nas bases profundas que em rasas. Com isso, toneladas de diamantóides acabam sendo condensadas como sólidos cristalinos nos dutos, entupindo-os, comprometendo assim a segurança e elevando os custos de produção. Sabemos, hoje em dia, portanto, que os diamantóides são mais abundantes em ambientes geológicos profundos e quentes e que o segredo de sua resistência e elasticidade está na estrutura do tipo diamante, tornando-os menos propensos à destruição térmica do que outros hidrocarbonetos.

A síntese, em laboratório, das moléculas de adamantano e diamantano, tem sido feita a partir de reações com hidrocarbonetos [13–15]. O adamantano pode ser sintetizado a partir do dicitlopentadieno em uma reação que envolve duas etapas: o dicitlopentadieno é hidrogenado na presença de um catalisador (PtO_2) sob pressão de ≈ 350 kPa e, na sequência, submetido a temperaturas de $\approx 180^\circ\text{C}$ na presença de AlCl_3 , resultando na molécula de adamantano [16]. No entanto, a produção de diamantóides pesados, por

métodos sintéticos, não se mostrou viável e só recentemente conseguiu-se obter diamantóides maiores, em laboratório, mas a partir do isolamento das moléculas encontradas no petróleo e em gás natural condensado [17]. Este feito abre novas perspectivas para o uso dos diamantóides como MBBs para a construção de incontáveis tipos de nanoestruturas, pois eles apresentam uma grande variedade de geometrias, além das propriedades de alta rigidez, estabilidade de oxidação, leveza, capacidade de encapsulamento, etc. Além disso, os diamantóides apresentam uma grande facilidade para a derivação e a funcionalização, disponibilizando uma variedade de sítios ativos apropriados para a construção de nano-objetos, nas mais diversas especialidades. Essas moléculas, quando funcionalizadas com alguns tipos específicos de átomos ou formando radicais, podem permitir a utilização de um conjunto diverso de blocos fundamentais que se *encaixem* entre si seguindo certas regras, como *LEGOS*. Isto pode permitir a construção de nanomáquinas, nanodispositivos, etc., usando processos de auto-organização. Adicionalmente, os diamantóides maiores possuem a mesma propriedade de um tipo de superfície do diamante cristalino, ou seja, uma afinidade eletrônica negativa, o que pode permitir seu uso em dispositivos emissores de elétrons (*field emitter devices*) [17].

Paralelamente aos avanços experimentais na área de nanotecnologia, o modelamento teórico dessas estruturas, através de simulações computacionais, tem apresentado uma evolução considerável. Três fatores contribuíram primordialmente para isto: o desenvolvimento de métodos teóricos bastante precisos, o desenvolvimento de códigos computacionais altamente eficientes e os novos computadores de alta tecnologia. Neste contexto, o modelamento teórico adquiriu um papel indispensável no desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos materiais.

Com o intuito de caracterizar e entender certas propriedades dos diamantóides, dentro da enorme gama de possíveis investigações, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um estudo teórico das propriedades eletrônicas, estruturais, vibracionais e ópticas das moléculas de adamantano funcionali-

zadas, assim como de seus derivados e radicais, e a interação entre moléculas funcionalizadas, através de um processo de auto-organização, na construção de cristais moleculares.

Nossas simulações teóricas foram efetuadas com formalismo do funcional da densidade dentro de dois diferentes tipos de aproximação para resolver as equações de Kohn-Sham. Os fundamentos teóricos e a metodologia que utilizamos estão descritos no capítulo 2. No capítulo 3 apresentamos os resultados das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de dois derivados do adamantano que têm sido usados em fármacos na prevenção e no tratamento da infecção pelo vírus influenza do tipo A e no tratamento do parkinsonismo [18]. Nesse capítulo apresentamos, também, as propriedades do adamantano e as mudanças, em suas propriedades eletrônicas e estruturais, resultantes da funcionalização com átomos de boro e/ou nitrogênio, além dos radicais do tipo adamantil, com o intuito de caracterizá-los como MBBs. No capítulo 4 apresentamos as propriedades de cristais moleculares hipotéticos, que poderiam ser construídos por auto-organização, formados pelos MBBs caracterizados no capítulo 3. O sumário de nossas conclusões está no capítulo 5. O desenvolvimento teórico para obtenção das propriedades ópticas dos derivados do adamantano está descrito no apêndice B. No apêndice A mostramos uma breve descrição de como efetuamos os cálculos das entalpias de formação das moléculas.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos e metodologia

2.1 Introdução

O tratamento quântico de sistemas de muitas partículas pode ser realizado através de diferentes abordagens para solucionar a equação de Schrödinger eletrônica, na aproximação de Bohr-Oppenheimer, cujo hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.1)$$

onde $\vec{R}_i$ ($i = 1, \dots, N_n$) denotam as posições dos núcleos com números atômicos Z_i e $\vec{r}_i$ ($i = 1, \dots, N_e$) as dos elétrons de massa m_e .

Os métodos de Hartree-Fock (HF) [19] e da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), proposta por Hohenberg e Kohn [20], são as abordagens mais utilizadas tanto para descrever as propriedades de sistemas moleculares como de sistemas cristalinos. No método HF a variável principal é a função de onda eletrônica, escrita na forma de um determinante de Slater. Esta função de onda total é antissimétrica quando dois elétrons trocam entre si suas posições, satisfazendo o fato dos elétrons serem férmions e indistinguíveis. A aplicação do hamiltoniano (2.1) no determinante de Slater e a utilização de um processo variacional leva às equações de HF, onde aparece um termo novo, denominado termo de troca (*exchange*). Ele é um termo não local que define uma

região ao redor de um elétron, conhecida como buraco de Fermi, que impede a existência de uma densidade de carga eletrônica, de mesmo spin que a do elétron em questão. Nesta aproximação, o termo de troca é tratado exatamente, porém o termo de correlação não está presente, uma vez que a energia cinética dos elétrons é tratada como a de um gás de elétrons não interagentes. O esquema da DFT é um método mais moderno e poderoso, sendo comumente usado para calcular a estrutura eletrônica de sistemas complexos contendo muitos átomos, como grandes moléculas ou sólidos. Esta teoria tem como variável fundamental a densidade eletrônica do sistema e não as funções de onda. Na DFT estão presentes tanto o termo de troca como o de correlação e a abordagem para resolver o sistema de elétrons interagentes é o de mapeá-lo em um sistema efetivo não interagente, com a mesma densidade total do problema de muitos corpos. A primeira teoria a utilizar a densidade eletrônica como variável básica, estabelecendo uma relação implícita entre o potencial externo e a densidade eletrônica do sistema, foi a do átomo de Thomas-Fermi [21]. A DFT foi desenvolvida tendo como base as teorias de TF e HF e as partículas são tratadas através do mapeamento de um sistema auxiliar, não interagente, no qual se movem em um potencial efetivo local de partícula única. Os resultados obtidos neste trabalho utilizam um esquema prático para resolver as equações de Kohn-Sham, provenientes da DFT, descrito nas próximas seções.

2.2 Teoria do funcional da densidade

A DFT foi estabelecida formalmente em 1964 através de dois teoremas formulados por Hohenberg e Kohn [20]. Eles mostraram que a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ define univocamente a energia total do estado fundamental do sistema E , que é um funcional dessa densidade $E[n(\vec{r})]$. Os dois teoremas fundamentais da DFT mostram que as propriedades do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes podem ser expressas como funcionais da densidade eletrônica $n(\vec{r})$:

1) Existe uma correspondência única entre a densidade $n(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo $v(\vec{r})$. Como consequência o valor esperado, no estado fundamental, para um observável $\hat{O}$, é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental do sistema, que depende de $v(\vec{r})$, tal que

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O_v[n(\vec{r})]. \quad (2.2)$$

2) Se o operador $\hat{O}$ for o hamiltoniano, existe um funcional energia total do estado fundamental de elétrons interagentes que é um funcional da densidade de carga eletrônica

$$E = E[n(\vec{r})] = T_e[n] + E_{ne}[n] + E_{ee}[n] \quad (2.3)$$

e seu valor será mínimo se $n(\vec{r})$ for a densidade eletrônica exata para o estado fundamental. $T_e[n]$ é o funcional energia cinética, $E_{ne}[n]$ é o funcional de interação elétron-núcleo e $E_{ee}[n]$ é o funcional de interação elétron-elétron. A minimização do funcional energia (equação 2.3), com relação às variações da densidade, deve ser realizada mantendo-se o vínculo de conservação do número total de elétrons do sistema

$$N = \int n(\vec{r}) d^3r. \quad (2.4)$$

Kohn e Sham, em seu trabalho de 1965 [22], propuseram reescrever a equação 2.3, do funcional energia total, da seguinte maneira:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n] + E_{ne}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.5)$$

onde $T_s[n]$ é o funcional energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com a densidade eletrônica $n(\vec{r})$, em um potencial apropriado $v(\vec{r})$. $E_H[n]$ define as interações elétron-elétron puramente coulombianas, $E_{xc}[n]$ corresponde à energia de troca e correlação e $E_{ne}[n]$ é o funcional associado ao potencial nuclear externo.

Na expressão (2.3), parte do funcional T_e é o funcional T_s da equação (2.5) e a outra, devido à interação entre elétrons, é anexada ao termo do

funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$ [22]. O valor mínimo do funcional $E[n(\vec{r})]$, expresso na equação (2.5), é obtido variando-se $n(\vec{r})$, mas mantendo-se o número total de elétrons N fixo e, portanto, devemos ter que

$$\delta \{E_v[n] - \varepsilon N\} = 0 \quad (2.6)$$

A função densidade eletrônica $n(\vec{r})$ pode ser desenvolvida em termos de um conjunto de funções de base φ_i

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.7)$$

Com este processo, obtemos o hamiltoniano de Khon-Sham

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc} + v_{ext}, \quad (2.8)$$

onde o potencial de troca e correlação v_{xc} é obtido através da derivada funcional de $E_{xc}[n]$

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (2.9)$$

As funções de base φ_i , introduzidas na equação (2.7), satisfazem às equações de Khon-Sham (KS)

$$H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}), \quad (2.10)$$

as quais são exatas, mas o termo v_{xc} , que provém do funcional energia de troca e correlação $E_{xc}[n]$, não tem uma forma analítica conhecida. Os orbitais φ_i obedecem às equações de KS de uma partícula em termos do potencial de KS, de modo que

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}), \quad (2.11)$$

onde

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

e a densidade eletrônica é dada pela equação (2.7). As equações (2.11) devem ser resolvidas de maneira autoconsistente.

2.3 Aproximação da densidade local

Na prática, para o cálculo da energia total do sistema, é necessária uma aproximação apropriada para $E_{xc}[n]$. A mais simples delas é a aproximação da densidade local LDA (*local density approximation*) [23], onde o funcional de troca e correlação possui a forma

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.13)$$

com $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n)$ sendo a energia de troca-correlação, por partícula, de um gás de elétrons homogêneo, na posição $\vec{r}$, que possui a mesma densidade local $n(\vec{r})$ que a do sistema não-homogêneo. Para um gás homogêneo, $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ pode ser decomposta em duas parcelas, uma relativa à energia de troca e outra à de correlação

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(n) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(n), \quad (2.14)$$

onde a parcela relativa ao termo de troca para um gás de elétrons homogêneo possui a forma analítica [24] $(4\pi\varepsilon_0)^{-1} = 1$

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}(n) = -\frac{3e^2}{2} \left[\frac{3n}{8\pi} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (2.15)$$

A componente de correlação $\varepsilon_c^{\text{hom}}(n)$ pode ser calculada por métodos computacionais, tais como os de Monte Carlo Quântico, como realizado por Ceperley e Alder para um gás homogêneo de elétrons [23].

A aproximação LDA, a priori, deve ser válida para sistemas onde a densidade eletrônica varie muito lentamente. Para sistemas atômicos esta condição é raramente satisfeita sendo, na maior parte das vezes, seriamente violada. Entretanto a experiência mostra que para sistemas cristalinos e moleculares ela fornece resultados extremamente úteis em muitas aplicações, tendo previsto e explicado várias propriedades do estado fundamental. Uma explicação

plausível para este sucesso está no fato de as ligações entre os átomos, nas moléculas e nos sólidos, ocorrer na região de *cauda* das funções de onda atômicas, onde a densidade de carga eletrônica varia pouco.

Em sistemas onde se considera polarização de spin, esta aproximação é chamada de LSDA (*Local spin density approximation*) e, neste caso, a densidade de carga $n(\vec{r})$ é decomposta em duas densidades de spin, uma densidade $n_{\uparrow}(\vec{r})$ para os elétrons com spin *up* e uma densidade $n_{\downarrow}(\vec{r})$ para os elétrons com spin *down*, tal que $n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})$. Neste caso, o teorema de Hohenberg-Kohn é generalizado de maneira que a energia total do sistema passa a ser um funcional das duas densidades de spin, ou seja,

$$E[n(\vec{r})] = E[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})], \quad (2.16)$$

e a energia de troca e correlação, na aproximação da densidade local e levando em consideração a polarização de spin, será

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.17)$$

Existem, ainda, outros níveis de aproximação para a energia de troca e correlação que vão além da LSDA. Neste trabalho utilizamos uma aproximação do gradiente generalizado, devida a Perdew, Burke e Ernzerhof [25], descrita na próxima seção.

2.4 Aproximação do gradiente generalizado

Em um outro nível de aproximação inclui-se, também, na expressão do funcional de troca-correlação a dependência com o gradiente da densidade eletrônica $\nabla n(\vec{r})$. Esta aproximação é denominada aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*). Neste caso o funcional é expresso por

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f_{xc}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.18)$$

Foram sugeridas várias formas para este funcional, sendo $f_{xc}(n, \nabla n)$ uma função conveniente nas variáveis n e ∇n . No nosso trabalho utilizamos a aproximação do gradiente generalizado proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [25], que foi construída de tal forma a satisfazer condições energeticamente significantes. Esta aproximação fornece melhores resultados para cálculos da energia total, das barreiras de energia e das diferenças nas energias estruturais em comparação com a aproximação LDA, para sistemas onde a não homogeneidade das densidades é favorecida. O funcional energia de troca-correlação é escrito como

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] = E_x^{GGA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] + E_c^{GGA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (2.19)$$

Nessa construção, a **energia de correlação** é escrita na forma

$$E_c^{GGA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] = \int n[\varepsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d\vec{r}, \quad (2.20)$$

onde $n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})$, r_s é o raio local de Seitz ($n = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$), $\zeta = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})/n$ é a polarização de spin relativa e $t = |\nabla n|/2\phi k_s n$ é o gradiente adimensional da densidade. $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$ é um fator de escalonamento de spin [26] e $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ é o fator de blindagem de Thomas-Fermi e $a_0 = \hbar^2/me^2$, o raio de Bohr. A construção da contribuição do gradiente, incorporado na função H , foi efetuada levando-se em consideração três condições:

1. No limite de variações lentas ($t \rightarrow 0$), H é dada por sua expansão do gradiente em segunda ordem [26]

$$H \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\beta\phi^3 t^2, \quad (2.21)$$

onde $\beta \approx 0,066725$. Este é o limite de altas densidades ($r_s \rightarrow 0$) do coeficiente fracamente dependente de r_s para a energia de correlação.

2. No limite de variações rápidas ($t \rightarrow \infty$)

$$H \rightarrow -\varepsilon_c^{hom}, \quad (2.22)$$

fazendo com que o termo de correlação, dado pela equação (2.20), se anule, pois, neste caso a densidade de energia e o potencial de troca dominam sobre a correlação.

3. Dentro de um escalonamento uniforme para o limite de altas densidades, a energia de correlação deve tender a uma constante. Então H deve cancelar a singularidade logarítmica de ε_c^{hom} neste limite, ou seja, para $\zeta = 0$ [27]

$$H \longrightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\beta\phi^3 \ln t^2. \quad (2.23)$$

Para o funcional **energia de troca**, a construção da aproximação PBE é efetuada a partir de mais quatro condições:

1. Considerando uma densidade uniforme, como na condição (3) anterior, $E_x[n(\vec{r})]$, para $\zeta = 0$ [28], é escrita como

$$E_x^{GGA}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \int n \varepsilon_x^{hom}(n) F_x(s) d\vec{r}, \quad (2.24)$$

onde devemos ter $F_x(0) = 1$ para recuperar o limite correto do gás uniforme, com $\varepsilon_x^{hom}(n)$ dado pela equação (2.15).

2. A energia de troca exata deve obedecer à relação de escalonamento de spin [29] tal que

$$E_x[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \{E_x[2n_\uparrow(\vec{r})] + E_x[2n_\downarrow(\vec{r})]\}/2. \quad (2.25)$$

3. Como a resposta linear de um gás de elétrons homogêneo sem polarização de spin, isto é, para pequenas variações da densidade ao redor da densidade uniforme, a LSDA é uma excelente aproximação para a energia de troca e correlação [30, 31], enquanto que a expansão do gradiente não. Desse modo, a resposta linear da aproximação LSDA deve ser recuperada de modo que, para $s \longrightarrow 0$

$$F_x(s) \longrightarrow 1 + \mu s^2, \quad (2.26)$$

onde $\mu = \beta(\pi^2/3) \approx 0,21951$. Esta condição faz com que o coeficiente efetivo do gradiente para o termo de troca se cancele com aquele do termo de correlação.

4. A relação de Lieb-Oxford, dada por

$$E_x[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] \geq E_{xc}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] \geq -1,679 e^2 \int n^{4/3} d\vec{r}, \quad (2.27)$$

deve ser satisfeita. Isto acontece quando o fator para polarização de spin,

$$F_x(\zeta = 1, s) = 2^{1/3} F_x(s/2^{1/3}), \quad (2.28)$$

crescer gradualmente com s até um valor máximo menor ou igual a 2,273, isto é, quando $F_x(s) \leq 1,804$. Uma função simples para $F_x(s)$ que satisfaz as equações (2.26) e (2.27) é

$$F_x(s) = 1 + k - k/(1 + \mu s^2/k), \quad (2.29)$$

com $k = 0,804$.

Para interpretar a não localidade dessa aproximação GGA, foi definido um fator F_{xc} sobre o termo local de troca

$$E_{xc}^{GGA}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \int n \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_x(r_s, \zeta, s) d\vec{r}. \quad (2.30)$$

A equação (2.30) representa exatamente qualquer aproximação GGA quando ζ é independente de $\vec{r}$ e é sempre válida [25].

2.5 Funcional híbrido B3LYP

Uma outra classe de aproximação para o funcional energia de troca-correlação (DFT) é a dos funcionais híbridos, que foram originalmente desenvolvidos para melhorar a descrição estrutural, energética e vibracional do estado fundamental de moléculas. Neste caso, o funcional energia de troca e correlação

é um funcional híbrido que mistura o funcional energia de troca exato da teoria Hartree-Fock E_x^{HF} , na aproximação de gás de elétrons livres (Dirac), com termos de troca e correlação dentro das aproximações locais e dependentes do gradiente. O funcional energia de troca-correlação, introduzido por Becke em 1993 [32], é expresso por:

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + a_c\Delta E_c^{PW91}, \quad (2.31)$$

onde E_x^{LSDA} é o funcional de troca LSDA da aproximação de KS, ΔE_x^{B88} é a correção do gradiente de Becke para o funcional de troca (B88) [33], E_c^{LSDA} é o funcional de correlação LSDA da aproximação de KS e ΔE_c^{PW91} é a correção do gradiente de Perdew-Wang (PW91) [27] para o funcional de correlação. Os valores, sugeridos por Becke, para os parâmetros empíricos desta equação são $a_0 = 0,2$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$, os quais foram obtidos pelo ajuste de um conjunto de energias de atomização, potenciais de ionização, afinidades protônicas e energias totais atômicas. Apesar de o código computacional que utilizamos (Gaussian03) [34] usar estes valores para a_0 , a_x e a_c , ele utiliza o chamado funcional B3LYP, onde a correção do gradiente de Perdew-Wang é substituída pela de Lee-Yang-Parr (LYP) [35]. Entretanto, como a separação formal das componentes locais, na aproximação LYP, é difícil de ser efetuada, ela é substituída pela expressão do funcional energia de correlação local de Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [36], levando à seguinte expressão para o funcional energia de troca-correlação, conhecido como funcional híbrido B3LYP [37]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN}. \quad (2.32)$$

2.6 Método PAW

O método PAW (*Projector Augmented-Wave method*), desenvolvido por Peter E. Blöchl [38], é um método *all-electron* para cálculos de estrutura eletrônica. Blöchl desenvolveu este método combinando idéias provenientes

dos métodos de pseudopotencial [39] e LAPW (*Linear Augmented Plane Wave method*) [40]. Apesar deste método, em seu formalismo ser muito similar ao método dos pseudopotenciais ultra-suaves, existem diferenças fundamentais entre eles. No método de pseudopotencial modifica-se a função de onda dentro de uma região de raio r_c (raio de corte) próxima ao núcleo, eliminando suas singularidades nesta região. No método PAW os raios de corte são menores que os considerados nos pseudopotenciais. No método PAW é possível reconstruir a função de onda verdadeira Ψ aplicando-se um operador τ , que modifica a suavidade de uma função de onda auxiliar $\tilde{\Psi}$ na região atômica, levando a uma função com a estrutura nodal correta. Sendo o raio de corte do potencial PAW menor do que o utilizado pelos métodos de pseudopotencial, a expansão em ondas planas da função de onda deverá ter uma energia de corte maior. Na prática, o custo computacional pode não ser muito diferente entre um método e outro, porém, sempre maior com o método PAW. No entanto, para sistemas em que o ambiente difere bastante do ambiente atômico, o método do pseudopotencial se torna menos preciso. A apresentação deste método nesta seção é baseada no trabalho de Kresse e Joubert [41].

No método PAW, o conjunto de ondas planas é capaz de descrever de maneira conveniente a região que contém a *cauda* das funções de onda atômicas e, portanto, a região em que existe interações entre os átomos. Próximo ao núcleo atômico, onde podem existir grandes oscilações nas funções de onda, um número muito grande de ondas planas seria necessário. Por outro lado, as expansões em orbitais atômicos podem descrever corretamente a estrutura nodal da função de onda perto do núcleo, mas faltarão graus de liberdade variacionais para descrever as regiões de ligação e de "cauda". O método PAW combina as virtudes das representações numéricas nas duas regiões com um conjunto bem definido de funções de base.

Para evitar o esforço duplo de executar dois cálculos de estrutura eletrônica (para ondas planas e orbitais atômicos) o método PAW não determina, varia-

cionalmente, os coeficientes dos orbitais atômicos. No lugar disto, os coeficientes são tratados como funções dos coeficientes das ondas planas. Em princípio, o método PAW é capaz de recuperar rigorosamente a energia total DFT e, com isso as expansões em ondas planas e em orbitais atômicos formam uma base completa. Isto nos fornece uma maneira sistemática de minorar os erros provenientes da escolha do conjunto de base. Escolhendo uma supercélula suficientemente grande e desacoplando as interações de longo alcance, supera-se as limitações provenientes do conjunto de base em ondas planas para sistemas aperiódicos. Assim, este método pode ser usado para estudar moléculas, superfícies e sólidos dentro de uma mesma aproximação.

Função de onda

A idéia do método é transformar a função de onda fisicamente relevante $|\Psi\rangle$, relativa a todos os elétrons e muito difícil de ser descrita devido às suas fortes oscilações perto dos núcleos atômicos, em uma função suave e computacionalmente adequada: a função auxiliar $|\tilde{\Psi}\rangle$. Através da transformação $|\Psi\rangle = \tau|\tilde{\Psi}\rangle$ são recuperadas as oscilações da função real nas regiões próximas dos núcleos atômicos. As regiões onde existem oscilações estão contidas em um conjunto de esferas de raio r_c , centradas em cada átomo. A partir deste formalismo, o valor esperado de um operador $\hat{A}$, no espaço de Hilbert das funções de onda relativas ao potencial real, pode ser obtido a partir das funções auxiliares mais suaves. Com isto define-se dois espaços de Hilbert, os das *all-electron* (AE) e outro das pseudo-funções (PS). Precisamos, então, mapear as funções de onda de valência AE sobre as funções de onda PS. Cada função de onda $|\tilde{\Psi}\rangle$ (pseudo) será expandida em ondas parciais $|\tilde{\phi}_i\rangle$ (pseudo)

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle c_i, \quad \text{para } |\vec{r} - \vec{R}| < r_c, \quad (2.33)$$

onde o índice i indica o sítio R e os índices (ℓ, m) de momento angular. A função de onda AE correspondente é obtida da função auxiliar por meio da

transformação τ

$$|\Psi\rangle = \tau |\tilde{\Psi}\rangle. \quad (2.34)$$

A transformação τ modifica a função de onda auxiliar dentro de cada região atômica, de modo que a nova função de onda passa a ter a estrutura nodal correta.

Podemos escrever a transformação τ como a soma do operador identidade com o operador das contribuições atômicas, representadas por S_R , na forma

$$\tau = 1 + \sum_R S_R, \quad (2.35)$$

onde R é um índice para especificar o sítio atômico. Pelo fato das funções de caroço não se espalharem até os átomos vizinhos, podemos tratá-las separadamente.

Para cada uma das funções parciais $|\phi_i\rangle$, escolhemos uma função de onda parcial auxiliar $|\tilde{\phi}_i\rangle$. Tomando

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \quad \text{para} \quad i \in R \quad (2.36)$$

tem-se

$$S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.37)$$

o que define a contribuição local de S_R no operador transformação. Uma vez que $(1 + S_R)$ irá modificar somente localmente a função de onda auxiliar, então, a função parcial $|\phi_i\rangle$, assim como sua auxiliar $|\tilde{\phi}_i\rangle$ correspondente, devem ser idênticas, além de um certo raio r_c , ou seja

$$\phi_i(r) \equiv \tilde{\phi}_i(r) \quad \text{se} \quad i \in R \quad \text{e} \quad |\vec{r} - \vec{R}| > r_{c,R} \quad (2.38)$$

As funções projetoras $|\tilde{p}_i\rangle$ são escolhidas de tal maneira que

$$|\tilde{\Psi}(\vec{r})\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i(\vec{r})\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}(\vec{r}) \rangle \quad \text{para} \quad |\vec{r} - \vec{R}| < r_c. \quad (2.39)$$

Definindo

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1 \quad \text{e} \quad \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.40)$$

e utilizando as equações (2.39), (2.37) e (2.35) obtemos, para o operador transformação, a expressão

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|. \quad (2.41)$$

Desse modo, utilizando as equações (2.34) e (2.41), a função de onda total $|\Psi\rangle$ do elétron de valência é obtida através de

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}\rangle, \quad (2.42)$$

que designaremos por

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + |\Psi^1\rangle - |\tilde{\Psi}^1\rangle. \quad (2.43)$$

Resumindo, a principal idéia do método PAW é escrever a função de onda total de valência Ψ em termos de três componentes. Esta idéia está representada, esquematicamente, na figura 2.1, onde mostramos a função Ψ como uma combinação de três funções:

- $\tilde{\Psi}$: suave em toda a região e exata na região intersticial, ou seja, fora da região de caroço ou região aumentada ($r < r_c$);
- Ψ^1 : exata na região aumentada ($r < r_c$), incorporando toda estrutura nodal da função exata, e suave, tendendo a zero, na região intersticial;
- $\tilde{\Psi}^1$: suave em toda região, sendo idêntica à Ψ^1 na região intersticial e à $\tilde{\Psi}$ na região aumentada.

Figura 2.1: Função de onda total de valência Ψ (linha contínua) em termos de três componentes: $\tilde{\Psi}$ (linha tracejada), Ψ^1 (linha traço-ponto) e $\tilde{\Psi}^1$ (linha traço-três pontos). A posição atômica está na origem e $r < r_c$ indica a região de caroço ou região aumentada (*augmented region*) e $r > r_c$ é a região intersitial. Esta representação esquemática mostra a principal idéia do método PAW na construção da função de onda total: $\Psi = \tilde{\Psi} + \Psi^1 - \tilde{\Psi}^1$.

A função de onda total de caroço $|\Psi\rangle^c$ é descrita de maneira similar, sendo expressa em termos de três contribuições:

$$|\Psi\rangle^c = |\tilde{\Psi}\rangle^c + |\phi\rangle^c - |\tilde{\phi}\rangle^c. \quad (2.44)$$

Na figura 2.2, apresentamos o orbital p- σ da molécula de Cl_2 obtida pelo método PAW [42], ilustrando o comportamento de cada uma das três parcelas $|\tilde{\Psi}\rangle$, $|\Psi^1\rangle$ e $|\tilde{\Psi}^1\rangle$ que compõem a função de onda total *all electron* $|\Psi\rangle$.

Figura 2.2: Representação das três funções de onda de valência que compõem a função de onda AE no método PAW, onde $|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + |\Psi^1\rangle - |\tilde{\Psi}^1\rangle$ [42].

2.7 Detalhes computacionais

Neste trabalho utilizamos dois diferentes tipos de aproximação para resolver as equações de KS.

No nosso estudo das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais das moléculas de adamantano e de amino-derivados (capítulo 3, seção 3.2), utilizamos um método de química quântica, implementado no pacote Gaussian03 [34], onde a resolução da equação de KS é efetuada no espaço direto, tomando uma base de ondas localizadas. Os cálculos foram efetuados utilizando o funcional densidade híbrido B3LYP, que combina o termo de troca de Becke e o de correlação de Lee, Yang e Parr [37], como descrito anteriormente na seção 2.5. A convergência foi alcançada adotando o critério de energia, tomando a diferença de energia, entre duas iterações consecutivas, da ordem de 10^{-6} Ha (3×10^{-5} eV). A otimização das geometrias foi realizada usando o algoritmo de Berny [43]. Os estados eletrônicos foram descritos por um conjunto de funções de base 6-31+G*, o que equivale à base 6-31G aumentada com funções difusas (+) e funções de polarização (*). Este conjunto de funções de base foi testado por Jensen [44], que realizou uma extensiva análise dos resultados das propriedades estruturais e vibracionais da molécula de adamantano, utilizando diferentes níveis de aproximação Hatree-Fock, DFT (B3LYB) e MP2 (teoria de perturbação Møller-Plesset) [45]. Comparando seus resultados com dados experimentais, ele concluiu que os menores fatores de correção para os diferentes modos vibracionais da molécula de adamantano foram obtidos com os cálculos em nível DFT (B3LYP) com o conjunto de funções de base 6-31G*, mostrando que esta base é apropriada para descrever estas propriedades moleculares.

No nosso estudo das propriedades eletrônicas e estruturais das moléculas de adamantano funcionalizadas (capítulo 3, seção 3.3), assim como dos cristais moleculares (capítulo 4), utilizamos um método de estado sólido, implementado no código VASP4.6 (*Vienna ab initio simulation package*) [46–48], onde a resolução da equação de KS é efetuada no espaço recíproco, tomando uma

base de ondas planas. Os cálculos foram efetuados utilizando o funcional densidade do gradiente generalizado (GGA) no formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), descrito anteriormente na seção 2.5. A convergência da energia total foi alcançada adotando-se como critério a diferença entre duas iterações consecutivas da ordem de 0,1 meV/átomo. A otimização de cada configuração foi realizada, sem imposição de qualquer restrição de simetria, até que as forças fossem menores do que 3 meV/Å. O algoritmo utilizado para a relaxação iônica baseia-se no esquema do gradiente conjugado. As funções de onda eletrônicas foram descritas pelo método *Projector Augmented-Wave* (PAW) [41], descrito na seção 2.6. A integração sobre os pontos $\vec{k}$, na primeira Zona de Brillouin das células, foi efetuada utilizando-se uma rede de pontos especiais de Monkhorst-Pack [49]. A visualização das distribuições de probabilidade dos orbitais moleculares ou cristalinos foi obtida usando os softwares livres VMD (*Visual Molecular Dynamics*) [50] e VASPView (*VASP Data Viewer*) [51].

Na descrição dos cristais, utilizamos para o corte da energia cinética $E_{cut} = 450 - 550$ eV. A integração na zona de Brillouin foi considerada convergida com a utilização de uma rede de pontos k de $(4 \times 4 \times 4)$ para a estrutura zincblenda e de $(3 \times 3 \times 2)$ para a estrutura wurtzita. No entanto, para o cálculo das propriedades ópticas dos cristais moleculares, com o tensor dielétrico complexo calculado no âmbito da aproximação de fase randômica (RPA), como descrito no apêndice B, precisamos usar um valor maior de amostragem de pontos k . Para a estrutura zincblenda foi usada a amostragem de $(8 \times 8 \times 8)$ pontos e para a estrutura wurtzita a de $(5 \times 5 \times 3)$ pontos. Na descrição das moléculas, utilizamos uma supercélula com parâmetros de rede $a = b = c = 17$ Å e $E_{cut} = 450$ eV, enquanto que na descrição das supramoléculas utilizamos $a = b = 19$ Å, $c = 24$ Å e $E_{cut} = 550$ eV. Estes tamanhos de célula garantem uma interação desprezível entre a (supra)molécula e suas imagens em células vizinhas. Utilizamos o ponto Γ na amostragem da zona de Brillouin.

Capítulo 3

Adamantanos funcionalizados

3.1 Introdução

Desenvolvimentos recentes permitiram a construção, separação, manipulação, derivação e funcionalização de diamantóides. A recente identificação e separação de diamantóides maiores [17] permitiram sua utilização em várias aplicações, tais como dispositivos de emissão de elétrons [52, 53], sensores químicos [54], biomarcadores [55], e produtos farmacêuticos [56]. Eles também têm sido considerados, quando funcionalizados, como blocos moleculares fundamentais (*molecular building blocks*-MBBs) para a construção de complexos ordenados com precisão sub-nanométrica [3,57]. Neste capítulo apresentamos os resultados, baseados em cálculos de primeiros princípios, das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de diamantóides isolados em suas formas pristina, funcionalizada e derivada. Apresentamos as propriedades do adamantano para duas possíveis aplicações: funcionalizações com nitrogênio e boro, ou radicalizações, para serem utilizados como MBBs ou derivações com grupos amino e dimetilamino para serem usados como fármacos.

3.2 Aplicações Farmacológicas

3.2.1 Introdução

As nanopartículas de adamantano e seus derivados têm potenciais aplicações farmacológicas como portadores para moléculas bioativas e biossensores [58]. Os fármacos derivados de adamantano, como a amantadina ($C_{10}H_{17}N$) e a ri-

mantadina ($C_{12}H_{21}N$), são utilizados na prevenção e tratamento da influenza A e de sintomas da doença de Parkinson [18]. A amantadina e a rimantadina são comercializadas como forma ativa dos medicamentos *Symmetrel* e *Flumadine*, respectivamente. A amantadina foi aprovada para tratamento de gripe (influenza A) pela agência de Administração de Alimentos e Fármacos FDA (*Food and Drug Administration*) em 1966 e a rimantadina em 1994.

A eficácia da utilização da amantadina e da rimantadina no tratamento do vírus da influenza A e do mal de Parkinson é que elas são tidas como antivirais, que inibem a replicação viral ao bloquear a atividade do canal iônico formado pela proteína viral M2. Tais canais funcionam como canais de prótons que regulam o fluxo de íons através das membranas celulares [56, 59, 60], pois seu coeficiente de permeabilidade é praticamente nulo para átomos carregados [56]. Os canais iônicos M2 são formados por uma ou poucas moléculas de proteínas que possuem estruturas tridimensionais, formando "poros" com função de condução, reconhecimento e seleção de íons específicos. A abertura e fechamento do canal de prótons formado pela proteína viral M2 acontece devido a estímulos, tais como alterações no potencial da membrana, drogas ou transmissores químicos e deformações mecânicas.

A proteína viral M2 permite que o ambiente dentro da sua vesícula de transporte endocítica (pequena bolsa de membrana lipoprotéica), que capta macromoléculas ou um conjunto de partículas para o interior da célula, fique mais ácido. As aminas ($-NH_2$) alcalinizam o meio e impedem a liberação do vírus. O mecanismo microscópico de como ocorre o fechamento desses canais iônicos ainda está sob intenso debate, mas existem fortes evidências do envolvimento do grupo amino [61]. O vírus da influenza A adquiriu, recentemente, uma forte resistência ao tratamento da amantadina, conseguindo se replicar na presença da amantadina, embora não estejam claras as razões [59]. Uma possibilidade para diminuir a resistência dos vírus é a utilização de isômeros das moléculas de amantadina e rimantadina como forma ativa dos fármacos. Desta forma, é fundamental compreender as semelhanças e

diferenças das propriedades destes isômeros.

Nesta seção apresentamos os resultados das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos isômeros das moléculas amino-adamantano (amantadina) e rimantadina (flumadina) obtidas utilizando o código computacional Gaussian03 [34], descrito anteriormente no capítulo 2, seção 2.5.

3.2.2 Propriedades eletrônicas e estruturais do adamantano e dos isômeros da amantadina e da rimantadina

Existem dois tipos de átomos de carbono no adamantano, quatro deles nomeados como C(1) e seis deles como C(2), mostrados na figura 3.1. O átomo de carbono do tipo C(1) está ligado a três átomos de carbono do tipo C(2) e a um átomo de H, enquanto o átomo de carbono do tipo C(2) está ligado a dois átomos de carbono do tipo C(1) e a dois átomos de H.

Figura 3.1: Nomenclatura dos átomos de carbono C(1) e C(2) na estrutura do adamantano e os sítios de coordenação (a) tetraédrica e (b) octaédrica, onde: • Sítio tetraédrico: quatro íons ligantes localizam-se em torno do centro, formando um tetraedro. • Sítio octaédrico: seis íons ligantes localizam-se em torno do centro, formando um octaedro.

Os grupos amino e dimetilamino podem ligar-se a qualquer um dos átomos C(1) ou C(2), substituindo um átomo de hidrogênio. No 1-amino-adamantano, também chamado de amantadina, o grupo amino é ligado ao átomo C(1) (figura 3.2(b)), enquanto que no 2-amino-adamantano o grupo amino é ligado ao átomo C(2) (figura 3.2(c)). Esta última forma de amino-adamantano não tem recebido atenção na literatura, embora nossos resultados, apresentados a seguir, indiquem que as duas formas são essencialmente iso-energéticas. Os isômeros 1- e 2-rimantadina, mostrados respectivamente nas figuras 3.2(d) e 3.2(e), também podem ser formados pela ligação do grupo funcional dimetilamino nos sítios C(1) ou C(2). Embora os isômeros sejam quimicamente equivalentes, as respectivas diferenças estruturais podem ser relevantes quando estas moléculas interagem com o canais de prótons M2, principalmente nos casos em que as moléculas ligam-se nesses canais, fechando-os. Como foi recentemente salientado, a conformação das moléculas de amantadina, dentro dos canais de prótons, está intimamente ligada com a eficácia no bloqueio dos canais [60]. Alguns estudos têm discutido o papel de isômeros no tratamento da influenza A [62].

Os resultados para as configurações estruturais e eletrônicas do adamantano e de seus amino-derivados estão apresentados na tabela 3.1. Para o adamantano, as distâncias interatômicas médias C-C são de 1,544 Å e estão em bom acordo com um outro cálculo teórico usando a aproximação do pseudopotencial [57, 63] e com o respectivo valor teórico de 1,540 Å na rede do diamante. Todas as distâncias interatômicas C-H são próximas de 1,100 Å, independentemente de os átomos de H estarem ligados a um átomo de carbono terciário C(1) ou secundário C(2). Os valores das distâncias C-N são todas da ordem de 1,5 Å, em acordo com os valores para as moléculas CH₃NH₂ (1,471-1,474 Å) [64]. Os valores das distâncias N-H são todas da ordem de 1,02 Å, em acordo com o valor teórico de 1,014 encontrado para o grupo amino na molécula 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzeno [65].

A tabela 3.1 também apresenta os valores das diferenças de energia entre

Figura 3.2: Estruturas moleculares otimizadas e isosuperfícies da distribuição de densidade de probabilidade dos orbitais HOMO e LUMO para as moléculas: (a) adamantano, (b) 1-amino-adamantano, (c) 2-amino-adamantano, (d) 1-rimantadina e (e) 2-rimantadina. As esferas de cores preta, azul e branca representam, respectivamente, os átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Cada isosuperfície corresponde a 30% da respectiva probabilidade máxima.

Tabela 3.1: Propriedades do adamantano ($C_{10}H_{16}$), 1- e 2-amino-adamantano (1- $C_{10}H_{17}N$ e 2- $C_{10}H_{17}N$), 1- e 2-rimantadina ($C_{12}H_{21}N$). Estão apresentadas as distâncias médias interatômicas entre átomos vizinhos do tipo A e B ($d[A-B]$), os ângulos médios (A) e a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (ΔE_{H-L}). Energias, ângulos e distâncias são dadas em eV, graus e Å, respectivamente.

	$C_{10}H_{16}$	1- $C_{10}H_{17}N$	2- $C_{10}H_{17}N$	1- $C_{12}H_{21}N$	2- $C_{12}H_{21}N$
d[C-C]	1,544	1,544	1,545	1,546	1,547
d[C(1)-H]	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099
d[C(2)-H]	1,100	1,100	1,100	1,100	1,100
d[C-N]	–	1,471	1,470	1,478	1,480
d[N-H]	–	1,021	1,019	1,019	1,020
A[C-C-C]	109,5	109,9	108,8	109,4	109,0
A[C-C-N]	–	110,3	113,5	111,2	109,9
A[C-C-R]	–	110,3	113,5	110,9	117,6
ΔE_{H-L}	7,5	6,3	6,2	6,3	6,4

os orbitais moleculares de fronteira, que compreendem o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Para o adamantano, o orbital molecular HOMO tem um caráter ligante e sua distribuição espacial de carga, apresentada na figura 3.2(a), mostra que ele está associado com a região intersticial entre os átomos C(1) e seus respectivos átomos vizinhos. Por outro lado, o orbital LUMO tem um caráter antiligante, associado à interação C(1)-C(2), com uma densidade de probabilidade distribuída no *back-bond* dos átomos C(2).

A diferença energética HOMO-LUMO no adamantano é de 7,5 eV, muito próxima do valor 7,6 eV encontrado por Drummond *et al.*, através de um método Monte Carlo quântico [52]. Estes resultados teóricos superestimam em aproximadamente 17% os valores experimentais de 6,49-6,55 eV [66, 67],

em comparação com o valor de 5,7 eV, obtido com os cálculos *ab initio* baseados no método VASP/PAW/PBE [63], que subestimaram em 12% o valor experimental.

A funcionalização da molécula de adamantano com os dois tipos de grupos funcionais, formando as moléculas 1- e 2-amino-adamantano e 1- e 2-rimantadina, causa somente pequenas mudanças na estrutura de gaiola do adamantano. As variações nas distâncias interatômicas C-C e C-H, são menores que 0,002 Å. Entretanto, a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO decresce de 7,5 eV no adamantano, para 6,3 eV e 6,2 eV no 1- e 2-amino-adamantano, respectivamente, e para 6,3 eV e 6,4 eV no 1- e 2-rimantadina, respectivamente. A mudança substancial destes valores pode ser explicada em termos das posições relativas dos autovalores de energia dos orbitais HOMO e LUMO dessas moléculas. De acordo com as figuras 3.2(a), (b) e (c), o orbital LUMO é ligeiramente afetado pela inclusão do radical NH₂, mantendo o mesmo caráter antiligante que no adamantano. O respectivo auto-valor de energia permanece essencialmente na mesma posição que a do adamantano. Por outro lado, existe uma mudança substancial no orbital HOMO com a incorporação do NH₂, para ambos os isômeros. A distribuição de carga deste orbital está essencialmente associada com um orbital não ligante, do tipo *lone-pair*, no átomo de N. O auto-valor de energia deste orbital é totalmente diferente daquele associado ao HOMO no adamantano e é energeticamente mais alto, explicando a diminuição do valor da diferença de energia HOMO-LUMO. Esta análise também é apropriada para as moléculas 1- e 2-rimantadina. Comparando as figuras 3.2(a), (d) e (e), percebemos que o orbital HOMO destas moléculas também tem caráter não-ligante e está distribuída no *lone-pair* do átomo de nitrogênio, semelhante à amantadina. O orbital LUMO dos isômeros da rimantadina está associado com orbitais anti-ligantes C-C, equivalente à amantadina. No entanto, como existem dois átomos de carbono adicionais nestes sistemas, a distribuição espacial do LUMO é ligeiramente perturbada, mostrando que a maior contribuição

está ao redor desses dois átomos de carbono.

A diferença na energia total entre os isômeros 1- e 2-amino-adamantano é de apenas de 0,13 eV, sendo o 1-amino-adamantano (amantadina) mais estável. Esta diferença na energia total entre os isômeros 1- e 2-rimantadina é de 0,24 eV, sendo a 1-rimantadina a mais estável. Estas pequenas diferenças de energia sugerem que os isômeros 2-amino-adamantano e 2-rimantadina poderiam estar presentes em amostras de amantadina e rimantadina, embora interpretações dos dados experimentais não considerem essa possibilidade [68, 69].

Apesar de as diferenças entre as propriedades estruturais e eletrônicas dos isômeros serem sutis, elas podem ser relevantes. Os espectros vibracionais das moléculas podem fornecer informações importantes para identificar as diferenças entre os isômeros. Investigações teóricas dos espectros vibracionais Raman e infra-vermelho desses dois isômeros poderiam ajudar a identificá-los nas amostras, através da comparação com resultados experimentais disponíveis de espectros Raman e IR [68, 70]. Este estudo está apresentado na próxima sub-seção.

3.2.3 Propriedades vibracionais do adamantano e dos isômeros da amantadina e da rimantadina

Primeiramente, devemos estar seguros de que o método utilizado é adequado para descrever as propriedades vibracionais das moléculas. Com esse objetivo, iniciamos nossa investigação determinando os modos normais vibracionais da molécula de adamantano, cujos resultados estão apresentados na tabela 3.2, juntamente com resultados experimentais [71, 72] com os obtidos teoricamente por outros estudos [44, 73].

A nomenclatura utilizada na tabela 3.2 para assinalar os modos de vibração do adamantano seguem a classificação básica, a qual o divide em dois tipos: modos vibracionais de deformação axial ou estiramento (*stretching mode*) e de deformação angular (*bending mode*). Os modos de estiramento, podem, ainda, ser simétricos ou assimétricos e estão associados com oscilações

radiais das distâncias entre os núcleos, enquanto que as deformações angulares envolvem mudanças nos valores dos ângulos entre as ligações, quando no modo simétrico, ou alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência, quando no modo de deformação assimétrica. Estas deformações angulares se dividem, ainda, em: simétrica no plano (tesoura) (*scissoring mode*), assimétrica no plano (balanço) (*rocking mode*), simétrica fora do plano (torção) (*twisting mode*) e assimétrica fora do plano (abano) (*wagging mode*).

Analisando os dados da tabela 3.2, podemos perceber que para os modos vibracionais na região entre 600 e 1600 cm^{-1} (baixas frequências), os resultados teóricos são bem próximos entre si e também compatíveis com os resultados experimentais. Entretanto, para a região de altas frequências $> 2800 \text{ cm}^{-1}$, os resultados teóricos obtidos com o funcional híbrido B3LYP mostram deslocamentos para o azul, quando comparados com os dados experimentais. Uma comparação detalhada de nossos valores com os obtidos por Jensen [44] (mostrados na tabela 3.2, referência assinalada por ^(c)) mostra que nossa modelagem teórica é totalmente adequada e bastante confiável, podendo ser aplicada no estudo dos modos vibracionais dos isômeros. Isto porque Jensen [44] realizou uma extensiva análise dos resultados dos modos normais de vibração da molécula de adamantano, obtidos com diferentes aproximações, e concluiu que cálculos em nível DFT (B3LYP), utilizando o conjunto de funções de base 6-31G*, semelhante ao que estamos usando, são os que apresentam os menores fatores de correção, sendo, portanto a melhor modelagem teórica.

As investigações experimentais pioneiras sobre os espectros vibracionais da amantadina, na fase sólida, foram realizadas por Yates *et al.* [74] e Warnick *et al.* [75]. Posteriormente, os espectros vibracionais Raman e infravermelho da amantadina foram obtidos utilizando técnicas de espectroscopia Raman intensificada pela superfície (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) [68]. Staničová *et al.* [69] investigaram o espectro Raman pré-ressonante no ultra-

Tabela 3.2: Espectro IR e Raman do adamantano, obtidos através de cálculos DFT-B3LYP (6-31+G*). Os modos normais de vibração estão dados em termos das representações irredutíveis do grupo de simetria T_d (rep.) e estão assinalados de acordo com: *stretch*: estiramento, *bend rocking*: balanço, *scissor*: tesoura, *wag*: abano e *twist*: torção. As unidades do número de onda k , da intensidade IR e da atividade Raman estão em cm^{-1} , km/mol e $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$, respectivamente.

rep.	nosso trabalho			exp. ^(a)	teo. ^(b)	teo. ^(c)	assinalamento
	k	IR	Raman				
T_1	321	0	0	–	321	342	CCC <i>wag</i>
E	407	0	1	402	409	416	CCC <i>bend</i>
T_2	448	0	1	444	444	460	CCC <i>wag</i>
T_2	651	0	1	638	653	–	CCC <i>bend</i>
A_1	754	0	36	756	757	757	CC <i>stretch</i>
T_2	803	0	0	804	807	818	CC <i>stretch</i>
T_1	903	0	0	–	905	913	CH_2 <i>rock</i>
E	912	0	0	906 ^(d)	916	923	CC <i>stretch</i>
T_2	978	1	11	970	980	987	CC <i>stretch</i>
T_1	1051	0	0	–	1055	1062	CC <i>stretch</i>
A_1	1058	0	0	–	1061	1062	CCC <i>bend</i>
T_2	1122	3	6	1101	1127	1130	CH_2 <i>rock</i>
A_2	1133	0	0	–	1138	1141	CH_2 <i>twist</i>
T_1	1138	0	0	–	1142	1142	CH_2 <i>wag</i>
E	1245	0	32	1217	1251	1251	CH_2 <i>twist</i>
T_1	1320	0	0	–	1328	1330	CH_2 <i>twist</i>
T_2	1347	0	2	1310	1354	1355	CH_2 <i>wag</i>
T_1	1362	0	0	–	1368	1369	CH_2 <i>wag</i>
T_2	1400	0	0	1359	1409	1409	CH_2 <i>wag</i>
E	1412	0	2	1370	1421	1423	CH_2 <i>wag</i>
E	1504	0	21	1439	1510	1515	CH_2 <i>scissor</i>
T_2	1518	10	0	1455	1522	1529	CH_2 <i>scissor</i>
A_1	1541	0	3	1472	1543	1551	CH_2 <i>scissor</i>
A_1	3011	0	45	2913	3019	3021	CH <i>stretch</i>
T_2	3013	23	80	2910	3020	3024	CH <i>stretch</i>
E	3014	0	45	2900	3021	3026	CH <i>stretch</i>
T_2	3034	176	58	2944	3041	3043	CH <i>stretch</i>
A_1	3047	1	808	2944	3053	3055	CH <i>stretch</i>
T_1	3047	1	34	–	3056	3061	CH <i>stretch</i>
T_2	3054	118	184	2950	3063	3067	CH <i>stretch</i>

^(a)Ref. [71], ^(b)Ref. [73], ^(c)Ref. [44], ^(d)Ref. [72]

violeta, da amantadina hidrociorada, e também assinalaram as modificações relevantes dos espectros Raman. Aqui, investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos isômeros 1- e 2- amino-adamantano, utilizando métodos de primeiros princípios. Comparamos, também, nossos resultados com dados experimentais disponíveis na literatura de espectros vibracionais das moléculas de amino-adamantano e de adamantano, obtidos pelas técnicas de espectroscopia Raman e IR. Apesar da pequena diferença nos valores dos parâmetros geométricos e da energia total entre as moléculas 1- e 2-amino-adamantano, os seus espectros vibracionais mostram, claramente, assinaturas distintas.

A figura 3.3 apresenta os resultados dos cálculos do espectro Raman das moléculas de adamantano, 1- e 2-amino-adamantano, 1- e 2-rimantadina e seus respectivos espectros experimentais disponíveis. Todos os espectros experimentais [68, 76, 77] ilustrados na figura 3.3, para comparação com os resultados teóricos das moléculas isoladas, correspondem à fase sólida.

Investigamos as mudanças no espectro Raman da molécula de adamantano como resultado da incorporação do grupo funcional amino. Observamos que o espectro Raman da molécula de adamantano possui duas regiões distintas, a primeira no intervalo de número de onda de 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , correspondendo aos modos vibracionais de estiramento (*stretching mode*) do grupo CH. A segunda região entre 750 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , onde se sobrepõem aos modos vibracionais de estiramento os de deformação angular. Na região de altas frequências, maior número de onda, os resultados teóricos para o adamantano apresentam seis picos entre 3014 cm^{-1} e 3054 cm^{-1} , associados com os modos vibracionais de estiramento: simétrico CH, $\nu(\text{CH})$, simétrico CH_2 , $\nu_s(\text{CH}_2)$, e assimétrico CH_2 , $\nu_{as}(\text{CH}_2)$. No espectro experimental, estas linhas estão entre 2848 cm^{-1} e 2943 cm^{-1} [76]. Está bem estabelecido na literatura que os resultados teóricos geralmente superestimam os modos de estiramento por cerca de $100\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ [76], enquanto fornecem uma melhor descrição dos modos vibracionais em baixas frequências. Além disso, embora

os dados experimentais tenham, geralmente, uma resolução de 4 cm^{-1} , o ruído térmico e outros efeitos tornam as linhas do espectro Raman largas, de tal forma que muitas das linhas relacionadas à molécula de adamantano não são observadas.

Na região de altas frequências, a incorporação do radical NH_2 , em ambos os isômeros de amantadina e rimandina, leva ao desdobramento de várias linhas relacionadas a modos de estiramento CH e CH_2 , devido ao abaixamento na simetria, desdobrando as vibrações degeneradas e ativando as vibrações inativas. Além disso, a incorporação introduz novas linhas Raman relacionadas ao radical amina, ao redor de 3500 cm^{-1} , correspondendo ao modo de estiramento simétrico, $\nu_s(\text{NH}_2)$, e assimétrico, $\nu_{as}(\text{NH}_2)$. A presença de dois dubletos (modo de estiramento CH) no espectro experimental da amantadina (em $2928+2918\text{ cm}^{-1}$ e $2867+2850\text{ cm}^{-1}$) foi sugerido para indicar que há nas amostras uma mistura de 1-amino-adamantano e 2-amino-adamantano [68], sugerindo a presença dos dois isômeros. Uma vez que existem muitas linhas nesta região, para ambos os isômeros e a resolução experimental é limitada, estes resultados não podem conduzir a uma identificação definitiva sobre a presença de 2-amino-adamantano nas amostras. No entanto, esta identificação pode ser atingida se considerarmos os modos vibracionais relacionados ao grupo amina (próximos de 3500 cm^{-1} em nossos cálculos), onde aparecem somente duas linhas Raman (simétrica e assimétrica) distantes, uma da outra, por cerca de 100 cm^{-1} em cada isômero, e apenas 30 cm^{-1} para as respectivas linhas entre 1- e 2-amino-adamantano.

Consideremos agora a região de baixas frequências do espectro Raman da molécula de adamantano e as mudanças advindas da incorporação do grupo funcional amina. Para a molécula de adamantano, existem 5 picos intensos nesta região do espectro: um associado ao modo vibracional de deformação CH_2 (*bending mode*), em 1504 cm^{-1} (valor experimental em 1435 cm^{-1} [76]); um associado ao modo de torção CH_2 (*twisting mode*), $t(\text{CH}_2)$ em 1245 cm^{-1} (valor experimental de 1220 cm^{-1} [76]); um associado com o modo de balanço

CH_2 (*rocking mode*), $\rho(\text{CH}_2)$ em 1122 cm^{-1} (valor experimental de 1097 cm^{-1} [76]); e dois que estão associados com o modo de estiramento CC (*stretching mode*), $\nu(\text{CC})$, em 978 cm^{-1} e 754 cm^{-1} (valor experimental de 971 cm^{-1} e 757 cm^{-1} [76]). A incorporação do grupo amino em todos os isômeros desdobra as linhas do espectro, devido ao abaixamento da simetria e introduz linhas relacionadas com os modos de vibração dos grupos NH_2 e CN .

O modo de deformação CH_2 (*bending mode*), mantém-se inalterado com relação a essa linha no adamantano, próximo a 1500 cm^{-1} (o valor experimental na amantadina é 1438 cm^{-1} e de 1428 cm^{-1} na rimantadina [77]. No entanto, o modo de torção CH_2 (*twisting mode*), $t\text{CH}_2$, que possui uma única linha no espectro da molécula de adamantano, agora se divide em várias, com linhas entre 1213 cm^{-1} e 1291 cm^{-1} para a molécula 1-amino-adamantano e entre 1217 cm^{-1} e 1281 cm^{-1} para o isômero 2-amino-adamantano, que é consistente com os dados experimentais de três linhas em 1218 cm^{-1} , 1259 cm^{-1} e 1291 cm^{-1} . Além disso, a linha no espectro da molécula de adamantano em 978 cm^{-1} , relacionada ao modo de estiramento CC, $\nu(\text{CC})$, divide em várias, em ambas as moléculas 1- e 2-amino-adamantano, e também se mistura ao modo de torção (*twisting mode*) do grupo funcional amino $t(\text{NH}_2)$. A principal linha nesta região está em 980 cm^{-1} para 1-amino-adamantano (992 cm^{-1} para 2-amino-adamantano). Esta linha é observada experimentalmente em 986 cm^{-1} [68], de tal forma que esta linha não pode ser utilizada para distinguir os isômeros. A distinção mais importante nos espectros Raman entre esses dois isômeros está relacionada com outra linha, a do modo de estiramento CC, próximo a 750 cm^{-1} . Embora existam duas linhas no espectro do 1-amino-adamantano, há apenas uma linha no espectro do 2-amino-adamantano. Os dados experimentais no intervalo de $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, para a amantadina [68], mostra duas linhas intensas nesta região (em 721 cm^{-1} e 786 cm^{-1}), compatível somente com a da molécula 1-amino-adamantano, que sugerem uma predominante presença deste isômero. No entanto, o espectro experimental Raman mostra algumas assinaturas da

presença de 2-amino-adamantano nas amostras de amantadina. O espectro experimental apresenta duas linhas, em 1350 cm^{-1} e 1381 cm^{-1} , logo abaixo da linha 1438 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_2)$). Apenas os espectros teóricos da molécula 2-amino-adamantano predizem linhas ativas relevantes na região logo abaixo desta linha CH_2 *bending*. A comparação entre os resultados teóricos (figuras 3.3(f) e 3.3(g)) e experimentais (figuras 3.3(h)) do espectro Raman da rimantadina, mostra um comportamento equivalente, observado na região de $1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$. Isso também indica que os traços da 2-rimantadina podem ser identificados no experimento.

A espectroscopia no infravermelho (IR) também pode fornecer informações importantes sobre as assinaturas dos dois isômeros de amantadina. Nós comparamos os nossos resultados com os de dois experimentos [68, 70]. Vamos começar com o espectro do infravermelho da molécula de adamantano, como mostrado na figura 3.4(a). A região de altas frequências ($>2750\text{ cm}^{-1}$) é composta por três linhas, o que corresponde aos modos de estiramento simétricos $\nu(\text{CH})$ e modos assimétricos $\nu(\text{CH}_2)$. Estas linhas encontram-se em 3013 cm^{-1} , 3034 cm^{-1} , e 3054 cm^{-1} , entretanto o espectro experimental (figura 3.4(b)) possui apenas duas linhas observadas em 2858 cm^{-1} e 2914 cm^{-1} [70]. A incorporação do grupo amino, para os isômeros de amantadina (figuras 3.4(c) e 3.4(d)) e rimantadina (figuras 3.4(f) e 3.4(g)), separa estas três linhas em várias, com linhas importantes em 3015 cm^{-1} , 3035 cm^{-1} , 3058 cm^{-1} e 3071 cm^{-1} para o 1-amino-adamantano e em 3026 cm^{-1} , 3036 cm^{-1} e 3054 cm^{-1} para o 2-amino-adamantano. O dado experimental da amantadina [70] (figura 3.4(e)) e rimantadina [77] essencialmente apresenta o mesmo comportamento no espectro da molécula de adamantano, com uma pequena mudança (de apenas cerca de 5 cm^{-1}), para baixas frequências. A incorporação do grupo amino ao adamantano modifica consideravelmente o espectro no infravermelho na região de menor número de onda, apresentando muitas linhas devido ao abaixamento de simetria da estrutura molecular e, alguns novos, relacionados com o grupo amino.

Figura 3.4: Espectro IR calculado para as moléculas: (a) adamantano, (c) 1-amantadina, (d) 2-amantadina, (f) 1-rimantadina e (g) 2-rimantadina. Estes resultados são comparados com o espectro IR experimental do: (b) adamantano [70], (e) amantadina [70] e (h) rimantadina [77]. As intensidades IR são dadas em unidades arbitrárias.

O espectro no infravermelho da molécula de adamantano apresenta três linhas principais na região de menor número de onda, 978 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} , e 1519 cm^{-1} , correspondendo aos modos vibracionais de estiramento C-C (*stretching mode*), $\nu(\text{CC})$, modo de balanço C-H (*rocking mode*), $\rho(\text{CH}_2)$, e modo de deformação angular C-H (*bending mode*) $\delta(\text{CH}_2)$, respectivamente. A linha em 1519 cm^{-1} (linha experimental em 1454 cm^{-1} [70]) é pouco afetada pela incorporação do radical amino, embora se separe em várias outras linhas, aparecendo em 1514 cm^{-1} no molécula 1-amino-adamantano e em 1522 cm^{-1} no isômero 2-amino-adamantano (linha experimental está em 1458 cm^{-1} [70] ou 1457 cm^{-1} [68]). Esta mesma linha aparece em 1520 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} na 1-rimantadina e 2-rimantadina, respectivamente. O linha 1122 cm^{-1} no adamantano, corresponde a $\rho(\text{CH}_2)$, mostra baixa atividade na espectroscopia no infravermelho na amantadina. A linha em 978 cm^{-1} na molécula de adamantano, corresponde a $\nu(\text{CC})$, divide-se em diversas linhas na amantadina, observa-se uma linha forte em 948 cm^{-1} e 992 cm^{-1} no 1-amino-adamantano e 2-amino-adamantano, respectivamente.

A introdução do grupo funcional amino incorpora novas linhas no espectro no infravermelho. O modo de deformação angular do NH_2 (*bending mode*), $\delta(\text{NH}_2)$, aparece ao redor de 1690 cm^{-1} em todos os isômeros funcionalizados. O modo de deformação angular de abano NH_2 (*wagging mode*), $\omega(\text{NH}_2)$, é observado em linhas intensas ao redor de 880 cm^{-1} . Uma vez que existem muitas linhas vibracionais nessa região, não é possível relacionar esses resultados com os espectros experimentais. A incorporação do grupo amino também introduz linhas do modo de estiramento C-N, $\nu(\text{CN})$, no intervalo de $1100\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, porém a atividade delas é fraca sob espectroscopia IR. As moléculas 1- e 2-amino-adamantano podem ser claramente distinguidas por uma linha relacionados com o modo de estiramento C-N, que aparece, respectivamente em 1350 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} . No espectro experimental [70] estas duas linhas estão presentes (em 1318 cm^{-1} e 1368 cm^{-1}), evidenciando a presença de 2-amino-adamantano nas amostras. Este modo de estiramento

C-N está em uma região diferente na rimantadina, surgindo em 1202 cm^{-1} e 1193 cm^{-1} , para 1- e 2-rimantadina. O espectro experimental [77] mostra duas linhas em 1214 e 1267 cm^{-1} , evidenciando também a presença de ambos 1- e 2-rimantadina nas amostras.

3.2.4 Sumário

Realizamos uma investigação teórica sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais das duas formas isoméricas da amantadina e da rimantadina. Encontramos que os dois isômeros com radicais amino ou dimetilamino, 1- e 2- amino-adamantano ou 1- e 2-rimantadina, respectivamente, apresentam, entre si, parâmetros geométricos equivalentes, pequena diferença na energia total entre as duas formas isoméricas e distintos assinalamentos vibracionais de espectros Raman e IR. Estas informações sugerem a possibilidade de que as amostras experimentais devem conter ambas conformações.

Nossos resultados também mostraram que, para todos os isômeros, a distribuição de carga do orbital HOMO está sempre associada com o par de elétrons localizado em um orbital *lone pair* do átomo de N dos radicais. Esta característica mostra que este sítio é o mais reativo dessas moléculas.

3.3 Blocos moleculares de construção

3.3.1 Introdução

Nesta seção discutiremos as propriedades do adamantano e as mudanças, em suas propriedades eletrônicas e estruturais, resultantes da funcionalização devido à incorporação de átomos de boro e/ou nitrogênio, e dos radicais adamantil e tetra-adamantil. Como já dissemos anteriormente, existem dois tipos de átomos de carbono no adamantano, quatro deles nomeados como C(1) e seis deles como C(2). O átomo de carbono do tipo C(1) está ligado a três átomos de carbono do tipo C(2) e a um átomo de H, enquanto o átomo de carbono do tipo C(2) está ligado a dois átomos de carbono do tipo C(1) e a dois átomos de H. Os átomos de boro e nitrogênio são candidatos potenciais

para reagir com as moléculas de adamantano e levar à MBBs estáveis. Eles possuem basicamente o mesmo raio atômico do carbono e portanto pode-se imaginar que eles causariam pequenas perturbações quando incorporados em sítios do carbono. As funcionalizações nos sítios dos átomos C(1) ou C(2) levariam, respectivamente, a quatro ou seis sítios ativos para ligações intermoleculares, o que poderia levar a nanomateriais rígidos [3]. Embora um maior número de sítios ativos fosse desejável, existem fortes evidências experimentais de que a funcionalização com os átomos de B ou N é favorável nos sítios C(1), onde se ligariam a três átomos de carbono C(2) [78, 79].

3.3.2 Adamantano funcionalizado com B ou N

Para o adamantano pristina, os valores dos comprimentos das ligações interatômicas C(1)-C(2) são de 1,538 Å, em acordo com o valor experimental de 1,53 Å [80], e próximos do respectivo valor no diamante cristalino (1,545 Å), indicando que o caráter dessa ligação é parecido com aquela do cristal de diamante. As distâncias interatômicas C(1)-H e C(2)-H são 1,105 Å, em média, próximas dos valores típicos de distâncias C-H em moléculas orgânicas. Os valores médios dos ângulos C-C-C são de 109,5°, indicando o caráter sp^3 das ligações. Os ângulos H-C(2)-H são de 106,9°, em acordo com outro valor teórico (106,8°) [81]. O *gap* de energia HOMO-LUMO foi calculado como a diferença de energia entre os orbitais moleculares de fronteira, que compreendem o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Esta diferença de energia HOMO-LUMO é de 5,7 eV, maior que o *gap* de energia do diamante, de 4,1 eV, calculado por nós utilizando a mesma metodologia e que o valor experimental de $\approx 5,5$ eV. A diferença relativa de 39% entre esses dois valores de *gap* de energia é consistente com aquela obtida por McIntosh *et al.*, em uma investigação teórica utilizando o código SIESTA, na qual foi obtido um *gap* de energia HOMO-LUMO de 7,622 eV para o adamantano e de $\approx 5,5$ eV para o diamante [57]. Estes resultados estão sumarizados na tabela 3.3, onde

mostramos os ângulos e as distâncias de ligação, o *gap* de energia HOMO-LUMO e a entalpia de formação, calculada em acordo com a teoria exposta no apêndice A.

A Figura 3.5(a) apresenta as estruturas relaxadas e as respectivas distribuições de probabilidade dos orbitais HOMO e do LUMO. O orbital HOMO está relacionado com as ligações C(1)-C(2) e C(1)-H, que é totalmente compatível com aquele calculado por McIntosh *et al.* para o hexamantano [57]. O orbital LUMO está relacionado com as ligações C(1)-C(2) com caráter anti-ligante, ou seja, sua isosuperfície de densidade de probabilidade está distribuída no *back-bond* dos átomos C(2).

No aza-adamantano (NC_9H_{15}), também conhecido como 1-aza-adamantano, a incorporação de um átomo de nitrogênio, substituindo um grupo C(1)-H, leva a mudanças importantes nas propriedades da molécula de adamantano original. As distâncias interatômicas N-C(2) são 1,472 Å, que são similares às distâncias no aza-diamantano, para as quais cálculos teóricos, usando outros métodos, encontraram os valores de 1,448 Å [57]. O átomo de nitrogênio afeta fracamente as outras distâncias interatômicas C-C e C-H da molécula original. A incorporação do nitrogênio introduz mudanças na estrutura eletrônica do adamantano, reduzindo o *gap* de energia HOMO-LUMO de 5,6 para 3,6 eV. Este efeito pode ser explicado da seguinte maneira: o nitrogênio, que tem cinco elétrons de valência, ao ligar-se com os três átomos de carbono C(2) vizinhos, forma uma configuração trigonal, partilhando três elétrons com os átomos C(2), mantendo dois elétrons em uma configuração não-ligante p_z (*lone pair*). Enquanto o HOMO está associado com este orbital não-ligante, que fica mais alto (em energia) do que níveis relacionados com as ligações C-C, o LUMO é essencialmente equivalente ao do adamantano, como mostrado na figura 3.5(b). Esta molécula é muito estável, com uma entalpia de formação de somente 24,4 kcal/mol (1,06 eV) maior do que a do adamantano, significando que incorporar um átomo de nitrogênio, substituindo o grupo C(1)-H, poderia ser possível com a utilização de um

Tabela 3.3: Propriedades das moléculas de adamantano pristina ($C_{10}H_{16}$) e funcionalizadas (BC_9H_{15} , $B_4C_6H_{12}$, NC_9H_{15} , $N_4C_6H_{12}$ e $B_2N_2C_6H_{12}$). Na tabela são listados os ângulos médios (A) e as distâncias médias (d) entre os átomos C(1)-C(2) e C(2)-X, onde X representa os átomos C(1), B ou N nas moléculas em suas formas pura ou funcionalizadas com boro ou nitrogênio, respectivamente. ΔE_{H-L} é a diferença de energia HOMO-LUMO. Tomando como referência a entalpia de formação do adamantano, $\Delta_f H$ é a entalpia de formação das moléculas funcionalizadas, calculada sem levar em conta os valores das energias de ponto zero das moléculas. Distâncias, ângulos, energias e entalpias de formação estão dadas em Å, graus, eV e kcal/mol, respectivamente. Valores de resultados experimentais estão assinalados entre parênteses.

	$B_4C_6H_{12}$		BC_9H_{15}		$C_{10}H_{16}$	NC_9H_{15}	$N_4C_6H_{12}$	$B_2N_2C_6H_{12}$	
	X = B	X = B	X = B	X = C(1)	X = N	X = N	X = N	X = B	X = N
d[C(1)-C(2)]	-	1,552	1,538 (1,53) ^(a)	1,539	-	-	-	-	-
d[C(2)-X]	1,589	1,568	-	1,472	1,476 (1,473) ^(b)	1,585	1,498	-	-
A[C-C-C]	-	110,6	109,5 (109,45) ^(a)	108,8	-	-	-	-	-
A[C(2)-X-C(2)]	117,2	116,6	-	109,5	107,8 (108,0) ^(b)	115,0	111,9	-	-
A[X-C(2)-C(1)]	-	98,1	-	111,6	-	-	-	-	-
A[X-C(2)-X]	90,1	-	-	-	112,8 (112,6) ^(b)	86,3	116,3	-	-
A[H-C(2)-H]	112,0	106,6	106,9	107,1	108,4 (110,7) ^(b)	108,3	-	-	-
ΔE_{H-L}	2,3	4,8	5,7	3,7	4,4	2,1	-	-	-
$\Delta_f H$	37,5	19,1	0	24,4	84,8 (80,6) ^(c)	77,9	-	-	-

^(a) Ref. [80], ^(b) Ref. [79], ^(c) Ref. [82]

Figura 3.5: Estruturas moleculares otimizadas e isosuperfícies de densidade de probabilidade dos orbitais HOMO e LUMO para as moléculas: (a) adamantano, (b) aza-adamantano, (c) tetra-aza-adamantano, (d) bora-adamantano, (e) tetra-bora-adamantano e (f) dibora-diaza-adamantano. Os átomos de carbono, nitrogênio, boro e hidrogênio estão representados, respectivamente, pelas esferas com as cores preta, azul, laranja e branca. Cada isosuperfície corresponde a 30% da respectiva probabilidade máxima.

implantador iônico, acelerando átomos de nitrogênio.

A funcionalização com mais três átomos de nitrogênio, substituindo os outros grupos C(1)-H do aza-adamantano, formam a molécula tetra-aza-adamantano ($N_4C_6H_{12}$), também conhecido como 1,3,5,7-tetra-aza-adamantano. As distâncias N-C(2) são equivalentes àsquelas do aza-adamantano, 1,476 Å. As distâncias interatômicas C-H e os ângulos são ligeiramente mais afetados pela inclusão de mais átomos de nitrogênio. No tetra-aza-adamantano, o orbital LUMO tem o mesmo caráter do adamantano e do aza-adamantano, enquanto o orbital HOMO é um estado degenerado, associado aos quatro átomos de nitrogênio com orbitais não-ligantes, como mostra a figura 3.5(c). O custo de energia para formar o tetra-aza-adamantano, a partir do adamantano, também é pequeno, uma vez que a entalpia de formação é de 84,8 kcal/mol (3,68 eV) maior do que a do adamantano. Estes resultados foram obtidos utilizando as energias totais dos sistemas em questão, em acordo com a teoria descrita no apêndice A, sem que levássemos em consideração, para as energias totais das moléculas, as energias de ponto zero. Neste caso, os valores absolutos encontrados não são comparáveis com os valores experimentais. Por exemplo, a entalpia de formação calculada do adamantano (T=0K) foi de -133,2 kcal/mol (-5,78 eV) e o dado termoquímico experimental de fase gasosa obtido por Mansson *et al.* [82] (T=298,15 K) é -33,0 kcal/mol (-1,4 eV), demonstrando a forte estabilidade do adamantano. Adicionalmente, os resultados das diferenças de entalpia de formação, mostrados na tabela 3.3, é que devem, neste caso, ser comparáveis com dados experimentais, pois, como podemos observar, o valor de 84,8 kcal/mol está em acordo com os dados termoquímicos experimentais destas moléculas (adamantano e tetra-aza-adamantano) na fase gasosa, obtidos por Mansson *et al.* [82] (T=298,15 K), de 80,6 kcal/mol (3,5 eV).

No entanto, para uma descrição mais realista dos valores das energias totais, necessitamos incorporar as energias de ponto zero. Os valores das energias de vibração não são desprezíveis nos cálculos de energia total des-

tes sistemas moleculares, principalmente quando ligações C-H e H-H estão presentes. Avaliamos, utilizando um método de química quântica (Gaussian03), os valores das energias de ponto zero para as moléculas de adamantano, tetra-aza-adamantano, N₂ e H₂ e obtivemos os valores 6,6 eV, 5,4 eV, 0,1 eV e 0,3 eV, respectivamente. Incorporando estes valores nos cálculos das entalpias de formação encontramos que $\Delta_f H(C_{10}H_{16}) = -1,4$ eV (-32 kcal/mol) e $\Delta_f H(N_4C_6H_{12}) = 1,7$ eV (39 kcal/mol), em acordo com valores experimentais de -33,0 kcal/mol e 47,6 kcal/mol.

De acordo com a tabela 3.3, as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação, para todas as moléculas aqui investigadas, estão em concordância com dados experimentais disponíveis [78–80, 82].

A substituição de um grupo C(1)-H por um átomo de boro na molécula de adamantano forma o bora-adamantano (BC₉H₁₅), também conhecido como 1-bora-adamantano. Embora as distâncias C-C e C-H sejam ligeiramente afetadas pela incorporação do boro, a configuração tetraédrica do sítio C(1) original é deformada, conduzindo a uma configuração planar com simetria aproximadamente trigonal, com os ângulos entre ligações C(2)-B-C(2) e B-C(2)-C(1) de 116,6° e 98,1°, respectivamente. As distâncias interatômicas B-C(2) são de 1,568 Å, em boa concordância com outros cálculos teóricos para o bora-diamantano, que obtiveram valores de 1,555 Å [57]. Assim, como no caso do nitrogênio, a incorporação de átomos de boro também reduz o valor do *gap* de energia do adamantano. Conforme a figura 3.5(d), a distribuição de carga do orbital HOMO está na região intersticial entre as ligações B-C(2), enquanto o LUMO está associado com o orbital não-ligante do boro, como mostrado na figura 3.5(d). A entalpia de formação desta molécula é 19,1 kcal/mol (0,83 eV) maior que a do adamantano, evidenciando que ela tem uma grande possibilidade de ser sintetizada em laboratório.

A incorporação de mais três átomos de boro na estrutura do bora-adamantano, substituindo os outros grupos C(1)-H, forma o tetra-bora-adamantano (B₄C₆H₁₂), também conhecido como 1,3,5,7-tetra-bora-adamantano. As dis-

tâncias B-C(2) são ligeiramente maiores que aquelas do bora-adamantano, 1,589 Å. As distâncias interatômicas C-H são pouco afetadas enquanto que os ângulos H-C(2)-H são muito afetados pela inclusão de mais átomos de boro. Os ângulos entre ligações B-C(2)-C(1), que eram de 98,1° no bora-adamantano, agora passam a ser os ângulos entre ligações B-C(2)-B com valores de 90,1°, e C-B-C passa a 117,2°, levando estas a uma configuração totalmente planar com simetria trigonal. Os orbitais HOMO e LUMO dessa molécula são consistentes com os do bora-adamantano (figura 3.5(e)). A entalpia de formação do tetra-bora-adamantano é 37,5 kcal/mol (1,63 eV) maior do que no adamantano, sugerindo uma forte estabilidade para esta molécula, embora a literatura não reporte resultados da síntese desta molécula.

Finalizando este estudo de funcionalização do adamantano, simulamos a substituição dos quatro grupos C(1)-H por dois átomos de boro e dois átomos de nitrogênio na molécula de adamantano, formando o dibora-diaza-adamantano ($B_2N_2C_6H_{12}$), também conhecido como 1,3-diaza-5,7-dibora-adamantano. De acordo com os resultados apresentados na tabela 3.3, as distâncias C(2)-B são praticamente iguais àsquelas da molécula de tetra-bora-adamantano, enquanto que as distâncias C(2)-N são ligeiramente maiores que as da molécula de tetra-aza-adamantano. O ângulo B-C(2)-N é de 98,9°, muito menor que o ângulo C-C-C, com valor 109,5° do adamantano pristina. Os ângulos C(2)-B-C(2) são ligeiramente menores do que os encontrados para as moléculas bora- e tetra-bora-adamanto, enquanto que os ângulos C(2)-N-C(2) são maiores que os encontrados para as moléculas aza- e tetra-aza-adamanto. Finalmente, os ângulos N-C(2)-N (116,3°) são maiores que os do tetra-aza-adamantano (112,8°) e os ângulos B-C(2)-B (86,3°) e C-B-C (115,0°) são menores que os do tetra-bora-adamantano (90,1° e 117,2°), deixando de apresentar uma estrutura planar. Esta molécula é a que apresenta o menor *gap* de energia, Conforme a figura 3.5(f), a distribuição de carga do HOMO está associada com orbitais não-ligantes do N, semelhante ao do aza-adamantano, e a densidade de probabilidade do LUMO está essen-

cialmente associada com os orbitais não-ligantes do boro, semelhante ao do bora-adamantano, mas apresenta, também contribuições do N. A entalpia de formação do dibora-diaza-adamantano é somente 77,9 kcal/mol (3,38 eV) maior do que a do adamantano, sugerindo que ela apresenta uma forte estabilidade, apesar de ainda não ter sido sintetizada.

3.3.3 Radicais adamantil e tetra-adamantil

Com o intuito de explorar outras possíveis e estáveis moléculas para serem utilizadas como MBBs, estudamos os radicais adamantil ($C_{10}H_{15}$) e tetra-

Tabela 3.4: Propriedades das moléculas de adamantano pristina ($C_{10}H_{16}$) e dos radicais adamantil ($C_{10}H_{15}$) e tetra-adamantil ($C_{10}H_{12}$). Na tabela são listados os ângulos médios (A) e as distâncias médias (d) entre os átomos C(1)-C(2) e C(2)-X, onde X representa os átomos C(1) sem o hidrogênio. ΔE_{H-L} é a diferença de energia HOMO-LUMO. Tomando como referência a entalpia de formação do adamantano, $\Delta_f H$ é a entalpia de formação dos radicais. Distâncias, ângulos, energias e entalpias de formação estão dadas em Å, graus, eV e kcal/mol, respectivamente.

	$C_{10}H_{15}$	$C_{10}H_{12}$	$C_{10}H_{16}$
d[C(1)-C(2)]	1,548	—	1,538 (1,53) ^(a)
d[C(2)-X]	1,501	1,518	—
A[C-C-C]	109,3	—	109,5 (109,45) ^(a)
A[C(2)-X-C(2)]	113,2	113,2	109,5 (109,45) ^(a)
A[X-C(2)-C(1)]	105,9	—	—
A[X-C(2)-X]	—	101,2	—
A[H-C(2)-H]	107,4	109,0	106,9
ΔE_{H-L}	1,9	0,9	5,7
$\Delta_f H$	48,4	177,6	0

^(a) Ref. [80]

Figura 3.6: Estruturas moleculares otimizadas e isosuperfícies de densidade de probabilidade dos orbitais HOMO e LUMO para as moléculas (a) adamantano, (b) adamantil e (c) tetra-adamantil. As esferas pretas e brancas representam os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente. Cada isosuperfície corresponde a 30% da respectiva probabilidade máxima.

adamantil ($C_{10}H_{12}$), também conhecidos, respectivamente, por 1-adamantil e 1,3,5,7-tetra-adamantil, os quais são formados retirando-se átomos de hidrogênio de um ou quatro átomos de carbono C(1) do adamantano, respectivamente. Diferentemente das outras moléculas apresentadas e discutidas anteriormente, estes radicais moleculares apresentam uma estrutura eletrônica de camada aberta. As propriedades estruturais e eletrônicas destes radicais estão mostradas na tabela 3.4. Apesar de estas configurações moleculares serem somente hipotéticas, nossos resultados mostram que elas são mecanicamente estáveis e mantêm a estrutura do tipo gaiola da molécula original de adamantano, como pode ser comprovado pelas estruturas otimizadas mostradas na figura 3.6

As entalpias de formação dos radicais adamantil e tetra-adamantil são de 48,9 e 177,6 kcal/mol, respectivamente, tomando como referência o valor da

entalpia de formação do adamantano. Desse modo, não deve ser muito difícil sintetizá-los em laboratório. Para ambos radicais, os ângulos C(2)-X-C(2) são de $113,2^\circ$, portanto maiores que os ângulos C(2)-C(1)-C(2) ($109,5^\circ$) do adamantano. Para o adamantil, as distâncias C(1)-C(2) apresentam o valor de $1,548 \text{ \AA}$, ligeiramente maiores que no adamantano, cujo valor é $1,538 \text{ \AA}$, enquanto que as distâncias C(2)-X ($1,501 \text{ \AA}$) são menores, fazendo com que os ângulos C-C-C e H-C(2)-H, sejam menores e maiores, respectivamente, quando comparados com os valores obtidos para o adamantano. Para o tetra-adamantil as distâncias C(2)-X ($1,514 \text{ \AA}$) são menores do que no adamantano. Ao se retirar os átomos de hidrogênio dos quatro átomos de carbono do tipo C(1), os valores dos ângulos X-C(2)-X passam a ser de $101,2^\circ$, muito menores que os ângulos C(1)-C(2)-C(1) do adamantano ($109,5^\circ$).

Os valores dos *gap* de energia, diferença de energia HOMO-LUMO, de 1,9 e 0,9 eV, respectivamente, para o adamantil e tetra-adamantil, são os menores valores obtidos entre todas as moléculas estudadas como potenciais moléculas para serem utilizadas como MBBs. De acordo com a figura 3.6, as densidades de probabilidade tanto do HOMO quanto do LUMO estão em orbitais não ligantes centrados nos átomos de carbono do tipo C(1)=X, ou seja, naqueles átomos onde os átomos de hidrogênio, do adamantano, foram retirados. Nestes radicais, estes átomos partilham três elétrons com os átomos de carbono C(2), mantendo um elétron em uma configuração não-ligante, que localiza-se mais alto, em energia, do que os níveis relacionados com as ligações C-C da molécula. Estas características mostram que a conjugação destes radicais, com o intuito de construir nanoestruturas, deverá ser feita através de ligações covalentes muito fortes, cada uma delas composta pelo emparelhamento dos elétrons desemparelhados localizados no HOMO de cada uma das moléculas.

3.3.4 Supramoléculas

Com o intuito de caracterizar e entender a interação intermolecular entre moléculas de adamantano funcionalizadas, as quais poderiam ser utilizadas

como MBBs na construção de nano-estruturas através de processos de auto-organização, nós também simulamos dois tipos de supramoléculas, obrigando que esta interação fosse via uma ligação B-N. A primeira delas é a supramolécula de bora-adamantano-aza-adamantano, identificada pela fórmula $H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$, a qual compreende uma molécula de aza-adamantano ligada a uma molécula de boro-adamantano. A segunda delas é a supramolécula $H_{12}C_6B_4-N_4C_6H_{12}$, tetra-bora-adamantano-tetra-aza-adamantano, a qual compreende uma molécula de tetra-aza-adamantano ligada a uma molécula de tetra-boro-adamantano. Além disso, os resultados destas simulações nos permite testar a acurácia de nossos cálculos, uma vez que existe um resultado experimental para a distância de ligação B-N na supramolécula $H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$.

Estas supramoléculas podem apresentar dois tipos de configuração estru-

Figura 3.7: Estrutura da supramolécula $H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$, onde as esferas com as cores preta, azul, laranja e branca representam os átomos de C, N, B e H, respectivamente. O ângulo diedral ϕ entre os planos definidos, respectivamente, pelos átomos C(1)-B(2)-N(3) e B(2)-N(3)-C(4), vale: (a) $\phi = 60^\circ \Rightarrow$ configuração anti-simétrica e (b) $\phi = 0^\circ \Rightarrow$ configuração simétrica.

tural, dependendo do ângulo de torção diedral ϕ , como ilustrado na figura 3.7 para a supramolécula $\text{H}_{15}\text{C}_9\text{B-NC}_9\text{H}_{15}$. Na figura 3.7(a), os átomos C(1)-B(2)-N(3) formam um plano que faz um ângulo $\phi = 60^\circ$ com o plano formado pelos átomos B(2)-N(3)-C(4). Neste caso chamamos a estrutura de anti-simétrica. Na figura 3.7(b), o ângulo entre estes dois planos é nulo ($\phi = 0^\circ$) e, para este caso, chamamos a estrutura de simétrica.

Na tabela 3.5 apresentamos as propriedades eletrônicas e estruturais das supramoléculas $\text{H}_{15}\text{C}_9\text{B-NC}_9\text{H}_{15}$. Os valores para a distância da ligação B-N é de 1,737 Å para a configuração anti-simétrica e é de 1,668 Å para a configuração simétrica, os quais estão em concordância com o valor experimental de 1,690 Å [78]. Todos os valores para as outras distâncias interatômicas e ângulos da ligações são comparáveis com os dados experimentais disponíveis.

A energia de ligação, calculada como a diferença entre a energia total da supramolécula e a soma das energias das moléculas isoladas, é de -1,0 eV para o caso anti-simétrico e de -0,8 eV para o caso simétrico. Estes valores mostram que a união destas duas moléculas de adamantano funcionalizadas (aza- e bora-adamantano) é muito mais forte do que entre duas moléculas de adamantano pristina, cujo valor está em torno de 0,1-0,2 eV, em acordo com cálculos teóricos [57]. Desse modo, a utilização dos dois tipos de moléculas de adamantano funcionalizadas, com B e N, na construção de sistemas nanoestruturados, deve propiciar materiais mais duros e estáveis do que aqueles utilizando diamantóides pristina. O *gap* de energia é de 4,1 eV para ambas configurações, valor este intermediário entre os valores obtidos para as moléculas isoladas de bora-adamantano e aza-adamantano (tabela 3.3). Os calores de formação são da ordem de 20 kcal/mol, indicando que elas apresentam uma forte estabilidade.

Na tabela 3.6 apresentamos as propriedades eletrônicas e estruturais das supramoléculas tetra-bora-adamantano-tetra-aza-adamantano. Para a configuração anti-simétrica, os valores da distância da ligação B-N e da energia de ligação são, respectivamente, de 1,686 Å e de -1,2 eV, menores que os va-

Tabela 3.5: Propriedades das supramoléculas $H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$ nas configurações anti-simétrica e simétrica. Na tabela estão listados os ângulos médios (A) e as distâncias médias (d) entre os átomos C(1)-C(2) e C(2)-X, onde X representa os átomos de C(1), B ou N em cada uma das unidades moleculares que formam a supramolécula. D(B-N) é a distância boro-nitrogênio, ΔE_{H-L} é a diferença de energia HOMO-LUMO e $E_{lig.}$ é a energia de ligação da supramolécula em relação às moléculas infinitamente separadas. Tomando como referência o adamantano, $\Delta_f H$ é a entalpia de formação. Distâncias, ângulos, energias e entalpias de formação estão dadas em Å, graus, eV e kcal/mol, respectivamente. Valores de resultados experimentais estão entre parênteses.

	$H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$			
	anti-simétrica		simétrica	
	X = B	X = N	X = B	X = N
d[C(1)-C(2)]	1,543 (1,536) ^(a)	1,537 (1,534) ^(a)	1,534	1,523
d[C(2)-X]	1,634 (1,626) ^(a)	1,504 (1,503) ^(a)	1,621	1,494
d[C-H]	1,106	1,100	1,112	1,102
D[B-N]	1,737 (1,690) ^(a)		1,668	
A[C-C-C]	110,1 (110,1) ^(a)	109,2 (109,6) ^(a)	109,4	110,3
A[C(2)-X-C(2)]	108,8 (108,6) ^(a)	108,1 (108,0) ^(a)	108,8	109,4
A[X-C(2)-C(1)]	107,5 (107,8) ^(a)	112,1 (112,5) ^(a)	108,2	111,2
A[H-C(2)-H]	106,5	107,5	107,9	108,3
ΔE_{H-L}	4,1		4,1	
$E_{lig.}$	-1,0		-0,8	
$\Delta_f H$	21,2		25,4	

^(a) Ref. [78]

Tabela 3.6: Propriedades das supramoléculas formadas por moléculas de adamantano funcionalizadas ($H_{12}C_6B_4-N_4C_6H_{12}$), nas configurações anti-simétrica, $\phi = 60^\circ$ (figura 3.8a), e simétrica, $\phi = 0^\circ$ (figura 3.8b). Na tabela são listados os ângulos médios (A) e as distâncias médias (d) entre átomos C(1)-C(2) e C(2)-X, onde X representa os átomos de C(1), B ou N em cada uma das unidades moleculares que formam a supramolécula. D(B-N) é a distância boro-nitrogênio, ΔE_{H-L} é a diferença de energia HOMO-LUMO e $E_{lig.}$ é a energia de ligação da supramolécula em relação às moléculas infinitamente separadas. Tomando como referência o adamantano, $\Delta_f H$ é a entalpia de formação calculada sem levar em conta a energia de ponto zero das moléculas. Distâncias, ângulos, energias e entalpias de formação estão dadas em Å, graus, eV e kcal/mol, respectivamente.

	$H_{12}C_6B_4-N_4C_6H_{12}$			
	anti-simétrica		simétrica	
	X = B	X = N	X = B	X = N
d[C(2)-X]	1,635	1,500	1,632	1,454
d[C-H]	1,100	1,098	1,100	1,096
D[B-N]	1,686		1,767	
A[C(2)-X-C(2)]	114,1	107,7	114,1	107,5
A[X-C(2)-C(1)]	107,5	112,1	108,2	111,2
A[X-C(2)-X]	93,2	112,0	93,4	112,1
A[H-C(2)-H]	110,7	109,1	110,7	108,9
ΔE_{H-L}	3,3		3,3	
$E_{lig.}$	-1,2		-0,9	
$\Delta_f H$	95,7		102,6	

lores de 1,737 Å e de -1,0 eV obtidos para a supramolécula $H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$ também na configuração anti-simétrica. A comparação destes valores indica que a supramolécula $H_{12}C_6B_4-N_4C_6H_{12}$ é ligeiramente mais estável que a $H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$.

Para a configuração simétrica, os valores da distância da ligação B-N e

da energia de ligação são, respectivamente, de 1,767 Å e de -0,9 eV, comparados com os valores de 1,668 Å e de -0,8 eV obtidos para a supramolécula $H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$, também na configuração simétrica. Isto indica que apesar da distância da ligação B-N ser maior na supramolécula $H_{12}C_6B_4-N_4C_6H_{12}$, ela é tão estável quanto a supramolécula $H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$, ambas na configuração simétrica. De qualquer modo, os valores obtidos para a distância da ligação B-N e para a energia de ligação mostram que a união destas duas moléculas de adamantano funcionalizadas, tetra-aza- e tetra-bora-adamantano, é muito mais forte do que entre duas moléculas de adamantano pristina, indicando que estes dois tipos de moléculas de adamantano funcionalizadas também são potenciais candidatas para a construção de sistemas nanoestruturados mais duros e estáveis do que aqueles formados por diamantóides não funcionalizados. O *gap* de energia é de 3,3 eV para ambas configurações, valor este intermediário entre os valores obtidos para as moléculas isoladas de tetra-bora-adamantano e tetra-aza-adamantano (tabela 3.3). Os calores de formação são da ordem de 100 kcal/mol, indicando que elas apresentam grande estabilidade.

As configurações estruturais otimizadas e as isosuperfícies de densidade de probabilidade dos orbitais HOMO e LUMO para os dois tipos de supramoléculas, nas configurações estruturais anti-simétrica e simétrica, estão mostradas na figura 3.8.

As distribuições de densidade de probabilidade totais mostram que a ligação B-N tem características de uma ligação covalente dativa, ou seja, a ligação B-N é essencialmente formada pelos elétrons advindos dos orbitais não-ligantes 2p dos átomos de nitrogênio situados nas moléculas funcionalizadas com N. As distribuições de carga do HOMO, para todas as supramoléculas, estão localizadas nas moléculas de adamantano funcionalizadas com B, com distribuição na região intersticial entre as ligações B-C(2). No entanto, no caso das supramoléculas $H_{12}C_6B_4-N_4C_6H_{12}$, estes orbitais não apresentam distribuição de carga no átomo de B ligado ao átomo de

Figura 3.8: Estrutura molecular otimizada das supramoléculas de adamantano funcionalizadas e isosuperfícies de densidade de probabilidade dos orbitais HOMO e LUMO: (a) $\text{H}_{15}\text{C}_9\text{B-NC}_9\text{H}_{15}$ com $\phi = 60^\circ$, (b) $\text{H}_{15}\text{C}_9\text{B-NC}_9\text{H}_{15}$ com $\phi = 0^\circ$, (c) $\text{H}_{12}\text{C}_6\text{B}_4\text{-N}_4\text{C}_6\text{H}_{12}$ com $\phi = 60^\circ$ e (d) $\text{H}_{12}\text{C}_6\text{B}_4\text{-N}_4\text{C}_6\text{H}_{12}$ com $\phi = 0^\circ$. Os átomos de carbono, nitrogênio, boro e hidrogênio estão representados pelas esferas nas cores preta, azul, laranja e branca, respectivamente. Cada isosuperfície corresponde a 30% da respectiva probabilidade máxima.

N. Comparando as distribuições de densidade de probabilidade do LUMO podemos perceber que elas são bastante diferentes. Para as supramoléculas $H_{15}C_9B-NC_9H_{15}$ elas estão associadas com as ligações C(1)-C(2), na unidade funcionalizada com N, com caráter anti-ligante, ou seja, sua isosuperfície de densidade de probabilidade está distribuída no *back-bond* dos átomos C(2), sendo maiores nos átomos C(2) que não fazem ligação com átomos de N. Para as supramoléculas $H_{12}C_6B_4-N_4C_6H_{12}$ a distribuições de probabilidade do LUMO estão associadas com os orbitais não-ligantes do boro, como no caso da molécula de tetra-bora-adamantano (figura 3.5(e)), mas não apresentam distribuição de carga no átomo de B ligado ao átomo de N.

3.3.5 Sumário

Realizamos uma investigação teórica sobre as propriedades estruturais e eletrônicas das moléculas de adamantano funcionalizadas com N ou B, assim como dos radicais adamantil e tetra-adamantil. Podemos concluir que as moléculas de adamantano funcionalizadas com N ou B são estruturalmente estáveis assim como os radicais adamantil, mantendo a estrutura do tipo gaiola da molécula original de adamantano. Os valores das energias de ligação das supramoléculas são da ordem de 1 eV, indicando que os quatro tipos de MBBs, cada um deles formado por moléculas de adamantano funcionalizadas com B ou N, são potenciais candidatas para a construção de sistemas nanoestruturados mais duros e estáveis do que aqueles formados por diamantóides não funcionalizados. As distribuições de densidade de probabilidade totais mostraram que a ligação B-N tem características de uma ligação covalente dativa, muito mais forte que ligações do tipo van der Waals entre moléculas de adamantano pristina. Para os radicais adamantil mostramos que suas conjugações, com o intuito de construir nanoestruturas, deverá ser feita através de ligações covalentes muito fortes.

De todas as análises efetuadas, podemos concluir que as moléculas de adamantano funcionalizadas, ou seus radicais, são excelentes MBBs, indicando que podem levar à construção de sistemas nanoestruturados por auto-

organização, através da interação entre seus sítios ativos.

Capítulo 4

Cristais Moleculares

4.1 Introdução

Os avanços recentes da nanotecnologia têm permitido construir cristais usando uma abordagem *bottom-up* onde o cristal é formado pelo agrupamento de nanoblocos. Este procedimento, chamado de engenharia de cristais, pode se tornar uma realidade dentro das tecnologias atuais, embora várias condições devam ser observadas [83, 84]. Em primeiro lugar, os blocos de construção moleculares (MBBs), ou seja, os nanotijolos fundamentais, devem propiciar forte ligação intra-molecular de forma a garantir rigidez molecular interna [3]. Segundo, os MBBs devem conter centros quimicamente ativos de maneira que as ligações intermoleculares sejam fortes e atrativas, garantindo a rigidez de todo o cristal molecular. No entanto, o principal desafio é a síntese, o processo pelo qual os MBBs são colocados juntos de forma organizada e sistemática. Existem, essencialmente, duas maneiras de organizá-los: métodos físicos e métodos químicos. Os métodos físicos, tais como a microscopia de força atômica, permitem o controle de posicionamento com precisão sub-nanométrica, mas são fundamentalmente muito lentos. Por outro lado, os métodos químicos, tais como auto-organização, são mais atraentes para construir nanoestruturas, como cristais, em larga escala.

Os diamantóides possuem propriedades que os tornam adequados como MBBs: eles têm diferentes tamanhos e formas, levando a vários tipos de nanotijolos. Além disso, eles apresentam estabilidade e rigidez superiores, que

beneficiam a construção de sistemas complexos. No entanto, os diamantóides na forma pristina apresentam átomos de carbono totalmente hibridizados e saturados com átomos de hidrogênio, levando à uma fraca interação intermolecular e, conseqüentemente, a estruturas cristalinas frágeis e instáveis. A funcionalização destas moléculas poderia resolver várias dessas limitações, uma vez que ela gera sítios quimicamente ativos, possibilitando fortes interações intermoleculares e nanoestruturas rígidas. Tal funcionalização poderia também ajudar na auto-organização, direcionando o sistema para configurações pré-determinadas. A escolha do MBB adequado é fundamental na engenharia de cristais. Várias formas nanoestruturadas de carbono, que foram descobertos nas últimas duas décadas [5], têm sido consideradas como potenciais MBBs [85,86]. Os diamantóides, foram recentemente incluídos na lista de candidatos [3, 57, 63, 87].

O desafio de encontrar uma força motriz microscópica para permitir a automontagem pode ser superado com a funcionalização química, onde várias das condições necessárias para se construir cristais usando uma abordagem *bottom-up* podem ser satisfeitas. A molécula de adamantano funcionalizada com boro e/ou nitrogênio, como mostrado no capítulo anterior, leva a MBBs que poderiam se auto-organizar, resultando em cristais com ligações intermoleculares fortes [57,63]. A forte ligação intermolecular poderia ser obtida, por exemplo, entre os sítios de boro ativo no tetra-bora-adamantano e os de nitrogênio no tetra-aza-adamantano, como nas supramoléculas discutidas no capítulo 3. A ligação resultante, do tipo molecular dativa $B \leftarrow N$, entre as moléculas, provavelmente garantiria a estabilidade e rigidez da nanoestrutura a temperatura ambiente. Os diamantóides maiores também podem ser funcionalizados com átomos de boro e nitrogênio, levando a outros tipos de bloco de construção, permitindo mais liberdade na construção de estruturas complexas. A fim de explorar a idéia de usar diamantóides funcionalizados como MBBS, cristais moleculares hipotéticos feitos de moléculas de adamantano funcionalizadas são descritos neste capítulo, onde apresentamos

os resultados de nossa investigação das propriedades dos cristais moleculares, utilizando como MBBs moléculas de adamantano quimicamente funcionalizadas. Várias das moléculas estudadas e caracterizadas anteriormente foram consideradas para a construção dos cristais moleculares.

4.2 Cristais de adamantano: moléculas funcionalizadas e radicais

As moléculas isoladas de tetra-bora-adamantano e tetra-aza-adamantano possuem simetria tetraédrica, com quatro sítios quimicamente ativos. A funcionalização com os quatro átomos de boro ou de nitrogênio se dá nos sítios dos átomos de carbono do tipo C(1), rotulados com números ímpares na figura 4.1. Este arranjo geométrico nos permite vislumbrar a possibilidade de construir cristais moleculares hipotéticos na estruturas zinblenda (ZB)(grupo espacial $F\bar{4}3m$), e wurtzita (WZ)(grupo espacial $P6_3mc$). A simetria tetraédrica deste arranjo está indicada na figura 4.1(c), painel direito, onde está clara a disposição das ligações B-N intermoleculares. Para o cristal formado pela base de moléculas tetra-aza-adamantano e tetra-bora-adamantano, na estrutura ZB, o centro da molécula tetra-aza-adamantano está situada na origem da rede, na posição (0,0,0), enquanto o centro da molécula tetra-bora-adamantano está posicionado em $(1/4, 1/4, 1/4)a$, onde a é o parâmetro de rede. Esta base de átomos forma uma unidade supramolecular anti-simétrica, com o ângulo de torção diedral $\phi = 60^\circ$, como mostrado na figura 3.7(a), painel esquerdo. Na estrutura cristalina WZ, a célula primitiva contém quatro moléculas em sua base, enquanto que a estrutura ZB, que contém somente duas. A estrutura WZ pode ser descrita através de uma rede hexagonal formada, por exemplo, por duas moléculas de tetra-aza-adamantano com seus centros situados em (0,0,0) and $(a/3, 2a/3, c/2)$ e duas moléculas de tetra-bora-adamantano com seus centros posicionados em $(0,0,uc)$ e $(a/3, 2a/3, c/2+uc)$, onde a e c são os parâmetros da rede e u é um parâmetro interno que define a distância, na direção do eixo c , entre os centros das moléculas vizinhas. Este arranjo cristalino está mostrado, esquematica-

Figura 4.1: (a) Configuração atômica e representação esquemática da molécula de adamantano pristina. Os átomos de carbono C(1) estão marcados pelos números 1, 3, 5 e 7. Na representação esquemática, à esquerda, estão mostrados apenas os átomos de carbono C(1) e os respectivos átomos de hidrogênio. (b) moléculas funcionalizadas: tetra-aza-adamantano; tetra-bora-adamantano; diaza-dibora-adamantano e tetra-adamantil. (c) célula cúbica do cristal, na estrutura cristalina ZB, formado por pelas moléculas de tetra-aza-adamantano e tetra-bora-adamantano. Em destaque, configuração da molécula tetra-aza-adamantano no ambiente tetraédrico de quatro moléculas vizinhas de tetra-bora-adamantano. As esferas nas cores preta, azul, laranja e cinza representam, respectivamente, os átomos de carbono, nitrogênio, boro e hidrogênio.

Figura 4.2: Representação esquemática da estrutura cristalina WZ do cristal composto pelas moléculas tetra-bora-adamantano e tetra-aza-adamantano, onde a e c são os parâmetro de rede: (a) planos $[000\bar{1}]$; (b) célula unitária com 4 moléculas na base. As esferas nas cores preta, azul, laranja e cinza representam, respectivamente, os átomos de carbono, nitrogênio, boro e hidrogênio.

mente, na figura 4.2, onde a configuração da unidade supramolecular mostra que a ligação entre as moléculas centradas em $(0,0,0)$ e $(0,0,uc)$ possui um ângulo de torção diedral $\phi = 60^\circ$ (configuração anti-simétrica), enquanto que para a configuração da unidade supramolecular, com as moléculas centradas em $(a/3, 2a/3, c/2)$ e $(a/3, 2a/3, c/2 + uc)$, este ângulo é $\phi = 0^\circ$ (configuração simétrica), como descrito na figura 3.7(b). Estes cristais podem, também, ser formados por bases de moléculas de diaza-dibora-adamantano apropriadamente arranjadas de modo a fornecer somente ligações intermoleculares B-N.

Estudamos, também, nas estruturas ZB e WZ os cristais formados pelos radicais tetra-adamantil, formados pela remoção dos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono no sítio C(1), esquematicamente mostrado na figura 4.1(b). Neste caso, as ligações intermoleculares devem ser covalentes, como analisadas no capítulo 3, e associadas às ligações dos átomos C(1)-C(1) situados em moléculas vizinhas.

4.2.1 Propriedades Estruturais

A determinação dos parâmetros de rede e do módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*), para cada cristal, foi efetuada através do ajuste da curva de energia total em função do volume da célula primitiva, pela equação de estado de Birch-Murnaghan [88, 89].

As figuras 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam a variação da energia total em função do volume cristalino para os cristais formados pelas moléculas tetra-aza-tetra-bora-adamantano (ZB-TA+TB e WZ-TA+TB), diaza-dibora-adamantano (ZB-2DADB e WZ-2DADB) e tetra-adamantil (ZB-2RTA e WZ-2RTA), respectivamente, indicando uma grande coesão para todos os cristais em ambas estruturas cristalinas. A tabela 4.1 resume as propriedades de todos os cristais estudados neste trabalho. As configurações internas das moléculas nos cristais diferem muito pouco daquelas encontradas para as moléculas isoladas. A única modificação relevante aparece nos ângulos C-B-C e nas

Figura 4.3: Variação da energia total, por par de moléculas (ΔE), em função do volume (V) do cristal molecular tetra-aza-tetra-bora-adamantano, onde são mostradas as estruturas ZB (círculos vazios) e WZ (círculos cheios). A energia de referência foi tomada como zero e seu valor absoluto é o de moléculas infinitamente separadas.

Figura 4.4: Variação da energia total, por par de moléculas (ΔE), em função do volume (V) do cristal molecular dibora-diaza-adamantano, onde são mostradas as estruturas ZB (círculos vazios) e WZ (círculos cheios). A energia de referência foi tomada como zero e seu valor absoluto é o de moléculas infinitamente separadas.

Figura 4.5: Variação da energia total, por par de moléculas (ΔE), em função do volume (V) do cristal molecular tetra-adamantil, onde são mostradas as estruturas ZB (círculos vazios) e WZ (círculos cheios). A energia de referência foi tomada como zero e seu valor absoluto é o de moléculas infinitamente separadas.

Tabela 4.1: Propriedades dos cristais moleculares nas estruturas ZB e WZ, usando diferentes tipos de unidades: as moléculas tetra-aza- + tetra-bora-adamantano (TA+TB), duas moléculas diaza-dibora-adamantano (2DADB) e dois radicais tetra-adamantil (2RTA). A tabela apresenta a distância da ligação inter-molecular (d), os parâmetros de rede (a, c, u), a energia de coesão por par de moléculas (E_c), o *bulk modulus* (B) e sua derivada em relação à pressão (B'), o *gap* direto $\Gamma - \Gamma$ de energia (ϵ_g) e a constante dielétrica (κ). As unidades de distância, energia e *bulk modulus* são dados em Å, eV e GPa, respectivamente.

cristal	d	a	c	u	E_c	B	B'	ϵ_g	κ
ZB-TA+TB	1,907	11,45	—	—	1,81	20	10,9	3,9	2,9
ZB-2DADB	1,725	11,29	—	—	3,70	43	7,3	4,1	2,9
ZB-2RTA	1,608	11,00	—	—	12,11	69	5,1	4,4	3,0
WZ-TA+TB	1,983	8,13	13,32	0,377	1,67	16	10,8	3,8	2,8
WZ-2DADB	1,752	8,02	13,11	0,378	3,32	42	7,1	4,2	2,8
WZ-2RTA	1,632	7,81	12,73	0,382	11,76	71	5,4	4,2	2,9

distâncias B-C das moléculas funcionalizadas com B. Por exemplo, as distâncias de ligação B-C e os ângulos B-C-B mudam de 1,589 Å e 90,1°, na molécula de isolada de tetra-bora-adamantano, para 1,624 Å e 102,5° no cristal TA+TB, desde que os átomos de boro relaxam na direção de uma configuração tetraédrica pela interação com os átomos de N das moléculas vizinhas.

A estabilidade dos cristais pode ser quantificada pela energia de coesão, o ganho de energia entre uma configuração na qual as moléculas estão em uma fase cristalina e a outra com as moléculas infinitamente separadas. A tabela 4.1 mostra que a estrutura ZB é energeticamente mais favorável do que a WZ, para todos os cristais. Para as estruturas ZB-TA+TB e ZB-2DADB, o valor da energia de coesão, por ligação intermolecular B-N, é de 0,91 e 1,85 eV, respectivamente, valores estes consideravelmente menores do que para a ligação B-N em nitreto de boro, mas grandes o suficiente

para garantir a estabilidade dos cristais moleculares. Os cristais 2DADB proporcionam maiores valores de *bulk modulus* do que os cristais TA+TB. No entanto, estes valores são grandes quando comparados aos valores de cerca de 10 GPa [90], encontrados para cristais moleculares típicos, onde as ligações inter-moleculares se dão através dos fracos potenciais dispersivos do tipo van der Waals. A maior dureza dos cristais 2DADB, em relação aos cristais TA+TB, é resultado da menor distância intermolecular B-N ($\approx 1,73$ Å) quando comparadas com os respectivas distâncias ($\approx 1,94$ Å) nos cristais TA+TB.

Embora os cristais TA+TB e 2DADB sejam isoméricos, eles devem apresentar uma importante diferença em termos de processos de auto-organização. Os cristais TA+TB poderiam ser crescidos camada por camada, com precisão subnanométrica, com a introdução alternada da semente cristalina em soluções ricas em moléculas tetra-aza-adamantano e ricas em moléculas tetra-bora-adamantano. A construção de cristais 2DADB, por um processo equivalente, seria inviável, pois apesar de as interações polares serem ainda responsáveis pelos processos de auto-organização, a estrutura cristalina final pode não ter a mesma precisão que a obtida no crescimento dos cristais TA+TB.

Os cristais 2RTA, utilizando como MBBs os radicais tetra-adamantil, apresentam grandes energias de coesão e *bulk modulus* (≈ 70 GPa). As distâncias intermoleculares C-C, de 1,608-1,632 Å, são somente um pouco maiores do que as distâncias C-C em diamante (1,55 Å). A energia de ligação, por ligação intermolecular, é da ordem de 6 eV, valor este muito próximo do da energia de ligação C-C no diamante (7,37 eV). Apesar de tais propriedades serem atraentes para a construção de nanocristais moleculares estáveis e rígidos, estes MBBs carecem de uma força direcional intrínseca para facilitar a auto-organização.

4.2.2 Propriedades Eletrônicas

Das análises feitas nos parágrafos anteriores, concluímos que os cristais moleculares, usando como MBBs moléculas de adamantano funcionalizadas ou

radicais tetra-adamantil, têm propriedades mecânicas adequadas para aplicações em nano- sistemas eletro-mecânicos (NEMS- *nano-electro-mechanical systems*). A fim de avaliar outras potencialidades para estas estruturas, exploramos suas propriedades eletrônicas e dielétricas. De acordo com a tabela 4.1, todos os cristais moleculares apresentam *gap* de energia direto, no intervalo 3,9-4,4 eV, da mesma ordem de grandeza do valor de 4,1 eV encontrado para o cristal de diamante, usando a mesma metodologia, tornando-os materiais interessantes para aplicações em optoeletrônica na região do ultravioleta.

Utilizando as direções de alta simetria das primeiras zonas de Brillouin das redes ZB e WZ, apresentadas na figura 4.6, obtivemos as estruturas de banda e as densidades de estado dos cristais TA+TB, 2DADB e 2RTA.

A estrutura de bandas e a densidade total de estados (DOS) do cristal molecular TA+TB, nas estruturas ZB e WZ, estão apresentadas nas figuras 4.7(a) e 4.7(b), respectivamente. Estes cristais têm um valor de *gap* direto de energia de 3,9 e 3,8 eV, respectivamente, os quais podem ser comparados ao valor de 4,8 eV do *gap* direto do cristal molecular de adamantano puro [87]. Ambos os valores devem ser considerados como limites inferiores, uma vez que as metodologias utilizadas em ambas investigações (DFT/GGA) subestima o valor do *gap* de energia. Correções aplicadas por Sasagawa *et al.* [87] levaram a um aumento de 44% no valor do *gap* de energia, sugerindo que correções no *gap* de energia dos cristais aqui investigados podem levar a valores em torno de 5-6 eV. Estes resultados para os cristais 2DADB e 2RTA estão mostrados nas figuras 4.8 e 4.9, respectivamente, para as estruturas ZB (a) e WZ (b). Todos os cristais apresentam *gap* direto e o fundo da banda de condução com grande dispersão, indicando que as massas efetivas dos elétrons devem ser pequenas. Em relação aos estados que formam o topo da banda de valência, estas propriedades também se aplicam para os cristais 2RTA, indicando que as massas efetivas dos buracos devem ser pequenas. Entretanto, no caso dos cristais TA+TB e 2DADB, os estados que compõem o topo da banda de valência apresentam uma pequena dispersão, fazendo com que os buracos

Figura 4.6: Primeira zona de Brillouin das redes: (a) ZB (cúbica de faces centradas) e (b) WZ (hexagonal).

Figura 4.7: Estrutura de bandas e densidade total de estado (DOS) do cristal molecular 1,3,5,7-tetraaza-tetraboradadamantano, ao longo das linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin das redes: (a) ZB e (b) WZ. O zero de energia (linha pontilhada horizontal) foi colocado no topo da banda de valência.

sejam muito pesados.

Os perfis das densidades de estados projetadas dos cristais formados por moléculas de adamantano funcionalizadas com boro e nitrogênio, a saber, TA+TB e 2DADB, mostraram-se muito semelhantes, tanto entre si como nas duas estruturas estudadas, a zincblenda e a wurtzita. Como ilustração, mostramos na figura 4.10 as densidades de estados total (TDOS) e projetada (PDOS) para o cristal ZB-TA+TB. Observamos que os estados do fundo da banda de valência, na faixa de energia de -20,0 a -14,0 eV predominam os estados do tipo s dos átomos de carbono e nitrogênio. Na faixa de energia de -14,0 a -7,5 eV as bandas têm caráter de estados do tipo s dos átomos de H e do tipo p dos átomos de carbono e nitrogênio, os quais aparecem também na faixa de energia de -7,0 a 0,0 eV, juntamente com estados compostos pelos orbitais do tipo p do átomo de B. O fundo da banda de condução é formado por orbitais do tipo p dos átomos de carbono e B.

Na figura 4.11 mostramos as densidades de estado total (TDOS) e as densidades de estados projetadas (PDOS) do cristal molecular ZB-2RTA. Verificamos que no fundo da banda de valência, na faixa de energia de -17,0 a -8,0 eV, predominam os estados do tipo s dos átomos de carbono. Na faixa de energia de -8,0 a 0,0 eV as bandas têm caráter de estados do tipo p dos átomos de C, juntamente com estados compostos pelos orbitais do tipo s do átomo de H. O fundo da banda de condução é formado por orbitais do tipo p dos átomos de carbono.

Para analisarmos em detalhes os orbitais que compõem e, portanto, definem os estados extremos do gap dos materiais, ilustramos as isosuperfícies de densidade de probabilidade totais (TOTAL) e dos estados mais alto ocupado (TBV) e mais baixo desocupado (FBC), para os cristais nas estruturas ZB e WZ, nos planos (110) e (11 $\bar{2}$ 0), respectivamente, as quais estão mostradas nas figuras 4.12 e 4.13.

Nos três tipos de cristais, em ambas estruturas (ZB ou WZ), o fundo da banda de condução está associado com orbitais anti-ligantes dos átomo

Figura 4.8: Estrutura de bandas e densidade total de estado (DOS) do cristal molecular 1,5-di-aza-3,7-di-bora-adamantano, ao longo das linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin das redes: (a) ZB e (b) WZ. O zero de energia (linha pontilhada horizontal) foi colocado no topo da banda de valência.

Figura 4.9: Estrutura de bandas e densidade total de estado (DOS) do cristal molecular tetra-adamantil, ao longo das linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin das redes: (a) ZB e (b) WZ. O zero de energia (linha pontilhada horizontal) foi colocado no topo da banda de valência.

Figura 4.10: Densidade de estados total (TDOS) e projetada (PDOS) nos átomos de B, N, C e H do cristal tetra-aza-tetra-bora-adamantano na estrutura zincblenda (ZB-TA+TB).

de carbono, enquanto que o topo da banda de valência é descrito pela combinação dos orbitais HOMO das respectivas moléculas (descritos no capítulo anterior)

Analizando as densidades de carga total podemos perceber que a ligação intermolecular B-N tem características de uma ligação covalente dativa nos cristais TA+TB (figuras 4.12(b) e 4.13(b)), enquanto que é um pouco mais polar nos cristais 2DADB (figuras 4.12(c) e 4.13(c)). Como a definição de uma ligação dativa, ou coordenada, é a de uma ligação covalente que ocorre quando o par de elétrons compartilhado entre dois átomos provém apenas

Figura 4.11: Densidade de estados total (TDOS) e projetada (PDOS) nos átomos de C e H do cristal tetra-adamantil na estrutura zincblenda (ZB-2RTA).

de um deles, as ligações B $\leftarrow$ N são dativas uma vez que são formadas, essencialmente, pelos elétrons localizados nos orbitais do tipo *lone-pair* 2p_z das moléculas funcionalizadas com N, os quais são compartilhados com os átomos de boro das moléculas funcionalizadas com B. Estas ligações intermoleculares fortes contrastam com as ligações encontradas em cristais moleculares típicos, onde elas são controladas pelos fracos potenciais dispersivos.

Para os cristais formados pelos radicais tetra-adamantil, 2RTA, as densidades de carga total mostram que a ligação intermolecular C(1)-C(1) é covalente e ligeiramente mais fraca que as ligações intra-moleculares C(1)-C(2), confirmando o fato de que estes cristais apresentam características muito semelhantes ao diamante, com exceção do *bulk modulus*, apesar de ser o mais duro dos cristais hipotéticos aqui investigados.

4.2.3 Propriedades Ópticas

Nesta seção descreveremos os resultados encontrados para as constantes dielétricas dos cristais moleculares, pois materiais de baixa constante dielétrica

Figura 4.12: Isosuperfícies de densidade de probabilidade no plano (110) para os cristais moleculares na estrutura zineblenda, tendo como base MBBs derivados da molécula de adamantano: (a) ZB-2RTA; (b) ZB-2DADB e (c) ZB-TA+TB. Estão mostradas as distribuições de carga eletrônica total (TOTAL) e para o topo da banda de valência (TBV), assim como a densidade de probabilidade do fundo da banda de condução (FBC). Os resultados são representados com respeito ao máximo de densidade de probabilidade (ρ_{max} , em $e/\text{\AA}^3$), tal que, TBV: (a) $\rho_{max} = 0,30$, (b) $\rho_{max} = 0,15$, e (c) $\rho_{max} = 0,44$; FBC: (a) $\rho_{max} = 0,02$, (b) $\rho_{max} = 0,03$ e (c) $\rho_{max} = 0,03$; TOTAL: (a) $\rho_{max} = 2,11$, (b) $\rho_{max} = 3,94$ e (c) $\rho_{max} = 4,17$. A barra da escala de cores está sobreposta com a escala de percentagem (0-100%).

Figura 4.13: Isosuperfícies de densidade de probabilidade no plano (1120) para os cristais moleculares na estrutura wurtzita, tendo como base MBBs derivados da molécula de adamantano: (a) WZ-2RTA; (b) WZ-2DADB e (c) WZ-TA+TB. Estão mostradas as distribuições de carga eletrônica total (TOTAL) e para o topo da banda de valência (TBV), assim como a densidade de probabilidade do fundo da banda de condução (FBC). Os resultados são representados com respeito ao máximo de densidade de probabilidade (ρ_{max} , em $e/\text{\AA}^3$), tal que, TBV: (a) $\rho_{max} = 0,34$, (b) $\rho_{max} = 0,41$ e (c) $\rho_{max} = 0,54$; FBC: (a) $\rho_{max} = 0,05$, (b) $\rho_{max} = 0,06$ e (c) $\rho_{max} = 0,06$; TOTAL: (a) $\rho_{max} = 2,13$, (b) $\rho_{max} = 3,94$ e (c) $\rho_{max} = 4,13$. A barra da escala de cores está sobreposta com a escala de percentagem (0-100%).

(low- κ) têm atraído grande atenção na área de nanodispositivos. Esses materiais podem ser a solução como espaçadores entre condutores, dentro de um circuito integrado. Acontece que com a minituarização dos componentes, as distâncias entre os fios condutores diminui, fazendo com que a capacitância espúria entre estes aumente. Uma forma de reduzir essas capacitâncias espúrias é preencher o espaço entre os fios condutores com materiais de baixa constante dielétrica. O material isolante usado em chips de silício é o SiO_2 , cuja constante dielétrica vale 3,9. Assim, materiais candidatos a low- κ são aqueles que possuem constante dielétrica menor que 3. Atualmente, há muitos materiais com baixa constante dielétrica, mas poucos deles podem ser devidamente integrados em um processo de fabricação, principalmente por não serem muito duros. Nesta classe se encontram os cristais moleculares formados por diamantóides pristina [91]. Portanto, as propriedades ópticas desses cristais hipotéticos é uma característica importante de ser investigada.

O tensor dielétrico complexo foi calculado no âmbito da aproximação de fase randômica [92], como descrito no apêndice B. Para uma rede com simetria cúbica, como no caso dos cristais ZB, as propriedades ópticas são isotrópicas, ou seja, existe somente uma componente independente para a função dielétrica complexa, ε . Para compostos com simetria uniaxial, como no caso dos cristais WZ, existem duas funções dielétricas distintas, uma paralela e outra perpendicular ao eixo c , $\varepsilon^{\parallel}(\omega)$ e $\varepsilon^{\perp}(\omega)$, onde $\varepsilon^{\parallel}(\omega) = \varepsilon^{zz}(\omega)$ e $\varepsilon^{\perp}(\omega) = [\varepsilon^{xx}(\omega) + \varepsilon^{yy}(\omega)]/2$, com $\varepsilon^{ii}(\omega)$ ($i = x, y, z$) sendo os elementos da diagonal do tensor dielétrico, como descrito no apêndice B. Os resultados para as funções dielétricas dos três cristais, nas estruturas ZB e WZ, são mostrados nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente.

De acordo com estas figuras e com os resultados mostrados na tabela 4.1, da página 74, as constantes dielétricas (κ), calculadas a partir da componente $\text{Re}(\varepsilon)$ no limite de energia zero do fóton, apresentam valores entre 2,8 e 3,0, os quais permitem classificá-los como materiais *low- κ* e são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos teoricamente para os cristais molecu-

Figura 4.14: Partes real $\text{Re}(\epsilon)$ e imaginária $\text{Im}(\epsilon)$ da função dielétrica complexa dos cristais moleculares ZB em função da energia do fóton: (a) ZB-2RTA; (b) ZB-2DADB e (c) ZB-TA+TB.

lares feitos de diamantóides puros [91]. Estes resultados indicam que estes cristais hipotéticos têm propriedades ópticas que os classificam para potenciais aplicações como materiais dielétricos para serem usados nas interconexões em nanodispositivos.

4.3 Sumário

Em resumo, moléculas de adamantano funcionalizadas foram estudadas como potenciais blocos fundamentais de construção de nano-estruturas através de processos de auto-organização. Os cristais moleculares hipotéticos, formados

Figura 4.15: Partes real $\text{Re}(\varepsilon)$ e imaginária $\text{Im}(\varepsilon)$ da função dielétrica complexa dos cristais moleculares WZ em função da energia do fóton, nas direções paralela $\varepsilon^{\parallel}$ e perpendicular $\varepsilon^{\perp}$ ao eixo c : (a e b) WZ-2RTA; (c e d) WZ-2DADB e (e e f) WZ-TA+TB.

pelas moléculas de adamantano funcionalizadas com B ou N, assim como pelos radicais adamantil, tanto nas estruturas ZB com WZ, apresentaram propriedades mecânicas favoráveis, tais como valores para a energia de coesão maiores que 1,67 eV/ligação e de *bulk modulus* maiores que 16 GPa. Estes valores são consideravelmente maiores do que os encontrados em cristais moleculares típicos, onde a interação intermolecular é descrita por interações fracas do tipo van der Waals. Os cristais formados por moléculas de adamantano funcionalizadas com B ou N mostraram que as ligações intermoleculares são do tipo covalente dativa, enquanto que nos cristais formados pelos radicais tetra-adamantil, as ligações intermoleculares são covalentes. Estes resultados indicam que eles podem apresentar estabilidade e rigidez à temperatura ambiente ou mesmo superiores. Qualquer defeito nestes cristais hipotéticos, como resultado de uma auto-montagem imperfeita, provavelmente causaria apenas pequenas alterações na rigidez do material [93]. As estruturas de bandas apresentaram um *gap* de energia direto e largo, sugerindo potenciais aplicações em opto-eletrônica. Os valores das constantes dielétricas permitem classificá-los como dielétricos de baixo- κ , sugerindo que eles poderiam ser utilizados para preencher o espaço entre os fios condutores em nanodispositivos.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho realizamos um estudo das propriedades físicas das moléculas de adamantano funcionalizadas e de seus derivados e radicais. As investigações foram efetuados através de simulações computacionais baseadas em métodos *ab-initio* dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade.

As propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de duas formas isoméricas derivadas do adamantano com grupos amino (amantadina) e dimetilamino (rimantadina) foram estudadas, com o objetivo de entender o papel desempenhado por elas no tratamento da infecção pelo vírus influenza do tipo A e do parkinsonismo. Encontramos que as moléculas 1- e 2-amino-adamantano e 1- e 2-rimantadina, apresentam, entre si, parâmetros geométricos equivalentes, pequena diferença na energia total e distintos assinalamentos vibracionais de espectros Raman e IR. Estas informações sugerem a possibilidade de que as amostras experimentais devem conter ambas conformações. Nossos resultados também mostraram que, para todos os isômeros, a distribuição de carga do orbital mais alto ocupado está sempre associada com o par de elétrons localizado em um orbital *lone pair* do átomo de N dos radicais. Esta característica mostra que apesar das diferenças de conformação, o sítio do N é o mais reativo dessas moléculas, levando a concluirmos que o mecanismo de interação dessas moléculas com os canais iônicos de prótons M2 está, provavelmente, associado ao nitrogênio protonado.

Da nossa investigação sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de moléculas de adamantano e das respectivas modificações causadas por fun-

cionalizações, com átomos de boro e/ou nitrogênio, e dos radiais derivados do adamantil, concluímos que existe uma grande viabilidade de utilizá-las como MBBs (*Molecular Building Blocks*) para construir, através de um processo de auto-organização, nanoestruturas complexas. Pudemos concluir que as moléculas de adamantano funcionalizadas com N e/ou B, a saber, aza-adamantano, bora-adamantano, tetra-aza-adamantano, tetra-bora-adamantano e di-aza-di-bora-adamantano, são bastante estáveis e que os radicais, aza-adamantil e tetra-adamantil, são mecanicamente estáveis e mantêm a estrutura do tipo gaiola da molécula original de adamantano. Os valores encontrados para as energias de ligação das supramoléculas, da ordem de 1 eV, indicam que os cinco tipos de MBBs, cada um deles formado por moléculas de adamantano funcionalizadas com B e/ou N, são potenciais candidatas para a construção de sistemas nanoestruturados mais duros e estáveis do que aqueles formados por diamantóides não funcionalizados. As distribuições de densidade de probabilidade totais mostraram que a ligação B-N tem características de uma ligação covalente dativa, muito mais forte que ligações do tipo van der Waals entre moléculas de adamantano pristina. Para os radicais adamantil mostramos que suas conjugações, com o intuito de construir nanoestruturas, deverá ser feita através de ligações covalentes muito fortes. Portanto, estas moléculas são excelentes MBBs, indicando que podem ser utilizadas como blocos fundamentais para construir, através da interação entre seus sítios ativos, cristais moleculares.

O resultados dos estudos dos cristais moleculares hipotéticos, formados pelas moléculas de adamantano, ou funcionalizadas com B e/ou N, ou pelos seus radicais do tipo adamantil, tanto nas estruturas ZB com WZ, mostraram que eles apresentam grande estabilidade e rigidez mesmo à temperatura ambiente. Os valores para a energia de coesão e para o *bulk modulus* são consideravelmente maiores do que os encontrados em cristais moleculares típicos, sendo consequência das fortes ligações intermoleculares do tipo covalente dativa ou covalente. As estruturas de bandas apresentaram um *gap* de energia

direto e largo, sugerindo potenciais aplicações em opto-eletrônica. Os valores encontrados para as constantes dielétricas permitem classificá-los como dielétricos de baixo- κ , sugerindo que eles poderiam ser utilizados nas interconexões em nanodispositivos.

Uma vez que os diamantóides menores (*lower diamondoids*), com diâmetros de 1-2nm, e os diamantóides maiores (*higher diamondoids*), com diâmetros > 2 nm, tornaram-se acessíveis a partir do isolamento das moléculas encontradas no petróleo e em gás natural condensado, vislumbram-se possíveis desenvolvimentos futuros com a incorporação de heteroátomos (S, F, O, B, N) e grupos funcionais ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) nestes diamantóides com mais de uma gaiola. Desse modo, estudos das alterações nas propriedades físicas e químicas causadas pela funcionalização dos diamantóides é um campo de pesquisa promissor. Estes novos MBBs poderiam encontrar aplicações em eletrônica molecular e como componentes de novos fármacos. Além disso, a obtenção das propriedades físicas de sistemas híbridos, através de estudos do comportamento de diamantóides, nas suas formas pristina e funcionalizada, sobre substratos sólidos, poderiam levar a novos tipos de dispositivos. Existem relatos na literatura sobre as propriedades opto-eletrônicas de moléculas de tetramantano auto-montadas sobre superfícies metálicas de ouro e prata, mostrando que a emissão eletrônica deste sistema híbrido é várias vezes mais intensa do que a obtida de superfícies de diamante bruto, fazendo com que os diamantóides sejam potenciais candidatos para a obtenção de emissores de campo em nano-escala que poderiam ser utilizados em TVs e monitores de tela plana, substituindo as atuais tecnologias LCD e plasma.

Apêndice A

Entalpias de Formação

A entalpia de formação ($\Delta_f H$) de uma molécula M, composta por m átomos de carbono, n átomos de hidrogênio, p átomos de uma espécie X e q átomos de uma espécie Y pode ser escrita como:

$$\Delta_f H(M) = E_{\text{tot}}(M) - m\mu_C^* - n\mu_H^* - p\mu_X^* - q\mu_Y^*, \quad (\text{A.1})$$

onde $E_{\text{tot}}(M)$ é a energia total da molécula M e μ_X^* é o valor máximo para o potencial químico da espécie atômica X, o qual é obtido através da energia total da espécie atômica em seu estado de referência. O valor máximo do potencial químico do nitrogênio é a metade da energia total da molécula de N_2 , ou seja, $\mu_N^* = E_T(N_2)/2 = -8,2657$ eV, enquanto o do hidrogênio é $\mu_H^* = E_T(H_2)/2 = -3,3726$ eV. O valor máximo do potencial químico do boro é $\mu_B^* = E_T(B)/105 = -6,3348$ eV, pois seu estado de referência é o cristal β -boro (semi-metálico), cuja célula primitiva é trigonal com uma base de 105 átomos. O do carbono é $\mu_C^* = E_T(C)/2 = -18,5314$ eV, pois seu estado de referência é o diamante, cuja célula primitiva é cúbica de faces centradas com uma base de dois átomos. Este procedimento tem sido utilizado, com sucesso, para calcular energias de formação de defeitos e impurezas em materiais [94, 95]. Os valores das energias eletrônicas totais foram obtidos utilizando-se o código computacional VASP, enquanto que os valores das energias de ponto zero foram calculados utilizando-se o código computacional Gaussian.

Apêndice B

Propriedades Ópticas

B.1 Teoria microscópica da função dielétrica

As propriedades ópticas dos sólidos são dadas por uma resposta do sistema eletrônico a uma perturbação eletromagnética dependente do tempo, proveniente de um feixe de luz incidente. Assim, o cálculo destas propriedades é reduzido ao cálculo de uma função resposta caracterizada pelo tensor dielétrico complexo ou pelo tensor polarizabilidade. Uma expressão exata para o tensor não é conhecida, mas pode ser determinada pela teoria de perturbação de muitos corpos na aproximação de fase randômica (*Random Phase Approximation* -RPA). Esta aproximação corresponde a considerarmos um gás de elétrons livres na aproximação de Hartree, onde a interação elétron-elétron é reduzida à interação de cada elétron com um campo médio autoconsistente homogêneo. Um caso particular da expressão geral para a função dielétrica na RPA é a equação de Lindhard, [96]

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{2v(\vec{q})}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{f_0(E_{\vec{k}+\vec{q}}) - f_0(E_{\vec{k}})}{E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}} - \hbar\omega}, \quad (\text{B.1})$$

onde

$$v(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (\text{B.2})$$

é a interação de Coulomb, V é o volume da célula primitiva, f_0 é a função distribuição de Fermi, e $E_{\vec{k}}$ a energia de uma partícula única no estado $\vec{k}$, ω é a frequência da oscilação imposta ao sistema e $\vec{q}$ seu vetor de onda. O fator 2 resulta da soma sobre o *spin*.

B.2 Eletrodinâmica macroscópica

Em um meio dielétrico, uma onda eletromagnética externa, senoidal,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, \omega) \sin(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (\text{B.3})$$

onde $\vec{q}$ é o seu vetor de onda e ω sua frequência, irá induzir um vetor polarização $\vec{P}$ que está relacionado com o campo aplicado através da expressão

$$P_i(\vec{r}', t') = \sum_j \int \chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') E_j(\vec{r}, t) d\vec{r} dt, \quad i, j = x, y, z \quad (\text{B.4})$$

sendo χ_{ij} o tensor suscetibilidade elétrica. Na ausência de perturbações dependentes do tempo, o tempo é homogêneo, e se o espaço também o for, teremos (Por simplicidade o símbolo de soma será omitido, para os índices j repetidos)

$$P_i(\vec{r}', t') = \int \chi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|, |t - t'|) E_j(\vec{r}, t) d\vec{r} dt. \quad (\text{B.5})$$

Usando o teorema da convolução, a equação (B.5) pode ser expressa em termos da transformada de Fourier de $\vec{P}$, χ e $\vec{E}$, ou seja

$$P_i(\vec{q}, \omega) = \chi_{ij}(\vec{q}, \omega) \cdot E_j(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.6})$$

Enquanto $\vec{P}(\vec{r}, t)$, $\chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ e $\vec{E}(\vec{r}, t)$ são todas grandezas reais, as suas transformadas de Fourier poderiam ser complexas a menos que $\chi_{ij}(\vec{q}, \omega) = \chi_{ij}^*(-\vec{q}, -\omega)$.

Para comparações com resultados experimentais, é conveniente definir um outro tensor complexo, o tensor dielétrico $\varepsilon_{ij}(q, \omega)$, definido por meio de

$$D_i(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_{ij}(\vec{q}, \omega) \cdot \vec{E}_j(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.7})$$

Assim, $\chi_{ij}(\vec{q}, \omega)$ e $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ estão relacionados por

$$\varepsilon_{ij}(\vec{q}, \omega) = 1 + 4\pi\chi_{ij}(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.8})$$

As partes real e imaginária de $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ serão denotadas por $\varepsilon_r(\vec{q}, \omega)$ e $\varepsilon_i(\vec{q}, \omega)$, respectivamente, ou seja

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_r(\vec{q}, \omega) + i\varepsilon_i(\vec{q}, \omega), \quad (\text{B.9})$$

Devido ao fato de $\varepsilon(\vec{r}, t)$ ser uma função real do espaço e do tempo devemos ter

$$\begin{aligned} \varepsilon(-\vec{q}, -\omega) &= \varepsilon^*(\vec{q}, \omega) \\ \varepsilon_{ij}(\vec{q}, \omega) &= \varepsilon_{ij}(-\vec{q}, \omega), \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

onde ε^* indica o complexo conjugado de ε .

Na maioria dos casos que iremos estudar, o comprimento de onda do fóton é muito maior que os parâmetros de rede ou de outras dimensões relevantes relacionadas com o material semiconductor, como por exemplo, o raio do exciton. Dessa forma, pode-se considerar nulo o vetor de onda $\vec{q}$ do fóton e o tensor dielétrico pode ser abreviado por $\varepsilon(\omega)$. Ao de admitir que $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ é independente de $\vec{q}$, teremos que a sua transformada de Fourier $\varepsilon(\vec{r}, \omega)$ será proporcional à função delta $\delta(\vec{r})$ de Dirac. Isso significa que a resposta ao campo elétrico $\vec{E}(\vec{r})$ é local, ou seja, $\vec{D}(\vec{r})$ depende somente do campo elétrico aplicado no ponto $\vec{r}$. Por outro lado, se ε dependesse de $\vec{q}$, sua transformada de Fourier dependeria de $(\vec{r} - \vec{r}')$, e a resposta seria não-local. A variação de ε com $\vec{q}$ é chamada dispersão espacial.

As propriedades ópticas macroscópicas de um meio isotrópico podem ser caracterizadas por um índice de refração complexo $\tilde{n}$. A parte real n de $\tilde{n}$

é geralmente referida como índice de refração, enquanto que sua parte imaginária κ , como coeficiente de extinção. O coeficiente de reflexão para uma incidência normal ao meio, ou reflectância, R , de um meio isotrópico semi-infinito, no vácuo, é dado por

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2. \quad (\text{B.11})$$

Quando fótons são absorvidos ao passarem através de um meio, de um ponto $\vec{r}_1$ para um outro ponto $\vec{r}_2$, o coeficiente de absorção α do meio é definido por

$$I(\vec{r}_2) = I(\vec{r}_1) e^{-\alpha|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}, \quad (\text{B.12})$$

onde $I(\vec{r})$ é a intensidade em $\vec{r}$. O coeficiente de absorção α está relacionado a κ por

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}, \quad (\text{B.13})$$

onde λ_0 é o comprimento de onda do fóton incidente, no vácuo. A quantidade α^{-1} é conhecida como profundidade de penetração óptica e o índice de refração complexo $\tilde{n}$ está relacionado a $\varepsilon(\omega)$ por

$$\varepsilon(\omega) = (\tilde{n})^2. \quad (\text{B.14})$$

Uma vez obtido o índice de refração complexo, a parte real pode ser determinada através das relações de Kramers-Kronig, apresentadas a seguir.

B.3 Relações de Kramers-Kronig

Se assumirmos que a intensidade da radiação incidente é suficientemente fraca, de tal modo que o vetor polarização P_i induzido dependa linearmente do vetor campo elétrico E_j (equações B.6 e B.8), então tanto $\varepsilon(\omega)$ como $\chi(\omega)$ descrevem uma resposta linear do meio ao campo externo aplicado. Pode-se mostrar que as funções resposta lineares ε e χ satisfazem às relações de

Kramers-Kronig. A prova destas relações se baseia no princípio da causalidade, ou seja, a resposta ao campo aplicado (a polarização, por exemplo) não pode preceder o campo aplicado.

As relações de Kramers-Kronig relacionam as partes real e imaginária da função dielétrica complexa, e dadas por

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_i(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (\text{B.15})$$

e

$$\varepsilon_i(\omega) = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_r(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (\text{B.16})$$

onde $\mathcal{P}$ significa o valor principal da integral. [97]

B.4 Simetrias

O cálculo das componentes do tensor dielétrico e das constantes ópticas para uma rede com simetria cúbica mostra que as propriedades ópticas são isotrópicas, ou seja, as componentes da diagonal do tensor são iguais a $\text{Im}\varepsilon_{xx}$. Para rede com simetria uniaxial (tetragonal, hexagonal) há duas componentes diferentes, $\text{Im}\varepsilon_{xx}$ e $\text{Im}\varepsilon_{zz}$. Para as simetrias cúbica e tetragonal, a parte imaginária do tensor dielétrico fica

$$\begin{pmatrix} \text{Im}\varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \text{Im}\varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \text{Im}\varepsilon_{xx} \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} \text{Im}\varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \text{Im}\varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \text{Im}\varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{B.17})$$

Nos sistemas hexagonais as propriedade óptica são anisotrópicas, fazendo com que a radiação luminosa refratada seja dividida em dois feixes ortogonais de radiação polarizada que se propagam com velocidades diferentes dentro do cristal, ou seja dois diferentes índices de refração em diferentes direções. As partes reais do tensor dielétrico são obtidas através das transformações de Kramers-Kronig.

B.5 Constantes Ópticas

Com o conhecimento da dependência das componentes do tensor dielétrico complexo com a frequência

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \text{Re}\varepsilon_{ij}(\omega) + i\text{Im}\varepsilon_{ij}(\omega) \quad (\text{B.18})$$

podemos obter as outras constantes ópticas. Com isto, a parte real da condutividade elétrica $\sigma_{ij}(\omega)$, na presença de um campo elétrico oscilante, é definida por,

$$\text{Re}\sigma_{ij}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im}\varepsilon_{ij}(\omega). \quad (\text{B.19})$$

A parte imaginária $\text{Im}\varepsilon_{ij}$ da função dielétrica descreve a perda de energia de uma onda eletromagnética num meio, enquanto que $-\text{Im}(1/\varepsilon_{ij})$ está relacionada com a perda de energia de uma partícula carregada e é indicada por

$$L_{ij}(\omega) = -\text{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon_{ij}(\omega)}\right), \quad (\text{B.20})$$

A refletância (razão entre a intensidade do campo elétrico incidente e refletido) da luz que incide normalmente é dada por:

$$R_{ii}(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{B.21})$$

onde n é a parte real de $\tilde{n}$ e k sua parte imaginária e definidos como $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon} = n + ik$, sendo n o índice de refração e k o coeficiente de extinção, cujas componentes são dadas por

$$n_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ii}(\omega)| + \text{Re}\varepsilon_{ii}(\omega)}{2}} \quad (\text{B.22})$$

$$k_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ii}(\omega)| - \text{Re}\varepsilon_{ii}(\omega)}{2}} \quad (\text{B.23})$$

O índice de refração n define a velocidade da onda eletromagnética no material e o coeficiente de extinção k determina quão rápido a amplitude da

onda diminui e está relacionado diretamente com o coeficiente de absorção do material por

$$\alpha_{ii}(\omega) = \frac{2\omega k_{ii}(\omega)}{c}. \quad (\text{B.24})$$

Em experimentos ópticos não se determina n e k diretamente. As quantidades medidas são a refletância R e o coeficiente de absorção α .

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- [1] R. P. Feynman, Engineering and Science Magazine of Cal. Inst. of Tech. **23**, 22 (1960).
- [2] R. C. Merkle, Trends Biotechnol. **17**, 271 (1999).
- [3] R. C. Merkle, Nanotechnology **11**, 89 (2000).
- [4] K. E. Drexler, Trends Biotechnol. **17**, 5 (1999).
- [5] P. Avouris, Z. H. Chen e V. Perebeinos, Nature Nanotechnology **2**, 605 (2007).
- [6] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, Nature (London) **318**, 162 (1985).
- [7] S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).
- [8] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, S. Kim, A. Rinzler, D. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. Fischer e R. Smalley, Science **273**, 483 (1996).
- [9] U. Zollicke, Science **295**, 810 (2002).
- [10] M. Schulz, Nature (London) **399**, 729 (1999).
- [11] M. Schoell e R. M. K. Carlson, Nature (London) **399**, 15 (1999).
- [12] D. Vazquez e G. A. Mansoori, J. Petroleum Sci. Eng. **26**, 49 (2000).
- [13] M. A. McKervey, Tetrahedron **36**, 971 (1980).

- [14] M. Navratilova e K. Sporka, Appl. Catalysis A: Gen. **203**, 127 (2000).
- [15] V. H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry: Syntheses, Concepts, Perspectives* (Wiley-VCH, Weinheim, 2000).
- [16] P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3292 (1957).
- [17] J. E. Dahl, S. G. Liu e R. M. Carlson, Science **299**, 96 (2003).
- [18] J. G. Hardman e L. E. Limbird, *GoodmanGilman's The pharmacological basis of Therapeutics* (McGraw-Hill, New York, 2001).
- [19] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [20] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [21] R. G. Parr e W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [22] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [23] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [24] P. A. M. Dirac, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **26**, 376 (1930).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [26] Y. Wang e J. P. Perdew, Phys. Rev. B **43**, 8911 (1991).
- [27] J. P. Perdew e Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [28] M. Levy e J. P. Perdew, Phys. Rev. A **32**, 2010 (1985).
- [29] G. L. Oliver e J. P. Perdew, Phys. Rev. A **20**, 397 (1979).
- [30] C. Bowen, G. Sugiyama e B. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994).
- [31] S. Moroni, D. Ceperley e G. Senatore, Phys. Rev. Lett. **75**, 689 (1995).

- [32] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [33] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Montgomery, Jr., J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Men-
nucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji,
M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida,
T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E.
Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo,
R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi,
C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth,
P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D.
Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K.
Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S.
Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y.
Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W.
Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez e J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian,
Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [35] C. Lee, W. Yang e R. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [36] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [37] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski e M. J. Frisch, J. Phys.
Chem. **98**, 11623 (1994).
- [38] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [39] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [40] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*
(Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994).

- [41] G. Kresse e D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [42] P. E. Blöchl, C. J. Först e J. Schimpl, Bull. Mater. Sci. **26**, 33 (2003).
- [43] C. Y. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel e M. J. Frisch, J. Comp. Chem. **17**, 49 (1996).
- [44] J. Jensen, Spectrochim. Acta **60A**, 1895 (2004).
- [45] C. Møller e M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [46] G. Kresse e J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [47] G. Kresse e J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
- [48] G. Kresse e J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [49] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [50] W. Humphrey, A. Dalke e K. Schulten, J. Molec. Graphics **14**, 33 (1996).
- [51] <http://vaspview.sourceforge.net/>.
- [52] N. D. Drummond, A. J. Williamson, R. J. Needs e G. Galli, Phys. Rev. Lett. **95**, 096801 (2005).
- [53] W. L. Yang, J. D. Fabbri, T. M. Willey, J. R. I. Lee, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, W. Meevasana, N. Mannella, K. Tanaka, X. J. Zhou, T. van Buuren, M. A. Kelly, Z. Hussain, N. A. Melosh e Z.-X. Shen, Science **316**, 1460 (2007).
- [54] S. Basu, W. P. Kang, J. L. Davidson, B. K. Choi, A. B. Bonds e D. E. Clifffel, Diam. Relat. Mater. **15**, 269 (2006).
- [55] Z. D. Wang, S. A. Stout e M. Fingas, Environmental Forensics **7**, 105 (2006).

- [56] J. R. Schnell e J. J. Chou, *Nature* **451**, 591 (2008).
- [57] G. C. McIntosh, M. Yoon, S. Berber e D. Tománek, *Phys. Rev. B* **70**, 045401 (2004).
- [58] P.-H. Chung, E. Perevedentseva, J.-S. Tu, C. Chang e C.-L. Cheng, *Diam. Rel. Mater.* **15**, 622 (2006).
- [59] C. Miller, *Nature* **451**, 532 (2008).
- [60] A. L. Stouffer, R. Acharya, D. Salom, A. S. Levine, L. D. Costanzo, C. S. Soto, V. Tereshko, V. Nanda, S. Stayrook e W. F. DeGrado, *Nature* **451**, 596 (2008).
- [61] C. S. Gandhi, K. Shuck, J. D. Lear, G. R. Dieckmann, W. F. DeGrado, R. A. Lamb e L. H. Pinto, *J. Biol. Chem.* **274**, 5474 (1999).
- [62] G. Zoidis, N. Kolocouris, G. B. Foscolos, A. Kolocouris, G. Fytas, P. Karayannis, E. Padalko, J. Neyts e E. D. Clercq, *Antiviral Chem. Chemother.* **14**, 153 (2003).
- [63] J. C. Garcia, J. F. Justo, W. V. M. Machado e L. V. C. Assali, *Phys. Rev. B* **80**, 125421 (2009).
- [64] J. Zhao, X. Cheng e X. Yang, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **766**, 87 (2006).
- [65] M. R. Manaa, R. H. Gee e L. E. Fried, *J. Phys. Chem. A* **106**, 8806 (2002).
- [66] L. Landt, K. Klunder, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, T. Moller e C. Bostedt, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 047402 (2009).
- [67] M. Voros e A. Gali, *Phys. Rev. B* **80**, 161411 (2009).
- [68] L. Rivas, S. Sánchez-Cortés, J. Stanicova, J. V. García-Ramos e P. Miskovsky, *Vib. Spectrosc.* **20**, 179 (1999).

- [69] J. Staničová, P. Kovalčík, L. Chinsky e P. Miškovský, *Vib. Spectrosc.* **25**, 41 (2001).
- [70] *National Institute of Standards and Technology (NIST)*, <http://webbook.nist.gov>.
- [71] L. Bistrivic, G. Baranovic e K. Mlinaric-Majerski, *Spectrochim. Acta* **A51**, 1643 (1995).
- [72] T. E. Jenkins e J. Lewis, *Spectrochim. Acta* **36A**, 259 (1980).
- [73] A. J. Lu, B. C. Pan e J. G. Han, *Phys. Rev. B* **72**, 035447 (2005).
- [74] P. C. Yates, T. J. Hill e M. Kaur, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **258**, 299 (1992).
- [75] J. E. Warnick, M. A. Maleque, N. Bakry, A. T. Eldefrawi e E. X. Albuquerque, *Mol. Pharmacol.* **22**, 82 (1982).
- [76] J. Filik, J. N. Harvey, N. L. Allan, P. W. May, J. E. P. Dahl, S. G. Liu e R. M. K. Carlson, *Spectrochim. Acta* **A64**, 681 (2006).
- [77] *Sigma-Aldrich Corporation*, <http://www.sigmaaldrich.com/>.
- [78] Y. N. Bubnov, M. E. Gurskii, D. G. Pershin, K. A. Lyssenko e M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Bull.* **47**, 1771 (1998).
- [79] S. P. Kampermann, T. M. Sabine, B. M. Craven e R. K. McMullan, *Acta Cryst. A* **51**, 489 (1995).
- [80] V. Vijayakumar, A. B. Garg, B. K. Godwal e S. K. Sikka, *J. Phys.-Condens. Matter.* **13**, 1961 (2001).
- [81] G. P. Zhang, T. F. George, L. Assoufid e G. A. Mansoori, *Phys. Rev. B* **75**, 035413 (2007).
- [82] M. Mansson, N. Rapport e E. F. Westrum, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7296 (1970).

- [83] X. Wang, Q. P. J. Zhuang e Y. D. Li, *Nature* **437**, 121 (2005).
- [84] C. V. K. Sharma, *Crystal Growth Design* **2**, 465 (2002).
- [85] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **23**, 283 (1994).
- [86] B. Moulton e M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **101**, 1629 (2001).
- [87] T. Sasagawa e Z.-X. Shen, *J. Appl. Phys.* **104**, 073704 (2008).
- [88] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [89] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).
- [90] G. M. Day, S. L. Price e M. Leslie, *Crystal Growth Design* **1**, 13 (2001).
- [91] W. A. Clay, T. Sasagawa, M. Kelly, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, N. Melosh e Z.-X. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 172901 (2008).
- [92] M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).
- [93] T. Dumitrica e B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B* **72**, 035418 (2005).
- [94] L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo, *Phys. Rev. B* **69**, 155212 (2004).
- [95] R. Larico, J. F. Justo, W. V. M. Machado e L. V. C. Assali, *Phys. Rev. B* **79**, 115202 (2009).
- [96] C. Ambrosch-Draxl e J. O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 1 (2006).
- [97] P. Y. Yu e M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).

Referências Bibliográficas

Artigos Publicados

A. Doutorado

1. *Functionalized adamantane: Building blocks for nanostructure self-assembly*
J. C. Garcia, J. F. Justo, W. V. M. Machado, and L. V. C Assali
Physical Review B **80**, 125421 (2009).
2. *Boron and nitrogen functionalized diamondoids: a first principles investigation*
J. C. Garcia, J. F. Justo, W. V. M. Machado, and L. V. C. Assali
Diamond and Related Materials, 2009. Aceito para publicação
3. *Designing hard crystals using functionalized diamondoids as building blocks*
J. C. Garcia, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado, and J. F. Justo
Crystal Growth and Design, 2009 . Submetido para publicação
4. *Vibrational signatures of amantadine and rimantadine isomers: a first principles investigation*
J. C. Garcia, J. F. Justo, V. N. Freire, and L. V. C Assali
Diamond and Related Materials, 2009. Submetido para publicação

B. Mestrado

1. *Structural, electronic, and optical properties of ZrO_2 from ab initio calculations.*
J. C. Garcia, L. M. R. Scolfaro, A. T. Lino, V. N. Freire, G. A. Farias, C. C. Silva, H. W. Leite Alves, S. C. P. Rodrigues, and E. F. da Silva, Jr.
Journal of Applied Physics **100**, 104103 (2006).
2. *Effective masses and complex dielectric function of cubic HfO_2 .*
J. C. Garcia, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. T. Lino, V. N. Freire, G. A. Farias, and E. F. da Silva, Jr.
Applied Physics Letters, **85**, 5022 (2004).
3. *Band structure Derived Properties of HfO_2 from First Principles Calculations.*
J. C. Garcia, A. T. Lino, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. N. Freire, G. A. Farias, and E. F. da Silva, Jr.
AIP Conf. Proc. **772**, 189-191 (2005): 27th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-27)
4. *First principles studies of relativistic and spin-orbit effects on the HfO_2 band structures.*
J. C. Garcia, A. T. Lino, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. N. Freire, G. A. Farias, E. F. da Silva, Jr.
Physica Status Solidi (c) **1**, S236 (2004).

Atividades Científicas

1. *13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics (BWSP13)*
São Paulo, Brasil (Abril de 2007).
Trabalho apresentado por J.C. Garcia (pôster)
J. C. Garcia, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo.
2. *18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond2007)*
Berlin, Alemanha (Setembro de 2007).
”*Electronic and vibrational properties of diamondoids*”.
Trabalho apresentado por L. V. C. Assali (pôster)
J. C. Garcia, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo.
3. *19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond2008)*
Sitges, Espanha (Setembro de 2008).
”*Structural and electronic properties of metal-encapsulated adamantane*”.
Trabalho apresentado por L. V. C. Assali (pôster)
J.C. Garcia, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo.
4. *29th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS29)*
Rio de Janeiro, Brasil (Julho de 2008).
”*Vibrational properties of funcionalized adamantane derivatives*”.
Trabalho apresentado por J.C. Garcia (pôster)
J.C. Garcia, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado, J. F. Justo e V. N. Freire.

5. *VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBP-mat2008)*

Guarujá, Brasil (Setembro de 2008).

"Functionalization of adamantane molecules".

Trabalho apresentado por J.C. Garcia (pôster)

J.C. Garcia, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo.

"Structural and vibrational properties of adamantane derivatives".

Trabalho apresentado por J.C. Garcia (pôster)

J.C. Garcia, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado, J. F. Justo e V. N. Freire.

6. *20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond2009)*

Atenas, Grécia (Junho de 2009).

"Adamantane-like molecules: functionalization and crystalline configurations".

Trabalho apresentado por L. V. C. Assali (pôster)

J.C. Garcia, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo.

"Vibrational spectra of amino-adamantane isomers: a first-principles investigation".

Trabalho apresentado por L. V. C. Assali (pôster)

J.C. Garcia, J. F. Justo, L. V. C. Assali e V. N. Freire.