

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ELETRÔNICAS DE
HETEROFULERENOS EM
SUPERFÍCIES.**

IVANA ZANELLA DA SILVA

Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção
do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Antônio José Roque da Silva

Banca Examinadora:

Prof. Maurício Veloso Brandt Pinheiro (UFMG)

Prof. Fernando Lázaro Freire Junior (PUC-Rio)

Prof. Ronaldo Mota (UFSM)

Prof. Helena Maria Petrilli (IFUSP)

Prof. Antônio José Roque da Silva (IFUSP)

São Paulo

2006

“Quando o controle atômico for totalmente estabelecido será possível, por exemplo, escrever tudo que a humanidade já produziu em forma de texto em um cubo cujos os lados não terão mais de um décimo de milímetro.”

Richard Feynman

“ O sucesso é sempre temporário. Quando tudo foi dito e feito, aquilo que resta é o caráter.”

Vicent Gill

À Josefina, Nilto e Ivan.

Agradecimentos

Agradeço, de forma geral, a todas as pessoas que colaboraram para a realização deste trabalho e em particular:

- Aos Profs. Antônio J. R. da Silva e Adalberto Fazzio pela confiança e oportunidade de trabalho depositada desde o mestrado.
- À Roseli pela acolhida na chegada em São Paulo. Teu apoio foi fundamental.
- À amiga, de longa data, Solange Binotto Fagan (Soso) pela amizade, incentivo e apoio.
- À Thaciana, Eudes e Davi pelo apoio e carinho nos momentos difíceis.
- Ao Henady, pelo ajuda, atenção e carinho no período do acidente da SBQT.
- À Luana e a Gisela, pelo companheirismo e amizade.
- Ao Jeverson por todos os *helps*, pelas caminhadas/corridas (redução de orbital) e pela companhia na subida, aos finais de semana, da rua do Matão.
- Aos meus amigos do Departamento de Física dos Materiais, em especial aos do grupo SAMPA, pela amizade, pelo ambiente descontraído e principalmente pela enorme paciência, tolerando a falta de humor e nervosismo durante esse período.
- Aos meus amigos e familiares que sempre me apoiaram e encorajaram nos momentos difíceis. Em especial, a nonna Hélia e a dinda Mafa.
- Agradeço à CNPq pelo apoio financeiro fundamental à realização desta tese e ao CENAPAD pelo suporte computacional.

Resumo

Neste trabalho, propomos o uso do átomo do silício da molécula $C_{59}Si$ como uma maneira possível de ancorar moléculas de fulerenos em uma superfície de silício, devido à formação de uma ligação forte com um dos átomos de silício da superfície. Consideramos uma superfície Si(100) monohidrogenada com um H removido de um dos átomos de silício da superfície e neste local uma molécula de $C_{59}Si$ é adsorvida. Através de cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade, obtivemos uma distância de ligação de 2,37 Å e uma energia de ligação de aproximadamente 2,10 eV. Diferentes possíveis rotas para obter a adsorção dessa molécula são discutidas. Em particular, propomos que uma possível rota seria através da molécula, ainda não detectada, $(C_{59}Si)_2$. A partir de cálculos *ab initio* mostramos que as duas moléculas de $C_{59}Si$ ($(C_{59}Si)_2$) estão ligadas através de seus átomos de silício. Obtivemos uma distância final de ligação de 2,36 Å e uma energia de ligação com respeito à dissociação em dois monômeros $C_{59}Si$ de 1,6 eV. Uma análise da estrutura eletrônica e do espectro vibracional da molécula $(C_{59}Si)_2$ é apresentada e comparada com o monômero $C_{59}Si$. Investigamos também a ligação do fulereno $C_{60}N$ com a superfície de silício através do átomo de nitrogênio, assim como a adsorção do fulereno endoédrico $N@C_{59}Si$ na superfície Si(100):H. Finalmente, investigamos a interação da molécula de $C_{59}Si$ com uma superfície de Au(111) mediada por um átomo do enxôfre.

Abstract

In this work we propose the use of the Si atom in the $C_{59}Si$ molecule as a possible way to controllably anchor fullerene molecules on a Si surface, due to the formation of a strong bond to one of the Si surface atoms. We consider a monohydride Si(100) surface with a H removed from one of the Si surface atoms and the $C_{59}Si$ adsorbed at this site. Through ab initio calculations based on Density Functional Theory, we obtained a final $Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$ bond distance of 2.37 Å, and a binding energy of approximately 2.1 eV. Different possible routes to obtain the adsorption of such a molecule will be discussed. In particular, we propose that a as yet undetected $(C_{59}Si)_2$ molecule could be used for such a reaction. Through ab initio calculations we show that the two $C_{59}Si$ molecules will be bonded via their Si atoms, forming a dumbbell-like structure. We obtain a final Si-Si bond distance of 2.36 Å, and a binding energy with respect to dissociation into two $C_{59}Si$ monomers of 1.6 eV. An analysis of the $(C_{59}Si)_2$ electronic structure and vibrational spectra will be presented and compared with the $C_{59}Si$ monomer. We also investigate the binding of the C_{60} fullerene on the Si surface via nitrogen atoms, as well as the endohedral fullerene $N@C_{59}Si$ at the Si(100) surface. Finally, we also investigate the interaction of the $C_{59}Si$ molecule with Au(111) surface via sulfur atoms.

Sumário

1	Introdução	14
2	Fulerenos	18
2.1	Introdução - Carbono	18
2.1.1	Alótropos do Carbono	20
2.2	Descrição Geral	23
2.2.1	A descoberta	24
2.3	Estrutura Molecular do C_{60}	28
2.4	Sólido de C_{60}	30
2.5	Aplicações do C_{60}	32
3	Metodologia	34
3.1	Introdução	34
3.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	36
3.3	Teoria do Funcional da Densidade	37
3.3.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	38
3.3.2	Equações de Kohn-Sham	39
3.3.3	Potencial de Troca e Correlação	41
3.4	Pseudopotencial	42
3.4.1	Pseudopotencial Troullier-Martins	45
3.5	Implementação Numérica	48
3.5.1	Combinação Linear de Orbitais Atômicos	48
3.5.2	Construção do Hamiltoniano	48

3.6	Orbitais Atômicos	51
3.6.1	Número de Orbitais por Átomo	51
3.6.2	Alcance dos Orbitais	52
3.7	BSSE	54
4	Fulerenos Isolados	56
4.1	C_{60} e o Heterofulereo $C_{59}Si$	58
4.1.1	$C_{59}SiH$	61
4.2	Dímero de $C_{59}Si$ ou $(C_{59}Si)_2$	63
4.2.1	Vibrações	68
4.3	$N@C_{60}$ e $N@C_{59}Si$	72
4.4	$C_{60}N$ e $C_{60}NH$	76
5	Fulerenos adsorvidos em Si(100)	80
5.1	Metodologia	80
5.1.1	Superfícies de Silício - Si (100)	81
5.2	$C_{59}Si$	86
5.3	$N@C_{59}Si$	103
5.4	$C_{60}N$	112
6	Adsorção de $C_{59}Si$ em Au(111) mediado por S	117
7	Conclusões e Perspectivas	127

Lista de Figuras

2.1	Estruturas de hibridização possíveis do átomo de carbono: (a) hibridização sp (linear, 180°); (b) hibridização sp^2 (trigonal plana, 120°); (c) hibridização sp^3 (tetraédrica, $109^\circ28'$). 19
2.2	Estruturas geométricas para os alótropos do carbono (a) grafite e (b) diamante. 21
2.3	Diagrama esquemático do instrumento usado por Smalley para gerar aglomerados de carbono [2]. 24
2.4	Distribuição dos aglomerados de carbono produzidos sob várias circunstâncias experimentais: a) Vaporização do grafite em baixa densidade de hélio. b) Vaporização do grafite em alta densidade de hélio. c) Mesmo que b), mas com adição de um “copo de integração” para aumentar o tempo entre a vaporização e a análise dos aglomerados [2]. 26
2.5	Eixos de rotação do C_{60} : a) C_5 , b) C_3 e c) C_2 29
2.6	No lado esquerdo, esquema dos níveis eletrônicos dos orbitais moleculares associados aos elétrons π da molécula C_{60} e no lado direito, estrutura de banda do sólido fcc do C_{60} para os estados em torno do <i>gap</i> de energia [10]. 31
3.1	Funções de onda de valência obtidas via um cálculo com todos os elétrons (AE) e via um cálculo com pseudopotenciais (PS). As funções AE são representadas pelas linhas cheias e as PS pelas linhas tracejadas. 47

- 3.2 Em (a) e (b) representamos a primeira e segunda ζ para o orbital 2s e 2p do C, respectivamente, onde a linha cheia representa um $\Delta E=50$ meV e a linha tracejada $\Delta E=500$ meV. 53
- 4.1 Estruturas relaxadas das moléculas a) C_{60} , b) $C_{59}Si$ e c) $C_{59}SiH$. O átomo de silício é representado em vermelho e hidrogênio em branco, sendo os átomos de C representados pelas esferas cinza. 59
- 4.2 Esquema representativo dos níveis próximos ao *gap* de energia (HOMO- LUMO) a) C_{60} , b) $C_{59}Si$ e c) $C_{59}SiH$. A posição dos níveis das moléculas $C_{59}Si$ e $C_{59}SiH$ são representados com referência ao HOMO e LUMO do C_{60} . Em c) o lado direito(esquerdo) corresponde aos níveis *down(up)* da molécula $C_{59}SiH$. Os círculos em branco nos casos a) e b) correspondem à uma dupla ocupação dos níveis. Os níveis estão alinhados com relação ao potencial médio. . . . 61
- 4.3 Em azul, isosuperfície ($0,001e/Bohr^3$) para a densidade de carga na molécula $C_{59}Si$ a) HOMO e b) LUMO. 62
- 4.4 Estrutura otimizada da molécula $(C_{59}Si)_2$. Os átomos de Si são representados pelas esferas vermelhas e os átomos de C pelas esferas cinza. As esferas azuis representam os átomos de carbonos os quais serão referência para um ângulo diedral. 64
- 4.5 a) Ângulo diedral entre as moléculas $C_{59}Si$ e b) caracterização angular do dímero $(C_{59}Si)_2$ 65

- 4.6 Esquema representativo dos níveis próximos ao gap de energia (HOMO-LUMO) a) C_{60} , b) $C_{59}Si$ e c) $(C_{59}Si)_2$. Os níveis das moléculas $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$ são posicionados com relação ao HOMO e LUMO do C_{60} . Em d) e e) isosuperfícies de densidade de carga ($0.001e/Bohr^3$) para o nível HOMO e LUMO, respectivamente, da molécula $(C_{59}Si)_2$. Os círculos em branco correspondem à uma dupla ocupação do níveis. Os níveis estão alinhados com relação ao potencial médio. 67
- 4.7 Espectro vibracional para a) C_{60} , b) $C_{59}Si$ e c) $(C_{59}Si)_2$. A largura da gaussiana utilizada na obtenção dos espectros foi de 50 cm^{-1} 69
- 4.8 Modos vibracionais de baixa frequência para o dímero $(C_{59}Si)_2$ em (a) 35 cm^{-1} , (b) 37 cm^{-1} , (c) 42 cm^{-1} , (d) 53 cm^{-1} , (e) 62 cm^{-1} , (f) 65 cm^{-1} 71
- 4.9 Estruturas otimizadas a) $N@C_{60}$ e b) $N@C_{59}Si$. As esferas cinzas correspondem aos átomos de carbono, as esferas azuis os átomos de nitrogênio e a esfera em vermelho ao átomo de silício. 73
- 4.10 Isosuperfície para magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para a) $N@C_{60}$ e b) $N@C_{59}Si$. A isosuperfície, em verde, corresponde à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = 0,001e/Bohr^3$. 74
- 4.11 Gráfico da energia em função da distância (C-C)HH-N. Os círculos em vermelho correspondem à configuração $S=1/2$, os triângulos pretos à configuração $S=3/2$ e os quadrados verde aos sistemas estruturalmente otimizados. 75
- 4.12 Estruturas otimizadas a) $C_{60}N$ e b) $C_{60}NH$. As esferas cinzas correspondem aos átomos de carbono, as esferas azuis aos átomos de nitrogênio e a esfera em branco ao átomo de hidrogênio. 77

4.13	Esquema representativo dos níveis de energia próximos ao gap de energia (HOMO-LUMO) a) C_{60} , b) $C_{60}N$, c) $C_{60}NH$. Os níveis estão posicionados com relação ao potencial médio e as setas indicam a dispersão dos níveis.	79
5.1	Vista de topo e lateral da estrutura ideal de superfícies, com terraços e degraus monoatômicos, de silício monocristalino orientado na direção $\langle 100 \rangle$ (Si(100)).	83
5.2	a) Superfície Si(100) com duas ligações pendentes para cada Si da superfície e b) reconstrução na superfície, onde pares de átomos de Si aproximam-se formando dímeros. Na superfície limpa os DB restantes formarão uma ligação tipo π , enquanto na Si(100) mono-hidrogenada, esses DB são saturados por átomos de H.	86
5.3	Estrutura otimizada da superfície Si(100):H-(2x1).	87
5.4	Estrutura de bandas para a superfície Si(100):H. A área em cinza corresponde aos estados de <i>bulk</i> projetados na superfície. No <i>inset</i> , esquema representativo da primeira zona de Brillouin da superfície Si(100), onde os traços correspondem aos dímeros da superfície	88
5.5	Estrutura otimizada do sistema $C_{59}Si - Si(100)$ a) visão lateral e b) visão de cima. A área em marrom representa a célula unitária.	89
5.6	Ângulos que caracterizam a geometria local do dímero. M pode ser um átomo de H ou uma molécula $C_{59}Si$	91

- 5.7 Estrutura eletrônica para a molécula $C_{59}SiH$ isolada e a estrutura de banda para o sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H. A parte superior apresenta um esquema dos orbitais moleculares para a molécula $C_{59}SiH$ na região do HOMO-LUMO. Os pontos brancos pequenos representam a ocupação dos níveis por um elétron. A parte inferior esquerda (direita) apresenta a estrutura de banda *up* (*down*) para o sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H. As regiões em cinza correspondem à estrutura de bandas do *bulk* projetada na direção da superfície. As bandas marcadas (a)-(d) são estados com caráter molecular, cujas densidades de carga estão apresentadas na Figura 5.8. 92
- 5.8 Isosuperfícies para as densidades de carga ($0,001e/Bohr^3$) do sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H para os níveis na região do *gap*. Cada isosuperfície de a)-d) corresponde a uma das bandas marcadas na Fig. 5.7, respectivamente. As esferas cinzas denotam átomos do silício, as esferas brancas pequenas denotam átomos de H, e as pretas representam o C. As esferas alaranjadas e vermelhas representam os átomos de C que são os primeiros vizinhos do Si na molécula $C_{59}Si$ 93
- 5.9 Isosuperfície para magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para o sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H. A isosuperfície verde corresponde à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = +0,001e/Bohr^3$ e a isosuperfície azul à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = -0,001e/Bohr^3$. As esferas cinzas denotam átomos do silício, as esferas brancas pequenas denotam átomos de H e as pretas representam o C. As esferas alaranjadas e vermelhas representam os átomos de C que são os primeiros vizinhos do Si na molécula de $C_{59}Si$ 94

- 5.10 Estrutura otimizada do sistema $2C_{59}Si$ - Si(100):H a) visão lateral e b) visão superior. A área em marrom representa a nossa célula unitária. 95
- 5.11 Estrutura de bandas para o sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H. a) *spin* 1 e b) *spin* 0. As figuras à esquerda (direita) apresentam as estruturas de bandas *up* (*down*) para o sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H. As regiões em cinza correspondem à estrutura de bandas do *bulk* projetada na direção da superfície. 98
- 5.12 Em verde as isosuperfície de carga ($0.001e/Bohr^3$) para o sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H. As esferas cinzas correspondem aos átomos de Si, as esferas em preto aos átomos de carbono, a esfera vermelha ao átomo de carbono que forma ligação HH com o Si, as esferas em laranja aos átomos de carbono que fazem ligação HP com o Si e as esferas brancas correpondem ao átomos de H. (a), (b), (c) e (d) correspondem aos níveis assinalados na Figura 5.11. 99
- 5.13 Isosuperfície para magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para o sistema $2(C_{59}Si)$ - Si(100). A isosuperfície verde corresponde à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = +0,001e/Bohr^3$ e a isosuperfície azul á um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = -0,001e/Bohr^3$. As esferas cinzentas denotam átomos do silício, as esferas brancas pequenas denotam átomos de H e as pretas representam o C. As esferas alaranjadas e vermelhas representam os átomos de C que são os primeiros vizinhos do Si na molécula de $C_{59}Si$ 101
- 5.14 Esquema proposto para um computador quântico baseado no *spin* do fulereno endoédrico [88]. 104
- 5.15 Estrutura otimizada de duas moléculas $2N@C_{59}Si$ na superfície Si(100):H. 105

- 5.16 Estrutura de bandas de duas moléculas $2N@C_{59}Si$ na superfície Si(100), a) *spin* total 4 e b) *spin* total 0. 108
- 5.17 Em verde as isosuperfícies de carga ($0,001e/Bohr^3$) para o sistema $2N@C_{59}Si$ -Si(100):H. As esferas cinzas correspondem aos átomos de Si, as esferas em preto aos átomos de carbono, a esfera vermelha ao átomo de carbono que forma ligação HH com o Si, as esferas em laranja aos átomos de carbono que fazem ligação HP com o Si da molécula $N@C_{59}Si$ e as esferas em violeta aos átomos de nitrogênio. (a), (b), e (c) correspondem aos níveis assinalados na Figura 5.16-a. . . 110
- 5.18 Isosuperfície para magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para o sistema $2(N@C_{59}Si) - Si(100):H$ a) *spin* total 4 e b) *spin* total 0. A isosuperfície verde corresponde à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = +0,001e/Bohr^3$ e a isosuperfície azul $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = -0,001e/Bohr^3$. As esferas cinzentas denotam átomos do silício, as esferas brancas pequenas denotam átomos de H e as pretas representam o C. As esferas alaranjadas e vermelhas representam os átomos de C que são os primeiros vizinhos do Si da molécula de $N@C_{59}Si$. 111
- 5.19 Estrutura otimizada para o sistema $C_{60}N - Si(100)$ 112

- 5.20 Estrutura eletrônica para a molécula $C_{60}NH$ isolada e a estrutura de bandas para o sistema $C_{60}N$ -Si(100):H. A parte superior apresenta uma estrutura esquemática dos orbitais moleculares para a molécula $C_{60}NH$ na região de HOMO-LUMO. Os pontos brancos pequenos representam a ocupação dos níveis por dois elétrons e as setas indicam a dispersão destes níveis. A parte inferior apresenta a estrutura de banda para o sistema $C_{60}N$ -Si(100):H. As regiões em cinza correspondem à estrutura de bandas do *bulk* projetada na direção da superfície. As bandas marcadas (a), (b) e (c) têm suas origens nos três níveis desocupados da molécula de $C_{60}NH$ mostrados na parte superior da figura. 114
- 5.21 Isosuperfícies para as densidades de carga ($0,001e/Bohr^3$) para os níveis na região do *gap* do sistema $C_{60}N$ -Si(100):H. Cada isosuperfície de a) a c) corresponde a uma das bandas marcadas na Fig. 5.20, respectivamente. 116
- 6.1 Representação esquemática dos sítios de adsorção do fulereno na superfície Au(111). Os pontos em marrom correspondem aos átomos da primeira camada da superfície. O ponto vermelho corresponde ao sítio de adsorção diretamente sobre um átomo da primeira camada (*top*). Os pontos preto e azul correspondem a configurações semelhantes do ponto de vista dos primeiros vizinhos na superfície (centro de um triângulo), mas no ponto preto o fulereno está acima de um átomo da segunda camada (*hcp*) enquanto no ponto azul ele está acima de um átomo da terceira camada (*fcc*). Finalmente, o ponto verde corresponde ao sítio no qual o fulereno está no meio de uma ligação Au-Au (*bridge*). 120

- 6.2 Estruturas otimizadas a) $C_{59}SiS$ e b) $C_{59}SiSH$. As esferas cinzas representam os átomos de carbono, as em vermelho os átomos de silício, as em verde os átomos de enxofre e a esfera branca o átomo de hidrogênio. 121
- 6.3 Estrutura otimizada para a molécula $C_{59}SiS$ em Au(111).
a) uma visão lateral do sistema e b) sistema visto de cima. As esferas amarelas representam os átomo de Au, as esferas cinzas os átomos de C, a esfera vermelha o átomo de Si e a esfera verde o átomo de S. Em b), a molécula $C_{59}Si$ e cinco camadas de Au(111) são omitidas para uma melhor visualização do sítio *fcc* deslocado. 124
- 6.4 Representação dos ângulos $Si - \hat{S} - Au_i$ para o sistema $C_{59}SiS$ -Au(111) no sítio *fcc* deslocado. A esfera vermelha corresponde ao átomo de silício, esfera verde ao átomo de enxofre e as esferas amarelas aos átomos de Au da superfície que formam uma ligação química com o átomo de enxofre. 125

Lista de Tabelas

2.1	Tabela mostrando a dimensão, alótropos de carbono e correspondentes hibridizações e propriedades eletrônicas.	20
2.2	Algumas aplicações dos fulerenos.	33
4.1	Distâncias de ligação, em Å, para as moléculas de C_{60} , $C_{59}Si$ e $C_{59}SiH$	60
4.2	Distâncias de ligação, em Å, no C_{60} , $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$	64
4.3	Potencial de ionização (I) e afinidade eletrônica (A) para as moléculas C_{60} , $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$. Os valores experimentais para o C_{60} são $I = 7,58 \pm 0,02$ e $A = 2,65 \pm 0,05$ [13].	68
4.4	Distâncias de ligação para as moléculas $C_{60}N$ e $C_{60}NH$, em Å.	78
5.1	Distâncias de ligação para a molécula $C_{59}Si$ adsorvida na superfície Si(100):H.	90
5.2	Distâncias para algumas ligações químicas relevantes para o sistema com duas moléculas de $C_{59}Si$ adsorvidas na superfície Si(100):H, em Å.	96
5.3	Distâncias de ligação para a molécula $C_{60}N$ adsorvida na superfície Si(100):H.	115

- 6.1 Variação da energia de ligação da molécula $C_{59}SiS$ com a superfície Au(111) para os sítios de adsorção estudados. Os valores da energia de ligação estão em função da energia do sítio mais estável (*fcc*). Cálculo para a supercélula com 3 camadas de Au. 122
- 6.2 Distâncias de ligação, em Å, para a molécula de $C_{59}Si$ adsorvida na superfície Au(111) num sítio *fcc* deslocado. . . . 123

Capítulo 1

Introdução

Desde a década de 80, tendo como ponto alto a descoberta experimental, por Richard Smalley e colaboradores, da molécula formada por 60 átomos de carbono, o *Buckyball*, o mundo científico viu surgir um enorme interesse no estudo de sistemas de dimensões nanométricas. Dentre estes sistemas, podemos destacar os fios quânticos (*quantum wires*, sejam eles metálicos ou semicondutores), os pontos quânticos (*quantum dots*), os nanotubos e os próprios fulerenos.

Os fulerenos foram descobertos em 1985, mas a história da química dos fulerenos começou em 1990 após a descoberta de um método para a produção de quantidades macroscópicas de misturas de fulerenos que contiam na maior parte aglomerados de carbono C_{60} e C_{70} , pela combustão de hastes de grafite em um arco elétrico numa atmosfera inerte.

Historicamente, a importância científica dos fulerenos não é limitada à sua própria contribuição à ciência. A descoberta dos fulerenos deu um ímpeto à uma nova área de pesquisa, conhecida como nanociência. O ponto inicial da nanociência foi passar dos fulerenos C_{60} e C_{70} a outros conjuntos de carbono, fulerenos maiores e “nanotubos”, que são os responsáveis pela aparência do prefixo “nano”.

O primeiro problema de suma importância na química de fulerenos foi o estudo das propriedades químicas e o da reatividade das moléculas que per-

tencem a esta classe incomum. A descoberta de interessantes propriedades em derivados particulares de fulerenos, como supercondutividade, ferromagnetismo, fotoreatividade, eletroluminescência, entre outras, despertou o interesse na síntese dessas moléculas. Nesta linha o desenvolvimento de novos métodos para a síntese de derivados de fulerenos foi e é de suma importância. Conseqüentemente, os métodos de separação e análise estrutural de compostos similares, em particular, isômeros são igualmente necessários.

Abordagens teóricas, em particular modelagens computacionais, são ferramentas fundamentais em nanociências. De fato, poucas áreas da ciência se beneficiam tanto dos cálculos computacionais quanto a física de materiais. Não por acaso, as grandes iniciativas mundiais nesta área sempre enfatizam e fomentam a estreita interação teoria-experimento. Isto ocorre por uma feliz conjunção de fatores que ocorre na escala “nano”: É nesta escala que o número de átomos é suficientemente pequeno de modo que o poder dos computadores atuais permite que cálculos realistas (nos quais a matéria é descrita a nível atomístico), visando a comparação direta com os sistemas experimentais ou em caráter de previsão, sejam realizados. Teoricamente, com o avanço de computadores superpotentes e o uso de ferramentas de aproximação para cálculos de mecânica quântica, consegue-se atualmente realizar simulações de sistemas com centenas de átomos.

O interesse por materiais nanométricos surge como base do processo de miniaturização dos dispositivos eletrônicos, na busca por materiais de qualidade e desempenho superiores aos atualmente disponíveis.

Como dito anteriormente, muitos esforços vêm sendo feitos para sintetizar materiais baseados em fulerenos (heterofulerenos, endofulerenos, ...), com propriedades físicas e químicas específicas. Em particular, recentemente a molécula $C_{59}Si$ foi sintetizada. O interesse nesse tipo de moléculas reside no fato de se poder controlar e alterar as propriedades do C_{60} através de uma dopagem substitucional.

Por outro lado, devido aos avanços tecnológicos e científicos a eletrônica molecular começou a receber uma atenção maior do mundo científico. A molécula de C_{60} e outros fulerenos foram propostos e usados em dispositivos de eletrônica molecular. Sendo o silício o material mais importante na indústria eletrônica atual, e portanto, há um grande conhecimento acumulado sobre como processar superfícies de silício, a integração de dispositivos moleculares com silício atraiu e atrai obviamente muita atenção, e muitos estudos ao longo desta linha foram reportados na literatura. Portanto, é de grande interesse a funcionalização de superfícies de silício com fulerenos. Interesse, este, que pode ser tanto por propriedades de transporte de elétrons como por propriedades de armazenamento, quando os fulerenos endoédricos são considerado.

A molécula de C_{60} é quimicamente adsorvida em superfícies de Si(100), preferencialmente nas trincheiras entre duas fileiras de dímeros, onde liga-se à quatro dímeros de silício. Por outro lado, a interação do C_{60} com superfícies de Si(100) hidrogenadas (passivadas) é fraca, tendo um caráter de interações de van der Waals e é estimada para ser menos intensa do que a interação C_{60} - C_{60} . A vantagem da superfície de Si(100):H é a sua alta estabilidade. Os átomos de hidrogênio da superfície Si(100):H podem ser removidos seletivamente, via um microscópio de tunelamento eletrônico, gerando na superfície de silício Si(100):H sítios reativos. Moléculas (átomos) podem, portanto, ser adsorvidas nesses sítios gerados pela remoção de um átomo de hidrogênio. Conseqüentemente, o estudo da interação de fulerenos com superfícies Si(100):H é algo interessante a ser explorado.

O objetivo do presente trabalho é o estudo teórico das propriedades de fulerenos, heterofulerenos e endofulerenos isolados e adsorvidos em superfícies semicondutoras, em especial sobre a superfície de silício Si(100)2x1:H, e em superfícies de ouro Au(111).

A principal molécula de fulereno nesta tese é o heterofulereno $C_{59}Si$, onde um átomo de carbono é substituído por um átomo de silício, tornando

assim, a molécula $C_{59}Si$ reativa nesse sítio. A idéia central é usar o átomo de Si da molécula $C_{59}Si$ para “ancorar”fulerenos de maneira estável, tanto em superfícies de silício Si(100) como em superfície de Au(111).

Nesta tese, apresentaremos um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de fulerenos isolados e adsorvidos na superfície Si(100):H e Au(111). Este estudo será feito através de simulações de primeiros princípios, onde faz-se o uso do programa computacional SIESTA. A abordagem metodológica é baseada na teoria do funcional da densidade, utilizando-se de pseudopotenciais para a descrição dos elétrons que não participam das ligações químicas e de funções de base localizadas para a descrição dos elétrons de valência no sistema.

No próximo capítulo faremos uma exposição mais detalhada sobre os fulerenos e suas propriedades físicas e eletrônicas.

No capítulo 3, apresentaremos uma descrição do método teórico *ab initio* (Teoria do Funcional da Densidade) que utilizamos em nossos cálculos. Faremos também, um desenvolvimento teórico sobre o método de simulação utilizado, SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms*).

No capítulo 4, estaremos os resultados obtidos para as diferentes moléculas de fulerenos estudadas.

Os capítulos 5 e 6 apresentam nossos resultados para moléculas de fulerenos adsorvidas em superfícies Si(100):H e em Au(111), respectivamente.

O capítulo, 7 apresenta nossas conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Fulerenos

2.1 Introdução - Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes existentes na natureza, onde encontra-se livre em três formas alotrópicas principais: grafite, diamante e carbono amorfo. Particularmente, o grafite e o diamante são dois materiais que, embora sejam formados igualmente por arranjos de ligações covalentes entre átomos de carbono, possuem características bastante distintas. O grafite é um material opaco, extremamente mole, com pouco brilho metálico e um ótimo condutor de eletricidade, enquanto que o diamante é transparente, de alta dureza e isolante. Esta grande abrangência de possibilidades é uma das características que tornam o carbono um elemento bastante interessante.

A origem das diferentes propriedades apresentadas pelo grafite e pelo diamante, que são igualmente formados por arranjo de ligações covalentes entre átomos de carbono, pode ser justificada pelas diferentes estruturas destes materiais.

O carbono possui número atômico seis ($Z=6$), o que lhe confere, dentro de um modelo de partículas independentes, a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^2$. A partir desta configuração, um átomo de carbono apresenta quatro elétrons de valência. As

ligações químicas que os átomos de carbono fazem podem ser interpretadas utilizando-se um modelo em que esses orbitais de valência podem ser combinados em três tipos de hibridização, sp , sp^2 e sp^3 , conforme mostrado na Figura 2.1.

Na hibridização sp^3 (Figura 2.1-c), todos os quatro elétrons de valência encontram-se igualmente distribuídos em quatro orbitais híbridos degenerados. Nesta configuração, o átomo de carbono central possui 4 elétrons localizados nos vértices de um tetraedro regular. As ligações químicas entre esse átomo de carbono e os átomos vizinhos são todas do tipo σ ¹, e o ângulo formado entre estas ligações é de $109^{\circ}28'$. O carbono diamante apresenta esse tipo de hibridização.

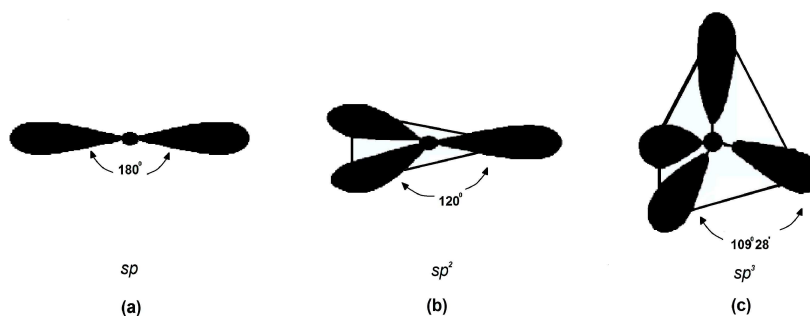


Figura 2.1: Estruturas de hibridização possíveis do átomo de carbono: (a) hibridização sp (linear, 180°); (b) hibridização sp^2 (trigonal plana, 120°); (c) hibridização sp^3 (tetraédrica, $109^{\circ}28'$).

Para a hibridização sp^2 (Figura 2.1-b) três elétrons encontram-se igualmente distribuídos em três orbitais híbridos degenerados e simétricos, que irão fazer ligações químicas do tipo σ e o quarto elétron ocupa um orbital tipo p original que é perpendicular ao plano dos orbitais híbridos. Esse orbital é capaz de formar uma ligação química π ² ($p-p$) com outro orbital p de um outro átomo vizinho. A configuração estrutural apresentada

¹Orbital molecular σ ou ligação σ resulta da superposição, num mesmo eixo, de dois orbitais atômicos, um de cada átomo da ligação química.

²Ligação π resulta da superposição em paralelo de dois orbitais atômicos.

neste caso é do tipo trigonal plana (120°). Um exemplo de carbono com hibridização sp^2 é o grafite.

Já no carbono com hibridização sp (Figura 2.1-a), dois elétrons do carbono ocupam dois orbitais híbridos simétricos, que irão fazer ligações químicas tipo σ e os dois elétrons restantes que ocupam orbitais tipo p originais, localizados em um plano normal aos orbitais híbridos, formam duas ligações do tipo π . A configuração estrutural para a hibridização sp é linear, com um ângulo de 180° entre as ligações σ .

2.1.1 Alótropos do Carbono

O carbono é o único elemento da tabela periódica que forma isômeros de 0 dimensões (0D) a três dimensões (3D), como pode ser observado na Tabela 2.1. Na hibridização sp^n , $(n+1)$ ligações químicas do tipo σ entre os átomos de C são formadas, sendo que estas ligações σ formam o *esqueleto* para a configuração geométrica. Na hibridização sp , duas ligações tipo σ resultam em somente estruturas de cadeias unidimensionais, as quais são conhecidas como *carbynes*. Na hibridização sp^3 , quatro ligações definem um tetraedro regular e são suficientes para formar uma estrutura 3D conhecida como estrutura diamante.

Tabela 2.1: Tabela mostrando a dimensão, alótropos de carbono e correspondentes hibridizações e propriedades eletrônicas.

Dimensão	0D	1D	2D	3D
Alótropos	C_{60}	nanotubo e (<i>carbynes</i>)	grafite	diamante
Hibridização	sp^2	$sp^2(sp)$	sp^2	sp^3
Propriedades eletrônicas	semicondutor	metal ou semicondutor	semimetal	isolante

É interessante notar que a hibridização sp^2 , a qual forma uma estrutura planar em grafite 2D, também forma uma estrutura local planar nos

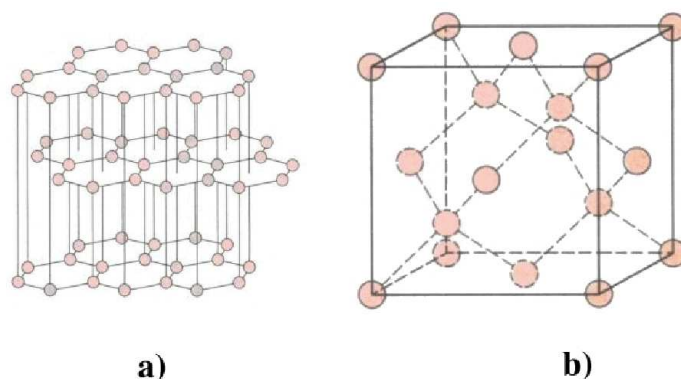


Figura 2.2: Estruturas geométricas para os alótropos do carbono (a) grafite e (b) diamante.

poliedros 0D chamados de *buckyballs* e nos cilindros 1D chamados nanotubos de carbono. Já os amorfos de carbono são materiais que possuem hibridizações sp^2 e sp^3 aleatórias em suas composições. A Tabela 2.1 nos mostra de forma simplificada algumas propriedades dos vários alótropos do carbono.

O grafite é um semimetal que em condições ambientes é a forma mais estável e abundante do carbono. O grafite é formado por planos hexagonais de carbono que são paralelos entre si. Nos planos temos ligações covalentes tipo σ , que moldam, como já mencionado, o esqueleto bidimensional. Além das ligações tipo σ , as ligações químicas entre os átomos do mesmo plano são estabilizadas por ligações químicas do tipo π . Portanto, os elétrons dos orbitais moleculares π são bastante delocalizados, sendo esta característica ligada à várias propriedades do grafite, como sua susceptibilidade diamagnética e condutividade elétrica. A interação entre os planos paralelos do grafite se dá por ligações fracas entre os orbitais π (tipo van der Waals). Pouca energia é necessária para romper essas ligações, o que permite que os planos de carbono “deslizem” uns sobre os outros com relativa facilidade explicando, portanto, o poder de deixar traços em uma superfície quando pressionado, bem como, a sua atuação como lubrificante. A distância entre os carbonos que estão no mesmo plano na estrutura do grafite é de 1,42 Å, e cada carbono possui uma outra ligação fraca com um

carbono do plano adjacente, cuja distância de interação é da ordem de 3,35 Å. A Figura 2.2 (a) mostra a estrutura cristalina do grafite.

A fase do diamante tem somente ligações tetraédricas através de orbitais hibridizados sp^3 , como já mencionamos anteriormente. A distância entre átomos de carbono na estrutura do diamante é da ordem de 1,54 Å. Nesta estrutura as ligações químicas podem ser quebradas somente por ruptura de ligações fortes; assim, a dureza extrema, alta temperatura de sublimação, alto ponto de fusão, reduzida reatividade química e propriedades isolantes são conseqüências naturais desse tipo de estrutura cristalina. A Figura 2.2 (b) mostra a estrutura do carbono na fase diamante.

A partir de 1960, os estudos envolvendo materiais a base de carbono tiveram um grande impulso, devido à produção de diamante sintético sob condições excepcionais de temperatura e pressão. Esta descoberta gerou um grande impacto na ciência do carbono, e teve como conseqüência imediata a síntese do primeiro grafite pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite* - HOPG [1]).

Em 1969, uma nova forma alotrópica de carbono, conhecida como “carbono branco”, foi produzida durante a sublimação de HOPG a baixa pressão. A descoberta de uma nova forma de um elemento puro é uma ocorrência bastante rara, especialmente para um elemento comum como o carbono. Estas seqüências de descobertas incentivaram os pesquisadores para o estudo de novas estruturas de carbono. Um exemplo foi a descoberta, em 1985, de uma nova forma alotrópica de carbono elementar conhecida como fulereno [2]. Este material foi primeiramente preparado através do método de vaporização em laser durante experimentos visando compreender mecanismos de formação de longas cadeias de carbono no espaço interestelar. O material predominante formado consistia de espécies formadas por moléculas contendo 60 átomos de carbono, arranjados em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de “bola de futebol” (*buckyballs*).

Na próxima seção serão discutidas com maior profundidade as propriedades e características dos fulerenos.

As pesquisas científicas envolvendo o fulerenos cresceram significativamente após a sua descoberta, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos métodos de síntese, funcionalização e estudos de suas propriedades. Isto ocasionou um maior interesse no estudo de estruturas baseadas em carbono puro, levando à descoberta de uma série de novas formas, como os chamados *bucky-onions* [3] e os nanotubos de carbono [4].

Além do alótropos citados anteriormente, existe uma infinidade de outras formas de carbono que vêm sendo estudadas e que apresentam importantes aplicações, principalmente as diferentes formas conhecidas como carbono desordenado. Estes materiais são classificados através das condições de preparo, sendo que suas diferentes propriedades abrem amplas perspectivas de aplicações tecnológicas. Um exemplo dentro desta classe de materiais é o carbono vítreo (CV), um material amorfo produzido pela degradação lenta e controlada de polímeros precursores à temperaturas da ordem de 900-1000 graus Celsius. O CV tem sido utilizado, por exemplo, na construção de eletrodos em baterias de íons de lítio, devido à sua alta capacidade de intercalação em lítio.

2.2 Descrição Geral

O Prêmio Nobel de Química de 1996 foi outorgado aos três químicos que descobriram os fulerenos, Harold W. Kroto (Universidade de Sussex) e Robert F. Curl e Richard E. Smalley (Universidade de Rice). Em 1985, eles relataram a descoberta de uma molécula formada apenas por átomos de carbono: o *buckminsterfullerene* (C_{60}) [2]. O anúncio da descoberta dessa molécula em forma de bola de futebol foi recebido com um misto de ceticismo e euforia pela comunidade científica. Mas só a partir de 1990, uma vez encontradas maneiras de preparar fulerenos em quantidades macroscópicas, eles se tornaram objeto de uma área de pesquisa muito

ativa [5].

2.2.1 A descoberta

Na metade da década de 70, Harold Kroto se interessou pelo estudo de certas cadeias carbônicas moleculares. Para estudá-las, ele sintetizou cianopoliinas (HC_5N) e mediu suas frequências rotacionais por meio de espectroscopia na faixa de microondas.

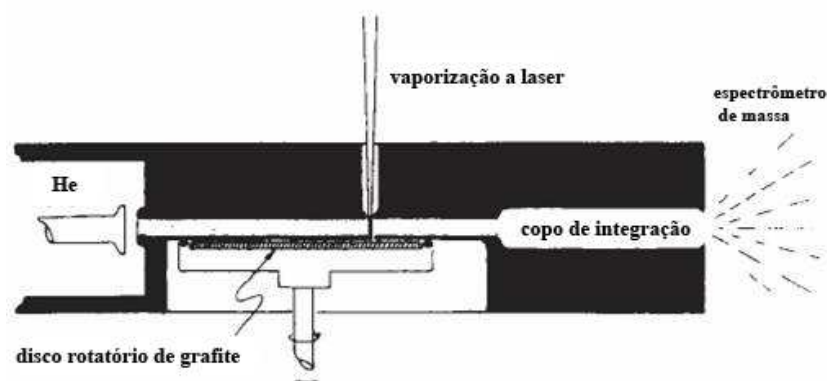


Figura 2.3: Diagrama esquemático do instrumento usado por Smalley para gerar aglomerados de carbono [2].

Kroto queria reproduzir na Terra condições estelares da síntese dessas moléculas e, então, possivelmente, determinar quais eram as responsáveis por diversos espectros não identificados na luz proveniente do espaço interestelar. Por intermédio de Robert Curl, soube que para tal, poderia ser usado um aparelho desenvolvido por Richard Smalley. Smalley e colaboradores tinham desenvolvido uma técnica poderosa em que um laser vaporiza átomos de um material refratário num jato pulsado de hélio, no qual os átomos se reagregavam formando aglomerados que eram, então, resfriados por uma expansão supersônica, arranjados num feixe e detectados por espectrometria de massa. Sabendo disso, Kroto propôs uma colaboração com o grupo de Smalley. Junto com os estudantes Sean C. O'Brien e James R. Heath, eles logo obtiveram as moléculas mais simples de poliinas que

Kroto já havia estudado. Com a continuação dos experimentos, perceberam que em quase todos eles aparecia uma molécula com 60 átomos de carbono. Como isto foi verificado sistematicamente eles ficaram intrigados com qual seria a estrutura molecular que dava tanta estabilidade a essa molécula. Kroto, grande admirador do arquiteto americano Richard Buckminster Fuller idealizador dos famosos domos geodésicos obtidos a partir de faces hexagonais encurvadas graças à combinação com pentágonos, sugeriu aos colegas que a molécula poderia ter uma estrutura redonda como a dos domos. Assim, o C_{60} foi batizado com o nome de *buckminsterfullerene* e, no início de setembro de 1985, enviaram um artigo relatando a descoberta à revista *Nature* [2].

Um diagrama esquemático do instrumento de Smalley para gerar aglomerados de carbono é mostrado na Figura 2.3. Um laser vaporiza um disco rotatório de grafite, produzindo um plasma de átomos vaporizados de carbono. Hélio pulsado a alta densidade passa sobre essa zona da vaporização. O gás de hélio fornece as condições de termalização necessárias para refrigerar e aglomerar os átomos de carbono no plasma, além de carregar os aglomerados até o copo de integração onde são detectados por um espectrômetro de massa.

Como mostrado na Figura 2.4, Kroto e Smalley descobriram que uma variedade de aglomerados de carbono eram produzidos e que a distribuição de tamanhos dos aglomerados dependia dramaticamente das circunstâncias experimentais. Se o laser da vaporização é pulsado quando a densidade de hélio é baixa, obtinha-se uma distribuição aproximadamente gaussiana de aglomerados grandes, com número par de átomos de carbono entre 38-120 no aglomerado. O pico de C_{60} era o maior, mas não o dominante. Quando o laser da vaporização é pulsado no momento em que a densidade de hélio é máxima, o pico do C_{60} crescia aproximadamente 5 vezes mais do que seus vizinhos (à exceção de C_{70}). Quando um “copo de integração” foi adicionado para aumentar o tempo entre a vaporização e a detecção, a

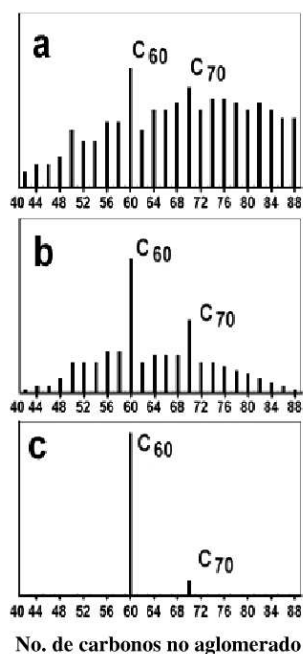


Figura 2.4: Distribuição dos aglomerados de carbono produzidos sob várias circunstâncias experimentais: a) Vaporização do grafite em baixa densidade de hélio. b) Vaporização do grafite em alta densidade de hélio. c) Mesmo que b), mas com adição de um “copo de integração” para aumentar o tempo entre a vaporização e a análise dos aglomerados [2].

distribuição dos aglomerados é dominada completamente pelo C_{60} .

A explicação para estes resultados é que quando os aglomerados quentes são deixados em contato com a alta densidade de hélio, eles se “equilibram” para a espécie mais estável, que parece ser o aglomerado que contém 60 átomos de carbono.

Com a predominância do pico de C_{60} no espectro, começaram a pensar sobre as estruturas possíveis para os 60 átomos de carbono. Acreditaram que na vaporização, os fragmentos do grafite estariam precipitados na superfície. Os fragmentos pequenos do grafite conteriam nas bordas muitos átomos que possuiriam ligações pendentes (“dangling bonds”), de caráter altamente reativo. Uma solução para este problema de “valência insatisfeita” envolveria curvar o fragmento de grafite em uma esfera, de

modo que os átomos em uma borda do fragmento pudessem se ligar aos átomos na borda oposta. A estrutura resultante foi a de uma esfera equivalente a uma bola comum de futebol, ou mais tecnicamente, de um “icosaedro truncado” em que os átomos de carbono ocupam cada um dos vértice. Esta estrutura poderia certamente dar a estabilidade incomum ao aglomerado C_{60} porque todos os átomos estariam ligados a outros três átomos.

A estrutura do icosaedro truncado era convincente, mas não era possível confirmá-la até que quantidades macroscópicas do C_{60} fossem obtidas. A descoberta veio em 1990 quando Wolfgang Krätschmer e Donald Huffman descobriram carbono C_{60} na “fuligem” produzida evaporando-se eletrodos de grafite em uma atmosfera da ordem de 100 torr de hélio [5]. Embora a fuligem contivesse somente uma porcentagem pequena de C_{60} , este podia ser convenientemente extraído utilizando-se o benzeno como solvente.

O espectro IR com quatro linhas para C_{60} , como relatado por Krätschmer [5] confirmou a estrutura de um icosaedro truncado. Entretanto, o espectro mais convincente foi o de NMR (ressonância magnética nuclear) de um C_{60} purificado, relatado por Kroto [6]. O espectro NMR conteve um único pico em 142,7 ppm, como esperado para a estrutura truncada altamente simétrica de um icosaedro em que todos os carbonos são idênticos. Este resultado eliminou fragmentos planares de grafite e os fulerenos com uma simetria mais baixa como estruturas possíveis para o C_{60} .

A técnica de Krätschmer e Huffman para obtenção de quantidades macroscópicas de C_{60} deflagrou em todo o mundo a realização de um enorme número de pesquisas com os fulerenos. Essa técnica leva a produção de uma mistura que possibilita a extração de fulerenos, composta aproximadamente por 75 % de C_{60} , 23 % de C_{70} e o restante em fulerenos maiores.

Os fulerenos são moléculas estruturadas na forma de gaiolas, constituídas por uma rede formada por 12 pentágonos e um número arbitrário de hexágonos, fechando assim a esfera. Cada carbono de um fulereno está hibridizado essencialmente em sp^2 e forma ligações tipo σ com três outros

átomos de carbono, restando um elétron de cada carbono, que fica delocalizado num sistema de orbitais moleculares que atribui à molécula o caráter aromático. Os fulerenos possuem quantidades diferentes de átomos de carbono, podendo ser formados por 20, 60, 70, 100, 180, 240 e até 540 átomos de carbono. Comumente fala-se do C_{60} e também do C_{70} , pois estes foram os primeiros a serem descobertos e também são os mais comuns, mas os outros também têm importância na classe dos fulerenos.

Os fulerenos purificados são bastante atraentes no que se refere à cor. O C_{60} , por exemplo, é um sólido com cor de mostarda e quando dissolvido em solução de hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, a solução possui uma coloração magenta, avermelhada. Já o C_{70} possui uma coloração marrom avermelhada e em solução tem a cor vermelho vinho.

2.3 Estrutura Molecular do C_{60}

Os 60 átomos do C_{60} ocupam vértices de um icosaedro truncado quase regular onde todos os átomos de carbono são equivalentes. Esse icosaedro tem 60 vértices, 20 hexágonos e 12 pentágonos formando uma estrutura fechada, consistente com o Teorema de Euler para Poliedros³.

As ligações simples C-C ficam na conexão do pentágono com o hexágono, as quais serão chamadas de ligações HP. Essas ligações HP tem uma distância interatômica de 1,46 Å. As ligações duplas que ficam entre dois hexágonos (aqui denotadas por ligações HH) possuem uma distância interatômica de 1,40 Å. Devido à diferença entre as ligações (HP - HH \approx 0,06 Å) a molécula forma um icosaedro truncado mas não regular. Cada carbono faz três

³Teorema de Euler para Poliedros diz que o número de faces (f) mais o número de vértices (v) do poliedro é igual ao número de arestas (e) do poliedro mais 2 ($f+v = e+2$). Para fulerenos, temos p pentágonos e h hexágonos, então; $f = p + h$, $2e = 5p + 6h$ e $3v = 5p + 6h$. Resolvendo esse sistema de três equações iremos encontrar $6(f + v - e) = p = 12$, ou seja todos os fulerenos têm exatamente 12 pentágonos e um número qualquer de hexágonos.

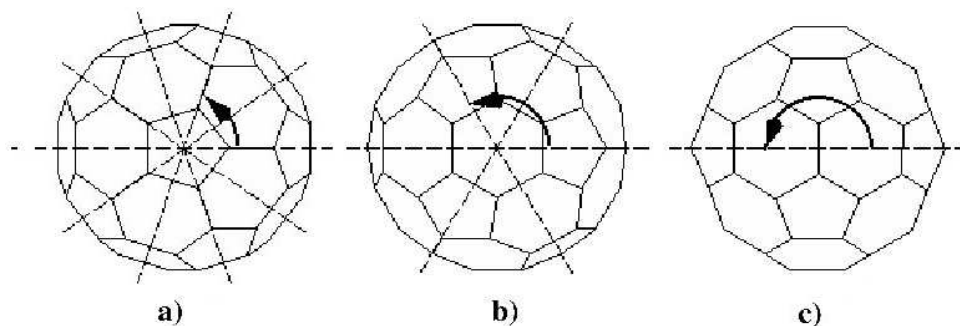


Figura 2.5: Eixos de rotação do C_{60} : a) C_5 , b) C_3 e c) C_2 .

ligações, uma dupla e duas simples. Logo, a hibridização é principalmente sp^2 com um pouco de componente sp^3 devido à curvatura. A molécula de C_{60} é altamente simétrica. As operações de simetria para a molécula são rotações em torno de um eixo, reflexões num plano e inversão, Figura 2.5. Existem três tipos de eixos de rotação : - os eixos C_5 através do centro de dois pentágonos diametralmente opostos, o que significa que a molécula é simétrica sob rotações de 72 graus; - os eixos C_3 através do centro de 2 hexágonos diametralmente opostos, ou seja, ela é simétrica por rotações de 120 graus e - os eixos C_2 através da junção entre dois hexágonos. Como temos 12 pentágonos e cada eixo C_5 passa através de 2 pentágonos, temos assim, seis diferentes C_5 . Do mesmo modo, relacionado aos 20 hexágonos há então 10 diferentes eixos C_3 . Cada hexágono tem 3 outros hexágonos vizinhos, então são 30 bordas entre dois hexágonos, o que resulta em 15 diferentes eixos C_2 , pois cada eixo passa por duas bordas diametralmente opostas. As simetrias de reflexão são também relacionadas com as junções entre hexágonos adjacentes. Os planos espelhos contêm duas dessas junções, portanto temos 15 dessas operações de simetria.

Finalmente, a molécula de C_{60} é invariante sob inversão com respeito ao centro da massa. Combinando todas essas transformações, encontram-se 120 operações diferentes de simetria. Elas formam o grupo icosaédrico que é o grupo pontual finito com o maior número de simetrias. Sendo assim, o

C_{60} pode ser chamado de a molécula mais simétrica.

2.4 Sólido de C_{60}

Até agora consideramos apenas a estrutura da molécula de C_{60} , mas é importante considerar a estrutura do estado sólido do C_{60} , isto é, a maneira com que as moléculas de C_{60} se agrupam para formar um sólido. O sólido de C_{60} é na maioria das vezes chamado de “fulerite”, em analogia ao grafite. A difração de raios X da fullerite a temperatura ambiente mostra que ela adota uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) com constante de rede $a = 14,17 \text{ \AA}$, [7]. O que significa que a distância entre primeiros vizinhos é de ordem 10 \AA .

Para temperaturas abaixo de $T_c = 260 \text{ K}$ a simetria da fullerite é reduzida para uma cúbica simples. Heiney e colaboradores [7] deduziram de seus dados de difração de raios X, que após a transição para cúbica simples, a estrutura do cristal ainda consiste em quatro moléculas por célula unitária. No entanto, as quatro moléculas, que são equivalente na estrutura de fcc, tornam-se inequivalentes na cúbica simples. A transição estrutural de fase ocorre via ordenação orientacional das moléculas, centradas ainda em suas posições fcc.

A dependência da constante de rede cúbica do C_{60} com a temperatura, determinada via difração de nêutrons de alta-resolução, exhibe uma transição de fase de primeira-ordem em 260 K e uma de segunda-ordem em 90 K [8].

Resumindo, para $T > 260 \text{ K}$ todas as moléculas de C_{60} giram livremente em todas as direções. Abaixo da temperatura de transição de fase orientacional (260 K), as moléculas ainda podem se alternar entre duas posições de equilíbrio, até que abaixo de 90 K elas “congelam”, em uma dada configuração.

Como a molécula de C_{60} neutra é um sistema de camada fechada, e as interações entre as moléculas são muito fracas, temos um sólido molecular

isolante, com um *gap* da ordem de 2,3 eV [9]. Os primeiros cálculos da estrutura de banda usando a aproximação de densidade local (LDA) subestimavam o *gap*, encontrando valores de 1,5 eV [10] e 1,2 eV [11]. Mais tarde, cálculos de quasi-partícula (aproximação GW) encontraram um *gap* de 2,15 eV [12], que está muito próximo do valor experimental. Como a interação entre as moléculas vizinhas é muito fraca, o caráter dos orbitais moleculares é preservado no sólido. As bandas de energia formadas possuem uma dispersão da ordem de 0,3-0,5 eV (Figura 2.6).

Considerando que o C_{60} forma um sólido numa estrutura cúbica de face centrada (fcc), temos à disposição um interstício octaédrico e dois tetraédricos por molécula de C_{60} . Íons metálicos podem ser introduzidos nestes locais intersticiais formando um sistema composto intercalado, levando assim à uma dopagem eletrônica controlada do fulereno. Os metais alcalinos (Na, K, Rb, Cs) são os doadores típicos de elétron, havendo uma farta literatura de trabalhos de C_{60} dopado com esses metais [13, 14]. A

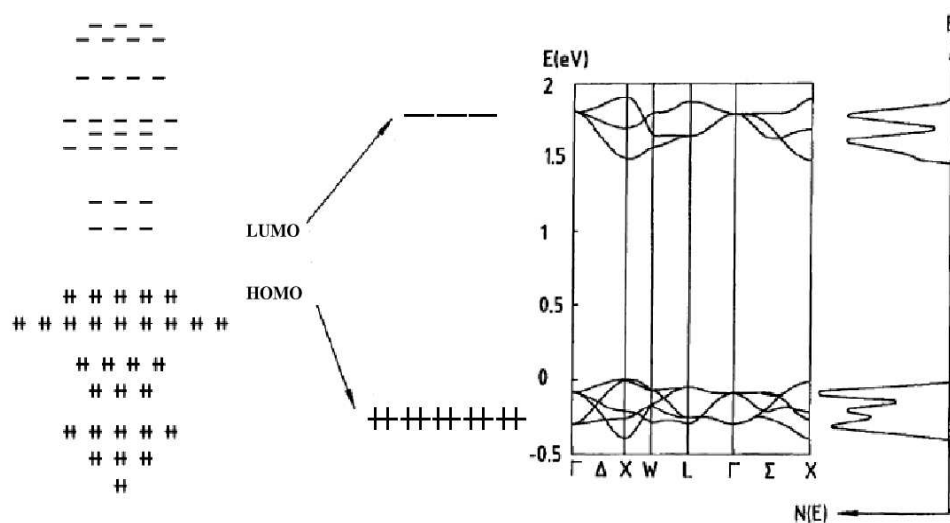


Figura 2.6: No lado esquerdo, esquema dos níveis eletrônicos dos orbitais moleculares associados aos elétrons π da molécula C_{60} e no lado direito, estrutura de banda do sólido fcc do C_{60} para os estados em torno do *gap* de energia [10].

Figura 2.6 salienta a relação dessas bandas com os orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMO- *highest occupied molecular orbitals*), que são penta-degenerados no C_{60} isolado, e os orbitais desocupados de energia mais baixa (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbitals*), que são tri-degenerados na molécula de C_{60} .

Um resultado experimental surpreendente surge quando a fullerite é dopada com elementos metálicos, tais como o potássio e o rubídio, tornando-se num supercondutor de temperatura relativamente alta.

2.5 Aplicações do C_{60}

Embora a pesquisa sobre o sólido de C_{60} e materiais relacionados esteja ainda no estágio inicial, estes materiais estão começando a mostrar muitas propriedades excepcionais, algumas que podem conduzir à aplicações práticas.

Uma variedade de M/ C_{60} /M (M=metal) diodos retificadores, transistores de efeito de campo (FETs), assim como dispositivos fotovoltaicos foram propostos e um grande número de medidas foram realizadas em dispositivos eletrônicos reais. Alguns grupos de pesquisa concentraram-se nas aplicações baseadas na ligação forte entre o C_{60} e superfícies de silício [15, 16] e na incorporação do C_{60} em processos existentes de microfabricação. Deve-se salientar que a maioria dos dispositivos de C_{60} são instáveis no ar devido a difusão de oxigênio [17, 18] nos interstícios do sólido de fulereno.

Nanotecnologia é um campo novo, potencialmente importante nos avanços da física, engenharia, e ciência dos materiais, que procura por maneiras de manipular átomos e moléculas no esforço de construir materiais novos. Uma molécula de C_{60} pode ser comparada a um átomo grande, e conseqüentemente, é possível manipular tais moléculas usando as mesmas técnicas que foram desenvolvidas para a manipulação de átomos de gases nobre usando pontas de STM [19]. Como os fullerenos são todos moléculas

de carbono, elas despertam interesse para aplicações em biotecnologia. Os nanodispositivos baseados em fulerenos podem ser capazes de fazer uma interface biológica. A fabricação de dispositivos de informação lógica em escala nanométrica podem ser capazes de fazer tal conexão e permitir a construção de robôs e sensores.

Na tabela 2.2 mostramos algumas aplicações práticas possíveis dos fulerenos [13].

Tabela 2.2: Algumas aplicações dos fulerenos.

Limitadores óticos	bloqueio de altas intensidades de luz incidente, proteção de materiais
Dispositivos fotovoltaicos	possível aplicação como materiais para fotocopiadoras
Aplicação eletrônica	transistores, diodos, fotoresistes, fotolitografia, dispositivos de armazenamento
Aplicação em ciências dos materiais	síntese de diamante a partir do fulereno
Aplicação médica	agentes para diagnósticos e terapia
Outras aplicações	recobrimento de superfícies, lubrificantes, supercondutores, baterias, cosméticos e combustível

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Introdução

Todas as propriedades químicas das moléculas e todas as propriedades eletrônicas dos sólidos são determinadas pelas interações dos elétrons uns com os outros e com os núcleos. No início dos anos 30 os físicos já conheciam as equações da Mecânica Quântica que governam sistemas de muitos elétrons, mas eram incapazes de resolvê-las exatamente. Vários métodos foram então desenvolvidos para tratar matematicamente o problema. Uma primeira aproximação é aquela que permite separar o problema dos movimentos eletrônico e iônico, conhecida como aproximação de Born - Oppenheimer (BO). Mesmo com esta aproximação o problema eletrônico permanece sem solução exata. Faz-se então uma nova aproximação que permite tratar os elétrons como sendo independentes uns dos outros, isto é, um tratamento que exclui a correlação eletrônica. Isto transforma o problema de N elétrons em N problemas de um elétron.

Em 1964, Walter Kohn e Pierre Hohenberg mostraram que o conhecimento da densidade n dos elétrons em cada ponto do espaço é suficiente para determinar, univocamente, a energia total e portanto, todas as propriedades do sistema no seu estado fundamental.

Essa relação entre a energia e a densidade eletrônica é conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A DFT é baseada em dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HK), que nos dizem que a energia do estado fundamental do sistema é um funcional único da densidade eletrônica, para um dado potencial externo. Essa teoria é, a princípio, formalmente exata.

Pelo conjunto de seus trabalhos sobre a Teoria do Funcional da Densidade, Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998.

O crescente avanço tecnológico no desenvolvimento de novos materiais tem assegurado à física dos materiais um vasto campo de pesquisa. Teoricamente, com o avanço de computadores superpotentes e o uso de ferramentas de aproximação para cálculos de mecânica quântica, consegue-se realizar simulações de primeiros princípios de moléculas e sólidos com centenas de átomos.

Para determinarmos o estado de um sistema e deduzir os valores esperados e as distintas propriedades físicas e químicas é necessário conhecer a função de onda do objeto em estudo. Para obtê-la é preciso resolver a equação de Schrödinger

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1)$$

onde, em unidades atômicas,

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_k \frac{\nabla_k^2}{2M_k} + \frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}'_{k'}|} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (3.2)$$

que pode ser reescrita:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.3)$$

onde $\hat{T}_N(\vec{R}) = -\sum_k \frac{\nabla_k^2}{2M_k}$ é o operador energia cinética dos núcleos, $\hat{V}_{NN}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}'_{k'}|}$ é o operador da energia Coulombiana de interação núcleo-núcleo, $\hat{T}_e(\vec{r}) = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2}$ é o operador energia cinética dos elétrons, $\hat{V}_{ee}(\vec{r}) =$

$\frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ é o operador da energia Coulombiana de interação elétron-elétron e $\hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$ é o operador da energia Coulombiana de interação íon-elétron.

Para resolver a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos necessitamos usar aproximações. A seguir iremos discutir algumas delas, aproximação de Born-Oppenheimer (BO), teoria do funcional da densidade (DFT) e pseudopotenciais (PS). Além disso iremos discutir, brevemente, sobre a implementação numérica SIESTA [20] (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*), e alguns detalhes técnicos como a aproximação de supercélulas e funções base, que utilizamos para realizar os cálculos nessa Tese.

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de BO desacopla o movimento dos núcleos e elétrons. Essa aproximação está fundamentada no fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, logo, a velocidade dos elétrons é muito maior que a dos íons, de forma que reagem quase que instantaneamente ao movimento dos núcleos. Para cada configuração iônica em particular temos um determinado estado fundamental eletrônico. Partindo dessa consideração, podemos dizer que o problema da parte eletrônica se refere agora aos núcleos em posições fixas. O problema da dinâmica completa do sistema inicial de muitos corpos se *reduz* a resolver a dinâmica dos elétrons.

Em termos matemáticos descrevemos a aproximação de BO de forma que podemos desacoplar a função de onda de muitos corpos como um produto de funções de onda:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}; \vec{R})\phi(\vec{R}) \quad (3.4)$$

onde as posições dos núcleos são tratadas como um parâmetro na função de onda eletrônica $\Psi(\vec{r}; \vec{R})$.

Substituindo 3.4 na equação 3.1 e desprezando termos que envolvam o operador de energia cinética nuclear, temos:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e \Psi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}) &= \left(\hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}) = \\ &E_e^\alpha(\vec{R}) \Psi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}); \\ &\left[- \sum_k \frac{\nabla_k^2}{2M_k} + E_e^\alpha(\vec{R}) \right] \phi(\vec{R}) = E \phi(\vec{R}). \end{aligned} \quad (3.5)$$

As equações acima definem o Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e , e a energia E_e^α , que é a energia de Born-Oppenheimer do sistema para o estado eletrônico α . Ela passa a ser o potencial utilizado na equação que rege a dinâmica nuclear. Para cada posição nuclear obtém-se o espectro eletrônico através da solução de \hat{H}_e , e para cada autovalor eletrônico α , o conjunto das energias $E_e^\alpha(\vec{R})$ formam uma superfície de energia potencial para o movimento nuclear. Para o estado fundamental eletrônico, os mínimos dessa superfície fornecem as estruturas estáveis do sistema.

3.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [21, 22] é um dos mais populares e bem sucedidos métodos de cálculo da mecânica quântica. Atualmente esta aproximação é aplicada em cálculos de energia de ligação em moléculas, barreiras de energia em reações químicas, frequências de vibrações, geometrias de equilíbrio, etc.

A partir da aproximação de BO o problema fica reduzido a resolver a equação de Schrödinger com o hamiltoniano eletrônico, \hat{H}_e ,

$$\hat{H}_e(\vec{r}) \Psi_\alpha(\vec{r}) = E_e^\alpha \Psi_\alpha(\vec{r}) \quad (3.6)$$

As soluções $\Psi_\alpha(\vec{r})$ são as funções de onda dos N_e elétrons do sistema, que devem ser normalizadas

$$\int |\Psi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e} = 1 \quad (3.7)$$

e antissimétricas.

Para resolver a equação 3.6 para o estado fundamental optamos pelo uso da DFT, onde a grandeza fundamental do sistema não é a função de onda, mas sim a densidade eletrônica do sistema. Isso reduz o número de variáveis independentes do problema de forma significativa, de um problema de $3N_e$ variáveis espaciais (função de onda) para somente 3 (densidade em três dimensões).

3.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, Hohenberg e Kohn (HK) [21] demonstraram, através de dois teoremas, que sendo conhecida a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental é possível obter-se a energia desse estado de maneira exata. Os teoremas são os seguintes:

Teorema 1: A densidade de carga do estado fundamental $n(\vec{r})$ determina de modo unívoco, a menos de uma constante aditiva, o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$.

O funcional da energia total pode ser escrita como:

$$E[n] = \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d(\vec{r}) + F[n] \quad (3.8)$$

onde $F[n]$ é um funcional universal da densidade dado por:

$$F[n] = T_e[n] + U[n] \quad (3.9)$$

onde $T_e[n]$ e $U[n]$ representam a energia cinética e a interação elétron-elétron, respectivamente.

O segundo teorema de HK pode ser enunciado como

Teorema 2: O valor mínimo do funcional da energia $E[n]$ é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata do estado fundamental.

Dessa forma, minimizando-se o funcional 3.8 com respeito à densidade com o vínculo de que o número de partículas seja constante, pode-se obter

a energia total eletrônica.

Entretanto, como não conhece-se as formas funcionais para $T_e[n]$ e $U[n]$, esse procedimento não é útil. Para sanar esse problema, Kohn e Sham [22] propuseram uma maneira alternativa, onde reescreve-se o funcional (equação 3.8) da seguinte maneira:

$$E[n] = T_S[n] + V_H[n] + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d(\vec{r}) + E_{XC}[n] \quad (3.10)$$

com

$$E_{XC}[n] = (T_e[n] - T_S[n]) + (U[n] - V_H[n]), \quad (3.11)$$

sendo $T_s[n]$ o funcional de energia cinética para um sistema de elétrons não-interagentes, e $V_H[n]$ é o funcional de Hartree, ou energia clássica eletrostática para uma dada densidade n ,

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d(\vec{r}) \int d(\vec{r}') \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.12)$$

O funcional $E_{XC}[n]$, conhecido como funcional de troca-correlação, definido efetivamente pela equação 3.11, carrega toda a nossa ignorância, e necessita de aproximações.

3.3.2 Equações de Kohn-Sham

Como consequência do teorema de HK, a energia eletrônica do sistema no estado fundamental é obtida minimizando o funcional (equação 3.8) em relação à densidade eletrônica com o vínculo do número de partículas constante:

$$\delta \left\{ E[n] - \mu \left[\int n(\vec{r})d\vec{r} - N_e \right] \right\} = 0$$

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} \Big|_{n=n_0} = \mu \quad (3.13)$$

onde o multiplicador de Lagrange μ representa fisicamente o potencial químico do sistema.

Em 1965 Kohn e Sham [22] propuseram uma maneira prática de complementar as idéias expostas nos teoremas de HK. A idéia fundamental consiste em utilizar o funcional 3.10. O ponto crucial é notar que a minimização desse funcional é equivalente a encontrar o estado fundamental de um sistema de partículas não-interagentes sujeito ao potencial local efetivo.

$$V_{eff}(\vec{r}, n) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}, n), \quad (3.14)$$

com

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (3.15)$$

Uma maneira de se encontrar o estado fundamental é resolver as chamadas equações de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}, n) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.16)$$

Com isso, a densidade do estado fundamental é dada por

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.17)$$

Com este esquema proposto por Kohn e Sham [22], vemos que é possível representar exatamente o problema multieletrônico por um conjunto equivalente de equações de um elétron. Como o potencial depende da densidade, essas equações são resolvidas de forma autoconsistente. Se conhecermos a energia de troca e correlação de maneira exata, então sua derivada funcional com respeito à densidade nos permitirá introduzir um potencial que incluirá de maneira exata os efeitos de troca e correlação. No entanto, essa forma exata não é conhecida.

A energia total pode ser obtida via autovalores ε_i , corrigindo-se o resultado devido a termos de contagem dupla e outros fatores. A forma final fica

$$E[n] = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[n] - \int V_{XC}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.18)$$

3.3.3 Potencial de Troca e Correlação

Como a forma exata de E_{XC} não é conhecida, devemos fazer aproximações para este funcional. A aproximação mais comum utilizada é a aproximação da densidade local (LDA), na qual o termo de troca-correlação é descrito como:

$$E_{XC}[n] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.19)$$

onde $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com densidade n . De acordo com a LDA, cada elemento do volume contribui para a energia total de troca e correlação como se fosse um sistema homogêneo com a mesma densidade. A energia ε_{xc}^{hom} foi obtido por Ceperley e Alder [23] e a parametrização desses resultados numéricos por Perdew e Zunger [24] é atualmente o esquema mais utilizado para cálculos de energia total via LDA.

A não ser que a densidade varie lentamente no espaço, a energia de troca e correlação calculada via densidade local não é uma boa aproximação. A aproximação normalmente utilizada no formalismo de KS é expressar o funcional E_{XC} em termos da aproximação de gradiente generalizado da densidade eletrônica (GGA)

$$E_{XC}[n] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[n, \vec{\nabla}n]n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.20)$$

Onde $\varepsilon_{xc}^{GGA}[n, \vec{\nabla}n]$ é a energia de troca e correlação por partícula que agora depende não só de $n(\vec{r})$ mas também do $\vec{\nabla}n$. Existem várias propostas na literatura para ε_{xc}^{GGA} , mas para o presente trabalho iremos utilizar a versão totalmente *ab initio* de Perdew, Burke e Ernzerhof [25].

Empiricamente, são conhecidas determinadas tendências da aproximação LDA: subestima-se o valor da constante de rede entre 1-3%, os *bulk modulus* são superestimados entre 8 e 18 % e em geral as energias de coesão não são obtidas com precisão devido ao erro cometido ao calcular a energia do átomo via um sistema homogêneo.

Como citado anteriormente, o GGA corrige alguns desses problemas do LDA, mas isso não é válido necessariamente para todos os sistemas [26].

3.4 Pseudopotencial

Os elétrons em um sólido dividem-se basicamente em dois tipos:

- Os elétrons próximos aos núcleos atômicos que sentem um forte potencial atrativo, tendo pouca participação nas ligações químicas. A região que é formada pelo núcleo atômico e os elétrons mais internos denominamos de caroço. A principal contribuição das funções de onda dos elétrons do caroço para a ligação química é forçar as funções de onda dos elétrons de valência a serem ortogonais aos autoestados de caroço;

- Os elétrons de valência têm uma grande participação nas ligações químicas, determinando portanto a maior parte das propriedades físicas de um sólido ou de uma molécula. Devido à blindagem pelos elétrons de caroço, é razoável imaginarmos que esses elétrons de valência “sentem” um potencial efetivo (atração nuclear mais blindagem pelos elétrons do caroço) mais suave. Além disso as propriedades associadas aos elétrons de valência, longe da região de caroço, devem ser bem descritas por esse potencial efetivo, ou “pseudopotencial”.

Em estrutura eletrônica a maioria dos pseudopotenciais são gerados a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons. Dentro da DFT isto é feito resolvendo-se autoconsistentemente a equação radial de KS [22] para os orbitais de KS.

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V[n] \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (3.21)$$

onde $V[n]$ é o potencial autoconsistente de um elétron,

$$V[n] = -\frac{Z}{r} + V_H[n] + V_{XC}[n], \quad (3.22)$$

e $n = n(r)$ é a densidade eletrônica total, $V_H[n]$ é o potencial de Hartree e $V_{XC}[n]$ é o potencial de troca e correlação.

A maioria dos pseudopotenciais construídos satisfazem quatro condições gerais:

(i) - As pseudofunções de onda de valência (PS) geradas usando-se o pseudopotencial não devem conter nodos. Isso vem do fato de que desejamos construir pseudofunções de onda mais suaves e portanto as oscilações associada aos nodos são indesejáveis;

(ii) - Para cada orbital de valência de momento angular l , a partir de um raio de corte r_c escolhido, a pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (AE).

$$R_i^{PS}(r) = R_i^{AE}(r) \quad r > r_c; \quad (3.23)$$

(iii) - Para os mesmos orbitais do item (ii), a carga eletrônica contida em uma esfera de raio r_c para as funções de onda PS e AE devem ser iguais

$$\int_0^{r_c} |R_i^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_i^{AE}(r)|^2 r^2 dr; \quad (3.24)$$

(iv) - Os autovalores associados aos orbitais acima, obtidos via o cálculo utilizando-se o pseudopotencial, devem ser idênticos aos de um cálculo com todos os elétrons, ou seja, $\epsilon_i^{PS} = \epsilon_i^{AE}$.

Se o pseudopotencial obedece às condições acima, ele é dito ser um pseudopotencial de norma conservada [29].

Na prática, resolve-se inicialmente um cálculo atômico com todos os elétrons presentes, e para os orbitais de valência, para $r < r_c$, propõe-se uma forma funcional para os pseudos-orbitais que satisfaça as condições (i)-(iv), e que forneça pseudopotenciais suaves.

Uma vez obtida uma pseudofunção de onda, o pseudopotencial blindado é então encontrado pela inversão da equação radial de Schrödinger (3.21):

$$V_{scr}^{PS}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)]. \quad (3.25)$$

A blindagem dos elétrons de valência depende fortemente do ambiente em que eles são colocados. Se removermos o efeito dos elétrons da valência e gerarmos um potencial iônico, podemos então usá-lo num procedimento autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes. Isto é feito retirando-se os potenciais $V_H^{PS}[n_{val}]$ e $V_{XC}[n_{val}]$ do potencial blindado calculado para as pseudofunções de onda da valência, onde n_{val} é a densidade total de valência, obtida via as pseudofunções de onda. Devemos notar que o procedimento acima resulta em um pseudopotencial distinto para cada componente de momento angular.

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{XC}(r). \quad (3.26)$$

O operador pseudopotencial iônico total pode ser escrito como:

$$\hat{V}_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_l V_{nlocal,l}(r) \hat{P}_l, \quad (3.27)$$

onde $V_{ion,local}^{PS}(r)$ é o chamado potencial local, ou seja, a parte que não depende de l , e

$$V_{nlocal,l}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,local}^{PS}(r) \quad (3.28)$$

é o chamado potencial não-local (semilocal) para a componente do momento angular l , sendo \hat{P}_l o projetor para as l -ésima componente do momento angular da função de onda.

O potencial semilocal, equação 3.28, pode ser transformado em uma forma totalmente não-local usando o procedimento de Kleinman e Bylander [30]

$$V_{nlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nlocal,l}(r)\phi_l^{PS}\rangle \langle \phi_l^{PS} V_{nlocal,l}(r)|}{\langle \phi_l^{PS} | V_{nlocal,l}(r) | \phi_l^{PS} \rangle}, \quad (3.29)$$

onde $V_{nlocal,l}$ é o potencial da equação 3.28. ϕ_l^{PS} é a pseudofunção de onda atômica de momento angular l , incluindo a componente do momento angular para a qual o pseudopotencial foi calculado. Esta separação do pseudopotencial em parte local e não-local aumenta bastante a eficiência dos códigos computacionais que utilizam pseudopotenciais. No caso do programa SIESTA, que utilizaremos nesse trabalho, esta separação em potencial local e não-local é muito importante, como analisaremos na seção 3.5.2.

3.4.1 Pseudopotencial Troullier-Martins

O pseudopotencial de Troullier-Martins [31] (TM) é um exemplo de pseudopotencial suave, pois mostra uma rápida convergência na energia total calculada do sistema, e portanto, uma rápida convergência das propriedades do sistema, com respeito ao aumento do número de funções base.

No desenvolvimento de um pseudopotencial mais suave, TM consideraram uma generalização do procedimento de Kerker [32], no qual podemos gerar e parametrizar pseudopotenciais de norma conservada [29]. O primeiro passo é fazer com que a pseudofunção de onda dentro do raio de corte r_c seja uma função analítica, que comporta-se como r^l para r pequeno e não tem nodos. A pseudofunção de onda de Kerker é definida como:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)] & \text{se } r \leq r_c, \end{cases} \quad (3.30)$$

onde $p(r)$ é um polinômio de ordem $n = 4$

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i. \quad (3.31)$$

O coeficiente c_1 é omitido para evitar a singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$. Os quatro outros coeficientes são determinados pelas condições de pseudopotencial de norma conservada [29].

O pseudopotencial blindado é obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger

$$V_{scr,l}^{PS}(r) = \begin{cases} V^{AE}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{(l+1)p'(r)}{2r} + \frac{p''(r)+[p'(r)]^2}{2} & \text{se } r \leq r_c . \end{cases} \quad (3.32)$$

A vantagem desse procedimento é que a pseudofunção de onda $R_l^{PS}(r)$ e o pseudopotencial blindado $V_{scr,l}^{PS}(r)$ são funções analíticas para $r < r_c$.

A construção de Troullier-Martins (TM) [31], que é uma generalização do método de Kerker [32], foi aumentar a ordem n do polinômio $p(r)$, pois os coeficientes adicionais darão o grau de liberdade variacional necessário para aumentar a suavidade dos pseudopotenciais, sem aumentar o raio de corte.

O polinômio $p(r)$ usado por TM é de ordem seis em r^2 , ou seja,

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}. \quad (3.33)$$

A Fig. 3.1 mostra a função de onda real (linha cheia) e a pseudofunção (linha tracejada) para os orbitais $2s$ e $2p$ do carbono.

Para alguns átomos é necessário o uso de uma correção não linear na interação de *exchange* e correlação entre caroço e valência [27]. Essa correção é necessária porque há um grande *overlap* entre as densidades eletrônicas do caroço e de valência. Um exemplo desses átomos são os metais de transição. Vários trabalhos mostram que um tratamento apurado na interação de *exchange* e correlação entre caroço e valência é essencial para uma boa descrição dos momentos e energias magnéticas desses sistemas.

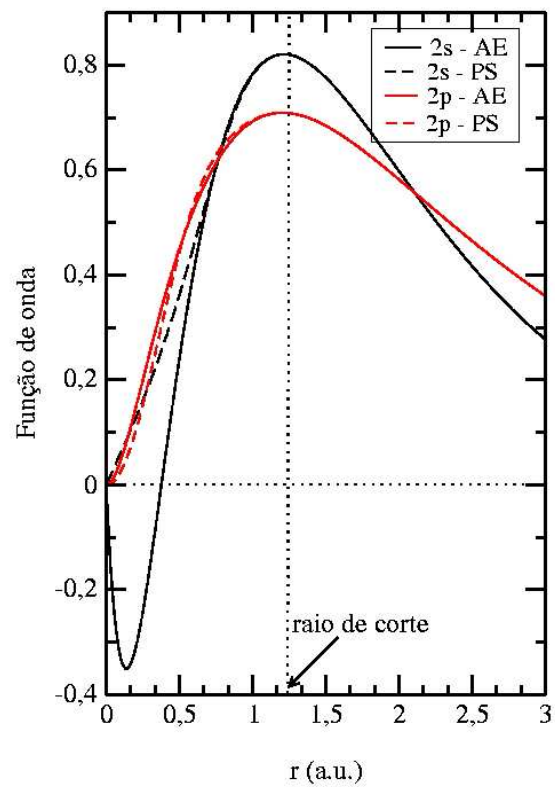


Figura 3.1: Funções de onda de valência obtidas via um cálculo com todos os elétrons (AE) e via um cálculo com pseudopotenciais (PS). As funções AE são representadas pelas linhas cheias e as PS pelas linhas tracejadas.

3.5 Implementação Numérica

3.5.1 Combinação Linear de Orbitais Atômicos

Os auto-estados ψ_i , os quais satisfazem a equação $H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$, podem ser escritos como uma combinação linear de funções similares aos orbitais atômicos centrados sobre os sítios atômicos.

Qualquer função de onda ψ_i deve satisfazer o teorema de Bloch, ou seja, $\psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$, com \vec{R} sendo um vetor da rede direta ou de Bravais. Então, podemos escrever ψ_i como:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\alpha=1}^n c_{i\alpha}(\vec{k})\Phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \quad (3.34)$$

onde n é o número de funções de base, sendo α um índice duplo que denota o átomo e as funções centradas nesse átomo. $\Phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k})$ é dado por

$$\Phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_t} \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_t) \quad (3.35)$$

com ϕ_{α} sendo uma função de onda atômica ou similar, centrada no átomo α da base. Nas expressões acima, $\vec{R}_t = \vec{\tau}_{\alpha} + \vec{R}$, sendo $\vec{\tau}_{\alpha}$ o vetor que localiza o átomo α na célula unitária, e \vec{R} é um vetor da rede de Bravais. Os $c_{i\alpha}$ são os coeficientes da expansão .

Temos, então, que o autovalor é dado por

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{\alpha\alpha'}^n c_{i\alpha}^* c_{i\alpha'} H_{\alpha\alpha'}(\vec{k})}{\sum_{\alpha\alpha'}^n c_{i\alpha}^* c_{i\alpha'} S_{\alpha\alpha'}(\vec{k})} \quad (3.36)$$

onde $H_{\alpha\alpha'} = \langle \Phi_{\alpha} | H | \Phi_{\alpha'} \rangle$ são os elementos de matriz do hamiltoniano H e $S_{\alpha\alpha'} = \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{\alpha'} \rangle$ são os elementos da matriz de *overlap*. Os coeficientes $c_{i\alpha}$ podem ser obtidos via minimização dos $\varepsilon_i(\vec{k})$.

3.5.2 Construção do Hamiltoniano

O hamiltoniano de KS tem a seguinte forma:

$$H_{KS} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}', n) \right] \quad (3.37)$$

que, sob a separação em potenciais locais (longo alcance) e não locais (curto alcance) para o potencial $V_{ion}(\vec{r})$, segundo esquema de Kleinman-Bylander [30], se transforma em:

$$H_{KS} = \left[T + \sum_{at} \left(V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nl}(\vec{r}) \right) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}', n) \right]. \quad (3.38)$$

A parte local do pseudopotencial é um operador de longo alcance, que além do raio de corte do pseudopotencial toma a forma Z/r , onde Z é a carga do pseudo-íon (carga atômica menos a carga dos elétrons do caroço). No SIESTA existe uma maneira especial de descrever esse termo com o objetivo de eliminar o longo alcance em r . O que é feito nesse código é separar a carga eletrônica em duas contribuições: uma soma da carga dos átomos neutros e isolados (n_0) e uma carga de deformação (δn) que leva em conta a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}) = \sum_{at} n_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta n(\vec{r}). \quad (3.39)$$

Dada a linearidade da equação de Poisson, essa decomposição se transmite ao potencial de Hartree:

$$V_H(\vec{r}; n) = V_H(n_0 + \delta n) = V_H(n_0) + V_H(\delta n_0) = V_H(n_0) + \delta V_H. \quad (3.40)$$

Define-se então o potencial de um átomo neutro (V_{at}^{neutro}) como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga n_0 . O teorema de Gauss afirma que para cada átomo, devido a neutralidade de carga, além do raio de corte do orbital mais estendido, este potencial se anulará.

Já a parte não local do pseudopotencial, V_{at}^{nl} , de curto alcance, dependente do momento angular, se separa segundo o esquema descrito por Kleinman-Bylander [30]. Logo, podemos escrever

$$H_{KS} = \left[T + \sum_{at} V_{at}^{nl}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}', n) \right]. \quad (3.41)$$

Os dois primeiros termos da equação 3.41 envolvem integrais de dois centros dos orbitais atômicos da base, que são calculadas no espaço recíproco e armazenam-se em função da distância interatômica. De modo análogo são calculadas as matrizes de *overlap*.

Os três últimos elementos da equação 3.41 são calculados através de somas discretas em uma malha (*grid*) tridimensional no espaço real. O terceiro termo é a soma dos potenciais dos átomos neutros, que são potenciais locais e esfericamente simétricos. Esses são facilmente tabulados em função de sua distância ao núcleo e seu valor em cada ponto do *grid 3D* é calculado por interpolação. Os dois últimos termos dependem da densidade de carga no espaço real, que é calculada em cada ponto do *grid* através da matriz densidade monoelétrica n_{lj} . Essa é definida a partir das autofunções do hamiltoniano, $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$, como:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_l c_{il}(\vec{k}) \Phi_l(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3.42)$$

$$n_{lj} = \sum_i^{occ} \sum_{\vec{k}}^{occ} e^{i\vec{k}\vec{R}_l} e^{i\vec{k}\vec{R}_j} c_{li}^*(\vec{k}) c_{ji}(\vec{k}) \quad (3.43)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{lj} n_{lj} \phi_l(\vec{r} - \vec{R}_l) \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.44)$$

onde Φ_l são os orbitais de Bloch que provém dos orbitais atômicos ϕ_l centrados em \vec{R}_l (ver seção 3.5.1) e n é a densidade eletrônica total.

Em cada ponto que se discretiza no espaço calcula-se a densidade de carga, o potencial de Hartree, o potencial de troca e correlação e o potencial do átomo neutro. Para o cálculo desses valores são necessárias as somas apenas sobre pontos em que os orbitais da base se interceptam (*overlap*).

Logo, a energia total, segundo o esquema proposto no código SIESTA, é dada por

$$E_{total} = T + V^{nl} + E^{neutro} - E^{ion} + \int V^{neutro}(\vec{r})\delta n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \delta V^H(\vec{r})\delta n(\vec{r})d\vec{r} + \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})dr. \quad (3.45)$$

3.6 Orbitais Atômicos

Para resolvermos a equação de KS [22] necessitamos utilizar um conjunto de funções de base na descrição dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$.

O programa SIESTA faz uso de orbitais atômicos numéricos (NAO - *Numerical Atomic Orbitals*) e estes são obtidos através da resolução da equação de Schrödinger para os pseudo-átomos isolados, com as mesmas aproximações para o pseudopotencial e potencial de troca e correlação que serão utilizados posteriormente [20, 33]. A localização restrita nas funções de base está imposta pelas condições de contorno, adicionando ao *PS* um potencial confinante divergente ou multiplicando a função de onda de um átomo livre por uma função de corte. As principais características desses orbitais são o número de funções base e alcance.

3.6.1 Número de Orbitais por Átomo

O número de funções de base por átomo depende de um compromisso entre a qualidade do cálculo e a demanda computacional. Podemos ter bases bastante simples, como uma *single- ζ* (SZ) descrita abaixo, até bases mais completas, como *double- ζ* (DZ), *multiple- ζ* (MZ), ou adicionando também uma flexibilização angular, que chamamos de função de polarização (P).

Uma base SZ, também conhecida como base mínima, tem somente uma função radial para cada canal de momento angular e somente para os estados ocupados na valência do átomo isolado. Dessa forma, cálculos rápidos são realizados com um grande número de átomos e as tendências quali-

tativas das ligações químicas e uma boa descrição da banda de valência são obtidas. Essa base é muito simples para ser usada em cálculos que requerem uma grande flexibilidade, tanto radial como angular, como por exemplo em situações onde há transferência de carga.

Partindo de uma base SZ, para obtermos uma melhor descrição da parte radial é necessário adicionar uma segunda função por canal de momento angular, chamada *double- ζ* . Uma extensão da idéia de *split valence* utilizada em química quântica é empregada pelo SIESTA para construção das DZ's. A idéia básica é adicionar um segundo orbital numérico que reproduza a função de base original a partir de um determinado raio R_{DZ} e que seja suave na origem com $r^l(a - br^2)$, onde os parâmetros a e b se ajustam de modo que esta segunda função e sua derivada sejam contínuas em R_{DZ} . Finalmente, podemos gerar exatamente o mesmo espaço de Hilbert inicial (mas agora com a flexibilidade de duas funções de base) tomando a diferença entre a função de base original e esta nova função suave. A vantagem desta segunda função é que ela está estritamente localizada em um raio R_{DZ} , menor que o raio de corte original (r_c), o que reduz o custo computacional. Desta mesma forma este esquema é utilizado para calcular *multiple- ζ* , bastando escolher outros valores para o raio R_{DZ} .

A flexibilidade angular se obtém adicionando camadas de momentos angulares mais altos do que o estritamente necessário para descrever os elétrons dos átomos isolados. O procedimento para gerar esses orbitais polarizados utilizado no SIESTA é o uso de polarização perturbativa, ou seja, na presença de um campo elétrico uniforme. Dessa forma, podemos resolver a equação de Schrödinger para o átomo na presença de um campo elétrico e isolar a componente do momento angular que nos interessa.

3.6.2 Alcance dos Orbitais

Uma das grandes vantagens dos orbitais atômicos estritamente localizados está no fato de que as interações que devem ser consideradas se

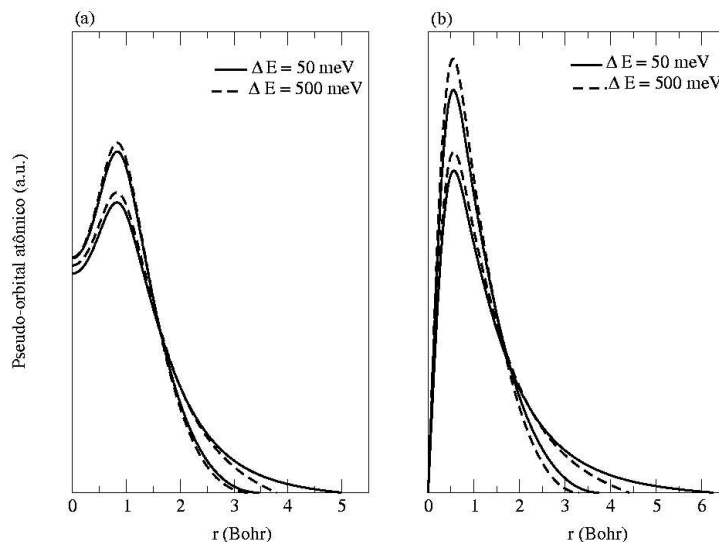


Figura 3.2: Em (a) e (b) representamos a primeira e segunda ζ para o orbital 2s e 2p do C, respectivamente, onde a linha cheia representa um $\Delta E=50$ meV e a linha tracejada $\Delta E=500$ meV.

estendam em uma região finita de átomos vizinhos. Um dado orbital é insensível ao aumento do tamanho do sistema, portanto, este não poderá interagir com os novos orbitais a serem introduzidos na supercélula se estes estiverem além dos seu raio de corte.

Para as bases estritamente localizadas o problema é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções de base. O esquema proposto, no qual todos os raios são definidos a partir de um só parâmetro é baseado na utilização de um potencial externo que causa um confinamento exato das funções de base a partir de um determinado raio de corte. Esse potencial é adicionado ao hamiltoniano do átomo isolado em um cálculo utilizando-se pseudopotencial. Sua presença causa um aumento no valor da energia do orbital (*energy shift*). Esse *energy-shift* é então o parâmetro utilizado para definir o alcance das funções de base. Se cortarmos todos os raios de maneira que este incremento seja o mesmo para todos eles,

geramos uma base balanceada que evita transferências de cargas espúrias.

Na Fig. 3.2 mostramos os diferentes raios de corte obtidos para os pseudo-orbitais atômicos obtidos quando submetemos as pseudofunções à diferentes *energy shifts* (ΔE), sendo que a linha cheia corresponde a $\Delta E=50$ meV e a linha tracejada a $\Delta E=500$ meV.

3.7 BSSE

O uso de funções de base espacialmente localizadas tem uma vantagem sobre bases que são “homogêneas” sobre o sistema (como base de ondas planas), que é o número reduzido de funções necessárias para uma dada qualidade de resultado. Entretanto, o cálculo de propriedades tais como energia de ligação, que envolvem a comparação de cálculos feitos utilizando-se um número diferente de átomos no sistema, tem um erro intrínseco quando bases localizadas são utilizadas. Esse erro é conhecido como erro de superposição de base (BSSE - *basis set superposition error*), e sua origem está no número distinto de funções de base que são utilizadas em cada estágio do cálculo. Essa diferença de número causa um desbalanço nos resultados, e portanto um erro quando diferenças de energia são calculadas. Os efeitos do BSSE mostram-se menores com o aumento da base (é maior para uma base SZP do que para uma base DZP).

Uma maneira de corrigir os efeitos causados pela BSSE é utilizar o método de correção de *counterpoise* [36, 37]. Para ilustrar este método, vamos considerar um sistema de duas moléculas A e B, cada uma delas com conjuntos de funções base denotados por a e b, respectivamente. Estas duas moléculas irão formar um sistema AB com um conjunto combinado de funções base ab. Então, a expressão para a energia de ligação do sistema é:

$$E_b^0 = E_T^*(AB)_{ab} - [E_T(A)_a + E_T(B)_b], \quad (3.46)$$

onde $E_T(X)$ ($X= A, B, AB$) são as energias totais para os diferentes sistemas, e $*$ denota a geometria final do sistema. A correção BSSE é feita partindo-se da geometria final do sistema AB e calculando a energia total do sistema A com o conjunto de funções base ab, tendo as funções base b localizadas na posição correspondente ao sistema B, sem a presença explícita dos átomos do sistema B. Usado o mesmo procedimento para o sistema B, a correção de counterpoise pode ser escrita como:

$$\Delta E^{CP} = E_T^*(A)_{ab} + E_T^*(B)_{ab} - [E_T(A)_a + E_T(B)_b]. \quad (3.47)$$

Desta forma, a energia de ligação dos sistema, com correção de counterpoise, passa a ser $E_b = E_b^0 - \Delta E^{CP}$.

Capítulo 4

Fulerenos Isolados

O objetivo maior dessa tese é o estudo da adsorção de fulerenos em superfície de silício Si(100). Para entender a interação dessas moléculas de fulerenos com a superfície de silício Si(100):H é necessário antes, conhecer as propriedades das moléculas isoladas. A idéia central é utilizar o átomo de silício do heterofulereo $C_{59}Si$ para ancorar fulerenos de uma maneira organizada na superfície de silício Si(100):H. Portanto, o primeiro passo é estudar se o átomo de silício na $C_{59}Si$ pode ser um sítio para a adsorção de outros átomos ou moléculas, ou seja, se forma ou não uma ligação estável com outros átomos e moléculas.

Nesta linha, estudaremos as moléculas $C_{59}SiH$ e $(C_{59}Si)_2$, que além de nos darem a informação da reatividade do átomo de silício na $C_{59}Si$, podem ser utilizadas, posteriormente, como fonte para a adsorção de moléculas de $C_{59}Si$ em Si(100):H.

Uma outra molécula que também pode ser adsorvida em Si(100):H, via ligação de seu átomo de Si com um átomo de Si da Si(100):H, é o fulereo endoédrico $N@C_{59}Si$. O interesse nesse tipo de molécula é utilizar o *spin* do endoátomo (nitrogênio) na computação quântica. A idéia é obter uma geometria bem definida para fulerenos endoédricos $N@C_{59}Si$ adsorvidos em Si(100):H, via a ligação $Si_{surper} - Si_{N@C_{59}Si}$. Além disso iremos investigar

se é possível uma maneira dos endoátomos vizinhos interagirem. Para tal propósito é necessário saber como o átomo de nitrogênio comporta-se no interior da molécula $N@C_{59}Si$, ou seja, se há uma interação dele com a molécula $C_{59}Si$.

Por fim, uma outra funcionalização possível de fullerenos com superfícies de silício Si(100):H, pode ser via a ligação do átomo de nitrogênio da molécula de $C_{60}N$ com um átomo de Si da superfície Si(100):H. Para tal funcionalização, é necessário saber se o átomo de nitrogênio da molécula $C_{60}N$ interage com outros átomos ou moléculas, formando ligações estáveis. A reatividade do átomo de nitrogênio é fundamental para uma possível adsorção da molécula $C_{60}N$ em Si(100):H. Uma estimativa para essa reatividade pode ser obtida via a ligação desse átomo de nitrogênio com um átomo de hidrogênio ($C_{60}NH$).

Portanto, nesse capítulo apresentaremos um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas das seguintes moléculas isoladas: $C_{59}Si$, $C_{59}SiH$, $(C_{59}Si)_2$, $N@C_{59}Si$, $C_{60}N$ e $C_{60}NH$, as quais estarão envolvidas diretamente na adsorção(reação) com a superfície Si(100):H.

O estudo dessas moléculas isoladas é realizado através de simulações de primeiros princípios, onde se faz uso do programa computacional SIESTA [20]. A abordagem metodológica é baseada na teoria do funcional da densidade [21, 22], onde as equações de Kohn-Sham são resolvidas dentro da aproximação do gradiente generalizado da densidade (GGA) para o potencial de troca-correlação, parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof [25]. O potencial do caroço iônico é representado pelo pseudopotencial de norma conservada de Troullier-Martins [31]. As funções de base para todos os átomos consiste de pseudo-orbitais atômicos duplo- ζ , acrescidos de uma função de polarização (DZP). Para o cálculo autoconsistente dos elementos de matriz do hamiltoniano, a densidade de carga é representada em uma malha regular tridimensional de 0,09 Å, equivalente a uma energia de corte de 300 Ry se uma base de onda planas fosse utilizada. As

estruturas relaxadas são obtidas pela minimização da energia total através do método do gradiente conjugado. No nosso caso, as forças residuais nos átomos são menores do que $0,03 \text{ eV}/\text{Å}$. Condições periódicas de contorno são utilizadas e para evitar interações espúrias entre as imagens, utilizamos uma supercélula cúbica simples de parâmetro de rede igual a 30 Å . As energias de ligação são todas corrigidas via correção de counterpoise [36].

4.1 C_{60} e o Heterofulereo $C_{59}Si$

Como descrito no capítulo 2, o C_{60} e seus parentes, conhecidos como fulerenos, atraíram um grande interesse desde sua descoberta em 1985. Todo este interesse é refletido em uma quantidade enorme de estudos experimentais e teóricos, devido as suas exclusivas propriedades físicas e químicas, com grandes possibilidades de aplicações como novos materiais.

Nos últimos anos muitos esforços experimentais e teóricos foram feitos no estudo de fulerenos endoédricos, exoédricos, assim como substitucionalmente dopados devido às suas promissoras propriedades físicas e químicas, e suas potenciais aplicabilidades. Em particular, a síntese do heterofulereo $C_{59}Si$ foi recentemente relatada [38–46] e suas propriedades foram também teoricamente estudadas [41–51].

O interesse nestas moléculas reside na possibilidade de uma alteração controlada das propriedades eletrônicas da molécula de C_{60} através de uma dopagem substitucional. Silício dopando substitucionalmente nanotubos de carbono também já foi estudado teoricamente [52,53]. A proposta teórica é a utilização dos átomos de Si como sítio para a adsorção de outros átomos ou moléculas, ou seja, na funcionalização dos nanotubos de carbono [54–56].

O nosso passo inicial no estudo de fulerenos dopados foi obter a estrutura relaxada da molécula de C_{60} , Figura 4.1-a. As distâncias de ligação (C_{60} tem dois tipos de ligações, entre hexágonos adjacentes HH e entre hexágonos e pentágonos HP) são mostradas na Tabela 4.1. Os resultados obtidos estão em bom acordo com os resultados experimentais e teóricos

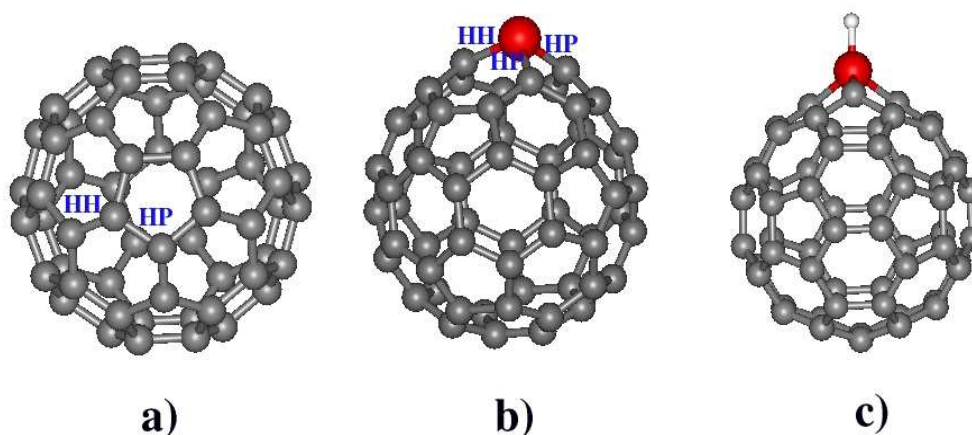


Figura 4.1: Estruturas relaxadas das moléculas a) C_{60} , b) $C_{59}Si$ e c) $C_{59}SiH$. O átomo de silício é representado em vermelho e hidrogênio em branco, sendo os átomos de C representados pelas esferas cinza.

presentes na literatura [13, 14]. Experimentalmente, as ligações HH são de 1,40 Å e as HP 1,46 Å, enquanto obtemos 1,42 Å e 1,47 Å, respectivamente. Dentro da aproximação do pseudopotencial, temos um total de 240 elétrons de valência, que são distribuídos em 120 orbitais de Kohn-Sham. Devido à simetria icosaédrica da molécula, os orbitais ocupados de energia mais alta (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) têm degenerescência igual a cinco, enquanto os orbitais desocupados de mais baixa energia (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*) têm degenerescência três. Como mostrado na Figura 4.2-a, a diferença de energia que obtivemos entre HOMO-LUMO foi de 1,60 eV. A diferença HOMO-LUMO obtida teoricamente por outros autores varia dentro de um intervalo de 1,6 - 2,05 eV, dependendo do tipo de cálculo realizado.

Como todos os átomos de carbono são equivalentes no C_{60} a substituição de um átomo de C por um átomo de Si nos leva a um único isômero. Definindo a energia de ligação ou de atomização das moléculas $C_{59}Si$ e C_{60} como a diferença entre a energia das moléculas e a energia dos átomos separados (em suas configurações de mais baixa energia), obtemos que energia

Tabela 4.1: Distâncias de ligação, em Å, para as moléculas de C_{60} , $C_{59}Si$ e $C_{59}SiH$.

	C_{60}	$C_{59}Si$	$C_{59}SiH$
$C - C(HH)$	1,42	1,42	1,42
$C - C(HP)$	1,47	1,47	1,47
$C - Si(HH)$		1,79	1,83
$C - Si(HP)$		1,84	1,86
$Si - H$			1,51

de ligação do $C_{59}Si$, Figura 4.1-b, é 0,08 eV/átomo menor do que a energia de ligação da molécula de C_{60} . Apesar desse valor ser alto, note que essa molécula já foi sintetizada experimentalmente [38–46]. As modificações das distâncias de ligação estão associadas com as ligações Si-C, que são maiores, cerca de 27 %, do que as ligações C-C do C_{60} . Assim, o átomo de silício tende a “sair” fora da esfera original do C_{60} , formando assim um “calombo”. A distância do átomo de Si ao centro da molécula é cerca de 0,45 Å maior do que a do C no C_{60} original. Esse “calombo” é devido às ligações Si-C serem maiores do que as C-C e ao fato do Si fortemente preferir uma hibridização sp^3 . As distâncias de ligação do $C_{59}Si$ estão na Tabela 4.1. A diferença HOMO-LUMO passa agora a ser de 1,17 eV, cerca de 27 % menor do que no C_{60} .

Como já mencionamos, a molécula de C_{60} tem o HOMO com degenerescência cinco e o LUMO com degenerescência três. Isso é reflexo da simetria icosaédrica da molécula. Quando substituímos um carbono por um silício, a simetria da molécula é drasticamente reduzida para C_s . Neste caso, não é possível ter níveis eletrônicos degenerados. Portanto, as degenerescências do HOMO e LUMO são removidas. Os níveis que derivam do HOMO do C_{60} são desdobrados basicamente em quatro níveis quase-degenerados, mais um, a uma posição de 0,06 eV abaixo e 0,1 eV acima em energia, respectivamente, em relação a posição do HOMO original do

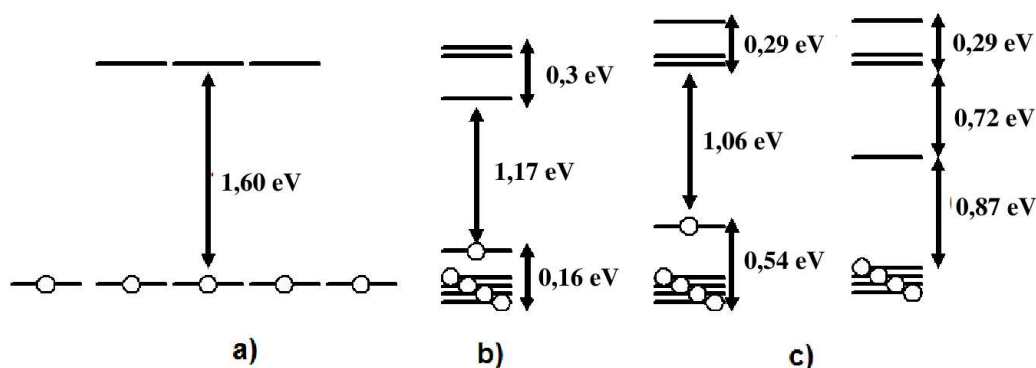


Figura 4.2: Esquema representativo dos níveis próximos ao *gap* de energia (HOMO- LUMO) a) C_{60} , b) $C_{59}Si$ e c) $C_{59}SiH$. A posição dos níveis das moléculas $C_{59}Si$ e $C_{59}SiH$ são representados com referência ao HOMO e LUMO do C_{60} . Em c) o lado direito(esquerdo) corresponde aos níveis *down(up)* da molécula $C_{59}SiH$. Os círculos em branco nos casos a) e b) correspondem à uma dupla ocupação dos níveis. Os níveis estão alinhados com relação ao potencial médio.

C_{60} . Dos três níveis oriundos do LUMO do C_{60} , dois sofrem um deslocamento de aproximadamente 0,06 eV para energias mais altas e outro um deslocamento para energias mais baixas, de 0,24 eV em relação a posição do LUMO original do C_{60} . Esses níveis na região do *gap* são mostrados na Figura 4.2-b. Através de uma análise das isosuperfícies da densidade carga, Figura 4.3, do HOMO e do LUMO da molécula $C_{59}Si$, podemos observar que eles possuem claras contribuições do átomo de silício. Em particular, o LUMO é fortemente localizado no átomo de Si.

4.1.1 $C_{59}SiH$

Como o átomo de silício encontra-se tri-coordenado na molécula de $C_{59}Si$ é de se esperar que ele tenha um caráter reativo, ou seja, que seja um centro para ligações com outros átomos ou moléculas. Desta forma, estudamos o sistema $C_{59}SiH$, onde um átomo de hidrogênio se liga ao Si.

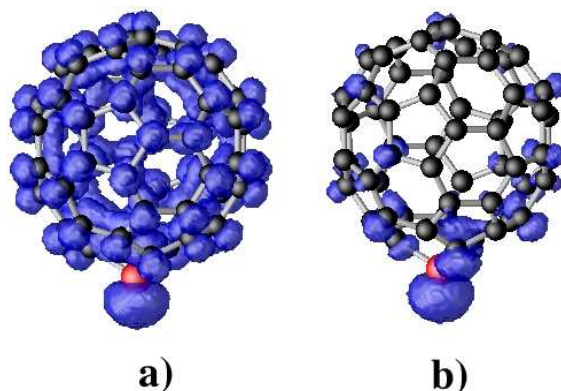


Figura 4.3: Em azul, isosuperfície ($0,001e/Bohr^3$) para a densidade de carga na molécula $C_{59}Si$ a) HOMO e b) LUMO.

A energia de ligação E_b , definida como

$$E_b = -[E_T(C_{59}SiH) - [E_T(C_{59}Si) + E_T(H)]] \quad (4.1)$$

onde $E_T(X)$ ($X = C_{59}SiH, C_{59}Si, H$) são as energias totais para os diferentes sistemas, foi de 3,2 eV. Esse valor de energia de ligação mostra que há a formação de uma ligação forte entre a molécula de $C_{59}Si$ e o átomo de hidrogênio, como era esperado.

Como na molécula $C_{59}SiH$ temos um número ímpar de elétrons, polarização de *spin* torna-se importante. A diferença HOMO-LUMO na molécula $C_{59}SiH$ passa a ser de 0,39 eV, entre canais diferentes de *spin*. Entretanto, para um mesmo canal de *spin*, o menor HOMO-LUMO é de 0,87 eV. Com relação às distâncias de ligação C-Si podemos observar que houve um pequeno aumento com relação às mesmas distâncias na molécula $C_{59}Si$, de cerca de 1% para as ligações C-Si (HH) e 3 % para as ligações C-Si (HP). A distância do silício ao centro da molécula aumentou quando comparado ao $C_{59}Si$, o que resulta em um pequeno aumento do “calombo”, que é agora de 0,48 Å.

4.2 Dímero de $C_{59}Si$ ou $(C_{59}Si)_2$

Além de fulerenos dopados, o C_{60} possui também a habilidade de formar polímeros covalentemente ligados através de muitas rotas, tais como foto-excitação, colisão molecular, tratamentos à alta pressão e à altas temperaturas, assim como através de ionização (transferência de carga) [57].

As moléculas neutras de C_{60} são polimerizadas formando um ou seis cicloadições (moléculas de C_{60} se conectam uma as outras via a formação de duas ligações entre duas ligações tipo HH paralelas). As estruturas polimerizadas observadas do C_{60} incluem dímeros [58], cadeias ortorombicas 1D [59, 60], redes 2D tetraédrica e romboédrica [61, 62], e algumas estruturas 3D [63]. A presença de metais alcalinos pode causar a polimerização espontânea entre moléculas carregadas de C_{60} . A família AC_{60} ($A = K, Rb, Cs$) é o exemplo mais proeminente desses compostos poliméricos, exibindo estrutura 1D [60]. Uma outra estrutura linear de polímeros foi descrita recentemente em Na_2C_{60} [64]. Estruturas similares de dímeros ocorrem em $C_{59}N$, onde o elétron extra que vem do átomo de nitrogênio fica delocalizado na superfície da esfera da molécula, e rende à molécula um caráter reativo [65].

Estes fatos nos motivaram a realizar cálculos de primeiros princípios na investigação de uma estrutura possível para o dímero $(C_{59}Si)_2$. Nosso interesse nesta molécula é a proposta de usá-la como precursora para a adsorção de moléculas de $C_{59}Si$ em superfícies de silício, como exemplo Si(100):H(2x1).

A estrutura proposta para o dímero $(C_{59}Si)_2$ é obtida a partir de duas moléculas $C_{59}Si$ ligadas via seus átomos de silício, como mostrado na figura 4.4. O primeiro passo foi determinar a variação da energia em função da orientação entre as moléculas de $C_{59}Si$. Para isso variamos o ângulo diedral, ϕ , entre as duas moléculas de $C_{59}Si$ para encontrar a geometria de equilíbrio, Figura 4.5-a. A barreira rotacional é pequena, ao redor 0,1

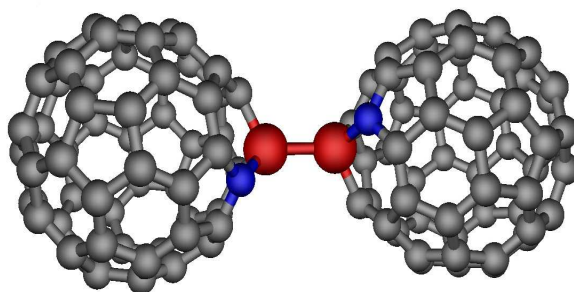
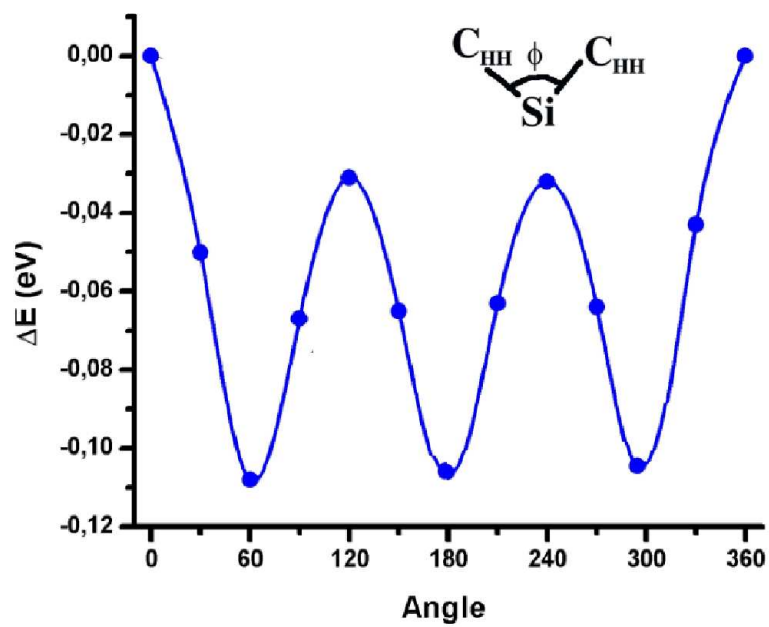


Figura 4.4: Estrutura otimizada da molécula $(C_{59}Si)_2$. Os átomos de Si são representados pelas esferas vermelhas e os átomos de C pelas esferas cinza. As esferas azuis representam os átomos de carbonos os quais serão referência para um ângulo diedral.

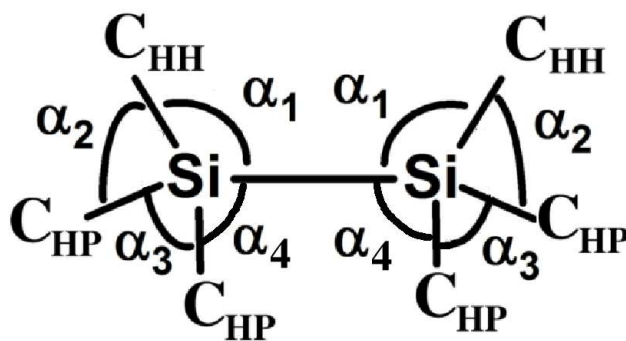
Tabela 4.2: Distâncias de ligação, em Å, no C_{60} , $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$.

	C_{60}	$C_{59}Si$	$(C_{59}Si)_2$
$C - C(HH)$	1,42	1,42	1,42
$C - C(HP)$	1,47	1,47	1,47
$C - Si(HH)$		1,79	1,83
$C - Si(HP)$		1,84	1,86
$Si - Si$			2,36

eV. Encontramos três mínimos, em $\phi = 60^\circ$, $\phi = 180^\circ$ e $\phi = 300^\circ$ quase degenerados. Os ângulos $\phi = 180^\circ$ e $\phi = 300^\circ$ têm uma energia ligeiramente maior, 0,01 e 0,02 eV, respectivamente, quando comparados ao ângulo $\phi = 60^\circ$. Esses valores estão dentro do nosso erro de cálculo. Entretanto, apresentamos resultados para $\phi = 60^\circ$ a seguir. As distâncias finais de ligação do sistema são mostradas na Tabela 4.2. As ligações C-Si são maiores do que na molécula $C_{59}Si$, por aproximadamente 2 % para a ligação de HH e 1 % para as ligações HP. Estes comprimentos de ligações maiores resultam em um pequeno aumento no “calombo” do silício, de 0,45 Å para 0,47 Å.



a)



b)

Figura 4.5: a) Ângulo diedral entre as moléculas $C_{59}Si$ e b) caracterização angular do dímero $(C_{59}Si)_2$.

A geometria local do dímero pode ser caracterizada pelos ângulos mostrados na figura 4.5-b, onde $\alpha_1 = C_{HH} - \widehat{Si} - Si$, $\alpha_2 = C_{HH} - \widehat{Si} - C_{HP}$, $\alpha_3 = C_{HP} - \widehat{Si} - C_{HP}$ e $\alpha_4 = C_{HP} - \widehat{Si} - Si$. Obtivemos $\alpha_1 = 119^{\circ}50'$, $\alpha_2 = 102^{\circ}45'$, $\alpha_3 = 92^{\circ}02'$ e $\alpha_4 = 117^{\circ}88'$. Para a molécula $C_{59}Si$, $\alpha_2 = 101^{\circ}93'$ e $\alpha_3 = 92^{\circ}4'$, essencialmente os mesmos ângulos da molécula $(C_{59}Si)_2$. Na molécula de C_{60} o ângulo entre duas ligações HP (similar a α_3) é $108^{\circ}53'$ e o ângulo entre uma ligação HH e uma ligação HP (similar a α_2) é $119^{\circ}93'$. A substituição de um C por um Si causa uma diminuição de aproximadamente 15% nos ângulos α_2 e α_3 .

Quando $C_{59}Si$ liga-se a outra $C_{59}Si$, dando origem ao $(C_{59}Si)_2$, há a formação de um orbital ligante e outro antiligante. A diferença de energia HOMO-LUMO na molécula $(C_{59}Si)_2$, Fig. 4.6(c), é agora somente 0,2 eV, um valor quase 83 % menor do que na molécula de $C_{59}Si$. Os orbitais triplamente degenerados oriundos do LUMO do C_{60} desdobram-se em quatro níveis quase degenerados, um nível com energia aproximadamente 0,75 eV menor e um outro com energia 0,3 eV maior. O HOMO originalmente com degenerescência cinco no C_{60} desdobra-se agora em oito níveis muito próximos em energia, um nível com energia 0,43 eV mais baixa e em um outro nível com energia cerca de 0,64 eV mais alta. A Figura 4.6-d e a Figura 4.6-e mostram as isosuperfícies de densidade de carga para o HOMO e o LUMO da molécula. O último nível ocupado (HOMO) tem uma contribuição maior da ligação Si-Si e dos átomos de C que formam uma ligação HH com os silícios das moléculas. Já o LUMO fica delocalizado na esferas da molécula, basicamente sem contribuição nos átomos de Si.

A energia de ligação para o sistema é 1,60 eV, dada por

$$E_b = -[E_T((C_{59}Si)_2) - 2E_T(C_{59}Si)] \quad (4.2)$$

onde $E_T(X)$ ($X = (C_{59}Si)_2, C_{59}Si$) são as energias totais para os diferentes sistemas. Como esperado, o $C_{59}Si$ forma uma ligação forte com outra molécula de $C_{59}Si$, indicando que $(C_{59}Si)_2$ é uma molécula estável que, pode ser manipulada.

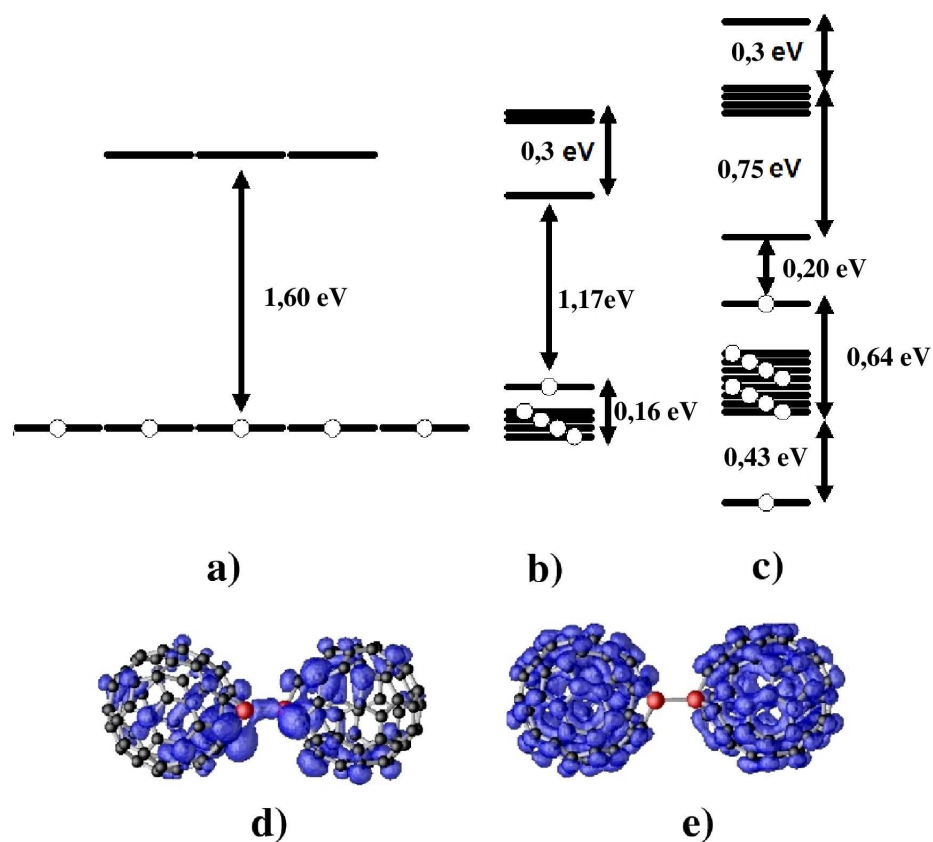


Figura 4.6: Esquema representativo dos níveis próximos ao gap de energia (HOMO-LUMO) a) C_{60} , b) $C_{59}Si$ e c) $(C_{59}Si)_2$. Os níveis das moléculas $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$ são posicionados com relação ao HOMO e LUMO do C_{60} . Em d) e e) isosuperfícies de densidade de carga ($0.001e/Bohr^3$) para o nível HOMO e LUMO, respectivamente, da molécula $(C_{59}Si)_2$. Os círculos em branco correspondem à uma dupla ocupação dos níveis. Os níveis estão alinhados com relação ao potencial médio.

Tabela 4.3: Potencial de ionização (I) e afinidade eletrônica (A) para as moléculas C_{60} , $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$. Os valores experimentais para o C_{60} são $I = 7,58 \pm 0,02$ e $A = 2,65 \pm 0,05$ [13].

	C_{60}	$C_{59}Si$	$(C_{59}Si)_2$
$I(eV)$	7,44	7,06	5,66
$A(eV)$	2,70	2,67	4,58

A tabela 4.3 mostra a afinidade eletrônica (A) e o potencial de ionização (I) para as moléculas C_{60} , $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$. Sendo $A = E_T(X^-) - E_T(X)$ e $I = E_T(X) - E_T(X^+)$, onde $E_T(X^-)$ é a energia do sistema em questão com um elétron a mais, $E_T(X^+)$ energia total do sistema com um elétron a menos e $E_T(X)$ a energia do sistema neutro. Ambas essas energias são obtidas com otimização dos sistemas e polarização de *spin*. Comparando o potencial de ionização e a afinidade eletrônica das moléculas C_{60} e $C_{59}Si$, podemos observar que são muito semelhantes. A afinidade eletrônica da molécula $(C_{59}Si)_2$ é cerca de 70 % maior que a afinidade do C_{60} e o potencial de ionização cerca de 23 % menor. Isto é um reflexo do fato da diferença HOMO-LUMO para a molécula $(C_{59}Si)_2$ ser 1,4 eV menor que a diferença HOMO-LUMO do C_{60} .

4.2.1 Vibrações

Espectroscopia vibracional é uma maneira comum de se detectar e caracterizar sistemas moleculares. Desta forma, apresentamos a seguir o espectro vibracional para a molécula $(C_{59}Si)_2$. As propriedades vibracionais do C_{60} , $C_{59}Si$ e do dímero $(C_{59}Si)_2$ foram determinadas através de cálculos de primeiros princípios. A matriz harmônica constante de força foi obtida deslocando-se cada um dos átomos ao longo de $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ e computando a força resultante por unidade deslocamento em todos os átomo. Especificamente, se o átomo k' for deslocado de $u(k'l')$ na direção l' e os átomos

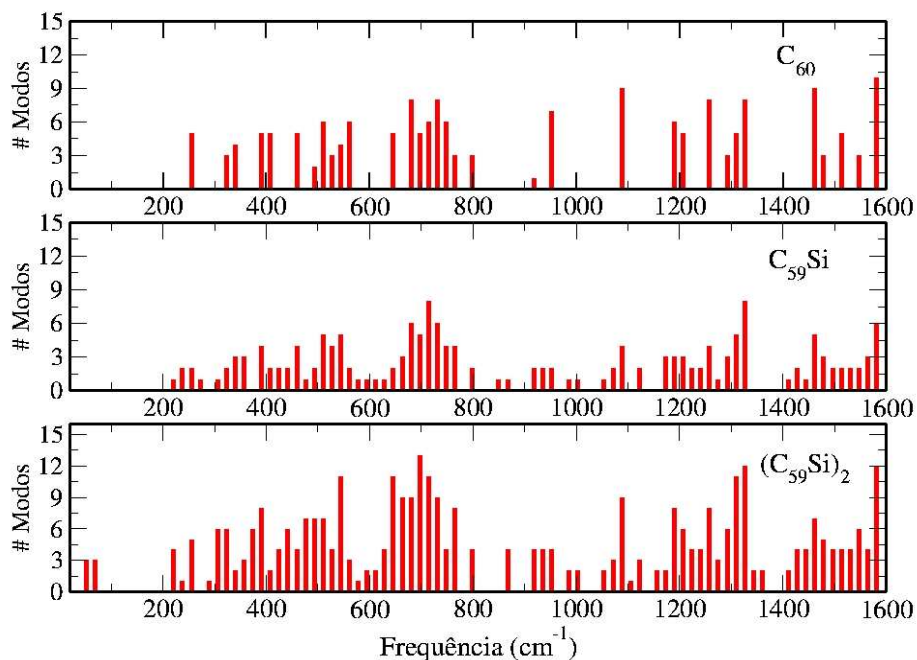


Figura 4.7: Espectro vibracional para a) C_{60} , b) $C_{59}Si$ e c) $(C_{59}Si)_2$. A largura da gaussiana utilizada na obtenção dos espectros foi de 50 cm^{-1} .

restantes permanecem em suas posições do equilíbrio, a matriz constante de força é $\phi(kl, k'l') = -F(kl)/u(k'l')$, onde $F(kl)$ é a componente l da força no átomo k devido ao deslocamento do átomo k' . A matriz constante de força resultante é então diagonalizada e através de seus auto-valores podemos obter as frequências vibracionais do sistema.

Na Figura 4.7 mostramos os modos vibracionais para as moléculas C_{60} , $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$. Comparando os modos vibracionais do C_{60} com os dados experimentais [13], o erro médio é de aproximadamente 5 %, sendo as frequências teóricas menores que os valores experimentais.

Estamos interessados nos novos modos que aparecem dos processos de dopagem (substituição de um C por um Si) e dimerização. No processo de dopagem ($C_{59}Si$), há um deslocamento e/ou um desdobramento dos modos do espectro original do C_{60} resultado da substituição de um C por um Si, com conseqüente redução na simetria da molécula. O C_{60} tem grupo de

simetria pontual I_h , o $C_{59}Si$ grupo de simetria C_s e o $(C_{59}Si)_2$ somente grupo de simetria C_1 . No processo de dopagem e dimerização $(C_{59}Si)_2$, além de um deslocamento e/ou um desdobramento dos modos vibracionais do espectro original do C_{60} , temos também o surgimento de novos modos vibracionais, associados com a conexão entre as duas moléculas, ou seja, novos modos intermoleculares. Estes modos possuem menor energia, ou seja, são de baixa frequência. Surgem da mistura dos modos rotacionais e translacionais de frequência nula das moléculas de $C_{59}Si$ isoladas. Ou seja, cada molécula de $C_{59}Si$ isolada possui 3 modos translacionais e 3 modos rotacionais de frequência nula. Já a molécula $(C_{59}Si)_2$ também possui 6 modos de frequência nula, 3 modos translacionais e 3 modos rotacionais. Portanto, dos 12 modos originais das moléculas $C_{59}Si$, 6 darão origem a modos intermoleculares de frequência baixa.

Com efeito, após a dimerização, seis novos modos vibracionais de baixa frequência aparecem no espectro. Um modo de estiramento é observado em 53 cm^{-1} . Os demais modos intermoleculares, que envolvem torção e “bending” da molécula são observados em 35 , 37 , 42 , 62 e 65 cm^{-1} . Estes modos são mostrados na Figura 4.8.

Os modos de mais baixa frequência do C_{60} e do $C_{59}Si$ são em 251 cm^{-1} e 230 cm^{-1} , respectivamente. Os seis novos modos, com origem nos movimentos translacionais e rotacionais acoplados das duas moléculas de $C_{59}Si$ isoladas, são uma característica comum para fulerenos diméricos e já foram estudados experimental e teoricamente [66–69]. As frequências destes modos dependem da natureza exata da ligação entre as duas moléculas de fulerenos.

O dímero de C_{60} exibe três modos intermoleculares Raman-ativos [69], em 96 cm^{-1} (modo de estiramento), 127 cm^{-1} , e 139 cm^{-1} . Os três modos restantes são esperados abaixo de 50 cm^{-1} . No dímero de C_{70} , esses três novos modos correspondentes aos do dímero de C_{60} estão em 89 , 118 e 129 cm^{-1} [70]. Esses novos modos são proporcionais à $M^{-1/2}$, onde M é a

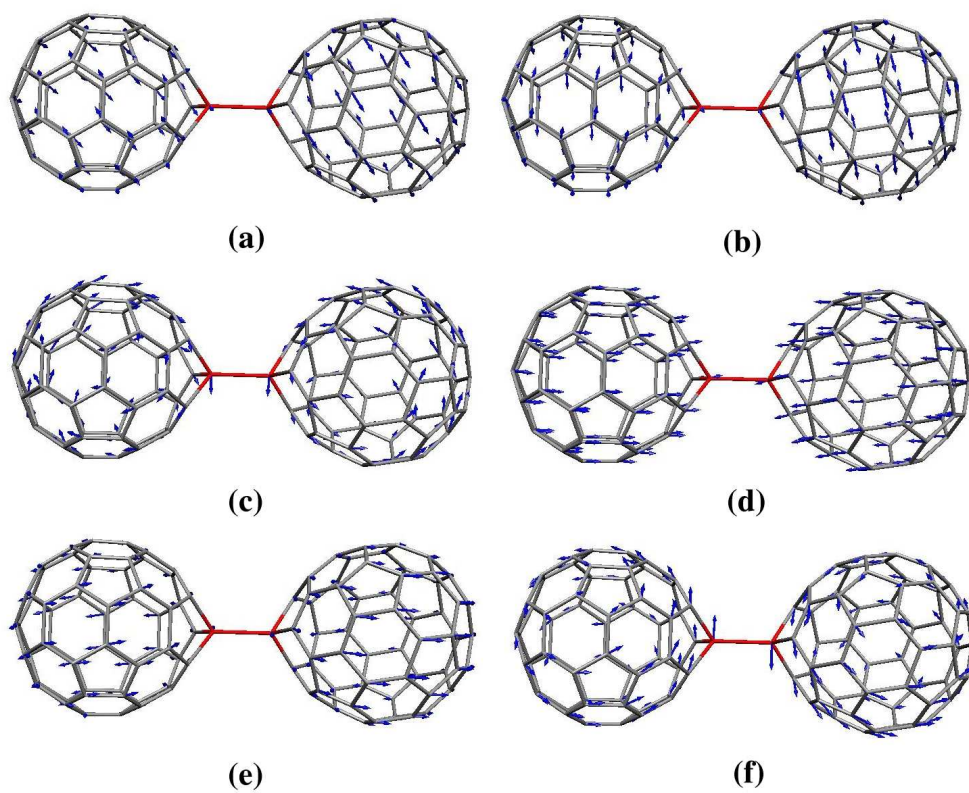


Figura 4.8: Modos vibracionais de baixa frequência para o dímero $(C_{59}Si)_2$ em (a) 35 cm^{-1} , (b) 37 cm^{-1} , (c) 42 cm^{-1} , (d) 53 cm^{-1} , (e) 62 cm^{-1} , (f) 65 cm^{-1} .

massa do fulereno em questão, como é esperado em uma aproximação de um oscilador harmônico. Num cálculo de primeiros princípios LDA [67], o modo de estiramento para o dímero de C_{60} é 69 cm^{-1} .

Conseqüentemente, frequências menores são previstas (esperadas) para o dímero de $(C_{59}Si)_2$ devido a sua maior massa quando comparada com a do C_{60} e a natureza distinta da ligação entre as duas moléculas $C_{59}Si$.

Nesta seção propusemos uma possível estrutura para o dímero de $C_{59}Si$, obtida a partir de duas moléculas $C_{59}Si$ ligadas via seus átomos de silício. Nossos resultados mostraram que essa molécula é estável e pode, portanto, ser sintetizada, visto que a molécula de $C_{59}Si$ já foi sintetizada. Ou seja, a idéia de usá-la como precursora para a adsorção de moléculas de $C_{59}Si$ em superfícies de silício é válida. Fizemos também uma investigação das propriedades vibracionais das moléculas $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$, onde mostramos que há um deslocamento e/ou desdobramento dos modos vibracionais, quando comparados com os da molécula de C_{60} . No caso da molécula $(C_{59}Si)_2$, observamos o surgimento de seis novos modos vibracionais de baixa frequência, modos estes que são característicos de fulerenos diméricos.

4.3 $N@C_{60}$ e $N@C_{59}Si$

Os fulerenos endoédricos atraíram muito interesse no passado recente, por causa de suas fascinantes propriedades eletrônicas [71–84]. O interesse em fulerenos endoédricos está na possibilidade de se controlar ou manipular uma espécie atômica ou molecular no ambiente confinado e isolado de um fulereno, e na possibilidade de observar propriedades químicas e físicas incomuns. No passado, a maioria dos estudos experimentais e teóricos de fulerenos endoédricos eram limitados a sistemas onde o átomo encapsulado era um metal ou um gás raro [71–80]. Entretanto, N e P atômicos foram recentemente observados no interior da molécula de C_{60} . Os resultados

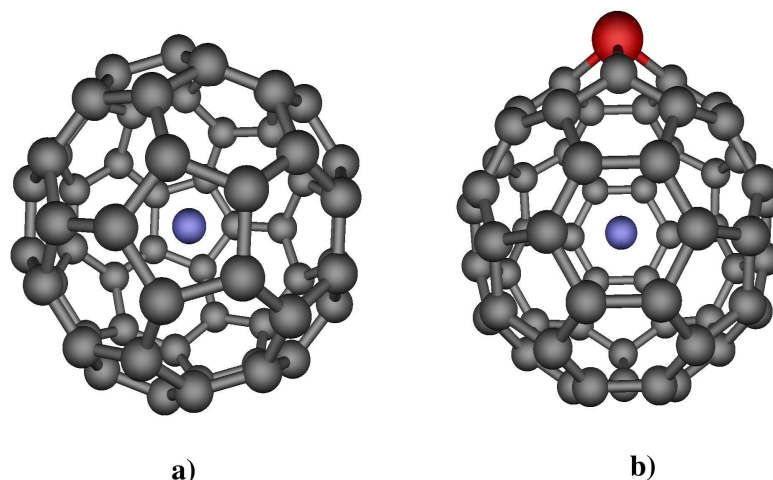


Figura 4.9: Estruturas otimizadas a) $N@C_{60}$ e b) $N@C_{59}Si$. As esferas cinzas correspondem aos átomos de carbono, as esferas azuis os átomos de nitrogênio e a esfera em vermelho ao átomo de silício.

indicam que os átomos de N ou P encapsulados permanecem no centro da esfera do fulereno com *spin* eletrônico $S=3/2$. Ao contrário dos complexos $(La, Y)@C_{60}$ onde os três elétrons desemparelhados do La ou Y são doados à esfera [77], o N ou P encapsulados não doam seus elétrons à esfera de carbonos, permanecendo com a sua configuração atômica [83–87].

O nosso interesse nas moléculas $N@C_{60}$ e $N@C_{59}Si$ é utilizar esses fulerenos endoédricos na computação quântica (computador quântico baseado no *spin* do endoátomo) [88]. Nossa idéia é usar a ligação $Si_{super} - Si_{N@C_{59}Si}$ para ter uma geometria bem definida para os fulerenos adsorvidos e assim conseguir a interação entre os endoátomos vizinhos. Para tal estudo é necessário saber como o átomo de N comporta-se no interior da molécula $N@C_{59}Si$.

Na figura 4.9 mostramos a estrutura otimizada para as moléculas $N@C_{60}$ e $N@C_{59}Si$ obtidas via um cálculo com polarização de *spin*, onde o átomo de nitrogênio foi considerado no estado de *spin* $S=3/2$. Em ambos os casos, a geometria mais estável para o átomo de nitrogênio foi o centro da molécula de fulereno, onde ele permaneceu com seu *spin* eletrônico $S=3/2$.

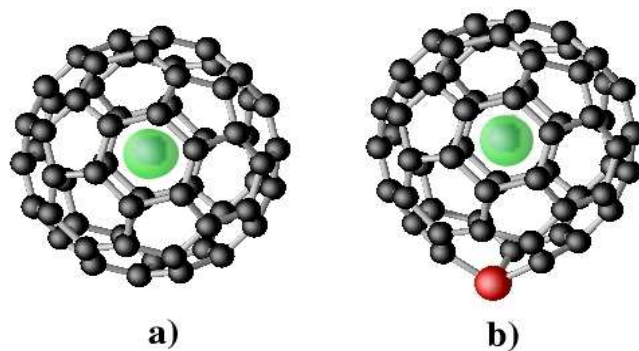


Figura 4.10: Isosuperfície para magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para a) $N@C_{60}$ e b) $N@C_{59}Si$. A isosuperfície, em verde, corresponde à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = 0,001e/Bohr^3$.

Não houve nenhuma variação nas distâncias de ligação das moléculas, são exatamente as mesma apresentadas na tabela 4.1. A distância C-N é de 3,65 Å na molécula $N@C_{60}$ e a distância Si-N é 4,1 Å na molécula $N@C_{59}Si$. Também não há nenhuma transferência de carga entre o nitrogênio e o fulereno. Como observado experimentalmente para a molécula $N@C_{60}$, o átomo de N permanece no centro da molécula na sua configuração atômica ($S=3/2$). O mesmo é válido para a molécula $N@C_{59}Si$, ou seja, é possível usar a molécula $N@C_{59}Si$ como um qubit da mesma maneira que a molécula $N@C_{60}$ é utilizada. Na Fig.4.10 mostramos a magnetização (densidade de *spin up* ($\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$) menos a densidade de *spin down* ($\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$)). Como pode ser visto, a magnetização só não é nula no átomo de nitrogênio.

Investigamos também a possibilidade do átomo de nitrogênio ficar numa posição fora do centro da molécula de C_{60} , reagindo com a superfície interna do fulereno. Para tal, fizemos cálculos aproximando o átomo de nitrogênio da superfície interna dos fulerenos, para dois valores de *spin* total distintos, $S=3/2$ e $S=1/2$, como pode ser visto na figura 4.11. Inicialmente aproximamos o N de uma ligação HH, com os átomo de C fixos. Isso foi feito pois só desejávamos observar se iria existir a formação de uma ligação química. Após essa ligação se formar, o sistema foi totalmente relaxado (quadrados na Figura 4.11). Para a configuração onde o *spin* eletrônico do sistema

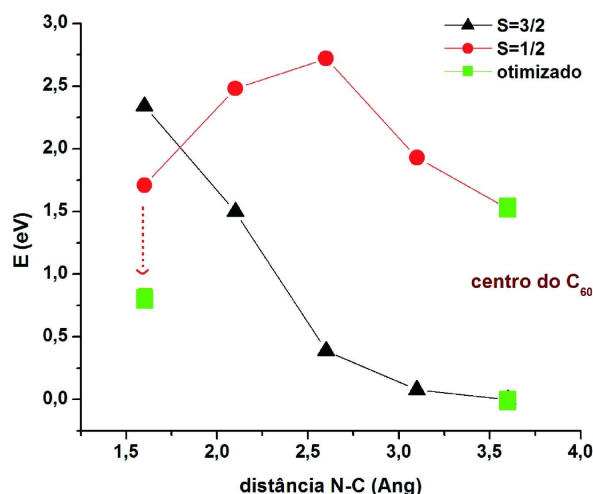


Figura 4.11: Gráfico da energia em função da distância (C-C)HH-N. Os círculos em vermelho correspondem à configuração $S=1/2$, os triângulos pretos à configuração $S=3/2$ e os quadrados verde aos sistemas estruturalmente otimizados.

é $S=3/2$, o nitrogênio sempre retorna para o centro da molécula. Para a configuração onde o *spin* eletrônico do sistema é $S=1/2$, a configuração de mais baixa energia é quando este forma uma ligação com os 2 carbonos da ligação HH.

A energia dessa ligação (nitrogênio com os 2 carbonos da ligação HH) é de 0,6 eV e a distância C-N é de 1,52 Å. A diferença de energia entre a configuração mais estável do N com *spin* $3/2$ (centro da molécula) e a configuração mais estável do N com *spin* $1/2$ (formando uma ligação com dois carbonos) é de aproximadamente 0,75 eV mais estável na configuração onde o *spin* do nitrogênio é $S=3/2$. Ou seja, a configuração mais estável para o nitrogênio na molécula $N@C_{60}$ é o centro da molécula com $S=3/2$. O mesmo procedimento foi feito para a molécula $N@C_{59}Si$, onde aproximamos o átomo de nitrogênio do átomo de silício para duas configurações de *spin* eletrônico distintos ($S=3/2$ e $S=1$). A configuração mais estável para o nitrogênio na molécula de $N@C_{59}Si$ também é o centro da molécula com *spin* $S=3/2$.

Não há deslocamento e ou desdobramento dos níveis HOMO e LUMO das moléculas $N@C_{60}$ e $N@C_{59}Si$: são exatamente os mesmos das moléculas C_{60} e $C_{59}Si$, Figura 4.2. As diferenças HOMO-LUMO permanecem inalteradas. Os níveis do nitrogênio aparecem, em ambas moléculas, abaixo do HOMO para os estados com *spin up* e acima do LUMO para os estados com *spin down*. A diferença entre esses níveis *up* e *down* é da ordem de 2 eV.

O nitrogênio na molécula $N@C_{60}$ e $N@C_{59}Si$ comporta-se basicamente com um átomo isolado permanecendo com seu *spin* 3/2, no centro das moléculas. Portanto, da mesma maneira que o $N@C_{60}$ foi proposto para qubits, na computação quântica, a molécula $N@C_{59}Si$ também pode ser usada.

4.4 $C_{60}N$ e $C_{60}NH$

Com o desenvolvimento de novos métodos de preparação e obtenção de fulerenos em quantidades macroscópicas, novas moléculas derivadas de C_{60} foram sintetizadas [89]. A química de moléculas derivadas dos fulerenos tem tornado-se um dos campos mais desenvolvidos da química orgânica, de interesse tanto teórico como para aplicações, tanto que o número de publicações nessa linha aumentou dezenas de vezes nos últimos 10 anos. A oportunidade de uma grande diversidade de funcionalizações dos fulerenos atraiu particular atenção dos pesquisadores. Esta funcionalização permite projetar novos materiais baseados em fulerenos que possuam propriedades biológicas e tecnológicas únicas.

Uma dessas novas famílias de moléculas baseadas em fulerenos dopados é a família conhecida como fulerenoaziridinas, que surgem da adição cíclica de nitrinas ao C_{60} [89]. Neste caso, ocorre a incorporação de um átomo de nitrogênio, de tal forma que o nitrogênio entra numa ligação C-C, que pode ser tanto do tipo HH ou HP.

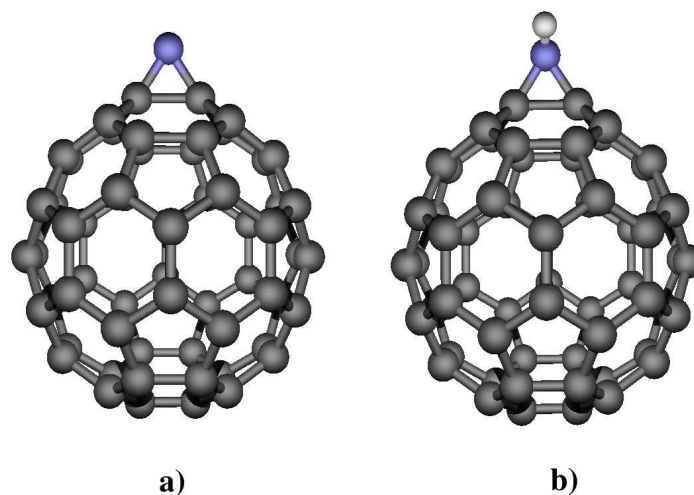


Figura 4.12: Estruturas otimizadas a) $C_{60}N$ e b) $C_{60}NH$. As esferas cinzas correspondem aos átomos de carbono, as esferas azuis aos átomos de nitrogênio e a esfera em branco ao átomo de hidrogênio.

O nosso interesse nestas moléculas é funcionaliza-las com superfícies de Si(100). A idéia é utilizar a molécula $C_{60}NH$ como fonte para formação do sistema $C_{60}N$ -Si(100).

Na Figura 4.12 mostramos um exemplo dessa família, as moléculas $C_{60}N$ e $C_{60}NH$. Estudamos duas configurações possíveis para o nitrogênio ligar-se ao C_{60} , entre dois carbonos de uma ligação HP ou de uma ligação HH. A configuração de menor energia foi àquela onde o N se ligou no meio de uma ligação HH, figura 4.12-a. Na tabela 4.4 apresentamos todas as distâncias de ligação a para molécula de $C_{60}N$. A distância de ligação final $C - N$ encontrada foi de 1,46 Å. As ligações HH e HP, na molécula $C_{60}N$, são ambas muito similares às distâncias equivalentes na molécula de C_{60} puro, apenas a ligação HH na qual o nitrogênio está ligado (C-C(HH)N) é maior, cerca de 12%.

A energia de ligação do nitrogênio com a molécula C_{60} é de 2,40 eV, definido como

$$E_b^N = -[E_T(C_{60}N) - E_T(N) - E_T(C_{60})] \quad (4.3)$$

Tabela 4.4: Distâncias de ligação para as moléculas $C_{60}N$ e $C_{60}NH$, em Å.

	$C_{60}N$	$C_{60}NH$
$C - C(HH)$	1,42	1,42
$C - C(HP)$	1,47	1,47
$C - C(HH)N$	1,59	1,61
$C - N$	1,46	1,47
$N - H$		1,03

onde $E_T(X)$ ($X = (C_{60}N, C_{60}$ e N) são as energias totais para os diferentes sistemas. Esse valor de energia de ligação mostra que há a formação de uma ligação forte entre a molécula de C_{60} e o átomo de nitrogênio.

A ligação de um nitrogênio com o C_{60} resulta num sistema com *spin* total $S=1/2$. Na figura 4.13-b mostramos os níveis de energia na região HOMO-LUMO da molécula $C_{60}N$. Os níveis que derivam do HOMO do C_{60} formam agora, basicamente, quatro níveis quase degenerados mais um, tanto para o canal de *spin up* como *spin down*. Os três níveis oriundos do LUMO do C_{60} , desdobram-se basicamente em dois níveis de energia muito próximos, e mais um, novamente para ambos os canais de *spin*. A menor diferença de energia num mesmo canal de *spin* é de 1,0 eV. A diferença HOMO-LUMO do sistema é de 0,9 eV, 44 % menor com relação ao C_{60} .

Como o átomo de nitrogênio encontra-se bi-coordenado na molécula de $C_{60}N$, é de se esperar que ele tenha um caráter reativo, ou seja, tenda a formar uma ligação com outros átomos ou moléculas. Desta forma, estudamos o sistema $C_{60}NH$, onde um átomo de hidrogênio estaria ligado ao N. A energia de ligação E_b , é 4,1 eV, definida como

$$E_b^N = -[E_T(C_{60}NH) - E_T(H) - E_T(C_{60}N)] \quad (4.4)$$

onde $E_T(X)$ ($X = C_{60}NH, C_{60}N$ e H) são as energias totais para os diferentes sistemas. Exatamente como esperado, a molécula $C_{60}N$ forma uma ligação bastante estável com o hidrogênio. As distâncias de ligação para a

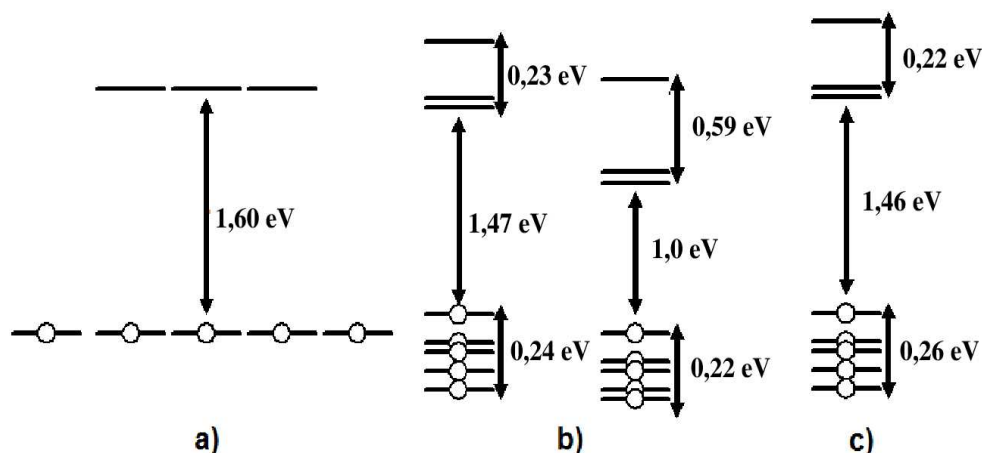


Figura 4.13: Esquema representativo dos níveis de energia próximos ao gap de energia (HOMO-LUMO) a) C_{60} , b) $C_{60}N$, c) $C_{60}NH$. Os níveis estão posicionados com relação ao potencial médio e as setas indicam a dispersão dos níveis.

molécula $C_{60}NH$ encontram-se na tabela 4.4. A ligação $C - C(HH)N$ é maior do que no $C_{60}N$, por cerca de 2 %. As distâncias $C - N$ são muito similares às da molécula $C_{60}N$.

Quando o hidrogênio liga-se ao nitrogênio, formando a molécula $C_{60}NH$, o sistema volta a ter um *spin* total zero. A diferença HOMO-LUMO passa a ser de 1,46 eV, que é cerca de 9% menor que a diferença HOMO-LUMO do C_{60} .

Nesta seção mostramos um estudo das moléculas de $C_{60}N$ e $C_{60}NH$. Nossos resultados mostram que a molécula $C_{60}N$ forma uma ligação forte com um átomo de hidrogênio, ou seja, o átomo de nitrogênio na molécula de $C_{60}N$ é reativo, como era esperado e desejado. Isso é muito importante, visto que o nosso interesse nestas moléculas é funcionalizá-las com superfícies de Si(100):H via a ligação entre o átomo de nitrogênio da molécula $C_{60}N$ com um átomo de silício da superfície Si(100). No próximo capítulo apresentaremos os resultados para a molécula de $C_{60}N$ adsorvida em uma superfície de silício Si(100):H.

Capítulo 5

Fulerenos adsorvidos em Si(100)

5.1 Metodologia

Neste capítulo estaremos apresentando cálculos para várias moléculas de fulerenos (descritas no capítulo anterior) adsorvidas em Si(100). A proposta aqui é funcionalizar superfícies de silício Si(100) com fulerenos. Na primeira parte desse capítulo, apresentaremos um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas da funcionalização da superfície Si(100) via a ligação de um átomo de silício da superfície Si(100) com um átomo de silício do heterofulereo $C_{59}Si$. Na segunda parte, apresentaremos um estudo para a funcionalização da superfície Si(100) via a ligação de um Si da superfície Si(100) com o átomo de nitrogênio da molécula de $C_{60}N$. Todos os resultados apresentados são obtidos através de simulações de primeiros princípios, onde se faz uso do programa computacional SIESTA [20]. A abordagem metodológica é baseada na teoria do funcional da densidade [21, 22], onde as equações de Kohn-Sham são resolvidas dentro da aproximação do gradiente da densidade (GGA) para o potencial de troca-correlação parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof [25]. O potencial

do caroço iônico é representado pelo pseudopotencial de norma conservada de Troullier-Martins [31]. Os elétrons de valência são descritos por uma combinação linear de pseudo-orbitais atômicos duplo- ζ , acrescidos de uma função de polarização (DZP). As estruturas relaxadas são obtidas pela minimização da energia total através das forças de Hellman-Feynman, no nosso caso, essas forças residuais são menores do que 0,05 eV/Å. O método de super-células com condições periódicas de contorno é utilizada para representar os sistemas de interesse. Para a superfície de silício, utilizamos uma supercélula com 8 camadas de silício, 16 átomos por camada (4x4) e 8 camadas de vácuo. Em nossos cálculos as duas últimas camadas de silício são mantidas fixas em suas posições de *bulk* e o restante do sistema é relaxado até o critério de força estabelecido. As ligações pendentes dos átomos de silício da última camada são saturadas por átomos de hidrogênio, os quais também são mantidos fixos. Utilizamos a metodologia de pontos especiais para a integração na zona de Brillouin. Uma grade de pontos-k, tipo 2x2x1 (direção z normal à superfície), gerada através do esquema de Monkhorst-Pack [35] foi empregada. Nos cálculos das energias de ligação a correção de counterpoise foi empregada.

5.1.1 Superfícies de Silício - Si (100)

Nos últimos 30 anos houve grande investimento em pesquisa e desenvolvimento tecnológico na indústria de informática, o que proporcionou um alto grau de confiabilidade ao processo de produção de silício. Hoje em dia, lâminas de silício monocristalino orientadas em direções cristalográficas distintas são produzidas em escala industrial. Especial atenção foi dada aos métodos de preparação de superfícies de Si com baixa rugosidade e livres de impurezas [90], pois somente uma região menor que 10 μ m da superfície participa ativamente dos processos eletrônicos envolvidos nos dispositivos microeletrônicos [91, 92]. Atualmente, o escopo de diversos estudos é o

aperfeiçoamento de técnicas de manipulação da topografia de superfícies de silício visando obter padrões de organização nanométrico para o desenvolvimento de nanotecnologias [93]. Superfícies com terraços e degraus monoatômicos ordenados podem servir à observação de fenômenos em escala nanoscópica e também como suporte (substrato) para deposição de nanoestruturas. A grande vantagem de se utilizar silício como substrato para nanoestruturas é que este possibilitaria a interconexão das mesmas em circuitos integrados. Para compreender os diferentes fatores envolvidos na preparação de superfícies de silício nanoscopicamente ordenadas é necessário ressaltar os aspectos estruturais envolvidos neste processo. Em um monocristal de silício, cada átomo de Si está ligado a outros quatro átomos por ligações covalentes. A disposição espacial das ligações subsequentes sofre, sucessivamente, uma rotação de 180° . O resultado deste arranjo espacial é uma estrutura cristalina “tipo diamante” para o silício monocristalino.

Na Figura 5.1 é apresentada a estrutura de superfícies “quase ideais” (com terraços e degraus monoatômicos) de silício orientada na direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$ (Si(100)). Devido às suas características elétricas, lâminas de Si(100) são as mais utilizadas na indústria microeletrônica [90]. Os átomos de silício nos terraços monoatômicos na superfície Si(100) (Figura 5.1) possuem duas ligações pendentes.

Como foi dito no início desta introdução, a tecnologia de produção de lâminas de silício monocristalino orientadas em direções cristalinas distintas está bem estabelecida. Por outro lado, o processo de preparação de superfícies com terraços e degraus monoatômicos a partir de tais lâminas de silício ainda é alvo de estudos. No entanto, algumas etapas deste procedimento já estão estabelecidas e bem compreendidas. Inicialmente, as contaminações orgânicas e metálicas da superfície das lâminas de silício, decorrentes da manipulação e/ou do processo de produção, são removidas utilizando a técnica padrão de limpeza química em diferentes soluções

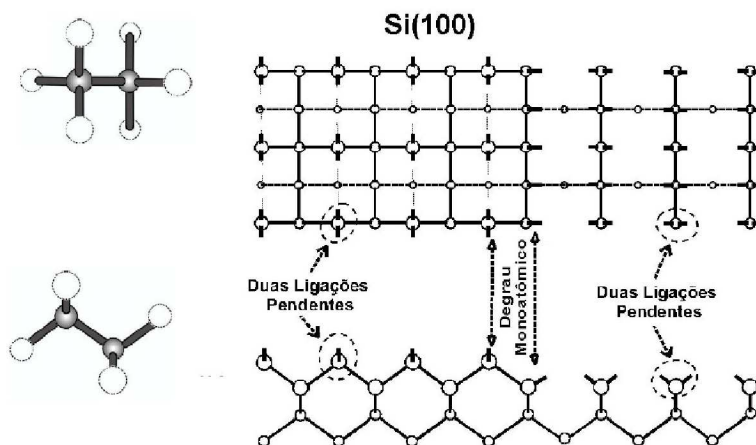


Figura 5.1: Vista de topo e lateral da estrutura ideal de superfícies, com terraços e degraus monoatômicos, de silício monocristalino orientado na direção $\langle 100 \rangle$ (Si(100)).

de peróxido de hidrogênio [92, 94]. Ao término deste tratamento, a superfície das lâminas fica terminada por uma camada de ~ 200 Å de óxido de silício [94]. Esta camada de óxido é facilmente removida em solução de ácido fluorídrico. Nesta solução, a ligação entre silício e oxigênio, devido ao seu caráter polar, é atacada por moléculas de HF. Tal reação gera uma molécula de água e a ligação dos átomos de silício na superfície com átomos de flúor [92]. A ligação F-Si é extremamente forte, o que provoca a polarização da “back bonding” dos átomos de silício da superfície com os átomos do cristal. Devido à esta polarização, a ligação de “back bonding” é enfraquecida e prontamente atacada por moléculas de água. Deste modo, o “primeiro plano” de átomos de silício da superfície é arrancado, formando silano em solução. Já os átomos do plano seguinte, agora na superfície, têm suas ligações pendentes ocupadas por átomos de hidrogênio, formando H-Si [95, 96]. Deste modo, após a remoção do óxido e da primeira camada de átomos de silício, a velocidade do desbaste químico de Si em solução de ácido fluorídrico reduz-se drasticamente (< 1 Å por hora) [97]. Após a retirada da lâmina da solução de ácido fluorídrico, tomando alguns cuidados

com a manipulação, a superfície da lâmina permanece hidrogenada (H-Si) e quimicamente estável. Esta continua passivada e livre de impurezas e/ou óxidos por horas em CNPT e dias em atmosfera inerte [95, 96, 98]. Experimentos de espectroscopia de infravermelho (utilizando MI-ATR, *Multiple Internal Attenuated Total Reflectance*) [99, 100] comprovam que as ligações pendentes do silício são ocupadas por átomos de hidrogênio formando diferentes tipos de hidretos na superfície. Após a remoção da camada de óxido de silício em HF, independentemente da orientação cristalográfica da lâmina de partida, são detectados em igual proporção na superfície: mono-hidretos ($H - Si \equiv$), di-hidretos ($H_2 = Si =$) e tri-hidretos ($H_3 \equiv -Si$). Este fato é de extrema relevância, pois indica a presença de rugosidade em escala atômica [101]. O tipo de hidreto detectado está diretamente relacionado à quantidade de ligações pendentes dos átomos de silício da superfície a serem ocupadas por átomos de hidrogênio. Para superfícies onde terraços e degraus monoatômicos estão expostos, espera-se uma distribuição não homogênea de hidretos.

Uma superfície é obtida truncando-se um cristal em um plano perpendicular a uma certa direção definida. No caso do Si, as direções para cortes das superfícies mais conhecidas são a [100], a [111] e a [110]. Uma vez truncado, os átomos da superfície apresentarão ligações livres, que tornam esta superfície altamente desfavorável energeticamente. Para atingir uma configuração mais estável, a superfície reconstrói, sendo que estas reconstruções podem ser simples como a (2×1) na superfície Si(100) ou bastante complexas como o modelo DAS (*Dimer-Adatom-Stacking Fault*) na superfície Si(111).

Quando um cristal é cortado de forma a expor a superfície (100) do Si, os átomos da superfície apresentarão 2 ligações livres cada. Neste plano, a distância entre cada átomo da superfície é de cerca de 3,8 Å. Durante o processo de reconstrução desta superfície, o primeiro passo é a formação de dímeros. Cada átomo que anteriormente possuía duas ligações livres,

passará a se ligar com outro átomo e assim o número de ligações livres cairá pela metade. Com uma menor densidade de ligações livres na superfície, o sistema ganha muita energia, da ordem de 2 eV por dímero formado [102]. A tendência é de que estes dímeros se ordenem em colunas paralelas. Para diminuir mais a energia do sistema, ocorre uma transferência de carga de um dos átomos do dímero para o outro. O dímero ficará então inclinado, sendo que o átomo que recebe carga ficará numa posição superior ao outro átomo. Existiu, e ainda existe, uma grande discussão na literatura sobre o fato destes dímeros serem simétricos ou não. Cálculos de primeiros princípios [103] dizem que a configuração mais estável é a de dímeros não simétricos. Imagens de STM reportam dímeros simétricos. Presume-se que os dímeros pareçam simétricos em imagens de STM pelo fato deles se moverem entre duas posições assimétricas [104]. A frequência de vibração deles seria maior do que a resolução temporal do aparelho, o que faria este movimento não ser percebido. Aceita-se hoje que a reconstrução mais estável para a superfície Si(100) é a $c(4 \times 2)$, apesar de recentes estudos, através de STM e STS, sugerirem que a reconstrução mais estável seja $p(2 \times 2)$ [105].

Na superfície Si(100) ideal, cada átomo de Si possui duas ligações pendentes (*dangling bonds*) - DB), Figura 5.2-a. Essa configuração é altamente instável, e ocorre uma reconstrução na superfície, onde pares de átomos de Si se aproximam formando dímeros. Dessa forma, duas das quatro ligações pendentes (para o par de Si) são saturadas, através de uma ligação tipo σ entre os Si (Figura 5.2-b). Na superfície limpa, ocorre ainda a formação de uma ligação tipo π entre os DB restante em cada Si. Além disso os dímeros não são simétricos.

Essa superfície é bastante reativa, sendo facilmente oxidada. Uma maneira de “proteger” a superfície é através da saturação dos DB por átomos de H. Portanto, consideraremos aqui a superfície Si(100) mono-hidrogenada, ou seja, com um átomo de H para cada átomo de Si. Neste caso há ainda a dimerização entre pares.

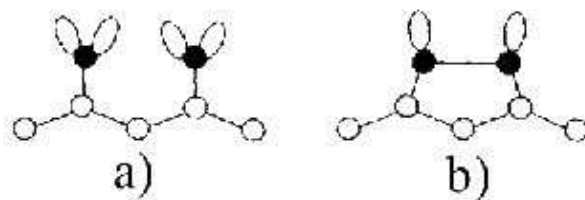


Figura 5.2: a) Superfície Si(100) com duas ligações pendentes para cada Si da superfície e b) reconstrução na superfície, onde pares de átomos de Si aproximam-se formando dímeros. Na superfície limpa os DB restantes formarão uma ligação tipo π , enquanto na Si(100) mono-hidrogenada, esses DB são saturados por átomos de H.

5.2 $C_{59}Si$

Somente há poucos anos atrás, a eletrônica molecular começou a receber uma grande atenção do mundo devido aos seus avanços científicos e tecnológicos [106–109]. Em particular, C_{60} e outros fulerenos [110–115] foram usados em dispositivos de eletrônica molecular. Considerando que (i) o silício é o material mais importante na indústria eletrônica atual, e (ii) há um grande conhecimento acumulado sobre como processar superfícies de silício, a integração de dispositivos moleculares com silício atraiu e atrai obviamente muita atenção, e muitos estudos ao longo desta linha foram reportados na literatura [116–123].

Por outro lado, há um interesse crescente na funcionalização de superfícies de silício com fulerenos [124–135], tanto por propriedades de transporte de elétrons como por propriedades de armazenamento, quando os fulerenos endoédricos são considerados [136, 137]. É de consenso [131, 132, 135] que o C_{60} é quimicamente adsorvido em superfícies Si(100) preferencialmente nas trincheiras entre duas fileiras de dímeros, onde liga-se à quatro

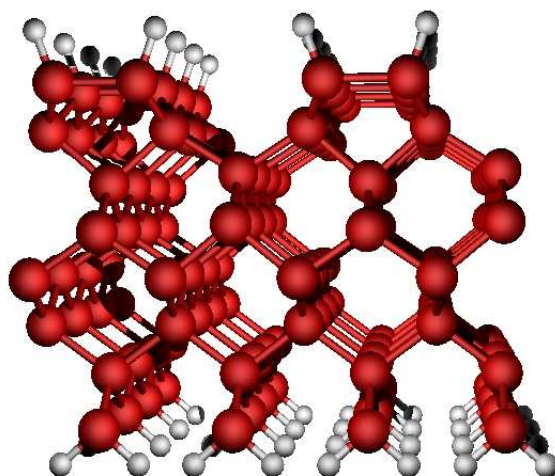


Figura 5.3: Estrutura otimizada da superfície Si(100):H-(2x1).

dímeros de silício, com uma energia de ligação C-Si da ordem de 0,5-0,7 eV por ligação. Por outro lado, a interação do C_{60} com superfícies Si(100) hidrogenadas (passivadas) [138–140] é fraca, tendo um caráter de ligação de van der Waals, e é estimada como sendo menos intensa do que a interação C_{60} - C_{60} [139].

A vantagem da superfície Si(100):H é a sua estabilidade [141]. É possível remover seletivamente o hidrogênio de uma superfície passivada usando um microscópio de tunelamento eletrônico (STM), e então adsorver moléculas nesses sítios reativos [142, 143]. Conseqüentemente o estudo da interação de fulerenos com superfícies Si(100):H é algo interessante a ser explorado.

Considerando as propriedades reativas do átomo de Si da molécula $C_{59}Si$, descrito anteriormente, nós propomos aqui o uso do átomo do silício do $C_{59}Si$ para ancorar moléculas de fulerenos em superfícies Si(100):H.

Consideraremos aqui a superfície Si(100) monohidrogenada, ou seja, com um átomo de H para cada átomo de Si. Neste caso há ainda a dimerização entre pares de átomos de silício.

Como mencionado anteriormente, a superfície utilizada por nós é formada por 8 camadas de silício, 16 átomos por camada, 8 camadas de vácuo

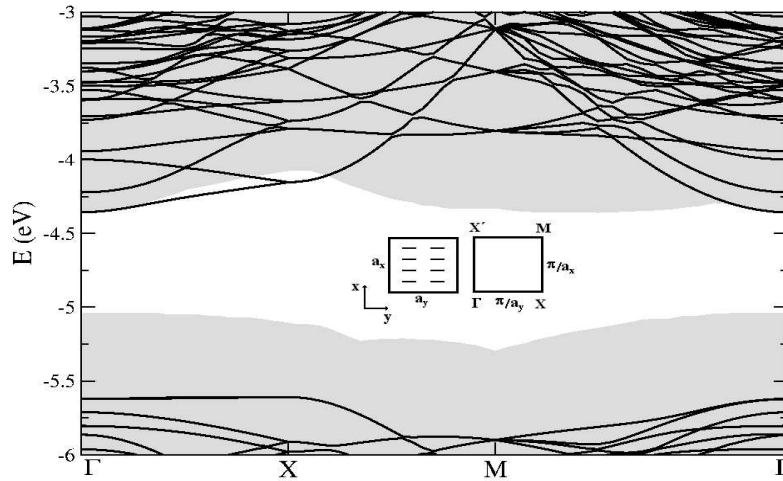


Figura 5.4: Estrutura de bandas para a superfície Si(100):H. A área em cinza corresponde aos estados de *bulk* projetados na superfície. No *inset*, esquema representativo da primeira zona de Brillouin da superfície Si(100), onde os traços correspondem aos dímeros da superfície

e saturação com hidrogênio das ligações pendentes existentes nas duas superfícies expostas, sendo que a superfície inferior tem dois hidrogênios por silício e a superfície superior tem um hidrogênio para cada silício na superfície (superfície dimerizada), ver Figura 5.3. Em nossos cálculos as duas últimas camadas de silício são mantidas fixas em suas posições de *bulk* e o restante do sistema é relaxado até o critério de força estabelecido. Na Figura 5.4 apresentamos a estrutura de bandas para a superfície Si(100):H(2x1).

Estamos interessados em uma situação experimental onde o sistema $C_{59}Si$ pode se ligar, via o átomo de silício, a um dos átomos de Si de um dímero na superfície. Consideramos, portanto, uma superfície Si(100) mono-hidrogenada, onde no lugar de uma ligação $Si_{super} - H$ teremos uma ligação $Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$. Após a relaxação dos átomos (excluindo as duas últimas camadas de silício), obtivemos a configuração mostrada na Figura 5.5.

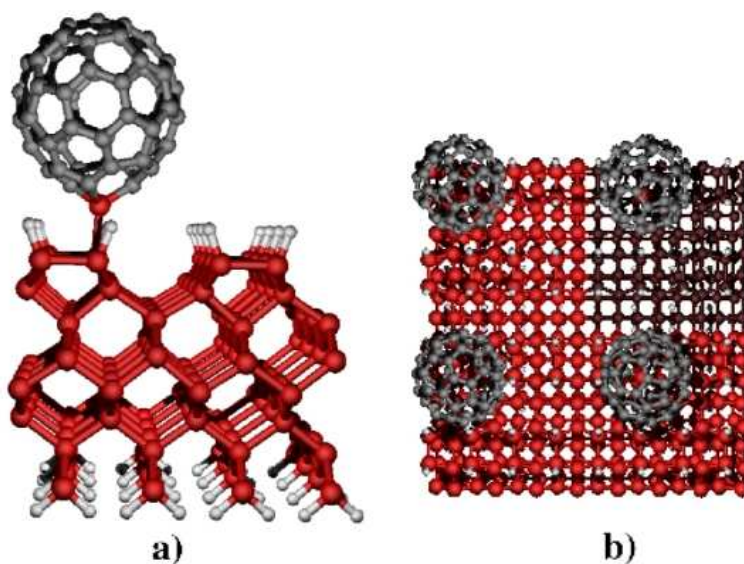


Figura 5.5: Estrutura otimizada do sistema $C_{59}Si - Si(100)$ a) visão lateral e b) visão de cima. A área em marrom representa a célula unitária.

Na tabela 5.1 apresentamos todas as distâncias relevantes. A distância de ligação final $Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$ encontrada foi de 2,37 Å (Tabela 5.1). Nossos cálculos dão para a superfície Si(100) monohidrogenada uma distância interatômica nos dímeros de 2,43 Å e uma distância $Si - H$ de 1,51 Å. Da tabela 5.1, observamos que a distância de ligação $Si - Si$ para o dímero onde a molécula de $C_{59}Si$ é adsorvida, $Si - Si$ (dímero), diminuiu ligeiramente, por aproximadamente 1%. Todas as distâncias interatômicas restantes são basicamente as mesmas, mudando menos de 1%. Há dois tipos de ligações entre $C - C$ e $C - Si$ no fulereno $C_{59}Si$: entre dois hexágonos, que serão chamadas como (HH), e entre um hexágono e um pentágono, que são denominadas (HP). As ligações $C - C$ (HH) e $C - C$ (HP) são ambas muito similares às distâncias equivalentes nas moléculas de C_{60} puro, $C_{59}Si$ e $C_{59}SiH$ [144]. As distâncias $C - Si$ são maiores do que na molécula isolada de $C_{59}Si$ (para a molécula isolada, temos $C - Si$ (HH) = 1,79 Å e $C - Si$ (HP) = 1,84 Å). Entretanto, são similares às distâncias equivalentes na molécula $C_{59}SiH$ [144].

A energia de ligação da molécula de $C_{59}Si$ com a superfície é de 2,07 eV, definida como

$$E_b^{1H} = -[E_T(Si(100) : H + C_{59}Si) - E_T(Si(100) : H)1H - E_T(C_{59}Si)] \quad (5.1)$$

onde $E_T(Si(100) : H + C_{59}Si)$ é a energia total para a configuração da molécula $C_{59}Si$ adsorvida na superfície, e $E_T(C_{59}Si)$ e $E_T(Si(100) : H)1H$ são as energias totais para a molécula isolada de $C_{59}Si$ e para o sistema $Si(100) : H$ com um H removido, respectivamente. Como pode ser observado, $C_{59}Si$ forma uma ligação bastante estável com a superfície $Si(100) : H$. Comparando com um cálculo onde a molécula de C_{60} é adsorvida em uma geometria similar, encontramos uma energia de ligação de 0,72 eV, ou seja, a molécula de $C_{59}Si$ adsorvida é 1,35 eV mais estável do que uma molécula de C_{60} adsorvida em uma configuração similar.

Tabela 5.1: Distâncias de ligação para a molécula $C_{59}Si$ adsorvida na superfície Si(100):H.

	Distância (Å)
$C - C(HH)$	1,42
$C - C(HP)$	1,47
$C - Si(HH)$	1,84
$C - Si(HP)$	1,87
$Si - H$	1,51
$Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$	2,37
$Si - Si(super)$	2,37
$Si - Si$ (dímero)	2,41

Como referência, calculamos a energia de ligação do disilano, isto é, a energia necessária para quebrar um Si_2H_6 em dois SiH_3 . Obtivemos um valor de 3,2 eV, enquanto o valor experimental é de 3,5 eV. Isto significa

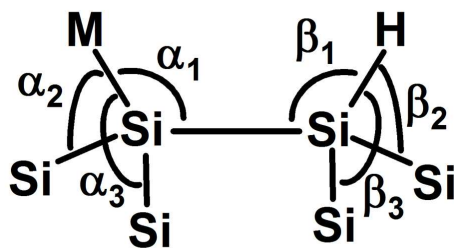


Figura 5.6: Ângulos que caracterizam a geometria local do dímero. M pode ser um átomo de H ou uma molécula $C_{59}Si$.

que provavelmente estamos subestimando as energias de ligação por algo da ordem de 8%.

A geometria local do dímero pode ser caracterizada pelos ângulos mostrados na Figura 5.6. Para um dímero regular na superfície ($M=H$, na Fig. 5.6), obtemos $\alpha_1 = \beta_1 = 110^{\circ}85'$, $\alpha_2 = \alpha_3 = \beta_2 = \beta_3 = 112^{\circ}95'$. Para o dímero onde $M=C_{59}Si$ na Fig. 5.6, obtemos $\alpha_1 = 95^{\circ}91'$, $\alpha_2 = 118^{\circ}7'$, $\alpha_3 = 119^{\circ}02'$, $\beta_1 = 109^{\circ}93'$, $\beta_2 = 111^{\circ}03'$ e $\beta_3 = 112^{\circ}03'$. Portanto, o fulereno tende a ficar em uma posição mais ereta, como pode também ser visto na Fig.5.5-a.

Na figura 5.7 apresentamos a estrutura de bandas para este sistema. Observamos bandas quase sem dispersão na região do *gap*, todas associadas a molécula à $C_{59}Si$. O nível marcado pela letra (a) é completamente ocupado, os marcados pelas letras (b), (c) e (d) são desocupados.

Na Fig.5.7 é possível ver as similaridades entre a estrutura de banda para o sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H e a estrutura de níveis para o $C_{59}SiH$ isolado. Os quatro níveis ocupados abaixo do HOMO para o $C_{59}SiH$ geram quatro bandas, para cada canal de *spin*, que não são mostradas na Fig.5.7, os quais localizam-se em aproximadamente 0.6 eV abaixo do nível (a). A diferença de energia entre o nível (a) e (b) é de 0,35 eV, entre os níveis (a) e (c) é de 1,0 eV e entre os níveis (c) e (d) é de 0,3 eV. Todos estes valores são muito similares aos desdobramentos dos níveis da molécula de

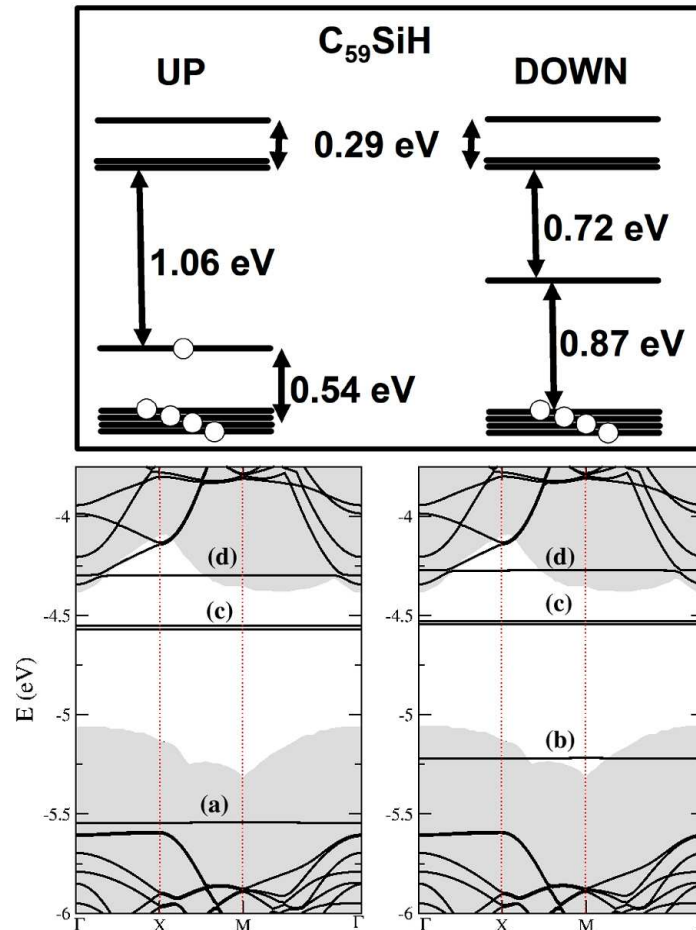


Figura 5.7: Estrutura eletrônica para a molécula $C_{59}SiH$ isolada e a estrutura de banda para o sistema $C_{59}Si-Si(100):H$. A parte superior apresenta um esquema dos orbitais moleculares para a molécula $C_{59}SiH$ na região do HOMO-LUMO. Os pontos brancos pequenos representam a ocupação dos níveis por um elétron. A parte inferior esquerda (direita) apresenta a estrutura de banda *up* (*down*) para o sistema $C_{59}Si-Si(100):H$. As regiões em cinza correspondem à estrutura de bandas do *bulk* projetada na direção da superfície. As bandas marcadas (a)-(d) são estados com caráter molecular, cujas densidades de carga estão apresentadas na Figura 5.8.

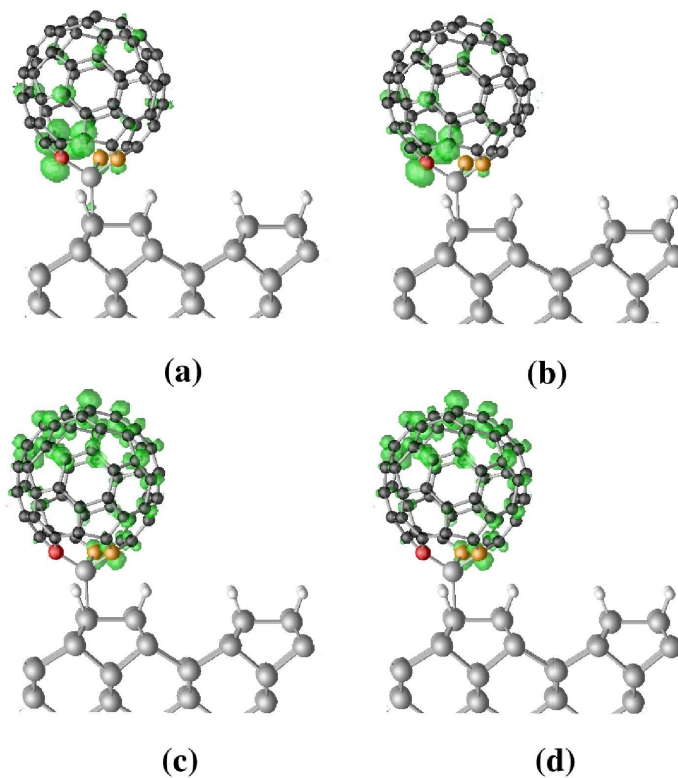


Figura 5.8: Isosuperfícies para as densidades de carga ($0,001e/Bohr^3$) do sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H para os níveis na região do *gap*. Cada isosuperfície de a)-d) corresponde a uma das bandas marcadas na Fig. 5.7, respectivamente. As esferas cinzentas denotam átomos do silício, as esferas brancas pequenas denotam átomos de H, e as pretas representam o C. As esferas alaranjadas e vermelhas representam os átomos de C que são os primeiros vizinhos do Si na molécula $C_{59}Si$.

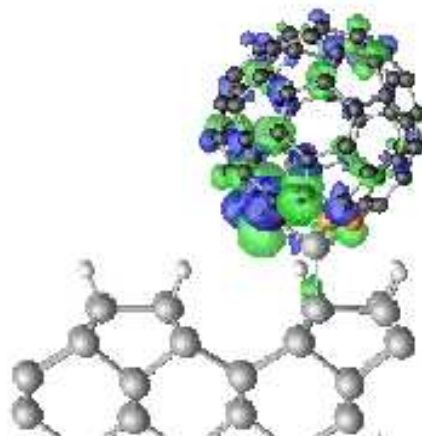


Figura 5.9: Isosuperfície para magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para o sistema $C_{59}Si$ - Si(100):H. A isosuperfície verde corresponde à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = +0,001e/Bohr^3$ e a isosuperfície azul à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = -0,001e/Bohr^3$. As esferas cinzentas denotam átomos do silício, as esferas brancas pequenas denotam átomos de H e as pretas representam o C. As esferas alaranjadas e vermelhas representam os átomos de C que são os primeiros vizinhos do Si na molécula de $C_{59}Si$.

$C_{59}SiH$. Na Figura 5.8 mostramos as isosuperfícies para as densidades de carga associadas às bandas marcadas na Figura 5.7, para o sistema $C_{59}Si$ - Si(100):H. Através das isosuperfícies de carga, podemos observar que esses níveis estão localizados na molécula $C_{59}Si$. A isosuperfície para a banda marcada por (a) (Figura 5.8-a) e para a banda marcada por (b) (Figura 5.8-b) do sistema têm uma maior contribuição do carbono que forma a ligação HH com o Si da molécula de $C_{59}Si$. Já os níveis marcados por (c) e (d) têm contribuições dos demais carbonos da molécula.

Uma conseqüência desta estrutura de banda é que o sistema tem *spin* total não nulo, o que ocorre também para a molécula $C_{59}SiH$. Da densidade de *spin up* ($\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$) e da densidade de *spin down* ($\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$) podemos obter a magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Na Figura 5.9 mostramos a magnetização local para o sistema de $C_{59}Si$ -Si(100):H. Como pode ser visto, a magnetização só não é nula na molécula $C_{59}Si$ e na ligação

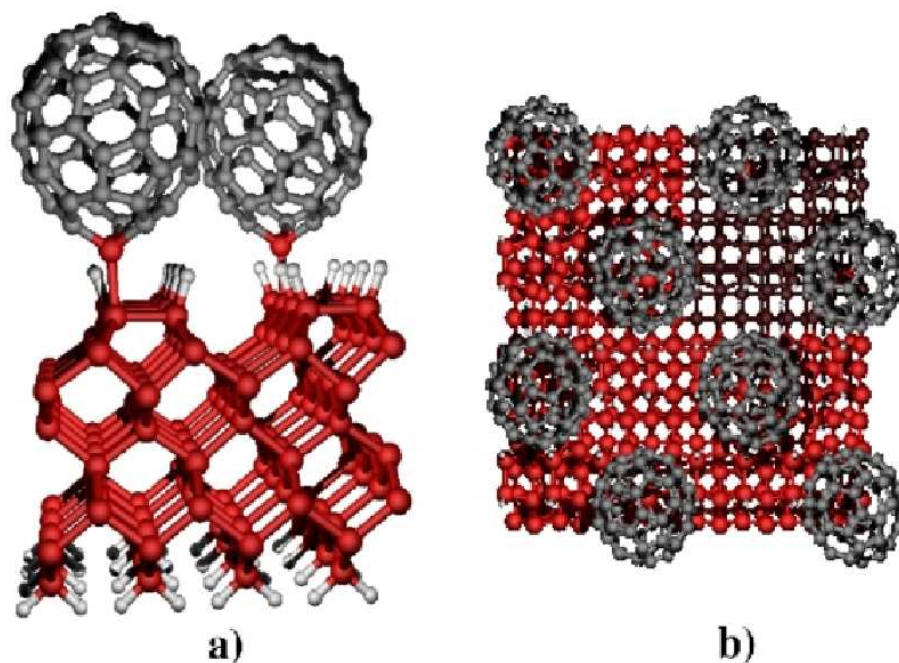


Figura 5.10: Estrutura otimizada do sistema $2C_{59}Si$ - Si(100):H a) visão lateral e b) visão superior. A área em marrom representa a nossa célula unitária.

$Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$. A magnetização tem um caráter de orbital p em cada átomo de C, alternando o sinal ao longo da estrutura do fulereno. Entretanto, tem um valor maior nos três átomos de C que são os primeiros vizinhos do átomo de silício na molécula $C_{59}Si$. Isto está relacionado ao caráter dos níveis marcados pela letra (a) na Fig.5.7. São localizados mais em torno destes três átomos de carbono, levando conseqüentemente a este comportamento para o $m(\mathbf{r})$. O estado vazios marcado pela letra (b) em Fig. 5.7 têm um caráter similar. Já os níveis (c) e (d) são mais delocalizados na estrutura do fulereno e assemelham-se aos LUMOs da molécula de C_{60} .

No sólido de C_{60} a distância entre carbonos mais próximos de moléculas adjacentes é de cerca de 3,4 Å. A interação entre essas moléculas de C_{60} é fraca, tipo van der Waals. No nosso caso, a distância entre os carbonos mais próximos de moléculas de $C_{59}Si$ adjacentes é de 8,5 Å, que é bem maior do

Tabela 5.2: Distâncias para algumas ligações químicas relevantes para o sistema com duas moléculas de $C_{59}Si$ adsorvidas na superfície Si(100):H, em Å.

	Distância
$C - C(HH)$	1,42
$C - C(HP)$	1,47
$C - Si(HH)$	1,84
$C - Si(HP)$	1,87
$Si - H$	1,51
$Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$	2,36
$Si - Si(super)$	2,37
$Si - Si$ (dímero)	2,41

que a distância similar no sólido de C_{60} . Portanto, espera-se que a interação entre as moléculas seja muito pequena, o que é confirmado pela estrutura de bandas mostrada na figura 5.7, onde podemos observar na região do *gap* bandas quase sem dispersão. Como as moléculas de $C_{59}Si$ estão a uma distância tal que a interação direta entre elas é desprezível, as bandas associadas a estados do $C_{59}Si$ terão uma dispersão quase inexistente. Como a distância entre os carbonos de moléculas adjacentes na nossa supercélula é bem maior do que essa distância no sólido de C_{60} , consideremos, então uma outra supercélula. Nessa nova supercélula a menor distância entre átomos de carbonos de moléculas $C_{59}Si$ adjacentes é similar à distância no sólido. Neste caso, estamos usando uma supercélula formada por uma superfície 4x4 de Si(100):H e duas moléculas $C_{59}Si$ (um recobrimento maior da superfície). A geometria final relaxada é apresentada na Fig.5.10-a (vista lateral) e em Fig.5.10-b (vista superior). A menor distância entre átomos de carbono em moléculas adjacentes de $C_{59}Si$ é, agora, 3,85Å. Na tabela 5.2 mostramos as distâncias finais de algumas ligações.

Como pode ser visto, todas as distâncias são muito similares à situação com uma única molécula de $C_{59}Si$ adsorvida, Tabela 5.2. Isto indica que a

interação entre as moléculas é de uma natureza muito fraca, como esperado. A respeito dos ângulos indicados na Fig.5.6, temos para os dois dímeros onde os $C_{59}Si$ são ligados: $\alpha_1 = 94^{\circ}67'$, $\alpha_2 = 119^{\circ}02'$, $\alpha_3 = 119^{\circ}04'$, $\beta_1 = 108^{\circ}84'$, $\beta_2 = 111^{\circ}96'$ e $\beta_3 = 112^{\circ}04'$, outra vez todos os resultados muito similares ao do sistema com uma única molécula adsorvida.

A energia de ligação, por molécula, para o sistema com um recobrimento maior, ou seja, para duas moléculas de $C_{59}Si$ por célula unitária da superfície de silício (4x4), é definida como

$$E_b^{2H} = -[E_T(2(C_{59}Si) - Si(100) : H) - E_T(2(C_{59}Si)) - E_T(Si(100) : H)2H]/2 \quad (5.2)$$

onde $E_T(2(C_{59}Si) - Si(100) : H)$ é a energia total para a configuração com as duas moléculas de $C_{59}Si$ adsorvidas na superfície Si(100):H-(2x1), e $E_T(2C_{59}Si)$ e $E_T(Si(100) : H)2H$ são as energias totais para duas moléculas isoladas de $C_{59}Si$ e para o sistema Si(100):H-(2x1) com os dois átomos de H removidos, respectivamente. Obtivemos um valor de 2,10 eV, muito similar mas ligeiramente maior do que E_b^{1H} . Se considerarmos que a energia coesiva que obtemos para o sólido de C_{60} é 0,18 eV, este valor nos dá para a interação fullereno-fullereno (0,18/6, devido aos 12 vizinhos mais próximos) algo da ordem de 0,03 eV.

Da energia de ligação $E_b^{1H} = 2,10$ eV e $E_b^{2H} = 2,07$ eV e do fato que cada molécula tem 4 primeiros vizinhos, obteríamos para a energia da interação entre as moléculas $C_{59}Si$ adsorvidas algo da ordem de 0,015 eV. Considerando que a distância entre as moléculas de $C_{59}Si$ é maior do que a distância entre as moléculas de C_{60} no sólido e a precisão de nosso cálculo, o aumento na energia de ligação no caso do recobrimento mais elevado parece indicar uma interação atrativa entre os fulerenos.

Sabe-se que a aproximação GGA para sistemas como grafite, fulerenos e nanotubos de carbono tende a dar para a distância de equilíbrio demasiadamente grande entre as unidades componentes.

Em nosso caso, a menor distância entre átomos de carbono nas moléculas

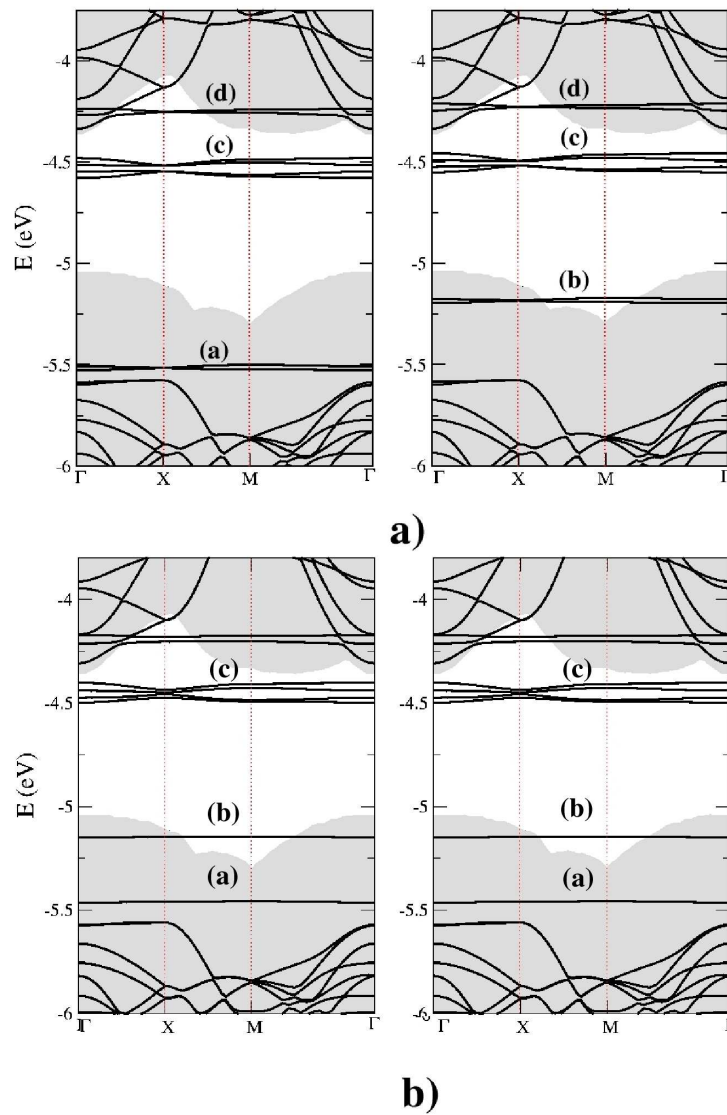


Figura 5.11: Estrutura de bandas para o sistema $2C_{59}Si-Si(100):H$. a) *spin* 1 e b) *spin* 0. As figuras à esquerda (direita) apresentam as estruturas de bandas *up* (*down*) para o sistema $2C_{59}Si-Si(100):H$. As regiões em cinza correspondem à estrutura de bandas do *bulk* projetada na direção da superfície.

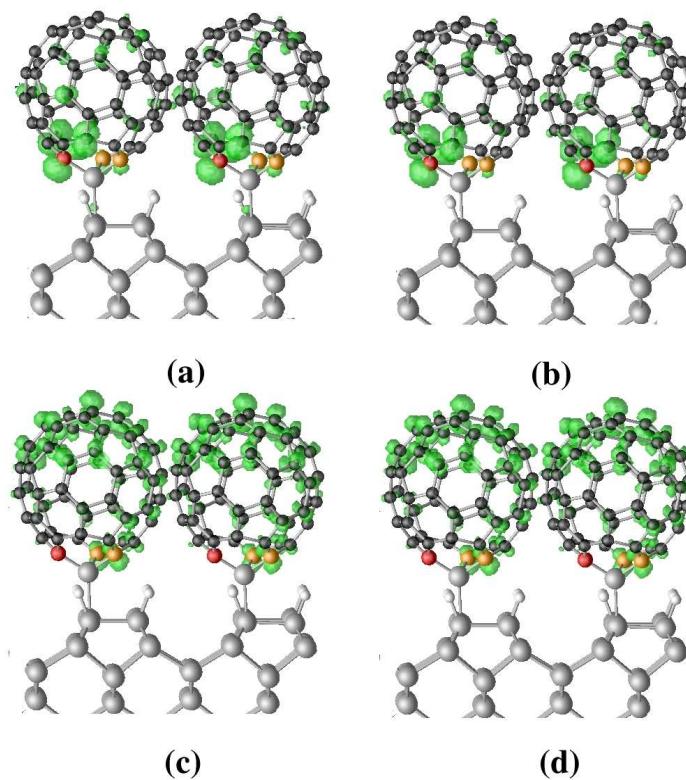


Figura 5.12: Em verde as isosuperfície de carga ($0.001e/Bohr^3$) para o sistema $2C_{59}Si-Si(100):H$. As esferas cinzas correspondem aos átomos de Si, as esferas em preto aos átomos de carbono, a esfera vermelha ao átomo de carbono que forma ligação HH com o Si, as esferas em laranja aos átomos de carbono que fazem ligação HP com o Si e as esferas brancas correspondem aos átomos de H. (a), (b), (c) e (d) correspondem aos níveis assinalados na Figura 5.11.

de C_{60} adjacentes em um sólido de C_{60} é $3,4\text{\AA}$, que é comparável, mas maior que o valor experimental de aproximadamente $3,0\text{\AA}$. Nosso sólido de C_{60} tem uma estrutura fcc formada por uma molécula por célula unitária. Para este sistema obtivemos uma energia de coesão de $0,18\text{ eV}$. Isto é menor por um fator de quase dez, quando comparada à energia de coesão experimental, que é de aproximadamente $1,7\text{ eV}$ [145]. Isto é causado pela maior distância fullereno-fullereno e por uma deficiência do GGA em descrever corretamente a natureza da interação intermolecular. Este erro, entretanto, não altera nossas principais conclusões tais como a ordem de grandeza do valor das energias de ligação e a estrutura dos níveis, que não são tão sensíveis à interação entre as moléculas de $C_{59}Si$. Por outro lado, a dispersão dos níveis (a)-(d) na Figura 5.11 é subestimada, assim como o ganho de energia relacionado ao regime de recobrimento mais elevado. Isto significaria que no sistema real o ganho na energia seria da ordem de $0,15\text{ eV}$.

A estrutura de bandas para o sistema $2(C_{59}Si)\text{-Si}(100)\text{:H}$ é mostrada na Figura 5.11. Uma comparação entre as Fig. 5.7 e Fig. 5.11 indica que a estrutura eletrônica para o recobrimento maior é muito similar, com a presença de níveis na região do *gap*, os quais são marcados pelas letras (a)-(d). Como esses níveis têm caráter do fullereno, como mostrado na Fig.5.12, há o dobro de níveis na Fig.5.11-a em comparação com a Fig.5.7. O caráter de todos esses níveis já foi discutido acima. Outra vez, somente o nível (a) é ocupado inteiramente na Fig.5.11-a. Como previamente, isto significa que o sistema tem um *spin* total não nulo, como pode ser visto na Fig. 5.13. A magnetização local, $m(\mathbf{r})$, neste caso é muito similar à situação de baixo recobrimento, com um $m(\mathbf{r})$ diferente de zero somente nos fullerenos e em torno do átomo do silício dos dímeros onde as moléculas $C_{59}Si$ são adsorvidas. Como o *spin* total para cada molécula é $1/2$, investigamos um possível acoplamento entre esses *spin*. Realizamos, então, um cálculo com *spin* total 1 (o resultado mostrado na Figura 5.11-a e um para *spin* total 0

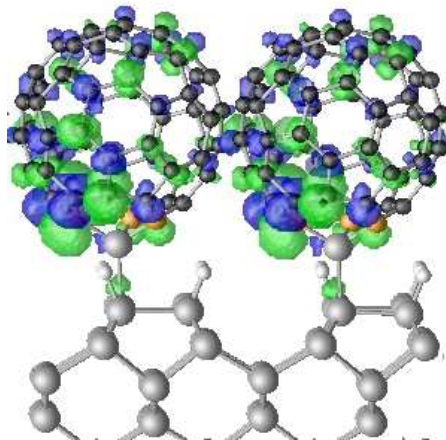


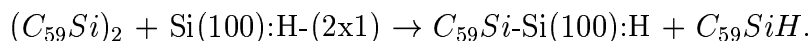
Figura 5.13: Isosuperfície para magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para o sistema $2(C_{59}Si) - Si(100)$. A isosuperfície verde corresponde à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = +0,001e/Bohr^3$ e a isosuperfície azul á um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = -0,001e/Bohr^3$. As esferas cinzentas denotam átomos do silício, as esferas brancas pequenas denotam átomos de H e as pretas representam o C. As esferas alaranjadas e vermelhas representam os átomos de C que são os primeiros vizinhos do Si na molécula de $C_{59}Si$.

(quebra de simetria, mas com cada fulereno possuindo uma magnetização local diferente de zero, Figura 5.11-b). A diferença de energia entre estas duas configurações é da ordem de 0,01 mais estável para a configuração com *spin* 1 do que *spin* total 0. Mesmo que este número indique uma tendência a um acoplamento ferromagnético, o resultado está dentro de nosso limite da exatidão e deve, assim, ser visto com um certo cuidado.

A principal diferença entre os níveis na Fig.5.7 e na Fig.5.11 é um aumento na dispersão dos níveis relacionados aos fulerenos, que é agora ao redor de 0,1 eV. Para o sólido de C_{60} obtivemos uma dispersão para os níveis derivados do HOMO e LUMO da ordem de 0,3 eV. Como no sólido cada molécula tem 12 primeiros vizinhos, em comparação a quatro no caso atual, estes números são consistentes com uma situação onde os fulerenos estejam interagindo, regime de alto recobrimento. O valor experimental para a dispersão desses níveis no sólido de C_{60} é ao redor de 0,5 eV, sendo nosso valor menor relacionado ao parâmetro de rede maior, devido ao GGA.

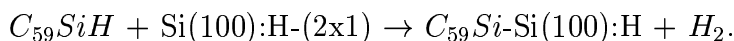
Para obter uma molécula de $C_{59}Si$ ligada através de seu átomo de silício a um átomo do silício da superfície, há a necessidade de gerar um *dangling bond*, ou seja, a desorção de um hidrogênio. Uma maneira possível de se obter experimentalmente esse sistema [142,143] seria através de uma ponta de STM. Uma outra maneira, entretanto, seria com uma reação química apropriada na superfície. Nós propomos aqui o uso da molécula $(C_{59}Si)_2$ para ser a fonte de moléculas $C_{59}Si$ para a adsorção na superfície Si(100).

Uma molécula $(C_{59}Si)_2$ reagiria com a superfície de tal maneira que uma molécula de $C_{59}Si$ terminaria adsorvida na superfície e a outra molécula $C_{59}Si$ sairia como uma molécula $C_{59}SiH$. Esquemáticamente, esta reação é descrita como



Esta reação é exotérmica por aproximadamente 0,2 eV, sugerindo que este pode ser um processo viável. Uma outra possível rota para a obtenção do sistema $C_{59}Si-Si(100):H$ seria através da interação de uma molécula de

$C_{59}SiH$ com a superfície Si(100):H, o que resultaria na formação do sistema $C_{59}Si$ -Si(100) e de uma molécula de H_2 . Esquemáticamente,



Também essa é uma reação exotérmica, por aproximadamente 0,3 eV.

Em resumo, estudamos a adsorção de fulerenos substitucionalmente dopados por silício ($C_{59}Si$) em uma superfície monohidrogenada de silício Si(100). Obtivemos que estas moléculas são adsorvidas através da formação de ligações fortes $Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$, que é uma maneira possível de obter uma camada estável de fulerenos em Si(100). Isto é similar ao que foi obtido experimentalmente através do azafuleno, molécula $C_{59}N$ [146]. Supondo que este processo de adsorção fosse realizado com sucesso, muitas possibilidades poderiam ser realizadas, como a funcionalização de fulerenos adsorvidos [147], dopagem de uma monocamada de fulereno [148] ou mesmo o seu uso na computação quântica [88, 149], por exemplo, onde a dopagem com N forma o fulereno endoédrico $N@C_{59}Si$. Além disso, todos estes estudos podem ser investigados em função do recobrimento ou em função da dopagem (ou de ambos).

5.3 $N@C_{59}Si$

Uma das propriedades fascinante dos fulerenos é sua habilidade de aprisionar átomos e moléculas pequenas dentro da sua estrutura. Os metalofulerenos endoédricos foram relatados logo após a descoberta do C_{60} . Estes compostos são estabilizados por transferência dos elétrons do metal para a superfície do fulereno [150, 151]. São preparados adicionando materiais apropriados durante a formação dos fulerenos. Um método alternativo envolve a aplicação de altas temperaturas e pressões para o aprisionamento de átomos de gases nobres em C_{60} [152]. Os átomos ficam aprisionados dentro do fulereno porque os buracos na superfície do fulereno são muito pequenos para que eles possam escapar. Os compostos endoédricos podem também

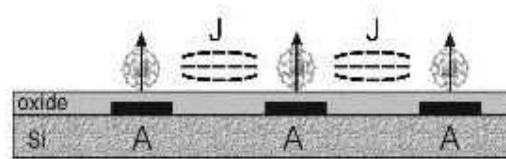


Figura 5.14: Esquema proposto para um computador quântico baseado no *spin* do fulereno endoédrico [88].

ser preparados por implantação iônica. Um composto endoédrico particularmente interessante que é produzido pela técnica de implantação iônica é o $N@C_{60}$ [83]. A característica mais distinta do $N@C_{60}$ é que um átomo extremamente reativo (nitrogênio) fica estabilizado em sua configuração eletrônica do estado fundamental protegido pelo escudo da superfície do C_{60} [153]. Os fulerenos formam gaiolas protetoras para o nitrogênio atômico que são denominadas “gaiolas químicas de Faraday” [86]. Como o átomo aprisionado mantém sua estrutura atômica, a técnica de EPR (ressonância paramagnética eletrônica) passa a ser extremamente útil na investigação deste sistema [85, 86, 154].

As propostas para computadores quânticos baseados no *spin* nuclear embebido em um sólido [155] são tecnicamente muito complicadas e a maioria dos problemas para a realização desses sistemas ainda não foi solucionado. Especialmente a interação com cargas eletrônicas espúrias dentro do sólido é um problema sério para a coerência quântica. Usar uma molécula de fulereno como um recipiente para carregar a informação do *spin* do sistema fornece uma ponte para um avanço tecnológico: o fulereno fornece tanto um escudo protetor para sistemas com *spin* como um possível arranjo (acoplamento) desses *spins*, isto é, a unidade básica para o processamento da computação *spin* quântica no estado sólido.

Um esquema desse conceito proposto é mostrado na figura 5.14. Os qubits são codificados no *spin* dos elétrons dos átomos de nitrogênio ou fósforo encapsulados nos fulerenos. Estas moléculas endoédricas, recentemente descobertas, têm propriedades excepcionais para a computação

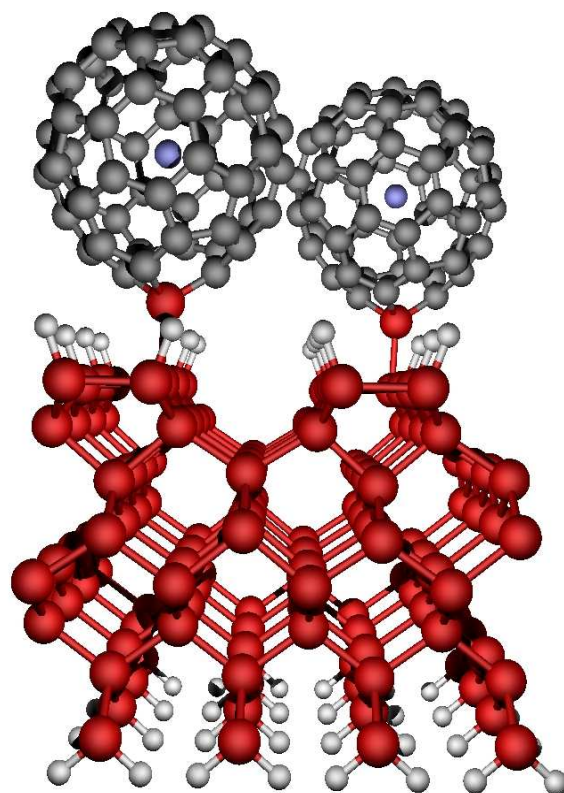


Figura 5.15: Estrutura otimizada de duas moléculas $2N@C_{59}Si$ na superfície Si(100):H.

spin quântica, como o longo tempo de vida do *spin*. As operações de leitura quântica são executadas via ressonância do *spin* eletrônico (ESR). O acoplamento entre qubits é mediado pela interação dipolar magnética (J) dos átomos encapsulados, que pode ser controlada pela direção do campo magnético com relação ao J. E o endereçamento é feito através de um campo magnético local [88].

No desenvolvimento desse tipo de dispositivo a grande dificuldade é ter um arranjo geométrico bem definido para as moléculas adsorvidas no substrato. Ou seja, é necessário conseguir depositar os fulerenos de uma maneira racional.

Nossa idéia é usar a forte ligação $Si_{surper} - Si_{C_{59}Si}$ para ter uma geometria bem definida para os fulerenos adsorvidos.

A moderna química dos fulerenos permite uma grande variedade de moléculas de fulerenos funcionalizados, como os fulerenos endoédricos. Recentemente o dímero $N@(C_{60})_2$ foi produzido, mostrando que os fulerenos endoédricos podem ser estáveis até por processos de dimerização [156]. Um outro fulereno endoédrico que também poderia ser sintetizado seria o $N@C_{59}Si$, visto que a molécula $C_{59}Si$ já foi sintetizada. No capítulo anterior mostramos que o nitrogênio na molécula $N@C_{59}Si$ comporta-se da mesma maneira que na molécula de $N@C_{60}$, isto é, permanece no centro da molécula no seu estado atômico. Portanto a idéia de usar a molécula $N@C_{59}Si$ como unidade básica de processamento para a computação quântica é válida. Resta, no entanto, saber como é o acoplamento da molécula de $N@C_{59}Si$ com a superfície de silício Si(100). Para isso, vamos considerar o sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H, estudado anteriorente, com um átomo de nitrogênio no centro da molécula $C_{59}Si$. O sistema $C_{59}Si$ -Si(100) possui um *spin* total 1/2 e o átomo de nitrogênio *spin* 3/2, portanto podemos ter dois tipos de acoplamentos de *spin*: alto *spin* - S=2 ($C_{59}Si$ com *spin* S=+1/2 e nitrogênio com S=+3/2 e baixo *spin* - S=1 ($C_{59}Si$ com *spin* S=-1/2 e nitrogênio com S=+3/2). A diferença de energia en-

tre esses dois estados de *spin* é da ordem de 0,01 eV mais estável para a configuração de alto *spin*, indicando uma tendência a um acoplamento ferromagnético, apesar desse número estar no nosso limite da exatidão. A energia de ligação para o sistema $N@C_{59}Si$ -Si(100):H, tanto no estado de alto como baixo *spin* é a mesma do sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H. Também não há mudança nas distâncias de ligação ou nos ângulos, comparando com o sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H.

Estamos interessados em um sistema de fulerenos endoédricos adsorvidos em uma superfície de Si(100):H, onde possamos estudar um possível acoplamento dos *spin* dos endoátomos. Para isso vamos considerar aqui o sistema formado por duas moléculas $N@C_{59}Si$ adsorvidas numa superfície Si(100):H. O arranjo estrutural é o mesmo do sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H, apenas no centro de cada molécula temos um átomo de nitrogênio, Figura 5.15.

O sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H possui *spin* 1 (*spin* 1/2 para cada molécula $C_{59}Si$), como discutido na seção anterior, e o nitrogênio na molécula $N@C_{59}Si$ comporta-se como um átomo isolado com *spin* 3/2. Estudamos então, dois tipos de acoplamento:

- com *spin* total zero, onde colocamos uma molécula $C_{59}Si$ com *spin* $S=+1/2$ e nitrogênio com $S=+3/2$ e outra molécula $C_{59}Si$ com *spin* $S=-1/2$ e nitrogênio com $S=-3/2$.
- com *spin* total 4, onde colocamos as duas moléculas $C_{59}Si$ com *spin* $S=+1/2$ cada e os dois nitrogênio com $S=+3/2$ cada.

A diferença de energia entre os dois estados de *spin* é da ordem de 0,02 eV mais estável para a configuração de alto *spin* ($S=4$). Este número indica uma tendência para um acoplamento ferromagnético.

Na Figura 5.16 mostramos a estrutura de bandas para os dois tipos de acoplamento. A estrutura de bandas para o sistema com alto *spin* é muito semelhante ao sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H com alto *spin*. O último nível

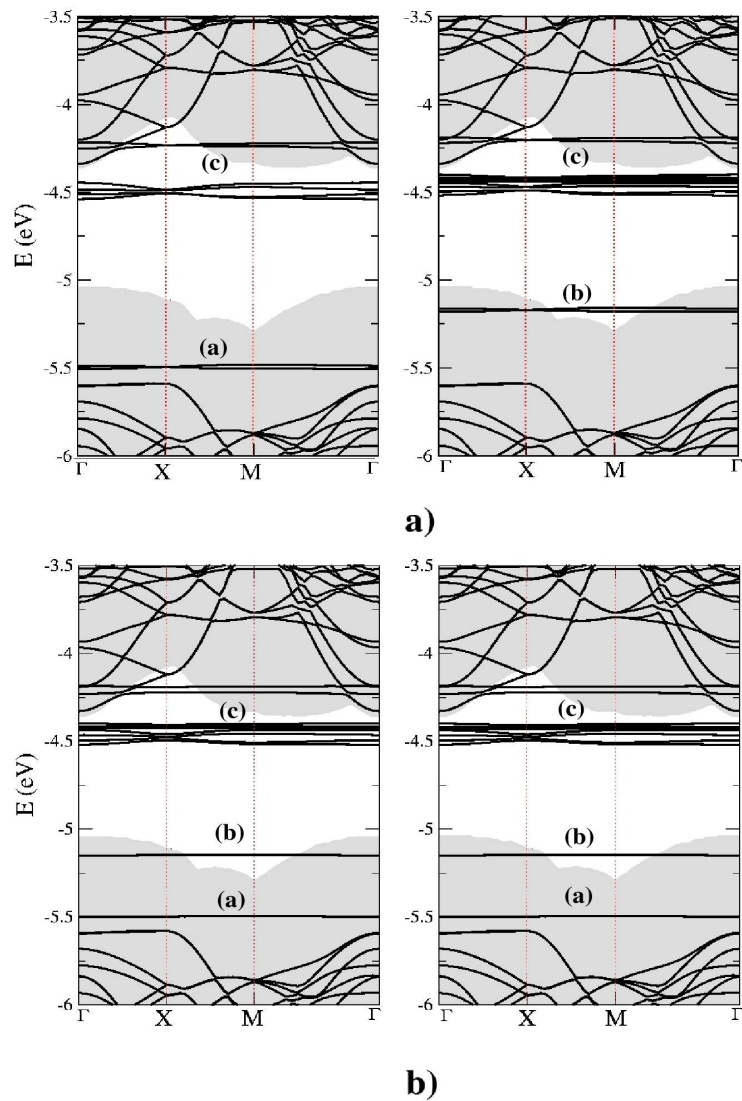


Figura 5.16: Estrutura de bandas de duas moléculas $2N@C_{59}Si$ na superfície Si(100), a) *spin* total 4 e b) *spin* total 0.

ocupado (a) e o primeiro desocupado (b) têm o mesmo caráter dos níveis do sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H. Os níveis do nitrogênio *spin up*, Fig. 5.16-a, aparecem 0,7 eV abaixo do último nível ocupado (a) e portanto não são mostrados na figura. Já os níveis *spin down* aparecem 1,2 eV acima do último nível ocupado (a), junto com os níveis da moléculas de fulerenos marcados pela letra (c). Do mesmo modo que no regime de alto *spin* a estrutura de bandas de baixo *spin* é muito semelhante ao sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H com baixo *spin*. Os níveis ocupados do nitrogênio aparecem 0,7 eV abaixo do nível (a), e não são mostrados na Figura 5.16-b. Um conjunto desses níveis aparecem no canal *spin up* e outro no canal de *spin down*. Cada um desses níveis está associado a um dos N da célula unitária. Já os níveis desocupados do nitrogênio aparecem 1,2 eV acima do último nível ocupado (a), em ambos os canais de *spin*

Na Figura 5.17 mostramos as isosuperfícies para as densidades de carga associadas aos níveis marcados por (a), (b) e (c) na Fig. 5.16-a (configuração de alto *spin*). Os níveis marcados por (a) e (b) são localizados nas moléculas de fulereno na região da ligação do fulereno com a superfície (como no sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H), sem contribuição do nitrogênio, já os níveis marcado por (c) tem contribuição de todos os átomos da molécula de fulereno e também do átomo de nitrogênio. As isosuperfícies de carga para os níveis marcados por (a), (b) e (c) para o estado de baixo *spin* são similares às isosuperfícies do estado de alto *spin*, por isso não são mostradas aqui.

A Fig.5.18 mostra a magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, para ambos estados de *spin* total. Como pode ser visto, em ambos os casos, a magnetização só não é nula nas moléculas de $C_{59}Si$ e nos átomos de nitrogênio. A magnetização é muito similar à do sistema $2C_{59}Si$ -Si(100):H, apenas agora, temos uma contribuição nos átomos de nitrogênio.

Pelos nossos resultados, podemos dizer que há uma pequena tendência à um acoplamento ferromagnético entre os *spins* dos átomos de nitrogênio

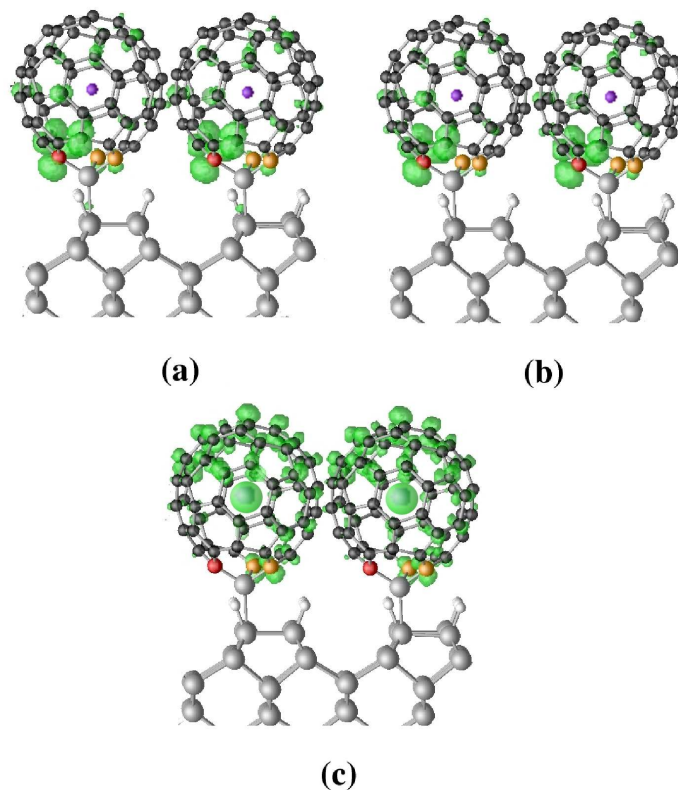


Figura 5.17: Em verde as isosuperfícies de carga ($0,001e/Bohr^3$) para o sistema $2N@C_{59}Si-Si(100):H$. As esferas cinzas correspondem aos átomos de Si, as esferas em preto aos átomos de carbono, a esfera vermelha ao átomo de carbono que forma ligação HH com o Si, as esferas em laranja aos átomos de carbono que fazem ligação HP com o Si da molécula $N@C_{59}Si$ e as esferas em violeta aos átomos de nitrogênio. (a), (b), e (c) correspondem aos níveis assinalados na Figura 5.16-a.

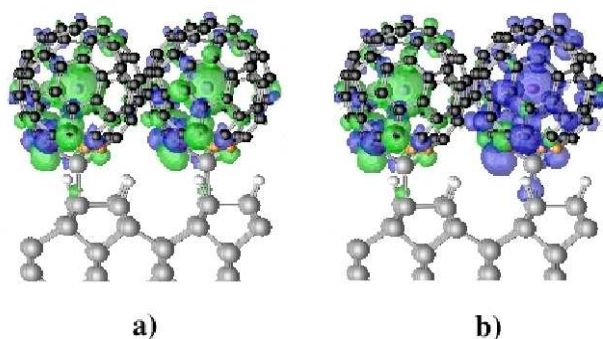


Figura 5.18: Isosuperfície para magnetização local $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para o sistema $2(N@C_{59}Si) - Si(100):H$ a) $spin$ total 4 e b) $spin$ total 0. A isosuperfície verde corresponde à um valor $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = +0,001e/Bohr^3$ e a isosuperfície azul $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = -0,001e/Bohr^3$. As esferas cinzentas denotam átomos do silício, as esferas brancas pequenas denotam átomos de H e as pretas representam o C. As esferas alaranjadas e vermelhas representam os átomos de C que são os primeiros vizinhos do Si da molécula de $N@C_{59}Si$.

encapsulados em moléculas de $C_{59}Si$ vizinhas. Esse fraco acoplamento, em parte, deve-se ao fato de que as distâncias entre os átomos de nitrogênio de moléculas vizinhas é grande, cerca de 11 Å.

Uma maneira de explorar se é possível ter um acoplamento maior entre os $spins$ pode ser feito através da construção de uma outra supercélula, onde poderíamos ou mudar o alinhamento dos fulerenos (colocá-los ao longo de uma coluna de dímeros, por exemplo) ou a distância entre as moléculas de fulerenos adsorvidas. Para a superfície de silício Si(100):H 4x4 a configuração que estudamos é a que fornece a menor distância entre carbonos de fulerenos adjacentes (da ordem 3,9Å), isto é, mais próximo da menor distância carbono-carbono de moléculas vizinhas no sólido de C_{60} (da ordem de 3Å). Uma outra maneira pode ser através da dopagem do sistema, átomos ou moléculas poderiam ser colocados entre as moléculas de fulerenos adsorvidos e, portanto, poderiam fazer a conexão entre os $spins$.

5.4 $C_{60}N$

Finalmente, também exploramos outras maneiras de ligarmos um fule-reo à superfície Si(100). Imaginamos uma situação experimental onde um N pode se ligar a dois átomos de C do C_{60} e ainda a um *dangling bond* de um dímero da superfície. Consideramos, portanto, uma superfície Si(100) monohidrogenada, onde no lugar de uma ligação $Si_{super} - H$ teremos uma ligação $Si_{super} - N_{C_{60}N}$. Após a relaxação dos átomos (excluindo as duas últimas camadas de silício, como anteriormente), obtivemos a configuração mostrada na Figura 5.19.

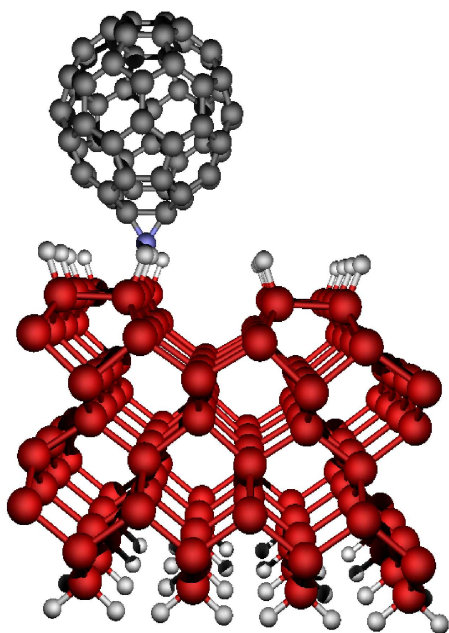


Figura 5.19: Estrutura otimizada para o sistema $C_{60}N - Si(100)$.

Na tabela 5.3 apresentamos todas as distâncias relevantes. A distância de ligação final $Si - N$ encontrada foi de 1,79 Å. Da tabela 5.3, observamos que a distância de ligação $Si - Si$ para o dímero onde a molécula $C_{60}N$ é adsorvida, $Si - Si$ (dímero), diminuiu ligeiramente, por menos de 1%. Todas as distâncias interatômicas restantes na superfície Si(100) são basicamente as mesmas do sistema $C_{59}Si - Si(100)$, mudando menos de

1%. As ligações $C - C$ (HH) e $C - C$ (HP) são ambas muito similares às distâncias equivalentes na molécula de C_{60} puro [144], apenas a ligação $C - C$ (HH) na qual o nitrogênio ($C - C(HH)N$) está ligado é maior, por cerca de 14%. As distâncias $C - N$ são menores do que na molécula isolada de $C_{60}N$ (para a molécula isolada, temos $C - N = 1,46 \text{ \AA}$).

A energia de ligação da molécula de $C_{60}N$ com a superfície é de 3,01 eV, definida como

$$E_b^N = -[E_T(\text{Si}(100) : H + C_{60}N) - E_T(\text{Si}(100) : H)1H - E_T(C_{60}N)] \quad (5.3)$$

onde $E_T(\text{Si}(100) : H + C_{60}N)$ é a energia total para a configuração da molécula $C_{60}N$ adsorvida na superfície, e $E_T(C_{60}N)$ e $E_T(\text{Si}(100) : H)1H$ são as energias totais para a molécula isolada de $C_{60}N$ e para o sistema Si(100):H-(2x1) com um H removido, respectivamente. Como pode ser observado e esperado, a molécula $C_{60}N$ forma uma ligação bastante estável com um *dangling bond* na superfície Si(100):H-(2x1). Comparando, novamente, com um cálculo onde a molécula de C_{60} é adsorvida em uma geometria similar, onde a energia de ligação é de 0,72 eV, vemos que a molécula de $C_{60}N$ adsorvida é 2,29 eV mais estável do que uma molécula de C_{60} adsorvida em uma configuração similar. Mais ainda, comparando com a molécula de $C_{59}Si$ vemos que o $C_{60}N$ é mais ligado por 0,94 eV, o que significa que essa pode ser uma excelente opção para ancoramento de fulerenos em Si.

Caracterizando a geometria local do dímero pelos ângulos, como feito no caso da molécula $C_{59}Si$ e mostrados na Figura 5.6, temos $\alpha_1 = 100^{\circ}6'$, $\alpha_2 = 120^{\circ}73'$, $\alpha_3 = 120^{\circ}89'$, $\beta_1 = 109^{\circ}48'$, $\beta_2 = 112^{\circ}3'$ e $\beta_3 = 112^{\circ}6'$. Os ângulos obtidos são maiores do que no caso da molécula $C_{59}Si$, especialmente para o ângulo α_1 , cerca de 5%.

Na figura 5.20 apresentamos a estrutura de bandas para este sistema. Observamos três bandas quase sem dispersão na região do *gap*, todas associadas à molécula $C_{60}N$ e marcadas pelas letras (a), (b) e (c). Esses três

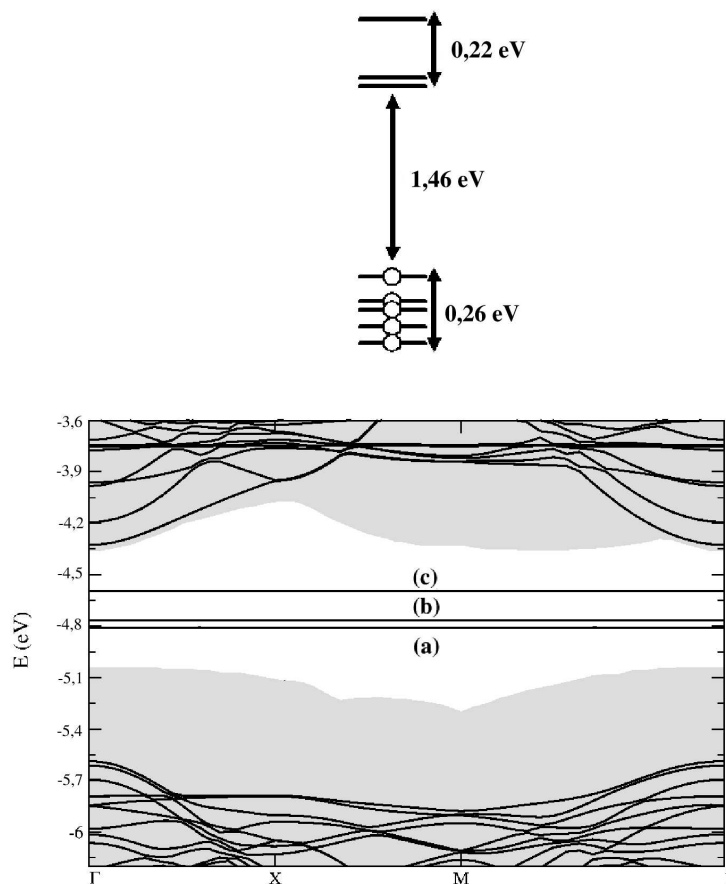


Figura 5.20: Estrutura eletrônica para a molécula $C_{60}NH$ isolada e a estrutura de bandas para o sistema $C_{60}N$ -Si(100):H. A parte superior apresenta uma estrutura esquemática dos orbitais moleculares para a molécula $C_{60}NH$ na região de HOMO-LUMO. Os pontos brancos pequenos representam a ocupação dos níveis por dois elétrons e as setas indicam a dispersão destes níveis. A parte inferior apresenta a estrutura de banda para o sistema $C_{60}N$ -Si(100):H. As regiões em cinza correspondem à estrutura de bandas do *bulk* projetada na direção da superfície. As bandas marcadas (a), (b) e (c) têm suas origens nos três níveis desocupados da molécula de $C_{60}NH$ mostrados na parte superior da figura.

Tabela 5.3: Distâncias de ligação para a molécula $C_{60}N$ adsorvida na superfície Si(100):H.

	Distância (Å)
$C - C(HH)$	1,42
$C - C(HP)$	1,47
$C - C(HH)N$	1,62
$C - N$	1,44
$Si - H$	1,51
$Si - N$	1,79
$Si - Si(super)$	2,37
$Si - Si$ (dímero)	2,42

níveis são todos desocupados.

O sistema $C_{60}N$ -Si(100):H comporta-se de modo semelhante à molécula $C_{60}NH$, da mesma maneira que o $C_{59}Si$ -Si(100):H comporta-se de maneira similar à molécula $C_{59}SiH$. O sistema tem um *spin* total 0, diferentemente da molécula $C_{60}N$ isolada que tem *spin* total 1/2. Os últimos cinco níveis ocupados quase degenerados da molécula $C_{60}NH$ dão origem a cinco bandas no sistema $C_{60}N$ -Si(100):H, que não aparecem na figura 5.20, pois encontram-se 1,49 eV abaixo do nível marcado por (a). Na molécula $C_{60}NH$ essa diferença é de 1,46 eV. A diferença de energia entre os níveis (a) e (b) é de 0,06 eV e entre os níveis (a) e (c) é de 0,22 eV, exatamente os mesmos valores que na molécula $C_{60}NH$. Na Figura 5.21 mostramos as isosuperfícies para as densidades de carga associadas aos estados (a), (b) e (c) para o sistema $C_{60}N$ -Si(100):H. Através das isosuperfícies de carga, podemos observar que elas são localizadas somente na molécula $C_{60}N$, sem qualquer contribuição na superfície Si(100).

Da mesma forma que no sistema $C_{59}Si$ -Si(100):H, para obter uma molécula de $C_{60}N$ ligada através de seu átomo de nitrogênio a um átomo do silício da superfície, há a necessidade de gerar um *dangling bond*, ou seja, é necessária a desorção de um hidrogênio. Uma maneira possível para se obter esse sistema seria através da seguinte reação química,

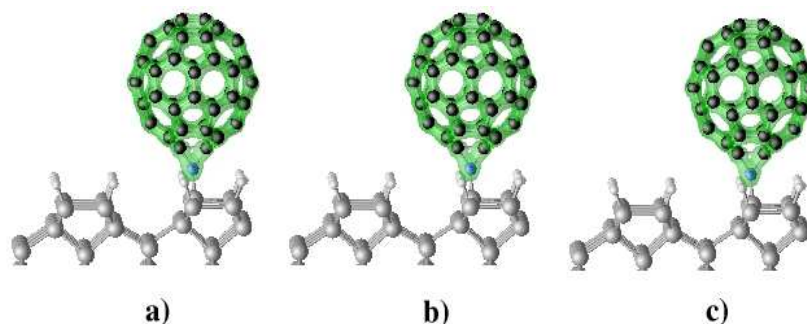
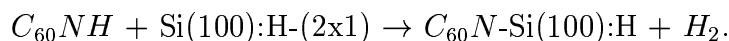


Figura 5.21: Isosuperfícies para as densidades de carga ($0,001e/Bohr^3$) para os níveis na região do *gap* do sistema $C_{60}N$ -Si(100):H. Cada isosuperfície de a) a c) corresponde a uma das bandas marcadas na Fig. 5.20, respectivamente.



Uma molécula $C_{60}NH$ [89] reagiria com a superfície de tal maneira que a molécula $C_{60}N$ terminaria adsorvida na superfície e uma molécula de H_2 seria liberada.

Através de cálculos de energia total, obtemos que esta reação é exotérmica por aproximadamente 0.1 eV, sugerindo que este pode ser um processo viável.

Dentro da nossa proposta deste trabalho, que é a funcionalização de fullerenos com superfícies de silício Si(100), a molécula $C_{60}N$ demonstra ser muito interessante para tal propósito. Talvez mais interessante que a molécula $C_{59}Si$, visto que ela tem uma energia de ligação com a superfície de silício maior (cerca de 0,94 eV) do que a molécula $C_{59}Si$.

Capítulo 6

Adsorção de $C_{59}Si$ em Au(111) mediado por S

Muitas das aplicações tecnológicas dos fulerenos e de seus derivados, tais como lubrificantes, dispositivos óticos, supercondutores ou nanodispositivos moleculares dependem da formação de filmes finos ou da interação com superfícies metálicas. Para tal, um grande esforço está sendo feito para entender e caracterizar a interação de camadas de fulerenos com superfícies metálicas [157]. Já foi extensamente demonstrado que uma microscopia de tunelamento (STM) ou uma espectroscopia de tunelamento (STS) são excelentes técnicas para o estudo de processos de nucleação e crescimento de materiais orgânicos depositados, como moléculas e/ou camadas moleculares finas, em superfícies metálicas. Os primeiros dados de STM de fulerenos relataram que, fulerenos adsorvidos em Au(111) são hexagonalmente ordenados e orientados paralelamente ao longo das fileiras atômicas do Au, formando uma monocamada [158]. Posteriormente, diversos outros trabalhos estudaram a adsorção de fulerenos em diferentes superfícies metálicas como Ag(111) [159], Cu(111) [160] e Al(111) [161] e em superfícies semicondutoras como o silício [162–165] e GaAs [166].

No caso da adsorção em Au(111), Altman e Colton [159, 167, 168] repor-

taram um estudo cuidadoso referente à nucleação e crescimento de C_{60} e sobre o papel desempenhado pelos degraus monoatômicos. Uma primeira indicação do caráter fraco da ligação do C_{60} com a superfície Au(111) é o fato das moléculas em temperatura ambiente não permanecerem nos terraços e sim difundirem-se para as bordas dos degraus, onde cristalizam-se em ilhas hexagonais bidimensionais. Entretanto, a interação do $C_{60}/Au(111)$ não deve ser de maneira alguma considerada insignificante, apesar de ser a menor entre as energias de ligação de C_{60} com superfícies metálicas.

Portanto, moléculas de C_{60} , em temperatura ambiente, giram livremente e são extremamente móveis na superfície de Au(111), o que resulta numa interação fraca entre C_{60} e a superfície de Au(111) e uma consequente dificuldade para a formação de uma monocamada estável de C_{60} em Au(111). No intuito de funcionalizar superfícies de Au(111) com fulerenos, formando uma monocamada estável de fulerenos adsorvidos, a nossa proposta é considerar a adsorção do heterofulereo $C_{59}Si$ em Au(111), mediada por enxofre. Ou seja, estamos sugerindo uma situação experimental onde a molécula $C_{59}Si$ pode se ligar, via seu átomo de silício com um átomo de enxofre na superfície Au(111). O átomo de enxofre é muito usado para ancorar moléculas em Au(111), como os alceno-tióis [169], devido à forte ligação covalente entre o átomo de enxofre e a superfície Au(111).

Os resultados que apresentaremos a seguir são obtidos através de simulações de primeiros princípios, onde se faz uso do programa computacional SIESTA [20]. A abordagem metodológica é baseada na teoria do funcional da densidade [21, 22], dentro da aproximação do gradiente da densidade (GGA) para o potencial de troca-correlação [25]. O potencial do caroço iônico é representado pelo pseudopotencial de norma conservada de Troullier-Martins [31]. Os elétrons de valência são descritos por uma combinação linear de pseudo-orbitais atômicos duplo- ζ , acrescidos de uma função de polarização (DZP). As estruturas relaxadas são obtidas pela minimização da energia total através das forças de Hellman-Feynman, no

nosso caso, essas forças residuais são menores do que $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$. Utilizamos a metodologia de pontos especiais para a integração na zona de Brillouin. Uma grade de pontos-k, tipo $4 \times 4 \times 1$ (a direção z é normal à superfície), gerada através do esquema de Monkhorst-Pack [35] foi empregada. O método de supercélulas com condições periódicas de contorno é utilizada para representar o sistemas de interesse. Para determinar o sítio de adsorção na superfície de ouro, utilizamos uma supercélula com 3 camadas de ouro, 25 átomos por camada (5×5) e 8 camadas de vácuo. Para o sítio de mais baixa energia utilizamos 6 camadas de ouro para determinar as propriedades físicas de interesse. Nesse cálculo as duas últimas camada de ouro são mantida fixas em suas posições de *bulk* e o restante do sistema é relaxado até o critério de força estabelecido. As energias de ligação são corrigidas via método de superposição de base.

A complexa estrutura atômica e eletrônica da Au(111) tem sido bastante estudada experimentalmente ao longo das últimas décadas. Um entendimento melhor tem sido obtido com o aperfeiçoamento das técnicas experimentais, tais como *low energy electron diffraction* (LEED), *scanning tunneling microscopy* (STM), *reflection high-energy electron diffraction* (RHEED), entre outras [170, 171].

Fazendo uma breve revisão da literatura, sabe-se hoje que a superfície Au(111) apresenta uma estrutura atômica complexa, com uma reconstrução de médio alcance $23 \times \sqrt{3}$ (da ordem de 30 Å) e uma reconstrução em zig-zag, chamada de “espinha de peixe”, de longo alcance (da ordem de 100 Å) [172–175]. Essa estrutura atômica complexa da superfície Au(111) dificulta seu estudo teórico. A célula unitária para representar a superfície de Au(111) utilizada neste trabalho é uma 5×5 (Fig. 6.1, cujo tamanho corresponde aproximadamente 15 Å , ou seja, a nossa supercélula é menor do que o alcance onde a reconstrução $23 \times \sqrt{3}$ (de médio alcance) torna-se importante. Por outro lado, é conhecido que: i) a adsorção química de moléculas em Au(111) remove a reconstrução $23 \times \sqrt{3}$ [176, 177] e ii) lo-

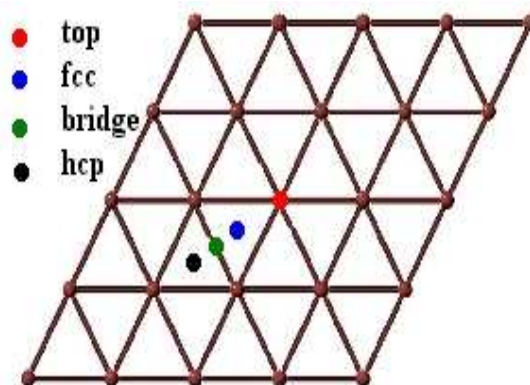


Figura 6.1: Representação esquemática dos sítios de adsorção do fulereno na superfície Au(111). Os pontos em marrom correspondem aos átomos da primeira camada da superfície. O ponto vermelho corresponde ao sítio de adsorção diretamente sobre um átomo da primeira camada (*top*). Os pontos preto e azul correspondem a configurações semelhantes do ponto de vista dos primeiros vizinhos na superfície (centro de um triângulo), mas no ponto preto o fulereno está acima de um átomo da segunda camada (*hcp*) enquanto no ponto azul ele está acima de um átomo da terceira camada (*fcc*). Finalmente, o ponto verde corresponde ao sítio no qual o fulereno está no meio de uma ligação Au-Au (*bridge*).

calmente, a reconstrução $23 \times \sqrt{3}$ ainda tem uma configuração de superfície ideal (111) (sem considerar a relaxação). Portanto, não estaremos levando em conta essa reconstrução nos nossos cálculos.

Em geral, a ligação do enxofre com superfícies metálicas é um importante tópico em catálise [178–180], eletroquímica [181, 182], interfaces físicas [183, 184] e ciência dos materiais [185–187]. A reação do enxofre com as superfícies metálicas produz adsorção de moléculas com enxofre ou compostos tiolados [178–180, 188] e altos recobrimentos de S/Au(111) podem ser obtidas [189] com relativa facilidade.

Para estimar a interação entre a molécula $C_{59}Si$ e o enxofre, calculamos a energia de ligação da molécula $C_{59}SiS$. A energia de ligação da molécula

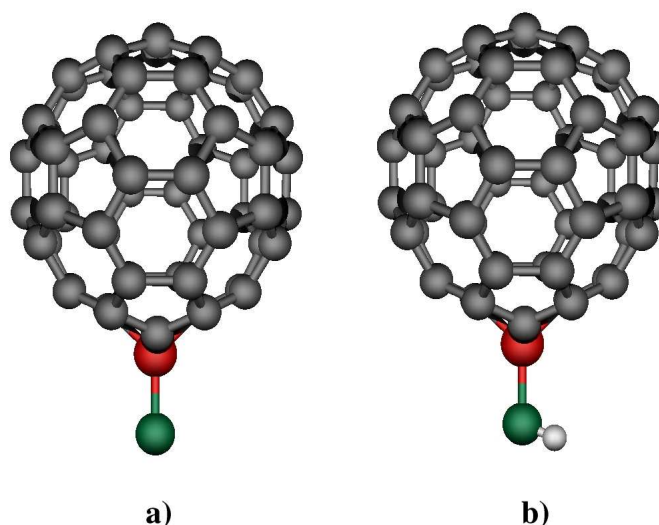


Figura 6.2: Estruturas otimizadas a) $C_{59}SiS$ e b) $C_{59}SiSH$. As esferas cinzas representam os átomos de carbono, as em vermelho os átomos de silício, as em verde os átomos de enxofre e a esfera branca o átomo de hidrogênio.

$C_{59}Si$ com o átomo de enxofre foi de 3,5 eV, mostrando que a interação do silício com o enxofre é forte e pode ser uma caminho viável para a adsorção da molécula $C_{59}Si$ em Au(111). A distância $Si - S$ obtida foi de 2,05 Å. Para as distâncias $C - Si(HH)$ e $C - Si(HP)$, obtivemos os valores de 1,85 Å e 1,88 Å, respectivamente, as quais são muito semelhantes às obtidas para a molécula $C_{59}SiH$ (Capítulo 4). Também estudamos a molécula $C_{59}SiSH$, onde um átomo de hidrogênio está ligado ao átomo de enxofre da molécula. A interação da molécula $C_{59}SiS$ com o átomo de hidrogênio nos dará uma ideia da sua interação com a superfície de Au(111). A energia de ligação entre a molécula $C_{59}SiS$ e o átomo de hidrogênio é de 3,7 eV. A distância $S - H$ é de 1,39 Å, comparável com a distância S-H dos alcanos-tióis que é de 1,36 Å [169]. O ângulo $Si - \hat{S} - H$ é de $94^{\circ}25'$, que também está em bom acordo com o ângulo $C - \hat{S} - H$ dos alcanos-tióis que é de $97^{\circ}2'$. A Figura 6.2 mostra as estruturas finais dessas duas moléculas.

Inicialmente, para investigar os possíveis sítios estáveis, fizemos cálculos para a adsorção em 4 sítios possíveis, *fcc*, *hcp*, *top* e *bridge*, ver Fig. 6.1,

Tabela 6.1: Variação da energia de ligação da molécula $C_{59}SiS$ com a superfície Au(111) para os sítios de adsorção estudados. Os valores da energia de ligação estão em função da energia do sítio mais estável (fcc). Cálculo para a supercélula com 3 camadas de Au.

sítio	ΔE
fcc	0,00
hcp	0,03
$bridge$	0,12
top	0,51

utilizando uma supercélula com 3 camadas de Au. Nesse caso, as distâncias entre os planos de Au(111) (2,43-2,45 Å), assim como a distância Au-Au de primeiros vizinhos (2,99 Å) estão em boa concordância com os resultados obtidos quando tióis adsorvidos em Au(111) [169].

Na Tabela 6.1 apresentamos a energia de ligação para cada sítio de adsorção estudado. Os sítios fcc e hcp são quase degenerados, sendo o sítio fcc 0,03 eV mais estável. Na determinação do sítio de adsorção só foi permitido à molécula relaxar na direção de crescimento da superfície.

O número de camadas de ouro influencia na magnitude da energia de ligação do sistema. Isto foi observado para tióis adsorvidos em Au(111). Não há mudança com relação ao sítio de adsorção, mas sim com relação às diferenças relativas de energia entre os sítios. A diferença $\Delta E_{hcp-fcc}$, para tióis em Au(111), que era de 0.04 eV para os sistema com quatro camadas de ouro passa a ser de 0.1 eV para seis camadas de ouro [169]. Isto indica que o número de camadas de Au é importante e para uma boa descrição das propriedades eletrônicas do sistema são necessárias aproximadamente seis camadas de ouro. Então, considerando que: i) as diferenças relativas de energia entre os sítios aumenta com o aumento do número de camadas de ouro e ii) que o sítio mais estável não muda, são necessárias no mínimo seis

camadas de Au(111) para uma boa descrição do sistema, apresentaremos aqui as propriedades eletrônicas do sistema $C_{59}SiS - Au(111)$ com seis camadas, onde a molécula $C_{59}SiS$ está adsorvida no sítio *fcc*.

Na tabela 6.2, apresentamos as distâncias de ligação relevantes para o sistema $C_{59}SiS - Au(111)$ (*fcc*) otimizado. Essas distâncias foram obtidas através de uma otimização estrutural do sistema formado pela molécula $C_{59}SiS$ adsorvida no sítio *fcc* de uma supercélula formada por seis camadas de Au(111), mantendo as 2 últimas camadas de Au(111) fixas nas suas posições de *bulk* e permitindo que o resto do sistema relaxasse sem vínculos. A distância final $Si - S$ é 2,18 Å, similar à distância $Si - S$ na molécula

Tabela 6.2: Distâncias de ligação, em Å, para a molécula de $C_{59}Si$ adsorvida na superfície Au(111) num sítio *fcc* deslocado.

	Distância
$C - C(HH)$	1,42
$C - C(HP)$	1,47
$C - Si(HH)$	1,84
$C - Si(HP)$	1,88
$Si - S$	2,18
$Au_1 - S$	2,61
$Au_2 - S$	2,86
$Au_3 - S$	2,97
$Au - Au(1^{viz}doS)$	3,15
$Au - Au$	2,99

$C_{59}SiS$. Após a otimização, fulereno não está mais posicionado no sítio *fcc* original, mas sim em um sítio posicionado ao longo da linha que liga o sítio *fcc* e o centro de uma ligação $Au - Au$, chamado de *fcc* deslocado ou *bridge-fcc* [190]. Portanto temos três distâncias de ligação $Au - S$, as quais são denotadas por $Au_1 - S$, $Au_2 - S$ e $Au_3 - S$. No caso do benzeno ditiol

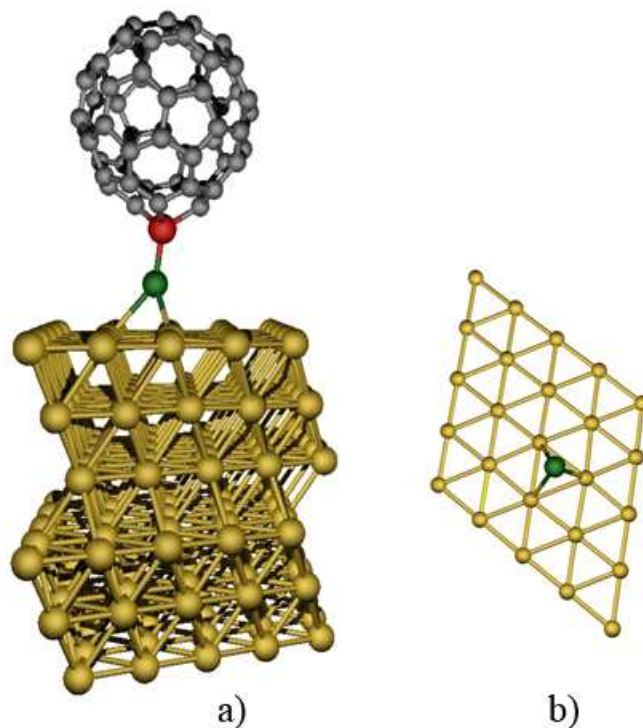


Figura 6.3: Estrutura otimizada para a molécula $C_{59}SiS$ em Au(111). a) uma visão lateral do sistema e b) sistema visto de cima. As esferas amarelas representam os átomos de Au, as esferas cinzas os átomos de C, a esfera vermelha o átomo de Si e a esfera verde o átomo de S. Em b), a molécula $C_{59}Si$ e cinco camadas de Au(111) são omitidas para uma melhor visualização do sítio *fcc* deslocado.

adsorvido em Au(111), este também é o sítio de adsorção mais estável, um *fcc* deslocado [190].

As distâncias entre as camadas de Au(111), denominadas por d_{ij} , são $d_{12} = 2,46 \text{ \AA}$, $d_{23} = 2,45 \text{ \AA}$, $d_{34} = 2,42 \text{ \AA}$, $d_{45} = 2,43 \text{ \AA}$ e $d_{56} = 2,43 \text{ \AA}$. A camada onde a molécula está adsorvida é denotado por 1.

Temos três tipos de ângulos $Si - \hat{S} - Au$. Na Figura 6.4, temos uma representação esquemática desses ângulos. O ângulo são $Si - \hat{S} - Au_1 = 133^{\circ}44'$; $Si - \hat{S} - Au_2 = 141^{\circ}21'$ e $Si - \hat{S} - Au_3 = 144^{\circ}2'$. Estes ângulos são maiores que os ângulos $C - \hat{S} - Au$ dos alcanotióis, que estão entre

132° e 138°.

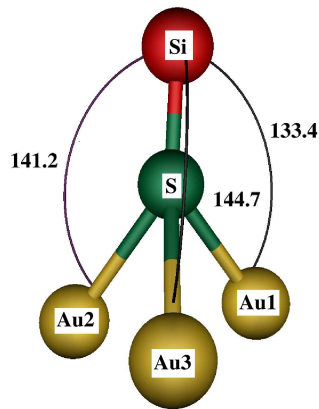


Figura 6.4: Representação dos ângulos $Si - \hat{S} - Au_i$ para o sistema $C_{59}SiS$ -Au(111) no sítio *fcc* deslocado. A esfera vermelha corresponde ao átomo de silício, esfera verde ao átomo de enxofre e as esferas amarelas aos átomos de Au da superfície que formam uma ligação química com o átomo de enxofre.

A energia de ligação obtida para a molécula de $C_{59}Si$ com a superfície Au(111):S é de 3,03 eV, definida como

$$E_b = -[E_T(Au(111) : S + C_{59}Si) - E_T(Au(111) : S) - E_T(C_{59}Si)] \quad (6.1)$$

onde $E_T(Au(111) : S + C_{59}Si)$ é a energia total para a configuração da molécula $C_{59}Si$ adsorvida na superfície, e $E_T(C_{59}Si)$ e $E_T(Au(111) : S)$ são as energias totais para a molécula isolada de $C_{59}Si$ e para o sistema Au(111):S, respectivamente. Como pode ser observado, a molécula de $C_{59}Si$ forma uma ligação bastante estável com a superfície Au(111):S.

Podemos considerar também a energia de ligação da molécula de $C_{59}SiS$ com a superfície Au(111), definida como

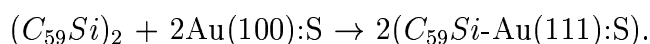
$$E_b = -[E_T(Au(111) + C_{59}SiS) - E_T(Au(111)) - E_T(C_{59}SiS)] \quad (6.2)$$

onde $E_T(Au(111) + C_{59}SiS)$ é a energia total para a configuração da molécula $C_{59}SiS$ adsorvida na superfície, e $E_T(C_{59}SiS)$ e $E_T(Au(111))$

são as energias totais para a molécula isolada de $C_{59}SiS$ e para o sistema Au(111), respectivamente. Neste caso, a energia de ligação é de 2,6 eV.

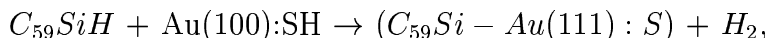
Uma possível maneira de se obter experimentalmente uma molécula de $C_{59}Si$ ligada através de um átomo de enxofre à superfície de Au(111), seria através de uma reação química apropriada. Nós propomos aqui duas rotas possíveis para a obtenção do sistema $C_{59}SiS$ -Au(111).

Uma molécula $(C_{59}Si)_2$ reagiria com um átomo de enxofre já presente na superfície Au(111), de tal maneira que as moléculas $C_{59}Si$ terminariam adsorvidas na superfície Au(111):S. Esquemáticamente, esta reação é descrita como



Esta reação é exotérmica por aproximadamente 0,4 eV, sugerindo que este pode ser um processo viável.

Um outra possível reação seria



onde uma molécula $C_{59}SiH$ reage com a superfície Au(111):SH (superfície Au(111) com um átomo de enxofre adsorvido e ligado a um átomo de hidrogênio) de maneira que uma molécula $C_{59}Si$ terminaria adsorvida e uma molécula de H_2 seria liberada. Esta reação também é exotérmica por 0,1 eV.

Neste capítulo apresentamos um estudo para a adsorção da molécula de $C_{59}Si$ em uma superfície de Au(111), mediada por um átomo de enxofre. A proposta aqui era funcionalizar fulerenos com superfícies de ouro Au(111) via a formação de uma ligação forte entre o átomo de Si da molécula de $C_{59}Si$ com um átomo de enxofre e deste com átomos de ouro na superfície Au(111). Os nossos resultados mostram que a molécula $C_{59}Si$ pode ser ancorada na superfície Au(111), via intermediação de um átomo de enxofre, formando um sistema estável que pode ser manipulado experimentalmente.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

O objetivo deste trabalho foi a funcionalização de fulerenos com superfícies semicondutoras e metálicas, com particular ênfase na busca de maneiras estáveis e alternativas de se ancorar essas moléculas de fulereno em superfícies.

A base central deste trabalho foi o heterofulereo $C_{59}Si$ e o uso do seu átomo de Si para ancorar fulerenos em superfícies de silício, através da forte ligação $Si_{C_{59}Si} - Si_{super}$.

Inicialmente, estudamos as moléculas $C_{59}SiH$ e $(C_{59}Si)_2$, com o objetivo de verificar se realmente o átomo de silício da molécula $C_{59}Si$ é um sítio para a adsorção de átomos e moléculas. Obtivemos uma energia de ligação de 3,2 eV para a molécula $C_{59}SiH$ e 1,6 eV para a molécula $(C_{59}Si)_2$, mostrando, assim, que o silício da molécula de $C_{59}Si$ tem um caráter reativo e forma ligações estáveis tanto com o átomo de hidrogênio como com outra molécula de $C_{59}Si$. Sendo essas moléculas estáveis, é nossa proposta que elas possam ser usadas como fontes para a deposição do $C_{59}Si$ nas superfícies. Em particular, estudamos em detalhes as propriedades do dímero $(C_{59}Si)_2$, pois essa molécula ainda não foi detectada experimentalmente.

Fizemos também uma investigação das propriedades vibracionais das moléculas C_{60} , $C_{59}Si$ e $(C_{59}Si)_2$, apresentando de forma comparativa o

espectro dos heterofulerenos com relação ao C_{60} . No caso da molécula $(C_{59}Si)_2$, observamos o surgimento de seis novos modos vibracionais de baixa frequência, modos esses que são característicos de fulerenos diméricos e que podem ser utilizados para a identificação da molécula.

Após concluirmos que o átomo de silício da molécula de $C_{59}Si$ possui caráter reativo, o passo seguinte foi o estudo da adsorção de moléculas $C_{59}Si$ em uma superfície monohidrogenada de silício Si(100). Obtivemos que essas moléculas são adsorvidas através da formação de ligações fortes, $Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$, com energia de ligação de 2,10 eV por molécula adsorvida. Ou seja, é possível se obter uma camada estável de fulerenos em Si(100) via a ligação $Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$.

Utilizando a ligação $Si_{super} - Si_{C_{59}Si}$ para ter uma geometria bem definida para os fulerenos adsorvidos, analisamos o sistema $N@C_{59}Si$ -Si(100), onde estudamos um possível acoplamento entre os *spins* dos átomos de nitrogênio encapsulados nas moléculas $C_{59}Si$. Nossos resultados sugerem a tendência de um fraco acoplamento ferromagnético.

Uma outra possível funcionalização de fulerenos com superfícies de silício Si(100):H investigada foi via a ligação do átomo de nitrogênio da molécula de $C_{60}N$ com um átomo de Si da superfície Si(100):H. Para esse sistema obtivemos uma energia de ligação de 3,01 eV, ou seja, a molécula $C_{60}N$ forma uma ligação forte com o *dangling bond* da superfície Si(100):H. A molécula $C_{60}N$ demonstrou ser muito interessante para tal propósito. Talvez mais interessante que a molécula $C_{59}Si$ pelo fato de ter uma energia de ligação com a superfície de silício bem maior que a molécula de $C_{59}Si$ e talvez seja de síntese experimental mais fácil.

Por fim, apresentamos um estudo para a adsorção da molécula de $C_{59}Si$ em uma superfície de Au(111), mediada por um átomo de enxofre, onde a proposta foi funcionalizar fulerenos com superfícies de ouro Au(111) via a formação de uma ligação forte entre o átomo de Si da molécula de $C_{59}Si$ com um átomo de enxofre e deste com átomos de ouro na superfície

Au(111). Os nossos resultados mostram que a molécula $C_{59}Si$ pode ser ancorada na superfície Au(111), via intermediação de um átomo de enxofre, formando um sistema estável que pode ser, em princípio, manipulado experimentalmente.

Em resumo, apresentamos algumas rotas possíveis para a funcionalização de fulerenos com superfícies semicondutoras e metálicas. Supondo que estes processos de adsorção fossem realizados com sucesso, muitas possibilidades poderiam ser realizadas, como a dopagem de uma monocamada de fulereno ou mesmo o seu uso na computação quântica. Além disso, todos estes estudos poderiam, em princípio, ser investigados em função do recobrimento ou em função da dopagem (ou de ambos). No caso específico da computação quântica uma alternativa para se ter um acoplamento maior entre os *spins* pode ser feito através de uma mudança no alinhamento dos fulerenos (colocá-los ao longo de uma coluna de dímeros, por exemplo) ou na distância entre as moléculas de fulerenos adsorvidas. Uma outra maneira poderia ser através da dopagem do sistema: átomos ou moléculas poderiam ser colocados entre as moléculas de fulerenos adsorvidos e, portanto, poderiam fazer a conexão entre os *spins*. Finalmente, o sistema $C_{60}N$ merece estudos posteriores, incluindo a adsorção dessa molécula em superfícies de Au(111).

Artigos Relacionados à Tese

Electronic and structural properties of $C_{59}Si$ on a Hydrogenated $Si(100)$,
I. Zanella, A. Fazzio e A. J. R. da Silva, Int. J. Quant. Chem., **103**, 557
(2005).

$C_{59}Si$ on the monohydride $Si(100):H-(2 \times 1)$ surface, I. Zanella, A. Fazzio
e A. J. R. da Silva, J. Phys. Chem. B, **110**, 10849 (2006).

Theoretical characterization of a nano dumbbell: the heterofullerene $(C_{59}Si)_2$,
I. Zanella e A. J. R. da Silva, a ser submetido à Chemical Physics Letters.

Adsorption of the $C_{60}N$ molecule on $Si(100):H$, I. Zanella, A. Fazzio e
A. J. R. da Silva, a ser submetido à The Journal Chemical Physics.

Adsorption of the heterofullerene $C_{59}Si$ on $Au(111)$ via S, I. Zanella,
A. Fazzio e A. J. R. da Silva, a ser submetido à Surface Science.

Referências Bibliográficas

- [1] R. T. Yang, *Chemistry and Physics of Carbon*, **19**, 163, Dekker, New York, 1984.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [3] D. Ugarte, *Nature* **359**, 707 (1992).
- [4] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [6] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1423(1992).
- [7] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstien, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 2911 (1991).
- [8] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhysics Lett.* **18**, 219 (1992).
- [9] R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman e G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
- [10] S. Saito e A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).

- [11] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **46**, 1754 (1992).
- [12] E. L. Shirley e S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 133 (1993).
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, NY, San Diego, CA, 1996.
- [14] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*, Cambridge University Press, Cambridge 1999.
- [15] A. F. Hebard, O. Zhou, Q. Zhong, R. M. Fleming, R. C. Haddon, *Thin Solid Films*, **257**, 147 (1995).
- [16] Q. -Y Tong, C. B. Eon, U. Gösele, A. F. Hebard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L137 (1994).
- [17] P. Zhou, a. M. Rao, K. A. Wang, J. D. Robertson, C. Eloi, M. S. Meier, S. L Ren, X. X. Bi, P. C. Eklund, *Appl. Phys. Lett*, **60**, 2871 (1992).
- [18] C. Eloi, J. D. Robertson, A. M. Rao, P. Zhou, K. A. Wang, P. C. Eklund, *J. Mater. Res.*, **8**, 3085 (1993).
- [19] J. A. Stroscio, D. M. Eigler, *Science*, **254**, 1319 (1991).
- [20] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sanchez-Portal, *J. Phys: Condens. Matter.*, **14**, 2745 (2002).
- [21] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [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] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).

- [25] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [26] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke e M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **57**, 2134 (1998).
- [27] S. G. Louie, S. Froyen e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **26**, 1738 (1982).
- [28] J-H. Cho e M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **53**, 10686 (1996).
- [29] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B*, **29**, 4199 (1982).
- [30] D. M. Bylander e L. Kleinmann, *Phys. Rev. B*, **36**, 3229 (1987).
- [31] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, **43**, 1993 (1991).
- [32] G. P. Kerker, *J. Phys. C*, **13**, 189 (1978).
- [33] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia e J. M. Soler, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **215**, 809 (1999).
- [34] O. F. Sankey e D. J. Niklewsky, *Phys. Rev. B*, **40**, 3979 (1989).
- [35] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- [36] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).
- [37] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.*, **94**, 1873 (1994).
- [38] T. Kimura, T. Sugai, and H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 269 (1996) .
- [39] J. L. Fey, M. J. Jarrold, *Phys. Chem.* **101**, 1836, (1997).
- [40] M. Pellarin, C. Ray, P. Mélinon, J. Lerm, J. L. Vialle, P. Kéghélian, A. Perez, and M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 96 (1997).

- [41] C. Ray, M. Pellarin, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, X. Blase, P. Mélinon, P. Kéghélian, A. Perez, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5365 (1998).
- [42] C. Ray, M. Pellarin, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, X. Blase, P. Mélinon, P. Kéghélian, A. Perez, *J. Chem. Phys.* **110**, 6927 (1999).
- [43] C. Ray, M. Pellarin, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, X. Blase, P. Mélinon, P. Kéghélian, A. Perez, *Eur. Phys. J.* **9**, 49 (1999).
- [44] I. M. L. Billas, F. Tast, W. Branz, N. Malinowski, M. Heinebrodt, T. P. Martin, M. Boero, C. Massobrio, M. Parrinello, *Eur. Phys. J. D* **9**, 337 (1999).
- [45] I. M. L. Billas, C. Massobrio, M. Boero, M. Parrinello, W. Branz, F. Tast, N. Malinowski, M. Heinebrodt, T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* **111**, 6787 (1999).
- [46] R. Guirado-Lopez, *Phys. Rev. B* **65**, 165421 (2002) .
- [47] C.-C. Fu, M. Weissmann, M. Machado, P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **63**, 085411 (2001).
- [48] C.-C. Fu, J. Fava, R. Weht, M. Weissmann, *Phys. Rev. B* **66**, 045405 (2002).
- [49] P. A. Marcos, J. A. Alonso, L. M. Molina, A. Rubio, M. J. López, *J. Chem. Phys.* **119**, 1127 (2003).
- [50] P. A. Marcos, J. A. Alonso, M. J. López, *J. Chem. Phys.* **123**, 204323 (2005).
- [51] T. M. Simeon, I. Yanov, J. Leszczynski, *Int. J. Quantum Chem.* **105**, 429 (2005).
- [52] R. J. Baierle, S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **64**, 085413 (2001).

- [53] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Nano Lett.* **4**, 975 (2004).
- [54] S. B. Fagan, A. J. R. da Silva, R. Mota, R. J. Baierle, A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **67**, 033405 (2003).
- [55] S. B. Fagan, R. Mota, R. J. Baierle, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Mat. Charac.* **50**, 183 (2003).
- [56] S. B. Fagan, R. Mota, R. J. Baierle, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Diam. Rel. Mat.* **12**, 861 (2003).
- [57] L. Forró, L. Mihály, *Rep. Prog. Phys* **64**, 649 (2001).
- [58] G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature* **387**, 583 (1997)
- [59] S. Pekker, A. Jánossy, L. Mihaly, O. Chauvet, M. M. Carrad, L. Forró, *Science* **265**, 1077 (1994).
- [60] P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánossy, S. Pekker, G. Oszlányi, L. Forró, *Nature* **370**, 636 (1994).
- [61] Y. Iwasa, t. Arima, R. M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R. C. Haddon, L. J. Rothberg, K. B. Lyons, H. L. Carter Jr., A. F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J. J. Krajewski, G. A. Tomas, T. Yagi, *science* **264**, 1570 (1994).
- [62] G. Oszlányi , G. Baumgartner, G. Faigel, L. Forró, *Phys. Rev. Lett* **78**, 443 (1997).
- [63] V. D. Blank, S. G. Buga, G. A. Dubitsky, N. R. Serebrynaya, M. Y. Popov, B. Sundqvist, *Carbon* **36**, 319 (1997).
- [64] G. M. Bendeel, P. W. Stephens, K. Prassides, K. Vavakis, K. Kordatos, K. Tanigaki, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 736 (1998).

- [65] J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science* **269**, 1554 (1995).
- [66] H. -J. Eisler, F. H. Hennrich, E. Werner, A. Hertwig, C. Stoermer, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 3889 (1998).
- [67] G. B. Adams, J. B. Page, O. F. Sankey, M. O'Keeffe, *Phys. Rev. B* **50**, 17471 (1994).
- [68] D. Porezag, M. R. Pederson, T. Frauenheim, T. Köhler, *Phys. Rev. B* **52**, 14963 (1995).
- [69] S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa, R. Gleiter, b. Renker, H. Rietschel, W. Krätschmer, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 210 (1998).
- [70] S. Lebedkin, W. E. Hull, A. Soldatov, B. Renker, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4101 (2000).
- [71] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vásquez, R. Shimsi, A. Khong, *Science*, **271**, 163 (1996).
- [72] R. Tellgman, N. Krawez, S. -H. Lin, I. V. Hertel, E. E. B. Campbell, *Nature*, **382**, 407 (1996).
- [73] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985).
- [74] F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4464 (1988).
- [75] H. Shinoraha, H. sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Shinda T. Kato, Y. Saito, *Nature*, **357**, 52 (1992).
- [76] R. F. Kieft, T. L. Duty, J. W. Schneider et al., *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2005 (1992).

- [77] W. Andreoni, A. Curioni, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 834 (1996).
- [78] S. Patchkovskii, W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1796 (1997).
- [79] R. B. Darzynkiewicz, G. Scuseria, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7141 (1997); **102**, 3458 (1998).
- [80] K. Kobayashi, Y. Sano, S. Nagase, *J. Comput. Chem.*, **22**, 1353 (2001).
- [81] K. S. Kim, J. M. Park, J. Kim, S. B. Suh, P. Tarakeshwar, K. H. Lee, S. S. Park, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2425 (2000).
- [82] D. H. Oh, J. M. Park, K. S. Kim, *Phys. Rev. B*, **62**, 1600 (2000).
- [83] T. A. Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1075 (1996).
- [84] H. Mauser, N. J.R. van Eikema Hommes, T. Clark, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.*, **36**, 2835 (1997).
- [85] C. Knapp, K. -P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.*, **272**, 433 (1997).
- [86] B. Pietzak, M. Waiblinger, T. A. Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 259 (1997).
- [87] E. Dietel, A. Hirsh, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruss, K. P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2432 (1999).
- [88] W. Harneit, *Phys. Rev. A*, **65**, 032322 (2002).
- [89] M. A. Yurovskaya, I. V. Trushkov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **51**, 367 (2002).
- [90] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science Technology and Applications*, Ed. W. Kern, Noyes Publishers, NJ, 433 (1993).

- [91] T. Ohmi, K. Kotani, A. Teramoto, M. Miyashita, *IEEE Electron. Device Letters*, **12**, 652 (1991).
- [92] E. T. Foley, A. F. Kam, J. M. Lyding, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1336 (1998).
- [93] Y. Fukukawa, Y. Mori, T. Kataoka, *Proceedings of the Conference Precision Science and Technology for Perfect Surfaces, The Japan Society for Precision Engineering, Tokyo (1999)*
- [94] G. K. Celler, D. L. Barr, J. M. Rosamilia, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**, 47 (2000).
- [95] M. Grundner, Jacob H., *Appl. Phys. A*, **39**, 73 (1986).
- [96] U. Neuwald, H. E. Hessel, A. Foltz, U. Memmert, R. J. Behm, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1307 (1992).
- [97] P. Dumas, Y. J. Chabal, R. Gunther, A. T. Ibrahimi, Y. Petroff, *Progress in Surf. Sci.*, **48**, 313 (1995).
- [98] F. J. Gruthaner, P. J. Gruthaner, *Material Science Rep.*, **1**, 69 (1987).
- [99] G. J. Pietsch, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, *Surf. Sci.*, **331**, 395 (1995).
- [100] P. Dumas, Y. J. Chabal, P. Jakob, *Surf. Sci.*, **269** (1990).
- [101] U. Neuwald, H. E. Hessel, A. Foltz, U. Memmert, R. J. Behm, *Surf. Sci. Lett.*, **296**, L8 (1993).
- [102] A. Ramstad, G. Brocks, P. J. Kelly, *Phys. Rev. B*, **51**, 14504 (1995).
- [103] S. B. Healy, C. Filippi, P. Kratzer, E. Penev, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 016105 (2001).

- [104] K. Hata, T. Kimura, O. Takeuchi, H. Shigekawa, *Jpn.J. Appl.Phys.*, **39**, 3811 (2000).
- [105] K. Hata, S. Yoshida, H. Shigekawa, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 286104 (2002).
- [106] G. Cuniberti, G. Fagas, K. Richter, eds. *Introducing Molecular Electronics*, Springer, Berlin, (2005).
- [107] M. A. Reed, T. Lee, eds. *Molecular Nanoelectronics*, Am. Sci., Stevenson Ranch, (2003).
- [108] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science*, **300**, 1384 (2003).
- [109] C. Joachim, M. A. Ratner, *PNAS* **102**, 8801 (2005).
- [110] H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen, *Nature*, **407**, 57 (2000).
- [111] J. J Palacio, A. J. Prez-Jimnez, E.Louis, J. A. Vergés, *Phys. Rev. B*, **64**, 115411 (2000).
- [112] J. Taylor, H. Guo, J. Wang, *Phys. Rev. B*, **63**, 121104 (2001).
- [113] R. Stadler, S. Ami, M. Forshaw, C. Joachim, *Nanotechnology*, **12**, 350 (2001).
- [114] L. H. Yu, D. Natelson, *Nano Lett.*, **4**, 79 (2004).
- [115] A. N. Pasupathy, J. Park, C.Chang, A. V. Soldatov, S. Lebedkin, R. C. Bialczak, J. E. Grose, L. A. K. Donev, J. P. Sethna, D. C. Ralph, P. L. McEuen, *Nano Lett.*, **5**, 203 (2005).
- [116] R. A. Wolkow, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **50**, 413 (1999).
- [117] M. C. Hersam, N. P. Guisinger, J. W. Lyding, *Nanotechnology*, **11**, 70 (2000).

- [118] S. F. Bent, *Surf. Sci.*, **500**, 879 (2002).
- [119] J. M. Buriak, *Chem. Rev.*, **102**, 1271 (2002).
- [120] M. A. Filler, S. F. Bent, *Prog. Surf. Sci.*, **73**, 1 (2003).
- [121] N. P. Guisinger, M. E. Greene, R. Basu, A. S. Baluch, M. C. Hersam, *Nano Lett.*, **4**, 22 (2004).
- [122] T. Rakshit, G.-C. Liang, A. W. Ghosh, S. Datta, *Nano Lett.*, **4**, 1803 (2004).
- [123] N. P. Guisinger, N. L. Yoder, M. C. Hersam, *PNAS*, **102**, 8838 (2005).
- [124] P. Moriarty, M. D. Upward, A. W. Dunn, Y.-R. Ma, P. H. Beton, D. Teehan, *Phys. Rev. B*, **57**, 362 (1998).
- [125] S. Suto, K. Sakamoto, D. Kondo, T. Wakita, A. Kimura, A. Kikizaki, C.-W. Hu, A. Kasuya, *Surf. Sci.*, **438**, 242 (1999).
- [126] M. De Seta, D. Sanvitto, F. Evangelisti, *Phys. Rev. B*, **59**, 9878 (1999).
- [127] W. Feng, B. Miller, *Langmuir*, **15**, 3152 (1999).
- [128] A. W. Dunn, E. D. Svensson, C. Dekker, *Surf. Sci.*, **498**, 237 (2002).
- [129] M. Kageshima, H. Ogiso, H. Tokumoto, *Surf. Sci.*, **517**, L557 (2002).
- [130] P. D. Godwin, S. D. Kenny, R. Smith, *Surf. Sci.*, **529**, 237 (2003).
- [131] C. Hobbs, L. Kantorovich, *Nanotechnology*, **15**, S1 (2004).
- [132] D. L. Keeling, M. J. Humphry, R. H. Fawcett, P. H. Beton, C. Hobbs, L. Kantorovich, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 146104 (2005).
- [133] G.-C. Liang, A. W. Ghosh, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 076403 (2005).

- [134] C.-P. Cheng, T.-W. Pi, C.-P. Ouyang, J.-F. Wen, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**, 1018 (2005).
- [135] C. Hobbs, L. Kantorovich, J. D. Gale, *Surf. Sci.*, **591**, 45 (2005).
- [136] P. D. Godwin, S. D. Kenny, R. Smith, J. Belbruno, *Surf. Sci.*, **490**, 409 (2001).
- [137] M. J. Butcher, J. W. Nolan, M. R. C. Hunt, P. H. Beton, L. Dunsch, P. Kuran, P. Georgi, T. J. S. Dennis, *Phys. Rev. B*, **67**, 125413 (2003)
- [138] J. Schmidt, M. R. C. Hunt, P. Miao, R. E. Palmer, *Phys. Rev. B*, **56**, 9918 (1997).
- [139] D. Sanvitto, M. De Seta, F. Evangelisti, *Surf. Sci.*, **452**, 191 (2000).
- [140] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surf. Sci. Rep.*, **35**, 1 (1999).
- [141] M. C. Hersam, N. P. Guisinger, J. W. Lyding, D. S. Thompson, J. S. Moore, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 886 (2001).
- [142] G. C. Abeln, M. C. Hersam, D. S. Thompson, S.-T. Hwang, H. Choi, J. S. Moore, J. W. Lyding, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, 3874 (1998).
- [143] G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Nature*, **406**, 48 (2000).
- [144] I. Zanella, A. Fazzio, A. J. R. da Silva, *Int. J. Quant. Chem.*, **103**, 557 (2005).
- [145] C. Pan, P. Sampson, Y. Chai, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, **95**, 2944 (1991).
- [146] M. J. Butcher, F. H. Jones, P. H. Beton, P. Moriarty, B. N. Co-tier, M. D. Upward, K. Prassides, K. Kordatos, N. Tagmatarchis, *F.*

- Wudl, V. Dhanak, T. K. Johal, C. Crotti, C. Comincioli, C. Ottaviani, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3478 (1999).
- [147] M. D. Upward, P. Moriarty, P. H. Beton, P. R. Birkett, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, R. Taylor, *Surf. Sci.*, **405**, L526 (1998).
- [148] W. L. Yang, V. Brouet, X. J. Zhou, H. J. Choi, S. G. Louie, M. L. Cohen, A. Kellar, P. V. Bogdanov, A. Lanzara, A. Goldoni, F. Parmigiani, Z. Hussain, Z.-X. Shen, *Science*, **300**, 303 (2003).
- [149] M. Mehring, W. Scherer, A. Weidinger, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 206603 (2004).
- [150] R. D. Johson, M. S. de Vries, J. R. Salem, D. S. Bethune, C. S. Yanoni, *Nature*, **355**, 239 (1992).
- [151] D. S. Bethune, D. S. Johson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yanoni, *Nature*, **366**, 123 (1993).
- [152] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vásquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science*, **259**, 1428 (1993).
- [153] A. Weidinger, M. Waiblinger, B. Pietzak, T. A. Murphy, *Appl. Phys. A*, **66**, 1 (1998).
- [154] E. Dietel, A. Hirsh, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruss, K. -P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2432 (1999).
- [155] B. E. Kane, *Nature*, **393**, 133 (1998).
- [156] B. Goedde, M. Waiblinger, P. Jakes, N. Weiden, K.-P. Dinse, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.*, **334**, 12 (2001).
- [157] C. Rogero, J. I. Pascual, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, *J. Chem. Phys.*, **116**, 832 (2002).

- [158] R. J. Wilson, G. Meijer, D. S. Bethune, R. D. Johnson, D. D. Chambliss, M. S. de Vries, H. E. Hunziker, H. R. Wendt, *Nature*, **348**, 621 (1990).
- [159] E. I. Altman, R. J. Colton, *Surf. Sci.*, **295**, 13 (1993).
- [160] T. Hashizume, K. Motai, X. D. Wang, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Maruyama, K. Ohno, Y. Kawazoe, Y. Nishina, H. W. Pickering, Y. Kuk, T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2959 (1993).
- [161] M. K.-J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray, P. A. Brhwiler, D. C. Mancini, L. S. O. Johansson, N. Martensson, *Phys. Rev. B*, **54**, 472 (1996).
- [162] Y. Z. Li, M. Chandler, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chivante, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B*, **45**, 837 (1992).
- [163] J. G. Hou, Y. Jinlong, W. Haiqian, L. Qunxiang, L. Hai, B. Wang, D. M. Chen, Z. Qingshi, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3001 (1999).
- [164] J. I. Pascual, J. Gómez-Herrero, C. Rogero, A. M. Baró, D. Sanchez Portal, E. Artacho, P. Ordejón, J. M. Soler, *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 78 (2000).
- [165] D. Chen, D. Sarid, *Surf. Sci.*, **318**, 74 (1994).
- [166] Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander, J. H. Weaver, L. P. F. Chivante, R. E. Smalley, *Science*, **252**, 547 (1991).
- [167] E. I. Altman, R. J. Colton, *Surf. Sci.*, **279**, 49 (1992).
- [168] E. I. Altman, R. J. Colton, *Phys. Rev. B*, **48**, 18244 (1993).
- [169] Y. Yourdshahyan, H. K. Zhang, A. M. Rappe, *Phys. Rev. B*, **63**, 081405 (2001).

- [170] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg (1995).
- [171] M. C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg (1996).
- [172] J. Perdereau, J. Biberian, G. E. Rhead, *J. Phys. F* **4**, 282 (1978).
- [173] M. A. van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Bibérian, L. L. Kesmodel, I. Bartos e, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **103**, 189 (1981).
- [174] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, C. Wöll, *Phy. Rev. Lett.* **54**, 2619 (1985).
- [175] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Phy. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [176] G. E. Poirier, E. D. Pylant, *Science*, **272**, 1145 (1996).
- [177] H. Kondoh, C. Kodama, H. Sumida, H. Nozoye, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1175 (1999).
- [178] J. A. Rodriguez, J. Hrbek, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 719 (1999).
- [179] C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal, J. R. Katzer, *Adv. Catal.*, **31**, 135 (1982).
- [180] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *principles and Practive of Heretogeneous Catalsys*, VCH, New York, (1997); R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, (1988).
- [181] H. Martin, C. Vericat, G. Andreasen, A. Hernández-Creus, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Langmuir*, **17**, 2334 (2001).
- [182] Y. Y. Tong, C. Rice, A. Wieckowski, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11921 (2000).

- [183] Z. Yang, R. Wu, J. A. Rodriguez, *Phys. Rev. B*, **65**, 155409 (2002).
- [184] J. E. Demuth, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 540 (1973); M. Poléik, L. Wilde, J. Haase, *Phys. Rev. B*, **57**, 1868 (1998).
- [185] A. Ulman, *Chem. Rev*, **96**, 1533 (1996).
- [186] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *J. Phys. Chem*, **99**, 10966 (1995).
- [187] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. -Y. Liu, G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3503 (1993).
- [188] Y. Aray, J. Rodriguez, D. Vega, E. N. Rodriguez-Arias, *Angew. Chem.*, **39**, 3810 (2000).
- [189] J. A. Rodriguez, J. Dvorak, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, Y. Aray, C. González, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 276 (2002).
- [190] R. B. Pontes, F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *J. Am. Chem. Soc.*, *aceito para publicação* .