

Universidade Federal do Maranhão  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

Luzyanne de Jesus Mendonça Pereira

**Estudo teórico do  $C_{60}$  sólido intercalado com  $FeCl_3$  e  $CrO_3$**

São Luis-MA, Brasil

Agosto – 2011

Luzyanne de Jesus Mendonça Pereira

**Estudo teórico do  $C_{60}$  sólido intercalado com  $FeCl_3$  e  $CrO_3$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Silvette Coradi Guerini

São Luis-MA, Brasil

Agosto – 2011

Pereira, Luzyanne de Jesus Mendonça.

Estudo teórico do  $C_{60}$  sólido intercalado com  $FeCl_3$  e  $CrO_3$  /Luzyanne de Jesus Mendonça Pereira. – São Luís, 2011.

55 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Silvete Coradi Guerini.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

1. Nanoestrutura. 2. Fulereo. 3. Teoria do Funcional da Densidade. Título.

CDU 538.911

Luzyanne de Jesus Mendonça Pereira

**Estudo teórico do  $C_{60}$  sólido intercalado com  $FeCl_3$  e  $CrO_3$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 30/08/2011

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Silvete Coradi Guerini (Orientadora)

Doutora em Física – UFMA

---

Prof. Marcelo Pereira Machado

Doutor em Física – UFPel

---

Prof. David Lima Azevedo

Doutor em Física – UFMA

São Luis–MA, Brasil

*À minha família, especialmente, ao meu filho Lucka Pereira de Lima com todo amor.*

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por estar ao meu lado diariamente, iluminando os caminhos por onde passo e, por ter me dado coragem e força de vontade para finalizar este curso.

À minha mãe Luzia Mendonça, por todo amor, confiança e compreensão que me deu ao longo de toda minha vida. Ao meu pai Bartolomeu Pereira e à minhas irmãs, Lubyanna e Socorro, pela constante ajuda com o meu filho e conselhos nos momentos difíceis.

Ao meu namorado Samir Coutinho pelo carinho e incentivos constantes e que, principalmente, me fez acreditar que a distância não é capaz de destruir um verdadeiro amor.

À professora Silvete Guerini, pela orientação segura, compreensão, paciência e todo apoio que me deste para concluir este curso.

Aos Professores Marcelo Machado e David Azevedo por terem aceitado em participar da minha banca examinadora.

Aos meus queridos amigos de graduação e do IFMA, pela amizade e palavras de conforto nos momentos difíceis.

Aos meus amigos do mestrado Carol, Katiane, Frederico, Felipe, pelos bons momentos que passamos juntos.

Aos amigos do LSIM Rosinete, Mauro, Wesley, Steffani e Gabriele pelos momentos de descontração. Em especial, à Rosinete, pela amizade e companheirismo nos momentos mais difíceis nesta caminhada.

À todos da Coordenação de Pós-graduação, em especial aos professores Carlos William, Humberto e Casana pelo conselhos e compreensão no momento em que tive de

me afastar por motivos de trabalho.

Ao Laboratório de Simulação Computacional (LSIM), onde foi realizado grande parte desse trabalho.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD), da UNICAMP – SP.

E finalmente à CAPES pelo apoio financeiro.

*“Antes de eu vir aqui eu estava confuso sobre este assunto. Depois de ter escutado sua palestra ainda estou confuso, mas em um nível mais elevado.”*

*Enrico Fermi*



## Resumo

No presente trabalho estudamos as propriedades energéticas e eletrônicas do sólido  $C_{60}$ , nas estruturas cúbica de face centrada e cúbica de corpo centrado, intercalado com as moléculas  $FeCl_3$  e  $CrO_3$ , através de simulação computacional de primeiros princípios baseada na teoria do funcional da densidade, implementada no programa computacional SIESTA. Este estudo foi realizado considerando as aproximações LDA e GGA para o termo de troca e correlação. Analisando o resultado da interação do  $C_{60}$  nas estruturas fcc e bcc com as moléculas  $FeCl_3$  e  $CrO_3$ , observamos que os sistemas são mais estáveis na aproximação LDA, sendo que o sistema  $CrO_3/fcc$  (bcc) é energeticamente mais favorável. As propriedades eletrônicas destes sistemas são analisadas através da densidade de estados projetada (PDOS). As propriedades eletrônicas do sólido  $C_{60}$  nas estruturas fcc e bcc puro são afetadas pela intercalação das moléculas  $FeCl_3$  e  $CrO_3$ . O  $C_{60}$  na estrutura fcc é semicondutor com *gap* de energia em torno de 1,58 eV, mas quando intercalado com a molécula  $FeCl_3$  verificamos que o sistema permanece semicondutor, com *gap* de 0,68 eV. Já para o sistema  $CrO_3/fcc$  observamos que este passa a ser metálico. O  $C_{60}$  bcc puro é semicondutor, mas quando intercalado com a molécula  $FeCl_3$ , o sistema passa a apresentar caráter metálico. Enquanto que intercalado com o  $CrO_3$ , o sistema permanece semicondutor com *gap* de energia reduzido para 1,20 eV.

**Palavras-chave:** Nanoestrutura, Fulereo e Teoria do Funcional da Densidade

# Abstract

In this dissertation we present, by computational simulations based in the density functional theory implemented in the SIESTA code, a study on the electronic and energetic properties of face centered cubic (fcc) and body centered cubic (bcc) crystal structures interspersed with  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$  molecules composed by fullerene  $\text{C}_{60}$ . For this study we used LDA and GGA approximations to represent the exchange-correlation term. Our results suggest that fcc- $\text{C}_{60}$  and bcc- $\text{C}_{60}$  structures interspersed with  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$  molecules are stable in terms of the LDA approximation, with the structure interspersed with  $\text{CrO}_3$  being more energetically favorable. The electronic properties of these systems were analysed by means of projected density of states (PDOS). We have observed that the electronic properties of fcc- $\text{C}_{60}$ /bcc- $\text{C}_{60}$  were affected when interspersed with  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$  molecules. The pure fcc- $\text{C}_{60}$ /bcc- $\text{C}_{60}$  structures are semiconductor materials with band gap energy around 1.58 eV. When the fcc- $\text{C}_{60}$  interacts with  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$  molecules the band gap energy changes to 0.68 eV (semiconductor character) and almost zero (metallic character), respectively. In the other hand, the bcc- $\text{C}_{60}$  structure interacting with  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$  molecules presents metallic and semiconductor (with decreasing of the band gap from 1.58 to 1.20 eV) character, respectively.

**Keywords:** Nanostructure, Fullerene and Density Functional Theory

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Moléculas e Cristais Moleculares de Fullerenos</b>	<b>5</b>
2.1	Moléculas de Fullerenos . . . . .	5
2.1.1	Estrutura Molecular e Propriedades Físicas . . . . .	10
2.2	Cristais de Fullerenos . . . . .	14
2.3	Tipos de dopagens para Fullerenos e Fulleritas . . . . .	19
2.3.1	Dopagem Endoédrica . . . . .	19
2.3.2	Dopagem Substitucional . . . . .	20
2.3.3	Dopagem Exoédrica . . . . .	20
2.4	Algumas Aplicações . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>23</b>
3.1	Hamiltoniano do sistema . . . . .	23
3.2	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>32</b>
4.1	$C_{60}$ fcc . . . . .	33
4.2	$C_{60}$ bcc . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>46</b>

Apêndice A . . . . . 55

# Lista de Figuras

2.1	Visão esquemática do aparato experimental usado por Kroto e colaboradores [1]. . . . .	7
2.2	Distribuição espectral para os aglomerados de carbono obtidos em diferentes condições experimentais [1]. . . . .	8
2.3	Modelo da estrutura molecular para fulereno $C_{60}$ , onde 2-3 e 1-2 representam os locais onde há ligações simples e dupla, respectivamente. . . . .	11
2.4	Modelo da estrutura molecular para fulereno $C_{70}$ . . . . .	13
2.5	Níveis de energia para a molécula $C_{60}$ [23]. . . . .	14
2.6	Estrutura fcc para o sólido molecular $C_{60}$ [27]. . . . .	15
2.7	Estrutura de bandas para fullerita $C_{60}$ com estrutura fcc [23]. . . . .	16
2.8	Ilustração para a estrutura cristalina do fulborenita $B_{24}N_{24}$ : (a) sc, (b) bcc estrutura e (c) fcc [48]. . . . .	18
3.1	Ciclo de autoconsistência de Kohn-Sham. . . . .	29
4.1	Representação esquemática da estrutura fcc (a) e (b) intercalada com a molécula $FeCl_3$ . . . . .	34

- 4.2 Densidade de estados projetada para  $C_{60}$  na estrutura fcc (a) puro (b) intercalado com a molécula  $FeCl_3$ . Em (b) as linhas preta, vermelha e azul representam os estados do C, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi. . . . . 36
- 4.3 Em azul, isosuperfície (0,001 estados/Ry) para a densidade de carga no sistema  $FeCl_3/fcc$ . . . . . 37
- 4.4 Densidade de estados projetada para  $C_{60}$  na estrutura fcc (a) puro (b) intercalado com a molécula  $CrO_3$ . Em (b) as linhas preta, vermelha e azul representam os estados do C, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi. . . . . 39
- 4.5 Representação esquemática da estrutura bcc (a) e (b) intercalada com a molécula  $FeCl_3$ . . . . . 40
- 4.6 Densidade de estados projetada para  $C_{60}$  na estrutura bcc do sistema (a) puro e (b) intercalado com a molécula  $FeCl_3$ , onde as linhas preta, vermelha e azul representam os estados do C, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi. . . . . 41
- 4.7 Em azul, isosuperfície (0,001 estados/Ry) para a densidade de carga no sistema  $FeCl_3/bcc$ . . . . . 42
- 4.8 Densidade de estados projetada para  $C_{60}$  na estrutura bcc (a) puro (b) intercalado com a molécula  $CrO_3$ . As linhas preta, vermelha e azul representam os estados do C, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi. . . . . 43

# Capítulo 1

## Introdução

O mundo da nanotecnologia possibilitou o surgimento de novas fronteiras de caráter fundamental e aplicada na ciência de materiais e engenharia. A análise das propriedades e fenômenos desenvolvidos na escala nanométrica é conhecida como nanociência. Enquanto que, a nanotecnologia é o controle da matéria nessa escala, que possibilita a criação dos mais variados materiais e dispositivos, podendo ser considerada, pela comunidade científica, como a substituta da tecnologia do silício em microeletrônica.

Um significativo avanço nesta área teve início na década de 80, quando os químicos Kroto da Universidade de Sussex, Heath, O'Brien, Curl e Smalley da Universidade de Rice [1] observaram uma nova família de formas elementares de carbono, os fulerenos, que consistem de uma superfície curva semelhante ao grafeno, mas que contém anéis pentagonais e hexagonais. Os fulerenos são compostos contendo carbonos com hibridização  $sp^2$ , que mantém os átomos fortemente ligados, e ligação  $sp^3$  devido a curvatura produzida pelas ligações trigonais.

A descoberta dos fulerenos forneceu uma nova área de pesquisa e, desde então, tem atraído muito interesse devido as suas propriedades intrínsecas e potenciais aplicações no campo da ciência dos materiais bem como na medicina e biologia, sendo que nas duas últimas, muitas análises podem ser realizadas a partir do conhecimento de suas interações

com vários sistemas biológicos.

O fulereno mais conhecido é o  $C_{60}$ , que contém 60 átomos de carbono em um arranjo semelhante a uma bola de futebol e tem atraído muita atenção devido as suas extraordinárias propriedades, relacionadas com sua alta simetria e simplicidade. À temperatura ambiente, o fulereno  $C_{60}$  se organiza em uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc), denominada fullerita. Esta estrutura foi primeiramente sintetizada em 1990 [2], e desde então sua estrutura cristalina e suas propriedades mecânicas têm sido estudadas.

As nanoestruturas de carbono, tais como nanotubos e fullerenos apresentam grande estabilidade e desta forma suas aplicações são bastante limitadas. Portanto, para que estas nanoestruturas sejam altamente utilizadas é necessário que suas propriedades sejam alteradas. Estas alterações podem ser realizadas por meio da aplicação de campo elétrico, de tensões, de adsorção, dopagem e outras técnicas.

Trabalhos teóricos e experimentais têm mostrado que sólidos baseados em fullerenos podem ser isolantes, condutores ou semicondutores. Estes sistemas, quando dopados ou intercalados com átomos de outras espécies químicas e moléculas, alteram suas propriedades, como, por exemplo, a estrutura cristalina do  $C_{60}$  dopado com átomos de metal alcalino torna-se supercondutor [3, 4].

Análogo aos trabalhos referentes ao estudo de outros compostos nanoestruturados intercalados – interação da molécula  $FeCl_3$  em nanotubos de carbono metálico ou semicondutor, através de cálculos de primeiros princípios, mostrou que a molécula  $FeCl_3$  comporta-se como um aceitador de elétrons [5] – o  $C_{60}$  interagindo com sistemas receptores e doadores de elétrons é um assunto pouco explorado com relação às suas propriedades eletrônicas. Pesquisas recentes mostram que interações do sólido  $C_{60}$  na estrutura fcc com boro, fósforo e cobalto comporta-se como um semicondutor tipo  $n$ , enquanto que dopado ao nitrogênio comporta-se como um semicondutor tipo  $p$  [6]. Verifica-se que o composto



$\text{PC}_{60}$  tem potencial aplicação termoelétrica [6].

Tendo em vista que encontramos na literatura poucos trabalhos teóricos referentes às propriedades eletrônicas de sistemas doadores e receptores de elétrons interligados com o sólido  $\text{C}_{60}$ , nas estruturas cúbica de face centrada (fcc) e cúbica de corpo centrado (bcc), ficamos motivados a realizar esta pesquisa a fim de verificarmos se tais interações tendem a mostrar propriedades excepcionais, que por sua vez podem conduzir a descoberta de novos materiais.

Neste trabalho analisamos as propriedades energéticas e eletrônicas do fulereno  $\text{C}_{60}$  nas estruturas fcc e bcc intercalados com as moléculas tricloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) e trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ), que têm como característica o comportamento doador ou receptor de elétrons. Para tal estudo dividimos este trabalho em quatro partes: no capítulo 2, apresentamos uma descrição histórica, mostrando algumas propriedades e possíveis aplicações dos fulerenos sólidos. No capítulo 3, descrevemos o método teórico utilizando cálculos de primeiros princípios (*ab initio*), baseado na Teoria do Funcional da Densidade. No capítulo 4, apresentamos os resultados obtidos através da interação do  $\text{C}_{60}$ , nas estruturas fcc e bcc, com  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$ . Finalmente, no capítulo 5, apresentamos as principais conclusões deste estudo.

## Capítulo 2

# Moléculas e Cristais Moleculares de Fulerenos

Aqui apresentaremos o que são e como se comportam as moléculas e os cristais moleculares formados por carbono, os chamados fulerenos. Veremos como os fulerenos atraíram, e ainda atraem, o interesse de pesquisadores nos mais variados campos da ciência como: física, química, engenharia de materiais entre outros. Em outras palavras, esboçaremos as propriedades físicas, químicas e estruturais dos fulerenos e seus compostos cristalinos dopados e não dopados.

### 2.1 Moléculas de Fulerenos

A descoberta de aglomerados moleculares constituídos apenas por átomos de carbono, mais especificamente os fulerenos, ocorreu de maneira “acidental ou por acaso”, através de uma parceria entre duas linhas de pesquisas aparentemente diferentes, astrofísica e espectroscopia. O ponto de partida surgiu do interesse de alguns astrofísicos, cujo objetivo era determinar algumas bandas de emissão (bandas interestelares difusas) na faixa do infravermelho pouco comum e até então não compreendidas, que segundo eles

eram emitidas das grandes estrelas vermelhas de carbono [7]. Na mesma época, espectroscopistas da *Rice University* estavam desenvolvendo uma nova técnica, que usava um *laser* de vaporização, destinada à sintetização de aglomerados de carbono [8], sugeriram aos astrofísicos a possibilidade de sintetizar aglomerados de carbono de tal maneira que pudessem simular a mesma faixa do espectro de radiação infravermelho que eles tanto procuravam compreender, porém com a vantagem de tudo ser realizado em laboratório fixo na Terra.

Esta parceria levou a outra colaboração entre dois pesquisadores, um da Inglaterra e aquele que liderava o desenvolvimento da nova técnica na *Rice University*. O objetivo da nova colaboração era usar a técnica de vaporização em um alvo de grafite para sintetizar e estudar cadeias carbônicas moleculares do tipo cianopoliinas ( $\text{HC}_5\text{N}$ ) [9]. Foi durante estes estudos que um aglomerado molecular composto por apenas átomos de carbono, onde grande parte possuía 60 átomos, foi descoberto. Mais precisamente, esta descoberta ocorreu e foi publicada na metade do ano de 1985 sob o comando dos pesquisadores Kroto (pesquisador na Inglaterra) e Smalley (líder da equipe na *Rice University*) [1].

Para sintetizar tais aglomerados eles utilizaram o aparato experimental mostrado na Figura 2.1. Este, por sua vez, era composto por um *laser* pulsante, uma fonte para injetar gás inerte, um disco de grafite sobre um suporte girante, uma região de expansão para resfriamento e um espectrômetro de massa acoplado à saída do sistema. Primeiramente, um pulso de alta energia, na faixa de 532 nm, gerado pelo *laser*, incidia sobre o disco de grafite em rotação, por um determinado período, até que pudesse ser criado um plasma de carbono devido à vaporização do disco de grafite. Em seguida, o plasma de carbono produzido entrava em contato com um fluxo de gás inerte, neste caso o hélio, de alta densidade que funcionava como guia para arrastar o plasma até uma região de expansão. Nesta região vários aglomerados de carbono eram formados, com ajuda de um resfriamento, gerando-se um feixe molecular supersônico, que logo após eram fotoionizados e

detectados por um espectrômetro de massas de tempo de voo, acoplado a extremidade da região de expansão.

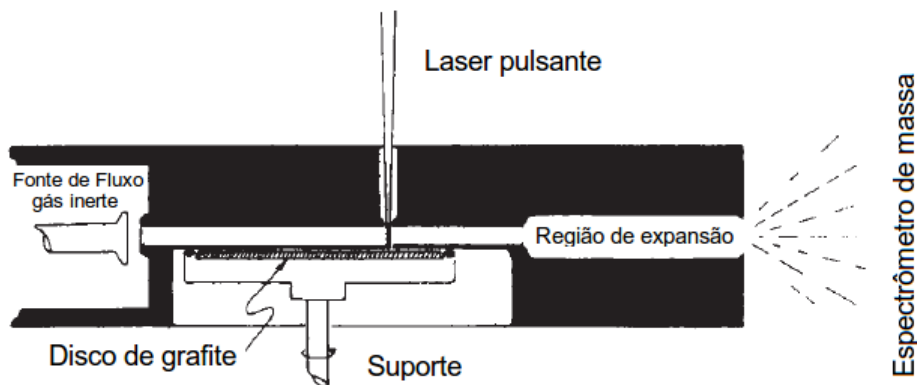


Figura 2.1: Visão esquemática do aparato experimental usado por Kroto e colaboradores [1].

Controlando os parâmetros e as condições de vaporização, eles encontram padrões distintos para as distribuições dos espectros de massas. A Figura 2.2 mostra três tipos de distribuições, obtidas das medidas realizadas pelo espectrômetro de massa, resultantes de variações nas condições de vaporização. Na Figura 2.2 (c) o *laser* de vaporização só foi acionado quando o fluxo de gás de hélio, com baixa densidade, já tinha passado pela região de vaporização, como resultado obtiveram uma pequena distribuição gaussiana de aglomerados de carbono com um número par de átomos entre um intervalo de 38 a 120 átomos. Um pico correspondendo a 60 átomos foi observado, que representaram pelo símbolo  $C_{60}$ , mas sem muito destaque, onde associaram a pequenos pedaços de folhas de grafite que provavelmente foram arrancadas durante o processo de vaporização. Na Figura 2.2 (b), o *laser* de vaporização foi acionado apenas quando o fluxo de hélio atingiu um valor de alta densidade, atingindo uma pressão aproximada de 760 Torr na região de vaporização. Nesta distribuição, eles observaram um pico de  $C_{60}$  que era aproximadamente cinco vezes maior que os picos vizinhos mais próximos, com a exceção do pico correspondente

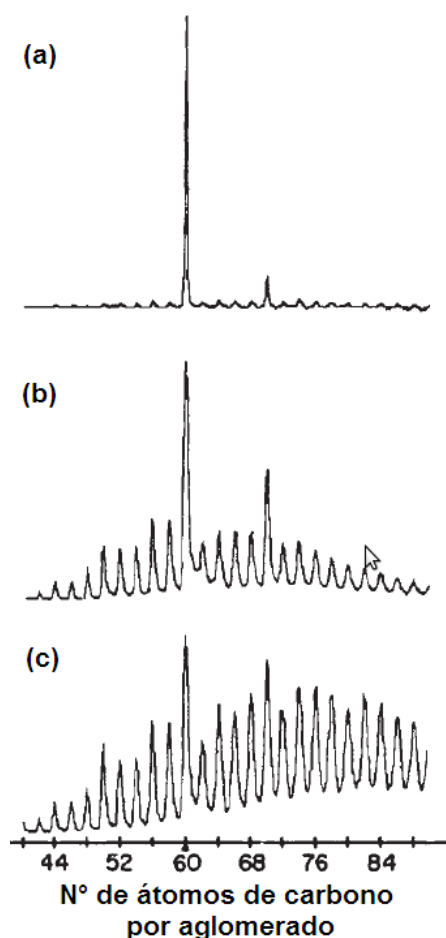


Figura 2.2: Distribuição espectral para os aglomerados de carbono obtidos em diferentes condições experimentais [1].

a aglomerados com 70 átomos de carbono ( $C_{70}$ ). Já a distribuição mostrada na Figura 2.2 (a) foi obtida sob mesmas condições de vaporização da Figura 2.2 (b), mas com uma diferença no tempo de permanência, um tempo maior, do material vaporizado na região de expansão, para melhorar a termalização e as reações entre os aglomerados. Assim, resultando numa distribuição completamente dominada por aglomerados do tipo  $C_{60}$ , pois correspondia mais de 50% da quantidade total dos aglomerados formados. Também nesta figura, observaram que o pico para o tipo  $C_{70}$  teve sua intensidade fortemente reduzida, quando comparada com a do  $C_{60}$ , mas ainda presente na distribuição como pode ser visto

na Figura 2.2 (a).

Como o uso da técnica de vaporização só permitia uma produção de quantidades muito pequenas de  $C_{60}$  e  $C_{70}$ , o que impossibilitava seu isolamento sem danificá-los e alguns estudos adicionais, vários grupos de pesquisa começaram se interessar por este assunto afim de encontrar outras formas de melhorar a produção e o desenvolvimento de métodos específicos para seu isolamento. Este avanço foi alcançado em 1990, com a publicação de um trabalho realizado por Krätschmer e colaboradores [2]. A técnica, utilizada por eles, usava como ferramenta de vaporização um arco voltaico e bastões de carbono resistivamente aquecidos dentro de uma atmosfera de gás hélio, que por sua vez, permitia a obtenção de grandes quantidades de  $C_{60}$ . Atualmente, esta técnica é considerada a mais eficiente para este fim, levando à produção bem diversificada de  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  e outros aglomerados com um número maior de átomos de carbono. Com o problema de baixa produção resolvido, restava aos pesquisadores encontrar meios mais adequados para a extração e purificação dos  $C_{60}$  e  $C_{70}$ . Pois, o aumento da produção também produzia uma grande quantidade de fuligem e outros tipos de materiais carbonosos juntamente com os  $C_{60}$  e  $C_{70}$ . Dois métodos distintos foram, e ainda são, utilizados para extraí-los dos materiais carbonosos indesejáveis. O primeiro, e mais comum, é o uso de solventes orgânicos (hidrocarbonetos poliaromáticos), como resultado uma solução de  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  e outros tipos é obtida [10]. Esta solução, em seguida, é aquecida até evaporar todo o solvente e desta forma obter aglomerados separados. O segundo método baseia-se no processo de sublimação, que não usa qualquer tipo de solvente e ainda tem a vantagem de evitar contaminantes, comuns no processo com solventes, nas amostras. A extração por sublimação usa o princípio que cada tipo de aglomerado possui temperaturas bem diferentes para sublimar ( $T_s \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  para o  $C_{60}$  e  $T_s \sim 460\text{ }^\circ\text{C}$  para o  $C_{70}$ )[10, 11]. Para garantir a eficiência no processo de extração e purificação, os aglomerados são caracterizados por ferramentas de alta sensibilidade, tais como: espectrômetro de massa, ressonância

magnética nuclear (RMN), cromatografia líquida e espectroscopia de absorção óptica na faixa do infravermelho [12].

### 2.1.1 Estrutura Molecular e Propriedades Físicas

Com a continuação dos experimentos, Kroto e colaboradores começaram a se questionar qual seria a forma geométrica das moléculas de  $C_{60}$ , sempre presente nas suas experiências, que dava tanta estabilidade a essa molécula. No início, achavam que sua forma seria parecida com a de planos atômicos de carbono, como é o caso do grafite, que servia como fonte para a produção da molécula  $C_{60}$ . Desta forma, Kroto sugeriu a Smalley que a molécula  $C_{60}$  poderia ter uma estrutura esférica semelhante aos domos geodésicos construídos e projetados pelo arquiteto inglês R. Buckminster Fuller [12]. Assim, não foi casual essa sugestão pois era bem conhecido que para aglomerados com até 10 átomos de carbono a forma geométrica mais estável era uma cadeia linear enquanto que aglomerados entre 10 e 30 átomos de carbono formavam anéis [13]. Com isso, Smalley construiu, depois de várias tentativas, uma maquete da molécula  $C_{60}$ . Essa maquete correspondia a um icosaedro regular de 32 faces — sendo 20 hexágonos e 12 pentágonos — exatamente como o domos geodésicos, onde os átomos estariam situados nos vértices com suas valências satisfeitas mediante ligações simples e duplas, cuja hibridização correspondente seria uma mistura do tipo  $sp^2$  e  $sp^3$  [14], ver Figura 2.3. Esta molécula foi denominada de *buckminsterfullerene* ou *buckyballs*. Atualmente é utilizado o nome fulereno para toda família de moléculas sintetizadas com as mesmas características daquelas obtidas nos trabalhos pioneiros de Kroto e colaboradores.

No fulereno  $C_{60}$ , Figura 2.3, o comprimento das ligações é de aproximadamente 1,46Å, para ligações simples, e 1,40Å para duplas [15, 16, 17]. Analisando a estrutura molecular do fulereno  $C_{60}$ , observa-se que cada pentágono é circundado por cinco hexágonos e separado do pentágono vizinho, mais próximo, por dois hexágonos. Essa observação

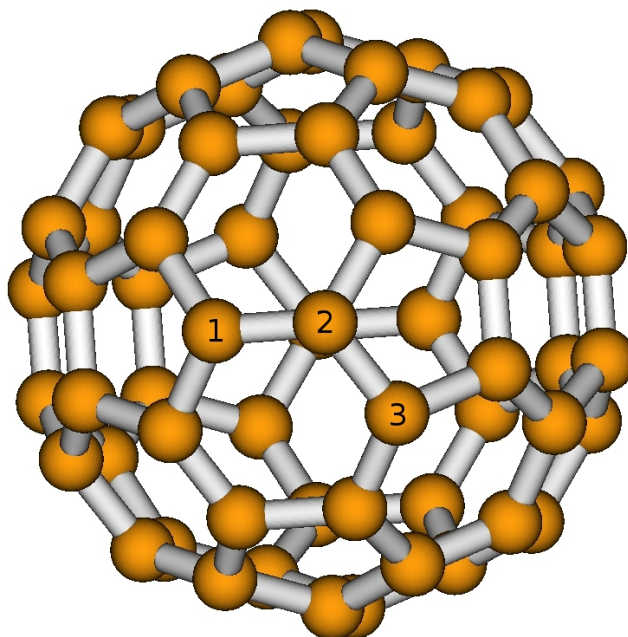


Figura 2.3: Modelo da estrutura molecular para fulereno  $C_{60}$ , onde 2-3 e 1-2 representam os locais onde há ligações simples e dupla, respectivamente.

parece um tanto que trivial, mas sua implicação é de grande relevância. Pois, reafirma a regra do pentágono isolado [12], onde diz que a distância entre pentágonos deve ser maximizada para poder reduzir a curvatura local e por sua vez as tensões para dar mais estabilidade, tanto para o fulereno  $C_{60}$  como também para outras classes de fulerenos [18]. Teoricamente, a estrutura molecular do fulereno  $C_{60}$  satisfaz o famoso teorema que relaciona o número de vértices ( $V$ ), arestas ( $A$ ) e faces ( $F$ ) de um poliedro regular. Este teorema é conhecido como teorema de Euler, cujo enunciado aqui é exemplificado com o uso do  $C_{60}$  (32 faces, ou seja, 20 hexágonos e 12 pentágonos). Pelo teorema de Euler  $F + V = A + 2$ , como nos fulerenos cada átomo está ligado a três outros e em cada vértice existe o encontro de três arestas, cada uma ligada a dois vértices, teremos  $V = \frac{2}{3}A$ . Levando este resultado na equação do teorema de Euler, obtém-se  $F = \frac{1}{3}A + 2$ . Sabe-se que  $F$  para os fulerenos corresponde a soma do número de hexágonos e pentágonos ( $F = P + H$ ) e que



cada aresta é compartilhada por duas faces, implicando numa contagem dupla do número de arestas, assim o número de arestas em termos do número de pentágonos e hexágonos é  $A = \frac{1}{2}(5P + 6H)$ . Este último resultado se for levado na equação  $F = \frac{1}{3}A + 2$ , resulta em  $P = 12$ . Em outras palavras, matematicamente, o teorema de Euler afirma que há um número fixo de pentágonos e um número arbitrário de hexágonos para os fulerenos [19].

Este teorema prevê que o menor fulereno possível é o fulereno  $C_{20}$ , com 12 faces pentagonais e nenhuma hexagonal, porém este fulereno não satisfaz a regra do pentágono isolado e possivelmente o torna muito difícil de sintetizá-lo. Para fulerenos com tamanhos maiores, cada face hexagonal adicional inclui dois átomos a mais de carbono, o que corrobora as medidas do espectrômetro de massa realizado por Kroto e colaboradores que indicaram que apenas aglomerados com número par de átomos poderia ser encontrado [1]. Depois do  $C_{60}$  o fulereno mais estável e razoavelmente abundante é o  $C_{70}$ , ver Figura 2.4, cuja forma geométrica lembra uma bola de *rugby*. Acima do  $C_{70}$  a produção de grandes fulerenos torna-se mais complicada, mas ainda sim possível como, por exemplo: fulerenos  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  e  $C_{84}$  [20].

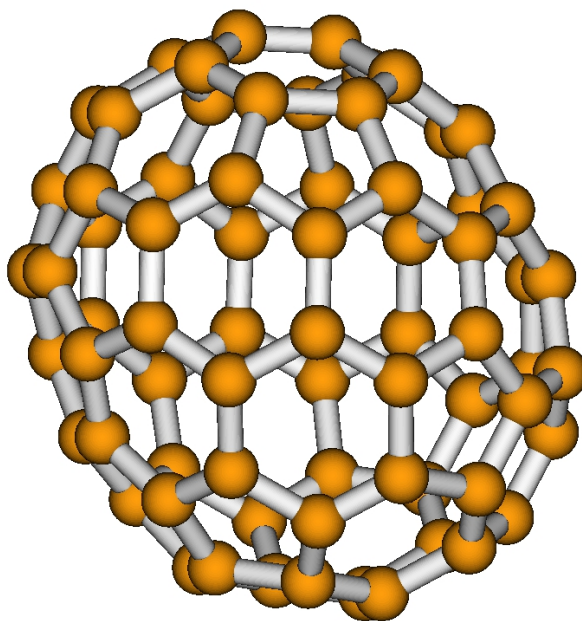


Figura 2.4: Modelo da estrutura molecular para fulereno  $C_{70}$ .

As propriedades físicas dos fulerenos, em especial o  $C_{60}$  e  $C_{70}$ , foram bastante exploradas, tanto do lado experimental como teórico. Cálculos teóricos, realizados para  $C_{60}$ , mostraram que são moléculas bem rígidas, possuindo um módulo de *bulk* entre 717 – 903 GPa, quase 1,6 vezes maior do que o valor do diamante [21, 22]. Do ponto de vista eletrônico o  $C_{60}$  possui um largo *gap* – distância em escala de energia que separa o HOMO, em inglês *highest occupied molecular orbitals*, e LUMO, em inglês *lowest unoccupied molecular orbitals* – de aproximadamente 1,90 eV, como mostrado na Figura 2.5 [23]. Já para o fulereno  $C_{70}$ , alguns resultados experimentais e teóricos mostraram um *gap* no intervalo de 1,55 – 1,65 eV [24, 25, 26] que é bem menor daquele obtido para o  $C_{60}$ .

O estudo das propriedades estruturais e eletrônicas para fulerenos maiores pode ser realizado usando as mesmas técnicas utilizadas para o  $C_{60}$  e  $C_{70}$ . Entretanto, torna-se um pouco mais complicado do ponto de vista energético devido à pouca estabilidade e ao aumento significativo de isômeros que estes possuem à medida que número de carbonos

crece [12, 26].

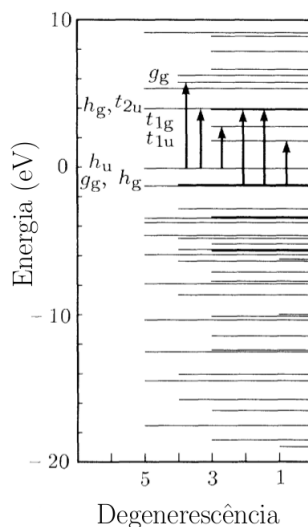


Figura 2.5: Níveis de energia para a molécula  $C_{60}$  [23].

## 2.2 Cristais de Fullerenos

Um estudo experimental, com uso de difração de raios X realizado à temperatura ambiente, desenvolvido por Krätschmer e colaboradores, evidenciou que as moléculas  $C_{60}$  cristalizam na forma de uma estrutura fcc (cúbica de face centrada). A constante de rede e a distância entre os primeiros vizinhos por eles encontrado foi de 14,17 Å e 10,02 Å, respectivamente [2]. Na literatura, sólidos formados por moléculas  $C_{60}$ , ou similares, são denominados de fulleritas, ver Figura 2.6 [12].

Já que cada átomo de carbono tem sua valência totalmente satisfeita, é natural pensarmos que o  $C_{60}$  forme um sólido molecular apenas pelas interação de van der Waals entre as moléculas. Desta forma, os fulleritas são materiais muito mais compressíveis do que as moléculas isoladas de fulereno. Este resultado foi obtido através de experimentos, onde foi verificado que as propriedades estruturais do fullerita  $C_{60}$  eram dependentes da

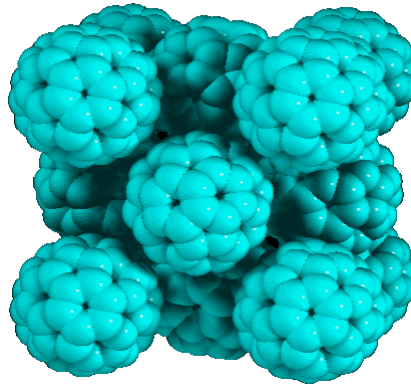


Figura 2.6: Estrutura fcc para o sólido molecular  $C_{60}$  [27].

pressão aplicada [28, 30, 31]. Associada a esta dependência, foi observado que o fullerita  $C_{60}$  sofre uma transição de fase de fcc para sc (cúbica simples) quando a temperatura atinge valores próximos de 261K [32].

Ao analisar a natureza molecular dos sólidos formados por  $C_{60}$  pode se esperar que a estrutura eletrônica destes sólidos tenha um comportamento semelhante a de uma molécula de fullereno. Cálculos *ab initio* realizados com aproximação LDA indicam que os fulleritas  $C_{60}$  possuem um *gap* de energia direto num intervalo de 1,28 – 1,5 eV no ponto  $X$  da Zona de Brillouin, conforme é mostrado na Figura 2.7 [23, 33, 34, 35]. Estes dados revelam que os fulleritas  $C_{60}$  são semicondutores, podendo ser aplicados no desenvolvimento de dispositivos ópticos eletrônicos.

Cristais de  $C_n$  ( $n > 60$ ) têm suas estruturas bem mais complexas do que o  $C_{60}$ , apesar de se cristalizarem também na forma fcc à temperatura ambiente. Assim como acontece para o fullereno isolado, depois do fullerita  $C_{60}$  o mais estável é o fullerita  $C_{70}$ . Estes fulleritas podem apresentar várias transições de fases estruturais quando a temperatura é variada, por exemplo, aumentando a temperatura até aproximadamente 340K a estrutura muda de fcc para romboédrica [36]. Agora, quando a temperatura diminui próximo a 280K, a estrutura sofre uma outra transição, deixando de ser fcc para assumir uma fase

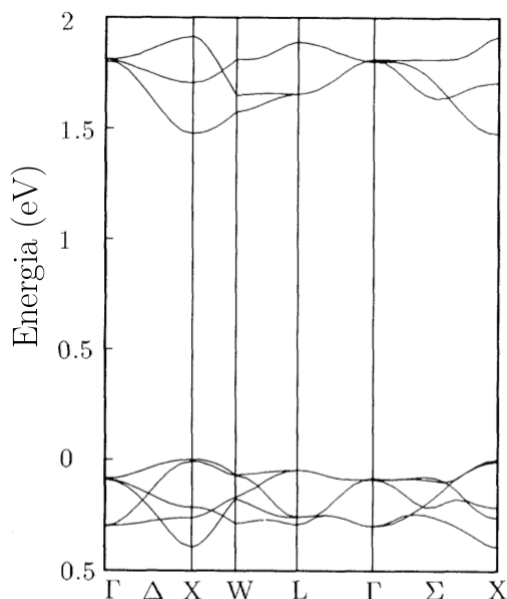


Figura 2.7: Estrutura de bandas para fullerita  $C_{60}$  com estrutura fcc [23].

monoclínica [37]. Dados experimentais sobre as propriedades eletrônicas e mecânicas dos cristais  $C_{70}$  afirmam que eles possuem uma rigidez maior do que os cristais  $C_{60}$  e comportam-se como um típico semicondutor com *gap* de 1,0 – 2,0 eV [38]. Fulleritas ainda maiores, como o  $C_{78}$  e  $C_{84}$ , também cristalizam-se na forma fcc (temperatura ambiente) com uma constante de rede proporcional a  $n^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de átomos de carbono do fulereno constituinte. Porém, seus estudos tornam-se um pouco mais complicado devido a existência de vários isômeros por eles formados [39].

Recentemente, alguns pesquisadores começaram a se interessar por estruturas cristalinas de fulereno menores do que o  $C_{60}$ . Grande parte desse interesse vem sendo mais direcionado para o estudo da reatividade química dos mesmos, pois apresentam maior tendência de copolimerizar-se por meio das bordas, faces e vértices, gerando assim ligações covalentes híbridas do tipo  $sp + sp^2 + sp^3$  [40]. Por exemplo, temos o fulereno  $C_{20}$  que é mais propenso a ter uma polimerização espontânea, sendo capaz de gerar várias estruturas do tipo 1D–3D. Estudos realizados, afirmam que as estruturas 1D formadas

de  $C_{20}$ , assim como as cristalinas cúbicas, apresentam uma alta densidade de estados próxima ao nível de Fermi, que por sua vez, favorece o surgimento de características supercondutoras [41, 42, 43].

Entretanto, ao serem comparadas com as estruturas ortorrômbica e tetragonal, também formadas por  $C_{20}$ , mostram-se menos estáveis, devido a energia de coesão para a fase cúbica ser de aproximadamente 8,6 eV e para a ortorrômbica e tetragonal ser de 14,1 eV e 14,9 eV, respectivamente. Tais fases (ortorrômbica e tetragonal) possuem características semicondutoras com um *gap* variando entre 1,4 e 1,8 eV [41]. Trabalhos realizados para cristais cúbicos  $C_{24}$  mostraram interessantes propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas. Das propriedades estruturais, os cristais formados por  $C_{24}$  apresentaram uma estrutura formada por poros conectados dentro de uma rede tridimensional de nanocanais. Já do ponto de vista mecânico e eletrônico, tais cristais são semicondutores (*gap* de 1,9 eV), com módulo de elasticidade ( $B = 310$  GPa) [44]. Assim, com tais características o fullerita  $C_{24}$  é um forte candidato a ser utilizado como substrato na fabricação de circuitos integrados e nanodispositivos eletrônicos.

Dentro da classe dos fulleritas existem estruturas cristalinas semelhantes à estrutura cristalina dos diamantes, que de acordo com a literatura são denominadas de hiperdiamantes, cuja denominação se refere a uma estrutura grande do ponto de vista volumétrico, e não por ser um material que possui propriedades superiores ao do diamante. Tais estruturas são classificadas como um nanoalótropo do carbono com uma configuração eletrônica de hibridização do tipo  $sp^2 + sp^3$ . Algumas propriedades do hiperdiamante formado por  $C_{28}$  foram calculadas teoricamente, dentre elas a densidade (aproximadamente  $1,10$  g/cm<sup>3</sup>), que corresponde a um terço do valor encontrado para o diamante, módulo de elasticidade (vinte vezes menor em relação ao do diamante) e com respeito as propriedades eletrônicas, ele é um semicondutor com *gap* estimado entre 1,5 - 3,0 eV [45, 46, 47]. Estes nanosistemas possuem grande interesse devido a sua baixa densidade e alta poro-

sidade, o que permite sua aplicabilidade na construção de materiais para catalisadores, nanopeneiras e acumuladores de gases leves [46].

Assim como existem moléculas, do tipo fulereno, constituídas de átomos de boro e nitrogênio, há também cristais do tipo fuleritas de nitreto de boro. Tais cristais são denominados de fulborenitas (do inglês *fulborenites*) [48] em analogia aos cristais formados de fulerenos  $C_n$  (fuleritas). A maioria das fases sólidas de BN foram previstas através de estudos das interações em moléculas  $B_{12}N_{12}$ ,  $B_{24}N_{24}$  e  $B_{60}N_{60}$  [48, 49]. Estas moléculas de  $B_nN_n$  são os constituintes fundamentais dos cristais, ligados covalentemente ou molecularmente, cujas estruturas cristalinas são do tipo cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc), cúbica de face centrada (fcc) e do tipo diamante. Na Figura 2.8 são mostrado três modelos para fases cristalinas dos fulborenitas.

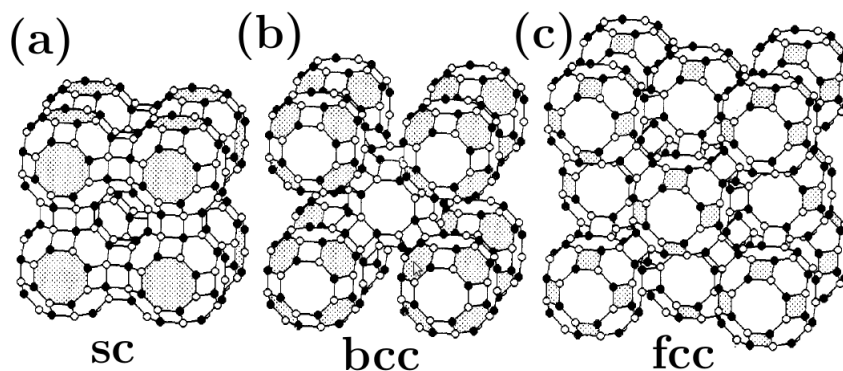


Figura 2.8: Ilustração para a estrutura cristalina do fulborenita  $B_{24}N_{24}$ : (a) sc, (b) bcc estrutura e (c) fcc [48].

Do ponto de vista tecnológico especula-se que eles são fortes candidatos na fabricação de materiais, leves e resistentes, para uso em peneiras moleculares e catalisadores.

## 2.3 Tipos de dopagens para Fullerenos e Fulleritas

Os fullerenos possuem propriedades bem interessantes, como foi descrito nas seções anteriores. Porém, para fins práticos o uso dessas propriedades requer um estudo mais abrangente do comportamento dos fullerenos (fulleritas) quando estes são colocados em contato com outros elementos químicos. O motivo para tal estudo repousa no fato de tentar-se obter um melhor controle das características físicas e químicas dos fullerenos. Este controle, modificação e aperfeiçoamento pode ser conseguido por meio de técnicas de dopagem, bastante conhecidas por pesquisadores e indústrias de semicondutores. As principais formas de realizar dopagem em fullerenos e fulleritas são: a dopagem endoédrica, dopagem substitucional e dopagem exoédrica.

### 2.3.1 Dopagem Endoédrica

Uma das principais peculiaridades, relacionada com a forma estrutural dos fullerenos, é o fato de sua parte interna ser totalmente oca [1] e relativamente grande para hospedar átomos ou aglomerados atômicos no seu interior, dando origem a dopagem endoédrica [51]. Esta descoberta foi uma das principais motivações para que grande parte da comunidade científica começasse a desenvolver técnicas e estudos adicionais para investigar novos compostos baseados nos fullerenos [50, 51, 52]. Neste tipo de dopagem, geralmente são utilizados, metais alcalinos, alcalinos-terrosos e terras raras como dopantes. A simbologia utilizada, pela literatura atual, para representar os compostos oriundos de uma dopagem endoédrica é  $M@C_n$ , onde  $M$  e  $n$  são o tipo de elemento químico utilizado na dopagem e o número de átomos de carbono o qual o fullereno é formado, respectivamente. Quando  $M$  é metálico, o fullereno dopado resultante é denominado de metalofullereno [12]. Os primeiros metalofulerenos foram sintetizados pelo mesmo grupo responsável pela descoberta dos fullerenos puros [1], onde eles usaram amostras de grafite, com aglomerados de lantânio como fonte, para sintetizar os fullerenos. Estudos realizados posteriormente



mostraram que a estrutura eletrônica do átomo inserido no fulereno é claramente modificada pelos elétrons não localizados presentes no fulereno. Como consequência, os átomos tendem a se posicionar de forma assimétrica dentro do fulereno, criando assim um dipolo elétrico permanente [50, 53, 54, 55].

### 2.3.2 Dopagem Substitucional

O método de dopagem substitucional baseia-se na substituição de um ou mais átomos de carbono do fulereno por outros átomos. Tendo em vista que a distância de separação entre os átomos de carbonos mais próximos é pequena (1,44 Å), os únicos elementos químicos com grande probabilidade de serem utilizados como substituintes (dopantes) são boro e nitrogênio [12]. O uso de átomos de boro e nitrogênio como substituintes faz com que apareçam estados aceitadores e doadores no fulereno, transformando em um fulereno com carga do tipo  $p$  ou  $n$ , respectivamente para B e N [56, 57, 58]. Ainda usando N como substituinte, Hirsch e colaboradores mostraram que quando um número ímpar de átomos de carbonos é substituído o composto resultante tende a formar dímeros como forma mais estável e sistemas de camadas fechadas para um número par de átomos [58].

### 2.3.3 Dopagem Exoédrica

O método de dopagem mais utilizado para explorar e melhorar as propriedades dos fulerenos é aquele onde átomos ou complexos moleculares são colocados para interagir com a parte externa da estrutura do fulereno. Este tipo de dopagem foi denominado de dopagem exoédrica [12]. Um dos primeiros estudos realizados com este procedimento foi reportado por Hawkins e colaboradores, onde sintetizaram um composto molecular formado por fulerenos  $C_{60}$  e tetróxido de ósmio ( $OsO_4$ ) [59]. Eles observaram que o composto resultante ( $C_{60}OsO_4$ ) tinha suas propriedades químicas razoavelmente alteradas. Ainda nesta linha de pesquisa, alguns pesquisadores utilizaram aglomerados de flúor

como dopantes exoédricos. O resultado por eles encontrado foi bem interessante, pois a adição de átomos de flúor transformava as ligações duplas do  $C_{60}$  em ligações simples [60], este resultado serviu como ponto de partida para desenvolvimentos de outros compostos baseados em fulerenos.

Nos fulleritas existem espaços vazios relativamente amplos entre as moléculas de  $C_{60}$ , os quais podem ser preenchidos por átomos ou arranjos de átomos [12]. A utilização desses espaços, conhecidos por interstícios, como sítios a serem ocupados é considerada um outro tipo de dopagem exoédrica ou dopagem por intercalação. Os átomos que ocupam tais lacunas tendem a doar elétrons aos fulerenos, assim alterando suas propriedades eletrônicas de tal maneira que muitos fulleritas dopados foram vistos como sendo um material de grande futuro para aplicações em vários ramos da tecnologia de materiais eletrônicos. Os dopantes utilizados para este procedimento geralmente são os metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Os fulleritas obtidos desta forma são denominados de fullerides, cuja representação adotada é  $M_xC_n$ , onde  $M$  é o dopante,  $x$  a sua concentração (variando entre 1 e 6) e  $n$  o número de átomos de carbonos do fulereno hospedeiro [12].

Quando o fullerita  $C_{60}$  é dopado com metais alcalinos ( $M =$  lítio, sódio, potássio, rubídio, cézio) grande parte de suas propriedades físicas são modificadas drasticamente. Os casos que mais chamaram a atenção dos pesquisadores foram os fullerides  $K_3C_{60}$ ,  $Rb_3C_{60}$  e  $Cs_3C_{60}$ , por apresentarem características supercondutoras à alta temperatura crítica ( $T_c$ ) [61, 62, 63]. Essas experiências permitiram considerar os fullerides ( $M_xC_{60}$ ) como sendo os primeiros supercondutores orgânicos sintetizados. Várias pesquisas ainda são realizadas, mas o foco principal é a busca por fullerides supercondutores à  $T_c$  mais elevadas, próxima a dos óxidos metálicos [63]. O uso de alcalinos terrosos (cálcio, bário e estrôncio) também induzem estados supercondutores nos fulleritas, mas em pequena intensidade. Uma das principais características desses fullerides é a transferência de dois elétrons para molécula de fulereno,  $C_{60}$  na maioria dos casos, e um forte efeito de hibri-

dização entre orbitais 4s do metal alcalino-terroso e os níveis, mais altos, de energia do fulereno [64].

## 2.4 Algumas Aplicações

As possíveis aplicações dos fulerenos e seus compostos estão relacionadas com seu uso nas áreas de engenharia de materiais, em especial para polímeros, medicina, eletroeletrônica e fonte renovável de energia, armazenamento de hidrogênio.

Na área de materiais, alguns testes apontaram que os fulerenos poderiam ser usado como ingredientes básicos para produção de novas variações de teflon, pois possuem baixa tensão superficial e uma alta rigidez [65]. Foi mostrado que os fulerenos possuem ótimas taxas para transferência eletrônica através de membranas, mais um largo *gap* de energia que possui, que os tornam bons candidatos para elaboração de novos dispositivos semicondutores [12]. Na medicina sua forma esférica e oca poderia ser usada para transportar medicamentos, feitos sob medida, pelo corpo humano, assim obtendo maior eficiência no tratamento de doenças específicas [66]. Como relatado nas seções sobre os fulerides, estes materiais têm uma gama de aplicações no setor de pastilhas e dispositivos supercondutores. Como podemos ver há inúmeras possibilidades de aplicação para os fulerenos. No entanto, para torná-las mais amplas e comuns, a ponto de fazer parte do nosso dia-dia, ainda faltam estudos sequenciais do seu comportamento na presença de outros materiais ou meios.

# Capítulo 3

## Metodologia

Neste capítulo mostraremos os fundamentos e as definições principais da teoria utilizada para o estudo das propriedades eletrônicas de materiais.

### 3.1 Hamiltoniano do sistema

O ponto de partida para o entendimento das propriedades dos materiais, segundo métodos teóricos da mecânica quântica, repousa na descrição mais adequada do hamiltoniano do sistema. Para um sistema com vários elétrons e núcleos, o hamiltoniano que captura razoavelmente a física do mesmo é:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde os elétrons são representados por sub-índices minúsculos e os núcleos por sub-índices maiúsculos. Os parâmetros  $m$ ,  $M$  e  $Z$ , respectivamente, representam a massa do elétron, a massa do núcleo e a carga nuclear. Os termos do lado direito da equação 3.1 representam as seguintes contribuições físicas: o 1º termo representa a parte cinética dos elétrons ( $\hat{T}_e$ ),

o 2º termo a interação entre elétrons e núcleos ( $\hat{V}_{eN}$ ), o 3º termo a interação entre os elétrons ( $\hat{V}_{ee}$ ), o 4º termo representa a parte cinética dos núcleos ( $\hat{T}_N$ ) e último termo a interação entre os núcleos ( $\hat{E}_{NN}$ ).

A equação de Schrödinger independente do tempo obtida da equação 3.1 admite solução exata apenas para sistemas simples, como átomos hidrogenóides. Para sistemas mais complexos como moléculas e sólidos, faz-se necessário o uso de aproximações teóricas adequadas, juntamente com métodos computacionais vinculados à mecânica quântica, para obter-se a solução. A primeira aproximação utilizada é a de Born-Oppenheimer, que consiste basicamente em separar o movimento nuclear do eletrônico assumindo que a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons. Fisicamente essa separação considera a razão entre as massas do elétron e do núcleo suficientemente pequena, tal que podemos imaginar que os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons e estes sob a influência de campo com núcleos fixos [67, 68]. Desta forma, o termo que contém a contribuição cinética dos núcleos pode ser desprezado e a equação 3.1 reescrita como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} + E_{NN} = \hat{H}_{ele} + E_{NN} \quad (3.2)$$

onde  $\hat{H}_{ele}$  representa a parte eletrônica do hamiltoniano do sistema. Geralmente, dentro da equação 3.2 é inserido um potencial externo fixo ( $\hat{V}_{ext}$ ) que inclui os efeitos dos núcleos sobre os elétrons e de outros agentes externos como campo elétrico e magnético. Uma das propriedades de  $\hat{H}_{ele}$  é que ele comuta com as posições nucleares, isto por sua vez implica que podem ser diagonalizados simultaneamente tal que os autovalores de  $\hat{H}_{ele}$  podem ser determinados para particulares posições nucleares [67]. Desta maneira, o hamiltoniano total do sistema pode ser desacoplado em duas partes uma eletrônica e outra nuclear. Aproximação de Born-Oppenheimer somente é válida enquanto não houver um acoplamento significativo entre estados eletrônicos do sistema, por exemplo estados degenerados ou quase-degenerados, como no caso estados de transição em moléculas e estados vibracionais-eletrônico degenerados [68].

## 3.2 Teoria do Funcional da Densidade

Apesar do desacoplamento dos termos nucleares e eletrônicos, através da aproximação de Born-Oppenheimer, a busca pelas soluções para parte eletrônica ainda é bem complicada, pois o sistema possui muitas partículas e termos complexos onde torna-se quase impraticável, do ponto de vista técnico, obter tais soluções. Para contornar estas dificuldades vários métodos foram desenvolvidos para este fim, como por exemplo – Hartree-Fock, interação de configurações e métodos semi-empíricos, para reduzir o tempo de cálculo das funções de onda [67, 69].

Para os métodos acima citados, as propriedades são obtidas a partir da função de onda, onde toda informação do sistema está contida. Porém, o uso desses métodos requer um alto custo computacional para obtenção das propriedades do sistema, além disso não capturam ou possuem uma pobre descrição dos efeitos quânticos necessários para seu entendimento. Uma forma de reduzir o custo computacional seria diminuir o número de coordenadas envolvidas no processo de integração, que são  $3N$  coordenadas, onde  $N$  é o número de elétrons. A primeira tentativa com este objetivo foi realizada por Thomas-Fermi, onde propuseram que era possível encontrar as propriedades de sistemas quânticos apenas escrevendo a energia do sistema como um funcional da densidade eletrônica desses sistemas [68]. Apesar de reduzir bastante o número de coordenadas a teoria de Thomas-Fermi não incluía em seus termos os efeitos quânticos de troca e correlação entre os elétrons. Pouco tempo depois Dirac propôs uma melhoria na teoria de Thomas-Fermi ao incluir o termo de troca, permitindo escrever o funcional de energia para os elétrons sujeito a um potencial externo, ficando conhecida com teoria de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) [67]. Entretanto, mesmo com todas essas melhorias, a teoria de TFD era uma teoria carente de algumas informações físicas relevantes para explicar as propriedades eletrônicas, ligações e reações químicas entre átomos e moléculas. Razão esta que fez com a teoria perdesse aplicabilidade entre os pesquisadores que a usavam para estudar o

comportamento eletrônico em materiais.

No início da década de 60 dois pesquisadores, Hohenberg e Kohn (HK) [70], apresentaram uma versão mais completa da teoria que fora iniciada por Thomas-Fermi. Onde mostraram que a energia do estado fundamental de um sistema pode ser unicamente determinada por sua densidade eletrônica e que toda informação sobre o mesmo pode ser transferida da função da onda para a densidade eletrônica. Esta teoria ficou comumente conhecida como a Teoria do Funcional da Densidade, cuja sigla é DFT (do inglês *density functional theory*). A DFT se destacou em relação a teoria de TFD porque não só reduzia o esforço computacional como também incluía na sua essência todos os efeitos quânticos não inclusos na TFD. Assim, quando utilizada para o estudo das propriedades eletrônicas, químicas e estruturais de moléculas e sólidos apresentava bons resultados quando comparados com dados experimentais.

A teoria desenvolvida por HK foi formulada sobre dois teoremas, descritos a seguir:

- *O potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .*
- *A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica exata do sistema no estado fundamental.*

A prova desses teoremas são relativamente simples de serem demonstradas e podem ser encontradas no artigo original de HK como nos principais livros textos da área [67, 68, 70]. Aqui apenas assumiremos que são válidos para podermos escrever a energia eletrônica do sistema em função da densidade da seguinte forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (3.3)$$

onde  $v_{ext}(\vec{r})$  é o potencial externo que inclui os efeitos dos núcleos sobre os elétrons e de outros agentes externos e  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  um funcional de HK que inclui todas energias internas,

potencial e cinética para um sistema de elétrons interagentes. Portanto, para obtermos a energia do estado fundamental do sistema basta minimizarmos variacionalmente a energia eletrônica em função da densidade eletrônica considerando como vínculo a condição de que a carga total seja fixa, isto é,  $\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$ .

Um ano após a publicação do trabalho de HK, uma outra proposta foi lançada para tentar encontrar uma forma mais simples de obter a energia do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes, equação 3.3. Tal proposta foi realizada por Kohn e Sham (KS) [71], a ideia deles foi de substituir o problema de um sistema interagente de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas não interagentes. Para tanto, eles assumiram que a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema interagente original é igual àquela escolhida para um sistema não interagente. Esta ideia ficou conhecida como *ansatz* de KS [68]. Como ponto de partida eles escreveram uma equação similar a equação 3.3, porém com funcional  $F_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ , onde  $T_s[\rho(\vec{r})]$  é a parte cinética para um sistema eletrônico não interagente e  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

Para essa equação similar, KS também usaram o princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Porém, com a introdução de uma função de onda auxiliar conhecida como função de KS, tal que essa função de onda determinasse a densidade eletrônica e a energia cinética de elétrons não interagentes. Como resultado deste procedimento, uma equação do tipo Schrödinger de uma partícula não interagente e sujeita a um potencial efetivo pode ser obtida:

$$\hat{H}^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.4)$$

onde  $\epsilon_i$  são os autovalores de energia do hamiltoniano de KS e  $v^{KS}[\rho(\vec{r})] = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$  sendo o potencial efetivo de KS. A expressão para o potencial efetivo de KS é uma função autoconsistente, visto que a densidade eletrônica também depende do potencial efetivo. Então, a forma mais razoável de resolver a equação 3.4 é por meio



de um ciclo de autoconsistência, como é mostrado na Figura 3.1. Primeiramente, propomos um valor inicial para densidade eletrônica, por exemplo a densidade dos orbitais atômicos, afim de encontrar o potencial efetivo de KS e assim calcular as suas funções de onda, com uso da equação 3.4, que por sua vez são utilizadas para calcular novamente a densidade eletrônica (densidade de saída), perguntando em seguida, se o valor encontrado atende um critério de convergência pré-estabelecido. Se a resposta for negativa, faz-se uma atualização da densidade eletrônica, usando o procedimento de mistura linear de densidade, para gerar uma nova densidade que é obtida por meio de uma combinação linear entre a densidade inicial e a de saída, onde será usada como densidade inicial [68]. Este procedimento continua até que seja encontrada uma densidade que atenda o critério de convergência, de tal forma que possa ser usada para calcular a energia do estado fundamental e as propriedades físicas do sistema.

Embora temos apresentado primeiramente o ciclo de autoconsistência, vale ressaltar que a expressão para o termo da energia de troca-correlação deve ser conhecida antes de usarmos o ciclo. Este termo não possui uma forma exata, no entanto seu conhecimento requer aproximações para sua obtenção. A primeira aproximação utilizada com este objetivo foi a aproximação da densidade local (LDA, do inglês, *local density approximation*) [68]. Na LDA, o termo  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  representa a energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica variando suavemente na vizinhança de um determinado ponto  $\vec{r}$ . Desta forma podendo ser escrito como a soma dos termos individuais de troca e de correlação, onde o termo de troca é obtido com certa facilidade através da teoria TFD [67], já o de correlação por meio de simulação de Monte Carlo, primeiramente realizado por Ceperley e Alder (CA) [72] e usado até os dias de hoje.

Apesar da LDA fornecer bons resultados para determinadas propriedades dos sólidos, como o cálculo do parâmetro de rede e estrutura de bandas, ela pode apresentar problemas quando a densidade não for uniforme. Para minimizar tais problemas uma

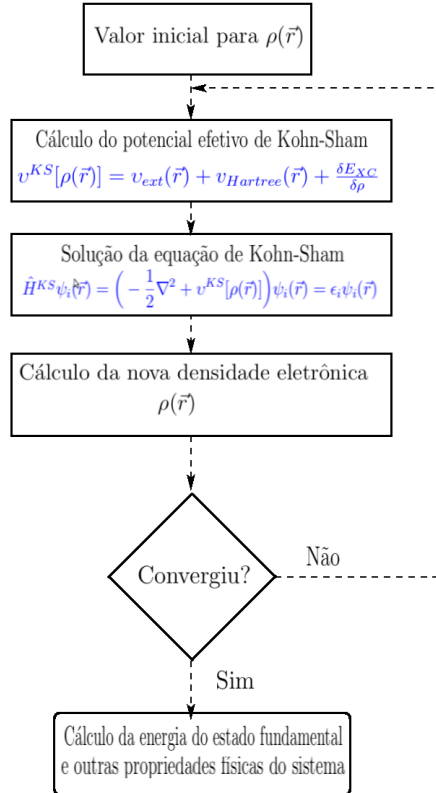


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência de Kohn-Sham.

melhoria deve ser realizada no termo de troca-correlação. Normalmente o que é feito é expressar o funcional  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  em termos do gradiente da densidade eletrônica, este procedimento é a aproximação generalizada em termos de gradientes (GGA, do inglês, *generalized gradient approximation*) [67]. Existem inúmeros funcionais do tipo GGA entre eles podemos destacar os seguintes: BLYP [73, 74], PW91 [75], PBE [76]. Os nomes desses funcionais derivam basicamente das contribuições dos autores envolvidos no seu desenvolvimento, ou seja, cada letra representa a inicial do nome do autor. Nesta dissertação, apenas usamos esses dois tipos de aproximações, LDA e GGA com parametrização CA e PBE, respectivamente, para descrever o termo de troca-correlação, que em geral são boas para tratar sistemas grandes e analisar os efeitos da correlação eletrônica presente nestes sistemas.

Além dessas aproximações LDA e GGA é necessário usar o método de pseudopotencial para descrever os elétrons de valência, que são responsáveis por descrever as ligações químicas de todo sistema e as interações entre eles e os caroços, definido como um sistema formado pelo núcleos e os elétrons fortemente ligados a estes núcleos [67]. A justificativa para uso de pseudopotencial deve-se ao fato da necessidade de um número muito grande de ondas planas para descrever as funções de onda de todos os elétrons [68]. Desta forma, a ideia do método de pseudopotencial é de substituir o sistema original por um pseudopotencial que leva em consideração somente os elétrons de valência, desconsiderando os efeitos de caroço. Existem várias maneiras de construir pseudopotenciais que geralmente são classificados como: pseudopotenciais empíricos, onde utiliza-se de dados experimentais para ajustar alguns parâmetros para melhor representar o sistema, e pseudopotenciais *ab initio*, construído por procedimentos exclusivamente teóricos [67]. Atualmente pseudopotenciais *ab initio* são os mais utilizados nas implementações computacionais que usam a DFT. Neste trabalho, usamos o do tipo *ab initio* denominado de pseudopotencial de norma conservada [77] para descrever os elétrons de valência e as interações com os caroços. Este pseudopotencial deve satisfazer os seguintes pré-requisitos:

- os autovalores de energia obtidos por meio de pseudopotencial para os estados de valência atômicos devem ser iguais aos autovalores obtidos sem o método de pseudopotencial;
- as autofunções relativas à solução exata e à solução obtida com o pseudopotencial, quando comparadas, devem ser iguais para uma distância maior que o raio de corte;
- as integrais calculadas entre a origem e o raio de corte para as densidades de carga obtidas pela solução exata devem ser iguais às aquelas encontradas pelo método de pseudopotencial;
- a derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a função de onda exata

em distância maior ou igual ao raio de corte.

# Capítulo 4

## Resultados

Neste capítulo iremos descrever os resultados obtidos para o sólido  $C_{60}$  nas estruturas cúbica de face centrada (fcc) e cúbica de corpo centrado (bcc).

Neste trabalho estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais do sólido  $C_{60}$  nas estruturas fcc e bcc intercalados com as moléculas  $FeCl_3$  e  $CrO_3$  através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade [70]. Para tanto, usamos o programa computacional SIESTA [78], que executa cálculos auto-consistentes para resolver as equações Kohn-Sham [71]. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos duplo-zeta mais orbitais de polarização [79] e um raio de *cutoff* de 200 Ry é empregado para representar a densidade de carga, com *energy shift* de 0,3 eV. Para os termos de troca e correlação, a aproximação do gradiente generalizado com parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [76] e a aproximação da densidade local com parametrização Ceperley-Alder (CA) [72] foram utilizadas, a fim de comparação. Apesar de realizarmos cálculos LDA e GGA mostraremos nesta dissertação apenas os resultados LDA. A interação entre os núcleos iônicos e os elétrons de valência foi descrito pelo pseudopotential de norma conservada [77]. Usamos 18 pontos  $k$ 's na forma descrita por Monkhorst-Pack para descrever a integração na

primeira zona de Brillouin [80], via célula unitária de 64 átomos, sendo 60 átomos de carbono e quatro da molécula  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{CrO}_3$ . A otimização estrutural, somente sobre as coordenadas atômicas, foi realizada usando um algoritmo de gradiente conjugado, onde o critério de convergência na geometria é que as forças residuais tenha seus valores menores que  $0,06 \text{ eV}/\text{Å}$ .

Uma das características dos compostos de carbono é que eles se comportam doando ou recebendo elétrons dependendo do que está em suas vizinhanças. Isto é o que os químicos chamam de comportamento doador/aceitador ou base/ácido de Lewis. Desta forma, pode se interagir os compostos de carbono com uma infinidade de número de substâncias, de acordo com a basicidade ou acidez destas. Levando em consideração essa característica dos compostos de carbono, neste trabalho realizamos a intercalação do fullereno  $\text{C}_{60}$  nas fases cristalinas fcc e bcc com as moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$ , com o objetivo de verificar as alterações que ocorrem na condutividade. Por outro lado, o fato do Fe e Cr serem metálico pode levar a criação de um momento magnético no sistema.

## 4.1 $\text{C}_{60}$ fcc

Neste trabalho analisamos a interação do  $\text{C}_{60}$  na estrutura fcc com as moléculas  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$ ) e  $\text{CrO}_3$  ( $\text{CrO}_3/\text{fcc}$ ). A Figura 4.1 mostra a célula unitária do sistema  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$ . Como a estrutura do sistema  $\text{CrO}_3/\text{fcc}$  é muito similar, não mostraremos aqui. A constante de rede fcc usada nos cálculos é de  $14,20 \text{ Å}$  e após otimização estrutural os dois tipos de comprimentos de ligação obtidos foram ligação de  $1,40 \text{ Å}$  nos hexágonos e  $1,45 \text{ Å}$  nos pentágonos. A energia de ligação  $E_b$  para os sistemas  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$  e  $\text{CrO}_3/\text{fcc}$  é obtida através da expressão:

$$E_b = E_{(X/\text{C}_{60})} - E_{\text{C}_{60}} - E_X \quad (4.1)$$

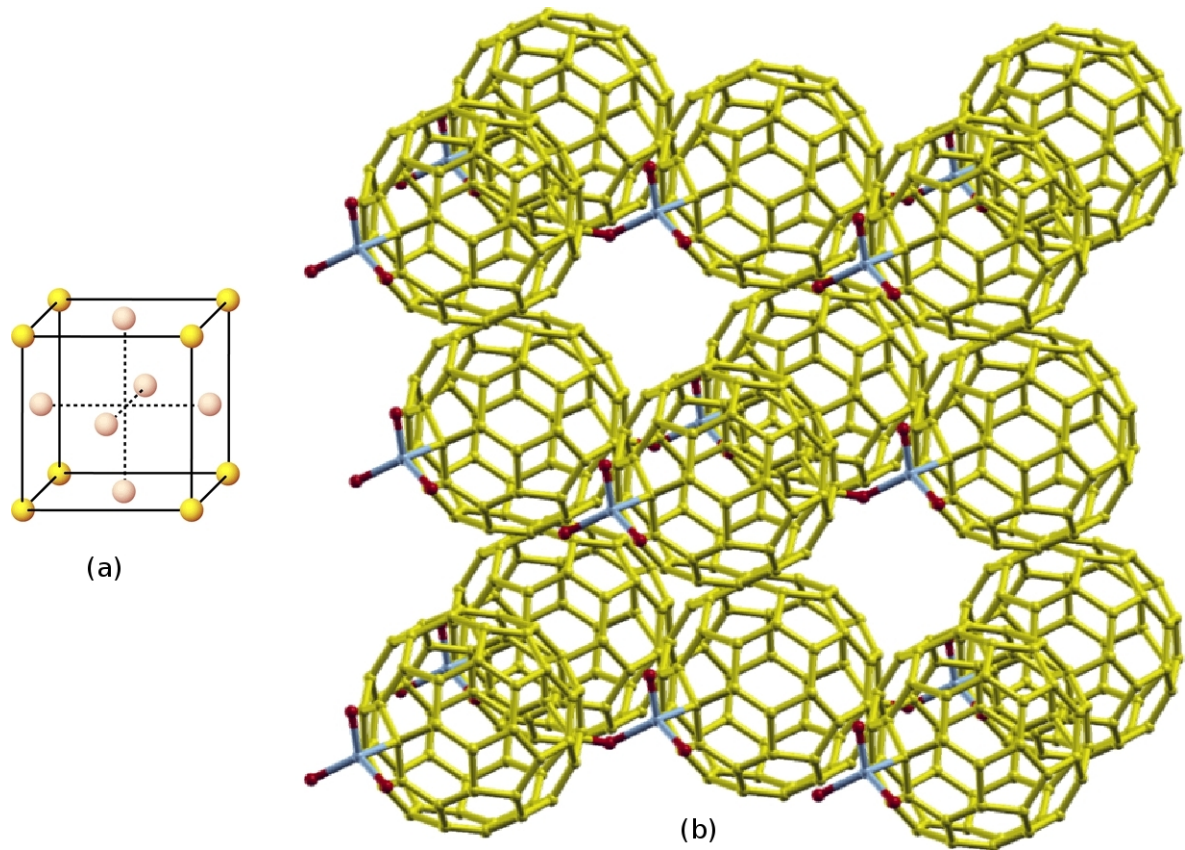


Figura 4.1: Representação esquemática da estrutura fcc (a) e (b) intercalada com a molécula  $\text{FeCl}_3$ .

onde  $E_{(X/C_{60})}$  é a energia total para a estrutura relaxada,  $E_{C_{60}}$  é a energia total do  $C_{60}$  na estrutura fcc puro,  $E_X$  é a energia total da molécula isolada  $X = \text{FeCl}_3, \text{CrO}_3$ . Na Tabela 4.1 mostramos os valores das energias de ligação, na aproximação LDA, usando a equação 4.1, para os sistemas  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$  e  $\text{CrO}_3/\text{fcc}$ . Esses resultados sugerem que os sistemas são estáveis, sendo que o sistema  $\text{CrO}_3/\text{fcc}$  é mais favorável energeticamente.

As propriedades eletrônicas dos sistemas  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$  e  $\text{CrO}_3/\text{fcc}$  são analisadas através das densidades de estados projetadas (PDOS). Na Figura 4.2 (a) plotamos a PDOS para o spin up e spin down para o  $C_{60}$  na estrutura fcc puro, para comparação, onde podemos observar que há a mesma contribuição do spin up e down, ou seja, este sistema não apresenta magnetização. A Figura 4.2 (b) mostra a PDOS do sistema  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$ , onde C

Tabela 4.1: Energia de ligação para os sistemas  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$  e  $\text{CrO}_3/\text{fcc}$ , na aproximação LDA, em unidades de eV.

Sistema	LDA (eV)
$\text{FeCl}_3/\text{fcc}$	-0,62
$\text{CrO}_3/\text{fcc}$	-1,36

(linha preta), Fe (linha vermelha) e Cl (linha azul) representam os átomos com spin up e spin down. O *gap* de energia calculado para o  $\text{C}_{60}$  fcc puro é de 1,58 eV. Este valor está em boa concordância com o *gap* de energia obtido por Saito e colaboradores. [81], cujo valor foi de 1,5 eV usando o pseudopotencial de norma conservada. Para o sistema  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$  encontramos um *gap* de energia de 0,68 eV. A Figura 4.2 (b) também mostra o deslocamento do nível de Fermi para a banda de valência, quando comparamos diretamente com a PDOS do  $\text{C}_{60}$  fcc puro. De acordo com nossos cálculos, este deslocamento é de 0,17 eV para a banda de valência. Este comportamento evidencia que o  $\text{FeCl}_3$  atua como um aceitador de elétrons. Outra mudança que ocorre quando comparamos o sistema puro com o sistema intercalado com a molécula  $\text{FeCl}_3$  é que níveis aparecem na região do *gap* de energia. É óbvio que os novos níveis são devido à molécula. Também é possível observar na Figura 4.2 (b) que para ambos os spin up e down existe forte hibridização entre os orbitais Fe e Cl o que é consistente com a ligação covalente Fe-Cl. Podemos ver que na região entre -11,0 eV e -7,0 eV no caso do spin up e -9,5 eV e -7,8 eV no caso do spin down, a hibridização entre os orbitais Fe, Cl e C sugere uma interação covalente entre a molécula  $\text{FeCl}_3$  e o  $\text{C}_{60}$ .

Na Figura 4.3 apresentamos a densidade de carga para o estado que aparece na região do *gap* de energia. Podemos ver, para o valor de 0,001 estados/Ry existem alguns estados do átomo do carbono, especialmente próximo a molécula, mas esses estados têm menores contribuições para a densidade de estado total, que pertencem a molécula. Todos



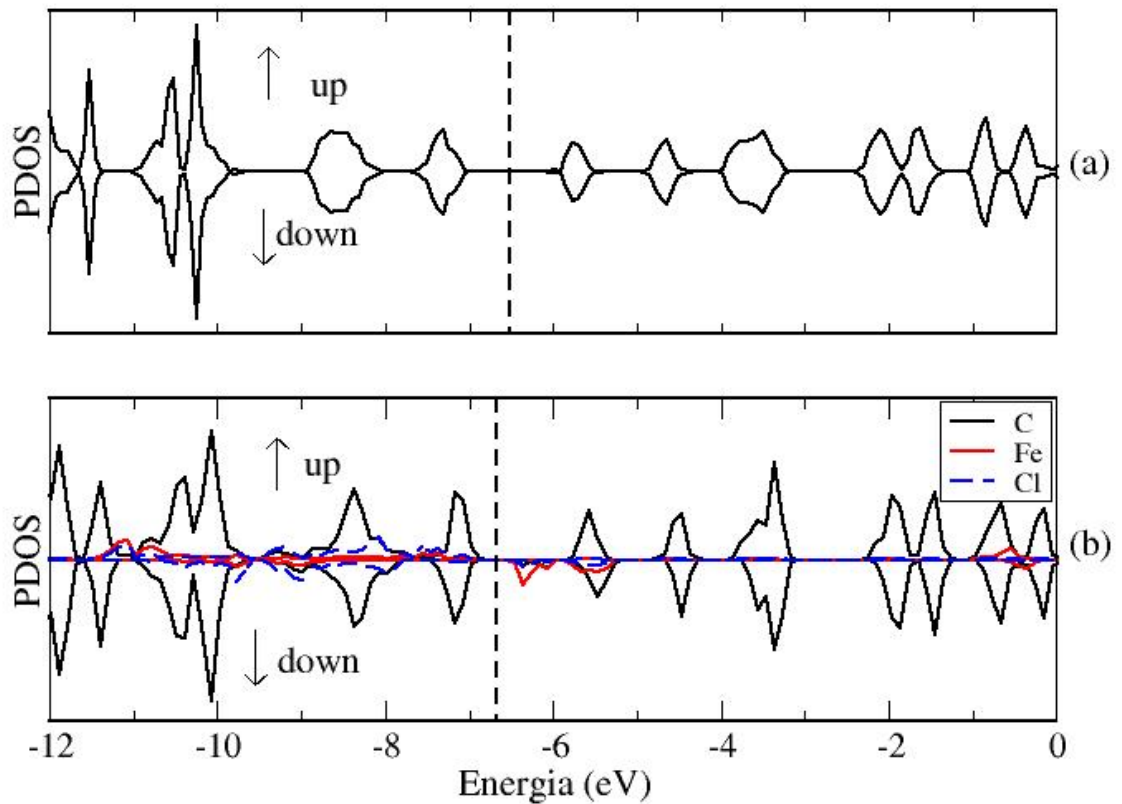


Figura 4.2: Densidade de estados projetada para  $C_{60}$  na estrutura fcc (a) puro (b) intercalado com a molécula  $FeCl_3$ . Em (b) as linhas preta, vermelha e azul representam os estados do C, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.

esses estados se referem ao spin down e não se pode ver contribuições do spin up, o que está em concordância com os resultados encontrados na PDOS. A análise da população de Mulliken confirma o comportamento aceitador do  $FeCl_3$  no sistema  $FeCl_3/fcc$ . Existe uma transferência de carga efetiva de 0,48 elétrons para o  $FeCl_3$  do  $C_{60}$ . Também analisando a população de Mulliken encontramos que o momento magnético total para o  $FeCl_3$  é

4,70  $\mu_B$  e quando intercalada no  $C_{60}$  fcc, o momento magnético total se reduz para 4,58  $\mu_B$ . Este sistema forma um spin polarizado unitário com alinhamento ferromagnético dos momentos magnéticos dos átomos de Fe e Cl, sendo que os três átomos de Cl contribuem com 1,14  $\mu_B$  e o átomo de Fe contribui com 3,44  $\mu_B$ .

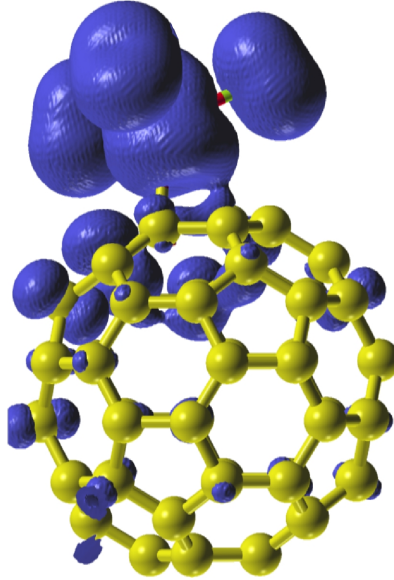


Figura 4.3: Em azul, isosuperfície (0,001 estados/Ry) para a densidade de carga no sistema  $FeCl_3/fcc$ .

A Figura 4.4 (a) e (b) mostra a PDOS para o  $C_{60}$  na estrutura fcc puro e para o sistema  $CrO_3/fcc$ , respectivamente. As linhas preta, vermelha e azul representam os átomos de C, Cr e O, respectivamente. A PDOS e o *gap* de energia são modificados quando o  $C_{60}$  fcc é intercalado com a molécula  $CrO_3$ . Uma mudança que ocorre é o deslocamento de 0,35 eV do nível de Fermi para a banda de condução, quando comparamos diretamente o sistema puro com o intercalado, indicando que a molécula  $CrO_3$  comporta-se como um doador de elétrons. A Figura 4.4 (b) mostra as modificações que ocorrem nas bandas de valência e condução. Como podemos ver na Figura 4.4 (b) há uma forte hibridização na banda de valência entre -11,5 eV e -8,4 eV e na banda de condução entre -6,3 eV e -2,8 eV. A hibridização entre Cr, O e os orbitais  $C_{60}$  sugere uma interação covalente

Tabela 4.2: Energia de ligação para os sistemas  $\text{FeCl}_3/\text{bcc}$  e  $\text{CrO}_3/\text{bcc}$ , na aproximação LDA, em unidades de eV.

Sistema	LDA (eV)
$\text{FeCl}_3/\text{bcc}$	-0,74
$\text{CrO}_3/\text{bcc}$	-2,29

entre a molécula  $\text{CrO}_3$  e o  $\text{C}_{60}$  fcc. Como dito anteriormente o  $\text{C}_{60}$  na estrutura fcc é semicondutor com *gap* de energia em torno de 1,58 eV, após a introdução da molécula  $\text{CrO}_3$  o sistema passa a ser metálico, como pode ser visto na Figura 4.4 (b).

A análise da população de Mulliken confirma o comportamento doador da molécula  $\text{CrO}_3$ , a qual transfere uma carga efetiva de 0,15 elétrons para o  $\text{C}_{60}$ . A análise da população eletrônica do sistema  $\text{CrO}_3/\text{fcc}$  revela que este sistema não apresenta magnetização, como mostra a PDOS deste sistema.

## 4.2 $\text{C}_{60}$ bcc

Nesta seção será apresentado os resultados para o  $\text{C}_{60}$  na estrutura bcc, onde realizamos simulação de primeiros princípios considerando o  $\text{C}_{60}$  na estrutura bcc intercalado com as moléculas  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{FeCl}_3/\text{bcc}$ ) e  $\text{CrO}_3$  ( $\text{CrO}_3/\text{bcc}$ ), usando a mesma metodologia utilizada no caso do  $\text{C}_{60}$  na estrutura fcc. Na Figura 4.5 mostramos a estrutura relaxada do  $\text{C}_{60}$  na estrutura bcc intercalada com  $\text{FeCl}_3$ , onde a constante de rede bcc utilizada nos cálculos é de 14,20 Å e após a otimização estrutural os dois tipos de comprimentos de ligação obtidos foram de 1,40 Å nos hexágonos e 1,45 Å nos pentágonos.

Usando a equação 4.1, calculamos os valores da energia de ligação para os sistemas  $\text{FeCl}_3/\text{bcc}$  e  $\text{CrO}_3/\text{bcc}$  na aproximação LDA, os quais estão listados na Tabela 4.2.

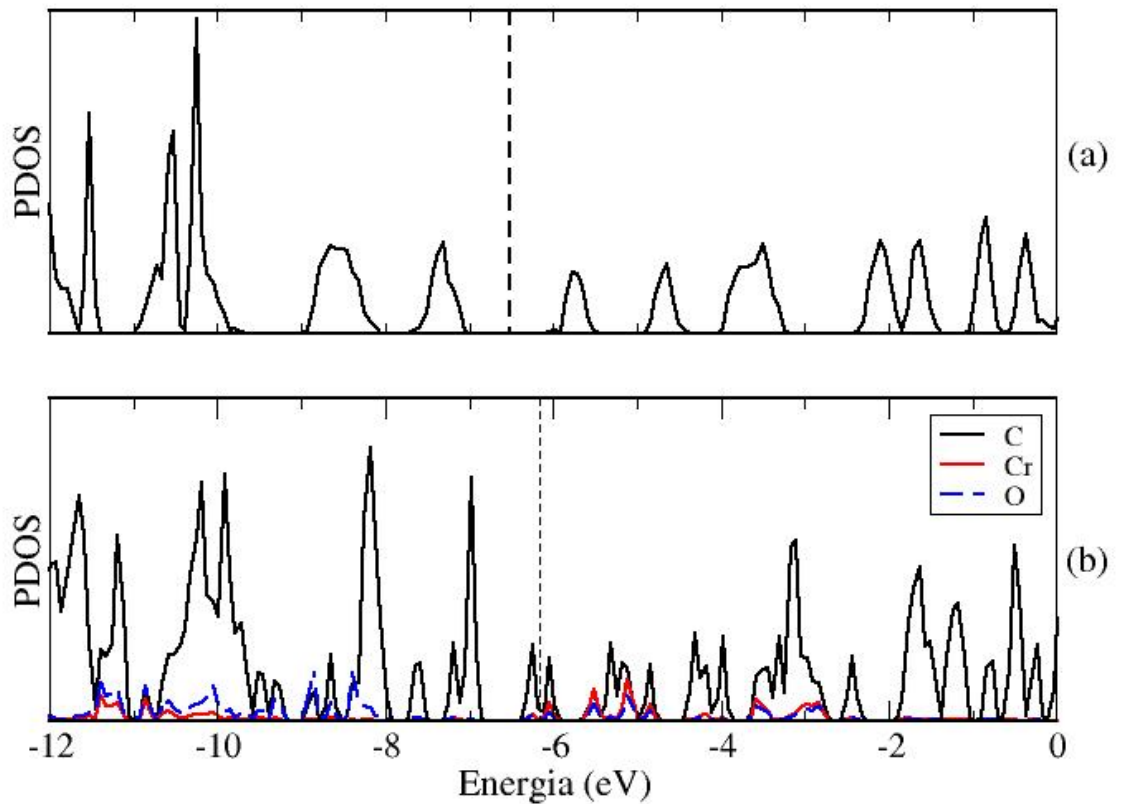


Figura 4.4: Densidade de estados projetada para  $C_{60}$  na estrutura fcc (a) puro (b) intercalado com a molécula  $CrO_3$ . Em (b) as linhas preta, vermelha e azul representam os estados do C, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.

Os cálculos das energias de ligação mostram que ambos os sistemas são estáveis, sendo que o sistema  $CrO_3/bcc$  mostra ser energeticamente mais favorável.

Na Figura 4.6 (a) e (b) mostramos a PDOS do  $C_{60}$  na estrutura bcc sem a molécula e com a molécula  $FeCl_3$  intercalada, respectivamente. Podemos observar que ao intercalar a molécula ocorrem várias modificações na PDOS. A primeira modificação que relatamos

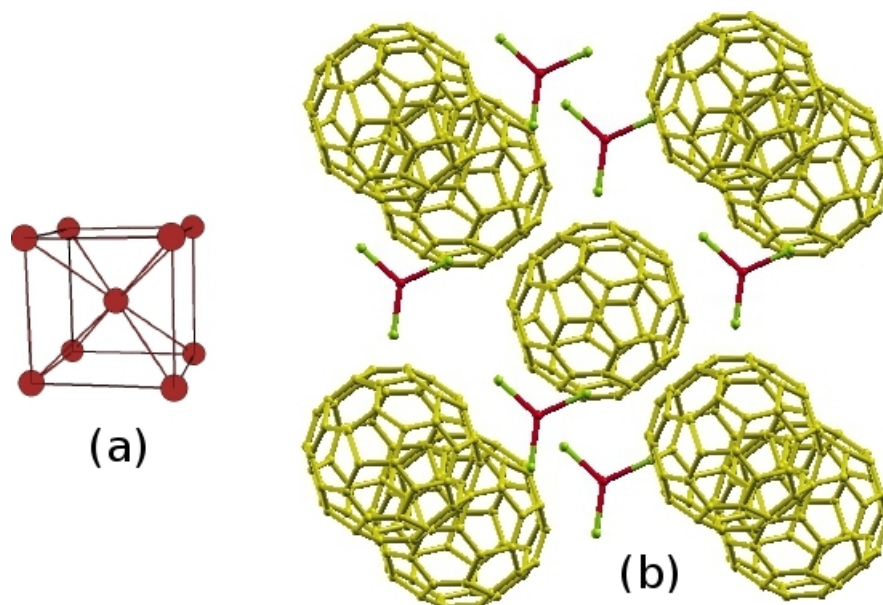


Figura 4.5: Representação esquemática da estrutura bcc (a) e (b) intercalada com a molécula FeCl<sub>3</sub>.

é em relação ao *gap* de energia, o sistema puro é semicondutor com um *gap* de energia de 1,57 eV, mas com a molécula FeCl<sub>3</sub> intercalada, o sistema passa a apresentar caráter metálico, como podemos observar comparando diretamente as Figuras 4.6 (a) e (b). Outra modificação que observamos é o deslocamento de 0,20 eV do nível de Fermi para o topo da banda de valência. Também observamos que novos níveis de energia surgem na região do *gap* provenientes da molécula FeCl<sub>3</sub>. Podemos observar que dois níveis aparecem na região do *gap*, sendo que o nível próximo ao nível de Fermi pertence exclusivamente ao átomo de Fe de spin down, o outro nível que aparece 0,52 eV acima do nível de Fermi é uma contribuição dos átomos de Fe e Cl, também exclusivamente do spin down. O nível que aparece aproximadamente 0,97 eV acima do nível de Fermi, é contribuição do C<sub>60</sub> mais a molécula FeCl<sub>3</sub>, onde podemos observar a forte hibridização entre os átomos de C, Fe e Cl com spin down. Na banda de valência, o nível que aparece 0,43 eV abaixo do nível de Fermi é contribuição do C<sub>60</sub> e da molécula FeCl<sub>3</sub>, onde se observa a hibridização

entre os átomos de C, Fe e Cl. Podemos ver que nas regiões entre -7,41 eV e -7,15 eV e -9,50 eV e -8,40 eV no caso do spin up há uma forte hibridização entre os átomos de Fe e Cl. No caso, da banda de spin down existem hibridizações dos átomos Cl e Fe na região -9,20 eV e -8,40 eV. Como dito anteriormente, estas hibridizações entre os átomos de Fe e Cl confirmam o caráter covalente das ligações Fe-Cl.

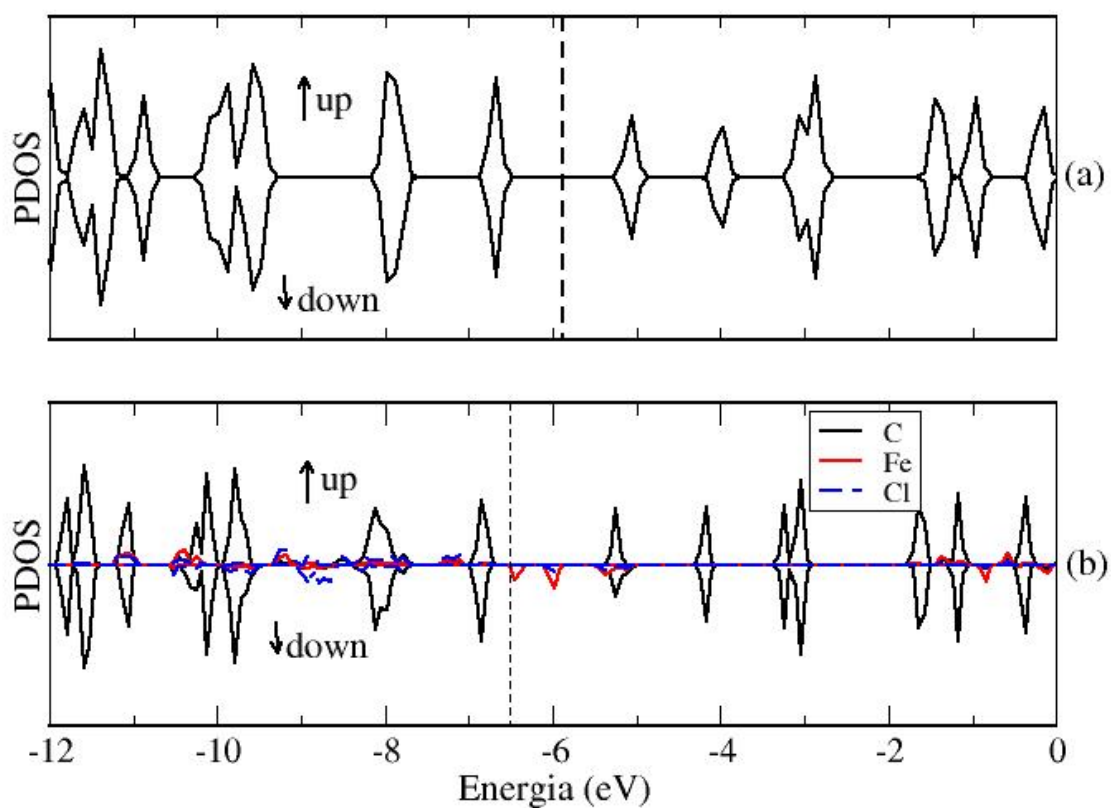


Figura 4.6: Densidade de estados projetada para  $C_{60}$  na estrutura bcc do sistema (a) puro e (b) intercalado com a molécula  $FeCl_3$ , onde as linhas preta, vermelha e azul representam os estados do C, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.

A Figura 4.7 mostra a densidade de carga para os dois estados que aparecem logo acima do nível de Fermi. Podemos observar, para o valor de 0,001 states/Ry, que a contribuição para a densidade de estado total pertencem exclusivamente da molécula com maior contribuição do átomo de ferro. A contribuição é devido ao spin down como podemos observar na PDOS.

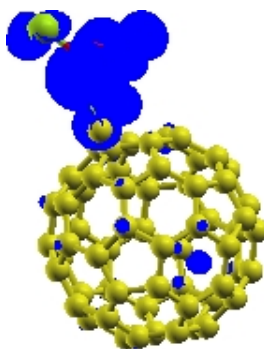


Figura 4.7: Em azul, isosuperfície (0,001 estados/Ry) para a densidade de carga no sistema  $\text{FeCl}_3/\text{bcc}$ .

A Figura 4.8 (a) mostra a PDOS do  $\text{C}_{60}$  na estrutura bcc sem a molécula, enquanto na Figura 4.8 (b) temos a PDOS do  $\text{C}_{60}$  na estrutura bcc intercalada com a molécula  $\text{CrO}_3$ . Como dito anteriormente, o  $\text{C}_{60}$  bcc é semicondutor com *gap* de energia de 1,57 eV, ao intercalarmos a molécula este sistema permanece semicondutor com *gap* de energia de 1,20 eV, e o nível de Fermi é deslocado 0,38 eV para a banda de valência, implicando que molécula  $\text{CrO}_3$  recebe carga do  $\text{C}_{60}$ . Mais modificações significativas ocorrem na PDOS, principalmente na banda de valência na região entre -8,80 eV e -6,70 eV onde podemos observar uma forte hibridização entre os orbitais do  $\text{C}_{60}$  e os orbitais do oxigênio, enquanto a contribuição do cromo é praticamente nula. Os orbitais do cromo somente vão contribuir significativamente na hibridização com os orbitais do carbono e oxigênio, na região entre -10,60 eV e -9,40 eV. Na banda de condução ocorre uma hibridização significativa entre os orbitais do cromo, carbono e oxigênio na região entre -4,45

eV e -2,85 eV.

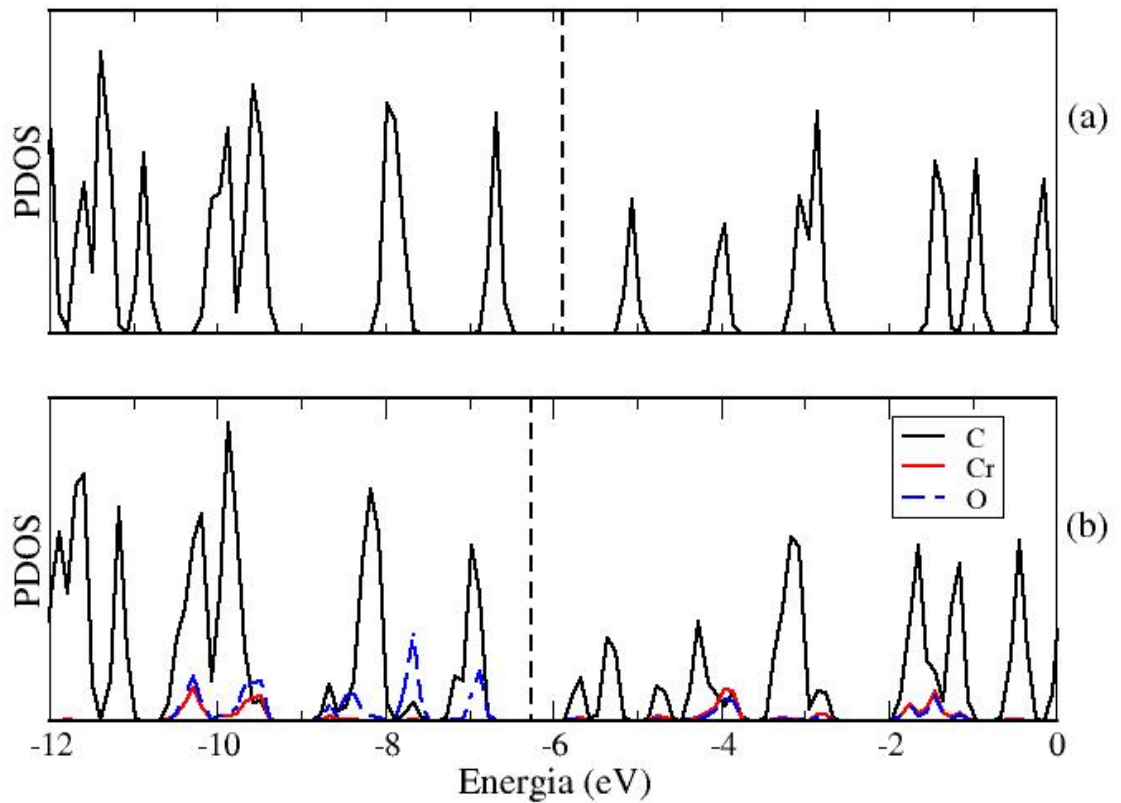


Figura 4.8: Densidade de estados projetada para  $C_{60}$  na estrutura bcc (a) puro (b) intercalado com a molécula  $CrO_3$ . As linhas preta, vermelha e azul representam os estados do C, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.

Analisando a população de Mulliken temos confirmação do comportamento aceitador do  $FeCl_3$  e do  $CrO_3$  dos sistemas  $FeCl_3/bcc$  e  $CrO_3/bcc$ . Existe uma transferência de carga efetiva de 0,29 elétrons para o  $FeCl_3$  do  $C_{60}$  e 0,23 elétrons do  $C_{60}$  para o  $CrO_3$ . Encontramos também que o momento magnético total para o  $FeCl_3$  é  $4,70 \mu_B$  e quando intercalada no  $C_{60}$  bcc, o momento magnético total se reduz para  $4,59 \mu_B$ , como no caso



Tabela 4.3: Energia de ligação, gap de energia, transferência de carga (sinal + refere-se aos doadores e sinal - aos aceitadores) e magnetização para os sistemas  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$  e  $\text{FeCl}_3/\text{bcc}$ , na aproximação LDA.

Sistema	$E_b$ (eV)	gap (eV)	Q ( $e^-$ )	$\mu$ ( $\mu_B$ )
$\text{FeCl}_3/\text{fcc}$	-0,62	0,68	-0,48	4,58
$\text{CrO}_3/\text{fcc}$	-1,36	-	+0,15	-
$\text{FeCl}_3/\text{bcc}$	-0,74	-	-0,29	4,59
$\text{CrO}_3/\text{bcc}$	-2,29	1,20	-0,23	-

do sistema  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$ . Este sistema forma um spin polarizado unitário com alinhamento ferromagnético dos momentos magnéticos dos átomos de Fe e Cl, sendo que os três átomos de Cl contribuem com  $1,06 \mu_B$  e o átomo de Fe contribui com  $3,53 \mu_B$ .

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos aqui na Tabela 4.3 resumimos os resultados para a energia de ligação ( $E_b$ ), magnetização ( $\mu$ ), *gap* de energia (gap) e transferência de carga (Q) para os sistemas  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$ ,  $\text{CrO}_3/\text{fcc}$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{bcc}$  e  $\text{CrO}_3/\text{bcc}$  na aproximação LDA. Comparando a adsorção das moléculas  $\text{CrO}_3$  e  $\text{FeCl}_3$  no sólido  $\text{C}_{60}$  fcc (bcc) com a adsorção dessas moléculas na superfície do nanotubo de parede simples (8,0) realizados por Fagan [82] e Guerini [5], podemos observar que os efeitos de curvatura são os principais fatores que comandam a adsorção destas moléculas em nanoestruturas de carbono. A energia de ligação do sólido  $\text{C}_{60}$  fcc (bcc) com as moléculas  $\text{CrO}_3$  e  $\text{FeCl}_3$  é comparável com a energia de ligação para a molécula adsorvida na parte externa da superfície do nanotubo, cujo valor é 1,40 eV para o  $\text{CrO}_3$  e -0,42 eV para o  $\text{FeCl}_3$ , enquanto que para a energia do sólido  $\text{C}_{60}$  fcc (bcc) intercalado com  $\text{CrO}_3$  o valor encontrado foi de -1,36 eV (-2,29 eV) e para a molécula  $\text{FeCl}_3$  o valor é de -0,62 eV (-0,74 eV), o que sugere que a adsorção com o nanotubo (8,0) seja mais favorável para a molécula  $\text{FeCl}_3$ . Já a molécula  $\text{CrO}_3$  é mais favorável energeticamente quando intercalada com o sólido  $\text{C}_{60}$  na

estrutura fcc (bcc).

# Capítulo 5

## Conclusões

Nesta pesquisa, por meio de cálculos de primeiros princípios, estudamos as propriedades energéticas e eletrônicas do fulereno  $C_{60}$  nas estruturas fcc e bcc intercalados com as moléculas tricloreto de ferro ( $FeCl_3$ ) e trióxido de cromo ( $CrO_3$ ). Inicialmente analisamos as energias de ligação, na aproximação LDA, para os sistemas  $FeCl_3/fcc$  e  $CrO_3/fcc$ , onde mostram que ambos sistemas podem formar estruturas estáveis, sendo que o  $CrO_3/fcc$  é o mais favorável energeticamente.

As propriedades eletrônicas do sólido  $C_{60}$  fcc puro são afetadas pela intercalação das moléculas  $FeCl_3$  e  $CrO_3$ . Analisando a densidade de estados projetada observamos que no caso do sistema  $FeCl_3/fcc$ , o nível de Fermi é deslocado para região da banda de valência, enquanto no caso do  $CrO_3/fcc$ , ele é deslocado para região da banda de condução quando comparada diretamente com a densidade de estados projetada do sistema puro. Este comportamento evidencia que o  $FeCl_3$  e o  $CrO_3$  assumem, ou são previstos a ter, um comportamento aceitador e doador de elétrons, respectivamente. Observamos também que o *gap* de energia obtido para o  $C_{60}$  fcc puro está em boa concordância com os valores encontrados na literatura. Como é conhecido, o  $C_{60}$  na estrutura fcc é semicondutor com *gap* de energia em torno de 1,58 eV, mais quando este sistema é intercalado com a

molécula  $\text{FeCl}_3$  verificamos que o sistema  $\text{FeCl}_3/\text{fcc}$  permanece semicondutor, mas com um *gap* de energia reduzido. Já para o sistema  $\text{CrO}_3/\text{fcc}$  observamos que este passa a ser metálico.

Analisamos as PDOS das moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  intercaladas com o  $\text{C}_{60}$  na estrutura bcc, onde verificamos que as propriedades eletrônicas do  $\text{C}_{60}$  bcc puro também apresentam modificações. A primeira modificação que observamos é em relação ao *gap* de energia, o sistema puro é semicondutor com um *gap* de energia de 1,57 eV, mas com a molécula  $\text{FeCl}_3$  intercalada, o sistema passa a apresentar caráter metálico. Enquanto que o sistema  $\text{CrO}_3/\text{bcc}$  permanece semicondutor com *gap* de energia reduzido para 1,20 eV. Nesta análise, ambas moléculas apresentam um comportamento aceitador de elétrons, devido o nível de Fermi ser deslocado para a banda de valência em ambos os sistemas. Os cálculos da energia de ligação mostram que ambos os sistemas são estáveis na aproximação LDA, sendo que o sistema  $\text{CrO}_3/\text{bcc}$  mostra ser energeticamente mais favorável.

Assim, acreditamos que nossos resultados serão úteis tanto para comparações experimentais futuras quanto para a descoberta de novos materiais.

# Referências Bibliográficas

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature(London)*; v. 318, p. 162, (1985).
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature(London)*; v. 347, p. 354, (1990).
- [3] M. Z. Huang, Y. N. Xu, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*; v. 47, p. 8249, (1993).
- [4] W. Zhou, S. Xie, S. Qian, G. Wang, L. Qian, L. Sun, D. Tang, Z. Liu, *J. Phys. Chem. of Solids*; v. 61, p. 1165, (2000).
- [5] S. Guerini, A. G. Souza Filho, and J. Mendes Filho, *Phys. Rev. B*; v. 72, p. 233401, (2005).
- [6] S. Yang, S. Guo, S. Bai, E. Khosravi, G-L. Zhao, and D. Bagayoko, *J. Supercond. Nov. Magn.*; v. 23, p. 877, (2010).
- [7] E. Herbig, *Astrophys. J.*; v. 196, p. 129, (1975).
- [8] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*; v. 74, p. 6511, (1981).
- [9] J. R. Heath, Q. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*; v. 109, p. 359, (1987).

- [10] C. Pan, M. P. Sampson, Y. Chai, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.*; v. 95, p. 2944, (1991).
- [11] J. Abrefah, D. R. Olander, M. Balooch, W. J. Siekhaus, *Appl. Phys. Lett.*; v. 60, p. 1313, (1992).
- [12] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press, New York, 1ed., (1996).
- [13] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*; v. 81, p. 3322, (1984).
- [14] A. Hirsc, *Nature Materials*; v. 9, p. 868, (2010).
- [15] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc: Chem. Commun.*; v. 20, p. 1423, (1990).
- [16] R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.*; v. 112, p. 8983, (1990).
- [17] R. D. Johnson, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.*; v. 25, p. 169, (1992).
- [18] T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.*; v. 130, p. 203, (1986).
- [19] R. C. Rocha-Filho, *Química Nova na Escola*; v. 4, p. 7, (1996).
- [20] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Kraetschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sencharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.*; v. 94, p. 8630, (1990).
- [21] R. S. Ruoff, A. L. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.*; v. 59, p. 1553, (1991).
- [22] S. J. Woo, S. H. Lee, E. Kim, K. H. Lee, Y. H. Lee, S. Y. Hwang, I. C. Jeon *Phys. Lett. A*; v. 162, p. 501, (1992).

- [23] S. Saito, A. Oshiyama *Phys. Rev. Lett.*; v. 66, p. 2637 (1991).
- [24] S. Saito, A. Oshiyama *Phys. Rev. B*; v.44, p. 532 (1991).
- [25] M. B. Jost, P. J. Benning, D. M. Poirier, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley *Chem. Phys. Lett.*; v.184, p. 423 (1991).
- [26] K. Nakao, N. Kurita, M. Fujita *Phys. Rev. B*; v.49, p. 415 (1994).
- [27] <http://solidstate.physics.sunysb.edu/>
- [28] G. A. Samara, J. E. Schirber, B. Morosin, L. V. Hansen, D. Loy, A. P. Sylwester *Phys. Rev. Lett.*; v.67, p. 3136 (1991).
- [29] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith *Phys. Rev. Lett.*; v.66, p. 2911 (1991).
- [30] A. Lundin, B. Sundqvist, P Skoglund, A. Fransson, S. Pettersson *Solid State Commun*; v.84, p. 879 (1992).
- [31] A. Lundin, B. Sundqvist *Europhys. Lett.*; v.27, p. 463 (1994).
- [32] P. A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. E. Fischer, N. Coustel, D. E. Cox, J. R. D. Copley, D. A. Neumann, W. A. Kamitakahara, K. M Creegan, D. M. Cox, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith *Phys. Rev. B*; v.45, p. 4544 (1991).
- [33] A. Skumanich, *Chem. Phys. Lett.*; v. 182, p. 486 (1991).
- [34] W.Y. Ching, M.Z. Huang, Y.N. Xu, W.G. Harter, F.T. Chan, *Phys. Rev. Lett.*; v. 67, p. 2045 (1991).
- [35] M. Mattesini, R. Ahuja, L. Sa, H.W. Hugosson, B. Johansson, O. Eriksson, *Physica B*; v.404, p. 1776 (2009).

- [36] M. A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, P. Bennema, J.L. de Boer, S. van Smaalen, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, S. Muto, J. van Landuyt, *Chem. Phys.*; v. 166, p. 287 (1992).
- [37] A. R. McGhie, J. E. Fischer, P. A. Heiney, *et al.*, *Phys. Rev. B*; v. 49, p. 12614 (1994).
- [38] J. R. Patterson, S. A. Catledge, Y. K. Vohra, J. Akella, S. T. Weir, *Phys. Rev. Lett.*; v. 85, p. 5364 (2000).
- [39] J. F. Armbruster, H. A. Romberg, P. Schweiss, P. Adelman, M. Knupfer, J. Fink, R. H. Michel, J. Rockenberger, F. Hennrich, H. Schreiber, M. M. Kappes, *Phys. B*; v. 95, p. 469 (1994).
- [40] X. Lu, Z. Chen, *Chem. Rev.*; v. 105, p. 3643 (2005).
- [41] S. Okada, Y. Miyamoto, M. Saito, *Phys. Rev. B*; v. 64, p. 245405 (2001).
- [42] Y. Miyamoto, M. Saito, *Phys. Rev. B*; v. 63, p. 161401 (2001).
- [43] Z. Chen, T. Heine, H. Jiao, *et al.*, *Chem. Eur. J.*; v. 10, p. 963 (2004).
- [44] V. V. Pokropivny, V. L. Bekenev, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*; v. 13, p. 1 (2005).
- [45] D. M. Blyander, L. Kleinman, *Phys. Rev. B*; v. 47, p. 10967 (1993).
- [46] G. Seifert, A. N. Enyashin, T. Heine, *Phys. Rev. B*; v. 72, p. 012102 (2005).
- [47] A. N. Enyashin, S. Gemming, T. Heine, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*; v. 8, p. 3320 (2006).
- [48] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, S. G. Oleinik, *et al.*, *J. Solid State Chem.*; v. 154, p. 214 (2000).



- [49] V. V. Pokropivnyi, V. L. Bekenev, *Fiz. Tekhn. Poluprovodn.*; v. 40, p. 656 (2006).
- [50] F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*; v. 110, p. 4464 (1988).
- [51] J. Cioslowski, E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.*; v. 94, p. 3730 (1991).
- [52] R. C. Mowrey, M. M. Ross, J. H. Callahan, *J. Chem. Phys.*; v. 96, p. 4755 (1992).
- [53] J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shibato, R. J. Saykally, *J. Org. Chem.*; v. 55, p. 6250 (1990).
- [54] R. D. Johnson, M. S. Vries, J. Salem, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Nature(London)*; v. 355, p. 239 (1990).
- [55] B. Pietzak, M. Waiblinger, T. A. Murphy, A. Weidinger, M. Hohne, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Phys. Lett.*; v. 279, p. 259 (1997).
- [56] Y. Miyamoto, N. Hamada, A. Oshiyama, S. Saito, *Phys. Rev. B*; v.46, p. 1749 (1992).
- [57] H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.*; v.113, p. 5475 (1991).
- [58] A. Hirsch, B. Nube, *Acc. Chem. Res.*; v.32, p. 795 (1999).
- [59] J. M. Hawkins, A. Meyer, S. D. Loren, F. J. Hollander, *Science*; v. 252, p. 312 (1991).
- [60] J. H. Holloway, E. G. Hope, R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; v.14, p. 966 (1991).

- [61] K. Tanigaki, S. Kuroshima, J. Fujita, T. W. Ebbesen, *Appl. Phys. Lett.*; v. 63, p. 2351 (1993).
- [62] T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. Sulewski, R. Fleming, B. Zegarski, *Solid State Commun.*; v. 93, p. 327 (1995).
- [63] S. Saito, K. Umemoto, T. Miyake, *Structure and Bonding*; v. 109, p. 41 (2004).
- [64] Y. Chen, F. Stepniak, J. h. Weaver, L. P. F. Chibante, R. Smalley, *Phys. Rev. B*; v.45, p. 8845 (1992).
- [65] D. Dixon, B. E. Smart, P. J. Krusic, N. Matsuzawa, *J. Fluor. Chemistry*; v.72, p. 209 (1995).
- [66] R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, G. K. Bonn, *Int. J. Nanomedicine*; v. 2, p. 639 (2007).
- [67] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos simulação computacional*; Livraria da Física, São Paulo, (2004).
- [68] R. Martin, *Electronic Structure: basic theory and practical methods*; Cambridge University Press, United Kingdom, (2008).
- [69] A. R. Leach, *Molecular Modelling: principles and applications*; 2 ed., Pearson Education Limited, United Kingdom, (2001).
- [70] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*; v. 136, p. B864 (1964).
- [71] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*; v. 140, p. A1133 (1965).
- [72] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*; v. 45, p. 566 (1980).
- [73] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*; v. 37, p. 785 (1988).

- [74] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*; v. 38, p. 3068 (1988).
- [75] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*; v. 45, p. 13244 (1991).
- [76] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*; v. 77, p. 3865 (1996).
- [77] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B*; v. 43, p. 8503 (1991).
- [78] P. Ordejón, and J.M. Soler, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10441.
- [79] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia, and J. M. Soler, *Phys. Status Solidi B* 215 (1999) 809.
- [80] H. J. Monkhorstand, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [81] S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2637.
- [82] S. B. Fagan, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, P. Corio, and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* 406, (2005), 54.

## Apêndice A

### Artigo submetido em periódico indexado

- L. Mendonça, E. M. Diniz, S. Guerini. Theoretical study of FeCl<sub>3</sub> and CrO<sub>3</sub> doped fcc C<sub>60</sub>. Submetido The European Physical Journal B (EPJB) em 11/07/2011.