

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

André Hadad Cortez

Propriedades Eletrônicas de Nanofios de Si-Ge com  
sequenciamento de Fibonacci e Randômico

São Luís – MA, Brasil

2012

André Hadad Cortez

Propriedades Eletrônicas de Nanofios de Si-Ge com  
sequenciamento de Fibonacci e Randômico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Física como requisito parcial  
para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. David Lima Aze-  
vedo Co-Orientador: Prof. Dr. Manoel S. de  
Vasconcelos

São Luís – MA, Brasil

2012

Cortez, André Hadad.

Propriedades Eletrônicas de Nanofios de Si-Ge com sequenciamento de Fibonacci e Randômico/André Hadad Cortez. - São Luís-MA, 2012.

71 f

Orientador: Prof. Dr. David Lima Azevedo.

Co-orientador: Prof. Dr. Manoel Silva de Vasconcelos

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.

1. Nanofios. 2. Fibonacci. 3. Fractalidade. 4. Ab-initio. I. Título.

CDU 539.1

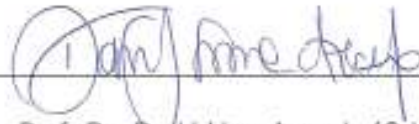
André Hadad Cortez

Propriedades Eletrônicas de Nanofios de Si-Ge com  
sequenciamento de Fibonacci e Randômico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Física como requisito parcial  
para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 28/01/2012.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. David Lima Azevedo (Orientador)

Universidade Federal do Maranhão - UFMA



Prof. Dr. Manoel Silva de Vasconcelos (Co-orientador)

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN



Prof. Dr. Paulo Wilson Mauriz

Instituto Federal do Maranhão - IFMA

À minha família e amigos.

# AGRADECIMENTOS

A Deus, por me acompanhar durante toda a minha vida e por permite mais essa conquista, ajudando-me a superar os momentos difíceis.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Manoel Silva de Vasconcelos, por sua excelente co-orientação durante a minha graduação e pós-graduação, onde foi um grande incentivador em minha caminhada na vida acadêmica.

Ao meu orientador Prof. Dr. David Lima Azevedo, pela sua amizade e ter proporcionando a mim, a oportunidade de aprender a maioria das técnicas teóricas que usei neste trabalho. Admiro não apenas seu conhecimento, mas também seu carisma e sua dignidade.

Ao Prof. Dr. Paulo Wilson Mauriz por aceitar a participar da Banca de Defesa desta Dissertação, proporcionando discussões e sugestões que servirão para crescimento, aprendizado e incentivo à pesquisa.

Ao Prof. Dr. Douglas S. Galvão que foi o precursor deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valder N. Freire e Eudenilson L. Albuquerque, agradeço o apoio e as valiosas contribuições para o segundo artigo.

A todos os colegas do curso de Licenciatura em Física. Em especial a Fabiano de Carvalho Simas, Agmael e Josias que foram grandes companheiros durante a pós-graduação.

A Elaine Vieira Hadad, pelo companheirismo e amor durante essa etapa da minha vida. Aos meus familiares, agradeço eternamente, em especial a minha mãe pelo amor e cuidado.

A CAPES, pelo apoio financeiro. À todos da Coordenação de Pós-Graduação em Física.

Ao Laboratório de Simulação Computacional (LSIM) e Laboratório LabInio (UFC), onde realizamos os nossos trabalhos.

# Resumo

Neste trabalho abordamos um cálculo teórico dos espectros eletrônicos em cadeia atômica de Si-Ge que é organizado em uma sequência Fibonacci quasi-periódica, usando o método semi-empírico com base no modelo quântico Hückel estendido. Nós aplicamos as sequências substitucional de Fibonacci nos blocos de construção atômica A(Si) e B(Ge) através da relação de recursão. Em nossos cálculos *ab initio*, usamos apenas um único ponto, que é a condição suficiente para considerar todos os orbitais e a distribuição de cargas em todo o sistema. Embora os cálculos apresentados aqui sejam mais completos do que os modelos adotados na literatura que levam em conta a interação eletrônica, até segundos e terceiros vizinhos, uma propriedade interessante permanece em seus espectros eletrônicos: a fractalidade (que é a assinatura principal deste tipo de sistema). Discutimos essa fractalidade dos espectros e as comparamos com os espectros de cadeia atômica randômica de Si-Ge, e, também, com os resultados prévios baseados na aproximação tight-binding da equação Schorödinger considerando até o vizinho mais próximo.

Palavras-chave: Nanofios, Finonacci, Fractalidade e *ab initio*.

# Abstract

In this work we address a theoretical calculation of the electronic spectra in Si-Ge atomic chain that is arranged in a Fibonacci quasi-periodic sequence, by using semi-empirical quantum method based on Hückel extended model. We apply the Fibonacci substitutional sequences in the atomic building blocks A(Si) and B(Ge) through the inflation rule or recursion relation. In our *ab initio* calculations we use only a single point which is the sufficient condition to consider all the orbitals and charge distribution across the entire system. Although the calculations presented here are more complete than the models adopted in the literature which take into account the electronic interaction, up to the second and third neighbors, an interesting property remains in their electronic spectra: the fractality (which is the main signature of this kind of system). We discuss this fractality of the spectra and we compare them with the randomic arrangement of Si-Ge atomic chain, and with previous results based on the tight-binding approximation of Schorödinger equation considering until the nearest neighbor.

Keywords: Nanowires, Fibonacci, Fractality and *ab initio*.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Nanofios</b>	<b>5</b>
2.1	Introdução . . . . .	5
2.2	Sequência de Fibonacci e Randômico . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Fractais e Multifractais</b>	<b>11</b>
3.1	Introdução . . . . .	11
3.2	Fractais . . . . .	13
3.2.1	Dimensão Fractal . . . . .	15
3.2.2	Conjunto de Cantor . . . . .	16
3.3	Multifractais . . . . .	19
3.3.1	Caracterização Geral de Multifractais . . . . .	20
3.3.2	Dimensão Generalizada . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Método semi-empírico</b>	<b>27</b>
4.1	Introdução . . . . .	27
4.2	Equação de Schrödinger . . . . .	28
4.3	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	29
4.4	Modelo do Elétron Independente . . . . .	30

4.5	Método Variacional . . . . .	32
4.6	Equações de Roothaan . . . . .	33
4.7	Método de Hückel Estendido . . . . .	34
4.7.1	Método de Hückel . . . . .	34
4.7.2	Método de Hückel Estendido - eHT . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas Futuras</b>	<b>53</b>
<b>A</b>	<b>Apêndice</b>	<b>60</b>
A.1	Electronic Properties of Fibonacci and Random Si-Ge chains . . . . .	60
A.2	Two Levels Adsorption of Ibuprofen on C <sub>60</sub> Fullerene for Transdermal Delivery: Classical Molecular Dynamics and Density Functional Theory Computations . . . . .	60

# Lista de Figuras

2.1	Reprodução sucessiva de casais de coelhos, conforme solução do problema de Fibonacci. . . . .	9
2.2	Representação esquemática dos nanofios de SiGe crescidos obedecendo a sequência de Fibonacci. . . . .	10
2.3	Representação esquemática dos nanofios de SiGe crescidos aleatoriamente.	10
3.1	(a) O conjunto (pontos) e a grade de tamanho $l$ . $L$ denota o diâmetro do conjunto. Caixas (cinza) necessárias para cobrir o conjunto. . . . .	16
3.2	Primeiros passos para a construção do conjunto de Cantor ( $D_0 = 0.631$ ). .	18
3.3	Curva típica de $\ln N(\epsilon)$ versus $\ln(l/\epsilon)$ . . . . .	19
3.4	Dependência da dimensão fractal $f_q$ com $q$ e dependência do índice de singularidade $\alpha_q$ com $q$ , para uma distribuição de probabilidade do tipo conjunto de Cantor [47]. . . . .	22
3.5	Espectro $f(\alpha)$ para a distribuição de probabilidade mencionada na Fig. 3.4.	23
3.6	Espectro $D_q$ para a distribuição multifractal descrita na Fig. 3.4. . . . .	24
5.1	Níveis de energia em função do número de geração para uma cadeia atômica de Fibonacci. . . . .	40

5.2	Níveis de energia em função do número de geração para uma cadeia atômica aleatória. . . . .	41
5.3	Lei de potência normalizada. O valor $(\log(F_n + 1.9577))$ é para normalizar a curva <i>log-log</i> de Fibonacci . . . . .	44
5.4	Spectro de singularidade $f(\alpha)$ para as energias das cadeias atômicas das gerações de Fibonacci par. . . . .	47
5.5	Spectro de singularidade $f(\alpha)$ para as energias das cadeias atômicas das gerações de Fibonacci ímpar. . . . .	48
5.6	Extremos $\alpha_{min}$ e $\alpha_{max}$ da função $f(\alpha)$ em função do número da geração de Fibonacci. . . . .	49
5.7	Spectro de singularidade $f(\alpha)$ para as energias das cadeias atômicas das gerações aleatórias par.. . . . .	50
5.8	Spectro de singularidade $f(\alpha)$ para as energias das cadeias atômicas das gerações aleatórias ímpar. . . . .	51
5.9	Extremos $\alpha_{min}$ e $\alpha_{max}$ da função $f(\alpha)$ em função do número da geração aleatória. . . . .	52

# Capítulo 1

## Introdução

Depois da invenção do transistor, em 1947, os semicondutores despertaram grande interesse dos pesquisadores e tornaram-se os materiais de referência para a eletrônica. Posteriormente, na década de 50, o transistor foi aprimorado, tornando-se um dispositivo confiável, com aplicações em diversos equipamentos eletrônicos com um baixo custo de fabricação [1]. Em 1962, alguns modelos de Circuitos Integrados à base de Si, tornaram-se disponíveis comercialmente, dando origem a microeletrônica. Esse desenvolvimento só foi possível graças a aplicação de conceitos de Mecânica Quântica em sólidos. Em 1940 R. Ohi, identificou duas possíveis formas para o semicondutor silício (Si), amostra de Si tipo p e tipo n, cujos portadores majoritários são buracos e elétrons, respectivamente. A importância do Si na eletrônica é tão significativa, que a nossa era pode ser chamada de "idade do Silício", pois o Si é o material básico para construção dos "chips" e outros dispositivos. O Si domina a eletrônica com o mercado superior a 98% de todas as vendas.

A nanotecnologia vem se destacando como uma das mais interessantes e promissoras áreas para o desenvolvimento tecnológico do século XXI, e já está causando grandes

impactos no desenvolvimento de novos materiais e produtos [2]. O número de pesquisadores dentro dela cresceu e está crescendo dramaticamente. Nanotecnologia é o desenvolvimento e uso de técnicas para estudar fenômenos e construir estruturas no tamanho físico de 1 a 100 nanômetros (bilionésima parte de um metro), possibilitando o uso dos resultados da nanociência para a manipulação e reorganização de nano partículas, promovendo outras combinações e, com isso, a elaboração de novos materiais e dispositivos, incorporando tais estruturas em aplicações tecnológicas. Os materiais nanoestruturados apresentam, pelo menos em uma dimensão, tamanho da ordem de nanômetros. Assim, existem materiais nanométricos em uma dimensão, por exemplo, nanotubos; em duas dimensões, como os filmes finos, e em três dimensões: nano partículas. Tais materiais apresentam propriedades físicas diferenciadas com relação às de outros materiais devido ao seu tamanho reduzido. Dentre as nanoestruturas que surgem como possíveis constituintes de futuras gerações de dispositivos eletrônicos, nanofios semicondutores ocupam uma posição de destaque. Isso se deve a existência de técnicas de síntese de nanofios que permitem controle quase em escala atômica de suas propriedades estruturais.

O interesse no estudo das propriedades eletrônicas e mecânicas de nanofios de silício vem crescendo devido principalmente às potenciais aplicações em nanodispositivos eletrônicos. O grupo do Prof. C. M. Lieber, da Universidade de Harvard, vem se empenhando na construção de nanodispositivos eletrônicos baseados em nanofios de silício, tais como nanodiodos, nanotransistores BJT (bipolar junction transistor) e FET (field-effect transistor) [3, 4]. Devido às suas dimensões reduzidas, nanofios de silício podem ser utilizados em aplicações onde existem uma demanda de alta velocidade de processamento de sinais e com um baixíssimo consumo de energia.

Por outro lado, os quasi-cristais tem despertados grande interesse. Em um trabalho

de 1984, Shechtman e colaboradores [5] mostraram a existência de um sólido metálico que exibe um padrão de difração de um cristal monocristalino, mas com simetria icosaédrica, inconsistente com as translções da rede cristalina conhecidas para um cristal, essa descoberta proporcionou o Prêmio Nobel de Química de 2011 ao químico israelense. Estudos teóricos desenvolvidos por Levine e Steinhardt [6] explicaram esta simetria mediante as figuras geométricas de Penrose em 2-dimensões e 3-dimensões [7], que preenchem todo o espaço, apesar de serem não periódicos, ou seja, não exibem uma estrutura periódica regular. O desafio colocado pelos estudos experimentais foi desenvolver modelos teóricos para caracterizar estas estruturas artificiais.

Este novo sólido cristalino, sem simetria periódica, foi denominada de *quasi-cristal* ou cristal aperiódico. Embora o termo quasi-cristal seja mais apropriado quando aplicado aos compostos naturais ou às ligas artificiais, em uma dimensão não há diferença entre este e as estruturas quasi-periódicas formadas pelo arranjo incomensurável de células unitárias periódicas. Uma interessante motivação para o estudo destas estruturas é que elas exibem um espectro de energia fragmentado semelhante ao conjunto de Cantor [8] (no capítulo 3 explicaremos o conjunto de Cantor), revelando um padrão de auto-similaridade, que é uma característica fundamental em sistemas fractais. Outro aspecto fascinante, devido as propriedades coletivas nestes sistemas, são as correlações de longo alcance que são observadas em quasicristais e que também estão presentes em sistemas quasiperiódicos, fornecendo uma nova descrição de desordem [9, 10], (tema bastante investigado em física estatística).

Os trabalhos pioneiros de Merlim e colaboradores em sistemas quasiperiódicos para a sequência de Fibonacci [11, 12] em super-redes de GaAs-AlAs geraram uma atividade de pesquisa expressiva no campo dos quasicristais. Basicamente, estes sistemas envolvem a

definição de dois blocos constituintes (A e B, por exemplo), cada um deles contendo a informação física necessária, ordenados segundo uma determinada sequência. Isto é, eles podem ser descritos em termos de uma série de gerações que obedecem a uma relação recursiva particular. Além disso, eles podem ser considerados como sistemas intermediários entre os cristais periódicos e os sólidos amorfos [13], sendo um dos aspectos que tornam estes materiais interessantes para estudo.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no *Capítulo 2*, apresentamos uma revisão sobre nanofios de SiGe e mostramos de que forma os nanofios quasi-periódico de Fibonacci e randômico podem ser crescidos. No *Capítulo 3*, fazemos uma revisão sobre Fractais e Multifractais, onde discutimos as propriedades físicas dos espectros tipo conjunto de Cantor e os comportamentos tipo lei de potências, que são características próprias destas estruturas. No *Capítulo 4*, apresentamos a teoria básica do método de Hückel estendido (eHT), assim como, com as aproximações necessárias que permitem buscar as soluções para sistemas que possuem Hamiltoniana de solução não exata. No *Capítulo 5*, apresentamos os resultados obtidos, ou seja, os espectros de energia dos nanofios quasi-periódico de Fibonacci e aleatório, assim como suas propriedades fractais e não-fractais, respectivamente. As nossas conclusões e perspectivas para futuros trabalhos estão no *Capítulo 6*.



# Capítulo 2

## Nanofios

### 2.1 Introdução

Nos últimos anos houve um enorme crescimento na área de pesquisa dedicada aos estudos de materiais nanoestruturados. Do ponto de vista experimental, os desenvolvimentos estão intimamente ligados às melhorias nas técnicas de síntese, caracterização e manipulação desses nanosistemas, e do ponto de vista teórico eles estão associados a avanços metodológicos bem como ao impressionante aumento da capacidade computacional de cálculo. Dentre os materiais nanoestruturados, nanofios semicondutores têm recebido destaque especial pelas suas ricas propriedades intrínsecas, bem como pelos seus potenciais para fabricação de novos dispositivos. Nanofios semicondutores são estruturas unidimensionais, com diâmetros que variam desde poucos nanômetros até algumas dezenas de nanômetros. Eles podem ser compostos somente de um elemento, como nanofios de Si ou Ge, bem como de dois ou mais elementos, como fios de GaAs, InP, ZnO e GaAsP,

por exemplo. Vários tipos de dispositivos já foram fabricados com esses sistemas, como sensores, FETs, pontos quânticos, etc.

A progressiva evolução das tecnologias da indústria de microeletrônica e as barreiras tecnológicas apresentadas por tal evolução tem favorecido a crescente pesquisa em nanomateriais aplicados a nanodispositivos. Como exemplo temos o Silício, que, por ser um material semicondutor muito abundante, tem um interesse muito especial na indústria eletrônica e microeletrônica, como material básico para a produção de transistores para chips, células solares e em diversas variedades de circuitos eletrônicos.

Com a crescente miniaturização dos componentes, surgiram na década de 1970 os microprocessadores, com os quais foi possível fabricar os microcomputadores. Desde então a indústria de circuito integrado (IC) têm seguido um caminho estável com uma constante diminuição na geometria do dispositivo e um aumento da capacidade de processamento do chip [1], permitindo que circuitos cada vez mais complexos sejam projetados e executados a um menor custo.

De acordo com a lei de Moore, a partir de 2010 haverá grandes limitações na manutenção das taxas de redução do tamanho dos transistores, uma vez que a espessura das camadas dos materiais alcançará em breve os limites físicos fundamentais. Portanto, para evitar esse futuro incerto, várias estratégias para aumentar o desempenho dos transistores sem reduzir ainda mais suas dimensões têm sido apontadas, uma delas é o Si/Ge, onde foi apontado como alternativa para substituir o Si em certas regiões do transistor, pois Si/Ge não enfrenta nenhum problema de compatibilidade de processamento, exibindo fácil integração com a atual tecnologia de produção de transistores. Este material reúne a estabilidade térmica do Si com a baixa resistividade do Ge, resultando em grandes vantagens em relação ao Si.

Materiais em nanoescala são de grande interesse devido às possibilidades que eles oferecem para a obtenção de novas propriedades em tamanho pequeno. Basicamente, com estruturas de aproximadamente 100 nm suas propriedades podem mudar com a diminuição do tamanho para a mesma composição atômica. Este efeito de dependência no tamanho resultam em alterações nas propriedades físicas de nanomateriais, bem como alterações na interação da energia eletromagnética e com a energia de transporte através de nanomateriais. Por exemplo, propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e mecânicas são alteradas.

Estruturas unidimensionais (1-D), tais como nanofios são uma classe particularmente atraente de nanomateriais. Pode-se adequar a funcionalidade de nanofios em uma variedade de formas e geometria é ideal para alcançar novos portadores de transporte de carga e de calor em 1-D para novos dispositivos. Nanofios semicondutores são particularmente versátil, devido à grande variedade de propriedades que podem ser alcançados. Assim, muita atenção tem sido dada sobre essas estruturas e suas potenciais aplicações em áreas como eletrônica, dispositivos fotônicos, detecção biomolecular e captação de energia e armazenamento. Nanofios de silício tem sido estudado por um número enorme de pesquisadores ao longo da última década. Esta atenção se deve por causa da simplicidade do crescimento de nanofios e em parte devido à importância do Si como material de dispositivos eletrônicos. Nanofios semicondutores compostos, especialmente por GaAs, InGaAs, InAs e ZnO, também têm sido amplamente estudados, especialmente pelas suas propriedades optoeletrônicas, como diodos emissores de luz, laser em nanoescala, e estruturas fotodetector, e por suas propriedades piezoelétricas.

Neste capítulo, falaremos de que forma o nanofio quasi-periódico de Fibonacci e o nanofio randômico são construídos. O nosso objetivo é descrever sucintamente estas estruturas. Na seção seguinte apresentaremos o formalismo teórico.

## 2.2 Sequência de Fibonacci e Randômico

A sequência de Fibonacci é o exemplo mais antigo de uma cadeia quasi-periódica de números. Ela foi desenvolvida pelo matemático e comerciante Leonardo de Pisa em 1202, cujo pseudônimo era Fibonacci, que significa filho de Bonacci. A sugestão para esta sequência surgiu quando ele investigava o crescimento de uma população de coelhos em um cenário ideal, ver figura 2.1, onde um casal inicial de coelhos em um ambiente fechado, sem mortes e admitindo que cada casal de coelhos nasce de um par fértil depois de dois meses, dá origem a uma população que cresce segundo uma sequência bem definida, que é: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, ..., onde o próximo termo da série é obtido somando os dois termos anteriores.

Na literatura, vamos encontrar estudos que mostram que a sequência de Fibonacci está associada aos vãos das aves predadoras que descem sobre suas presas seguindo uma espiral, à disposição dos galhos nos troncos das árvores e das folhas nos galhos, as espirais formadas pelos gomos da casca do abacaxi, entre outras evidências [14, 15]. Este é um aspecto particularmente interessante da sequência de Fibonacci, pois instiga o pesquisador a procurar entender a razão da escolha pela natureza desta sequência específica.

O nanofio quasi-periódico é criado considerando uma linha reta de átomos de Si e Ge, sendo esses átomos intercalados obedecendo a uma sequência de Fibonacci. A Sequência de Fibonacci consiste em uma sucessão de números, como mencionado anteriormente. Na Física de materiais, a estrutura de Fibonacci pode ser construída pela justaposição de dois átomos constituintes, A e B, de maneira que o  $n$ -ésimo estágio do processo,  $S_n$ , é obtido através da relação recursiva:  $S_n = S_{n-1}S_{n-2}$ , para  $n \geq 2$ , começando com  $S_0 = \mathbf{B}$  e  $S_1 = \mathbf{A}$ . Ela tem a propriedade de ser invariante sob a transformação:  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{AB}$

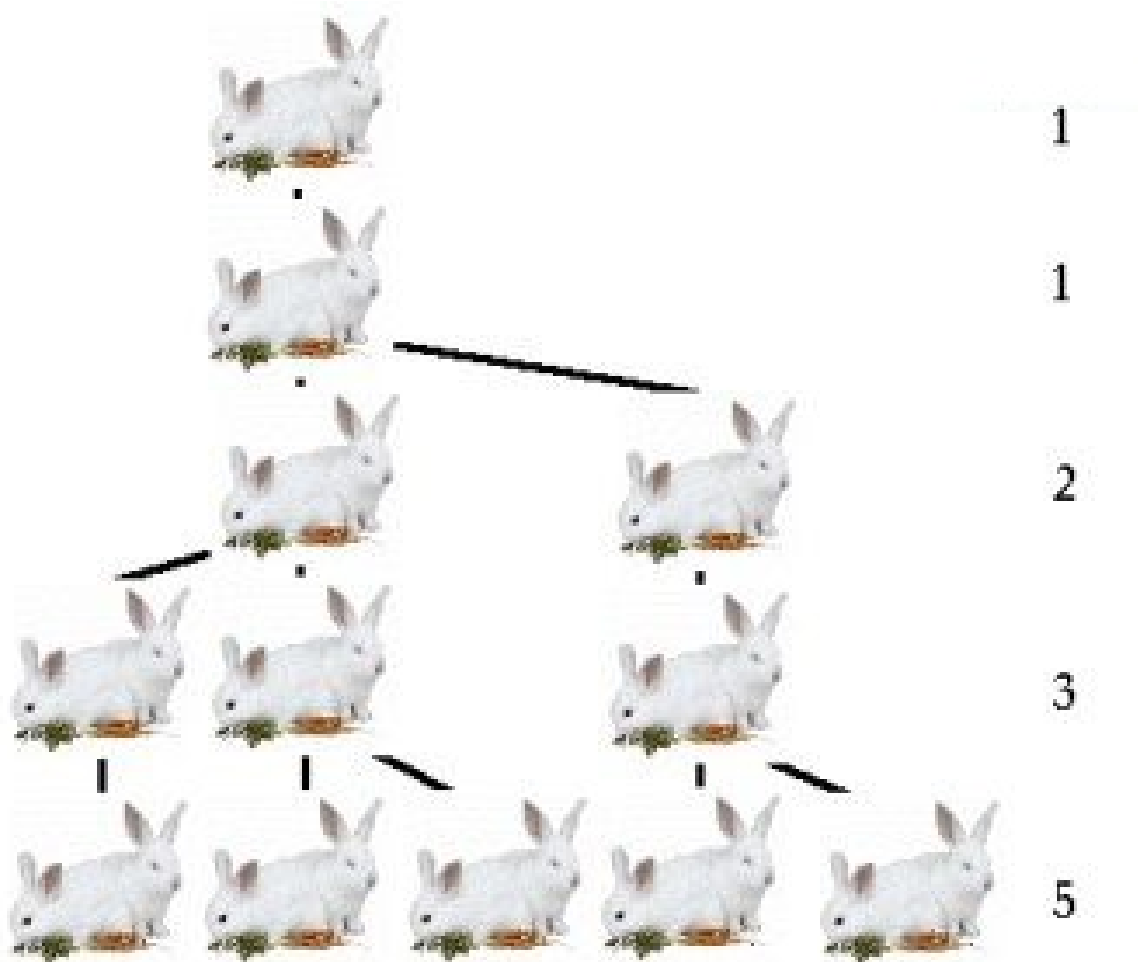


Figura 2.1: Reprodução sucessiva de casais de coelhos, conforme solução do problema de Fibonacci.

e **B** → **A**. Portanto, podemos construir os primeiros termos da sequência de Fibonacci: **B, A, AB, ABA, ABAAB, ....**

O número de átomos aumentam em concordância com o número de Fibonacci:  $F_l = F_{l-1} + F_{l-2}$ , com  $F_0 = F_1 = 1$ . Além disso, a razão entre o número de átomos de **A** e o número átomos de **B** na sequência tende ao número conhecido como "razão áurea":  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ . É interessante notar que todos os números de Fibonacci podem ser gerados a partir da razão áurea através da relação:  $F_n = [\tau^n - (-\tau)^{-n}] / \sqrt{5}$ . Isto significa que uma sequência de números racionais, como os números de Fibonacci, pode ser obtida

de potências de números irracionais.

Na figura 2.2 temos um exemplo da disposição dos átomos crescendo obedecendo a sequência de Fibonacci, onde fizemos a seguinte substituição:  $B \rightarrow Ge$  e  $A \rightarrow Si$ . A escolha dos comprimentos de ligação entre os átomos Si-Ge, Si-Si e Ge-Ge, foram estimadas utilizando o método semi-empírico PM3 (Parametric Method 3 ou Método Paramétrico 3) [16] onde encontramos 1.9 Å, 1.7 Å e 2.3 Å, respectivamente.

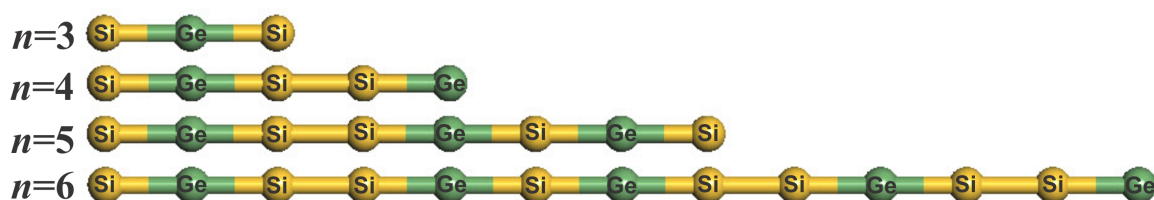


Figura 2.2: Representação esquemática dos nanofios de SiGe crescidos obedecendo a sequência de Fibonacci.

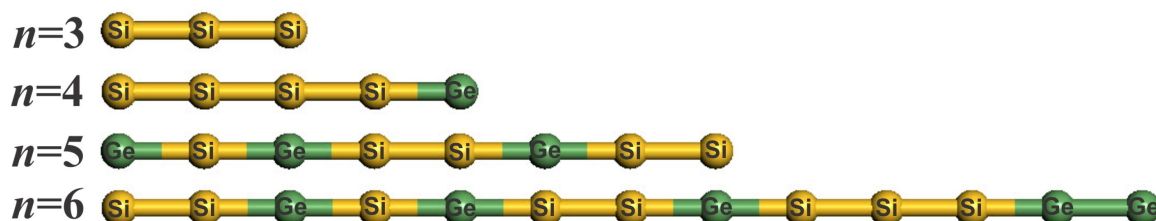


Figura 2.3: Representação esquemática dos nanofios de SiGe crescidos aleatoriamente.

Para efeito de comparação, fizemos também um estudo de nanofios crescidos aleatoriamente, ou seja, seus átomos são dispostos de tal forma que não obedecem nenhuma sequência pré-estabelecida, figura 2.3. A única preocupação que tivemos foi em relação ao número de átomos, pois queríamos que cada geração estivesse o mesmo número de átomos da cadeia de Fibonacci.

# Capítulo 3

## Fractais e Multifractais

### 3.1 Introdução

Desde a descoberta experimental da fase icosaedral em ligas de Al-Mn por Schchtman *et al.* [17] e do crescimento da primeira super-rede de Fibonacci por Merlin *et al.* [?], muita atenção tem sido dada aos chamados sistemas de multicamadas quasi-periódicas. Trabalhos teóricos nesse assunto demonstraram que propriedades físicas como estados críticos, espectros tipo conjunto de Cantor (que será discutido posteriormente) e comportamentos tipo lei de potências, são características próprias destas estruturas [18, ?, 19, 20]. Dentre estas características destacamos o comportamento *fractal* ou *multifractal* de seus espectros de energia formando conjuntos de Cantor, que são suas *assinaturas básicas*. Trabalhos anteriores em multicamadas quasi-periódica semicondutoras [21] e magnéticas [22], demonstraram estes espectros fractais e suas propriedades de escala.

Fractalidade (ou multifractalidade) é em geral uma propriedade comum de atrato-

res estranhos em sistemas não lineares [23, 24]. Em física não linear, é natural caracterizar estes objetos e descrever os eventos que ocorrem neles. Por isso, o estudo da função conhecida na literatura simplesmente por  $f(\alpha)$  é muito importante. Ela descreve a distribuição de diferentes dimensões fractais do objeto sob a variação da singularidade de potência  $\alpha$  [25]. Apesar dos sistemas quasi-periódicos não serem classificáveis no contexto da física de sistemas não lineares, eles também exibem multifractalidade nos seus espectros. Esta característica foi inicialmente estudada por Kohmoto e seus colaboradores para elétrons em potenciais unidimensionais descontínuos arranjados em uma sequência quasi-periódica [20]. Bezerra et al. [26] estudaram análise multifractal de espectros de ondas de spin em multicamadas magnéticas quasi-periódica. Eles mostraram que os perfis destes espectros são multifractais, com uma função  $f(\alpha)$  bem definida. Além disso, eles demonstraram que a função  $f(\alpha)$  tem uma fraca dependência com a componente do vetor de onda no plano paralelo às multicamadas.

Neste trabalho descrevemos a distribuição dos níveis dos espectros de energias de nanofios de Si-Ge quasi-periódicos, onde determinamos uma lei de potência associada com o número de camadas do sistema [27]. Por exemplo, a lei de potência associada com o número de camadas do sistema de multicamadas de Fibonacci é  $\Delta \sim F_n^{-\delta}$ , onde  $\Delta$  é a soma total das auto-energias em uma dada geração da sequência de Fibonacci,  $F_n$  é o número de Fibonacci que também é o número de camadas da célula unitária e  $\delta$  é um expoente chamado de constante de difusão do espectro.

Objetos fractais ou multifractais podem ser identificados em muitas situações físicas, abrangendo desde problemas envolvendo compostos agregados até a dinâmica de sistemas caóticos [28, 29]. Os conjuntos multifractais têm sido caracterizados com base nas dimensões generalizadas  $D_q$  que são associadas com o espectro de singularidades  $f(\alpha)$



através de uma transformada de Legendre [30, 31]. Assim, eles podem ser completamente descritos por um número finito de dimensões generalizadas  $D_q$  (também conhecidas como dimensão generalizada de Rény) ou por um espectro de singularidade  $f(\alpha)$ . A curva  $D_q$  versus  $q$  é definida pela expressão:

$$D_q = \frac{1}{q-1} \lim_{N' \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{\ln \sum_i p_i^q}{\ln N'} \right\} \quad (3.1)$$

com  $D_{q=1} = D_1$  dado por

$$D_1 = \lim_{N' \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{\sum_i p_i \ln p_i}{\ln N'} \right\}. \quad (3.2)$$

Aqui  $p_i = \int$   $i$ -ésima caixa  $d\mu$ , onde  $\mu$  é a probabilidade da medida do conjunto multifractal e  $i = 1, 2, \dots, N'$  ( $N'$  sendo o número de caixas). Também,  $i$  é o índice da caixa que pertence a grade que cobre todo o conjunto multifractal, cujo tamanho linear é  $\epsilon = 1/N'$ . A equação 3.2 é obtida de 3.1 pela aplicação do teorema do limite de L'Hospital.

O expoente de escala  $\alpha$  é definido por

$$\alpha(x) = \lim_{N' \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{\ln p(x)}{\ln N'} \right\} \quad (3.3)$$

onde  $p(x)$  é a integral de  $d\mu$  sobre uma caixa com centro em  $x$ . A função  $f(\alpha)$  é então definida pela relação

$$N'(\alpha, \epsilon) \sim \epsilon^{-(f(\alpha))} \quad (3.4)$$

onde  $\epsilon \rightarrow 0$ . Nesta equação,  $N'(\alpha, \epsilon)$  é o número de caixas de tamanho  $\epsilon$  com  $\alpha$  entre  $\alpha$  e  $\alpha + \Delta\alpha$ .

## 3.2 Fractais

A razão superfície/volume de um corpo macroscópico usual (esfera, cubo, etc.) é pequena, pois esta razão é inversamente proporcional ao tamanho linear do sistema, e esse

tamanho, por sua vez, é caracterizado por um número muito grande em unidades atômicas. Por outro lado, sabemos que existem objetos porosos ou objetos ramificados que possuem uma grande razão superfície/volume. Isto pode ser uma característica fundamental em um fenômeno natural. Por exemplo, uma catálise eficiente requer materiais com uma grande área superficial. Nos pulmões humano, para ocorrer uma rápida troca de gases é necessário que exista uma grande razão superfície/volume. De fato, a área superficial respiratória dos pulmões humanos (medida com uma resolução de  $110\mu\text{m}$ ) é comparável a área de uma quadra de tênis (que é da ordem de  $10^2\text{m}^2$ ) enquanto que o seu volume interno é de uns poucos litros (da ordem de  $10^{-3}\text{m}^3$ ) [32]. A importância geral destes sistemas foi reconhecido por Benoit Mandelbrot. Ele também estabeleceu o nome *fractal* e trabalhou em um novo tipo de geometria e em sua descrição matemática [33, 34].

As seguintes observações irão nos ajudar a dar uma boa definição sobre *fractais*:

(a) A experiência mostra que um dado sistema a área superficial depende da resolução usada. Tipicamente, esta área diverge com o aumento da resolução.

(b) A área dos objetos usuais também dependem da resolução usada, mas ela converge muito rápido para um valor finito.

(c) No caso dos fractais esta dependência com a resolução pode, entretando, ser seguida sobre várias ordens de magnitude. De forma geral, não apenas superfícies e curvas podem ser fractais, mas também objetos tipo-poeira. Isto é usualmente estendido na definição de fractais pelo conceito de volume observável.

Seja  $d = 1, 2, 3$  a dimensão Euclidiana da entidade geométrica, onde o conjunto de interesse está contido (mais precisamente,  $d$  pode ser a menor dimensão possível). Para uma grade fixa de cubos de  $d$ -dimensão e tamanho  $l$ , o volume observável  $V(l)$  é o volume total formado pelos volumes das caixas necessárias para cobrir todo o objeto, isto é, é o

número total de caixas que contém parte do conjunto multiplicado pelo volume individual de cada caixa, que é o mesmo para todas elas (ver Fig. 3.1). Um objeto é chamado de fractal se o seu volume observável depende da resolução (tamanho da grade) sobre várias ordens de magnitude e se seu comportamento segue uma lei de potência com um expoente não trivial. No caso de fractais gerados por construções matemáticas, esta dependência pode ser observada sobre um número infinito de intervalos de resolução.

### 3.2.1 Dimensão Fractal

É intuitivo pensar uma superfície ramificada como um objeto de dimensão maior que 2, ou uma superfície porosa como um objeto de dimensões maiores. Esta idéia é formulada de maneira quantitativa pelo conceito de *dimensão fractal* [35].

Seja  $L$  o diâmetro (mais precisamente o tamanho linear) de um conjunto a ser investigado. Usando a grade que mencionamos anteriormente cujo tamanho das caixas é  $l$ , denotaremos o número de cubos necessários para cobrir todo o conjunto por  $N(l, L)$  (Fig. 3.1). Este número depende apenas da quantidade adimensional

$$\epsilon = l/L \tag{3.5}$$

isto é, do tamanho de caixa expresso em unidades de  $L$ . Portanto, temos que  $N(l, L) \sim N(\epsilon)$  (o símbolo  $\sim$  aqui significa proporcional). O número de cubos cheios aumenta com o decréscimo do tamanho da caixa. É fácil encontrar a forma precisa de  $N(\epsilon)$  para um objeto geométrico comum. Por exemplo, considere um segmento de reta de tamanho  $L$ . Vamos usar uma grade que é obtida na divisão deste segmento em  $l$  pedaços iguais. O número de pedaços é obviamente  $L/l$ . Assim,  $N(\epsilon) = \epsilon^{-1}$  para um segmento de linha reta. Em um caso mais geral de um objeto compacto de  $d$ -dimensão (como uma esfera), vamos obter  $N(\epsilon) \sim \epsilon^{-d}$ , tomando-se um tamanho de caixa  $l$  muito pequeno, pois o volume

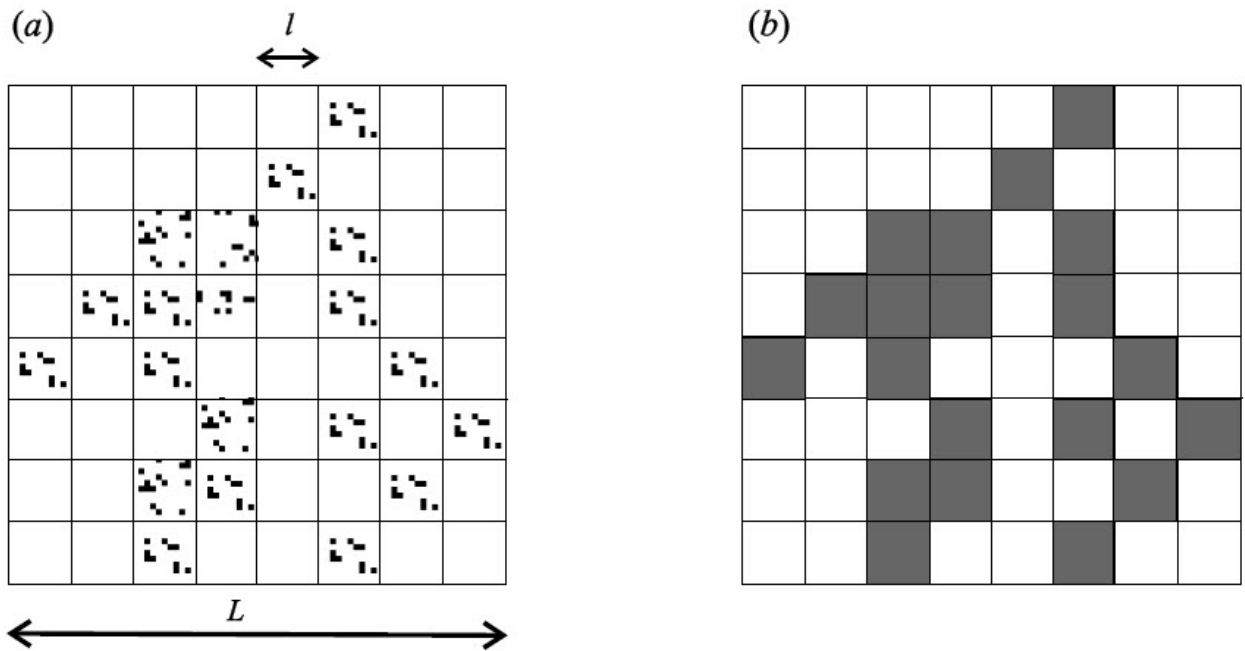


Figura 3.1: (a) O conjunto (pontos) e a grade de tamanho  $l$ .  $L$  denota o diâmetro do conjunto. Caixas (cinza) necessárias para cobrir o conjunto.

do corpo vai a zero com a  $d$ -ésima potência de seu tamanho linear  $L$ .

### 3.2.2 Conjunto de Cantor

Cantor foi um matemático alemão de origem russa, conhecido por ter criado a moderna Teoria dos Conjuntos. Ele provou que os grupos infinitos não têm todos a mesma potência (tamanho). Fez a distinção entre grupos enumeráveis e não-enumeráveis e provou que o conjunto dos números racionais  $\mathbb{Q}$ , é enumerável enquanto o dos números reais  $\mathbb{R}$  é contínuo (não-enumerável). Cantor descobriu vários paradoxos suscitados pela Teoria dos Conjuntos. Foi ele que utilizou pela primeira vez o símbolo  $\mathbb{R}$  para representar o conjunto dos números reais.

Agora vamos mostrar como a regra, citada anteriormente, é encontrada para um objeto não compacto. Considere o chamado conjunto de Cantor [35, 36], que é construído da seguinte maneira: tomemos um intervalo unitário, onde a terça parte central é removida,

deixando dois intervalos de tamanho  $1/3$ . Agora removeremos a terça parte central de cada um destes dois intervalos, restando quatro intervalos de comprimento  $1/9$ . Os intervalos são novamente divididos e deles são retirados os terços médios, procedendo-se sucessivamente do mesmo modo (ver Fig. 3.2). O conjunto de Cantor é o conjunto de pontos não removidos neste procedimento. Para encontrarmos  $N(\epsilon)$ , vamos usar uma grade obtida pela divisão do intervalo unitário em  $3^m$  intervalos iguais ( $m$  sendo um inteiro fixo). Como podemos observar na figura 3.2, o número de pedaços (de tamanho  $3^{-m}$ ) necessários para cobrir todo o conjunto de Cantor é  $2^m$ . Desde que  $L = 1$ , temos que  $\epsilon = l = 3^{-m}$ . Consequentemente,  $N(\epsilon) = 2^m = \epsilon^{-\ln 2 / \ln 3} = \epsilon^{-0.631}$ .

Este exemplo ilustra o fato de que  $N(\epsilon)$ , em geral, exibe uma lei de potência também para objetos não compactos. O expoente, entretanto, não é inteiro e é menor que a dimensão Euclidiana do espaço onde o objeto está contido.

Assim, a definição seguinte parece bastante plausível nesse contexto. Considere a dependência com  $\epsilon$  de  $N(\epsilon)$  para um objeto arbitrário em uma resolução suficientemente boa. A relação

$$N(\epsilon) \sim \epsilon^{-D_0}, \quad (3.6)$$

com  $\epsilon \ll 1$ , define uma quantidade positiva  $D_0$ , que é a chamada *dimensão fractal*.

Estes objetos possuem certas características:

1. Objetos fractais obtidos de construções matemáticas podem ser divididos em duas classes de acordo com suas regras de construção. Na primeira classe fazem parte os fractais gerados pela definição de estruturas em tamanhos cada vez menores. Consequentemente, estes tipos de fractais não tem um limiar de escala. Nest caso,  $L = \text{constante}$ , de modo que

$$N(l, L) \sim l^{-D_0}. \quad (3.7)$$

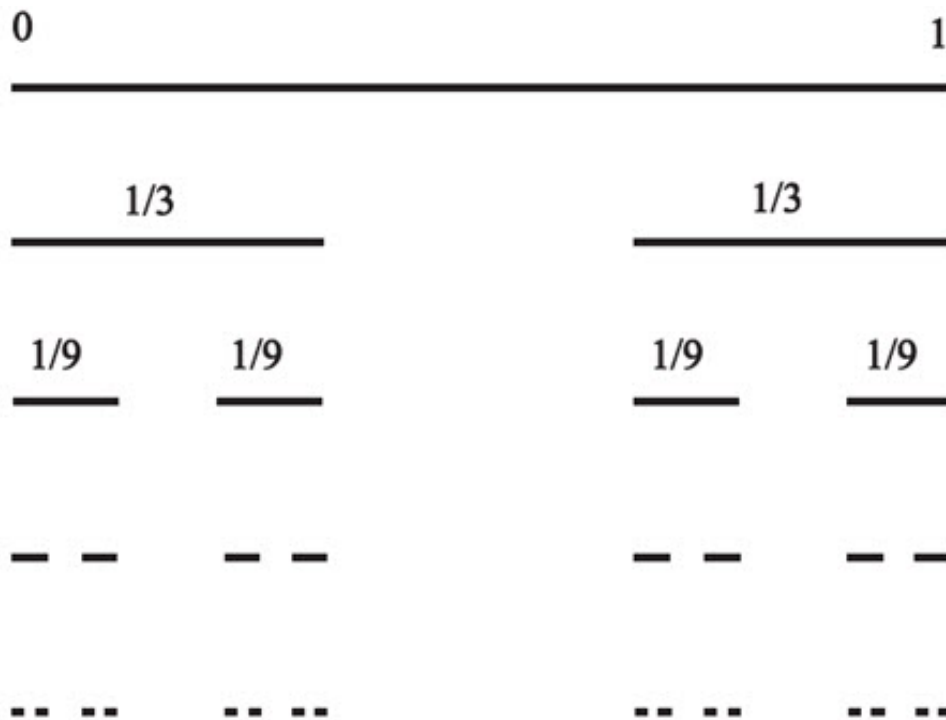


Figura 3.2: Primeiros passos para a construção do conjunto de Cantor ( $D_0 = 0.631$ ).

A outra classe desses objetos é formada por fractais construídos por processos de crescimento, de modo que o tamanho da grade permanece constante. Assim,

$$N(l, L) \sim L^{D_0}. \quad (3.8)$$

2.  $N(\epsilon)$  não pode ser maior que o número de cubos necessários para preencher todo o espaço. Consequentemente,  $D_0 \leq d$ . Para um objeto geométrico compacto,  $D_0 = d$ .

3. Foi mencionado anteriormente que  $\epsilon$  deve ser menor que um. Em exemplos físicos, existe um valor de corte para  $\epsilon$ , desde que a estrutura fractal se comporte como algum outro padrão quando se aproxima de uma escala microscópica. Portanto, a reta no diagrama  $\ln N$  versus  $\ln l/\epsilon$  pode ser encontrada em apenas um intervalo de  $\epsilon$  (ver Fig. 3.3).

4. Fractais são objetos auto-similares, isto é, eles parecem os mesmos em muitas

escalas diferentes em um dado intervalo onde a equação 3.6 vale. Logo,

$$N(\lambda\epsilon) \sim \lambda^{-D_0} N(\epsilon), \quad (3.9)$$

onde  $\lambda$  é um número positivo arbitrário.

A dimensão fractal  $D_0$  tornou-se um bom parâmetro de caracterização para diferentes estruturas na natureza [35]. Entretanto, em certos casos  $D_0$  parece ser universal, isto é, é a mesmo para diversas classe de sistemas. Em muitos casos, como litorais ( $D_0 \simeq 1.25$ ) e paisagens ( $D_0 \simeq 2.2$ ), a origem da universalidade ainda é desconhecida em outros, como cadeias de polímeros ( $D_0 \simeq 1.66$ ) ou problemas de turbulência em fluídos ( $D_0 \simeq 2.8 - 3.0$ ), as razões físicas da universalidade parecem bem entendidas [35].

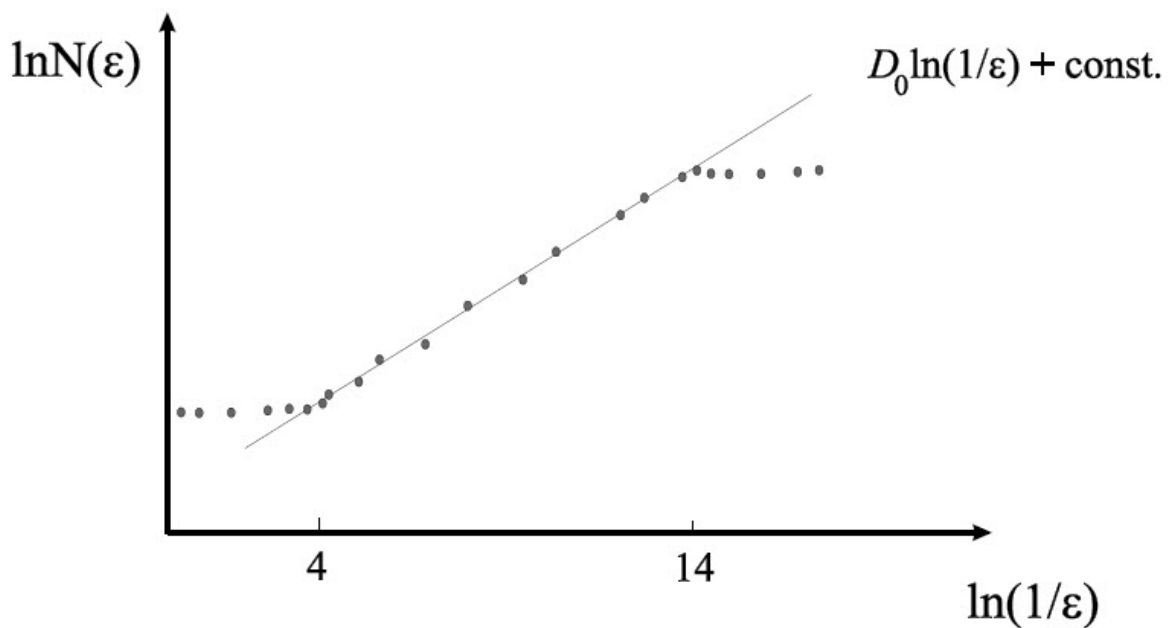


Figura 3.3: Curva típica de  $\ln N(\epsilon)$  versus  $\ln(1/\epsilon)$ .

### 3.3 Multifractais

Em vários fenômenos em que surge objeto fractais, eles aparecem não apenas como objetos de geometria mas também como medidas físicas com características auto-similares.

Processos físicos em sistemas fractais (chamados de sistemas fractais, sistemas em que aparecem objetos fractais ou eles próprios são fractais), podem gerar distribuições de medidas astacionárias, ou seja, distribuições de medidas independentes do tempo que são chamadas de *medidas fractais*. A quantidade associada com estas distribuições depende do sistema físico em questão. Podemos mencionar alguns exemplos: a distribuição de voltagem ou de corrente em redes aleatórias de resistores [37, 38], a distribuição de probabilidade em processos de agregação [39, 40, 41], etc. Deve-se notar, no entanto, que em um dado sistema fractais sobre um determinado suporte.

Tem sido observado que estas distribuições não triviais podem ser consideradas como análise de conjuntos de medidas [31, 39, 42]. Elas "abrem" os diferentes subconjuntos fractais existentes, ou seja, selecionam subconjuntos que dão as contribuições dominantes para as diferentes distribuições de momentos associados às medidas. Se este é o caso, este conjunto de medidas é chamado de multifractal [31, 39, 43]. Distribuições diferentes podem gerar propriedades multifractais diferentes. Pode ocorrer que, em um dado sistema fractal, um conjunto de medidas seja um multifractal, mas não necessariamente um outro conjunto nesse mesmo sistema será um multifractal.

Agora descreveremos como caracterizar um dado conjunto de medidas e estudar suas propriedades multifractais.

### 3.3.1 Caracterização Geral de Multifractais

Para descrever as propriedades multifractais de um dado conjunto, vamos considerar uma grade uniforme de tamanho  $l$ , tal como definimos na seção 3.2. Seja  $P_i$  a medida ou a probabilidade dentro da  $i$ -ésima caixa (para uma caixa vazia,  $P_i = 0$ ). A quantidade



definida por [31, 44, 45, 46]

$$\chi_q(l, L) = \sum_i P_i^q \quad (3.10)$$

é a soma sobre todas as caixas da  $q$ -ésima potência da probabilidade, onde  $q$  varia no intervalo  $-\infty < q < \infty$ .  $\chi$  depende apenas do número adimensional  $\epsilon = l/L$ , onde  $L$  é o tamanho linear do suporte, ou seja,  $\chi_q = (l, L) = \chi_q(\epsilon)$ . Para  $q = 0$ , a equação 3.10 nos dá o número necessário de caixas para cobrir todo suporte. Se a distribuição é normalizada, então  $\chi_1(\epsilon) = 1$ .

Para  $\epsilon \rightarrow 0$  a contribuição para  $\chi_q$  em um dado  $q$  vem de um subconjunto de todas as possíveis caixas. Estas caixas formam um fractal, ou seja, o número  $N_q(\epsilon)$  depende de  $\epsilon$  da seguinte forma:

$$N_q(\epsilon) \sim \epsilon^{-f_q}, \quad (3.11)$$

onde  $f_q$  é a dimensão fractal do subconjunto. Além disso, o conteúdo de cada caixa contribuinte é aproximadamente constante,  $P_q$ . O índice de aglomeração  $\alpha_q$  destas caixas é definido pela relação assintótica,

$$p_q \sim \epsilon^{\alpha_q}. \quad (3.12)$$

Um multifractal é caracterizado pelo espectro  $f_q$  versus  $\alpha_q$ . Desde que  $\chi_0 = N(\epsilon)$ , a quantidade  $f_0$  é a dimensão fractal  $D_0$  do suporte. A função  $f_q$  versus  $q$  aumenta até o valor máximo  $D_0$  e então diminui (ver Fig 3.4). Um fractal simples corresponde neste formalismo ao caso especial  $f_q = \alpha_q = D_0$ .

A eliminação da variável  $q$  entre  $f_q$  e  $\alpha_q$  nos leva a definição do chamado *espectro de singularidades* ou *função  $f(\alpha)$*  [32]. A definição direta de  $\alpha$  e  $f(\alpha)$  pode ser feita da seguinte maneira: para  $\epsilon \rightarrow 0$  em torno de cada ponto do conjunto fractal, temos que

$$p_i \sim \epsilon^\alpha, \quad (3.13)$$

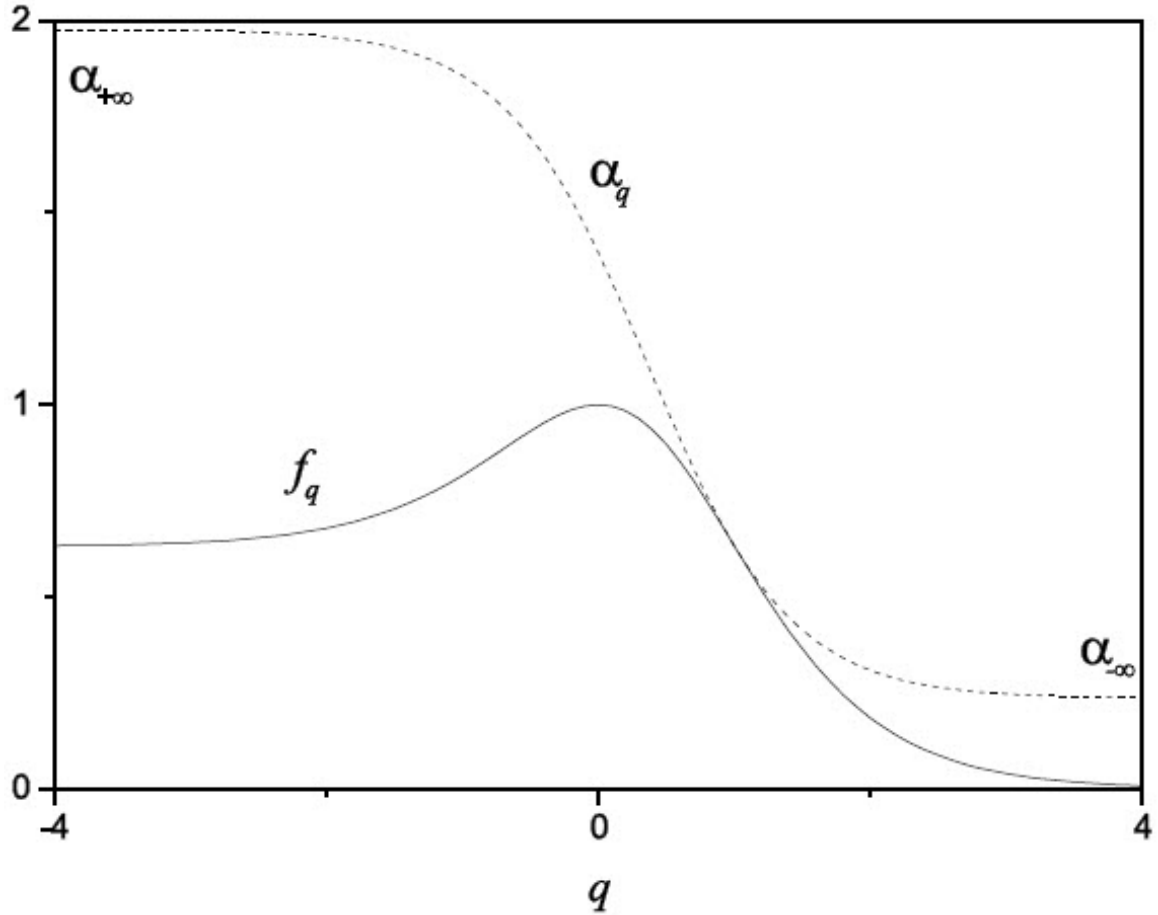


Figura 3.4: Dependência da dimensão fractal  $f_q$  com  $q$  e dependência do índice de singularidade  $\alpha_q$  com  $q$ , para uma distribuição de probabilidade do tipo conjunto de Cantor [47].

onde  $\alpha$  depende da posição. A equação 3.12 define o conjunto de *índices de aglomerados* [31] ou simplesmente a *singularidade* (ou exponte de Hölder [33]). Em um  $\epsilon$  fixo existe, entretanto, várias caixas com uma mesma singularidade  $\alpha$ . O número destas caixas aumenta com  $\epsilon$  segundo a lei de potência,

$$N(\epsilon) \sim \epsilon^{-f(\alpha)}, \quad (3.14)$$

ou seja, estas caixas cobrem um subconjunto de fimensão fractal  $f(\alpha)$ . A variável  $\alpha$  pode tomar valores dentro do intervalo  $[\alpha_{-\infty}, \alpha_{+\infty}]$ , e  $f(\alpha)$  é uma função com uma concavidade para baixo com um máximo em  $D_0$  (ver Fig. 3.5). A função  $f(\alpha)$  de um fractal simples

consiste de apenas um ponto.

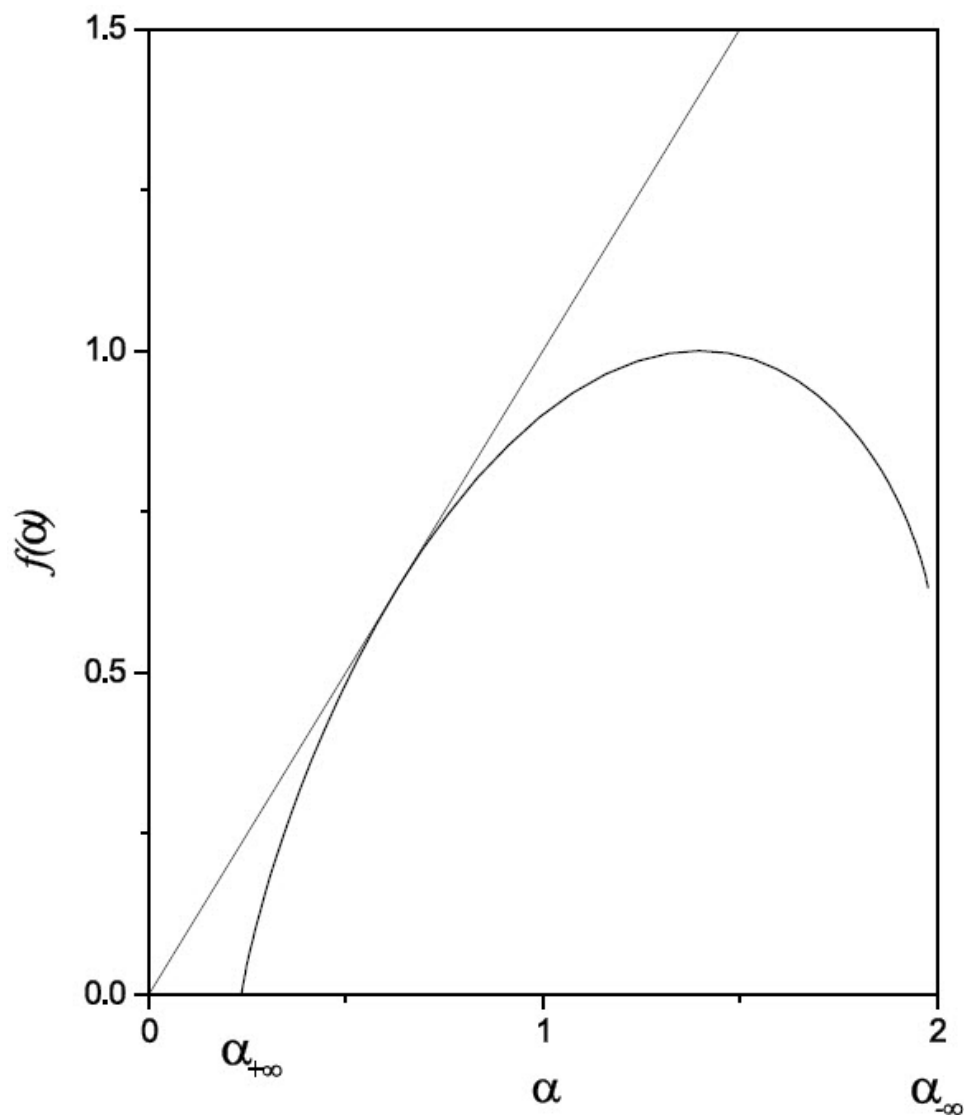


Figura 3.5: Espectro  $f(\alpha)$  para a distribuição de probabilidade mencionada na Fig. 3.4.

### 3.3.2 Dimensão Generalizada

A quantidade  $\chi_q(\epsilon)$  é encontrada a partir de uma lei de potência quando  $\epsilon \rightarrow 0$ ,

ou seja:

$$\chi_q(\epsilon) \sim \epsilon^{(q-1)D_q}, \quad (3.15)$$

onde  $D_q$  é a chamada dimensão generalizada de ordem  $q$  [42, 44, 45, 46, 48]. O fator  $(q - 1)$  é colocado no expoente para inserir automaticamente a relação  $\chi_1(\epsilon) = 0$ . Consequentemente,  $D_q$  são números positivos. Seus valores são monotonicamente decrescentes com  $q$  [48] (ver Fig. 3.4). Para um simples fractal, todos o  $D_q$  são os mesmos.

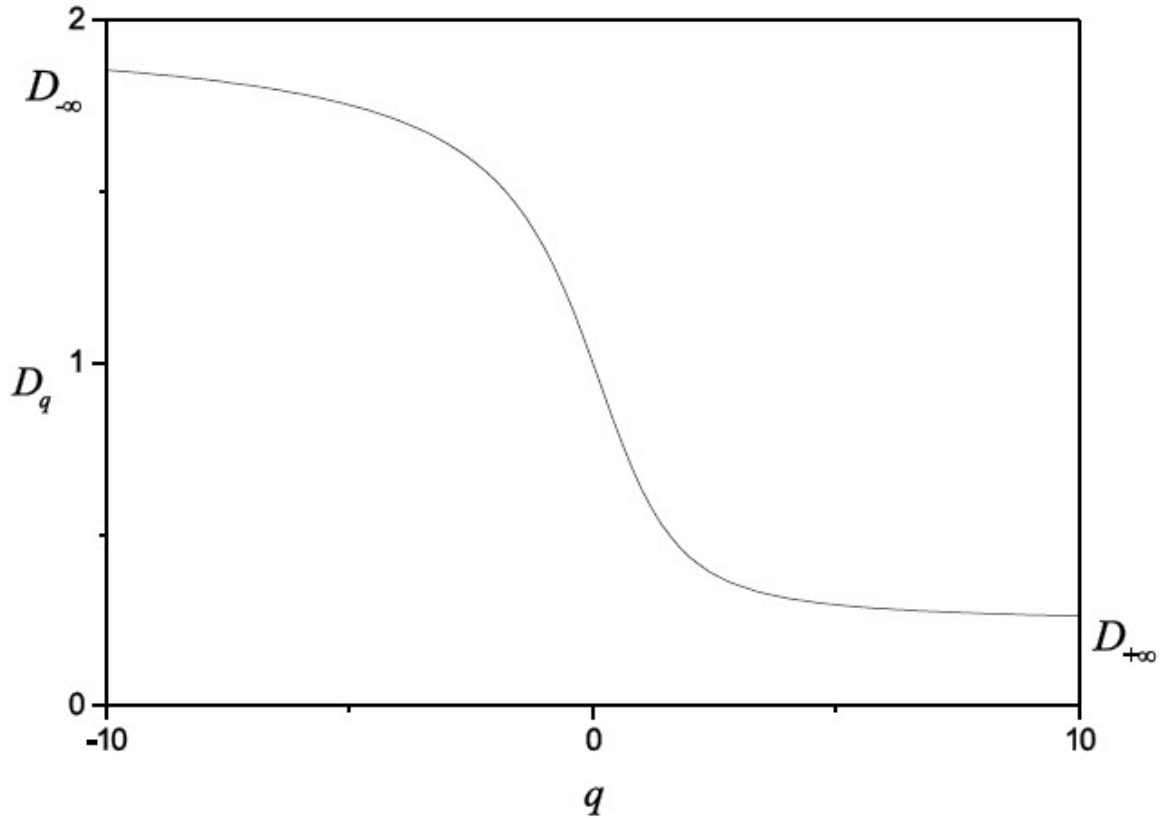


Figura 3.6: Espectro  $D_q$  para a distribuição multifractal descrita na Fig. 3.4.

É fácil conectar a dimensão generalizada com o espectro  $f_q$  versus  $\alpha_q$ . Como a contribuição para  $\chi_q$  é dada pelas caixas com quantidades  $P_q$ , temos que  $\chi_q = N_q(\epsilon)P_q^q$ . Isto implica que, de 3.11, 3.12 e 3.15, temos:

$$(q - 1)D_q = q\alpha_q - f_q \quad (3.16)$$

Para  $D_q = 0$  a relação  $D_0 = f_0$  é recuperada. Além disso, como  $f_q$  é finito, temos

$$D_{\pm\infty} = \alpha_{\pm\infty}.$$

Para encontrarmos uma relação com o espectro  $f(\alpha)$ , devemos levar em conta que  $\chi_q$  pode ser escrita como (ver 3.10, 3.13 e 3.14):

$$\chi_q(\epsilon) \sim \int \epsilon^{q\alpha - f(\alpha)} \quad (3.17)$$

onde  $\alpha$  é uma variável *quasi*-contínua. Como  $\epsilon$  é muito pequeno, o valor dominante na integral será aquele em que o expoente  $\alpha$  for mínimo. Desta forma, de 3.16 temos a seguinte condição:

$$\left. \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_q} = q, \quad (3.18)$$

com  $f_q = f(\alpha_q)$ .  $\alpha_q$ , é, portanto, o valor particular da singularidade (ou índice de aglomeração) em que a derivada de  $f(\alpha)$  é exatamente  $q$ . Como consequência, o espectro  $f(\alpha)$  e o fator  $(1-q)D_q$  estão relacionados, ou seja, eles são uma transformada de Legendre um do outro.

O caso da dimensão generalizada de ordem 1 tem uma importância especial. Da equação 3.16 e de sua derivada, ambas em  $q = 1$ , pode-se encontrar que:

$$D_1 = \alpha_1 = f_1 \quad (3.19)$$

Esta relação junto com a equação 3.18 explica porque as curvas  $f(\alpha)$  e  $\alpha_q$  se tocam em  $q = 1$  e porque  $f(\alpha)$  é tangente a diagonal exata no ponto  $f(\alpha) = \alpha = D_1$ . Além disso, fazendo o limite  $q \rightarrow 1$  em 3.10 e 3.15, vamos obter:

$$-\sum_i P_i \ln P_i \sim D_1 \ln(1/\epsilon). \quad (3.20)$$

A quantidade  $D_1$  mede como a informação (lado esquerdo da equação acima) escala com  $\ln(1/\epsilon)$ . Por esta razão  $D_1$  é chamada de dimensão de informação [49]. Além disso, este conceito tem sido usado para dar uma definição mais precisa de medidas fractais [49]: uma distribuição é dita ser *multifractal* (ou uma distribuição de medidas fractais) se sua dimensão fractal excede sua dimensão de informação.

Existem várias técnicas para se determinar o espectro de singularidade. Nos espectros mais simples pode-se determinar  $f(\alpha)$  analiticamente. No entanto, em outros casos o procedimento padrão é calcular a dimensão generalizada  $D_q$  através do método de contagem de caixas e depois usar a transformada de Legendre (dada pela equação 3.16) para calcular  $f(\alpha)$  com o vínculo dada pela equação 3.18. Nesse caso deve-se utilizar o cálculo numérico, pois é extremamente difícil de se obter a transformada de Legendre analiticamente para distribuições fractais mais complexas. Neste procedimento, comete-se um erro ao se calcular numericamente a derivada na equação 3.18. Um excelente método que evita esse erro foi desenvolvido por Chhabra *et al* [50].

# Capítulo 4

## Método semi-empírico

### 4.1 Introdução

O cálculo pelo método *ab initio* (primeiros princípios) torna o custo computacional muito caro para moléculas médias e grandes. O número de integrais de dois elétrons torna-se muito grande, sendo inviável o cálculo computacional. Tratamos então de contornar este problema adotando aproximações suplementares com parametrização semi-empírica. Estes métodos, os quais utilizamos em nosso trabalho, vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas e podem produzir resultados satisfatório [56]. Neste capítulo apresentamos a teoria para implementação do método de Hückel estendido (eHT), com as necessárias aproximações que permitem buscar soluções para sistemas que possuem Hamiltoniana de solução não exata.

## 4.2 Equação de Schrödinger

De acordo com a mecânica de Hamilton, um sistema de partículas interagentes tem energia total:

$$T + V = E \quad (4.1)$$

A mecânica quântica de Erwin Schrödinger propõe a substituição das energias cinética e potencial por seus operadores:  $T = p^2/2m$  onde  $p = i\hbar\nabla$ , sendo  $V$  proporcional a  $r^{-1}$ .

Assim, a Hamiltoniana total  $H^{TOTAL}$ , independente do tempo para um sistema contendo  $n$  elétrons e  $N$  núcleos se escreve (no Sistema Internacional de Unidades):

$$\sum_{A=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{A<B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A Z_B r_{AB}^{-1} - \sum_A \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A r_{Ai}^{-1} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r_{ij}^{-1} \quad (4.2)$$

Aqui,  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$ ;  $m$  e  $e$  a massa e carga eletrônica;  $Z_A e$  é a carga nuclear,  $r_{ij}$  a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ . As somas envolvendo índices maiúsculos são sobre os núcleos atômicos e os índices minúsculos sobre os elétrons e cada termo da soma tem o seguinte significado:

$\sum_{A=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$ : energia cinética dos núcleos;

$\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ : energia cinética dos elétrons;

$\sum_{A<B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A Z_B r_{AB}^{-1}$ : interação (repulsiva) coulômbica entre núcleos;

$-\sum_A \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A r_{Ai}^{-1}$ : atração coulômbica entre os elétrons e núcleos;

$\sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r_{ij}^{-1}$ : interação (repulsiva) coulômbica entre elétrons.

A equação de Schrödinger para este sistema se escreve:



$$\begin{aligned}
H^{TOTAL}(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n)\Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \\
= E(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n)\Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n)
\end{aligned} \tag{4.3}$$

onde  $\Psi$  é agora uma auto-função para todas as partículas, e  $E$  é a energia total do sistema. Uma vez que cada partícula tem sua trajetória descrita no  $R^3$ , esta é uma equação diferencial parcial com  $3n+3N$  variáveis.

### 4.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Este procedimento consiste em considerar uma separação do problema em duas partes: o movimento dos elétrons e o movimento dos núcleos. Isto é justificado, uma vez que tendo massa muito maior, os núcleos se movem mais lentamente, e não seria um exagero, considerar um "instantâneo" do sistema, com os núcleos fixos enquanto os elétrons passeiam em volta.

Assim o primeiro termo na equação 4.2 é desconsiderado, enquanto o somatório duplo em  $A$  e  $B$  pode ser considerado uma constante de energia que deve ser adicionada à energia total do sistema. Definimos desta forma o operador hamiltoniano eletrônico e a energia total do sistema para uma dada configuração nuclear:

$$H^{el} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_A \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A r_{Ai}^{-1} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r_{ij}^{-1} \tag{4.4}$$

$$E = \epsilon + \sum_{A<B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A Z_B r_{AB}^{-1} \tag{4.5}$$

onde  $\epsilon$  é a energia eletrônica e o segundo termo na equação 4.5 é a energia eletrostática de repulsão nuclear.

Ao lidarmos com tais equações em mecânica quântica, é conveniente introduzir um sistema de unidades apropriado às dimensões atômicas: o sistema atômico de unidades. Neste sistema o operador hamiltoniano eletrônico se reduz a:

$$H^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n Z_A r_{Ai}^{-1} + \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} \quad (4.6)$$

A função de onda deve satisfazer à equação de Schrödinger

$$H^{el}(1, 2, \dots, n)\Psi^{el}(1, 2, \dots, n) = \epsilon\Psi^{el}(1, 2, \dots, n) \quad (4.7)$$

## 4.4 Modelo do Elétron Independente

A equação 4.6 poderia ser separável se não fosse pelo último termo que contabiliza a interação entre os elétrons. O método Hückel estendido usa a aproximação do elétron independente que consiste em ignorar este termo de interação. Discutiremos mais adiante os efeitos desta aproximação que conduz a hamiltoniana a sua forma mais simples:

$$H^{el} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N Z_A r_{Ai}^{-1} \right] \quad (4.8)$$

Assim pode-se procurar por soluções para a função de onda multi-eletrônica na forma de um produto de funções cada uma dependente somente das coordenadas de um único elétron [57]:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n) \quad (4.9)$$

Tais funções  $\psi_i$  são denominadas *orbitais* e o lado direito da equação acima é conhecido como *produto de Hartree*. Da teoria de probabilidades elementar, esta situação

acontece somente quando os eventos associados com cada uma das probabilidades  $\psi_i^2$  são independentes dos demais.

Uma característica muito importante de funções de onda multi-eletrônicas é a necessidade de que sejam anti-simétricas. Uma vez que elétrons são partículas indistinguíveis, nenhuma propriedade física do sistema pode ser afetada pela troca de rótulos de quaisquer dois elétrons. Além disso a condição de serem férmions impõe que a cada permutação de quaisquer dois elétrons, a função de onda total deve mudar de sinal, ou seja:

$$\Psi^{el}(1, 2, \dots, p, q, \dots, n) = -\Psi^{el}(1, 2, \dots, q, p, \dots, n) \quad (4.10)$$

Slater [57] propôs uma forma engenhosa de se construir uma função deste tipo, baseada nas propriedades dos determinantes de matriz, escrevendo a função de onda como uma combinação de produtos de Hatree <sup>1</sup> como abaixo:

$$\Psi^{el}(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) & \psi_2(1) & \bar{\psi}_2(1) & \cdots & \psi_n(1) & \bar{\psi}_n(1) \\ \psi_1(2) & \bar{\psi}_1(2) & \psi_2(2) & \bar{\psi}_2(2) & \cdots & \psi_n(2) & \bar{\psi}_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(2n) & \bar{\psi}_1(2n) & \psi_2(2n) & \bar{\psi}_2(2n) & \cdots & \psi_n(2n) & \bar{\psi}_n(2n) \end{vmatrix} \quad (4.11)$$

Todas estas considerações possibilitam transformar uma equação fiderencial de  $n$  partículas em  $n$  equações separadas, cada uma relacionada a uma única partícula. Assim a equação (4.8) fica da seguinte forma,

$$H^{el} = \sum_{i=1}^n H_i \quad (4.12)$$

onde,

---

<sup>1</sup>as barras acima dos orbitais indicam spin negativo.

$$H_i = H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_A} \quad (4.13)$$

de modo que, após efetuar a separação de variáveis, obtém-se:

$$H\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (4.14)$$

## 4.5 Método Variacional

Uma vez que não existe solução exata para a equação (4.14) é necessário usarmos métodos aproximativos. Neste trabalho adota-se o método variacional, em que se baseia a teoria de Hückel estendido. Este método em sua forma exata é equivalente à solução da equação diferencial e tem a vantagem de fornecer soluções também na forma de funções de onda aproximadas.

Em sua forma exata, o princípio variacional se expressa como abaixo:

$$\delta\epsilon = \delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad (4.15)$$

uma vez que as soluções da equação de Schroedinger fornecem valores estacionários da energia. A aproximação consiste em usar uma função tentativa com parâmetros ajustáveis.

Para um sistema molecular, usamos a aproximação da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) que consiste em expandir a  $\psi_i$  da equação (4.14) numa base de orbitais atômicos  $\phi_\mu$ .

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (4.16)$$

Neste caso, os parâmetros ajustáveis são os coeficientes da expansão.

## 4.6 Equações de Roothaan

De acordo o exposto, a energia total da molécula é dada pela equação:

$$\epsilon_i = \frac{\left\langle \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} | H | \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \right\rangle}{\left\langle \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} | \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \right\rangle} = \frac{\sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu}}{\sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu}} \quad (4.17)$$

onde

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\nu} \rangle \text{ e } S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$$

Em seguida, na equação (4.17) minimiza-se a energia em relação aos coeficientes. Isto leva

a:

$$\delta\epsilon(c_1, c_2, \dots) = \sum_i \frac{\delta\epsilon}{\delta c_i} \delta c_i = 0 \quad (4.18)$$

Para um coeficiente  $c_{\kappa i}$  arbitrário o uso da equação (4.18) leva a equação (4.17) a:

$$\sum_{\mu} (H_{\kappa\mu} - \epsilon_i S_{\kappa\mu}) c_{\mu i} = 0 \quad (4.19)$$

lembrando-se que  $H_{\kappa\mu} = H_{\mu\kappa}$  e  $S_{\kappa\mu} = S_{\mu\kappa}$ . A equação acima deva ser satisfeita para  $\kappa = 1, 2, \dots, m$ , onde  $m$  é a dimensão da base escolhida que juntamente com a condição de normalização

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} S_{\mu\nu} c_{\nu i} = 1$$

fornece o conjunto de coeficientes  $c_{\mu i}$ .

A equação (4.19) (um sistema linear de equações de dimensão  $m$ ) foram obtidas originalmente e independentemente por Hall [58] e Roothaan [59], são conhecidas por *equações de Roothaan* e podem ser escritas em forma matricial:

$$[\mathbf{H} - \epsilon\mathbf{S}]c = 0$$

A condição para soluções não triviais da equação acima é que:

$$[\mathbf{H} - \epsilon\mathbf{S}] = 0$$

conhecida como *equação secular* que, quando desenvolvida, dá origem a uma equação de grau  $m$ , possuindo portanto  $m$  raízes que são os autovalores de  $H_i$ . A cada autovalor corresponde um conjunto de coeficientes  $c_{\mu i}$  que definem a auto-função correspondente  $\psi_i$ .

Como a hamiltoniana  $H_i$  representa a interação de 1 elétron com  $N$  núcleos, essa auto-função é denominada orbital molecular.

## 4.7 Método de Hückel Estendido

### 4.7.1 Método de Hückel

Em verdade, o procedimento descrito acima parece ser trivial, e parece também que esta altura estamos aptos a realizar todos os cálculos necessários. Porém, os elementos de matriz da equação (4.19) não podem ser trivialmente obtidos.

Hückel enquanto estudava moléculas aromáticas [60] propôs a substituição dos elementos de matriz  $H$  por parâmetros empíricos, e considerando somente os orbitais  $\pi$  obteve soluções de grande elegância e concisão. Embora extremamente simples do ponto de concepção teórico formal, foi capaz de descrever importantes propriedades químicas dessas moléculas obtendo por isso enorme popularidade.

No método de Hückel a base atômica é constituída pelos orbitais  $\pi$ , um orbital atômico por átomo, sendo então a base da mesma dimensão do número de átomos do sistema. Os elementos de matriz diagonais são dados por um parâmetro  $\alpha$  e os elementos não diagonais são nulos com exceção dos pares de orbitais vizinhos, quando  $H_{\mu\kappa} = \beta$ , um termo de ligação. A matriz recobrimento é a matriz identidade, e esta aproximação é

chamada recobrimento nulo.

## 4.7.2 Método de Hückel Estendido - eHT

Neste método proposto por Roald Hoffmann [61] em 1963, considera-se mais de um orbital atômico por átomo. Esta base, conhecida como base de valência, exclui somente os orbitais atômicos do caroço como por exemplo o nível 1s para o átomo de carbono<sup>2</sup>. Esta é a mudança mais significativa em relação ao método de Hückel. Em seguida observa-se que neste método, nenhum elemento de recobrimento da matriz **S** é ignorado, mesmo levando-se em conta que os recobrimentos se aproximam de zero com o aumento da distância entre o par de orbitais atômicos. No método eHT assim como no método de Hückel simples o nível de Fermi é definido como sendo o último orbital ocupado.

### Orbitais de Slater

A solução da equação de Schroedinger para átomos hidrogenóides pode ser escrita na forma:

$$\phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

com  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  sendo as coordenadas esféricas centradas no átomo. As soluções  $R_{nl}$  e  $Y_{lm}$  são respectivamente os polinômios de Laguerre associados e os harmônicos esféricos. Com estas funções chamadas hidrogenóides algumas integrais podem se mostrar muito difícil de serem resolvidas. A limitação se encontra em estabelecer os nodos da parte radial.

Slater propôs uma forma analítica mais simples, sem nodos, e que são conhecidas como orbitais de Slater. Esta aproximação analítica é moldada por uma função exponencial

---

<sup>2</sup>outras bases podem ser definidas. *base mínima*, *base estendida* ou *base completa* veja referência [57] para maiores detalhes.

decrecente <sup>3</sup>

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (4.20)$$

que são funções do parâmetro  $\zeta = (Z - s)/n^*$ , onde  $s$  é uma constante e  $n^*$  um número quântico principal efetivo. O método eHT usa também argumentos empíricos para definir  $\zeta$ .

Abaixo estão apresentadas explicitamente as funções radiais, para os três primeiros números quânticos principais.

$$R_{1s}(r) = 2\zeta^{\frac{3}{2}} \exp(-\zeta r)$$

$$R_{2s}(r) = R_{2p}(r) = \left(\frac{4\zeta^5}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r \exp(-\zeta r)$$

$$R_{3s}(r) = R_{3p}(r) = \left(\frac{16\zeta^7}{15}\right)^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-\zeta r)$$

$$R_{3d}(r) = c_1 \left(\frac{16\zeta_1^7}{15}\right)^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-\zeta_1 r) + c_2 \left(\frac{16\zeta_2^7}{15}\right)^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-\zeta_2 r)$$

## Matriz do Hamiltoniano Eletrônico

Analiticamente, cada elemento da matriz é descrito por:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi(i) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right] \phi_\nu(i) d^3r \quad (4.21)$$

Em princípio, cada um destes termos pode ser explicitamente calculado. Este procedimento pode custar considerável esforço computacional e não conduzir a resultados exatamente superiores em precisão. Sendo um método semi-empírico o método de Hückel estendido utiliza na construção desta matriz quantidades experimentais, por exemplo, os elementos  $H_{\mu\mu}$  representam a energia de um elétron em presença dos núcleos, no orbital atômico

---

<sup>3</sup>Para maiores detalhes veja[57].



$\phi_\mu$ . Estando  $\phi_\mu$  centrado em um determinado núcleo, a interação eletrostática do elétron com este núcleo é muito maior que com os núcleos vizinhos. Se desprezamos a interação do elétron com esses últimos,  $H_{\mu\mu}$  passa a representar a energia de ionização, dentro do modelo de um elétron. No método eHT este termo é obtido empiricamente, a partir dos potenciais de ionização eletrônicos para o orbital  $\phi_\mu$ . Para os elementos  $H_{\mu\nu}$  fora da diagonal, conhecidos como integrais de ressonância o método utiliza a chamada aproximação de Wolfsberg-Helmholtz,

$$H_{\mu\nu} = 0.5K S_{\mu\nu}(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) \quad (4.22)$$

sendo a constante  $K$  modificada para evitar o problema da "mistura contra intuitiva de orbitais atômicos", a qual não será discutida neste trabalho.  $K$  é então dado por [61]

$$K = k + \Delta^2 + \Delta^4(1 + k)$$

$$\Delta = \frac{H_{\mu\mu} - H_{\nu\nu}}{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}}$$

o parâmetro  $k$  recebe o valor 1.75.

# Capítulo 5

## Resultados

Nesta seção vamos apresentar resultados numéricos do espectro de energia para nanofios quasi-periódico tipo Fibonacci e Randômico, compostos por átomos de Si e Ge.

Para cada termo da sequência de Fibonacci (a partir da segunda até a décima quarta), geramos a cadeia atômica de Si-Ge conforme descrito anteriormente, e com o método Hückel Estendido - **eHT** calculamos as auto-energias de todos os nanofios (cadeias atômicas de comprimentos diferentes). Para completar, investigamos também a cadeia atômica para uma sequência aleatória de Si-Ge, aumentando o número total de átomos de acordo com o número Fibonacci  $n = 3, 4, 5, \dots$ , a fim de compará-lo com a sequência de Fibonacci. Nós consideramos aqui apenas um cálculo de energia de um único ponto (single point) para evitar uma alteração na geometria inicial e a ruptura da condição quasi-periódicas (ou aleatória). Na figura 5.1, mostramos os espectros das auto-energias para cada cadeia atômica de Fibonacci. E na figura 5.2 temos os espectros das auto-energias para o caso aleatória. Podemos notar que o número de níveis de energia correspondente ao orbital molecular, é equivalente a  $4F_n$  para cada  $n = 3, 4, 5, \dots$ , onde  $F_n$  é o número de Fibonacci, tanto para a sequência de Fibonacci como para a sequência aleatória.

Aparentemente, essa distribuição mostra um aspecto fractal para a sequência de Fibonacci e randômica para a sequência aleatória, apenas para as energias positivas, i.e. os estados com auto-energias negativas (bonds states) das cadeias atômicas não são afetadas pela distribuição de Fibonacci ou randômica, apenas os estados com auto-energias positivas (anti-bonds states) são afetados pela distribuição de Fibonacci ou randômica.

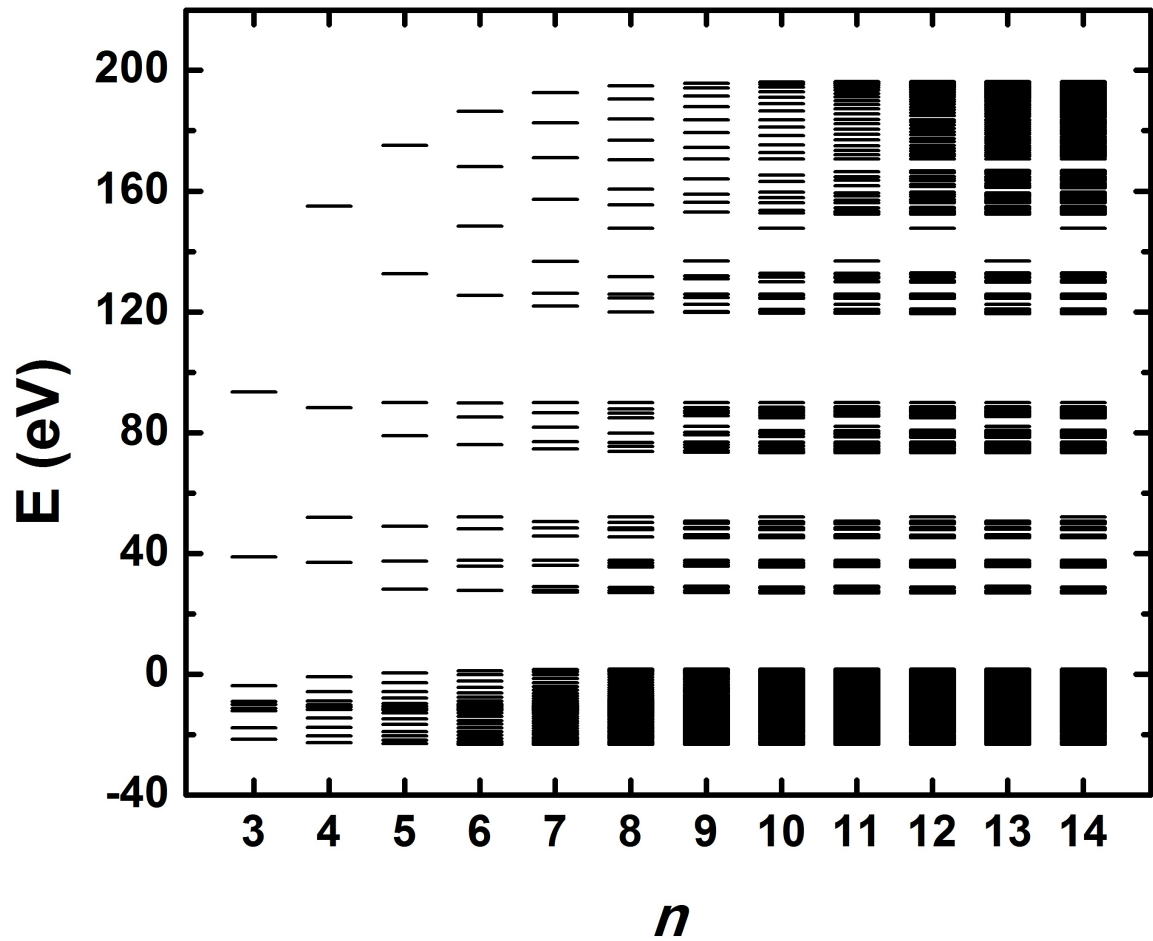


Figura 5.1: Níveis de energia em função do número de geração para uma cadeia atômica de Fibonacci.

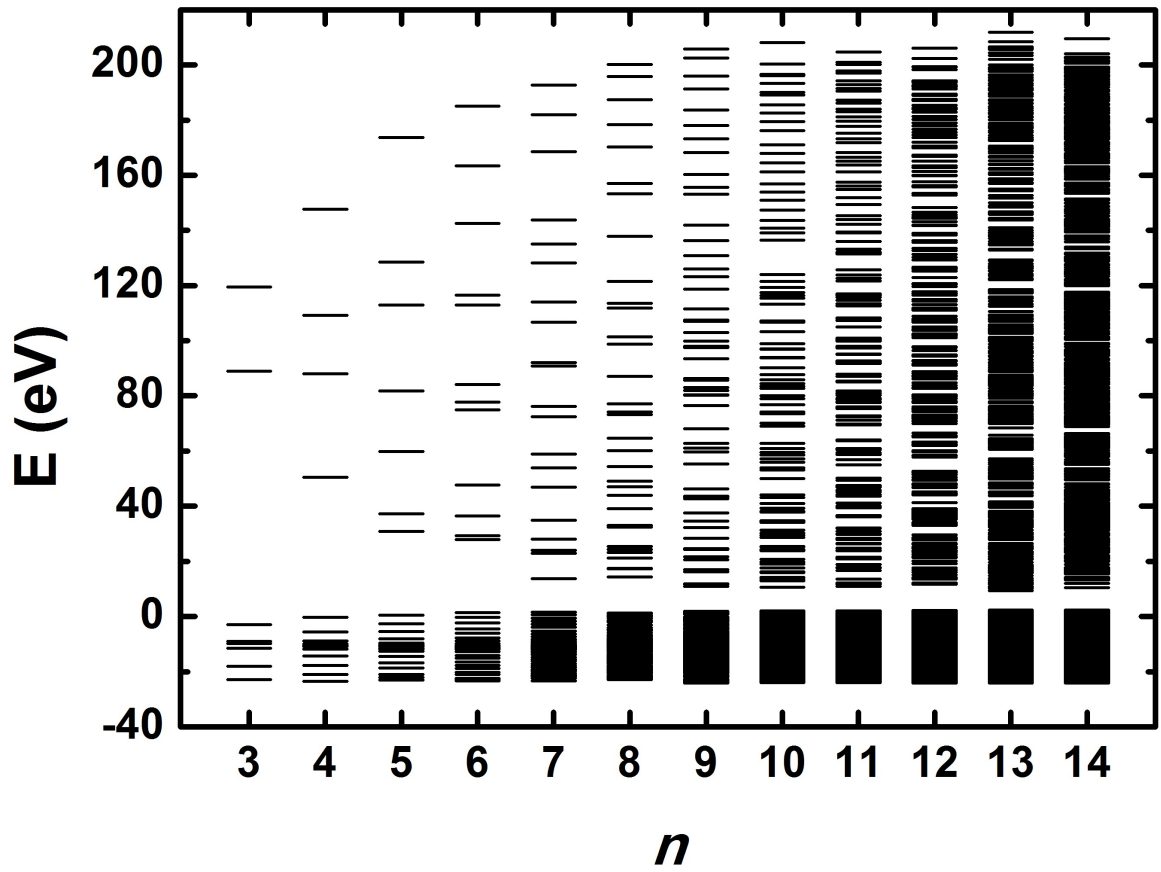


Figura 5.2: Níveis de energia em função do número de geração para uma cadeia atômica aleatória.

Para verificar a fractalidade é necessário calcularmos a lei de potência para a soma das auto-energias  $\Delta = \sum_i E_i$  para cada geração. A figura 5.3 é obtida de 5.1 e 5.2 somando-se os níveis de energias de cada geração de Fibonacci. A fractalidade é a assinatura de sistemas quasi-periódicos, e portanto possui uma lei de potência bem definida. Esta lei é obtida quando somamos os níveis de energia nas figuras 5.1 e 5.2, e se deve ao fato de que nas figuras 5.1 e 5.2, o sistema se defragmenta para altas gerações do número de Fibonacci, fazendo com que tal sistema convirja para um conjunto de Cantor.

Para evidenciar essa lei de potência, na figura 5.3 temos  $\log(\Delta)/(\log(F_n + 1.9577))$ , versus  $\log(F_n)$ , só para as auto-energias positivas das figuras 5.1 e 5.2. Podemos observar na figura 5.3 que apenas a sequência de Fibonacci converge para a uma lei de potência  $\Delta \sim (F_n)^\delta$  quando o número de geração, e conseqüentemente o tamanho da cadeia, aumenta. Também podemos observar que o expoente  $\delta$  nessa lei de potência é próxima à unidade, sendo o expoente o mesmo para um conjunto de Cantor triádico [51]. Pode ser facilmente mostrado que, para um discreto conjunto de Cantor triádico definido no intervalo  $[0,1]$ , a soma dos níveis é  $\Delta = \sum_i E_i = N/2$ , onde  $N = 2^m$  é o número de níveis. Conseqüentemente, a lei de potência é  $\ln(\Delta) = \ln(N) - \ln(2)$ , indicando que o expoente para este caso é igual a 1. Para o conjunto de Cantor multifractal generalizado, pode ser demonstrado essa mesma lei de potência  $\Delta \sim N^\delta$ , onde  $\delta \cong 1$  surge.

Por outro lado, se compararmos esta lei de potência com os obtidos para a equação de Schrödinger tight binding (TBSE) unidimensional quasi-periódica [52, 53], podemos notar que a lei de potência é diferente. Isto é devido aos autores considerarem o teorema de Bloch para cada geração de Fibonacci e, conseqüentemente, obter energias ligadas, formando bandas. Desta forma, estas bandas se tornam cada vez mais rarefeitas quando o número das gerações de Fibonacci aumentam, tendendo a uma distribuição de energia

fractal quando o número de gerações tende a infinito. Isto é caracterizado pela lei de potência  $\Delta \sim (F_n)^{-\delta}$ , com  $0 < \delta < 1$ . No entanto, em nossa caso ocorre o contrário, temos que o número de autovalores (ou níveis de energia) aumenta quando o número das gerações de Fibonacci aumenta, tendendo a formar uma distribuição fractal no infinito.

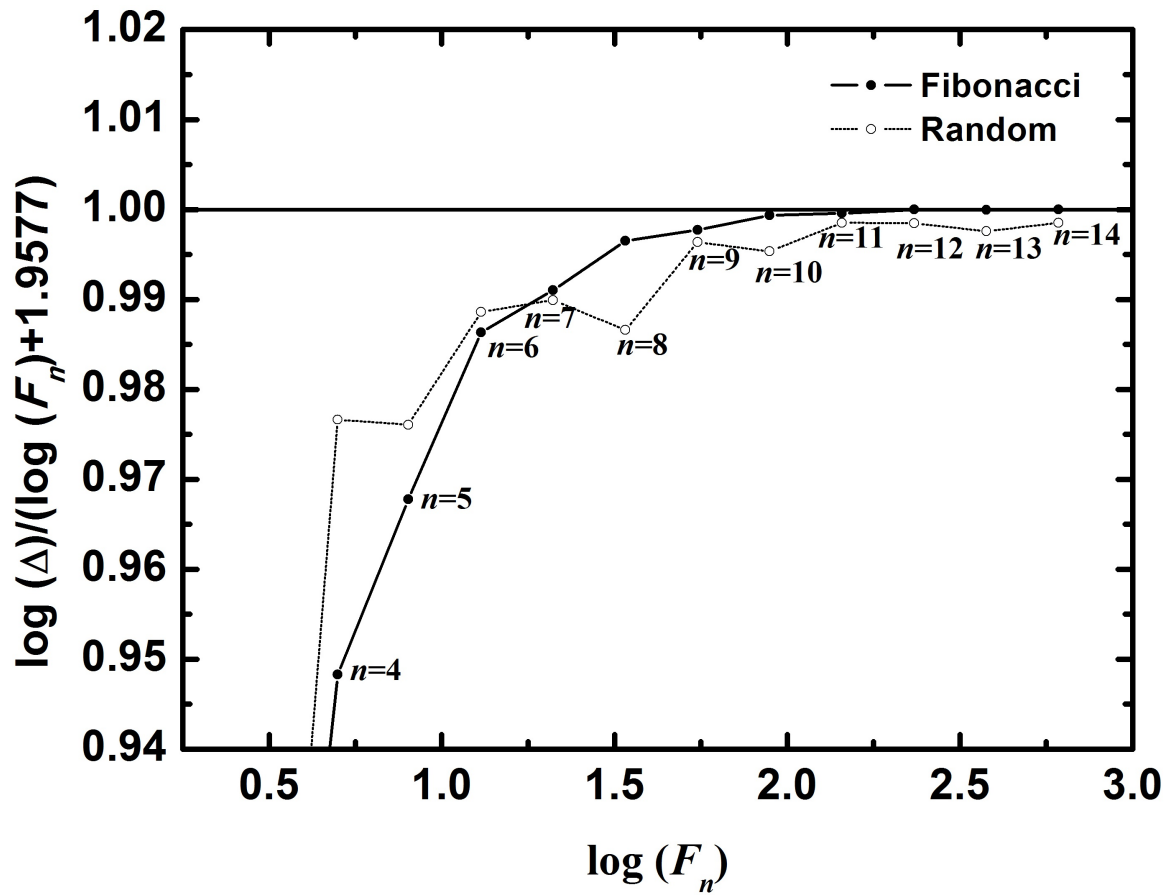


Figura 5.3: Lei de potência normalizada. O valor  $(\log(F_n + 1.9577))$  é para normalizar a curva *log-log* de Fibonacci



Para melhor caracterizar as propriedades fractais dos níveis de energia positiva, temos na figura 5.4 e 5.5, o espectro de singularidade  $f(\alpha)$ , para as energias das cadeias atômicas de Fibonacci. Neste caso, temos uma paridade nesse espectro, ou seja, para número de geração par, temos uma curva típica multifractal suave, com forma de uma parábola assimétrica (para uma revisão ver [54]), indicando que os espectros de energia é um multifractal, e para geração de números ímpares, temos uma curva multifractal, com padrão diferente, principalmente próximo ao extremo  $\alpha_{max}$ , mas com formas semelhantes de uma parábola assimétricas, indicam que temos uma outra distribuição fractal. Em todas as curvas, temos pontos de características onde  $f(\alpha) = \alpha$  e o valor máximo de  $f(\alpha)$  é de 1. Especificamente, o valor máximo de  $f(\alpha)$  é igual a 1 devido à normalização para o intervalo  $[0,1]$  da medida (no nosso caso, o espectro normalizado) no método numérico de Chhabra et al. [55]. Além disso, os extremos  $\alpha_{min}$  e  $\alpha_{max}$  da abscissa das curvas  $f(\alpha)$  representam o expoente mínimo e o máximo da singularidade  $\alpha$ , que funciona como um peso adequado no espaço recíproco. Na verdade,  $\alpha_{min} = \lim_{N' \rightarrow +\infty} D_q$  e  $\alpha_{max} = \lim_{N' \rightarrow -\infty} D_q$  caracteriza as propriedades de escala da região mais concentrada e mais rarefeito da intensidade medida, respectivamente. O valor de  $\Delta\alpha = \alpha_{min} - \alpha_{max}$  pode ser usado como um parâmetro que reflete a aleatoriedade da intensidade medida. Na figura 5.6, mostramos a evolução desses extremos  $\alpha_{min}$  e  $\alpha_{max}$  em função do número de geração, evidenciando a convergência dos espectros de dois tipos de multifractal, um par e outro ímpar.

Para complementar, nós mostramos nas figuras 5.7 e 5.8 o  $f(\alpha)$  para a cadeia atômica aleatória pares e ímpares. Como podemos ver, não tem um padrão como no caso de Fibonacci e não converge para uma distribuição multifractal. Além disso, a curva  $f(\alpha)$  tende a fechar com o aumento da cadeia. Isto significa que a medida da distribuição tende a uma linha reta, no nosso caso, uma distribuição de bandas, como podemos observar na

figura 5.8. Para mostrar a evolução destas curvas  $f(\alpha)$ , temos na figura 5.8 os extremos  $\alpha_{min}$  e  $\alpha_{max}$  versus o número da geração. Podemos notar que não converge para uma curva multifractal.

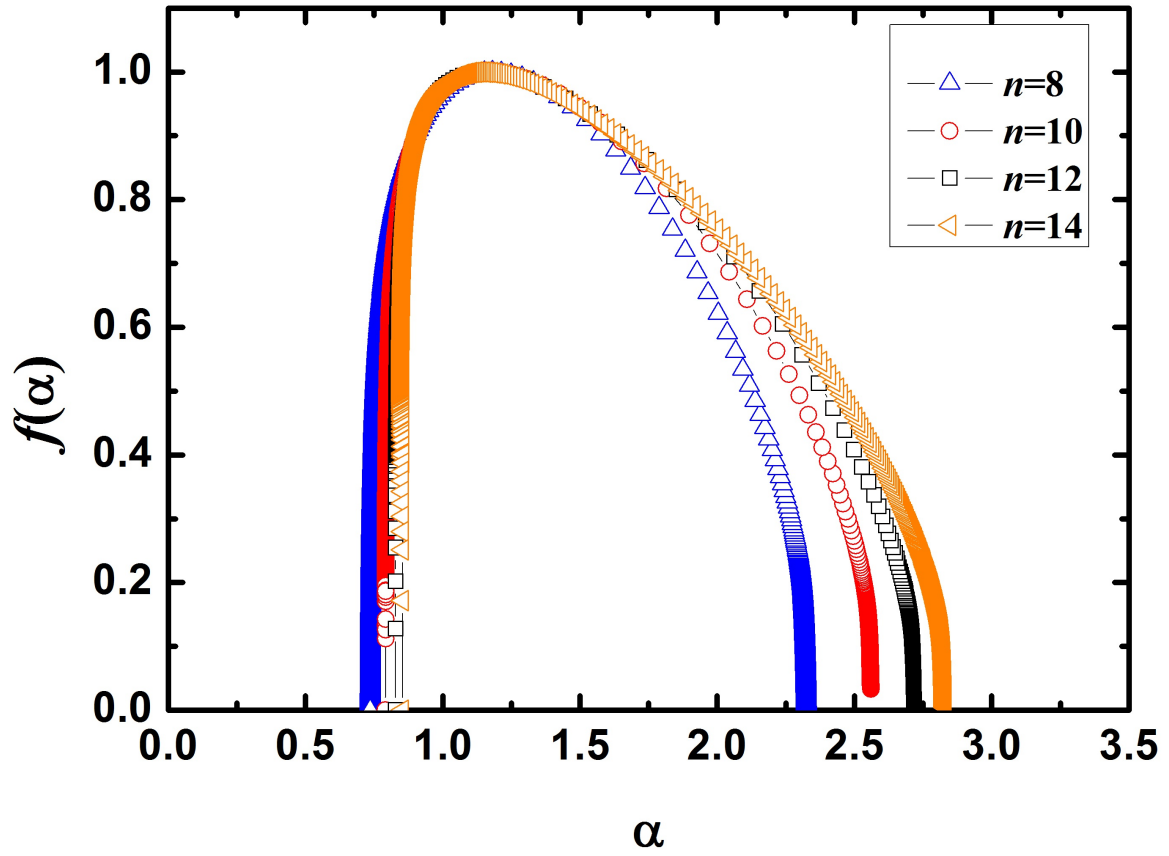


Figura 5.4: Spectro de singularidade  $f(\alpha)$  para as energias das cadeias atômicas das gerações de Fibonacci par.

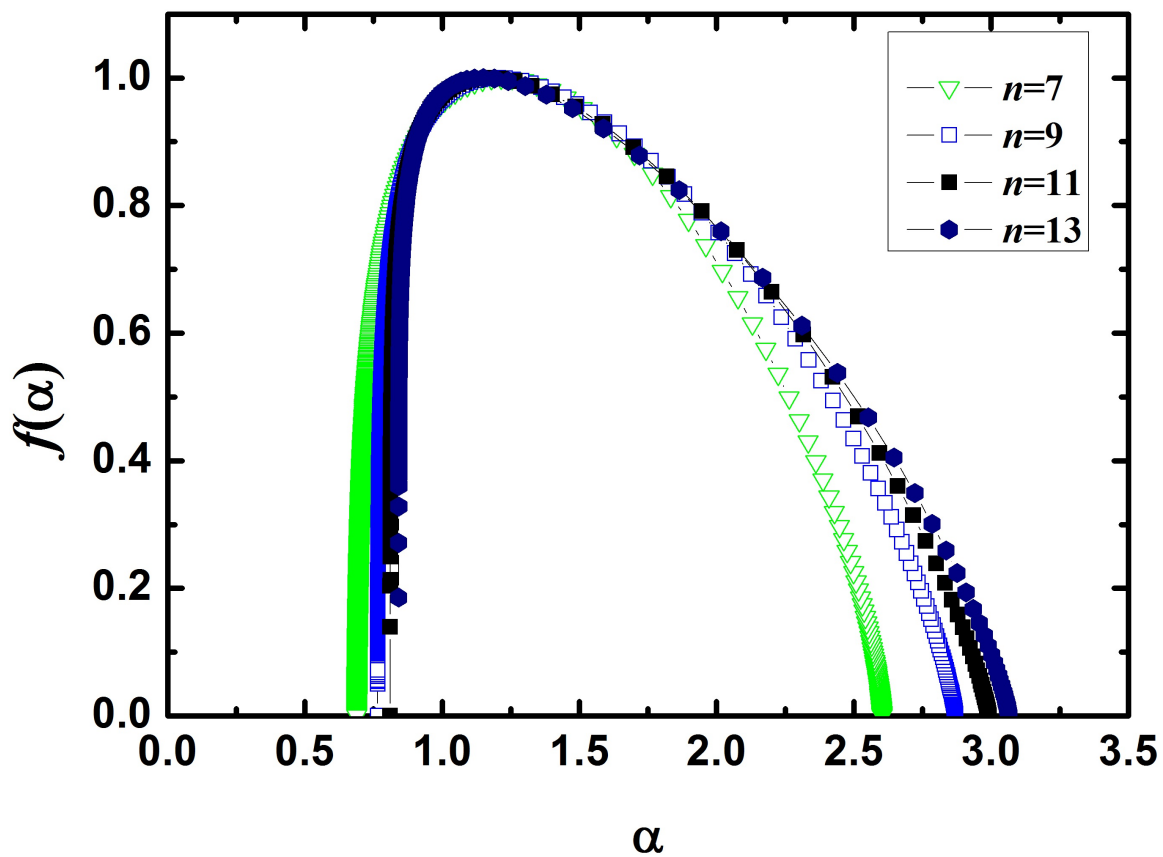


Figura 5.5: Spectro de singularidade  $f(\alpha)$  para as energias das cadeias atômicas das gerações de Fibonacci ímpar.

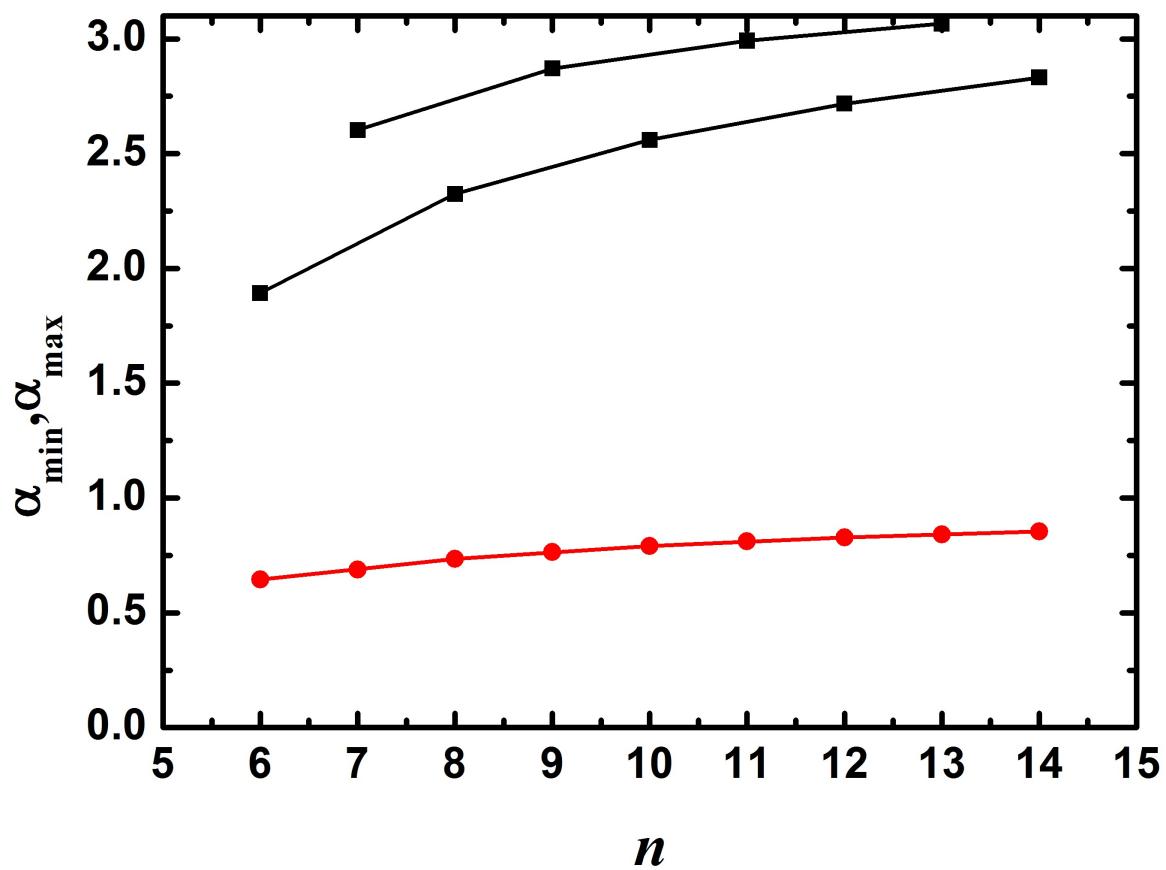


Figura 5.6: Extremos  $\alpha_{\min}$  e  $\alpha_{\max}$  da função  $f(\alpha)$  em função do número da geração de Fibonacci.

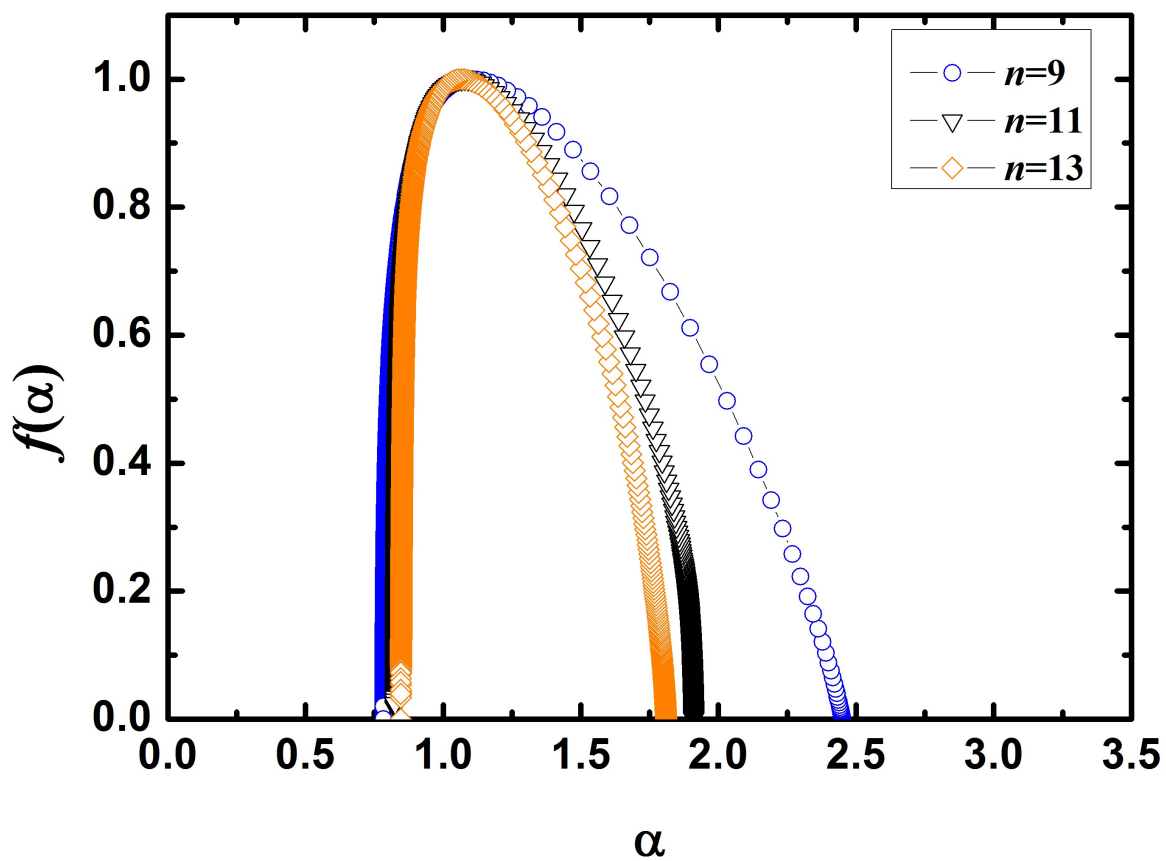


Figura 5.7: Spectro de singularidade  $f(\alpha)$  para as energias das cadeias atômicas das gerações aleatórias par..

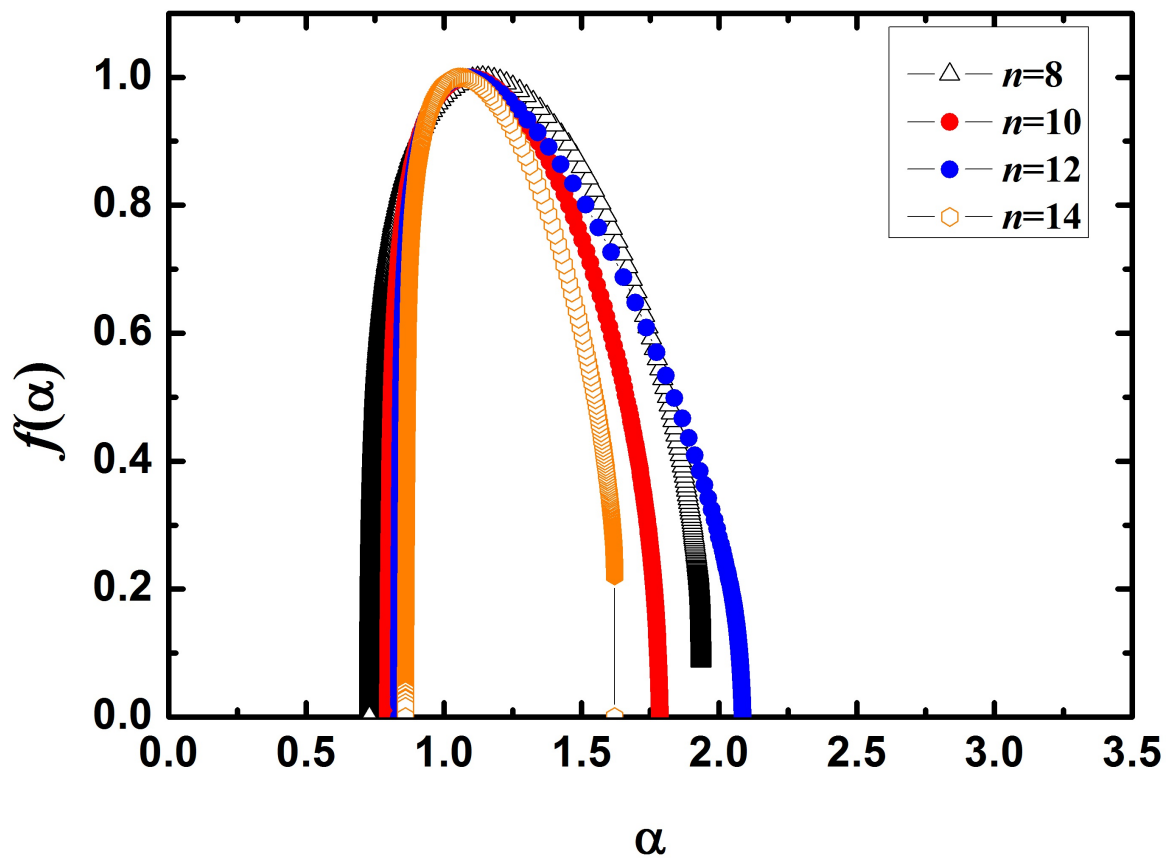


Figura 5.8: Spectro de singularidade  $f(\alpha)$  para as energias das cadeias atômicas das gerações aleatórias ímpar.

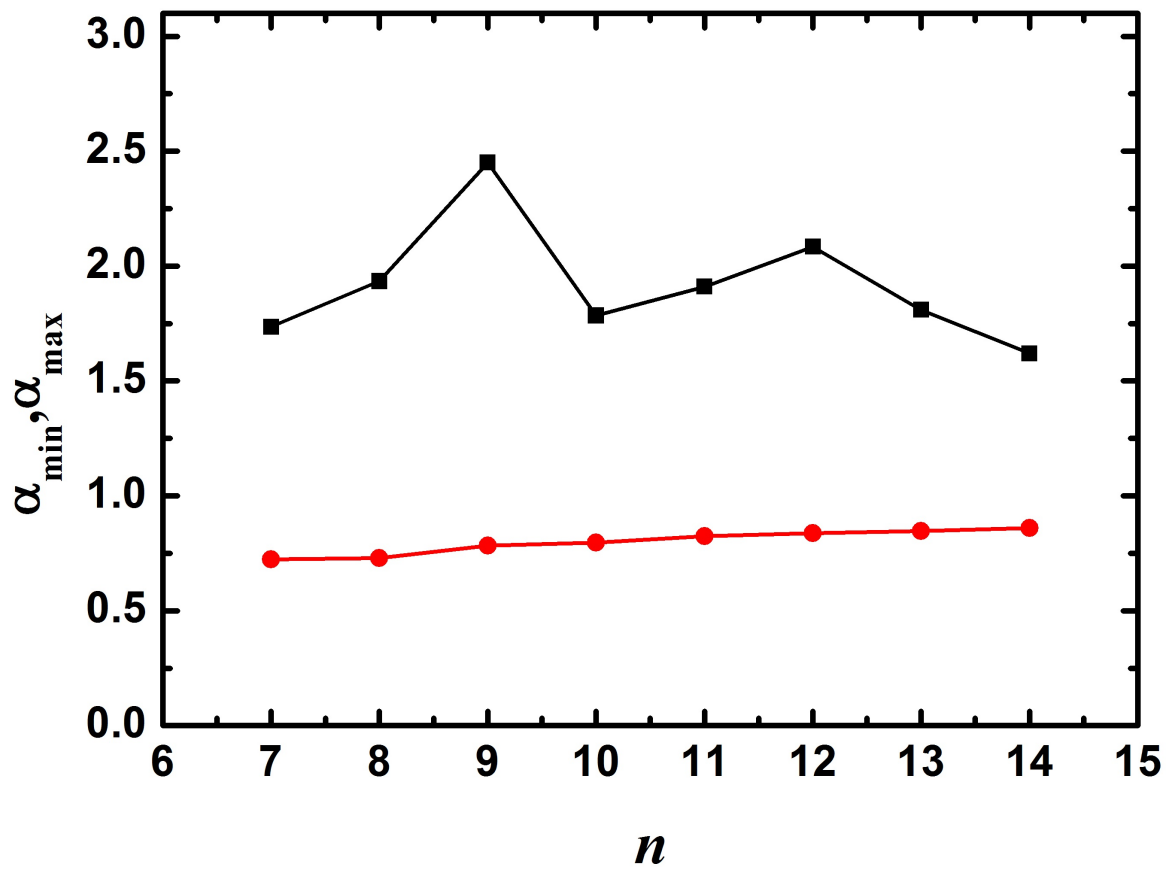


Figura 5.9: Extremos  $\alpha_{min}$  e  $\alpha_{max}$  da função  $f(\alpha)$  em função do número da geração aleatória.



# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas Futuras

O estudo das propriedades eletrônicas de nanoestrutura quasi-peródica é um campo de pesquisa que se mantém muito ativo na atualidade. Neste trabalho investigamos a propagação do espectro de energia em nanofios crescidos obedecendo uma sequência quasi-periódica, que se fundamenta em regra de recorrência específica. Neste caso, resolvemos dispor os átomos de Si e Ge de maneira a obedecer a sequência de Fibonacci. As sequências quasi-periódicas fornecem características novas aos espectro, como observamos, por exemplo, quando analisamos a fragmentação do espectro de energia em função das gerações de Fibonacci. Os níveis de energia aumentam à medida que aumentamos o número da geração da sequência de Fibonacci. Além disso, a forma do espectro lembra um conjunto de Cantor, e como um objeto fractal, exibe a característica de auto-similaridade.

Em resumo, nós investigamos cadeias atômicas quasi-periódicas e randômica de Si-Ge, usando a metodologia Hückel Estendido. Nossos cálculos mostram claramente um aspecto fractal na distribuição das auto-energias com o aumento da geração de Fibonacci, i.e. a inclusão de uma estrutura mais complexa com 4 orbitais por átomos não quebra a

propriedade principal desse sistema: a multifractalidade. Curiosamente, apenas os modos anti-bound exibem as propriedades multifractais caracterizadas nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6. Por outro lado, na cadeia aleatória que são criadas com o mesmo número de átomos da cadeia de Fibonacci, não temos nenhuma propriedade fractal nos modos anti-bond, já que são distribuídos de forma aleatória com o aumento da cadeia (ver figuras 5.7, 5.8 e 5.9) e, portanto, não apresentam uma lei de escala (ver figura 5.3). Também descobrimos que o número de níveis de energia (correspondente ao número de orbitais moleculares) é igual a  $4F_n$  e o número de orbital ocupado é igual a  $2F_n$ , como esperado. Em comparação com outros modelos, o método utilizado aqui são mais realistas e poderia dar mais informações físicas não explorados na literatura. Esperamos que o presente trabalho possa estimular novos desenvolvimentos nas cadeias quasi-periódicas.

Baseados nos resultados que encontramos e que descrevemos neste trabalho, as possíveis extensões deste trabalho são as seguintes:

1- Podemos substituir os átomos Si e Ge nos nanofios de Fibonacci e obter novos espectros, ou apenas inverter os átomos Si e Ge.

2- Podemos crescer os nanofios quasi-periódico utilizando outras sequências matemáticas tais com Thue-Morse e período duplo, que possuem características distintas da sequência de Fibonacci.

3- Descrever as propriedades fractais em sistemas bidimensionais crescidos com sequências quasi-periódicas.

Este capítulo encerra nossas conclusões a respeito das propriedades eletrônicas de nanofios. Esperamos que este trabalho sirva de apoio a novas pesquisas nesta área, potencialmente mais importante, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico.

# Referências Bibliográficas

- [1] S. M. Sze, *Materiais e Dispositivos Eletrônico*, 2nd edição. Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [2] J. Corbett, P.A. McKeown, G.N. Peggs, R. Whatmore, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, Volume 49, (2000).
- [3] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. Kim e C. M. Lieber, *Science* 294, 1313 (2001).
- [4] Y. Cui e C. M. Lieber, *Science* 291, 851 (2001).
- [5] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951 (1984).
- [6] D. Levine, P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2477 (1984).
- [7] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* 10, 266 (1984).
- [8] E. L. Albuquerque, M.G. Cottam, *Polaritons in Periodic and Quasiperiodic Structures*, Elsevier, Amsterdam, (2004).
- [9] F. Axel, J. Peyrière, *C. R. Acad. Sci. de Paris* 306, 179 (1988).
- [10] F. Axel, H. Terauchi, *Phys. Rev.* 66, 2223 (1991).

- [11] K. Bajema, R. Merlin, *Phys. Rev. B* 36, 4555 (1987).
- [12] R. Merlin, K. Bajema, R. Clarke, F. Y. Juang, and P. K. Bhattacharya, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1768 (1985).
- [13] M. Kohmoto and J. R. Banavar, *Phys. Rev. B* 34, 563 (1984).
- [14] T. J. Cooke, *Botanical Journal of the Linnean Society* 150, 3 (2006).
- [15] A. Thue, *Norske Vididensk. Selsk. Skr. I.* 7, 1 (1906).
- [16] M.J.S.; Zoebisch, E.F.; Healy, E.F.; Stewart, J.J.P. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902, (1985).
- [17] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951 (1984).
- [18] M. Kohmoto and Y. Oono, *Phys. Lett. A* 102, 145 (1984).
- [19] M. Kohmoto and B. Sutherland, and C. Tang, *Phys. Lett. B* 35, 1020 (1987).
- [20] M. Kohmoto, L. P. Kadanoff, and C. Tang, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1870 (1983).
- [21] M. S. Vasconcelos and E. L. Albuquerque, *Physica B* 222, 113 (1996).
- [22] C. G. Bezerra and E. L. Albuquerque, *Physica A* 245, 379 (1997).
- [23] W. Widom, D. Bensimon, L. P. Kadanoff, and S. J. Shenker, *J. Stat. Phys.* 32, 443 (1983).
- [24] I. Procaccia, Proceedings of Nobel Symposium on Chaos and Related Problems. *Phys. Scr.* T9, 40 (1985)].

- [25] T. C. Halsey, M. H. Jensen, I. Procaccia L. P. Kadanoff, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. A* 33, 1441 (1986).
- [26] C. G. Bezerra, E. L. Albuquerque and E. Nogueira Jr., *Physica A* 267, 124 (1999).
- [27] M. S. Vasconcelos and E. L. Albuquerque, *Phys. Rev. B* 57, 2826 (1998).
- [28] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena* (World Scientific, Singapore, 1989).
- [29] A. L. Olemskoi and A. Ya. Flat, *Phys. Uspekhi* 36, 1087 (1993).
- [30] G. Paladin and A. vulpiani, *Phys. Rep.* 156, 148 (1987).
- [31] T. C. Halsey, P. Meakin, and I. Procaccia L. P. Kadanoff, and B. I. Schraiman, *Phys. Rev. A* 33, 1141 (1986).
- [32] W. F. Ganong, *Review of Medical Physiology*, 8th Ed. Lange Medical Publications, California, (1977).
- [33] B. B. Mandelbrot, *Les Object Fractals* Flammarion, Paris, (1975).
- [34] B. B. Mandelbrot, *Fractals: Form, Chance and Dimension* Freeman, San Francisco, (1977).
- [35] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco, (1982).
- [36] G. Cantor, *Mathematische Annalen* 21, 545 (1983).
- [37] A. Coniglio, *Physica A* 140, 51 (1986).
- [38] L. de Areangelis, S. Redner, and A. Coniglio, *Phys. Rev. B* 31, 4725 (1985).
- [39] T. C. Halsey, P. Meakin, and I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.* 56, 854 (1986).
- [40] C. Amitrano, A. Coniglio, and F. di Liberto, *Phys. Rev. Lett.* 57, 1016 (1986).

- [41] Y. Hayakawa, S. Sato, and M. Matsushita, *Phys. Rev. A* 36, 11963 (1987).
- [42] B. B. Mandelbrot, *J. Fluid Mech* 62, 331 (1974).
- [43] B. B. Mandelbrot, *Fractals and Multifractals: Noise Turbulence and Galaxies*. Springer, New York, (1988).
- [44] A. Rényi, *Probability Theory*. North Holland, Amsterdam, (1970).
- [45] P. Grassberger, *Phys. Lett. A* 97, 227 (1983).
- [46] P. Grassberger, *Phys. Lett. A* 107, 101 (1985).
- [47] T. Tél, *Z. Naturforsch* 43a, 1154 (1988).
- [48] H. G. E. Hentschel and I. Procaccia, *Physica D* 8, 435 (1983).
- [49] D. Farmer, *Z. Naturforsch* 37a, 1304 (1982).
- [50] A. B. Chhabra and R. V. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1327 (1989).
- [51] C. Tsallis, L.R. da Silva, R.S. Mendes, R.O. Vallejos, and A.M. Mariz, *Phys. Rev. E* 56, R4922 (1997).
- [52] M. Kohmoto and Y. Oono, *Phys. Lett. A* 102, 145 (1984).
- [53] J.P. Lu, T. Odagaki and J.L. Birman, *Phys. Rev. B*, 33, 4809 (1986).
- [54] H.E. Stanley, P. Meakin, *Nature* 335, 405 (1988).
- [55] A. B. Chhabra and R. V. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1327 (1989); A. B. Chhabra, C. Meneveau and K. R. Srenivasan, *Phys. Rev. A* 40, 5284 (1989).
- [56] HyperChem<sup>TM</sup> Release 8.0.5 for Windows. Copyright ©1995-2008 Hypercube, Inc.

- [57] John A. Pople, *Approximate Molecular Orbital Theory* - McGraw-Hill Book Company (1970).
- [58] Hall, G. G. *Proc. Roy. Soc (London)* A205 541 (1951).
- [59] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).
- [60] Hückel, H. *Z. Physik*, 70, 204 (1931).
- [61] Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* 39, 1937 (1963).

# Apêndice A

## Apêndice

**A.1 Eletronic Properties of Fibonacci and Random  
Si-Ge chains**

**A.2 Two Levels Adsorption of Ibuprofen on C<sub>60</sub>  
Fullerene for Transdermal Delivery: Classical  
Molecular Dynamics and Density Functional  
Theory Computations**



# Electronic properties of Fibonacci and random Si–Ge chains

M S Vasconcelos<sup>1</sup>, David L Azevedo<sup>2</sup>, A Hadad<sup>2</sup> and D S Galvão<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal-RN, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão 65080-040, São Luís-MA, Brazil

<sup>3</sup> Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas CP 6165, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

E-mail: [mvasconcelos@ect.ufrn.br](mailto:mvasconcelos@ect.ufrn.br) and

Received 16 May 2011, in final form 21 July 2011

Published 21 September 2011

Online at [stacks.iop.org/JPhysCM/23/405501](http://stacks.iop.org/JPhysCM/23/405501)

## Abstract

In this paper we address a theoretical calculation of the electronic spectra of an Si–Ge atomic chain that is arranged in a Fibonacci quasi-periodic sequence, by using a semi-empirical quantum method based on the Hückel extended model. We apply the Fibonacci substitutional sequences in the atomic building blocks  $A(\text{Si})$  and  $B(\text{Ge})$  through the inflation rule or a recursion relation. In our *ab initio* calculations we use only a single point, which is sufficient for considering all the orbitals and charge distribution across the entire system. Although the calculations presented here are more complete than the models adopted in the literature which take into account the electronic interaction only up to the second and third neighbors, an interesting property remains in their electronic spectra: the fractality (which is the main signature of this kind of system). We discuss this fractality of the spectra and we compare them with the random arrangement of the Si–Ge atomic chain, and with previous results based on the tight-binding approximation of the Schrödinger equation considering up to the nearest neighbor.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

The pioneering experimental works of Merlin and collaborators [1] on non-periodic Fibonacci and Thue–Morse GaAs–AlAs superlattices have generated a large amount of research activity in the field of quasi-crystals. These quasi-crystals are formed by the superposition of two (or more) incommensurate periods, so they can be defined as systems intermediate between a periodic crystal and the random amorphous solids [2]. One of the main motivations for studying these structures is that it was recognized that the localization of electronic states, one of the most active fields in condensed matter physics [3], could occur not only in disordered systems, but also in the deterministic quasi-periodic systems [4].

Localization due to electronic properties of a tight-binding Schrödinger equation were studied in one dimension by several groups [5–8]. On the other hand, polariton spectra

were also reported by Albuquerque and collaborators [9–12], and they could provide an excellent way to probe these localized states experimentally. This is because the localization phenomenon is essentially due to the wave nature of the electronic states, and thus could be found in any wave phenomena. Furthermore, there are distinct advantages to studying localization using a classical wave equation instead of the quantum mechanical electronic problem. Indeed, the latter usually deals with interactions of other types, such as the spin–orbit effects and the electron–electron interaction, to name but a few.

Although understanding the properties of these electronic spectra has seen advances during the past two and a half decades of research [13–17], this reminds us that a disturbing gap still remains in our understanding of their electronic properties. Among the open questions is a lack of understanding of the dependence of electronic properties as a function of orbitals (such as the nature of electronic

wavefunctions, their energy spectra, and the nature of electronic transport). The tight-binding Schrödinger equation, which is a model widely studied in the literature [18, 19], is not adequate for resolving these open questions because it considers only one orbital per site.

A further open question is that of the electronic charge distribution in the linear chain of atoms [20], as electronic loads are distributed in quasi-periodic chains. To be more precise, one wishes to know how to model the electronic transport throughout the quasi-periodic chain and take into account the long-range interactions that are naturally induced in the construction of these chains. Tight-binding models try to tackle this question by considering first, second and even third neighbors but without considering the orbitals [21].

In this paper we aim to investigate the nature of these electronic properties using a model that considers atomic orbitals. So, we calculate theoretically the electronic spectra of a one-dimensional atomic chain, where the atoms are arranged in a Fibonacci quasi-periodic sequence, by using a theoretical model based on the extended Hückel model. For comparison, we also calculated the electronic properties of a random sequence of Si and Ge atoms forming a random chain. For those cases, we carry out a theoretical analysis of the fractal energy distribution as a function of the Fibonacci (random) generation. Specifically, in this paper, we would like to address the problem from the topological point of view and also using realistic parameters for the electronic structure calculations that will take into account interactions of all neighbors. In this sense all valence orbitals are included in the calculations, as well as all geometrical bond angles and dihedrals being considered. The use of geometrically optimized models would introduce undesired finite-size effects. The use of linear chains avoids atomic orbital mixing which makes the analysis easier and the aspects of fractality that we wanted to address more transparent. Also, our choice of Si–Ge structures, instead of the more commonly investigated C–C chains, was based on the facts that many stable Si–Ge compounds exist and, more importantly, the condition of having different Hamiltonian parameters for the diagonal and off-diagonal terms is satisfied (which is not the case for C–C chains). Different diagonal and off-diagonal terms are directly related to charge densities, which are, as we will discuss in this paper, very important for the present problem. In principle, our general qualitative conclusions should hold for other  $A$ – $B$  chalcogenide structures.

The paper is organized as follows. In section 2 we present the methodology of calculation of the electronic model, i.e. the Hückel extended model. In section 3 we present the method used to analyze the multifractal spectra and the method used to obtain the singularity spectrum  $f(\alpha)$ . Section 4 shows the results for the spectra of quasi-periodic and random chains. A summary and conclusions are presented in section 5.

## 2. Methodology

At first, we consider a straight line of carbon atoms obeying a Fibonacci sequence rule, where we have chosen two different lengths to specify the distances between neighbor atoms, in

other words, according to the type of letter in the sequence. To make this clear, we list the first terms of the sequence:  $A, AB, ABA, ABAAB, \dots$ , where  $A$  and  $B$  are building blocks of the sequences that are associated with intrinsic properties of the system. We can grow the Fibonacci chain considering the following substitution rules for each generation:  $A \rightarrow AB$  and  $B \rightarrow A$ . For each letter  $A$  the distance used was 1.9 Å from the last left atom; if this is the first atom, then the distance is taken from the origin. For each letter  $B$  the distance used was 1.9 Å from the last left atom. In figure 1 we show an illustration of the atom disposition on this line. In this case the building block  $A$  is the atom of Si, and the building block  $B$  is the atom of Ge. The choice of bond lengths of 1.9 Å is made on the basis of the average distances between Si and Ge, Si and Si, and Ge and Ge atoms. These distances were estimated using the PM3 semi-empirical method and we found respectively 1.9 Å, 1.7 Å, and (Ge–Ge, random case only) 2.3 Å. We only highlight that an entire calculation using PM3 could not reproduce a straight atomic chain and could be prohibitive, depending on the Fibonacci generation studied and consequently the molecular system size.

In this work we have used the extended Hückel (EH) semi-empirical quantum method, which is a well known early quantum mechanics model. This theory has been widely used to calculate electronic structures for organic molecules (for a review see [22, 23]). In this framework, we expand the molecular orbital as a linear combination of atomic orbitals (LCAO):

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j. \quad (1)$$

Then we minimize the energy related to the coefficients  $c_{ij}$ , resulting in a set of equations:

$$\sum_v^n c_v [H_{\mu v} - \varepsilon S_{\mu v}] = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, n. \quad (2)$$

In this methodology the Fock matrix elements are approximated by

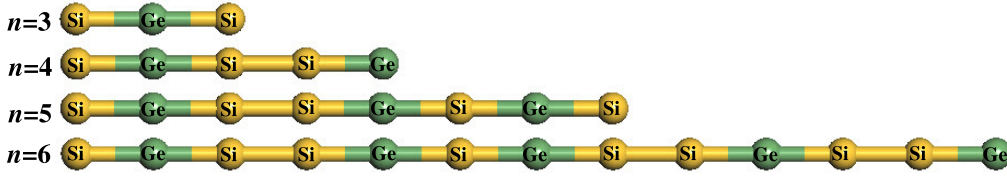
$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^{AA} &= H_{\mu\mu} = -I_\mu, \\ F_{\mu\nu}^{AB} &= H_{\mu\nu} = -\frac{1}{2}K(I_\mu + I_\nu)S_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (3)$$

The  $K$  constant is chosen to be 1.75,  $I_\mu$  is the ionization potential determined from experimental results, and  $\mu$  and  $\nu$  are atomic orbitals. The off-diagonal terms are obtained from  $\mu$  and  $\nu$  centered on different atoms, and  $S$  is the matrix of overlap between atomic orbitals. This method is very general and has found application in treating metals, which other methodologies struggle to deal with. From the diagonalization of the Fock matrix we obtain the eigenenergies and then the total energy of the molecular system.

Now in section 3 we analyze the electronic spectra using the multifractal formalism.

## 3. Singularity spectrum $f(\alpha)$

Fractal and multifractal systems are common in nature. They include fully developed turbulence, stock market time series,



**Figure 1.** Atom disposition in a straight line. The atom number 1 is at 1.2 Å to the right of the origin, while the atom number 2 is at 1.6 Å to the right of atom 1, and the same rule applies to other terms of the Fibonacci sequence. This figure is equivalent to the ABA term one.

real world scenarios, the Sun’s magnetic field time series, heartbeat dynamics, human gait, and natural luminosity time series (for a review, see [24]). A multifractal system is a generalization of a fractal system for which a single exponent (the fractal dimension) is not sufficient for describing the dynamics; instead, a continuous spectrum of exponents (the so-called singularity spectrum) is needed. The multifractal sets have been characterized on the basis of the generalized dimensions  $D_q$  and the associated spectrum of singularities  $f(\alpha)$ , and they can be completely described either using an infinite number of the generalized dimensions  $D_q$  or using the spectrum of singularities  $f(\alpha)$  [25, 26]. The curve  $D_q$  versus  $q$  is defined by the expression

$$D_q = \frac{1}{q-1} \lim_{N' \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{\ln \sum_i p_i^q}{\ln N'} \right\}, \quad (4)$$

with  $D_{q=1} = D_1$  given by

$$D_1 = \lim_{N' \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{\sum_i p_i \ln p_i}{\ln N'} \right\}. \quad (5)$$

Here  $p_i = \int_{\text{box}} d\mu$ ,  $\mu$  being the probability measurement of the multifractal set, and  $i = 1, 2, \dots, N'$  ( $N'$  is the number of boxes). Also,  $i$  is the index of a box that belongs to a grid that covers the set and has a linear size  $\epsilon = 1/N'$ .

The scaling exponent  $\alpha$  is defined by

$$\alpha(x) = \lim_{N' \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{\ln p(x)}{\ln N'} \right\}, \quad (6)$$

where  $p(x)$  is the integral of  $d\mu$  over a box with its center at  $x$ . The  $f(\alpha)$  function is then defined by the relation

$$N'(\alpha, \epsilon) \sim \epsilon^{-f(\alpha)} \quad (7)$$

for  $\epsilon \rightarrow 0$ . In this equation,  $N'(\alpha, \epsilon)$  is the number of boxes  $\epsilon$  with  $\alpha$  between  $\alpha$  and  $\alpha + \Delta\alpha$ .

There are various numerical procedures for calculating the  $f(\alpha)$  function. One of most efficient algorithms was developed by Chhabra and Jensen [27]. It allows us to obtain the  $f(\alpha)$  function with an excellent numerical precision, and it is the method used here. In the next section we present the  $f(\alpha)$  curves for the energy spectra of the Fibonacci and random chains, including a discussion and analysis of their features.

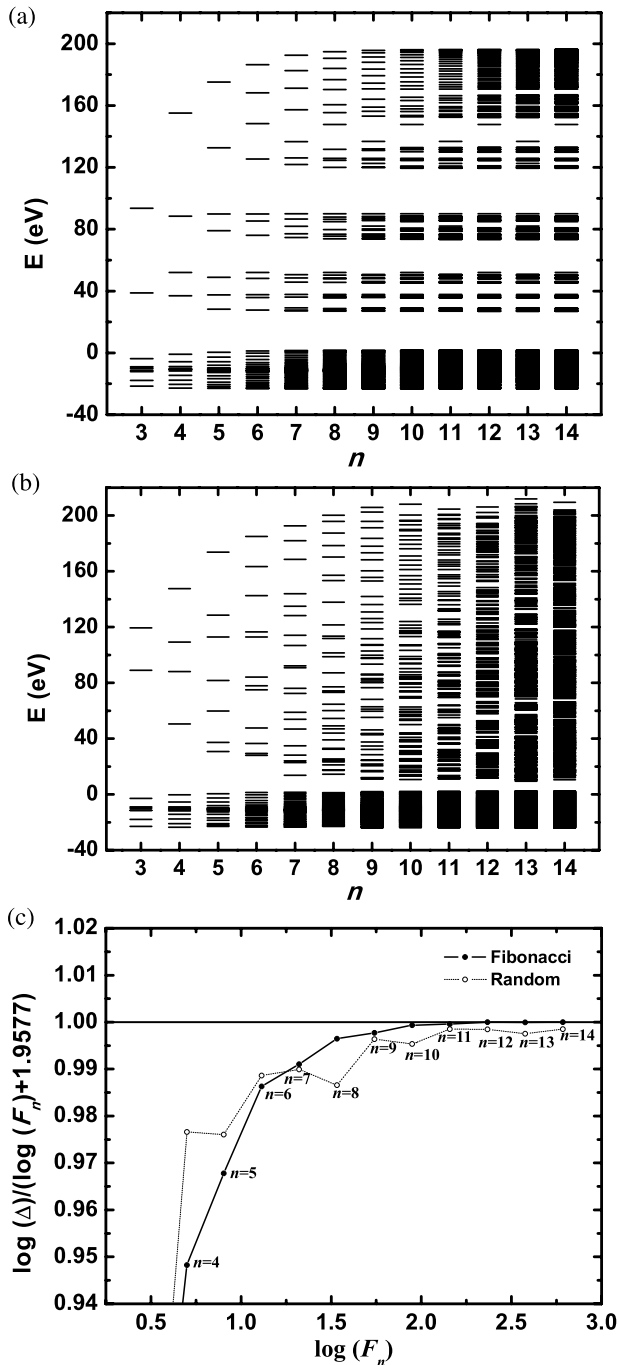
#### 4. Results and discussion

For each term of the Fibonacci sequence (from the second to the fourteenth term), we have generated the corresponding

atomic Si–Ge chain as detailed before, and with the EH method we have calculated the eigenenergies for each one of these terms (atomic chains of different lengths).

For completeness, we want to investigate also the random sequence of atomic Si(Ge) atoms forming a chain, increasing the total number of atoms in accordance with the Fibonacci number  $n = 3, 4, 5, \dots$ , in order to compare it with the Fibonacci sequence. We have considered here only a single-point energy calculation to avoid a change in the initial geometry and the breaking of the quasi-periodic (or random) condition. In figure 2, we show the spectra of eigenenergies for each of the Fibonacci (figure 2(a)) and random (figure 2(b)) generations. We can notice that the number of energy levels related to the molecular orbital is equal to  $4F_n$  for each  $n = 3, 4, 5, \dots$ , where  $F_n$  is the Fibonacci number, both for the Fibonacci sequence and for the random sequence.

Apparently this distribution shows a fractal aspect for the Fibonacci sequence and a random distribution level for the random sequence only for the positive energies, i.e., the bonds states are not affected by the Fibonacci or random distribution of the atoms in the chain, and only the anti-bonding states are modified by the Fibonacci or random atomic distribution in the chain. This can be easily explained by the fact that only anti-bonding states are sensitive to quasi-periodicity in three-dimensional quasi-crystals [28, 29]. To verify the fractality it is necessary to go a step further, calculating the power law for the eigenenergy sum  $\Delta = \sum_i E_i$  for each generation. In order to confirm this power law, in figure 2(c) we plot  $\log(\Delta)/(\log(F_n + 1.9577))$  against  $\log(F_n)$  only for the positive energies in figures 2(a) and (b), where the normalization factor 1.5977 is obtained from linear regression in the log–log plot, considering the last three points for the sum of the electronic levels in the Fibonacci chain. From 2(c) we can observe that only the Fibonacci sequence converges for a power law  $\Delta \sim (F_n)^\delta$  when the generation number, and consequently the size of the chain, increases. Also we can notice that the exponent  $\delta$  in this power law is close to unity, being the same exponent as for a triadic Cantor set [30]. It can be easily shown that for the discrete triadic Cantor set defined in the  $[0, 1]$  interval, the sum of the levels is  $\Delta = \sum_i E_i = N/2$ , where  $N = 2^m$  is the number of levels. Consequently, the power law is  $\ln(\Delta) = \ln(N) - \ln(2)$ , indicating that the exponent for this case is 1. For the multifractal generalized Cantor set, it can be shown that this same power law  $\Delta \sim N^\delta$ , where  $\delta \cong 1$ , arises. Curiously, recently, one of us has shown this same power law for a fractal spectrum of charge carriers in quasi-periodic graphene structures [31], a system



**Figure 2.** Energy levels as a function of the generation number for (a) a Fibonacci atomic chain and (b) a random atomic chain. (c) Plot of the normalized power law. The normalization is with respect to  $(\log(F_n) + 1.9577)$ , in order to normalize the Fibonacci log–log curve.

very different to that discussed here, except for the Fibonacci sequence.

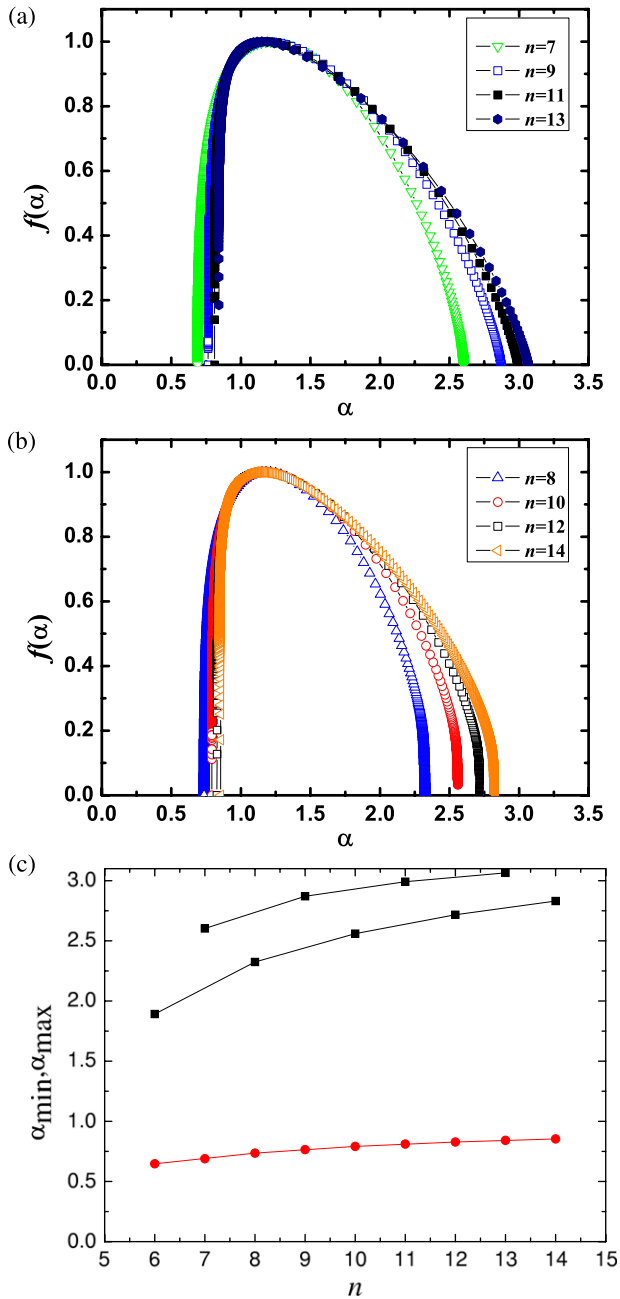
On the other hand, if we compare this power law with that obtained for the quasi-periodic one-dimensional tight-binding Schrödinger equation model (TBSE) [6, 7], we notice that it is quite different. This is due to the authors considering the Bloch theorem in these works, for each Fibonacci generation, and consequently obtaining linked energies, forming band

regions. In this way, these bands will become more and more rarefied when the number of Fibonacci generations increases, tending to a fractal energy distribution when the number of generations goes to infinity. This is characterized by the power law  $\Delta \sim (F_n)^{-\delta}$ , with  $1 > \delta > 0$ . However, in our case the opposite occurs; we find that the number of eigenvalues (or energy levels) will increase when the number of Fibonacci generations increases, tending to form a fractal distribution at infinity. To better characterize the fractal properties of the positive energy levels, we plot in figures 3(a) and (b) the singularity spectrum  $f(\alpha)$  for Fibonacci chain energies. In this case we have parity in this spectrum, i.e., for even generation number, we have a typical multifractal smooth curve, with the shape of an asymmetric parabola (for a review see [24]), indicating that the energy spectrum is a multifractal, and for odd generation number we have a multifractal curve, with another different pattern, especially close to the extreme  $\alpha_{\max}$ , but with a similar form of a asymmetric parabola, indicating that we have another fractal distribution. In all curves, we have characteristic points where  $f(\alpha) = \alpha$ , and the maximum value for  $f(\alpha)$  is 1. Specifically, the maximum value of  $f(\alpha) = 1$  is due to the normalization to the interval  $[0, 1]$  of the measurement (in our case the normalized spectrum) in the numerical method of Chhabra *et al* [27]. Also, the extremes  $\alpha_{\min}$  and  $\alpha_{\max}$  of the abscissae of the  $f(\alpha)$  curves represent the minimum and maximum of the singularity exponent  $\alpha$ , which acts as an appropriate weight in the reciprocal space. In fact,  $\alpha_{\min} = \lim_{N' \rightarrow +\infty} D_q$  and  $\alpha_{\max} = \lim_{N' \rightarrow -\infty} D_q$  characterize the scaling properties of the most concentrated and most rarefied regions of the intensity measurement, respectively. The value of  $\Delta\alpha = \alpha_{\min} - \alpha_{\max}$  may be used as a parameter reflecting the randomness of the intensity measurement. In figure 3(c), we show the evolution of these extremes  $\alpha_{\min}$  and  $\alpha_{\max}$  as a function of the generation number, evidencing the convergence of the spectra to multifractals of two types, one for even cases and the other for odd ones.

For completeness, we show in figures 4(a) and (b) the  $f(\alpha)$  for the random chain for even and odd generation numbers. As we can see, it does not have a pattern as in the Fibonacci case and it does not converge to a multifractal distribution. Also the  $f(\alpha)$  curve becomes more closed when the size of the chain increases. This means that the distribution tends to a straight measurement line, in our case a band distribution, as we can observe in figure 2(b). To show the evolution of these  $f(\alpha)$  curves, we plot in figure 4(b) the extremes  $\alpha_{\min}$  and  $\alpha_{\max}$  versus the generation number. We can notice that it does not converge to a multifractal curve.

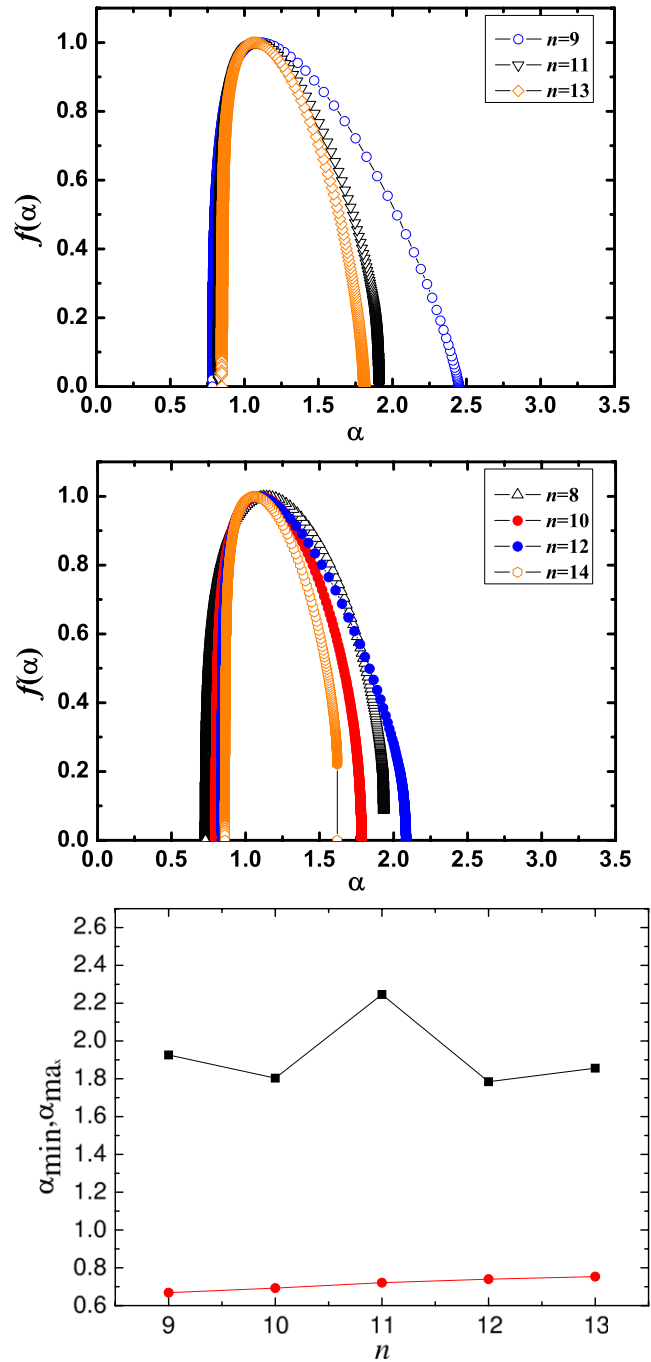
## 5. Conclusions

In summary, we investigated the quasi-periodic and random Si–Ge atomic chains (to be precise, the Fibonacci atomic Si–Ge chains) using the extended Hückel methodology. Our calculations show clearly a fractal aspect in the eigenenergy distribution with the increasing of the Fibonacci generation, i.e. the inclusion of more complex structure with four orbitals per atom does not destroy the main property of this system:



**Figure 3.** Singularity spectrum  $f(\alpha)$  of the energy spectra for (a) even and (b) odd generations in the Fibonacci chain. The legend indicates the Fibonacci generations. (c) Plot of the extremes  $\alpha_{\min}$  and  $\alpha_{\max}$  of the  $f(\alpha)$  function, as a function of the Fibonacci generation number.

the multifractality. Curiously only the anti-bonding modes exhibit the multifractal properties characterized in figures 3(c) and (d). On other hand, in the random chains that are grown with the link obeying only the rule for Fibonacci numbers of the same size, we have no fractal property in the anti-bonding modes, which are randomly distributed with increase of the chain (see figures 4(a)–(c)), and therefore do not present a scaling law (see figure 1(c)). Also we have found that the number of energy levels (corresponding to the number of



**Figure 4.** Singularity spectrum  $f(\alpha)$  (a) for the energy spectrum of the random chains (b). The legend indicates the random generation. (c) Plot of the extremes  $\alpha_{\min}$  and  $\alpha_{\max}$  of the  $f(\alpha)$  function, as a function of the generation number for the Fibonacci sequence.

molecular orbitals) is equal to  $4F_n$  and the number of occupied orbitals is equal to  $2F_n$ , as expected. If we compare with other methods, the method applied here is more complete and could give more physical information not explored yet in the literature. We hope that the present findings described in this work may stimulate further developments in the quasi-periodic chains area.

## Acknowledgments

We would like to thank for partial financial support FINEP, CAPES and CNPq-Rede Nanobioestruturas and CNPq-Rede Nanotubos de carbono FAPESP (Brazilian Research Agencies), and also FAPEMA (Maranhao State Research Agency).

## References

- [1] Merlin R, Bajema K, Clarke R, Juang F -Y and Bhattacharya P K 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 1768  
 Todd J, Merlin R, Clarke R, Mohanty K M and Axe J D 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1157  
 Merlin R, Bajema K, Nagle J and Ploog K 1987 *J. Physique Colloq.* **48** C5–503  
 Cheng Z, Savit R and Merlin R 1988 *Phys. Rev. B* **37** 4375
- [2] Shechtman D, Blech I, Gratias D and Cahn J W 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1951  
 Steinhard P J and Ostlund S 1987 *The Physics of Quasicrystals* (Singapore: World Scientific)
- [3] For a review, see Lee P A and Ramakrishnan T V 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 287
- [4] For a review, see Albuquerque E L and Cottam M G 2004 *Polaritons in Periodic and Quasiperiodic Structures* (Amsterdam: Elsevier)
- [5] Ostlund S, Pandit R, Rand D, Schellnhuber H J and Siggia E D 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1873
- [6] Kohmoto M and Oono Y 1984 *Phys. Lett. A* **102** 145
- [7] Lu J P, Odagaki T and Birman J L 1986 *Phys. Rev. B* **33** 4809
- [8] Nori F and Rodriguez J P 1984 *Phys. Rev. B* **34** 2207
- [9] Albuquerque E L and Cottam M G 1992 *Solid State Commun.* **81** 383  
 Albuquerque E L and Cottam M G 1992 *Solid State Commun.* **83** 545  
 Albuquerque E L and Cottam M G 1994 *Braz. J. Phys.* **24** 260
- [10] Albuquerque E L 1993 *Phys. Lett. A* **181** 409  
 Albuquerque E L 1994 *Solid State Commun.* **91** 251  
 Albuquerque E L 1996 *Solid State Commun.* **99** 311
- [11] Vasconcelos M S and Albuquerque E L 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2826  
 Vasconcelos M S, Mauriz P W, de Medeiros F F and Albuquerque E L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165117
- [12] de Oliveira P M C, Albuquerque E L and Mariz A M 1996 *Physica A* **227** 206  
 Vasconcelos M S and Albuquerque E L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11128
- [13] Thiel P and Dubois J M 2000 *Nature* **406** 570
- [14] Vedmedenko E Y, Grimm U and Wiesendanger R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 076407
- [15] Moras P *et al* 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 156401
- [16] Macia E 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 397
- [17] Naumis G G 2007 *Phys. Lett. A* **365** 171
- [18] Kohmoto M, Sutherland B and Tang C 1987 *Phys. Rev. B* **35** 1020
- [19] Kohmoto M and Tobe D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 134204
- [20] Wang W and Yao X 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 8667
- [21] Ghosh A and Karmakar S N 1999 *Eur. Phys. J. B* **11** 575
- [22] Lowe J P and Peterson K 1993 *Quantum Chemistry* 2nd edn (New York: Academic)
- [23] Levine I 2000 *Quantum Chemistry* 5th edn (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall)
- [24] Stanley H E and Meakin P 1998 *Nature* **335** 405
- [25] Paladin G and Vulpiani A 1987 *Phys. Rep.* **156** 147  
 McCauley J L 1990 *Phys. Rep.* **189** 225
- [26] Halsey T C, Jensen M H, Kadanoff L P, Procaccia I and Shraiman B I 1986 *Phys. Rev. A* **33** 1141  
 Halsey T C, Meakin P and Procaccia I 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 854
- [27] Chhabra A B and Jensen R V 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1327  
 Chhabra A B, Meneveau C, Jensen R V and Sreenivasan K R 1989 *Phys. Rev. A* **40** 5284
- [28] Naumis G G, Aragón J L and Torres M 2002 *J. Alloys Compounds* **342** 210
- [29] Naumis G G 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144204
- [30] Tsallis C, da Silva L R, Mendes R S, Vallejos R O and Mariz A M 1997 *Phys. Rev. E* **56** R4922
- [31] Sena S H R, Pereira J M Jr, Farias G A, Vasconcelos M S and Albuquerque E L 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 465305

# Two-Level Adsorption of Ibuprofen on C<sub>60</sub> Fullerene for Transdermal Delivery: Classical Molecular Dynamics and Density Functional Theory Computations

André Hadad,<sup>†</sup> David L. Azevedo,<sup>†</sup> Ewerton W. S. Caetano,<sup>\*,‡</sup> Valder N. Freire,<sup>§</sup> Glaydson L. F. Mendonça,<sup>||</sup> Pedro L. Neto,<sup>||</sup> Eudenilson L. Albuquerque,<sup>⊥</sup> Rogerio Margis,<sup>#</sup> and Carmen Gottfried<sup>∇</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, 65080-040 São Luís-MA, Brazil

<sup>‡</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 60040-531 Fortaleza-CE, Brazil

<sup>§</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Caixa Postal 6030, 60455-900 Fortaleza-CE, Brazil

<sup>||</sup>Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici 60455-900 Fortaleza-CE, Brazil

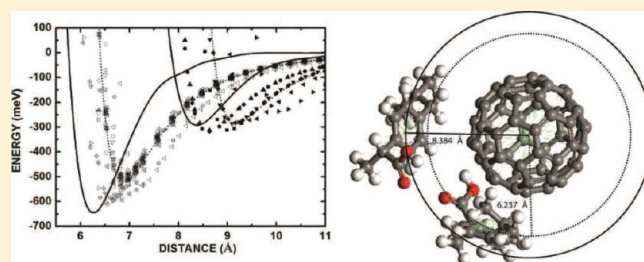
<sup>⊥</sup>Departamento de Biofísica e Farmacologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal-RN, Brazil

<sup>#</sup>Centro de Biotecnologia, Edifício 43431, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15005, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil

<sup>∇</sup>Departamento de Bioquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90035-003 Porto Alegre-RS, Brazil

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** We have investigated the nonsteroidal anti-inflammatory drug ibuprofen (IBP) adsorbed noncovalently on buckminsterfullerene C<sub>60</sub> for its transdermal delivery through computational simulations using classical molecular dynamics and density functional theory (DFT). Following geometry optimization procedures, it is shown that IBP assumes two distinct adsorption geometries (A and B) with binding energies which allow both structures to be stable at room temperature, giving rise to a two-level adsorption and, possibly, to an extended anti-inflammatory delivery time. The electron transfer between IBP and C<sub>60</sub> was estimated, showing that IBP acquires a small amount of negative charge which is concentrated at the isobutyl group. The electronic structure results suggest that the IBP adsorption on C<sub>60</sub> can be probed by performing light absorption and luminescence measurements but not the existence of the two-level adsorption since the calculated HOMO–LUMO energy gaps for the A and B IBP@C<sub>60</sub> adsorbates are very close, by about 2.7 eV. A classical molecular dynamics simulation for 60 IBP molecules interacting with a single buckyball at 300 K shows three solvation layers, where the IBP molecules assume geometries which are close to A IBP@C<sub>60</sub> in the most internal layer and to B IBP@C<sub>60</sub> in the two external layers, confirming the two-level adsorption. A vibrational analysis was also carried out for adsorbed IBP, showing that the IR absorption spectrum of A is very similar to B. The largest frequency mismatch between the two adsorption geometries occurs for two modes below 600 cm<sup>-1</sup>. The Raman spectra for both A and B are dominated by C<sub>60</sub> normal modes.



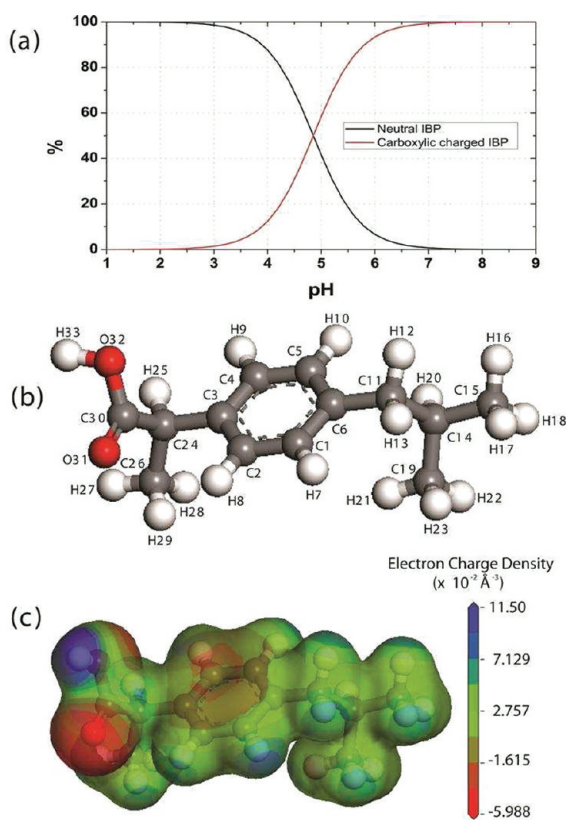
## INTRODUCTION

The combination of nanoparticle systems with therapeutic molecules for controlled drug delivery, cancer targeting, in vivo imaging, and implantable devices to monitor health conditions has been the focus of intense research efforts.<sup>1–7</sup> Considering the expiring patents of several blockbuster drugs in the next few years, the use of nanotechnology is certainly one of the most (if not the most) promising options for the development of new therapeutical approaches to be explored by the big pharmaceutical companies.<sup>6,8</sup> In particular, the nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are widely used for the treatment of pain and inflammation.<sup>9</sup> However, the use of NSAIDs is often associated with gastrointestinal complications (bleeding ulcers

and perforation).<sup>10</sup> To worsen the picture, it was also shown that the chronic use of NSAIDs increases the probability of cardiovascular adverse events.<sup>11–13</sup> Thus, it would be a great advancement in the treatment of inflammatory processes if one could achieve the loading of NSAIDs into nanoparticles able to release them directly in the target tissue,<sup>14</sup> reducing its absorption by the gastrointestinal mucosa in the case of oral administration.<sup>15</sup> As a matter of fact, Lee et al.<sup>16</sup> reported the synthesis of mesoporous silica nanoparticles capable of operating as nanovehicles

**Received:** July 12, 2011

**Revised:** October 24, 2011



**Figure 1.** (a) The population of the neutral and charged carboxylic IBP states; (b) Schematic representation of the most stable conformer of the ibuprofen molecule; (c) electron density projected onto an electrostatic potential isosurface.

for pH-dependent loading and controllable release of anti-inflammatory drugs.

Among NSAIDs, ibuprofen ( $C_{13}H_{18}O_2$ ) is a nonsteroidal anti-inflammatory drug (NSAID) frequently used for the treatment of painful and inflammatory conditions. It was also shown that ibuprofen can delay the deposition of Alzheimer plaque in mice.<sup>17</sup> Nanoparticles of ibuprofen were formed and stabilized in supercritical fluid processing,<sup>18</sup> and microspheres loaded with ibuprofen were investigated considering the effects of various manufacturing parameters.<sup>19</sup> Mesoporous silica spheres were loaded with ibuprofen, the drug release being investigated for intestinal, body, and gastric fluids.<sup>20</sup> Core-shell structural magnetic ibuprofen-intercalated LDH (layered double hydroxide) nanohybrids were studied as well.<sup>21</sup> When no external magnetic field is applied, the drug release rates increase with reducing particle sizes, while the application of an external magnetic field promotes a decrease of the drug release rate. Daus and Heinze<sup>22</sup> have synthesized xylan-based nanoparticles to be used as prodrugs for ibuprofen release.

Discovered by Kroto et al. in 1985,<sup>23</sup>  $C_{60}$ -buckminsterfullerene has unique properties, which make it very attractive for biological applications,<sup>24–26</sup> with several medicinal applications being proposed.<sup>27–39</sup> Surveys in *in vivo* porcine skin have confirmed the penetration of the pristine fullerene  $C_{60}$  not only in superficial layers but also in deeper layers of the stratum corneum,<sup>40</sup> while colloidal fullerene nanoparticles prepared without using tetrahydrofuran as solvent were shown to exhibit a lack of lethality after high-dose exposure to human epidermal

cells.<sup>41</sup> Fullerene-based peptides can penetrate intact skin, and mechanical flexion increases the speed with which these particles pass through the dermis.<sup>42</sup> In this way, fullerene  $C_{60}$  is a promising candidate to be used as a nanovehicle for topical transdermal drug delivery.

Addition of chemical groups to the surface of carbon nanostructures can modify dramatically and permanently its physical and chemical properties, altering its electronic structure.<sup>43</sup> Non-covalent functionalization via ionic or dispersive interactions seems to be an interesting option in many cases.<sup>44</sup> The combination of ascorbic acid with  $C_{60}$  completely prevents the oxidative damage and toxicity of nano- $C_{60}$ .<sup>45</sup> A theoretical assessment of the intermolecular interactions involving carbon nanostructures and small molecules at the quantum level can be provided by density functional theory (DFT).<sup>32,46–50</sup> On the other hand, classical molecular dynamics has been successfully explored to investigate the interaction between carbon nanotubes and biological systems<sup>51</sup> and has been used to find the best geometry for the interaction between a single molecule of ascorbic acid and a  $C_{60}$  fullerene.<sup>32</sup>

In this work, we present results describing the noncovalent interaction of ibuprofen (IBP) with  $C_{60}$  after sampling different relative spatial orientations of IBP with respect to the  $C_{60}$  molecule. Our motivation is to investigate theoretically ibuprofen- $C_{60}$  systems to assess the feasibility of controlled delivery of anti-inflammatory drugs through the skin by the association of NSAIDs with  $C_{60}$ . With the help of classical molecular dynamics, the best molecular geometries corresponding to the strongest binding configurations of IBP adsorbed on  $C_{60}$  were found. After classically optimizing the system geometry, we have performed a new geometry optimization at the quantum DFT level of theory using selectively the local density approximation (LDA)<sup>52,53</sup> for the exchange-correlation energy and the B3LYP hybrid functional<sup>54</sup> to estimate the properties of different ibuprofen- $C_{60}$  adsorbates.

## COMPUTATIONAL DETAILS

Since normal skin pH is somewhat acidic and in the range 4.2–5.6, the neutral state IBP proportion is higher than that of the charged carboxylic state, as shown in Figure 1(a). Consequently, the first step of our calculations was to optimize the geometry of an isolated uncharged ibuprofen (IBP) molecule within the DFT approach. To perform this optimization, we have used the GAUSSIAN03 code,<sup>55</sup> choosing the hybrid B3LYP exchange-correlation functional, which mixes Hartree-Fock and DFT exchange energy terms, and the 6-31G\* basis set to expand the electronic orbitals. Convergence thresholds for geometry optimization converted from atomic units were: maximum force smaller than  $7.7 \times 10^{-4}$  eV/Å, maximum atomic displacement smaller than  $3.2 \times 10^{-5}$  Å, and self-consistent field energy variation smaller than  $2.7 \times 10^{-5}$  Å. Figure 1(b) shows the optimized geometry obtained for IBP with the atomic labels we will adopt in this work. Figure 1(c) shows a projection of the calculated electron density onto an electrostatic potential isosurface. As expected, oxygen atoms exhibit the highest amount of negative charge, with a secondary electron concentration at the benzenoid ring of IBP (see red regions). Hydrogen atoms in general are positively charged. This first geometry optimization also allowed us to calculate the vibrational frequencies and the infrared and Raman spectra for the IBP molecule discussed in another section of this paper. A single  $C_{60}$  molecule was also



145 optimized, and its vibrational properties were obtained in the  
146 same way.

147 After optimizing both the isolated IBP molecule and  $C_{60}$ , we  
148 used their geometries to build a set of 39 initial configurations for  
149 the IBP@ $C_{60}$  adsorbate, with different orientations of the IBP  
150 with respect to the fullerene molecule. These initial configura-  
151 tions were subjected to a classical annealing simulation using the  
152 Forcite Plus code. The Universal force field (UFF) was selected  
153 to perform the computations, with a total of 100 annealing cycles  
154 per initial geometry. Each annealing cycle was set to have an  
155 initial (midcycle) temperature of 200 K (300 K) and 50 heating  
156 ramps per cycle and 100 dynamic steps per ramp. The NVE  
157 ensemble and the Nosé thermostat were adopted to carry out the  
158 molecular dynamics, the time step being 1 fs. Afterward, the best  
159 annealing geometries were optimized at the DFT level using the  
160 DMOL3 code.<sup>56,57</sup> In this simulation, both the core and valence  
161 shell electrons were taken into account explicitly, and a double  
162 numerical plus polarization basis set (DNP) was chosen to  
163 expand the Kohn–Sham electronic eigenstates with an orbital  
164 cutoff radius of 3.7 Å. The local density approximation (LDA)  
165 exchange correlation potential was used to perform these calcula-  
166 tions. It is true that pure DFT methods are unable to provide a  
167 good description of systems where noncovalent bonding, such as  
168 van der Waals forces, is involved.<sup>58–61</sup> Besides, hydrogen  
169 bonds are not well characterized by the LDA approximation.  
170 Nevertheless, some reports using DFT calculations to investigate  
171 layered crystals such as graphite and guanine hydrated crystals<sup>62–64</sup>  
172 show that the local density approximation (LDA) is adequate to  
173 obtain atomic distances. Kee et al.,<sup>65</sup> studying aromatic interac-  
174 tions in the binding of ligands in the active site of an enzyme,  
175 showed that the LDA functional agrees well with the more  
176 sophisticated MP2 method in comparison with generalized-  
177 gradient and hybrid functionals. After these results, and due to  
178 the relatively cheap computational cost of LDA simulations, we  
179 have chosen this functional instead of more advanced (and  
180 computationally expensive) levels of theory, to obtain the inter-  
181 action energies and geometries of IBP adsorbed on  $C_{60}$ , follow-  
182 ing the LDA parametrization of Perdew and Wang.<sup>66</sup> To study  
183 the interaction between IBP and  $C_{60}$ , we let the geometry of the  
184 isolated IBP molecule relax up to a total energy minimum to be  
185 attained. Only the atoms of the molecule IBP were allowed to  
186 move during the calculations, the atomic positions  $C_{60}$  being  
187 held fixed.

188 We define the adsorption energy of IBP on  $C_{60}$ ,  $E_A$ , as

$$E_A = E(\text{IBP} + C_{60}) - E(C_{60}) - E(\text{IBP}) \quad (1)$$

189 where  $E(C_{60})$  is the total energy for the isolated  $C_{60}$ ;  $E(\text{IBP})$   
190 is the total energy of a single IBP molecule; and  $E(\text{IBP} + C_{60})$  is the  
191 total energy for the IBP– $C_{60}$  adsorbate.

192 An adsorption energy versus distance ( $d$ ) profile,  $E_A(d)$ , was  
193 evaluated for each optimized IBP– $C_{60}$  configuration by rigidly  
194 translating the IBP molecules along lines parallel to the axis  
195 formed by joining the IBP and  $C_{60}$  centroids. Both classical  
196 (Forcite plus Universal force field) and DFT LDA (DMOL3)  
197 calculated geometries were used to obtain  $E_A(d)$  points with  
198  $d$  varying in the 5.5–11 Å range. However, for reasons of compu-  
199 tational economy, the LDA adsorption energies were calculated  
200 only for the lowest energy of each set of configurations.

201 We also have performed classical molecular dynamics simula-  
202 tions for a single  $C_{60}$  fullerene in a cubic box with 2.8 nm of side  
203 interacting with 60 IBP molecules. The simulations were carried

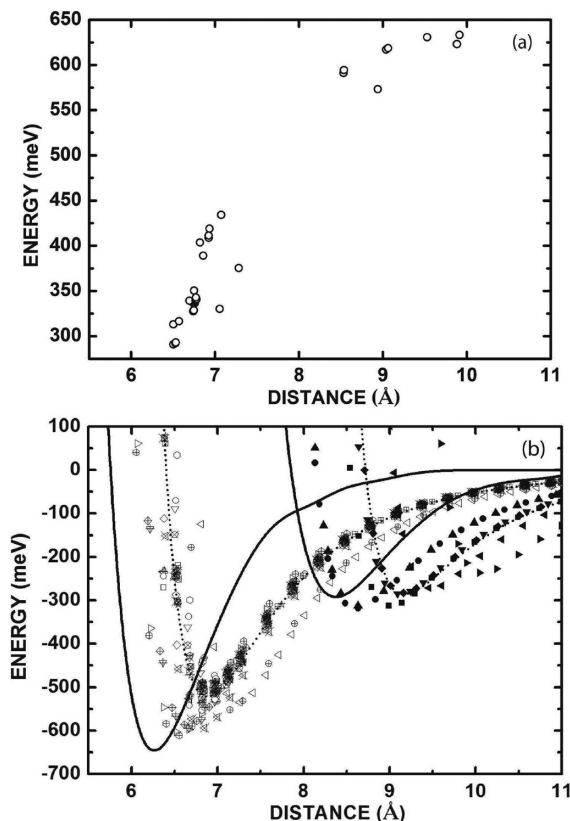


Figure 2. (a) Minimum energy calculated via classical annealing simulation. (b) Adsorption energy of ibuprofen on  $C_{60}$  as a function of the distance between centroids: LDA (solid line), classical (points) levels of calculation.

204 out using the GROMACS 4 package<sup>67</sup> in the NPT ensemble at  
205 room temperature (300 K). The OPLS-AA (all-atom) force field  
206 was adopted.<sup>68</sup> The initial structures for the simulations were  
207 obtained after an equilibration time of 100 ps with a time step of  
208 0.001 ps. Afterward, the total energy of the systems was stabilized  
209 by an energy minimization procedure using a combination  
210 of steepest descent and conjugate gradient techniques. The produc-  
211 tion time for each classical dynamics run was 1.0 ns. The  
212 nonbond pair-list was updated every five steps, and both temper-  
213 ature and pressure were controlled using the Berendsen  
214 method.<sup>69</sup> Long-range interactions were treated using the partic-  
215 le mesh Ewald (PME) with cutoff distance of 1.2 nm. The  
216 summation technique was implemented to describe electrostatic  
217 interactions more accurately. A cutoff of 1.2 nm was used to take  
218 into account van der Waals nonbonded interactions.

## 219 ■ RESULTS AND DISCUSSION

### 220 Geometry Optimization and Adsorption Energies.

221 Figure 2(a) shows the classical total energy for the optimized  
222 annealed structures of IBP@ $C_{60}$  versus the distance  $d$  between  
223 the IBP and  $C_{60}$  centroids. From it, one can see a primary cluster  
224 of configurations for  $d$  between 6.5 and 7.5 Å, with total energies  
225 in the 280–450 kcal/mol range. There is also a secondary cluster  
226 for  $d$  between 8.5 and 10 Å with total energy above 570 kcal/mol.  
227 We can associate these two clusters to two different sets of similar  
228 conformations of IBP adsorbed on  $C_{60}$ , corresponding to two  
229 possible adsorption “orbits” of this system (as the IBP molecules

**Table 1. Bond Lengths for the LDA-Optimized Structures of IBP in the Case of a Single Isolated IBP Molecule, an IBP Molecule Adsorbed in the A Configuration, and an IBP Molecule Adsorbed in the B Configuration**

bond length (Å)	IBP	A IBP-C <sub>60</sub>	B IBP-C <sub>60</sub>
C1–C2	1.400	1.384	1.384
C1–H7	1.087	1.095	1.096
C2–H8	1.086	1.095	1.096
C2–C3	1.405	1.390	1.389
C3–C4	1.404	1.388	1.388
C4–C5	1.399	1.385	1.383
C4–H9	1.087	1.096	1.095
C5–C6	1.407	1.390	1.391
C5–H10	1.087	1.095	1.095
C6–C1	1.406	1.393	1.390
C6–C11	1.517	1.488	1.487
C11–H12	1.100	1.107	1.107
C11–H13	1.099	1.105	1.106
C11–C14	1.556	1.524	1.521
C14–C15	1.541	1.508	1.509
C14–C19	1.540	1.509	1.509
C14–H20	1.102	1.108	1.108
C15–H16	1.097	1.103	1.103
C15–H17	1.099	1.106	1.105
C15–H18	1.097	1.102	1.102
C19–H21	1.095	1.102	1.102
C19–H22	1.097	1.102	1.101
C19–H23	1.099	1.105	1.105
C24–C3	1.533	1.501	1.505
C24–H25	1.095	1.102	1.103
C24–C26	1.543	1.520	1.511
C26–H27	1.096	1.100	1.100
C26–H28	1.094	1.101	1.101
C26–H29	1.093	1.101	1.101
C30–O31	1.235	1.212	1.212
C30–C24	1.516	1.499	1.498
O32–C30	1.382	1.342	1.343
H33–O32	0.982	0.985	0.982

can take advantage of the spherical symmetry of C<sub>60</sub> to rotate about it, keeping the distance between centroids almost constant), e.g., two adsorption levels. A more detailed account of the adsorption energy as a function of  $d$  for each annealed IBP@C<sub>60</sub> geometry is shown in Figure 2(b), where the symbols show the classically calculated  $E_A(d)$  for some selected geometries of each configuration cluster and the solid and dotted lines show, respectively, the LDA and classical formation energies for the optimal configurations.

Here we use the designation A (B) for the primary (secondary) lowest formation energy adsorbate and the LDA and CFF subscripts to indicate the LDA and classical force field calculated curves. In the case of the A<sub>LDA</sub> adsorbate, the formation energy minimum occurs for a distance  $d$  of 6.2 Å, with  $E_A \approx -0.64$  eV. The A<sub>CFF</sub>, on the other hand, has its minimum energy value at  $d \approx 6.7$  Å, with  $E_A$  of about  $-0.50$  eV. The secondary optimal structures B<sub>LDA</sub> and B<sub>CFF</sub> exhibit  $E_A(d)$  minima at  $d \approx 8.4$  Å and  $d \approx 9.3$  Å, respectively, with close formation energies,

**Table 2. Angles between Bonds for the LDA-Optimized Structures of IBP in the Case of a Single Isolated IBP Molecule, an IBP Molecule Adsorbed in the A Configuration, and an IBP Molecule Adsorbed in the B Configuration**

bond angle (deg)	IBP	A IBP-C <sub>60</sub>	B IBP-C <sub>60</sub>
O32–C30–O31	121.666	122.428	122.357
O32–C30–C24	111.812	112.229	112.291
O31–C30–C24	126.513	125.341	125.321
C30–C24–C26	110.717	109.038	110.531
C30–C24–C3	109.682	110.682	107.754
C26–C24–C3	112.434	110.662	111.769
C24–C3–C4	120.356	120.385	120.997
C3–C4–C5	120.758	120.727	120.518
C4–C5–C6	121.099	121.063	120.996
C5–C6–C1	117.807	117.817	118.190
C6–C1–C2	121.301	121.368	121.041
C1–C2–C3	120.537	120.371	120.384
C2–C3–C4	118.491	118.617	118.892
C2–C3–C24	121.145	120.912	120.104
C5–C6–C11	120.765	120.685	120.652
C1–C6–C11	121.427	121.493	121.144
C6–C11–C14	114.642	114.104	113.861
C11–C14–C15	110.206	111.276	110.231
C11–C14–C19	111.958	110.335	110.522
C15–C14–C19	110.990	110.929	111.174

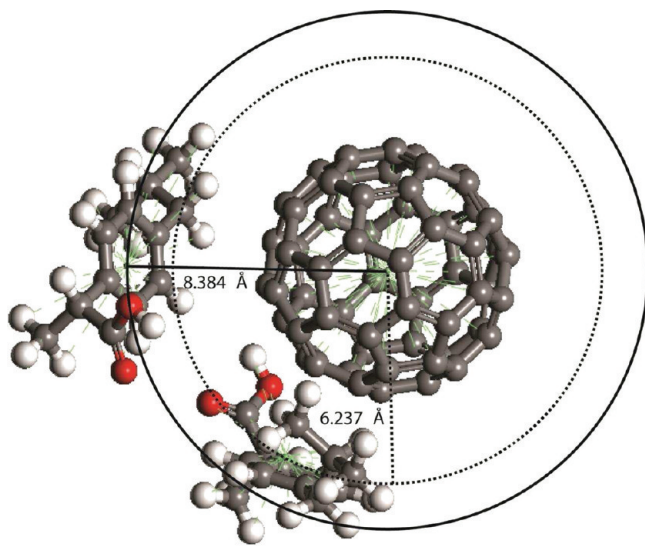
$-0.28$  eV. These results can be compared with similar data for the adsorption of ascorbic acid (AsA) on C<sub>60</sub>,<sup>32</sup> which exhibited adsorption energies varying from  $-0.69$  to  $-0.51$  eV, with the distance between the AsA centroid to the C<sub>60</sub> centroid ranging between 7.2 and 8.4 Å. Considering a temperature of 300 K,  $k_B T \approx 26$  meV, this means that even under such conditions both A and B configurations would be stable.

Table 1 shows a set of bond lengths for the IBP molecule calculated at the LDA level for the isolated, A adsorbed, and B adsorbed configurations. If one compares the adsorbed IBP cases with the isolated IBP, the adsorbed IBP molecules tend to display smaller bond lengths ( $-0.4\%$  in average), with the most pronounced difference (in relative and absolute values) occurring for the O32–C30 bond (about  $-2.9\%$ ) in the propionic acid region, being followed by the C11–C14 bond ( $-2.2\%$  in the B adsorbate) and C14–C15 bond ( $-2.1\%$  in the A adsorbate), both in the isobutyl group. If one compares the A and B configurations with each other, no significant differences in bond lengths between them seem to appear.

In Table 2, we compare 20 selected angles between bonds in a fashion similar to what was accomplished in Table 1: single IBP versus A IBP@C<sub>60</sub> and B IBP@C<sub>60</sub>. As for the bond lengths, the bond angles tend to be smaller in the adsorbed species in comparison with the isolated case, by about  $-0.17\%$  for the A case and about  $-0.24\%$  for the B case. The most significant differences between IBP and A IBP occurs for the C30–C24–C26, C26–C24–C3, and C11–C14–C19 angles (about  $-1.5\%$ ), while for the B IBP configuration, the C30–C24–C3 bond angle decreases by  $-1.8\%$  in comparison with isolated IBP. Thus, the propionic acid region is the most affected by bond angle distortion when IBP is adsorbed on C<sub>60</sub>, followed by the isobutyl region, for the bonds formed by the C14 atom. If one compares the A and B configurations of IBP to each other, the

**Table 3. Torsion Angles for the LDA-Optimized Structures of IBP in the Case of a Single Isolated IBP Molecule, an IBP Molecule Adsorbed in the A Configuration, and an IBP Molecule Adsorbed in the B Configuration**

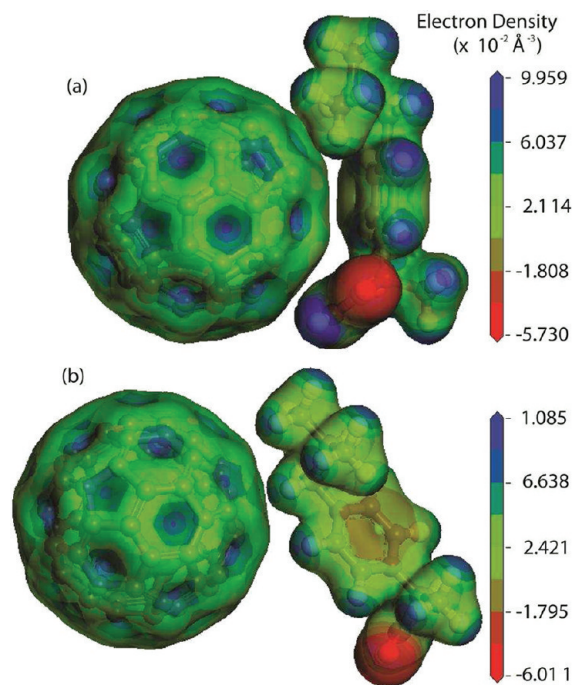
torsional angle (deg)	IBP	A IBP-C <sub>60</sub>	B IBP-C <sub>60</sub>
O31-C30-C24-C3	-92.394	63.682	-92.531
O32-C30-C24-C3	86.520	116.870	85.487
H33-O32-C30-O31	1.914	4.023	1.695
H33-O32-C30-C24	-177.060	-176.511	-176.390
O31-C30-C24-C26	32.258	58.274	29.862
H25-C24-C3-C4	-6.018	-9.034	-6.082
C26-C24-C3-C4	114.599	111.970	116.318
C30-C24-C3-C4	-121.750	-127.032	-122.055
C24-C3-C4-C5	-178.275	-175.427	-178.068
C1-C6-C11-C14	107.089	-88.413	117.080
C6-C11-C14-C15	172.903	63.352	177.167
C6-C11-C14-H20	55.365	-54.900	58.663
C6-C11-C14-C19	-63.046	-173.067	-59.536



**Figure 3.** A (below) and B (above) IBP@C<sub>60</sub> adsorbates with the distance between the respective centroids shown.

most striking differences occur at the C30-C24-C3 (pp) and C11-C14-C15 (ib) bond angles. In the phenyl region, B adsorbed IBP presents more bond deformation than A IBP when contrasted with the isolated molecule.

At last, in Table 3 we have a comparison of 13 selected torsion angles, which involve three adjacent covalent bonds, for IBP, A IBP, and B IBP. Torsion angles vary very pronouncedly as we switch from A to B using the isolated molecule as reference. For the A adsorbate, the torsion angles are smaller by about 13% in average, while the corresponding figure for the B adsorbate is about -0.42%. So, the A configuration is much more distorted than the B configuration when IBP interacts with C<sub>60</sub>. As a matter of fact, B IBP has very small differences in comparison with the isolated molecular species for its torsion angles, the largest difference occurring for the C1-C6-C11-C14 angle (about 9.3% larger, in the transition from the phenyl to the isobutyl region).

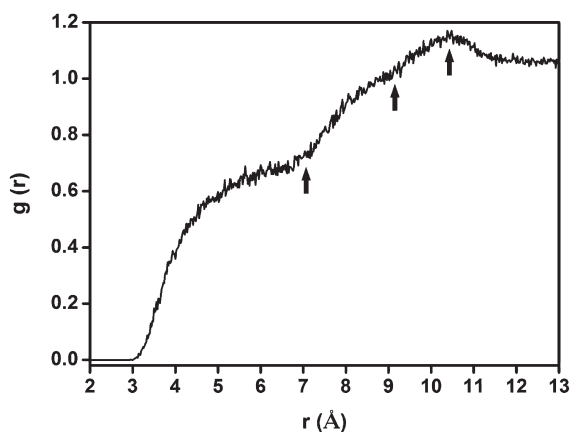


**Figure 4.** Electrostatic potential isosurface with projected electron charge density surfaces for the A (top) and B (bottom) IBP@C<sub>60</sub> adsorbates.

**Charge Population Analysis.** Figure 3 shows the A and B LDA configurations of adsorbed IBP placed around the C<sub>60</sub> molecule. The A adsorbate has the isobutyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, denoted ib), propionic acid (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH, denoted pp), and phenyl (ph) regions docked to the C<sub>60</sub> surface. The B configuration has only its isobutyl region closer to the C<sub>60</sub>, while the propionic acid and phenyl groups are moved away. Figure 4 shows the projection of the electron density onto an electrostatic potential isosurface for each adsorbate. From it, one can see the oxygen atoms at the propionic acid region negatively charged, while the hydrogen atoms have a positive charge. The carbon backbone of the IBP molecule is positively charged as well, albeit more weakly than the hydrogen regions. The C<sub>60</sub> fullerene molecule also appears positively charged. We have estimated the charge transfer and distribution between the IBP and C<sub>60</sub> molecules using the traditional Mulliken population analysis (MPA),<sup>70</sup> Hirshfeld population analysis (HPA),<sup>71</sup> and an electrostatic fitting of electric charges.<sup>72</sup> The first method has some limitations due to the arbitrary division of the overlap population; for example, when the charge transfer is very small, Fukui function indices estimated through MPA are unpredictable.<sup>73</sup> Hirshfeld charge analysis, on the other hand, is more accurate, leading to more realistic Fukui function indices<sup>74,75</sup> and predicting trends of reactivity within a molecule more reliably in comparison to MPA,<sup>70</sup> natural bond orbital (NBO) analysis,<sup>76</sup> and methods based on the molecular electrostatic potential.<sup>77</sup> Finally, it is also known that HPA minimizes the loss of information when atoms are joined to form a molecule.<sup>78,79</sup> Thus, we will focus on the charges calculated through the Hirshfeld method, followed by ESP and MPA.

In the following discussion, we will consider the electron charge as being -1. The Hirshfeld analysis for the isolated IBP molecule predicts a dipolar character with net charge of

298 F3  
299  
300  
301  
302  
303  
304 F4  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330



**Figure 5.** Pair correlation function  $g(r)$  for a  $C_{60}$  immersed in a box with a set of 60 IBP molecules, at room temperature.

−0.0475 for the COOH group and net charges of −0.0144, 0.0004, and 0.0140 for the pp, ph, and ib regions. The ESP analysis, on the other hand, shows larger absolute values for all charges, −0.1080 for the COOH group, 0.0140 for pp, 0.0850 for ph, and −0.0990 for ib, so the dipole points in the opposite direction in comparison with the data from HPA, from the ib region to the pp region (which is positively charged). Mulliken analysis, on the other hand, shows the pp and ib regions negatively charged. All in all, both HPA and ESP predict that the ph region is practically neutral, while MPA assigns a significant amount of positive charge for the same region. MPA and HPA, however, agree that the pp region is the most negatively charged region of a single isolated IBP molecule.

In the case of the A  $IBP@C_{60}$  adsorbate, HPA shows a charge transfer between the IBP and  $C_{60}$  molecules, giving IPB a net negative charge of −0.0653. The COOH group acquires a net charge of −0.0546 (more negatively charged than the case of an isolated IBP molecule), while the pp, ph, and ib regions have charges of −0.0163, −0.0050, and −0.0440, respectively. Hence, all regions of the adsorbed IBP are negatively charged, the ib region being the most negative of all. As the distance between the  $C_{60}$  surface is approximately the same for all regions of the IBP molecule and the  $C_{60}$  carbon atoms near it are the most positively charged, one can conclude that most of the electrostatic interaction in the A  $IBP@C_{60}$  adsorbate occurs at the ib region. This result is reinforced by the ESP charge analysis, which shows the ib group with charge −0.2970 and the ph and pp groups positively charged (0.0210 and 0.0470, respectively). The ESP net charge of IBP is −0.2290, and the COOH group charge is −0.1270 (a bit more negative than the value obtained for isolated IBP). Charge trends in MPA, on the other hand, are very distinct from HPA and ESP, predicting a negative charge for  $C_{60}$  (−0.042) and a more negative pp region (−0.0730).

Finally, the B adsorption configuration has the adsorbed IBP with an HPA net charge of −0.0750 (larger in absolute value than that observed for the A adsorbate) and the following distribution: −0.0456 for the COOH group (less negative than in the A case), −0.0516 for the ib region (more negative than in the A), −0.0122 for the phenyl group (also more negative than in the A), and −0.0112 for the propionic acid region (less negative than A). So, we have an accumulation of negative charge at the isobutyl side and a more or less homogeneous negative charge distribution in the remaining regions of IBP. For the ESP charge,

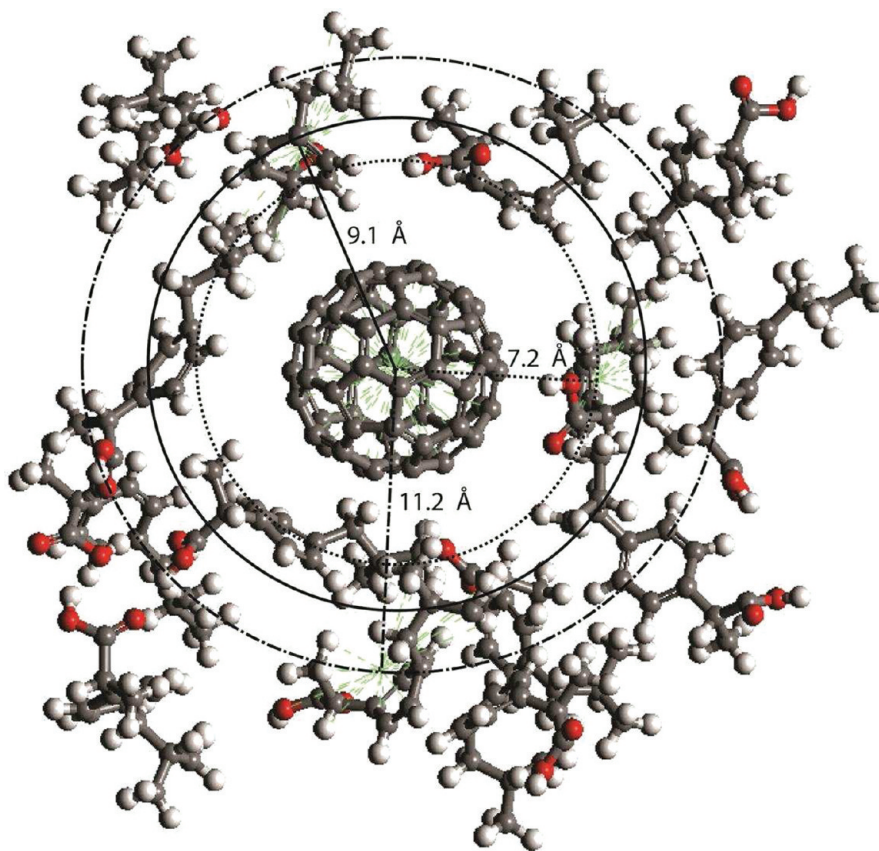
the figures are: −0.2290 for the entire IBP molecule, −0.1270 for the COOH group, −0.2970 for the ib region, 0.0210 for the ph region, and 0.0470 for the pp side. Thus, only the isobutyl side of IBP is negatively charged, while both phenyl and propionic acid parts have positive charge, the last one more pronouncedly. According with the MPA analysis, however, IBP has a very small net positive charge (0.0040), with its parts resembling very closely the charge distribution for an isolated IBP molecule. It seems that MPA underestimates the charge redistribution created by the interaction between IBP and  $C_{60}$ . It seems also, from all data presented here, that the ESP and HPA charges present nearly the same charge redistribution trends for the A and B adsorbates, with the IBP acquiring a negative charge and being polarized with a dipole moment vector pointing approximately from the isobutyl group toward the propionic acid group. In the B adsorbate, the ph and pp regions are moved away from the  $C_{60}$  surface in comparison with the A configuration, but the decrease of the interaction energy created by such displacement is partially compensated by a slight increase of negative charge at the ib group, which remains very near to the  $C_{60}$ .

**Electronic Structure.** The energies of both HOMO and LUMO Kohn–Sham orbitals were calculated using the LDA and B3LYP optimized structures. In the LDA case, the HOMO energies were: −6.485 eV (IBP), −5.586 eV (A  $IBP@C_{60}$ ), and −5.746 eV (B  $IBP@C_{60}$ ). LDA LUMO energies, on the other hand, were −1.983 eV (IBP), −4.039 eV (A  $IBP@C_{60}$ ), and −4.126 eV (B  $IBP@C_{60}$ ). One can see that the LUMO energy level changes significantly with switching from the isolated IBP molecule to the adsorbates (a negative variation of about 2 eV), while the HOMO levels are less affected, increasing by almost 1 eV in the case of A  $IBP@C_{60}$ . The HOMO–LUMO energy gap decreases from 4.502 eV (IBP) down to 1.547 eV (A adsorbate) and 1.62 eV (B adsorbate). Pure DFT methods, however, tend to predict poor energy gaps for molecules and crystals.

On the other hand, hybrid functionals, such as B3LYP, incorporate the nonlocal exact exchange energy, which leads to improved band gaps. For example, the  $C_{60}$  LDA HOMO–LUMO energy gap we obtained from our computations was 1.67 eV, and the B3LYP gap was 2.83 eV, which can be contrasted with the GW calculated HOMO–LUMO gap of 4.91 eV and the experimental value of 4.9 eV.<sup>80</sup> For the single IBP molecule, the B3LYP HOMO–LUMO gap is 5.777 eV. The A adsorbate, on the other hand, has a HOMO–LUMO gap of 2.67 eV, while the B adsorbate has a HOMO–LUMO gap of 2.71. In comparison with the LDA values, the B3LYP HOMO–LUMO energy gaps are larger (as expected, because LDA tends to underestimate energy gaps) by about 1 eV.

From both LDA and B3LYP results, we conclude that one can probe the IBP adsorption on  $C_{60}$  by performing light absorption and luminescence measurements. As a matter of fact, a strong red shift displacement of the absorption band and luminescence peak can be expected. However, we can also conclude that the differences between the A and B adsorption configurations do not correspond to significant differences between the electronic transition energies from the ground state to the first excited state (about 73 meV for the LDA calculation and about 41 meV for the B3LYP data). Consequently, neither light absorption nor luminescence measurements can probe the existence of the two-level adsorption of IBP on  $C_{60}$ .

**Classical Molecular Dynamics.** Aiming to investigate how a single  $C_{60}$  interacts and adsorbs several IBP molecules, we have performed a classical molecular dynamics simulation for a



**Figure 6.** Snapshot of the molecular dynamics simulation showing a single  $C_{60}$  surrounded by several IBP molecules. The distances correspond to the structural features showed in Figure 5.

temperature of 300 K. Figure 5 shows the pair correlation function, or radial distribution function, ( $g(r)$ ), obtained after the simulation of 60 IBP molecules interacting with  $C_{60}$  in a box with periodic boundary conditions.

In our case, Figure 5 shows the probability of finding an ibuprofen molecule at a certain distance  $r$  from the  $C_{60}$  centroid. Looking to the plotted curve, one can see three distinct features (indicated by arrows) at about 7.3 Å (looking like an inflection point), 9.5 Å (a very smooth secondary inflection point), and 10.6 Å (the maximum). One can assign to each feature a distinct adsorption layer, with the first one (between 4 and 7 Å) corresponding to a set of IBP molecules in a configuration resembling the A adsorbate previously discussed (with the propionic acid, phenyl, and isobutyl groups almost equally near to the fullerene molecule), while the other features are related to the B adsorbate, as one can see from Figure 6 (a snapshot of the MD simulation). Indeed, the IBP molecules in the first shell appear to be docked with the phenyl group parallel to the fullerene surface, while the IBP molecules in the second shell have (in general) their propionic acid regions moved away from the  $C_{60}$  and their isobutyl regions staying closer, as occurs for the B adsorbate shown in Figure 3.

Hence, it seems by our classical molecular dynamics simulations that the  $C_{60}$ , when solvated in an IBP solution, tends to organize the neighbor IBP molecules in shells or layers, which resemble the A and B adsorption geometries, even at room temperature. Three layers were obtained classically. The most internal one is directly related to A IBP@ $C_{60}$ , as DFT-LDA calculated, and the two most external layers are related to B

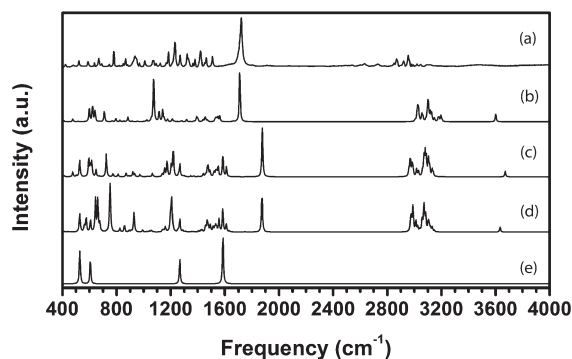
IBP@ $C_{60}$ , as DFT-LDA calculated as well. This is possible because, as shown in Figure 2, the first level adsorption occurs in the 6.5–7.5 Å range, while the second level adsorption occurs in the 8.5–10.0 Å range. The existence of the two levels of IBP adsorption on  $C_{60}$  is very interesting since the delivery time of the drug should be more extended than in the case of a single level adsorption.

**Infrared and Raman Spectra.** The infrared and Raman spectra of a single ibuprofen molecule was investigated by Jubert et al.<sup>81</sup> through experimental measurements on pellets of IBP diluted in spectroscopic grade CsI or polyethylene and DFT calculations using the B3LYP functional and a 6-31G\*\* basis set. A single molecule of IBP has 93 normal modes, while  $C_{60}$  has 174 vibrational degrees of freedom with 46 distinct frequencies (due to symmetry). The number of IR (Raman) first-order active frequencies for  $C_{60}$  is 4 (10), with 32 optically silent frequencies. The A and B adsorbates, on the other hand, have 273 distinct vibrational normal modes (the normal-mode frequencies and assignments obtained from our simulations are included as Supporting Information).

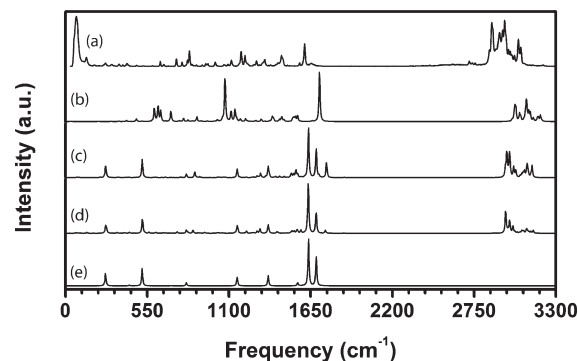
Figure 7 shows in (a) the IR experimental spectrum of IBP from ref 81, as well as the calculated infrared (IR) spectra for isolated IBP in (b) and the IR for A and B IBP adsorbed on  $C_{60}$  in (c) and (d), respectively, while in (e) the IR of isolated  $C_{60}$  is depicted. As one can see, there are differences between the (a) and (b) curves, with the theoretical absorption bands being shifted toward higher (lower) frequencies in the 2400–4000  $\text{cm}^{-1}$  (400–2400  $\text{cm}^{-1}$ ) range. This is expected, due to the limitations of the theoretical methodology. These results could

F5 436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
F6 451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464

465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485 F7  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493



**Figure 7.** Infrared spectra of ibuprofen: (a) experimental,<sup>81</sup> (b) theoretical, (c) B IBP@C<sub>60</sub> adsorbate, (d) A IBP@C<sub>60</sub> adsorbate, and (e) C<sub>60</sub>.



**Figure 8.** Raman spectra of ibuprofen: (a) experimental,<sup>81</sup> (b) theoretical, (c) B IBP@C<sub>60</sub> adsorbate, (d) A IBP@C<sub>60</sub> adsorbate, and (e) C<sub>60</sub>.

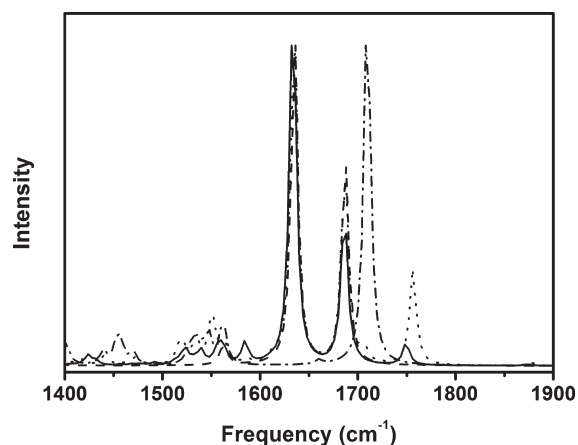
494 be improved, we think, by running the IR of two ibuprofen  
 495 dimers. The main absorption peaks of the theoretical spectrum  
 496 for isolated IBP (in increasing order of frequency) occur at  
 497 622.13 cm<sup>-1</sup>, assigned to a scissors movement of O31=C30-  
 498 O32 and C30-C24-C26, together with a stretching of the  
 499 bonds belonging to the phenyl group (in plane ring de-  
 500 formation); 1073.82 cm<sup>-1</sup>, related with an asymmetric stretching  
 501 of C24-C30-O32 and a stretching of the C24-C26 bond,  
 502 together with the in-plane CH phenyl bending and a twist of  
 503 C11H2; 1709.52 cm<sup>-1</sup>, associated with an asymmetric stretching  
 504 of the C24-C30=O31 bonds and the scissors movement of  
 505 H33-O32-C30 and C30-C24-H25; 3099.06 cm<sup>-1</sup>, assigned  
 506 to C19-H22, C15-H16 stretching; and 3601.74 cm<sup>-1</sup>, related  
 507 with the stretching of the O-H bond. The last frequency is  
 508 significantly higher than the value obtained by Jubert et al.<sup>81</sup> from  
 509 DFT computations (3390 cm<sup>-1</sup>), probably due to the differences  
 510 in the basis set size and optimization strategy of our work. Indeed,  
 511 in a more recent work by Vueba et al.,<sup>82</sup> using the same basis set  
 512 as us, we find a value of 3536 cm<sup>-1</sup> for the frequency of the OH  
 513 stretching mode. The IR active modes of pure C<sub>60</sub>, on the other  
 514 hand, appear at the (e) curve and reveal four absorption bands: a  
 515 peak at 529.78 cm<sup>-1</sup> which corresponds to an F<sub>1u</sub> vibrational  
 516 mode characterized by the radial breathing of carbon pentagons  
 517 in an alternate fashion, experimentally assigned to 526 cm<sup>-1</sup> (all  
 518 experimental values for the IR and Raman spectra of C<sub>60</sub>  
 519 presented in this work are taken from ref 83); a second peak at  
 520 605.55 cm<sup>-1</sup>, related with a radial breathing mode for which  
 521 alternating hemispheres of the C<sub>60</sub> expand and contract (experi-  
 522 mental value: 576 cm<sup>-1</sup>); a third peak at 1267.98 cm<sup>-1</sup>, corre-  
 523 sponding to a tangential mode with twisting carbon pentagons  
 524 (experimental value: 1182 cm<sup>-1</sup>); and the fourth peak, at  
 525 1586.20 cm<sup>-1</sup>, which corresponds to a tangential mode.

526 The interaction of IBP with C<sub>60</sub> leads to very similar spectra  
 527 for both A and B adsorbates, which is related to the weak  
 528 character of their noncovalent bonding. Small differences in their  
 529 vibrational spectra may arise due to the differences in relative  
 530 orientation and shape of IBP in each system. One must consider  
 531 also that small differences in the electron density distribution  
 532 along the IBP molecule when interacting with C<sub>60</sub> modify slightly  
 533 the strength of the covalent bonds, shifting the normal-mode  
 534 frequencies and their response to external electromagnetic fields.  
 535 In the A case (Figure 7(d)), the main features of the IR spectrum  
 536 occur for the following frequencies: 537.26 cm<sup>-1</sup> (mainly deri-  
 537 ved from the C<sub>60</sub> ω<sub>1</sub>(F<sub>1u</sub>) mode at 529.78 cm<sup>-1</sup>), 588.51 cm<sup>-1</sup>  
 538 (related with the ω<sub>2</sub>(F<sub>1u</sub>) C<sub>60</sub> mode at 605.55 cm<sup>-1</sup>), 645.29 cm<sup>-1</sup>

(CO-H out-of-plane bending, phenyl in-plane bending, C-  
 C=O deformation), 719.84 cm<sup>-1</sup> (C3-C24-C26, C11-  
 C14-C19, O=C=O-H deformations, phenyl CH out-of-  
 plane bending), 745.95 cm<sup>-1</sup> (C3-C24-C30=O deformation,  
 phenyl CH out-of-plane bending, C14(C11C15C19) symmetric  
 stretch), 870.98 cm<sup>-1</sup> (phenyl out-of-plane bending, CH<sub>3</sub> rock-  
 ing), 1166.18 cm<sup>-1</sup> (phenyl CH in-plane bending, C26H<sub>3</sub>  
 rocking, C3C24-H bending, C-O stretch), 1220.39 cm<sup>-1</sup>  
 (phenyl CH in-plane bending, C3-C24, C-O stretch, C6H<sub>3</sub>  
 rocking), 1406.26 cm<sup>-1</sup> (C24-C30-O asymmetric stretching,  
 C3C24-H bending, phenyl CH in-plane bending), 1554.42 cm<sup>-1</sup>  
 (phenyl C-C stretching, in-plane CH bending, C6-C11,  
 C3-C24 antisymmetric stretching), and 1832.57 cm<sup>-1</sup> (C=O  
 stretching, O-H bending, deriving from the isolated IBP  
 mode at 1709.52 cm<sup>-1</sup>). Above 3000 cm<sup>-1</sup>, there are strong  
 absorption bands for the A adsorbate at 3102.47, 3108.73, and  
 3123.61 cm<sup>-1</sup>, all of them related with the stretching of CH<sub>3</sub>  
 bonds, and also present in the isolated IBP spectrum. At  
 3747.82 cm<sup>-1</sup> there is an absorption due to the stretching of  
 the OH bond.

539 Looking now to the IR spectrum of the B adsorbate, there is a  
 540 peak at 538.42 cm<sup>-1</sup> which is equivalent (has a very similar  
 541 vibrational eigenvector) to the 537.26 cm<sup>-1</sup> peak for the A case.  
 542 One can find other matches for the absorption peaks at  
 543 588.47 cm<sup>-1</sup> (A: 588.51 cm<sup>-1</sup>), 626.53 cm<sup>-1</sup> (CO-H out-of-  
 544 plane bending, phenyl in-plane bending), 716.28 cm<sup>-1</sup> (phenyl  
 545 out-of-plane bending, O=C-O-H deformation), 796.28 cm<sup>-1</sup>  
 546 (phenyl out-of-plane CH bending, CH<sub>3</sub> rocking, O=C-O-H  
 547 deformation), 1086.35 cm<sup>-1</sup> (C24-C26 stretching, C26H<sub>3</sub> rock-  
 548 ing, phenyl CH in-plane bending, C11H<sub>2</sub> twisting), 1173.86 cm<sup>-1</sup>  
 549 (A: 1166.18 cm<sup>-1</sup>), 1221.41 cm<sup>-1</sup> (A: 1220.39 cm<sup>-1</sup>), 1409.41  
 550 cm<sup>-1</sup> (A: 1406.26 cm<sup>-1</sup>), 1554.97 cm<sup>-1</sup> (A: 1554.42 cm<sup>-1</sup>), and  
 551 1832.32 cm<sup>-1</sup> (A: 1832.57 cm<sup>-1</sup>). Overall, the largest difference  
 552 between frequencies of equivalent normal modes below 3000  
 553 cm<sup>-1</sup> occurs for the normal mode 48, which occurs at 442.96  
 554 cm<sup>-1</sup> for the A adsorbate (C24-C30-OH deformation, phenyl  
 555 in-plane bending, C14 (C11-C15-C19) symmetric deforma-  
 556 tion) and at 472.41 cm<sup>-1</sup> for the B system (C24-C30-OH  
 557 deformation, phenyl in-plane bending), a difference of about  
 558 30 cm<sup>-1</sup>. The second largest difference occurs for the normal  
 559 mode 54: 537.26 cm<sup>-1</sup> for the A system (C<sub>60</sub> ω<sub>1</sub>(F<sub>1u</sub>) mode) and  
 560 510.51 cm<sup>-1</sup> for the B case (CO-H bending, phenyl out-of-plane  
 561 bending), a difference of about 27 cm<sup>-1</sup>.

562 Figure 8 shows the Raman spectra of isolated IBP (experi-  
 563 mental and calculated), A and B IBP@C<sub>60</sub> adsorbates, and  
 564 C<sub>60</sub>.



**Figure 9.** Raman spectra of ibuprofen (dash dot), A IBP@C<sub>60</sub> adsorbate (solid), B IBP@C<sub>60</sub> adsorbate (dot), and C<sub>60</sub> (dash).

molecular C<sub>60</sub> using the same ordering of curves used for Figure 7. A comparison between the experimental (a) and theoretical curves (b) for isolated IBP shows that the bands below 1800 cm<sup>-1</sup> span a wider frequency range, a feature which is not very clear when one looks only to the corresponding IR spectra. Computed modes with frequencies below 1250 cm<sup>-1</sup> have Raman peaks shifted toward lower frequencies in contrast with the experimental data, while modes above this limit have Raman peaks shifted toward higher frequencies. For the single IBP molecule, a set of three peaks occur at 622.13 cm<sup>-1</sup> (also active in the IR spectrum), 640.82 cm<sup>-1</sup>, and 672.69 cm<sup>-1</sup>, being related to the bending of bonds at the propionic acid group and, in the case of the last frequency, the bending of C–C bonds in the phenyl region. The peak at 709.53 cm<sup>-1</sup> is assigned to a normal mode which corresponds to the bending of C–C bonds across the entire IBP molecule. The peak at 1151.66 cm<sup>-1</sup> is assigned to the stretching of C–C bonds in the ib region, while the peak at 1709.52 cm<sup>-1</sup> (also IR active) originates from bond stretching in the propionic acid side. Scattering bands in the 3000–3200 cm<sup>-1</sup> range are mainly due to the stretching of C–H bonds of propionic acid and isobutyl. The Raman active C<sub>60</sub> normal modes, on the other hand, occur for 269.81 cm<sup>-1</sup> (symmetry H<sub>g</sub>, radial breathing, experimental value 271 cm<sup>-1</sup>), 516.15 cm<sup>-1</sup> (A<sub>g</sub> symmetry, radial, experimental 496 cm<sup>-1</sup>), 1155.28 cm<sup>-1</sup> (H<sub>g</sub> symmetry, mostly tangential, 1099 cm<sup>-1</sup> in experiment), 1363.68 cm<sup>-1</sup> (H<sub>g</sub>, mostly tangential, experimental value of 1250 cm<sup>-1</sup>), 1635.45 cm<sup>-1</sup> (tangential A<sub>g</sub> mode or pentagonal pinch mode, 1469 cm<sup>-1</sup> in experiment), and 1687.45 cm<sup>-1</sup> (H<sub>g</sub> mode with tangential vibrations corresponding to 1575 cm<sup>-1</sup> in measurements).

The Raman spectra of both A and B adsorbates, shown in Figure 8(d) and (c), respectively, share many features. Both have very intense peaks at frequencies corresponding to the isolated C<sub>60</sub> normal modes: 266.47 cm<sup>-1</sup> (A), 266.62 cm<sup>-1</sup> (B), 269.81 cm<sup>-1</sup> (C<sub>60</sub> ω<sub>1</sub>(H<sub>g</sub>) normal mode); 496.88 cm<sup>-1</sup> (A), 496.81 cm<sup>-1</sup> (B), 516.15 cm<sup>-1</sup> (C<sub>60</sub> ω<sub>1</sub>(A<sub>g</sub>) normal mode); 1503.37 cm<sup>-1</sup> (A), 1503.44 cm<sup>-1</sup> (B), 1634.45 cm<sup>-1</sup> (C<sub>60</sub> ω<sub>2</sub>(A<sub>g</sub>) normal mode); and 1617.28 cm<sup>-1</sup> (A), 1617.43 cm<sup>-1</sup> (B), 1687.45 cm<sup>-1</sup> (C<sub>60</sub> ω<sub>8</sub>(H<sub>g</sub>) normal mode, note that this mode is very close to the strong Raman peak of isolated IBP at 1709.52 cm<sup>-1</sup>). The A adsorbate has a Raman peak at 1667.66 cm<sup>-1</sup> assigned to the asymmetric stretching of C–C bonds in the phenyl group, with the equivalent mode for the B

configuration at 1668.29 cm<sup>-1</sup>. Both A and B adsorbates have Raman bands in the energy range between 3000 and 3200 cm<sup>-1</sup> with the same structure of modes, involving the stretching of CH bonds of IBP. Figure 9 shows a close-up of the Raman spectra of Figure 8 in the frequency range between 1400 and 1900 cm<sup>-1</sup> showing how the two peaks related to C<sub>60</sub> tangential modes are present in the A and B adsorbates, as well as the very distinct peak of isolated IBP at 1709.52 cm<sup>-1</sup> not visible when IBP is adsorbed onto C<sub>60</sub>.

## CONCLUSIONS

In this work, we have presented a study on the adsorption of the nonsteroidal anti-inflammatory drug ibuprofen (IBP) on buckminsterfullerene C<sub>60</sub> using classical molecular dynamics and quantum density functional theory calculations. After geometry optimization of the adsorbates using both classical and quantum methods, we have obtained that IBP tends to assume two distinct adsorption geometries: the first configuration (A) with distance between IBP and C<sub>60</sub> centroids between 6.5 and 7.5 Å and the second configuration with the same distance between 8.5 and 10 Å. The adsorption energy of the first configuration, according with DFT-LDA computations, is -0.64 eV, while for the B adsorbate the corresponding adsorption energy is -0.29 eV, values within the same order of previous estimates for the noncovalent interaction between ascorbic acid and C<sub>60</sub>, implying that both A and B adsorbates are stable even at room temperature. This result was reinforced by classical molecular dynamics simulation of a single C<sub>60</sub> interacting with 60 IBP molecules at 300 K, which revealed the existence of three solvation layers closely related with the A and B adsorbate configurations. Thus, the two-level IBP adsorption onto C<sub>60</sub> will probably lead to longer delivery times of the anti-inflammatory *in vivo*.

A comparison between IBP adsorbed and IBP isolated shows that the first has a tendency to display smaller bond lengths, smaller bond angles, and exhibit a very pronounced variation of the torsion angles for the A adsorbate in comparison with the B configuration. The A IBP@C<sub>60</sub> is disposed parallel to the surface of the C<sub>60</sub> molecule, while the B variant has the isobutyl group closer to the C<sub>60</sub> surface and the phenyl and propionic acid regions moved away. Charge population analysis shows that the isolated IBP has a dipolar character with the phenyl group practically neutral, while in the A adsorbate there is a charge transfer between IBP and C<sub>60</sub> which leaves the first with a slightly negative charge, with the isobutyl group being the most negative of all. The B adsorbate, on the other hand, is more negatively charged than the A configuration, with the isobutyl group being the most negatively charged as well. Since the HOMO–LUMO energy gap decreases from 4.502 eV (isolated IBP) down to 1.547 eV (A IBP adsorbate) and 1.62 eV (B IBP adsorbate), one can probe the IBP adsorption on C<sub>60</sub> by performing light absorption and luminescence measurements (remember, however, that pure DFT methods tend to predict poor energy gaps for molecules and crystals). As a matter of fact, a strong red shift displacement of the absorption band and luminescence peak is a preview. On the other hand, neither light absorption nor luminescence measurements can probe the existence of the two-level adsorption of IBP on C<sub>60</sub>.

Finally, the vibrational analysis carried out for adsorbed IBP revealed that both adsorbates have very similar vibrational frequencies, with the IR absorption spectrum of A IBP@C<sub>60</sub> being similar to B IBP@C<sub>60</sub>. The largest frequency mismatch

between A and B occurs for two modes near 472 and 510  $\text{cm}^{-1}$  for the B configuration, being about 30  $\text{cm}^{-1}$ . One can say that the normal mode coupling between IBP and  $\text{C}_{60}$  tends to produce small frequency shifts preserving, at the same time, the character of the vibrational assignments for each molecular species. The Raman spectra for both A and B have their more intense lines dominated by  $\text{C}_{60}$  normal modes, not exhibiting a characteristic scattering line of isolated IBP at 1710  $\text{cm}^{-1}$ .

In biological systems, the existence of water must definitively be taken into account. Complexes formed by IBP interacting noncovalently with  $\text{C}_{60}$  in vivo will have smaller adsorption energies in comparison with the vacuum case (our results) due to water effects, which could prevent drug binding. To avoid this outcome, one could attach organic functional groups covalently to the  $\text{C}_{60}$  surface to increase the strength of the IBP– $\text{C}_{60}$  noncovalent interaction. The role of water will be addressed in a future work. We believe that the results of the present work could help to stimulate future research to assess the feasibility of using IBP@ $\text{C}_{60}$  for drug delivery applications.

## ASSOCIATED CONTENT

**S** Supporting Information. Table for IBPA+ $\text{C}_{60}$  and IBPB+ $\text{C}_{60}$ . This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [ewcaetano@gmail.com](mailto:ewcaetano@gmail.com).

## ACKNOWLEDGMENT

E.L.A. and V.N.F. are senior researchers from the Brazilian National Research Council (CNPq) and would like to acknowledge the financial support received during the development of this work from the Brazilian Research Agencies CAPES-PROCAD and Rede Nanobiotec, CNPq-INCT-Nano(Bio)-Simes project 573925/2008-9, and FAPERN-CNPq (Pronex). E.W.S.C. received financial support from CNPq projects 304338/2007-9 and 482051/2007-8.

## REFERENCES

- (1) LaVan, D. A.; McGuire, T.; Langer, R. *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1184–1191.
- (2) Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, R167–R181.
- (3) Gao, X. H.; Cui, Y. Y.; Levenson, R. M.; Chung, L. W. K.; Nie, S. M. *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 969–976.
- (4) Moghimi, S. M.; Hunter, A. C.; Murray, J. C. *Faseb J.* **2005**, *19*, 311–330.
- (5) Youan, B. B. C. *Nanomedicine* **2008**, *3*, 401–406.
- (6) Farokhzad, O. C.; Langer, R. *ACS Nano* **2009**, *3*, 16–20.
- (7) Huxford, R. C.; Della Rocca, J.; Lin, W. B. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 262–268.
- (8) Kidd, J. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2006**, *5*, 813–814.
- (9) Luong, C.; Miller, A.; Barnett, J.; Chow, J.; Ramesha, C.; Browner, M. F. *Nat. Struct. Biol.* **1996**, *3*, 927–933.
- (10) Chan, F. K. L.; et al. *Lancet* **2007**, *369*, 1621–1626.
- (11) Graham, D. J. *JAMA, J. Am. Med. Assoc.* **2006**, *296*, 1653–1656.
- (12) Scheiman, J. M.; Fendrick, A. M. *Lancet* **2007**, *369*, 1580–1581.
- (13) Rahme, E.; Nedjar, H. *Rheumatology* **2007**, *46*, 435–438.
- (14) Ahuja, M.; Dhake, A. S.; Sharma, S. K.; Majumdar, D. K. *AAPS J.* **2008**, *10*, 229–241.

- (15) Sashmal, S.; Mukherjee, S.; Ray, S.; Thakur, R. S.; Ghosh, L. K.; Gupta, B. K. *Pak. J. Pharm. Sci.* **2007**, *20*, 157–162.
- (16) Lee, C. H.; Lo, L. W.; Mou, C. Y.; Yang, C. S. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3283–3292.
- (17) Lim, G. P.; Yang, F.; Chu, T.; Chen, P.; Beech, W.; Teter, B.; Tran, T.; Ubeda, O.; Ashe, K. H.; Frautschy, S. A.; Cole, G. M. *J. Neurosci.* **2000**, *20*, 5709–5714.
- (18) Pathak, P.; Meziyam, M. J.; Desai, T.; Sun, Y. P. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *37*, 279–286.
- (19) Thompson, C. J.; Hansford, D.; Higgins, S.; Rostron, C.; Hutcheon, G. A.; Munday, D. L. *Int. J. Pharm.* **2007**, *329*, 53–61.
- (20) Xu, W. J.; Gao, Q.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. H.; Shen, W. F.; Deng, F. *Powder Technol.* **2009**, *191*, 13–20.
- (21) Zhang, H.; Pan, D. K.; Duan, X. J. *Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12140–12148.
- (22) Daus, S.; Heinze, T. *Macromol. Biosci.* **2010**, *10*, 211–220.
- (23) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (24) Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 913–923.
- (25) Nakamura, E.; Isobe, H. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 807–815.
- (26) Partha, R.; Conyers, J. L. *Int. J. Nanomed.* **2009**, *4*, 261–275.
- (27) Zakharian, T. Y.; Seryshev, A.; Sitharaman, B.; Gilbert, B. E.; Knight, V.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12508–12509.
- (28) Schuster, D. I.; Wilson, S. R.; Schinazi, R. F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 1253–1256.
- (29) Marchesan, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Balzarini, J.; Prato, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 3615–3618.
- (30) Durdagi, S.; Supuran, C. T.; Strom, T. A.; Doostdar, N.; Kumar, M. K.; Barron, A. R.; Mavromoustakos, T.; Papadopoulos, M. G. *J. Chem. Inf. Model.* **2009**, *49*, 1139–1143.
- (31) Foley, S.; Crowley, C.; Smaih, M.; Bonfils, C.; Erlanger, B. F.; Seta, P.; Larroque, C. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2002**, *294*, 116–119.
- (32) Santos, S. G.; Santana, J. V.; Maia, F. F.; Lemos, V.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S.; Cavada, B. S.; Albuquerque, E. L. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14267–14272.
- (33) Braun, K.; Dunsch, L.; Pipkorn, R.; Bock, M.; Baeuerle, T.; Yang, S. F.; Waldeck, W.; Wiessler, M. *Int. J. Med. Sci.* **2010**, *7*, 136–146.
- (34) Shu, C. Y.; Corwin, F. D.; Zhang, J. F.; Chen, Z. J.; Reid, J. E.; Sun, M. H.; Xu, W.; Sim, J. H.; Wang, C. R.; Fatouros, P. P.; Esker, A. R.; Gibson, H. W.; Dorn, H. C. *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 1186–1193.
- (35) Meng, H.; et al. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2773–2783.
- (36) Sitharaman, B.; Zakharian, T. Y.; Saraf, A.; Misra, P.; Ashcroft, J.; Pan, S.; Pham, Q. P.; Mikos, A. G.; Wilson, L. J.; Engler, D. A. *Mol. Pharmaceutics* **2008**, *5*, 567–578.
- (37) Ikeda, A.; Doi, Y.; Nishiguchi, K.; Kitamura, K.; Hashizume, M.; Kikuchi, J. I.; Yogo, K.; Ogawa, T.; Takeya, T. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1158–1160.
- (38) Liao, F.; Saitoh, Y.; Miwa, N. *Oncol. Res.* **2011**, *19*, 203–216.
- (39) Perna, S.; Prokopovich, P.; Pratten, J.; Parkin, I. P.; Wilson, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 712–720.
- (40) Xia, X. R.; Monteiro-Riviere, N. A.; Riviere, J. E. *Toxicol. Lett.* **2010**, *197*, 128–134.
- (41) Leavens, T. L.; Xia, X. R.; Lee, H. A.; Monteiro-Riviere, N. A.; Brooks, J. D.; Riviere, J. E. *Toxicol. Lett.* **2010**, *197*, 1–6.
- (42) Rouse, J. G.; Yang, J. Z.; Ryman-Rasmussen, J. P.; Barron, A. R.; Monteiro-Riviere, N. A. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 155–160.
- (43) Britz, D. A.; Khlobystov, A. N. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 637–659.
- (44) Ito, S.; Itoga, K.; Yamato, M.; Akamatsu, H.; Okano, T. *Toxicology* **2010**, *267*, 27–38.
- (45) Sayes, C. M.; Gobin, A. M.; Ausman, K. D.; Mendez, J.; West, J. L.; Colvin, V. L. *Biomaterials* **2005**, *26*, 7587–7595.
- (46) Basiuk, V. A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3704–3710.
- (47) Basiuk, E. V.; Basiuk, V. A.; Santiago, P.; Puente-Lee, I. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 1530–1538.



- 812 (48) Barajas-Barraza, R. E.; Guirado-Lopez, R. A. *J. Chem. Phys.*  
813 **2009**, *130*, 234706.
- 814 (49) De Leon, A.; Jalbout, A. F.; Basiuk, V. A. *Int. J. Quantum Chem.*  
815 **2010**, *110*, 953–959.
- 816 (50) Basiuk, V. A.; Bassiouk, M. J. *Comput. Theory Nanosci.* **2011**,  
817 *8*, 243–252.
- 818 (51) Lu, D. Y.; Aksimentiev, A.; Shih, A. Y.; Cruz-Chu, E.; Freddo-  
819 lino, P. L.; Arkhipov, A.; Schulten, K. *Phys. Biol.* **2006**, *3*, S40–S53.
- 820 (52) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566–569.
- 821 (53) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079.
- 822 (54) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- 823 (55) Frisch, M. J. et al. *Gaussian 03*, revision E.01; Gaussian, Inc.:  
824 Wallingford, CT, 2004.
- 825 (56) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508–517.
- 826 (57) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756–7764.
- 827 (58) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*,  
828 2701–2705.
- 829 (59) van der Wijst, T.; Guerra, C. F.; Swart, M.; Bickelhaupt, F. M.  
830 *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *426*, 415–421.
- 831 (60) Cooper, V. R.; Thonhauser, T.; Langreth, D. C. *J. Chem. Phys.*  
832 **2008**, *128*, 204102.
- 833 (61) Silvestrelli, P. L. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5224–5234.
- 834 (62) Ortman, F.; Hannewald, K.; Bechstedt, F. *J. Phys. Chem. B*  
835 **2008**, *112*, 1540–1548.
- 836 (63) Ortman, F.; Schmidt, W. G.; Bechstedt, F. *Phys. Rev. Lett.*  
837 **2005**, *95*, 186101.
- 838 (64) Ortman, F.; Bechstedt, F.; Schmidt, W. G. *Phys. Rev. B* **2006**,  
839 *73*, 205101.
- 840 (65) Kee, E. A.; Livengood, M. C.; Carter, E. E.; McKenna, M.;  
841 Cafiero, M. J. *Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14810–14815.
- 842 (66) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- 843 (67) Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. *J. Chem.*  
844 *Theory Comput.* **2008**, *4*, 435–447.
- 845 (68) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem.*  
846 *Soc.* **1996**, *118*, 11225–11236.
- 847 (69) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.;  
848 DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690.
- 849 (70) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- 850 (71) Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- 851 (72) Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129–145.
- 852 (73) Roy, R. K.; Hirao, K.; Krishnamurthy, S.; Pal, S. *J. Chem. Phys.*  
853 **2001**, *115*, 2901–2907.
- 854 (74) Roy, R. K.; Pal, S.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8236–  
855 8245.
- 856 (75) Parr, R. G.; Yang, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049–  
857 4050.
- 858 (76) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–  
859 7218.
- 860 (77) Bonaccorsi, R.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*,  
861 5270–&.
- 862 (78) Ayers, P. W.; Morrison, R. C.; Roy, R. K. *J. Chem. Phys.* **2002**,  
863 *116*, 8731–8744.
- 864 (79) Nalewajski, R. F.; Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**,  
865 *97*, 8879–8882.
- 866 (80) Blase, X.; Attacalite, C.; Olevano, V. *Phys. Rev. B* **2011**,  
867 *83*, 115103.
- 868 (81) Jubert, A.; Legarto, M. L.; Massa, N. E.; TÁl'vez, L. L.; Okulik,  
869 N. B. *J. Mol. Struct.* **2006**, *783*, 34–51.
- 870 (82) Vueba, M.; Pina, M.; Batista de Carvalho, L. *J. Pharm. Sci.* **2008**,  
871 *97*, 845–859.
- 872 (83) Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C., Eds.  
873 *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press: San  
874 Diego, 1995.