



**UNIVERSIDADE FEDERAL
DA BAHIA - UFBA**

Renato Batista dos Santos

*Estudo *ab initio* de Materiais de
Baixa Dimensionalidade: De
Cadeias Carbônicas 1D a Sistemas
2D Tipo Grafeno*

Salvador
2015

Renato Batista dos Santos

Estudo *ab initio* de Materiais de Baixa Dimensionalidade: De Cadeias Carbônicas 1D a Sistemas 2D Tipo Grafeno

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como Requisito Parcial para a Obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Fernando de Brito Mota
Co-orientador: Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Salvador
2015

Renato Batista dos Santos.

Estudo *ab initio* de Materiais de Baixa Dimensionalidade: De Cadeias Carbônicas 1D a Sistemas 2D Tipo Grafeno

186 páginas

Tese (Doutorado) - Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

1. Materiais unidimensionais

2. Precursors de materiais 2D

3. Materiais bidimensionais

I. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr.

Rogério José Baierle

Prof. Dr.

Sérgio André Fontes Azevedo

Prof. Dr.

Caio M. Castro de Castilho

Prof. Dr.

Jailton Souza de Almeida

Prof. Dr.

Fernando de Brito Mota

Prof. Dr.

Roberto Rivelino de Melo Moreno

Dedico este trabalho à minha família

"A ciência se compõe de erros que, por sua vez, são os passos até a verdade."

Julio Verne

Agradecimentos

Ao professor Dr. Fernando de Brito Mota e ao professor Dr. Roberto Rivelino pela orientação, durante o período de doutorado.

À Dr. Gueorgui K. Gueorguiev e à Dra. Anelia Kakanakova-Georgieva pela colaboração e orientação durante o período do Sanduíche na Universidade de Linköping - Suécia.

Ao professor Dr. David Tománek pela orientação, durante a minha estadia nos Estados Unidos.

À Toshihiko Funjimori, Takuya Hayashi, Morinobu Endo e a Katsumi Kaneko pela colaboração.

À Ceren Tayran, Zhen Zhu, Dr. Zacharias Fthenakis e ao Prof. Yanquan Feng pela ajuda e discussões durante o período que fiquei nos EUA.

Aos professores e funcionários do Instituto de Física que contribuiram de forma direta ou indireta para a minha formação.

Aos membros do Grupo de Física de Superfícies e Materiais (GSUMA) pelas contribuições significativas na realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Caio Castilho pelo incentivo.

Ao grupo de física computacional e de filmes finos da Universidade de Linköping.

Ao Centro de Supercomputador Nacional (NSC) da Suécia.

Aos colegas e ex-colegas do Instituto de Física pelos momentos de estudos e discussões. Em especial, à Maria Isabel, Vitor Damião, Damon, Mariana Medeiros e Alexandre Ricardo.

Aos amigos Luiz Ribeiro, Barbara, Dudu e Luiza pelos momentos de descontração e ajuda que me deram durante a minha estadia na Suécia.

À Dr. Esteban Broitman e Fracoise pela ajuda e momentos de descontração durante o período de minha estadia na Suécia.

À minha família, pela paciência e compreensão nos momentos de minha ausência e por todo apoio dado.

À Carla, Dona Emília, Felipe, Carlos, Amélia e a Dona Aida por todo apoio e ajuda.

Aos ex-colegas de apartamento e amigos Anderson Rocha, Gustavo Brito e João Reis por toda compreensão nos momentos de estudos.

Aos amigos da residência universitária da UFBA, da embaixada de Valença e agregados e do CS, pelos momentos de descontração

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Suéca para Cooperação Internacional em Pesquisa e Alta Educação (“Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education” - STINT) pelo apoio financeiro.

Resumo

Nesta tese, apresentamos um estudo, via cálculos de primeiros princípios, para diferentes tipos de materiais de baixa dimensionalidade, visando possíveis aplicações em estrutura eletrônica. Estudamos sistemas constituídos por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) ligados por cadeias carbônicas unidimensionais (HAPs•••HAPs), cadeias helicoidais de selênio confinadas em nanotubos de carbono e o empilhamento de sistemas bidimensionais de nitreto de alumínio hexagonal (h-AlN) sobre grafeno. Estudamos ainda, alguns processos reativos envolvendo precursores para a síntese de alguns materiais bidimensionais. Em relação aos sistemas HAPs•••HAPs, calculamos propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e vibracionais considerando cadeias monoatômicas de carbono em diferentes conformações e com dimensões variadas. Investigamos ainda, o efeito da dopagem por átomos de N e o efeito de um campo elétrico externo sobre as propriedades eletrônicas em alguns sistemas do tipo HAPs•••HAPs ligados a contatos de ouro. Observamos que em todos os casos envolvendo cadeias carbônicas unidimensionais, as propriedades estudadas dependem do número de átomos de carbono presentes nas cadeias e da dopagem. Com relação as cadeias helicoidais, modelamos teoricamente a formação de dupla hélice de selênio confinada em nanotubos de carbono de paredes multiplas que foram observadas pela primeira vez, através de medidas experimentais, por colaboradores. Considerando os processos reativos envolvendo os precursores, propomos alguns caminhos de reação para a síntese dos compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, com $n = 0\text{--}3$, e ainda, dentro desta linha, verificamos o papel do silano (SiH_4) em reações envolvendo trimetilalumínio e amônia para o crescimento de AlN. Por fim, calculamos as propriedades estruturais e eletrônicas do empilhamento de algumas camadas de h-AlN sobre folhas de grafeno. Neste último trabalho, nossos cálculos mostram que folhas de grafeno podem atuar como um substrato apropriado para a síntese de h-AlN planar.

Abstract

In this thesis, we present a study, from ab initio calculations, of different types of low dimension materials, aiming at possible applications in electronic structure. We study systems consisting of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) bonded by one-dimensional carbon chains (PAHs•••PAHs), helical chains of selenium confined inside carbon nanotubes and the stacking of two-dimensional (2D) systems of hexagonal aluminum nitride (h-AlN) on graphene sheets. We also study, some reactive processes involving precursors for the synthesis of some 2D materials. Regarding PAHs•••PAHs systems, we have calculated structural, energetic, electronic, and vibrational properties, considering monoatomic carbon chains in different conformations and size. We have also investigated the nitrogen doping effect and the effect of an external electric field on the electronic properties of some systems like HAPs•••HAPs bonded to gold contact. We have observed that for the all cases involving one-dimensional carbon chains, the studied properties depend on the number of carbon atom in the chains and also on the doping. Regarding the helical chains, we have theoretically modeled the formation of selenium double helices confined in multiwall carbon nanotubes, which some collaborators have firstly observed, by experimental measurements. Regarding to reactive process involving precursors, we have proposed some reaction paths for the synthesis of $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds. We have verified the silane (SiH_4) role in the reaction involving trimethylaluminum and ammonia for the AlN growth. Finally, we have calculated the structural and electronic properties of the stacking of some h-AlN sheets on graphene. In this last work, our calculations show that graphene sheets may act as a suitable substrate for the synthesis of planar h-AlN.

Sumário

Lista de Figuras	4
Lista de Tabelas	7
1 Introdução	9
2 Metodologia	14
2.1 O Problema Eletrônico	14
2.1.1 Método de Hartree-Fock	16
2.1.2 Método Perturbativo de Møller-Plesset	18
2.1.3 Teoria do Funcional da Densidade	19
2.1.4 As Equações de Kohn-Sham	20
2.1.5 Aproximação para o Termo de Troca e Correlação	22
2.1.6 Método dos Pseudopotenciais	23
2.1.7 Funções de Base	25
2.1.8 Códigos Computacionais Utilizados	28
3 Resultados e Discussões	29
3.1 Parte 1: HAPs Ligadas por Cadeias Lineares	29
3.1.1 Estudo Teórico de Cadeias Lineares de Carbono com Terminações sp^2	29
3.1.2 Cadeia Atômica de Carbono com Distintas Terminações do tipo sp^2 dopadas com N	41
3.1.3 Efeito de Campo Elétrico em Moléculas Ligadas por Cadeias Lineares	55

3.2 Parte 2: Cadeias Helicoidais de Selênio Confinadas em Nanotubos de Carbono	68
3.2.1 Formação de Dupla Hélice de Selênio Confinada em Nanotubos de Carbono de Paredes Dupla	68
3.3 Parte 3: Processos Reativos Envolvendo Precursors de Sistemas Tipo h-XN	72
3.3.1 O Papel do Silano em Reações Envolvendo Trimetilalumínio e Amônia para o Crescimento de AlN	72
3.3.2 Propriedades dos Compostos $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ ($X = B, Al, Ga, In$) Através de Cálculos de Primeiros Princípios	79
3.4 Parte 4: Hidrogenação e Fluoração em uma Molécula Orgânica Curvada	89
3.4.1 Hidrogenação e Fluoração em uma Molécula de Coranuleno	89
3.5 Parte 5: Sistemas bidimensionais de h-AlN	97
3.5.1 Empilhamento de Algumas Camadas de h-AlN sobre Grafeno	97
4 Considerações Finais	109
Referências Bibliográficas	112
A Alguns Detalhes da Metodologia e dos Resultados	127
A.1 Definição do Operador de Coulomb e Operador de Troca no Método HF	127
A.2 Termos da Energia do Estado Fundamental no Método HF	127
A.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn	128
A.4 Teoria dos Pseudopotenciais	129
A.5 Proposta de Kerker para o Pseudopotencial	130
A.6 Aproximação de Troca e Correlação: LDA e GGA	131
A.7 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger	132
A.8 Cálculo da Energia de Coesão ($E_{coh/at}$)	133
A.9 Espectro no Infravermelho e Raman da Molécula de Coroneno	134
A.10 Propriedades de Espalhamentos Raman	134
A.11 Índices de Reatividade Química	136

B Artigos Publicados e em Preparação

138

Listas de Figuras

1.1	Imagens experimentais e teóricas do grafeno	9
1.2	Estrutura de bandas do grafeno	10
1.3	Imagens experimentais e teóricas de nanotubos de carbono	11
1.4	Síntese de cadeias monoatômicas de carbono	12
2.1	Pseudopotencial e pseudofunção de onda	25
3.1	Conformações <i>anti</i> e <i>syn</i> das estruturas coroneno–C _n –coroneno	30
3.2	Estruturas totalmente relaxadas das espécies coroneno–C _n –coroneno	31
3.3	HOMO e LUMO dos sistemas com cadeias –C ₄ – e –C ₆ –	35
3.4	HOMO e LUMO dos sistemas com cadeias –C ₃ – e –C ₅ –	36
3.5	Espectro no infravermelho dos sistemas coroneno–C _n –coroneno	37
3.6	Espectro Raman dos sistemas coroneno–C _n –coroneno	38
3.7	Diagrama dos sítios de dopagem por átomos de N	42
3.8	Propriedades eletrônicas do sistema de referência	45
3.9	Propriedades eletrônicas dos sistemas dopados com 1N	47
3.10	Propriedades eletrônicas do sistema dopado com 2N	50
3.11	Propriedades eletrônicas do sistema dopado com 3N	53
3.12	Comparação entre os valores de <i>gap</i> das estruturas dopadas com N	54
3.13	Duas moléculas de ovaleno ligadas por cadeias monoatômicas em um campo elétrico	56
3.14	Influência do campo elétrico sobre a PDOS dos sistemas com cadeias com 5C	57

3.15 Excesso de <i>spin</i> em função do campo elétrico para os sistemas com cadeias com 5C	59
3.16 Influência do campo elétrico sobre a PDOS dos sistemas com cadeias com 6C	61
3.17 Gráfico do <i>gap</i> de energia em função do campo elétrico	62
3.18 Contato entre uma molécula e um eletrodo de Au em cálculos de condutância	64
3.19 Efeito do campo elétrico sobre a PDOS para o sistema S–Ø–C _n –Ø–S	65
3.20 Efeito do campo elétrico sobre a PDOS para o sistema Au–S–Ø–C _n –Ø–S–Au	66
3.21 Imagem experimental e teórica de dupla hélice de selênio confinada em nanotubo de carbono	69
3.22 Obtenção de um potencial cilíndrico através de uma folha infinita de grafeno e uma cadeia linear de Se	70
3.23 DOS de uma hélice de Se isolada, de dupla hélice de Se isolada, de nanotubo de carbono (5,5) isolado e de dupla hélice de Se confinada em um nanotubo de carbono (5,5)	71
3.24 Estruturas otimizadas dos precursores considerados no trabalho	73
3.25 Rota de decomposição do aduto (CH ₃) ₃ Al:NH ₃	73
3.26 Sequência das reações que dão origem às espécies com ligação Al–Si	75
3.27 Caminho das reações propostas entre amônia e silano	76
3.28 Reações 11 e 12 propostas para algumas espécies intrínsecas	77
3.29 Comprimento das ligações e energia de ligação de algumas espécies intrínsecas	78
3.30 Estruturas otimizadas dos compostos (H ₃ C) _n X(SiH ₃) _{3-n}	80
3.31 Espectro Raman para os compostos X(SiH ₃) ₃	86
3.32 Espectro Raman para os compostos (H ₃ C)X(SiH ₃) ₂	87
3.33 Espectro Raman para os compostos (H ₃ C) ₂ X(SiH ₃)	87
3.34 Figura esquemática da hidrogenação e fluoração da molécula do coranuleno	90
3.35 E _{coh/at} para as estruturais dopadas com H/F nos C _h do coranuleno	91
3.36 Estruturas de coranuleno dopadas com F no pentágono mais energeticamente favoráveis	92

Lista de Figuras

3.37 Energia de coesão do coranuleno com os átomos de H das bordas substituídos por átomos de F	93
3.38 Coranuleno totalmente fluorado	95
3.39 Folha de AlN isolada e suas propriedades eletrônicas	99
3.40 Empilhamento de folhas de AlN sobre AlN	100
3.41 Empilhamentos estudados neste trabalho	102
3.42 Folha de AlN sobre uma folha de grafeno	103
3.43 Densidade de estados dos sistemas empilhados	107
3.44 Diferença da densidade eletrônica para os sistemas empilhados	108
A.1 Espectro vibracional do coroneno	134

Listas de Tabelas

3.1	Comprimento das ligações para as estruturas coroneno–C _n –coroneno	32
3.2	Energia de coesão para as estruturas coroneno–C _n –coroneno	32
3.3	Tabela com valores dos <i>gap</i> para as conformações <i>syn</i> e <i>anti</i>	34
3.4	Taxa de despolarização dos modos mais ativos das cadeias lineares	39
3.5	Taxa de despolarização para as cadeias – C ₆ – em ambas conformações . .	39
3.6	Energia de coesão dos sistemas dopados por N	43
3.7	Tabela com valores dos <i>gap</i> das estruturas dopadas com 1N	46
3.8	Tabela com valores dos <i>gap</i> das estruturas dopadas com 2N	49
3.9	Tabela com valores dos <i>gap</i> das estruturas dopadas com 3N	52
3.10	Valores dos <i>gap</i> e excesso de <i>spin</i> para os sistemas S–Ø–C _n –Ø–S e Au–S–Ø–C _n –Ø–S–Au	67
3.11	Propriedades estruturais do sistema Se@DWCNT e do Se na fase cristalina	69
3.12	E _{coh} e Δ _f G ⁰ para os compostos estudados.	81
3.13	Força de ligação para os compostos (H ₃ C) _n X(SiH ₃) _{3–n}	83
3.14	Índices de reatividade calculados para todos os compostos (H ₃ C) _n X(SiH ₃) _{3–n}	84
3.15	Energias relativas entre reagentes e produtos dos compostos (H ₃ C) _n X(SiH ₃) _{3–n}	85
3.16	Valor do <i>gap</i> HOMO-LUMO e momento de dipolo para as moléculas hidrogenadas e fluoradas	96
3.17	Propriedades estruturais e eletrônicas de uma folha de AlN e grafeno isolados	98
3.18	Energia de ligação e distância de equilíbrio de bicamadas de h-AlN	101
3.19	Propriedades estruturais, de interação e dipolar elétrica dos sistemas empilhados	104

3.20 Energia de interação e de deformação dos sistemas empilhados	106
---	-----

Capítulo 1

Introdução

A descoberta do grafeno, em 2004, pelos pesquisadores Novoselov e Geim [1, 2], abriu uma frente de estudos em materiais bidimensionais e ainda tem motivado a pesquisa desses materiais para possíveis aplicações na escala nanoscópica [3–6]. O grafeno consiste em uma camada bidimensional constituída por átomos de carbono, os quais são ligados em uma hibridização do tipo sp^2 e formam uma rede hexagonal. Nessa rede, cada átomo de carbono está separado de seus primeiros vizinhos por uma distância de aproximadamente 1,42 Å [7]. Na figura 1.1 é mostrado duas imagens experimentais e uma imagem do modelo teórico de uma monocamada de grafeno.

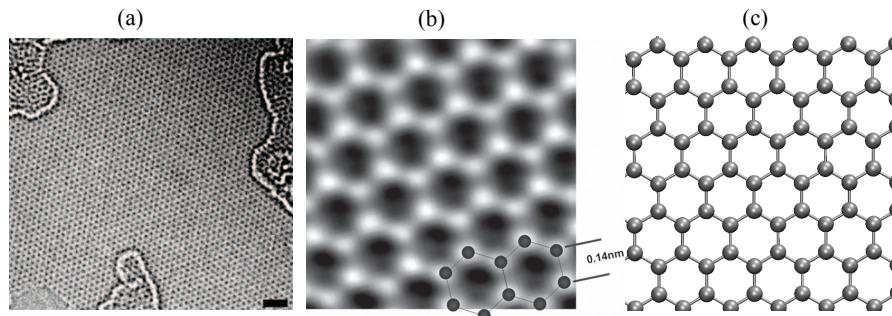


Figura 1.1: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de uma monocamada de grafeno [8], (b) Distância carbono–carbono em uma folha de grafeno obtida por TEM de alta resolução [9], (c) Modelo teórico de uma folha de grafeno.

A partir do estudo minucioso do grafeno, os cientistas descobriram que este possui propriedades mecânicas, eletrônicas e térmicas de grande interesse tecnológico [10–13]. Quanto às propriedades mecânicas, o grafeno tem se mostrado um material bastante

resistente e flexível, possuindo um módulo de Young [14] que é cerca de 4,8 vezes maior que o do aço [15]. Em relação às propriedades eletrônicas, o grafeno é considerado um semicondutor de *bandgap* nulo, pois, como mostrado na figura 1.2, a sua banda de valência toca a banda de condução.

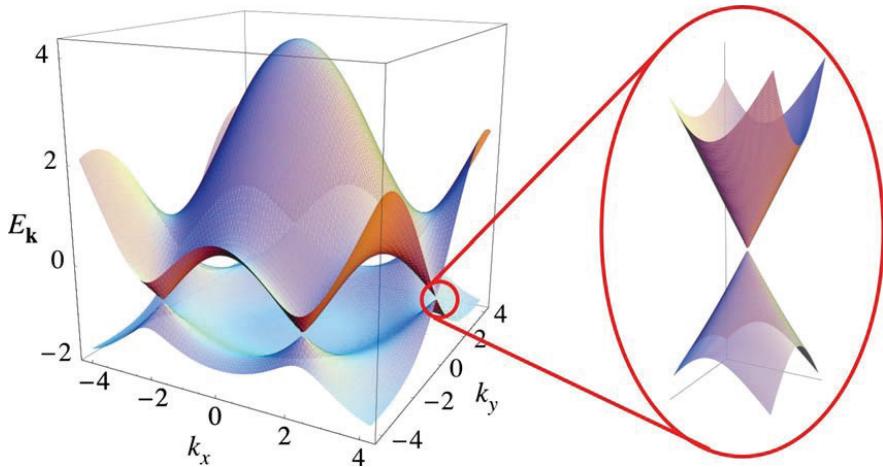


Figura 1.2: Estrutura de banda do grafeno. À direita, ampliação em um dos pontos de Dirac onde as bandas de valência e de condução se tocam. Figura retirada da ref. [7].

Devido à configuração da estrutura de bandas, os elétrons no grafeno se comportam como se fossem férnioms de Dirac sem massa, o que resulta no aparecimento de efeitos relativísticos efetivo [16, 17]. O grafeno ainda tem se mostrado ser um bom condutor de calor, sendo um dos materiais, até então conhecidos, que possui uma das maiores condutividades térmicas, da ordem de (2.6 ± 0.9) à $(3.1 \pm 1.0) \times 10^3$ W/(m.K) [18]. Graças as propriedades mencionadas anteriormente, materiais tipo grafeno têm sido vistos como candidatos à substituição de tecnologias baseadas apenas no silício. Tais materiais são de extrema importância para possíveis aplicações em diversos dispositivos nanoeletônicos, tais como sensores, transistores, supercapacitores e etc [19–21].

Com a descoberta do grafeno, outras estruturas bidimensionais têm recebido uma significante atenção devido a possibilidade de aplicações tão importantes quanto àquelas já verificadas para o grafeno. Dentre essas estruturas bidimensionais, pode-se mencionar o nitreto de boro hexagonal (h-BN) [22, 23], o nitreto de alumínio hexagonal (h-AlN) [24], siliceno [25], germaneno [25, 26], estaneno[26] e o fosforeno [26, 27] e mais recentemente, os isolantes topológicos bidimensionais [28–30].

Além das estruturas bidimensionais, estruturas unidimensionais também têm atraído bastante a atenção de alguns pesquisadores, em particular, os nanotubos de carbono que podem ser considerados como estruturas “quase-unidimensionais” [31]. Os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 pelo físico japonês Sumio Iijima [32]. Os nanotubos mais simples consistem em nanoestruturas cilíndricas, ocas e com paredes que possui uma espessura de uma folha de grafeno. Assim, os nanotubos podem ser vistos como estruturas obtidas a partir do enrolamento de folhas de grafeno (ver figura 1.3 (a)). As propriedades dos nanotubos irão depender do ângulo de enrolamento das folhas de grafeno e de seu raio. Se o nanotubo é constituído por uma única parede, o mesmo é denominado de nanotubo de paredes simples (single-walled nanotubes (SWNTs)), caso contrário, se o nanotubo é constituído por vários tubos de diferentes diâmetros inseridos uns dentro dos outros de forma concêntrica, o mesmo é denominado nanotubo de múltiplas paredes (multi-walled nanotubes (MWNTs)) [33]. Na figura 1.3 é mostrado algumas imagens experimentais e de simulações de nanotubos de carbono.

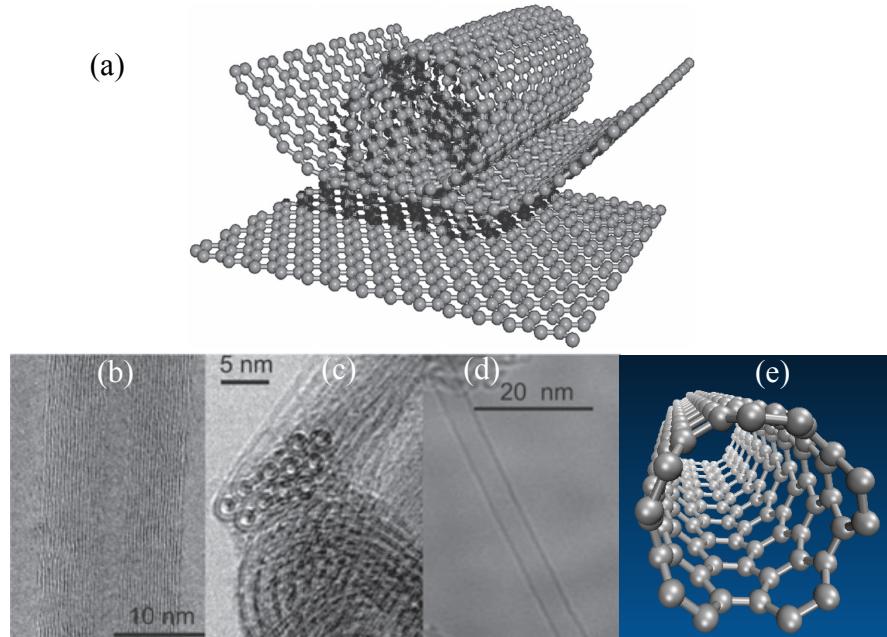


Figura 1.3: (a) Figura esquemática da obtenção de um nanotubo de carbono a partir do enrolamento de uma folha de grafeno [34]. (b) Imagem de um MWNTs, (c) nanotubos de paredes dupla, e (d) imagem de um SWNT [35]. (e) Modelo teórico de um nanotubo de parede simples.

Assim como o grafeno, os nanotubos apresentam propriedades mecânicas, eletrônicas

e térmicas de grande interesse para aplicações tecnológicas [36–40]. O módulo de Young estimado para os SWNTs e MWNTs é da ordem de 1 TPa [41, 42]. Em relação às suas propriedades eletrônicas, a depender do ângulo de enrolamento da folha de grafeno, os nanotubos podem ser metálicos ou semicondutores [43]. Isto confere aos nanotubos de carbono a possibilidade de serem utilizados para aplicações em diversas áreas do conhecimento [37, 44]. Os nanotubos também apresentam uma alta condutividade térmica, cujo valor reportado na referência [45] é acima de 2000 W/(m.K) para os SWNTs e cerca de 3000 W/(m.K) para os MWNTs.

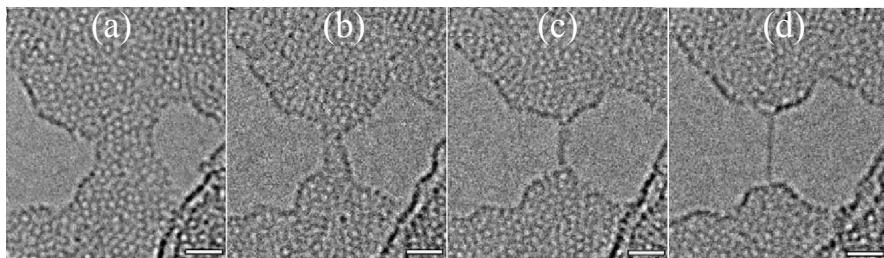


Figura 1.4: Imagem de microscópia eletrônica de transmissão de alta resolução da sequência de formação de cadeias monoatômicas de carbono obtidas a partir da radiação de feixes controlados de elétrons sobre nanofitas de grafeno. (a) Nanofita de grafeno, (b) e (c) formação de uma cadeia monoatômica e (d) cadeia monoatômica formada por átomos de carbono [46].

Apesar dos nanotubos de carbono possuírem paredes de espessura atômica e poderem ser considerados como estruturas “quase-unidimensionais”, o limite para a nanofabricação de sistema em uma dimensão foi alcançado por Iijima e outros em 2009 [46], com a síntese de cadeias monoatômicas de carbono. Nesse trabalho, Iijima conseguiu produzir cadeias monoatômicas de carbono, contendo até 16 átomos, a partir da radiação de feixes controlados de elétrons sobre nanofitas de carbono. Além do trabalho de Iijima, cadeias monoatômicas unidimensionais de carbono foram também observadas dentro de nanotubos de carbono de multiplas paredes [47–49]. Na figura 1.4 é mostrado a sequência de formação de cadeias monoatômicas de carbono obtidas no trabalho de Iijima [46].

As bordas de contato para as cadeias lineares de carbono têm sido também um tema de grande interesse na literatura [46, 50–52]. A depender do tipo de material nas terminações desse tipo de cadeia, a mesma pode se comportar como um poliino [51], no qual há uma alternância entre ligações simples e tripla, ou cumuleno [50, 51], onde

todas as ligações da cadeia são duplas. Dentre os tipos de terminações estudados na literatura para as bordas de contato de cadeias lineares, pode-se mencionar, nanofitas de grafeno [46], moléculas de coroneno [50] e de coranuleno [53], moléculas de C₆₀ [54], cadeias passivada com átomos de hidrogênio [51] e etc.

No sentido de compreender alguns aspectos teóricos sobre os materiais mencionados nesta introdução, foi feito neste trabalho um estudo, via cálculos de primeiros princípios, de diferentes tipos de materiais de baixa dimensionalidade. Por exemplo, cálculos de cadeias carbônicas unidimensionais, cadeias helicoidais confinadas em nanotubos de carbono e sistemas bidimensionais tipo grafeno. Foi feito ainda, um estudo de alguns processos reativos envolvendo precursores para a síntese de alguns materiais bidimensionais.

Além da introdução, apresentaremos, no Capítulo 2, de forma resumida, a metodologia utilizada para os cálculos das propriedades dos sistemas estudados. No Capítulo 3, discutimos os principais resultados obtidos para os sistemas estudados. No Capítulo 4, apresentamos a conclusão geral do trabalho. Por fim, no Apêndice A, apresentamos alguns detalhes da metodologia utilizada, e no Apêndice B, anexamos todas as nossas publicações relacionadas ao tema desta tese.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo, é apresentado a metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Será, portanto, discutido aqui, os aspectos teóricos da metodologia utilizada para os cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas estudados. Além disso, será apresentado os detalhes computacionais gerais utilizados nos cálculos computacionais.

2.1 O Problema Eletrônico

O estado de um determinado sistema, bem como, suas propriedades químicas e físicas, é determinado pela função de onda do mesmo [55]. Assim, para determinar o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

nesta equação, o hamiltoniano \hat{H} é dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (2.2)$$

onde, \vec{R}_A e \vec{R}_B representam as posições dos núcleos, \vec{r}_i e \vec{r}_j representam as posições dos elétrons, Z_A e Z_B são as cargas dos núcleos e M_A a massa nuclear. Na expressão 2.2 é utilizado o sistema de unidades atômicas, na qual, $e = \hbar = m_e = 1$.

O primeiro termo da equação 2.2 representa a energia cinética dos elétrons; o segundo termo, a energia cinética dos núcleos; o terceiro, a repulsão elétron-elétron; o quarto termo, a repulsão núcleo-núcleo e o último termo representa a atração entre elétrons e núcleos.

O cálculo computacional para o hamiltoniano representado pela equação 2.2 é inviabilizado, devido ao número de partículas envolvidas no sistema de muitos corpos. Portanto, faz-se necessário adotar algumas aproximações. Uma primeira aproximação, para este tipo de problema, foi proposta por Born e Oppenheimer [56, 57], que leva em conta o fato que a massa do núcleo é muito maior do que a massa do elétron. Sendo assim, Born e Oppenheimer propuseram uma aproximação na qual os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Adotando esta aproximação, o problema de muitos corpos se reduz a resolver a dinâmica eletrônica. Com esta aproximação o hamiltoniano \hat{H} se reduz a:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (2.3)$$

A equação de Schrödinger para o hamiltoniano eletrônico da expressão 2.3 é dada por:

$$\hat{H}_{ele} \psi_{ele}(\vec{r}_i; \vec{R}_A) = E_{ele} \psi_{ele}(\vec{r}_i; \vec{R}_A), \quad (2.4)$$

onde, as funções de onda deste hamiltoniano dependem explicitamente das coordenadas eletrônicas e são parametrizadas pelas coordenadas nucleares. Através da equação (2.3), a energia total será dada por:

$$E_{total} = E_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.5)$$

Embora a aproximação proposta por Born-Oppenheimer seja bastante útil para descrever sistemas de muitos corpos, não se consegue resolver o problema eletrônico de

forma exata. Existem na literatura diversos métodos apropriados para resolver sistemas de muitos corpos. Dentre esses métodos, destacam-se o método de Hartree-Fock [58] e a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory - DFT) [56, 59]

2.1.1 Método de Hartree-Fock

Devido o princípio da indistinguibilidade para sistemas de férmons, a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica. Como os determinantes são antissimétricos, pode-se expandir a função de onda eletrônica em um conjunto completo de determinantes, conhecidos como determinantes de Slater [60]. No método de Hartree-Fock (HF) adota-se apenas um único determinante de Slater [56]. Portanto, de acordo com este método, a função de onda de muitos elétrons $\Phi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ é escrita como:

$$\Phi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

No determinante 2.6, os termos χ_i 's representam os *spin*-orbitais de um único elétron, os quais são assumidos ortonormais, \mathbf{x}_i representa a parte espacial e de *spin* de cada χ_i e o fator $1/\sqrt{N!}$ é uma constante de normalização. Nesta aproximação, há, portanto, a substituição do problema de se determinar uma função de onda que depende das coordenadas de N elétrons pelo problema de se encontrar N funções de onda de um elétron (os *spin*-orbitais moleculares).

Neste método, as equações de Hartree-Fock,

$$\hat{F}(\mathbf{x}_i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i) \quad (2.7)$$

são obtidas pela aplicação do princípio variacional, o qual afirma que, dada uma função de onda normalizada, que satisfaz as condições de contorno apropriadas para o problema analisado, o valor esperado do operador Hamiltoniano é um limite superior para a energia

exata do estado fundamental. Na expressão 2.7, ε_j é a energia do j-ésimo estado descrito pelo *spin-orbital* χ_j e $\hat{F}(\mathbf{x}_i)$ é o operador de Fock:

$$\hat{F}(\mathbf{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{v}_{en} + \hat{v}_{HF}(\mathbf{x}_i), \quad (2.8)$$

que é um operador efetivo de um elétron, que inclue o potencial efetivo de um elétron $\hat{v}_{HF}(\mathbf{x}_i)$:

$$\hat{v}_{HF}(\mathbf{x}_i) = \sum_j [\hat{J}_j(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_i)] \quad (2.9)$$

Em 2.8, o termo \hat{v}_{en} representa a interação de um elétron com todos os núcleos do sistema. Na expressão 2.9, o termo $\hat{J}_j(\mathbf{x}_i)$ é operador de Coulomb, que é um operador local e cujo análogo clássico é a repulsão eletrostática, e o termo $\hat{K}_j(\mathbf{x}_i)$ representa o operador de troca (Apêndice A.1). O operador de troca é um operador não local e não possui nenhum análogo clássico, este operador surge da antissimetria da função de onda.

Expandindo os *spin-orbitais* em um conjunto de funções base, resolvendo a equação de HF e incluindo a interação núcleo-núcleo (V_{nn}), a energia do estado fundamental no método de Hartree-Fock é dada por:

$$E_{HF} = \sum_j \varepsilon_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.10)$$

O fator (1/2) aparece no segundo termo da expressão acima para corrigir a dupla contagem da interação elétron-elétron que surge da soma das energias orbitais ε_i .

Embora o método de HF consiga capturar uma grande parte da energia total de um determinado sistema (com a utilização de uma grande base) [61], o método não consegui obter a parte da energia correspondente à correlação do movimento eletrônico. Esta última parte da energia, embora seja pequena, é de grande importância, por exemplo, para descrever reações químicas.

A energia de correlação eletrônica é definida como:

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF}, \quad (2.11)$$

onde, E_0 é a energia exata do sistema estudado. O efeito da correlação eletrônica pode ser obtido, por exemplo, por métodos pós-Hartree-Fock (método de interação de configuração, *coupled cluster*, método perturbativo de Møller-Plesset, e etc) ou via Teoria do Funcional da Densidade. Dentre os métodos pós-Hartree-Fock, o único utilizado neste trabalho foi o método perturbativo de Møller-Plesset.

2.1.2 Método Perturbativo de Møller-Plesset

Na teoria perturbativa de Rayleigh-Schrödinger (Apêndice A.7) [59], a ideia central é dividir o Hamiltoniano em uma parte principal que possui autofunções conhecidas, chamada de Hamiltoniano não-perturbado, e uma outra parte, chamada de termo perturbativo. A parte perturbativa é admitida ser pequena, de tal forma que a solução exata seja pouco diferente da solução da parte não-perturbada. A energia exata é escrita como uma soma de infinitas contribuições, conhecidas como ordens de perturbações. Em tratamentos quânticos, a forma usual de perturbação utiliza a teoria perturbativa de Rayleigh-Schrödinger com a partição do Hamiltoniano eletrônico proposta por Møller-Plesset [62]. Por isto, esta forma usual da teoria é conhecida como teoria de perturbação de Møller-Plesset [62, 63].

O Hamiltoniano não-perturbado, nesta teoria, é definido como:

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N F(\mathbf{x}_i), \quad (2.12)$$

onde, $F(i)$ é o operador de Fock definido em 2.8. Fazendo $H^{(0)}$ atuar na função de onda HF, Φ_0 , obtém-se:

$$H^{(0)}\Phi_0 = \sum_c \varepsilon_c \Phi_0, \quad (2.13)$$

de tal maneira que Φ_0 é autofunção de $H^{(0)}$ com autovalor $\sum_c \varepsilon_c$. Nesta expressão, a soma em c corresponde aos *spin*-orbitais contidos no determinante de HF.

O termo perturbativo é dado por:

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(\mathbf{x}_i), \quad (2.14)$$

com $v^{HF}(\mathbf{x}_i)$ definido pela expressão 2.9.

As correções na energia de ordem zero, de primeira ordem e segunda ordem são dadas, respectivamente, pelas expressões:

$$E_0^{(0)} = \sum_c \varepsilon_c, \quad (2.15)$$

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{c,a} (J_{ca} - K_{ca}) \quad (2.16)$$

e,

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}}. \quad (2.17)$$

O termo Φ_{ab}^{rs} representa a função de onda do sistema duplamente excitado, isto é, a função que representa o sistema com os elétrons dos orbitais moleculares a e b de mais baixa energia, antes ocupados, sendo promovidos para os orbitais moleculares r e s de mais alta energia, antes não ocupados, respectivamente. O termo E_{ab}^{rs} representa o valor esperado de Φ_{ab}^{rs} .

A depender da ordem n da correção na energia adotada, o método de Møller-Plesset de ordem n (MP_n) se classifica como: MP2, quando é incluído na energia de HF correções de segunda ordem; MP3, quando é incluído correções de segunda e terceira ordem, e assim por diante. Em termos de implementação, à medida que a ordem da correção da energia aumenta, o custo computacional para a realização dos cálculos, também aumenta. Em nossos trabalhos, utilizamos apenas o MP2, que, juntamente com uma boa base, fornece resultados bem precisos [64].

2.1.3 Teoria do Funcional da Densidade

Um outro formalismo para determinar a energia do estado fundamental de sistemas de muitos corpos, é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A DFT utiliza como

variável básica a densidade eletrônica do sistema. Esta teoria foi estabelecida a partir de dois trabalhos: o de K. Hohenberg e W. Kohn publicado em 1964 (Apêndice A.3) [65] e o de W. Kohn e J. Sham publicado em 1965 [66].

Na DFT, o funcional energia pode ser escrito como:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho], \quad (2.18)$$

onde $G[\rho]$ um funcional universal que está relacionado à energia cinética dos elétrons.

2.1.4 As Equações de Kohn-Sham

No trabalho de Kohn e Sham publicado em 1965 [66], é proposto uma separação para o termo $G[\rho]$. Esta separação é dada por:

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.19)$$

o primeiro termo desta separação, $T[\rho]$, representa a energia cinética total de um gás de elétrons não interagentes e o segundo termo, $E_{xc}[\rho]$, representa a energia de troca e correlação em um sistema de elétrons interagentes que possui densidade $\rho(\vec{r})$. Caso a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ varie suavemente, é possível mostrar que:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r}, \quad (2.20)$$

o termo $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é o potencial de troca e correlação por elétron para um gás de elétrons de densidade homogênea $\rho(\vec{r})$. Portanto, o funcional energia fica agora escrito como:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (2.21)$$

Usando a condição de vínculo $\int \delta\rho(\vec{r})d\vec{r} = 0$, ou seja, que $\rho(\vec{r})$ seja fixo, e a condição necessária para a ocorrência de extremos,

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0, \quad (2.22)$$

obtem-se

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + v_{xc}(\rho) \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.23)$$

os termos $\varphi(\vec{r})$ e $v_{xc}(\rho)$ nesta expressão, são dados por:

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.24)$$

e,

$$v_{xc}(\rho) = \frac{d(\rho \epsilon_{xc}(\rho))}{d\rho}. \quad (2.25)$$

Este último termo, $v_{xc}(\rho)$, representa a contribuição de troca e correlação para o potencial químico de um gás de elétrons uniforme com densidade ρ .

Para um certo $\varphi(\vec{r})$ e $v_{xc}(\rho)$, pode-se obter a densidade $\rho(\vec{r})$, através de uma equação de um elétron do tipo Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + v_{xc}(\rho(\vec{r}))] \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.26)$$

onde, a densidade $\rho(\vec{r})$ é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.27)$$

nesta expressão, N é o número de elétrons e $\phi_i(\vec{r})$ são orbitais de um elétron, que são chamados de orbitais de Kohn-Sham. O termo em cochete na expressão 2.26 é conhecido como potencial efetivo de Kohn-Sham ($\nu^{KS}(\rho)$), ou seja:

$$\nu^{KS}(\rho) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho). \quad (2.28)$$

Reescrevendo a equação 2.26, tem-se:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu^{KS}(\rho) \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.29)$$

A solução da equação 2.29 é obtida por meio de cálculo autoconsistente. A partir de uma ρ_0 inicial, obtem-se ν^{KS} pela expressão 2.28, logo após, resolve-se a equação 2.26, encontrando-se, portanto, φ_i , e usando a expressão 2.27, encontra-se uma nova ρ . Este procedimento se repete até que o critério de convergência seja satisfeito. No entanto, para a obtenção do potencial ν^{KS} é preciso fazer uma escolha *a priori* do funcional de troca e correlação, $\epsilon_{xc}(\rho)$. Existem diversas propostas na literatura para este termo, na próxima seção serão discutidas algumas delas.

2.1.5 Aproximação para o Termo de Troca e Correlação

Dentre as propostas para descrever a energia de troca e correlação, destacam-se a Aproximação da Densidade Local (Local Density Approximation - LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA). Na LDA, a energia de troca e correlação para um sistema de gás de elétrons não homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$ no ponto \vec{r} , é assumida igual à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. Nesta aproximação, a energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{xc}[\rho]^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) (\epsilon_x(\rho) - \epsilon_c(\rho)) d\vec{r}. \quad (2.30)$$

O termo $\epsilon_{xc}(\rho)$ pode ser dividido em duas partes, uma que é a contribuição do termo de troca e a outra parte que é a contribuição do termo de correlação (Apêndice A.6). O termo de troca pode ser obtido a partir de um gás de elétrons homogêneo, enquanto que, o termo de correlação não é determinado de forma exata. Existem diversas propostas de parametrização para este termo, dentre elas, pode-se citar a de Ceperley e Alder que pode ser encontrada na referência [67]

A LDA é adequada para descrever sistemas que possua densidade eletrônica aproximadamente uniforme. Caso a densidade do sistema não seja muito uniforme, é conveniente expressar o termo $\epsilon_{xc}(\rho)$ em termo da GGA. Nesta última, a energia de troca e correlação

é dada por:

$$E_{xc}[\rho]^{GGA} = \int f(\rho, \nabla \rho) d\vec{r}, \quad (2.31)$$

onde $\nabla \rho$ é o gradiente da densidade e f é uma função que é parametrizada analiticamente (Apêndice A.6). Existem diversas propostas para a GGA, dentre essas propostas, pode-se mencionar a proposta de Perdew-Burke-Ernzerhof ou PBE [68] e a proposta de Perdew-Wang ou PW91 [69].

Além da LDA e GGA, há ainda os métodos híbridos para o termo de troca e correlação. Neste caso, há uma combinação entre os termos de troca e correlação, via DFT, com o termo de troca do método HF. Um exemplo deste tipo de funcional, é o funcional híbrido B3LYP [70], que é bastante utilizado na literatura. Neste funcional, a energia de troca é combinada com a energia de troca exata (E_x^{HF}) fornecida pelo método HF. Este funcional híbrido, juntamente com os funcionais de troca e correlação, é caracterizado por três parâmetros que são ajustados a fim de fornecer um resultado mais preciso do sistema estudado. A forma do B3LYP é dado por:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LSDA} + a(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + b\Delta E_x^{GGA} + E_c^{LSDA} + c(E_c^{GGA} - E_c^{LSDA}) \quad (2.32)$$

Na expressão 2.32, os parâmetros a , b e c são determinados de forma empírica, cujo valores são dados tipicamente por: $a = 0,20$; $b = 0,70$ e $c = 0,81$. Os termos E_x^{GGA} e E_c^{GGA} representam o funcional de troca de Becke 88 [71] (E_x^{B88}) e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [72] (E_c^{LYP}), respectivamente. Na expressão acima, E_x^{LSDA} e E_c^{LSDA} são os funcionais de troca e correlação da aproximação da densidade de *spin* local (Local Spin-Density Approximation - LSDA) [61], respectivamente.

2.1.6 Método dos Pseudopotenciais

O método dos pseudopotenciais foi desenvolvido com o intuito de simplificar cálculos de estrutura eletrônica. A sustentação física desta teoria é baseada no fato que os elétrons mais internos dos átomos (elétrons de caroço), que estão fortemente ligados ao núcleo, são

quimicamente inertes. São os elétrons mais afastados do núcleo (elétrons de valência) que, de modo geral, participam das ligações químicas e determinam as propriedades de cada material. Portanto, muitas vezes é conveniente tratar o átomo como sendo constituído por um caroço interno (constituído pelo núcleo e elétrons de caroço), acrescido dos elétrons de valência. Este tratamento é a base para a teoria dos pseudopotenciais e permite reduzir a complexibilidade envolvida em cálculos de estrutura eletrônica, uma vez que remove o problema da descrição explícita do caroço iônico.

Um pseudopotencial deve ser constituído de tal forma que quando determinado para um certo átomo, o mesmo possa ser usado quando este átomo estiver em diferente ambientes, ou seja, os pseudopotenciais devem ser transferíveis. Por conta disto, o pseudopotencial deve representar bem o comportamento dos elétrons fora da região de caroço.

Para que um pseudopotencial consiga descrever bem um sistema, ele deve satisfazer as seguintes condições [73]:

1. Os autovalores ϵ_i obtidos para os estados de valência atômicos devem ser idênticos aos autovalores ϵ_i^{ps} obtidos com o pseudopotencial;
2. As autofunções relativas à solução envolvendo todos os elétrons (*all* elétrons) e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_c$, sendo r_c , o raio de corte;
3. As integrais de 0 a r , com $r > r_c$, das densidades de carga da solução envolvendo todos elétrons devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial (conservação da norma);
4. Quando r for maior que r_c , a derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da função de onda *all* elétrons;
5. A pseudofunção de onda de valência gerada a partir do pseudopotencial não deve conter nós, assegurando uma forma suave para a pseudofunção.

Na figura 2.1 é apresentado um exemplo de um pseudopotencial, juntamente com a pseudofunção, gerados para o átomo de selênio. Este pseudopotencial e pseudofunção satisfazem as condições mencionadas anteriormente.

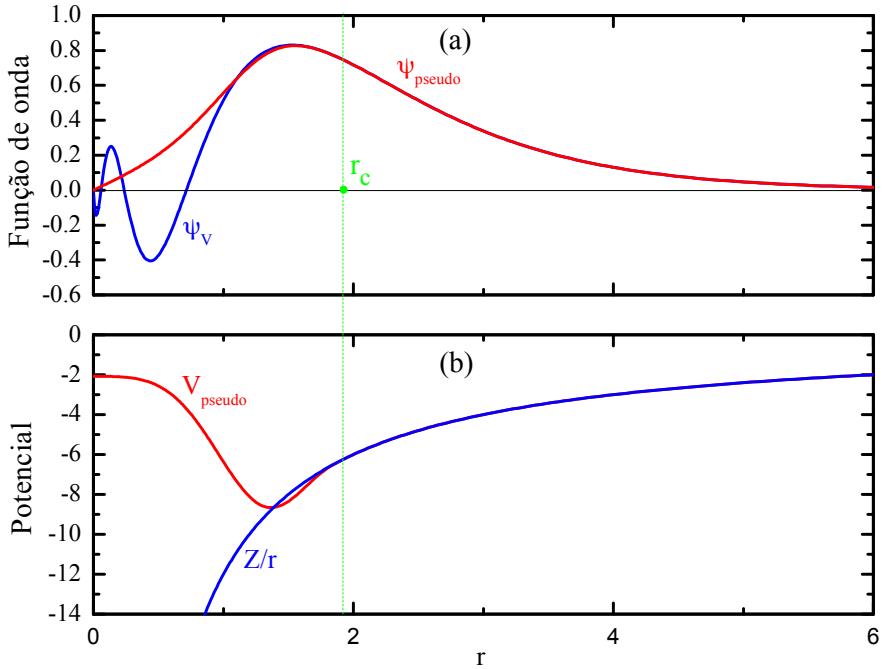


Figura 2.1: Figura esquemática: (a) da pseudofunção (ψ_{pseudo}) e da função de onda verdadeira (ψ_V) e, (b) do pseudopotencial (V_{pseudo}) e do potencial real (Z/r). Funções e potenciais gerados pelo programa ATOM [74] para o átomo de selênio, com raio de corte $r_c = 1,94$ u.a..

Um pseudopotencial é dito suave quando ele permite uma rápida convergência da energia total do sistema com relação ao aumento do número de funções base. Uma forma mais suave para pseudopotenciais foi proposta por Kerker e outros [75] (Apêndice A.4). Uma generalização desta proposta foi dada por Troullier e Martins (Apêndice A.5), o qual propõe que a pseudofunção, abaixo de um raio de corte (R_c), seja escrita em termo de um polinômio com uma ordem maior do que o proposto por Kerker. Os pseudopotenciais de Troullier e Martins de norma conservada fornecem bons resultados e são bastante utilizados na literatura.

2.1.7 Funções de Base

Para resolver a equação de Kohn-Sham, é necessário utilizar uma base para descrever os orbitais $\varphi_i(\vec{r})$. O procedimento mais comum, nesta resolução, é expandir os orbitais de Kohn-Sham, $\varphi_i(\vec{r})$, em um conjunto de funções de base ou combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) [76]. As funções de base mais conhecidas são as ondas planas

e os orbitais do tipo gaussiano e de Slater.

Em sistemas cristalinos, a função de base que tem sido bastante utilizada são as ondas planas, as quais reproduzem as condições periódicas de contorno usadas em cálculos de estrutura eletrônica para esses tipos de sistemas [77]. Neste caso, cada função de onda eletrônica é escrita como uma soma de ondas planas. Apesar do método de expansão por ondas planas ser de fácil implementação computacional, este método requer uma quantidade elevada de funções de base para descrever de forma precisa os orbitais de Kohn-Sham. Desta forma, o uso deste método implica em um grande custo computacional.

Uma outra forma do uso de funções de base para resolver a equação de Kohn-Sham é escrever a função de onda de um único elétron como uma combinação linear de orbitais atômicos. Desta forma, $\varphi_i(\vec{r})$ fica dado como:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_n C_n(\vec{r}) \Theta_{n,r}(\vec{r}), \quad (2.33)$$

em que, Θ_n são os orbitais atômicos. Os Θ_n podem ser representados por diversos tipos de funções, escritas na forma da expressão A.7, ou seja:

$$\Theta_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y(\theta,\phi). \quad (2.34)$$

Existem diversas propostas para descrever a parte radial da expressão acima. Uma delas é dada pelo uso das funções de Slater (*Slater-type Orbitals* - GTO) [78], que são dadas pela forma abaixo:

$$\Theta_{STO}^{nlm\zeta}(r,\theta,\phi) = \alpha Y(\theta,\phi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (2.35)$$

onde α representa uma constante de normalização, n, l, m os números quânticos e ζr define o raio da órbita. Uma outra forma proposta para descrever a parte radial da expressão 2.34 é o uso de funções do tipo gaussiana (*Gaussian-type Orbitals* - GTO) [79]. Neste caso, os orbitais atômicos são escritos como:

$$\Theta_{GTO}^{nlm\zeta}(r,\theta,\phi) = \alpha Y(\theta,\phi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2}, \quad (2.36)$$

As expressões 2.35 e 2.36 mostram que a diferença entre a STO e a GTO é a ordem r do exponencial. Em relação à base do tipo Slater, a base tipo gaussiana é mais viável computacionalmente, pois esta envolve integrais que são de mais fácil resolução em relação à STO. Porém, diferente da STO, a GTO fornece uma descrição imprecisa da densidade eletrônica próxima do núcleo. Para contornar este problema, utiliza-se combinações de GTOs de modo a produzir um orbital do tipo Slater. Por exemplo, Pople e outros [80] determinaram uma série de conjuntos de base de fórmula genérica STO- m G, com diferentes valores de m . O menor valor, determinado por Pople, de m que consegue se aproximar de um orbital do tipo Slater é $m = 3$ (STO-3G), que é conhecido como conjunto de base mínima.

Além dos métodos mencionados anteriormente, uma outra maneira de descrever os orbitais de Kohn-Sham, usando a LCAO, é através da utilização de orbitais atômicos numéricos (*Numerical Atomic Orbitals - NAO*) [81]. Em termo computacionais, este método apresenta uma maior eficiência em relação aos métodos mencionados anteriormente, pois requer o uso de menos orbitais e são mais localizados. Os NAOs são obtidos através das autofunções resultantes da solução das equações de Kohn-Sham para pseudoátomos isolados. A localização nas funções de base é imposta pelas condições de contorno, adicionando-se ao pseudopotencial um potencial confinante ou multiplicando a função de um único átomo livre por uma função de corte. As principais características desses orbitais são o tamanho, alcance e sua forma radial.

Em relação ao número de funções radiais por momento angular, tem-se uma classe de funções de base que vai desde uma base *single- ζ* (SZ) até bases *multiple- ζ* , com e sem polarização. Uma base SZ possui apenas uma função radial por momento angular. Este tipo de base permite ter uma noção geral acerca das tendências qualitativas, de forma rápida, do sistema estudado, porém, sem muita precisão. A base SZ é uma base muito rígida para ser usada em cálculos que necessitam de uma maior flexibilidade. Uma maior flexibilização é alcançada pela adição de uma outra função por momento angular,

chamada de *double- ζ* (*DZ*).

Funções que correspondem a uma melhor flexibilização do momento angular podem ser adicionadas as funções de base, garantindo uma melhor descrição dos elétrons de valência quando este formam uma ligação química. Estas funções são chamadas de funções de polarização.

2.1.8 Códigos Computacionais Utilizados

Os principais programas computacionais utilizados para o desenvolvimento dos trabalhos desta tese foram os programas SIESTA e GAUSSIAN (03 e 09). Abaixo é feito uma breve descrição sobre cada um desses dois programas.

2.1.8.1 Código SIESTA

O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [82] é um programa que realiza cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e dinâmica molecular de sistemas finitos e de sistemas estendidos. Neste código, os cálculos são realizados de maneira autoconsistente com a utilização do formalismo da DFT. As equações de Kohn-Sham são resolvidas utilizando as aproximações LDA ou GGA para o termo de troca e correlação. O programa utiliza pseudopotenciais de norma conservada e orbitais atômicos numéricos localizados.

2.1.8.2 Código GAUSSIAN

O código GAUSSIAN [83] é um programa que realiza cálculos quânticos de interesse químico. Este programa é utilizado por profissionais de diversas áreas de pesquisa, como por exemplo, químicos, físicos, bioquímicos, entre outros. O programa GAUSSIAN pode calcular uma gama de propriedades de sistemas moleculares. Através deste programa, é possível, por exemplo, fazer cálculos de otimização de geometria, energias, potencial de ionização, propriedades vibracionais e etc. O programa possui implementado diversos métodos de cálculos de estrutura eletrônica, tais como, método HF, pós-HF, DFT e outros. O programa possui ainda uma biblioteca contendo diversas funções de base.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados teóricos das estruturas estudadas neste trabalho. Na parte 1 deste capítulo, discutiremos os resultados obtidos para sistemas formados por HAPs ligadas por cadeias lineares. Na parte 2, apresentaremos os resultados teórico do estudo de um sistema “quase-unidimensional”. Na parte 3, discutiremos os resultados teóricos obtidos do estudo de alguns processos reativos que envolve precursores de sistemas tipo h-XN ($X = B, Al, Ga, In$). Na Parte 4, discutiremos as propriedades de uma molécula orgânica com a inserção de átomos de hidrogênio ou flúor. Na última parte deste capítulo (parte 5), discutiremos os resultados obtidos, através de cálculos computacionais, do estudo do empilhamento de um sistema bidimensional.

3.1 Parte 1: HAPs Ligadas por Cadeias Lineares

3.1.1 Estudo Teórico de Cadeias Lineares de Carbono com Terminações sp^2

Nesta primeira parte do trabalho, reportamos uma caracterização teórica de cadeias lineares de carbono ligadas em suas extremidades por moléculas de coroneno, representando assim, terminações do tipo sp^2 . A figura 3.1 mostra um esquema das conformações consideradas (conformações *syn* e *anti*) para os sistemas estudados. Nesta figura, o índice n representa a quantidade de átomos de carbono nas cadeias, os quais variam de 3 à 6. Ou seja, para cada conformação, exploramos duas cadeias pares (com $n = 4$ ou 6)

e duas cadeias ímpares (com $n = 3$ ou 5).

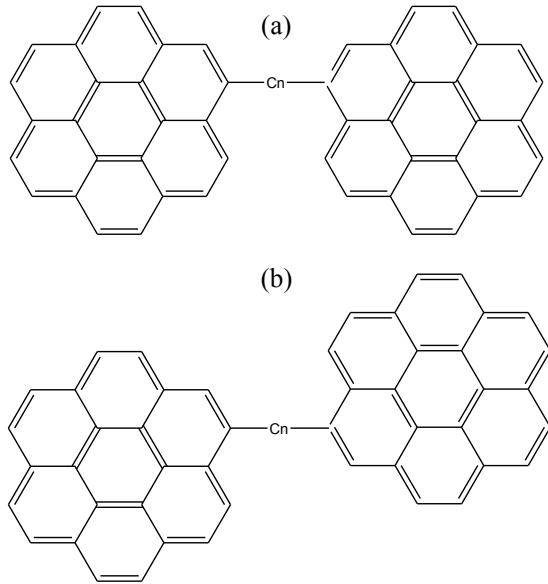


Figura 3.1: Conformações (a) *syn* e (b) *anti* estudadas nesta primeira parte do trabalho. Nas cadeias $-C_n-$, o índice n representa a quantidade de átomos de carbono nas cadeias, indo de 3 à 6 .

Portanto, estudamos nesta primeira parte do trabalho um total de 8 estruturas formadas por duas moléculas de coroneno ligadas por meio de uma cadeia monoatômica de átomos de carbono (coroneno– C_n –coroneno). Essas estruturas foram totalmente otimizadas com o código computacional Gaussian, adotando a aproximação GGA/BLYP, para o termo de troca e correlação e utilizando a base 6-31G(d,p). Exploramos, sobre essas estruturas, o efeito da dimensão, da paridade e das conformações das cadeias sobre as propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e vibracionais.

3.1.1.1 Propriedades Estruturais e Energéticas

Na figura 3.2 estão dispostas as imagens de todas estruturas otimizadas nas duas diferentes conformações estudadas neste trabalho, e na tabela 3.1 estão dispostos os comprimentos das ligações dos átomos de carbono das cadeias. Como pode ser visto na tabela 3.1, as cadeias de carbono exibem uma significante alternância no comprimento das ligações (ACL), a qual, depende da dimensão e da paridade das cadeias. Para a menor estrutura considerada neste trabalho, *i.e.*, para a estrutura coroneno– C_3 –coroneno,

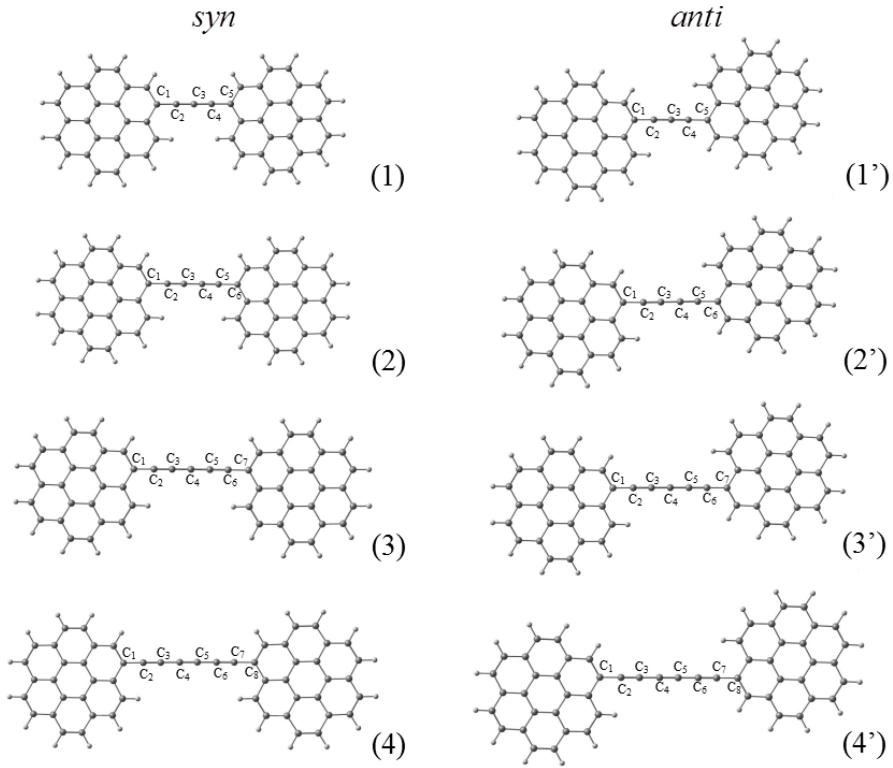


Figura 3.2: Estruturas otimizadas das espécies coroneno– C_n –coroneno. Os painéis (1)–(4) correspondem às cadeias $-C_n-$ na conformação *syn*, enquanto os painéis (1')–(4') correspondem às cadeias $-C_n-$ na conformação *anti*.

foi encontrado que o tamanho da ligação no contato (cadeia–coroneno) é de 1,401 Å, enquanto que o tamanho das duas ligações subsequentes são iguais a 1,286 Å. Para a próxima cadeia com uma quantidade ímpar de átomos de carbono, *i.e.*, para a estrutura coroneno– C_5 –coroneno, a distância C–C no contato (representado como C_1 – C_2 na tabela 3.1), aumenta para 1,406 Å, enquanto a próxima ligação C–C diminui o tamanho para 1,266 Å. Nesta estrutura, o tamanho da terceira ligação (C_3 – C_4) possui um valor de 1,308 Å.

Com relação às estruturas com um número par de átomos de carbono nas cadeias, obtivemos que os tamanhos das ligações para a estrutura coroneno– C_4 –coroneno são 1,420, 1,238, 1,355, 1,238, 1,420 Å, respectivamente, da esquerda para direita (C_1 para C_6). Já para a estrutura coroneno– C_6 –coroneno, os valores obtidos para os tamanhos das ligações C–C foram de 1,418, 1,240, 1,347, 1,246, 1,347, 1,240 e 1,418 Å, respectivamente, quando analisados de C_1 para C_8 na figura 3.2. Observamos que, tanto nas cadeias pares,

Tabela 3.1: Comprimentos das ligações (em Å) para as estruturas coroneno–C_n–coroneno otimizadas nas conformações *syn* e *anti*.

<i>n</i>	ligação	<i>syn</i>	<i>anti</i>
3	C1–C2	1,401	1,401
	C2–C3	1,286	1,286
	C3–C4	1,286	1,286
	C4–C5	1,401	1,401
4	C1–C2	1,420	1,420
	C2–C3	1,238	1,238
	C3–C4	1,355	1,355
	C4–C5	1,238	1,238
	C5–C6	1,420	1,420
5	C1–C2	1,406	1,406
	C2–C3	1,266	1,266
	C3–C4	1,308	1,308
	C4–C5	1,308	1,308
	C5–C6	1,266	1,266
	C6–C7	1,406	1,406
6	C1–C2	1,418	1,418
	C2–C3	1,240	1,240
	C3–C4	1,347	1,347
	C4–C5	1,246	1,246
	C5–C6	1,347	1,347
	C6–C7	1,240	1,240
	C7–C8	1,418	1,418

quanto nas cadeias ímpares, a ACL não possui nenhuma dependência com o tipo de conformação do contato das cadeias com suas extremidades.

Tabela 3.2: Módulo da energia de coesão (E_{coh}) (em eV/átomo) para as estruturas coroneno–C_n–coroneno otimizadas nas conformações *syn* e *anti*.

<i>n</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
3	10,264	10,264
4	10,255	10,255
5	10,200	10,199
6	10,186	10,186

Cadeias monoatômicas de carbono podem se apresentarem, basicamente, sob duas formas, as quais são conhecidas como cumuleno ou poliino. No primeiro caso, os átomos

de carbono são ligados por ligações duplas, já no segundo caso, há uma alternância entre ligações simples e triplas. Para as estruturas estudadas neste trabalho, notamos que as ACLs para as cadeias diferem do padrão de um cumuleno ou poliino. Devido as ligações simples nas terminações das cadeias, era de se esperar um padrão tipo poliino para as cadeias com uma quantidade par de átomos de carbono. No entanto, quando analisamos as estruturas coroneno–C₄–coroneno e coroneno–C₆–coroneno, observamos que o padrão não correspondem exatamente a uma alternância entre ligações simples e triplas (tabela 3.1).

Com relação as cadeias formadas por um número ímpar de átomos de carbono, a estrutura coroneno–C₃–coroneno forma uma espécie de estrutura tipo cumuleno com ligações simples em suas extremidades. Porém, a estrutura coroneno–C₅–coroneno não forma totalmente um padrão do tipo cumuleno, as ligações C₃–C₄ e C₄–C₅ não possuem um padrão de ligação dupla (tabela 3.1). No trabalho de Ravagnan e outros [84], eles observaram que modelos baseados nos padrões cumuleno ou poliinos são muitos simplificados para descrever as propriedades eletrônicas de cadeias de carbono com terminações *sp*². Nossos resultados mostram que a maior ligação C–C, nessas estruturas, se encontra no contato entre a cadeia e a molécula coroneno. De fato, resultados experimentais mostraram que cadeias de carbono tendem a se quebrar em suas terminações e não no meio [46].

A fim de analisar a estabilidade energética das estruturas coroneno–C_n–coroneno, calculamos suas energias de coesão (Apêndice A.8). Na tabela 3.2 é mostrado os valores da E_{coh} para todas as estruturas estudadas neste trabalho. Como pode ser visto, as estruturas nas conformações *syn* ou *anti* possuem o mesmo valor de E_{coh}. Ainda, à medida que o número de átomos de carbono aumenta, a estabilidade energética decresce muito pouco. Por exemplo, o valor da E_{coh} das estruturas coroneno–C₃–coroneno (E_{coh} = 10,264 eV/átomo) difere apenas de 0,078 eV/átomo com relação ao valor da E_{coh} das estruturas coroneno–C₆–coroneno (E_{coh} = 10,186 eV/átomo).

3.1.1.2 Propriedades Eletrônicas

A partir de cálculos da estrutura eletrônica das conformações estudadas neste trabalho, foram analisados os orbitais de fronteiras de todas as estruturas coroneno–C_n–coroneno. Como pode ser visto na tabela 3.3, os valores dos *gaps* HOMO-LUMO nas duas conformações *syn* e *anti* são iguais para cada estrutura com o mesmo número de átomos de carbono na cadeia.

Tabela 3.3: Valores dos *gaps* HOMO-LUMO para as estruturas coroneno–C_n–coroneno otimizadas nas conformações *syn* e *anti*.

<i>n</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
3	0,58	0,58
4	1,97	1,97
5	0,56	0,56
6	1,83	1,83

Como consequência da multiplicidade de *spin*, as estruturas com um número par de átomos de carbono nas cadeias possuem um maior *gap* HOMO-LUMO com relação às estruturas com um número ímpar de átomos de carbono nas cadeias (tabela 3.3). O estado fundamental eletrônico das estruturas com um número par de átomos de carbono nas cadeias é singuleto, enquanto aquelas com um número ímpar de átomos de carbono nas cadeias é triploto. Portanto, como resultado deste paramagnetismo, estados eletrônicos localizados podem aparecer próximos ao nível de Fermi das estruturas coroneno–C₃–coroneno e coroneno–C₅–coroneno, possuindo assim, um *gap* HOMO-LUMO menor do que o *gap* HOMO-LUMO das estruturas coroneno–C₄–coroneno e coroneno–C₆–coroneno. Além disso, observamos que, à medida que o número de carbono nas cadeias aumenta, o *gap* HOMO-LUMO diminui.

Pela análise dos orbitais mais alto ocupados, observamos que a análise estrutural feita anteriormente estão em linha com a estrutura eletrônica calculada das espécies estudadas aqui. Nas figuras 3.3 e 3.4 estão dispostos os orbitais mais alto ocupados (HOMOs) e os mais baixos não ocupados (LUMOs) das estruturas coroneno–C_n–coroneno. Nas estruturas pares, os HOMOs estão concentrados sobre ligações C-C alternadas e apresenta a menor densidade eletrônica no contato da cadeia com o coroneno (figura 3.3). Por

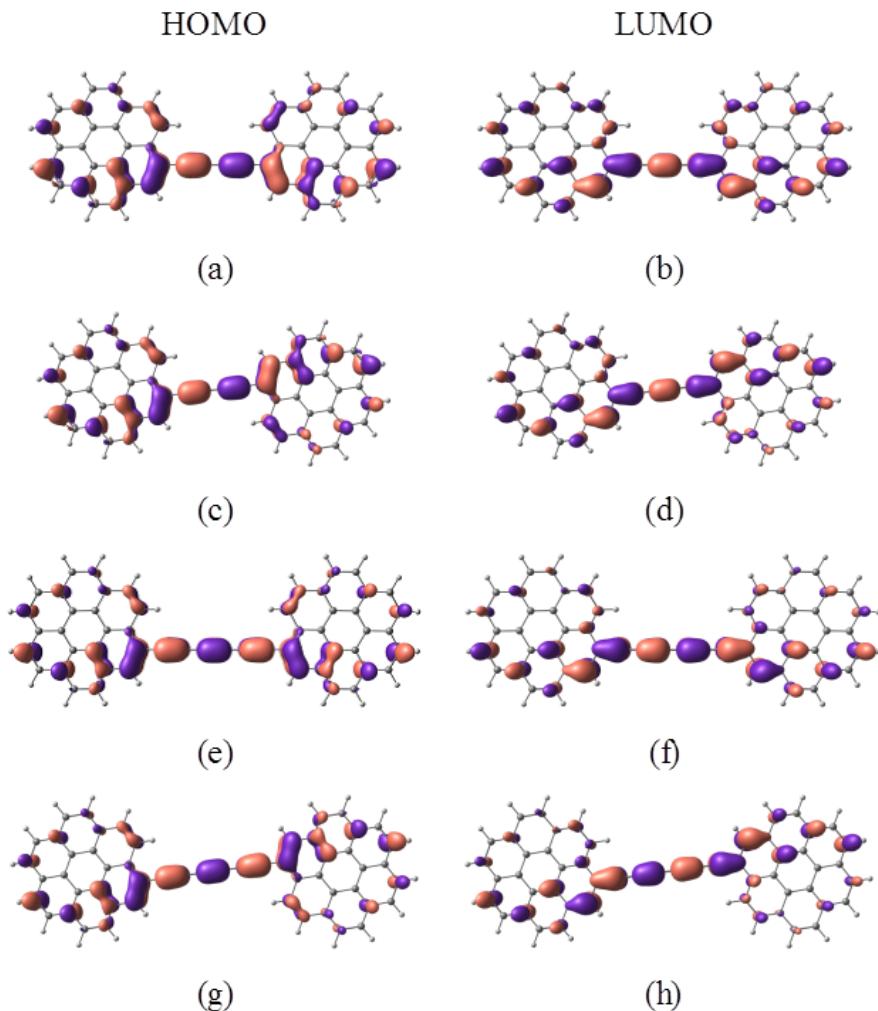


Figura 3.3: HOMOs e LUMOs (0.03 a.u.) calculados para as cadeias com uma quantidade par de átomos de carbono. Os pares (a)-(b) e (c)-(d) correspondem às cadeias $-C_4-$, nas conformações *syn* e *anti*, respectivamente. Os pares (e)-(f) e (g)-(h) correspondem às cadeias $-C_6-$ nas conformações *syn* e *anti*, respectivamente.

outro lado, os orbitais moleculares simplesmente ocupados (SOMOS ou α -HOMO) das cadeias ímpares estão concentrados sobre átomos de carbonos alternados e contendo baixa densidade eletrônica na ligação de contato entre a cadeia e o coroneno (figura 3.4).

Em resumo, através da análise dos orbitais de fronteiras, notamos que no caso das cadeias pares, a distribuição de cargas aumenta o tamanho da ligação no contato cadeia-coroneno, a qual diminue com o aumento do número de carbono. Notamos ainda, que para o caso dos sistemas com cadeias ímpares, a distribuição de cargas diminui o comprimento das ligações no contato cadeia–coroneno, o qual, aumenta com o aumento do

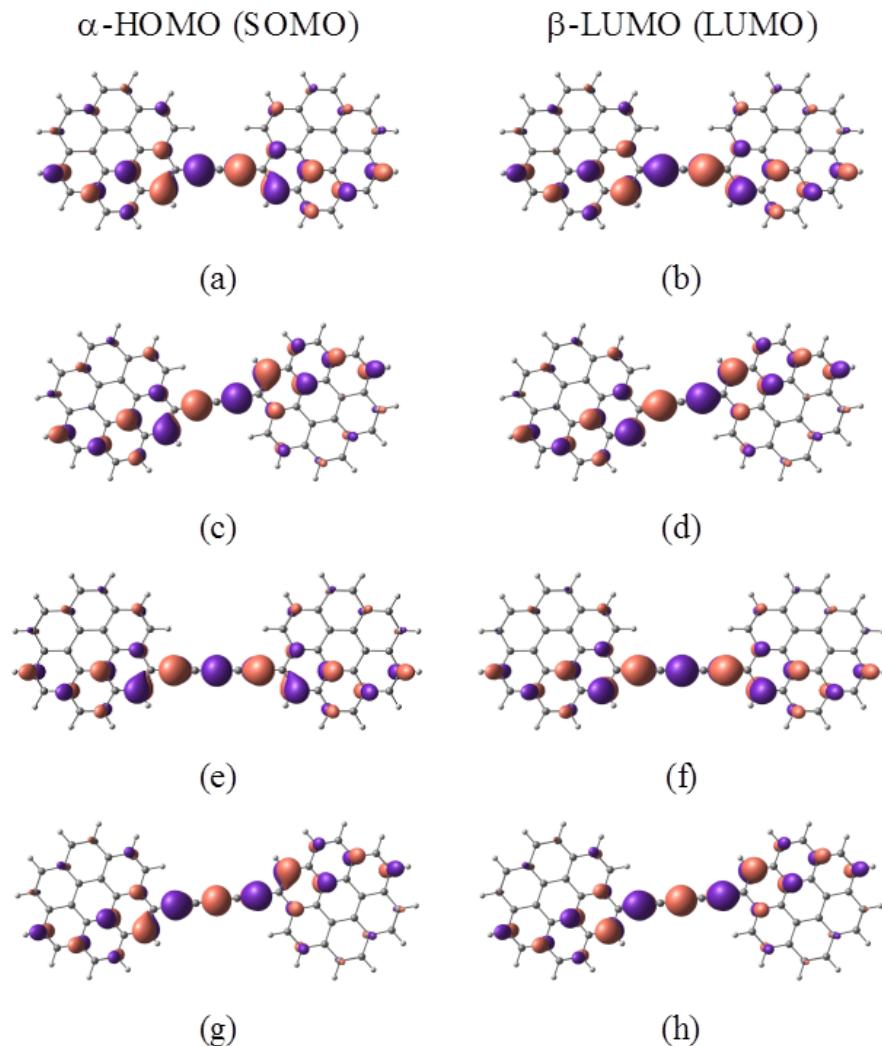


Figura 3.4: α -HOMO e β -LUMOs (0.03 a.u.) calculados para as cadeias com uma quantidade ímpar de átomos de carbono. Os pares (a)-(b) e (c)-(d) correspondem às cadeias $-C_3-$, nas conformações *syn* e *anti*, respectivamente. Os pares (e)-(f) e (g)-(h) correspondem às cadeias $-C_5-$ nas conformações *syn* e *anti*, respectivamente.

número de átomos de carbono.

3.1.1.3 Espectros no Infravermelho e Propriedades de Espalhamento Raman

Nesta parte do trabalho, calculamos e analisamos os espectros IR e Raman dos sistemas representados na figura 3.2. Nas figuras 3.5 e 3.6 são mostrados os espectros IR e Raman dos sistemas coroneno- C_n -coroneno.

Das figuras 3.5 e 3.6, observamos que a única mudança significativa nos espectros com relação às conformações *anti* ou *syn* aparece para o sistema coroneno- C_4 -coroneno

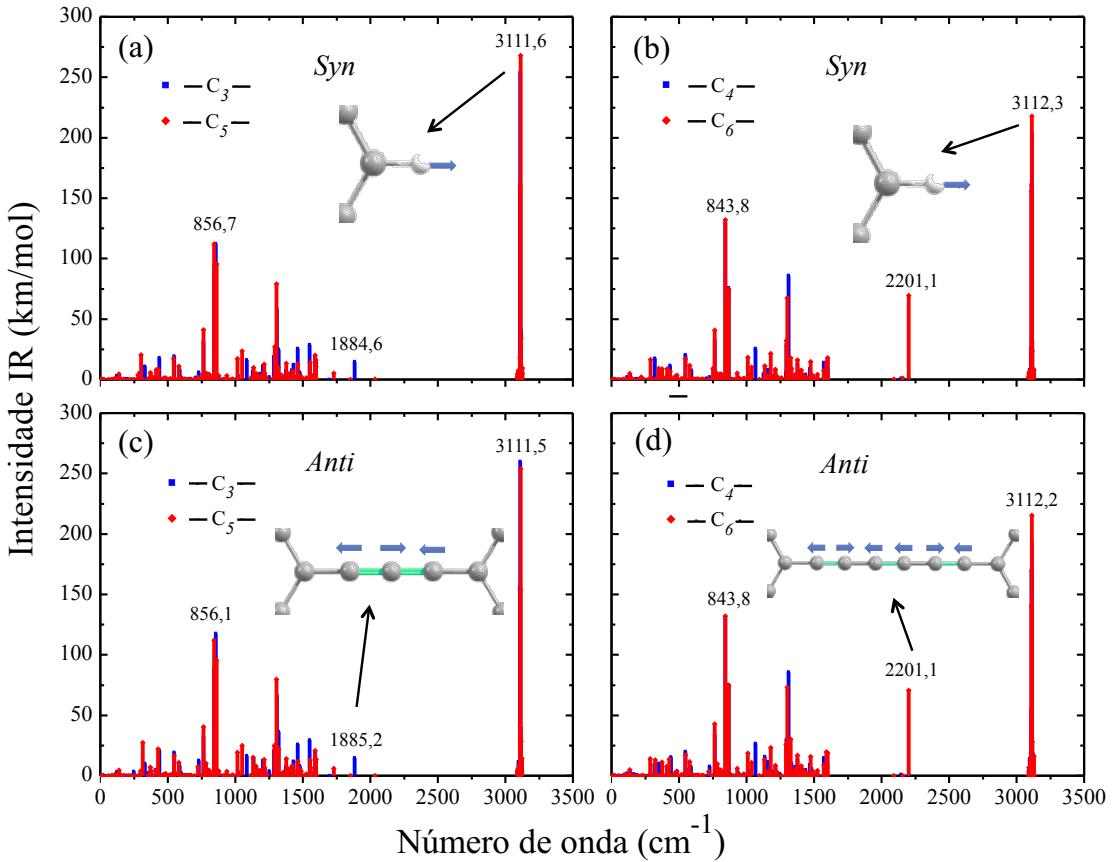


Figura 3.5: Espectro no IR calculado para os sistemas coroneno–C_n–coroneno: na conformação *syn* e com (a) n = 3 e 5, (b) n = 4 e 6; na conformação *anti* e com (c) n = 3 e 5, (d) n = 4 e 6.

em 2206 cm⁻¹ na conformação *syn* e *anti*. Para a conformação *syn*, em 2206 cm⁻¹, a cadeia –C₄– possui um modo longitudinal de vibração, enquanto que, para a conformação *anti*, o modo vibração que aparece em –C₄– é o modo transversal.

Considerando os espectros IRs dos sistemas, os picos de maior intensidade do espectro (figura 3.5), correspondem a um dos modos de estiramento H–C. O modo de estiramento antisimétrico C–C da cadeia C₃ apresenta uma intensidade significativa no espectro IR, tanto na conformação *syn* (em 1884,6 cm⁻¹), quanto na conformação *anti* (em 1885,2 cm⁻¹) (figura 3.5 (a) e (c)). Por outro lado, para as cadeias C₅, este modo vibracional (estiramento antisimétrico C–C) apresenta intensidade no IR próxima de zero. Desta forma, para os sistemas ímpares, o aumento de três para cinco átomos de carbono na cadeia, diminui a intensidade no espectro IR correspondente ao estiramento antisimétrico C–C. Para os sistemas pares, o espectro no IR apresenta um comportamento inverso ao

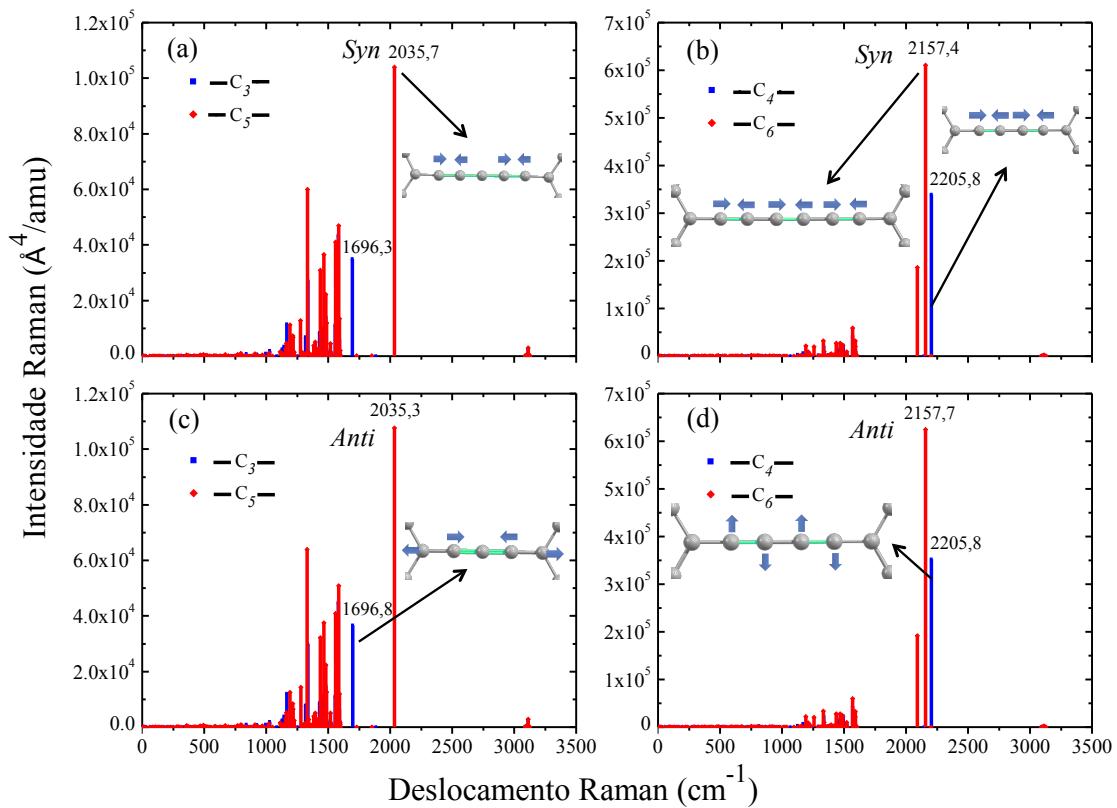


Figura 3.6: Espectro Raman calculado para os sistemas coroneno–C_n–coroneno: na conformação *syn* e com (a) n = 3 e 5, (b) n = 4 e 6; na conformação *anti* e com (c) n = 3 e 5, (d) n = 4 e 6.

comportamento dos sistemas de cadeias ímpares. À medida que a cadeia aumenta, a intensidade no espectro no IR com relação ao modo de estiramento antisimétrico C–C, aumenta. Por exemplo, a intensidade no IR do modo de estiramento antisimétrico C–C da cadeia C₄ é próxima de zero, porém, para a cadeia C₆, este modo apresenta uma intensidade significativa no IR (em 2201 cm⁻¹) (figura 3.5 (b) e (d)).

Considerando agora os espectros Raman dos sistemas coroneno–C_n–coroneno (figura 3.6), observamos que os modos que possuem uma maior atividade Raman, são os modos correspondentes ao estiramento antisimétrico C–C das cadeias (ver “*inset*” na figura 3.6 (a)–(d)). No caso dos sistemas ímpares, com o aumento da cadeias, de –C₃– para –C₅–, há um deslocamento do pico correspondente ao modo de estiramento antisimétrico C–C para o vermelho, e também, um aumento da intensidade Raman. A intensidade correspondente ao modo de estiramento antisimétrico C–C para a cadeia –C₃– acontece em aproximadamente 1696 cm⁻¹, já para a cadeia –C₅–, este modo acontece em apro-

ximadamente 2035 cm^{-1} . Por outro lado, notamos um comportamento inverso para as cadeias pares. O deslocamento para o vermelho no espectro Raman correspondente ao modo de estiramento antisimétrico C–C, acontece quando a cadeia diminui de $-\text{C}_6-$ para $-\text{C}_4-$. Neste caso, há também uma diminuição da intensidade Raman correspondente ao modo de estiramento antisimétrico C–C das cadeias. Este resultado está em pleno acordo com o comportamento de soluções de cadeias de poliino terminadas com hidrogênios, reportado na referência [85]. Além dos modos de estiramento antisimétrico C–C, outros modos apresentaram atividades Raman com intensidades significativas, porém na região do espectro vibracional do coroneno (Apêndice A.9), os quais correspondem, em sua maioria, aos modos vibrationais das bordas dos sistemas.

Tabela 3.4: Intensidades calculadas (A) e taxa de despolarização para o espalhamento Raman da luz plano-polarizado (ρ_p) e luz natural (ρ_n) dos modos longitudinais mais ativos para as cadeias lineares de carbono na conformação *syn* (*anti*).

cadeia	modo (cm^{-1})	A ($\text{\AA}^4/\text{amu}$)	ρ_p	ρ_n
$-\text{C}_3-$	1696 (1697)	34962 (36738)	0,329 (0,330)	0,495 (0,497)
$-\text{C}_4-$	2206 (2206)	339503 (352219)	0,332 (0,333)	0,499 (0,499)
$-\text{C}_5-$	2036 (2035)	104043 (107598)	0,332 (0,333)	0,499 (0,499)
$-\text{C}_6-$	2091 (2091)	185727 (191455)	0,332 (0,332)	0,498 (0,499)
$-\text{C}_6-$	2157 (2158)	611032 (624339)	0,333 (0,333)	0,499 (0,500)

Tabela 3.5: Intensidades calculadas (A) e taxa de despolarização para alguns dos modos transversais (paralelo ao plano do coroneno) de baixa frequência do sistema coroneno– C_6 –coroneno na conformação *syn* (*anti*).

modo (cm^{-1})	A ($\text{\AA}^4/\text{amu}$)	ρ_p	ρ_n
90 (93)	0,6 (0,0)	0,114 (0,642)	0,204 (0,782)
221 (221)	0,4 (43)	0,750 (0,320)	0,857 (0,484)
325 (325)	195 (0)	0,330 (0,746)	0,496 (0,855)
350 (350)	0,03 (182)	0,732 (0,341)	0,845 (0,508)
542 (548)	20 (0)	0,356 (0,748)	0,525 (0,856)
642 (641)	1,1 (0)	0,750 (0,392)	0,857 (0,564)
780 (781)	24 (82)	0,750 (0,493)	0,857 (0,661)
784 ^a	16	0,750	0,857
923 (922) ^b	217 (248)	0,750 (0,750)	0,857 (0,857)

^a Não foi observado um modo correspondente a esta frequência para a conformação *anti*.

^b Este modo vibracional despolarizado é perpendicular ao plano do coroneno.

Como um complemento do espectro Raman, calculamos também as taxas de despolarização utilizando o nível de teoria BLYP/6-31G(d,p) da DFT. Essas taxas são propriedades de espalhamento inelásticos diferencial que dependem de cada modo normal de vibração dos sistemas analisados (Apêndice A.10). Iremos reportar aqui, apenas o grau de despolarização da luz incidente planar e natural (ρ_p e ρ_n , respectivamente) para alguns modos vibracionais selecionados das cadeias lineares de carbono. Listamos na tabela 3.4 as propriedades de espalhamento Raman relacionadas aos modos vibracionais mais ativos das cadeias lineares de carbono. Como pode ser visto, todos os modos longitudinais listados na tabela 3.4 produzem uma taxa de despolarização baixa quando comparadas aos valores máximos que essas quantidades podem ter ($\rho_p = 0,75$ e $\rho_n = 0,86$), tanto para a luz polarizada ($\rho_p = 0,33$), quanto para a luz natural ($\rho_n = 0,50$). Ainda, os valores dessas taxas, para os modos de vibração longitudinais, não diferem muito com relação à conformação analisada. Para este modo, observamos apenas mudanças significativas dos valores das intensidades do espalhamento Raman para cada cadeia.

Além dos modos longitudinal mais ativos, analisamos também alguns modos de vibração translacionais da cadeia – C₆ –. Na tabela 3.5 listamos as propriedades de espalhamento Raman de alguns modos de vibração translacionais (paralelo ao plano do coroneno) da cadeia – C₆ –. Como pode ser visto, neste caso, o valor da intensidade Raman depende da conformação analisada. Por exemplo, o modo vibracional em 325 cm⁻¹ da cadeia – C₆ – possui intensidade Raman de 195 Å⁴/amu na conformação *syn*, porém, na conformação *anti*, a intensidade Raman correspondente a este modo é zero. Por outro lado, em 350 cm⁻¹, apenas a conformação *anti* apresenta uma intensidade considerável de 182 Å⁴/amu. Neste dois casos, a conformação com intensidade Raman nula, apresenta, praticamente, uma máxima taxa de despolarização.

3.1.2 Substituições de Átomos de Carbono por Átomos de Nitrogênio em uma Pequena Cadeia Atômica de Carbono com Distintas Terminações do tipo sp^2

Nesta parte do trabalho, investigamos o efeito da substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio em uma estrutura formada por uma molécula de coroneno ligada a uma molécula de coranuleno, por meio de uma cadeia monoatômica de carbono. O sistema de referência utilizado para os nossos estudos consiste na estrutura coranuleno–C₄–coroneno (onde –C₄–, representa uma cadeia atômica unidimensional formada por quatro átomos de carbono). Consideramos a incorporação de um, dois e três átomos de nitrogênios ocupando diferentes sítios de carbono deste sistema de referência.

Vimos na seção 3.1.1.1, as propriedades eletrônicas dos sistemas coroneno–C_n–coroneno ($n = 3\text{--}6$), dependem de sua paridade. Vimos também que o estado eletrônico de mais baixa energia para os sistemas com cadeias pares são singletos (com um maior *gap* HOMO-LUMO), e os sistemas com cadeias ímpares são tripletos (com um menor *gap* HOMO-LUMO). Portanto, para esta parte do trabalho, a escolha de um sistema com uma cadeia que possui uma quantidade par de átomos de carbono (–C₄–) se deve ao fato que esses sistemas possuem um maior *gap* HOMO-LUMO, quando comparados aos sistemas com cadeias ímpares. Para explorar uma maior diversidade estrutural de sítios de incorporação de nitrogênio, escolhemos um sistema contendo uma molécula de coranuleno e uma molécula de coroneno nas extremidades, ao invés de um sistema simétrico contendo duas moléculas de coranulenos ou duas moléculas de coronenos nas extremidades.

As estruturas analisadas aqui, foram totalmente otimizadas em duas etapas. Na primeira etapa, utilizamos o programa computacional Gaussian, com o funcional híbrido B3LYP e com a base 6-31G(d,p). A segunda etapa de otimização foi feita com o programa SIESTA, utilizando a aproximação GGA-PBE para o termo de troca e correlação.

Na figura 3.7 dispomos um esquema com o sistema sem a incorporação de nitrogênio. Utilizaremos este sistema (sistema “puro”, ou seja, sem nenhum átomo de N incorporado à sua estrutura) como referência para as estruturas dopadas com um, dois ou três átomos de

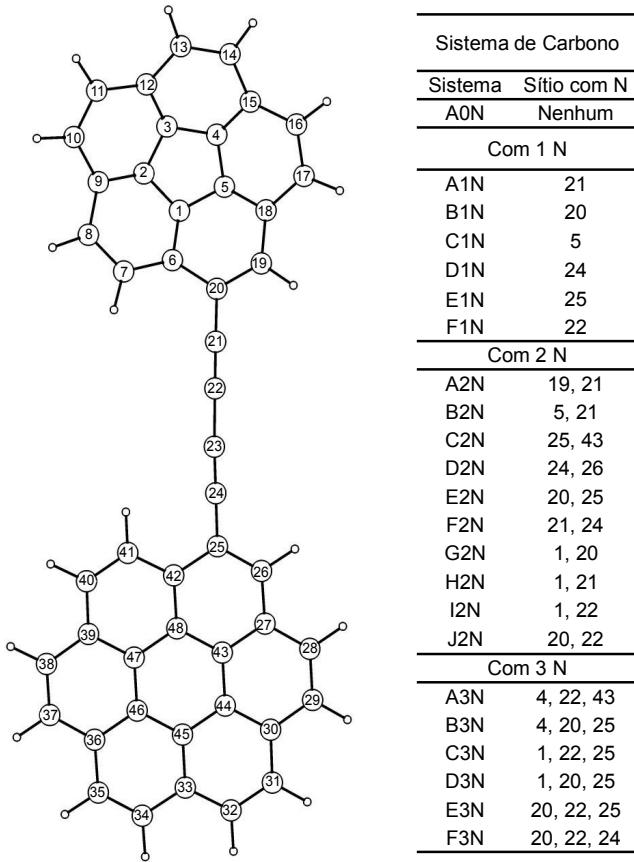


Figura 3.7: Diagrama representando todas as estruturas dopadas por nitrogênio. Na primeira coluna da tabela à direita os sistemas são rotulados, enquanto, na segunda coluna, eles são especificamente designados através dos sítios de átomos de nitrogênio incorporados.

nitrogênio. Na tabela do lado direito da figura 3.7 são listadas as posições da incorporação dos átomos de nitrogênio, as quais estão em concordância com o sistemas de referência. Na primeira coluna desta tabela, nós utilizamos uma sequência que contém duas letras e um número para designar cada sistema analisado. Nesta sequência, cada sistema é unicamente identificado, tanto pela quantidade de átomos de N incorporados, quanto aos sítios dessas incorporações (segunda coluna da tabela). Assim, por exemplo, a estrutura designada como A0N é a estrutura de referência, com zero átomos de N, as estruturas designadas de A2N à J2N, são aquelas que possuem dois átomos de N incorporados e às designadas de A3N à F3N, são aquelas que possuem 3 átomos de N incorporados. Assim, estudamos um total de 23 estruturas, sendo uma delas, a estrutura de referência, e as outras vinte e duas, com átomos de N incorporados às suas estruturas.

3.1.2.1 Propriedades energéticas

Para avaliar os sítios de átomos de C mais favoráveis energeticamente para a incorporação de N, calculamos as energias de coesão de todas as estruturas mostradas na figura 3.7). Na tabela 3.6 é mostrado as energias de coesão calculadas para as estruturas dopadas com um, dois e três átomos de N. Observamos que, de modo geral, dentre as estruturas dopadas, as mais energeticamente favoráveis são aquelas com átomos de N incorporados na cadeia, e as menos favoráveis são aquelas com os átomos de N incorporados no contato entre a cadeia e as moléculas das extremidades. Por exemplo, no caso das estruturas dopadas com apenas um átomo de N, as estruturas A1N e D1N são as que possuem uma maior energia de coesão (8,80 eV/átomo nos dois casos), enquanto que, as estruturas B1N e E1N, são as que possuem a menor energia (8,77 eV/átomos nos dois casos). Observamos ainda que os sítios de carbono mais favorável para a incorporação de nitrogênio são os sítios 21 e 24 e os menos favoráveis, são os sítios 20 e 25 (ver figura 3.7).

Tabela 3.6: Energia de coesão (E_{coh})(em eV/átomo) das estruturas dopadas com N*.

estrutura	E_{coh}	estrutura	E_{coh}	estrutura	E_{coh}	estrutura	E_{coh}
A1N	8,80	A2N	8,73	G2N	8,70	A3N	8,64
B1N	8,77	B2N	8,73	H2N	8,72	B3N	8,62
C1N	8,79	C2N	8,69	I2N	8,71	C3N	8,63
D1N	8,80	D2N	8,73	J2N	8,71	D3N	8,61
E1N	8,77	E2N	8,68	—	—	E3N	8,62
F1N	8,79	F2N	8,74	—	—	F3N	8,67

*Para a estrutura de referência (estrutura A0N), $E_{coh} = 8,86$ eV/átomo.

Da tabela 3.6, observamos que a incorporação de N no pentágono do coranuleno, mostra-se bastante favorável. Por exemplo, a estrutura C1N (com um N incorporado no sítio 5) possui uma energia de coesão de 8,79 eV por átomo (mesmo valor da energia de coesão da estrutura com o N incorporado no sítio 22 da cadeia). De fato, no caso das estruturas com dois átomos de N incorporados, o sistema com um N no petágono e outro nitrogênio no sítio 21 (estrutura B2N), é a estrutura mais favorável energeticamente nesta categoria. Já no caso de três átomos de nitrogênios incorporados, a estrutura F3N é a que possui a maior energia de coesão e a estrutura D3N é a que possui a menor energia.

3.1.2.2 Propriedades Estruturais e Eletrônicas da Estrutura de Referência

Após a otimização geométrica do sistema A0N, a extremidade contendo a molécula de coroneno, manteve a sua forma planar e a extremidade contendo a molécula de coranuleno, mantém a sua curvatura. A cadeia carbônica preservou a sua geometria linear, já a molécula do coranuleno sofre uma rotação em torno de 10 graus em relação ao plano que contém a molécula do coroneno. Com exceção da deformação rotacional, as propriedades estruturais do sistema A0N está em acordo com as propriedades estruturais encontradas para a estrutura coroneno–C₄–coroneno, discutida na seção 3.1.1.1.

O comprimento das ligações da cadeia da estrutura A0N obtido, indo do coranuleno para o coroneno, foram de: 1,418, 1,238, 1,355, 1,238, 1420 Å. A nível de comparação, para a estrutura simétrica coroneno–C₄–coroneno discutida na seção 3.1.1.1, obtivemos para o comprimento das ligações da cadeia os valores: 1,420, 1,238, 1,355, 1,238, e 1,420 Å. Vemos, portanto que, o efeito da curvatura, pela troca de um coroneno por um coranuleno, em uma das extremidades induz uma pequena diferença de 0,002 Å no tamanho da ligação do contato cadeia–coranuleno. Como consequência, a estrutura eletrônica da cadeia, em ambos os casos, é bastante similar.

Na figura 3.8 é mostrado a densidade de estado (DOS) com polarização de *spin*, bem como, a isosuperfície do topo das bandas de valência (TBV) e da base das bandas de condução (BBC) da estrutura de referência. Como pode ser visto, a DOS com *spin* para cima e *spin* para baixo são totalmente simétricas (figura 3.8 (a)), ou seja, não há nenhum excesso de *spin*, e portanto, a estrutura A0N forma um sistema de camada fechada.

O valor calculado para o *gap* entre a TBV e a BBC foi de 1,92 eV. Este valor é bem próximo ao valor calculado para a estrutura coroneno–C₄–coroneno, que foi de 1,97 eV. Pela análise da densidade de carga dos orbitais moleculares de fronteira (figura 3.8 (b)), observamos que a densidade TBV está concentrada sobre ligações C–C alternadas e possuindo uma menor concentração de densidade eletrônica nos contatos cadeia–coranuleno e cadeia–coroneno. Este resultado também é similar ao resultado encontrado pela a análise dos orbitais de fronteiras do sistema coroneno–C₄–coroneno (seção 3.1.1.2). Portanto, a presença da curvatura (a qual pode ser vista como uma espécie de defeito geométrico em

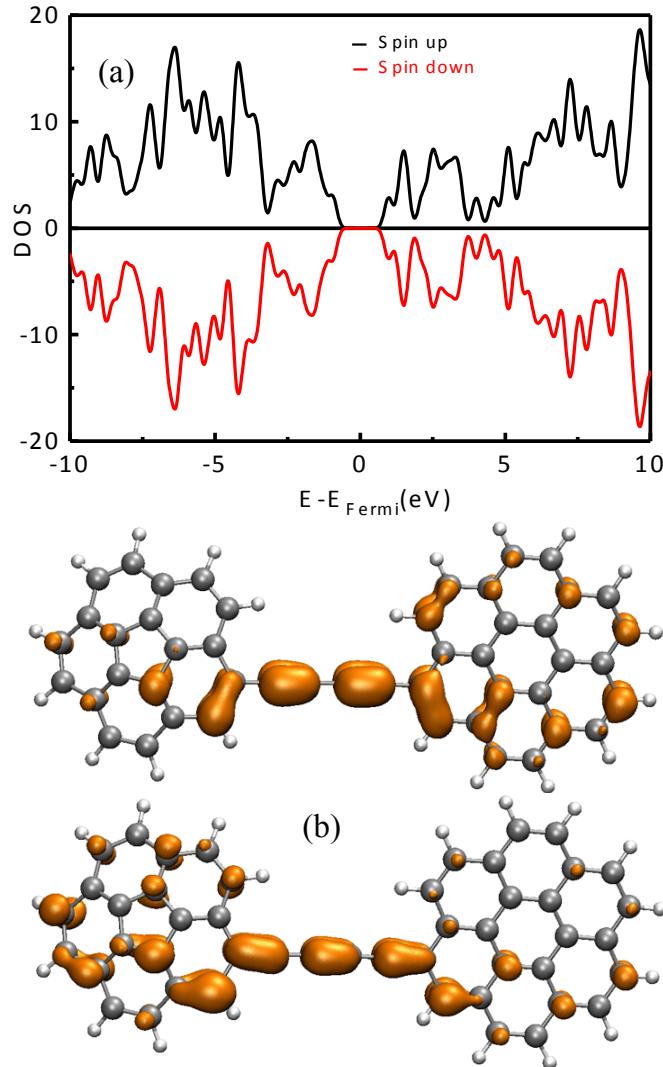


Figura 3.8: (a) Densidade de estados com polarização de *spin* para o sistema de referência A0N (típico de sistemas de camadas fechadas). (b) Isosuperfície da densidade de *spin* no TBV (topo) e na BBC (abaixo) para a estrutura A0N.

uma estrutura tipo-grafeno) em uma das terminações não induz mudanças significativas na distribuição de cargas das cadeias carbônicas.

3.1.2.3 Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Estruturas com a Incorporação de um átomo de N

No total, após levar em consideração as simetrias, obtivemos seis diferentes estruturas com a incorporação de apenas um átomo de N (estruturas A1N à F1N). Quando comparadas ao sistema A0N, essas estruturas relaxadas exibem algumas diferenças tanto

nas propriedades estruturais, quanto nas propriedades eletrônicas. O comprimento das ligações próximas ao N mudam consideravelmente na maioria dos casos. Em B1N, o comprimento da ligação 20–21 (ver figura 3.7) é de 1,34 Å, enquanto que o comprimento da ligação equivalente no sistema de referência é de 1,42 Å. Em F1N o comprimento da ligação 19–20 é de 1,45 Å, enquanto o comprimento da ligação equivalente em A0N é de 1,42 Å, ou seja, um pequeno aumento de 0.03 Å na ligação devido a incorporação de N no sítio 22. Neste mesmo sistema, o comprimento da ligação 20–21 (próxima ao N incorporado) é cerca de 0.05 Å menor do que a ligação equivalente no sistema de referência. Estes valores indicam que a incorporação de N em tais sistemas de baixa dimensionalidade, não apenas muda o comprimento das ligações próximas ao sítio de N, mas, afeta o sistema como um todo.

Tabela 3.7: Valores dos *gap* HOMO-LUMO para os sistemas com um átomo de N incorporado à sua estrutura.

estrutura	<i>gap</i> (eV)	estado
A1N	0,66	dubleto
B1N	0,50	dubleto
C1N	0,33	dubleto
D1N	0,67	dubleto
E1N	0,41	dubleto
F1N	0,69	dubleto

Os sistemas com um átomo de N incorporado sofrem uma grande deformação rotacional quando o átomo de N é incorporado na cadeia. O ângulo relativo de rotação do coroneno com relação à terminação contendo o coranuleno é de aproximadamente 90 graus. A inclusão de um átomo de N na cadeia do sistema de referência quebra a simetria dos elétrons π ao longo da cadeia. Este último resultado nos mostra que a orientação do “*lone-pair*” no átomo de N desempenha um papel importante para a distribuição eletrônica ao longo das cadeias e para a geometria do sistema como um todo. Por outro lado, quando o átomo de N é incorporado nas terminações, em comparação com o sistema de referência, poucas mudanças são observadas em sua geometria, tais como o tamanho das ligações próximas ao dopante.

Para investigar o efeito da incorporação de um átomo de N em um sítio de C sobre as

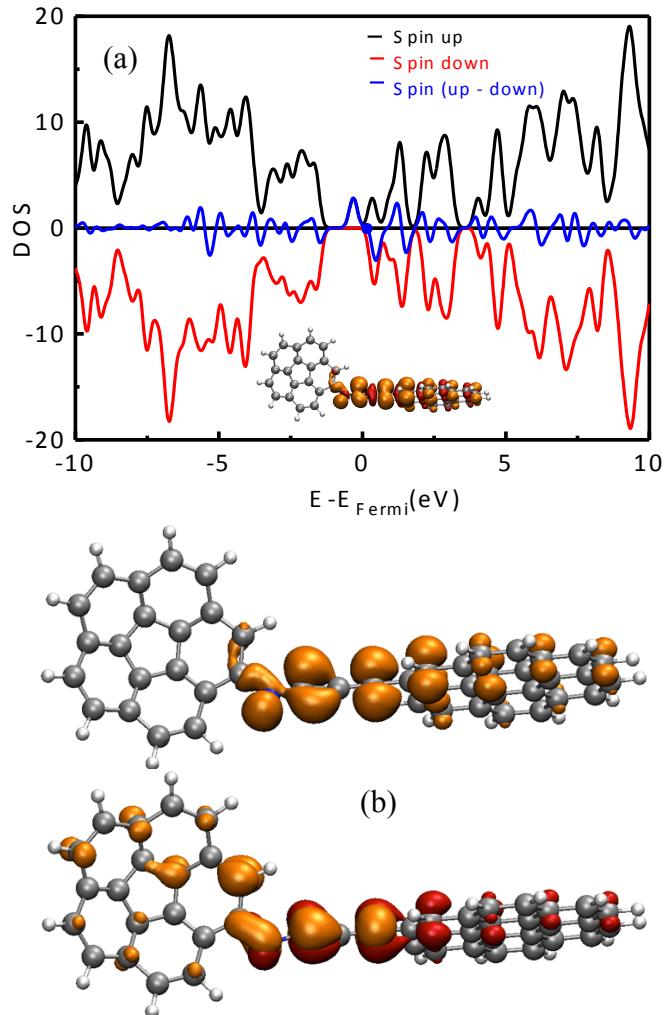


Figura 3.9: (a) Densidade de estados com polarização de *spin* para o sistema A1N. O excesso de spin é mostrado no “*inset*”. (b) Isosuperfície da densidade de *spin* no HOMO (topo) e na LUMO (abaixo) para a estrutura A1N. Em amarelo representa a densidade dos *spins* para cima e em vermelho, a densidade dos *spins* para baixo.

propriedades eletrônicas das estruturas A1N–F1N, calculamos o *gap* entre o orbital mais alto ocupado (HOMO) e o orbital mais baixo não ocupado (LUMO), a DOS com polarização de *spin*, bem como a densidade total de *spin* dessas estruturas. Na tabela 3.7 é mostrado os valores dos *gap* calculados, bem como a multiplicidade do estado fundamental das estruturas com um átomo de N incorporado. O valor do *gap* para esses sistemas estão na faixa de 0,3 à 0,70 eV e, no estado fundamental, são todos dubletos. Portanto, a substituição de um átomo de C por um átomo de N na estrutura A0N, reduz o *gap* do sistema em mais de 60%. O valor desta redução depende da posição do sítio do átomo

de N incorporado. A maior redução acontece quando o N é incorporado no pentágono do coranuleno (estrutura C1N), neste caso há uma redução de aproximadamente 83% com relação ao *gap* do sistema A0N. Dentre as estruturas com um átomo de N incorporado, a que apresenta a menor redução do *gap* (redução de aproximadamente 64,1%) é a estrutura F1N, a qual possui um átomo de N incorporado no sítio 22. A incorporação de um N em um sítio de C introduz estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi. Este efeito está relacionado ao fato que átomos de N possuem um elétron a mais na camada de valência em relação aos átomos de C.

Na figura 3.9 são mostrados a DOS com polarização de *spin*, o excesso de *spin* e a isosuperfície da densidade de cargas do HOMO e do LUMO para a estrutura A1N. Como pode ser visto, a maior densidade de *spin* está localizada próxima ao nível de Fermi, os quais possuem a sua maior concentração sobre a cadeia (ver “*inset*” na figura 3.9 (a)). Ainda, quando comparada ao sistema de referência, é possível perceber que a distribuição de carga é bastante influenciada pelo átomo de N incorporado. Esta mudança está estreitamente relacionada à mudança no comprimento das ligações devido a dopagem. Por exemplo, os orbitais entre os átomos 22 e 23 na estrutura A1N tendem a participar de uma ligação π , e por conta disto, há uma leve diminuição do tamanho da ligação 22–23 de aproximadamente 0,07 Å em comparação à correspondente ligação no sistema de referência. Um comportamento similar foi observado para todas as outras estruturas dopadas com um átomo de N.

3.1.2.4 Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Estruturas com a Incorporação de dois átomo de N

Considerando os sistemas contendo dois átomos de N incorporados, analisamos um total de dez diferentes estruturas (A2N–J2N). Em relação ao sistema de referência, observamos algumas mudanças estruturais que caracterizam estes sistemas. As mudanças no comprimento das ligações, de modo geral, é ainda mais significante do que as mudanças ocorridas com a incorporação de apenas um átomo de N em relação à estrutura A0N. Por exemplo, no sistema B2N, o tamanho da ligação 20–21 é de 1,31 Å, no sistema A1N, o tamanho desta ligação é de 1,40 Å, já no sistema de referência, o tamanho da corres-

pondente ligação é de 1,44 Å. Um outro exemplo que podemos citar aqui, é o tamanho da ligação 21–22 para as estruturas A0N, B1N e G2N, cujo valores são de 1,26, 1,24 e 1,22 Å, respectivamente. Um outro aspecto é a grande mudança rotacional do plano que contém o coroneno relativo à extremidade contendo o coranuleno. Por exemplo, as estruturas A2N, D2N, E2N, H2N e J2N exibem a maior rotação entre as terminações, que é de aproximadamente 90 graus. As outras estruturas restantes, exibem uma rotação de cerca de 30 graus, enquanto que, no sistema de referência esta rotação é de aproximadamente 10 graus.

Tabela 3.8: Valores dos *gap* HOMO-LUMO para os sistemas com dois átomos de N incorporados às suas estruturas.

estrutura	<i>gap</i> (eV)	estado
A2N	0,60	triplet
B2N	0,96	singleto
C2N	1,09	singleto
D2N	0,59	triplet
E2N	0,33	triplet
F2N	0,82	singleto
G2N	0,74	singleto
H2N	0,34	triplet
I2N	0,24	triplet
J2N	0,49	triplet

Na tabela 3.8 é mostrado o *gap* HOMO–LUMO calculado, bem como, a multiplicidade do estado fundamental de cada estrutura com dois átomos de N incorporados. A depender da posição da incorporação dos átomos de N, o estado fundamental das estruturas A2N–J2N podem ser singleto ou triplet. Observamos que quando os dois átomos de N são incorporados na cadeia ou na mesma terminação, o estado fundamental é um singleto. Porém, quando um dos N está localizado na cadeia e o outro N está localizado em uma das terminações, o estado fundamental é um triplet. Portanto, observamos que quando apenas um átomo de N é incorporado na cadeia, a multiplicidade do sistema aumenta, resultando, assim, em um sistema de camada aberta. Por outro lado, quando os dois átomos de N estão na cadeia ou nas terminações, os *spins* dos elétrons se tornam emparelhados. Devido a este fato, os valores do *gap* obtidos para essas estruturas dependem das posições que os átomos de N se encontram. Por exemplo, quando os dois

átomos de N estão no coroneno, nas posições 25 e 43 (estrutura C₂N), o *gap* calculado é o maior de todas essas estrutura e cujo valor é de 1,09 eV. Por outro lado, quando um N está na posição 1 e o outro na posição 22, a estrutura apresenta o menor *gap* (0,24 eV) entre as estruturas dopadas com dois átomos de N.

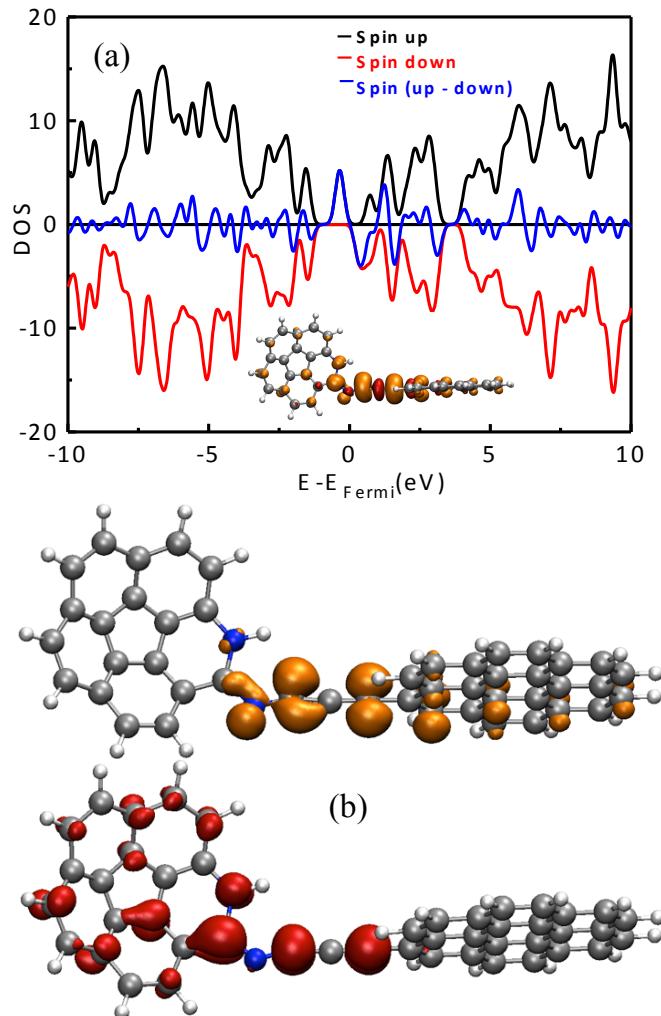


Figura 3.10: (a) Densidade de estados com polarização de *spin* para o sistema A2N. O excesso de spin é mostrado no “*inset*”. (b) Isosuperfície da densidade de *spin* no HOMO (topo) e no LUMO (base) para a estrutura A2N. Em amarelo representa os *spins* para cima e em vermelho, os *spins* para baixo.

Na figura 3.10 são mostradas, a densidade de estados com polarização de *spin*, a densidade total de *spin* e a isosuperfície do HOMO e do LUMO para a estrutura A2N. Novamente, a substituição de dois átomos de C por dois átomos de N, criam estados localizados abaixo do nível de Fermi. Como resultado, o *gap* HOMO–LUMO da estrutura

A₂N diminui para 0,60 eV em comparação com a estrutura A₀N, que possui um *gap* de energia de 1,92 eV. Para esta estrutura de camada aberta, a densidade total de *spin* está localizada em sua maioria na vizinhança do nível de Fermi e sua maior concentração é sobre a cadeia deste sistema. Sobre os átomos 20, 21, 22 e 24 há uma predominância de densidade de *spins* para cima, enquanto, sobre o átomo 24, há a predominância de *spins* para baixo (ver “*inset*” da figura 3.10 (a)).

A figura 3.10 (b) mostra que a densidade HOMO da estrutura A₁N, está concentrada nos átomos da cadeia e sobre as ligações 20–21 e 22–23. Esta distribuição de cargas acarreta em uma pequena mudança no tamanho da ligação 20–21 e 22–23 em comparação à ligação equivalente na estrutura de referência. Por exemplo, nesta estrutura, a ligação 20–21 diminui de cerca de 0,07 Å, enquanto a ligação 22–23 diminui de aproximadamente 0,05 Å em comparação à correspondente ligação na estrutura de referência.

3.1.2.5 Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Estruturas com a Incorporação de três átomos de N

Para as estruturas com três átomos de N incorporados (estruturas A₃N–F₃N), foram também observadas mudanças significativas nas propriedades estruturais, em comparação à estrutura de referência. Por exemplo, na estrutura F₃N o comprimento da ligação 22–23 é de 1,22 Å, enquanto que, na estrutura A₀N, a correspondente ligação tem comprimento de 1,36 Å, ou seja, uma diminuição de 0,14 Å em comparação à estrutura de referência. Um outro exemplo a ser considerado é o comprimento da ligação 19–20 para a estrutura A₃N, cujo valor é de 1,50 Å (um aumento de 0,08 Å com relação à correspondente ligação na estrutura de referência).

Devido o fato de cada átomo de N possuir um elétron a mais na camada de valência em comparação ao átomo de C, o estado fundamental de todas as estruturas com três átomos de N incorporados são dubletos. Na tabela 3.9 é mostrado o valor do *gap* das estruturas A₃N–F₃N. A incorporação de três átomos de N faz surgir estados de energia abaixo e acima do nível de Fermi. Com isso, todas as estruturas com 3 N incorporados possuem um *gap* de energia menor do que o sistema de referência. O menor *gap* de energia foi obtido para a estrutura C₃N (0,22 eV) e o maior *gap*, para a estrutura F₃N (0,58 eV).

Tabela 3.9: Valores dos *gap* HOMO-LUMO para os sistemas com três átomos de N incorporado às suas estruturas.

estrutura	<i>gap</i> (eV)	estado
A3N	0,35	dubleto
B3N	0,42	dubleto
C3N	0,22	dubleto
D3N	0,36	dubleto
E3N	0,33	dubleto
F3N	0,58	dubleto

Na figura 3.11 (a) são mostrados a DOS com polarização de *spin* e a isosuperfície da densidade total de *spin* da estrutura F3N. Como pode ser visto, nesta estrutura há uma localização de densidade total de *spin* próximo ao nível de Fermi, o qual leva a uma concentração de estados de condução nesta região.

Na figura 3.11 (b) é mostrado a isosuperfície da densidade de *spin* HOMO e LUMO da estrutura F3N. Uma grande quantidade de cargas HOMO estão concentradas sobre o coranuleno e sobre a cadeia desta estrutura. A figura ainda mostra que na estrutura F3N há a formação de uma ligação π entre os átomos 20 e 21, o qual causa uma redução no comprimento da ligação 20–21 de aproximadamente 0,02 Å em relação à correspondente ligação no sistema A0N. Observamos ainda a formação de uma ligação do tipo π entre os átomos 22 e 23, o que explica a redução de aproximadamente 0,14 Å em relação ao sistema de referência.

3.1.2.6 Comparações entre os Sistemas Dopados com N

A estrutura eletrônica do estado fundamental das nanoestruturas dopadas com N considerada nesta parte do trabalho, depende tanto da quantidade de átomos de nitrogênio, quanto da localização do sítio de incorporação no sistema. O estado eletrônico das estruturas contendo um átomo de N são todos dubleto, para as estruturas contendo dois átomos de N, são singlet ou tripleto, a depender do sítio da incorporação, e para as estruturas contendo três átomos de N, são todos dubleto.

Em termos energéticos, observamos que, no geral, quando a concentração de N aumenta, o módulo da energia de coesão diminue. Portanto, para esses tipos de sistemas

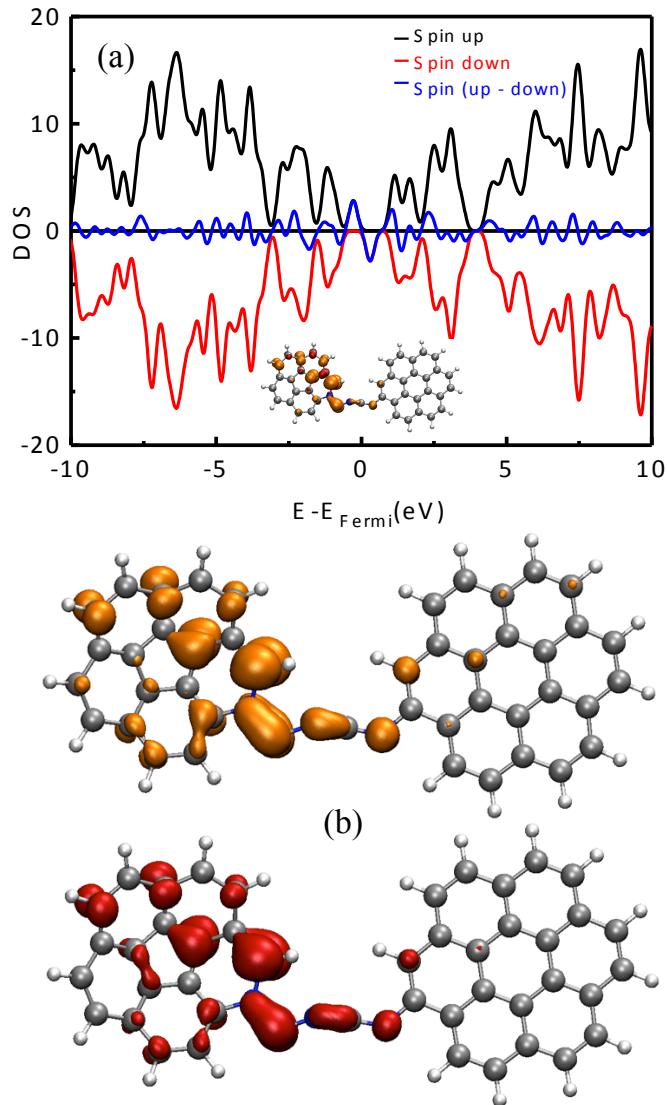


Figura 3.11: (a) Densidade de estados com polarização de *spin* para o sistema F3N. O excesso de *spin* é mostrado no “*inset*”. (b) Isosuperfície da densidade de *spin* no HOMO (topo) e no LUMO (base) para a estrutura F3N. Em amarelo representa a densidade dos *spins* para cima e em vermelho, a densidade dos *spins* para baixo.

de baixa dimensionalidade, quando maior o número de N incorporados, o sistema será menos energeticamente favorável. A energia de coesão média das estruturas com um átomo de N reduz em cerca de 1%, as com a inclusão de dois átomos de N, reduz de cerca de 1,7% e aquelas com três átomos de N incorporados, reduz de aproximadamente 2,6% em relação à energia de coesão da estrutura de referência.

A figura 3.12 ilustra a variação do *gap* HOMO-LUMO para todas as vinte e duas estruturas dopadas em função do número de átomos de N incorporados. Para as estruturas

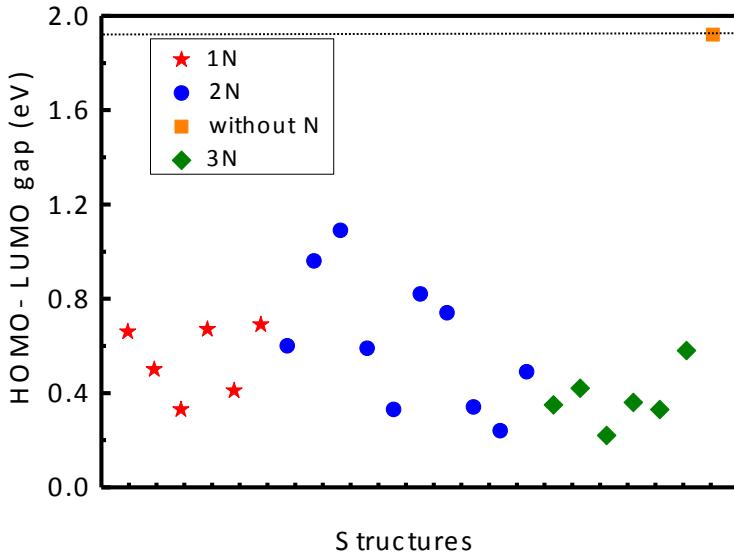


Figura 3.12: *gap* HOMO–LUMO calculados para todas estruturas estudadas nesta parte do trabalho. Os valores para as estruturas dopadas com 1N estão representados por estrelas vermelhas, os valores para as estruturas dopadas com 2N estão representados por círculos azul, os valores dos *gap* para as dopadas com 3N estão representados com losângos verde e para estrutura de referência, um quadrado laranja.

contendo um átomo de N, os maiores valores do *gap* de energia obtidos são das estruturas com o N incorporado nas cadeias, ou seja, as estruturas A1N, D1N e F1N, enquanto que, os menores valores foram para as estruturas contendo N nas terminações (estruturas B1N, C1N e E1N). No caso das estruturas dopadas com dois átomos de N, a distância entre os N influenciam o valor do *gap*. Este efeito pode ser notado quando comparamos os valores dos *gap* das estruturas E2N e F2N com os valores dos *gap* das estruturas G2N, H2N e I2N. Observamos esta mesma tendência para as estruturas dopadas com três N. Por exemplo, quando comparamos os valores dos *gap* das estruturas C3N, E3N e F3N, observamos que quanto mais próximos os átomos de N estiverem, maior o valor do *gap*.

É interessante notar que o efeito da incorporação de N na dispersão dos valores dos *gap* de energia calculados é maior para os sistemas dopados com uma quantidade par de átomos de N. Para as estruturas contendo apenas um átomo de N, a dispersão no *gap* de energia foi de 0,36 eV, para as estruturas contendo dois átomos de N, a dispersão aumenta para 0,85 eV e para as estruturas com três átomos de N incorporados, o valor da dispersão do *gap* de energia, cai para 0,36 eV.

Avaliando a média dos *gap* para cada categoria, observamos que, de modo geral e para a mesma paridade do dopante incorporado, à medida que o número de átomos de N aumenta, o valor do *gap* diminui. Para o sistema contendo apenas um átomo de N, a média dos valores do *gap* de energia calculados é de 0,54 eV, para os sistemas contendo dois átomos de N, a média é de 0,62 eV e para as estruturas contendo três átomos de N incorporados, esta média cai para 0,37 eV. Observamos desta análise que, as estruturas com um número ímpar de N possuem um menor valor de *gap* de energia, quando comparado aos valores para estruturas contendo um número par de átomos de N, e que a substituição de átomos de C por átomos de N, reduz em mais de 60% o valor do *gap* de energia.

3.1.3 Efeito de Campo Elétrico em um Sistema Formado Por Duas Moléculas de Ovaleno Ligadas Por Cadeias Monoatômicas de Carbono

Nesta parte do trabalho, investigamos o efeito de um campo elétrico externo sobre as propriedades eletrônicas de um sistema constituído por duas moléculas de ovaleno ($C_{32}H_{14}$) ligadas por cadeias monoatômicas de carbono. Sob a influência de campo elétrico com intensidades na faixa 0–5 V/nm, investigamos também as mudanças nas propriedades eletrônicas desses sistemas em função da quantidade e da dimensão das cadeias monoatômicas que ligam as moléculas $C_{32}H_{14}$. Na figura 3.13 é mostrado um esquema dos sistemas estudados.

Em relação à quantidade e dimensões das cadeias, como mostrado na figura 3.13, consideramos os sistemas contendo duas moléculas de ovaleno ligadas por uma, duas e três cadeias monoatômicas, contendo entre 5 e 6 átomos de carbono. Calculamos, para todos os sistemas considerados, a estrutura de equilíbrio, a densidade parcial de estados eletrônicos (PDOS), o estado de *spin* e o *gap* de energia com o código computacional SIESTA, adotando a aproximação GGA-PBE para o termo de troca e correlação e com a base DZP. As estruturas foram otimizadas sequencialmente, com o aumento da intensidade do campo elétrico, utilizando o método do gradiente conjugado, com o critério de

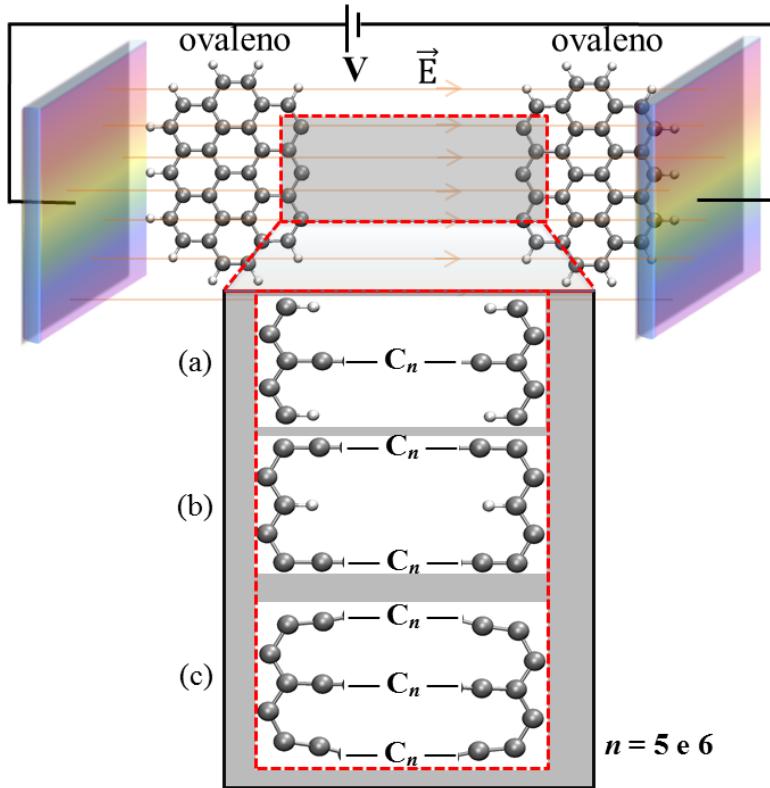


Figura 3.13: Duas moléculas de ovaleno ligadas por (a) uma, (b) duas e (c) três cadeias monoatômicas de carbono, sob a influência de um campo elétrico, com direção paralela às cadeias.

força e energia de 10^{-3} eV/angs e 10^{-5} eV, respectivamente. As PDOS em função das intensidades do campo elétrico dos sistemas contendo duas moléculas $C_{32}H_{14}$, ligadas por uma, duas e três cadeias lineares, contendo, cada uma, cinco átomos de carbono, são mostradas na figura 3.14.

Em todos os três sistemas mostrados na figura 3.14, observamos que, os orbitais que contribuem para a banda de valência e condução desses sistemas são essencialmente os orbitais $2p$ dos átomos de carbono. Observamos ainda uma mudança no perfil da PDOS devido o aumento da intensidade do campo elétrico externo aplicado sobre esses sistemas. Por exemplo, para o sistema formado por duas moléculas de ovaleno ligadas por apenas uma cadeia monoatômica, contendo cinco átomos de carbono (figura 3.14 (a)), quando a intensidade do campo elétrico é nula, este sistema possui um *gap* de energia de 0,61 eV. Porém, quando a intensidade do campo é de 1,0 V/nm, o sistema passa a ser metálico, com a bandas de energia cruzando a linha de Fermi. Este mesmo comportamento é

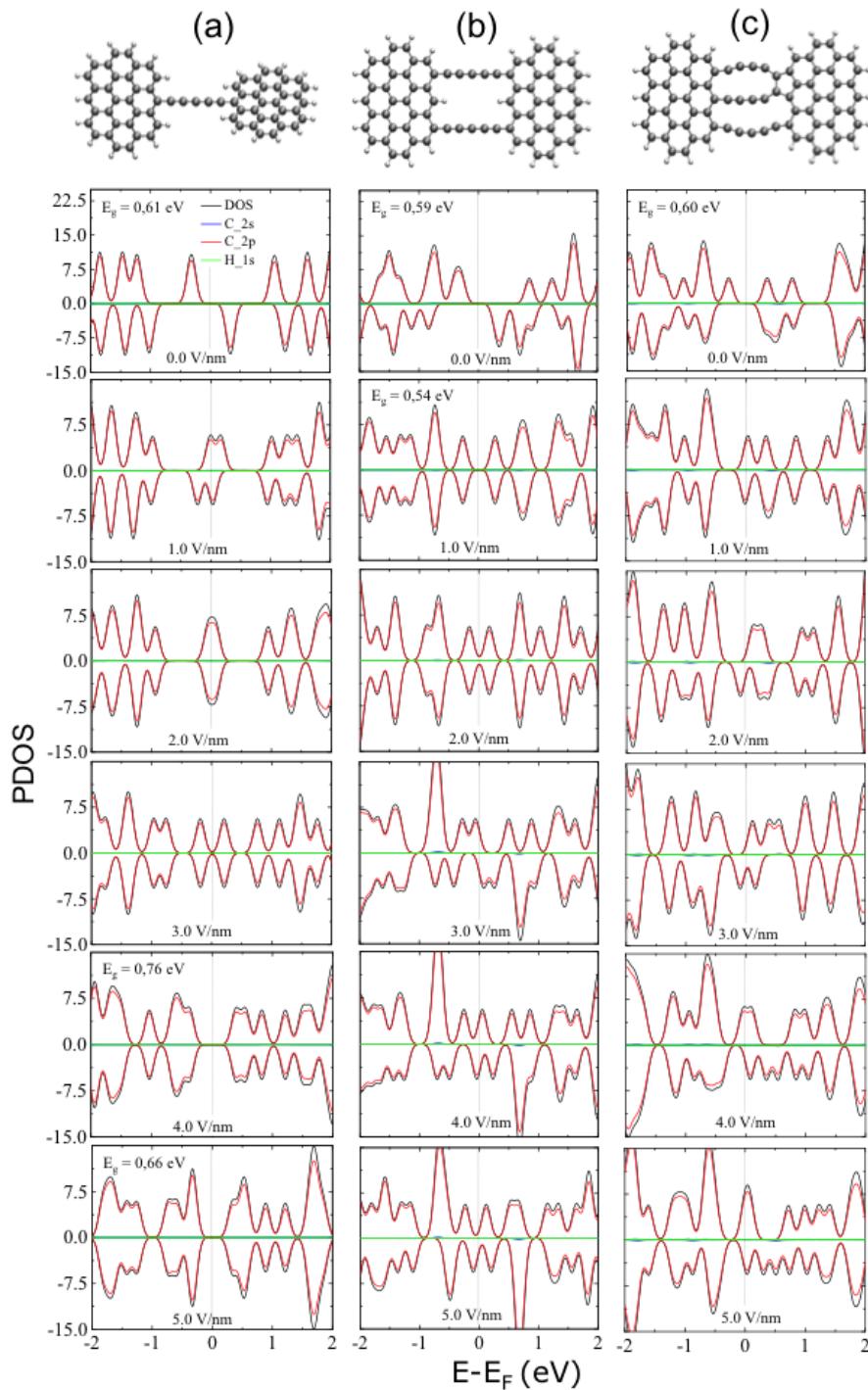


Figura 3.14: Influência do campo elétrico sobre a densidade de estados eletrônicos para duas moléculas de ovaleno ligadas por (a) uma , (b) duas e (c) três cadeias carbônicas monoatômicas.

observado quando a intensidade do campo elétrico é aumentada para 2,0 V/nm. Com a intensidade do campo elétrico de 3,0 V/nm, a banda de valência, deste sistema, passa

a tocar a banda de condução na linha de Fermi. Com o aumento da intensidade do campo elétrico para 4,0 V/nm, observamos uma abertura do *gap* para 0,76 eV. Quando a intensidade do campo elétrico passa para 5,0 V/nm, o valor do *gap* de energia calculado é de 0,66 eV.

Para o sistema com duas cadeias monoatômicas, contendo cinco átomos de carbono cada uma (figura 3.14 (b)), observamos que o efeito do aumento da intensidade do campo elétrico sobre a PDOS deste sistema é reduzir o valor do *gap* de energia de 0,59 eV, quando o campo é nulo, para 0,00 eV, quando a intensidade do campo é igual ou superior à 2,0 V/nm.

No caso específico do sistema mostrado na figura 3.14 (c), embora a configuração inicial para a conexão entre as moléculas de ovaleno ser composta por três cadeias, contendo cada uma cinco átomos de carbono, após a otimização de geometria, duas, das três cadeias, interagem entre si, formando um pentágono em um dos contatos com a molécula C₃₂H₁₄. Em trabalhos experimentais para a síntese de cadeias monoatômicas de carbono a partir de nanofitas de grafeno, Chuvilin e outros [86] também observaram, no caso de três cadeias monoatômicas ligando as nanofitas, a formação de pentágonos no contato entre duas dessas cadeias e a nanofita. Como mostrado na figura 3.14 (c), a PDOS deste sistema sofre uma razoável mudança de perfil quando submetida a um campo elétrico externo, com intensidades na faixa de 0,0–5,0 V/nm.

O estado fundamental calculado para os sistemas com uma e três cadeias monoatômicas, contendo cinco átomos de C, são ambos triploto ($S = 2 \mu_B$). Já para o sistema contendo duas cadeias monoatômicas, o estado fundamental calculado é quinteto ($S = 4 \mu_B$). Quando considerado o efeito do campo elétrico externo, observamos que a multiplicidade de *spin* desses sistemas é bastante alterada com o aumento da intensidade do campo. Na figura 3.15 é mostrado o excesso de *spin* (diferença entre *spin* para cima e *spin* para baixo) dos três sistemas mostrados na figura 3.14 em função da intensidade do campo elétrico.

Para o sistema contendo apenas uma cadeia monoatômica com cinco átomos de carbono, obtivemos que, para intensidade de campo elétrico externo nulo, o sistema possui um excesso de *spin* ($spin(\uparrow) - spin(\downarrow)$) igual a $2,0 \mu_B$. Da figura 3.15, observamos que o

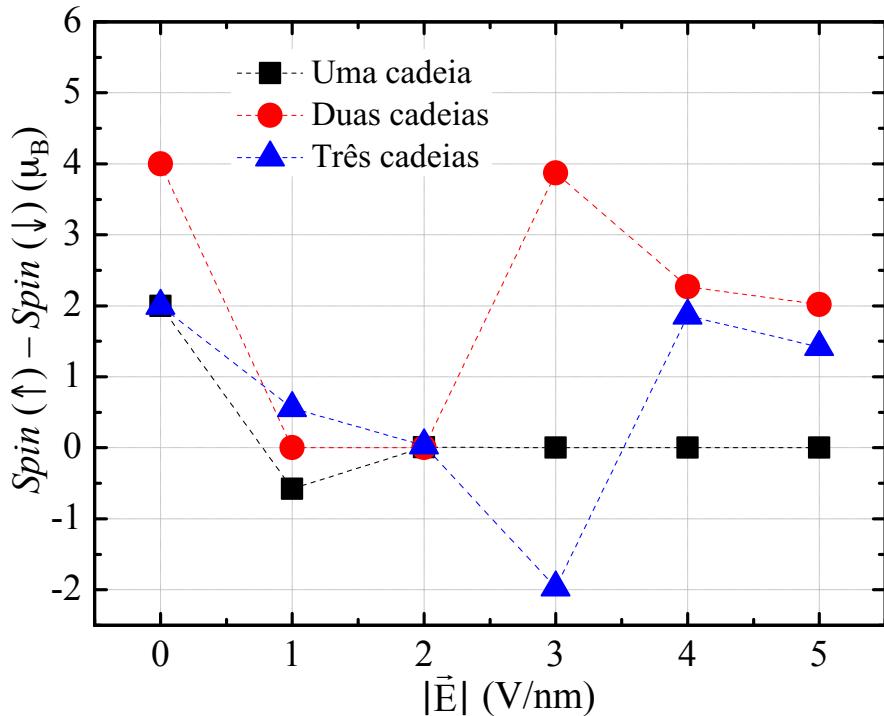


Figura 3.15: Excesso de *spin* em função do campo elétrico paralelo as cadeias para duas moléculas de ovaleno ligadas por uma, duas e três cadeias carbônicas monoatômicas.

efeito do aumento da intensidade do campo elétrico externo aplicado sobre este sistema, é fazer com que a densidade de *spins* para cima ($spin(\uparrow)$) e a densidade de *spins* para baixo ($spin(\downarrow)$) fiquem totalmente simétricas. Isto ocasiona em uma mudança no valor do excesso de *spin* do sistema de $2,0 \mu_B$, quando a intensidade do campo externo é zero, para $0,0 \mu_B$, para intensidade igual ou maior que $2,0 \text{ V/nm}$. Este efeito pode ser visualizado nas PDOS mostradas na figura 3.14 (a). Quando a intensidade do campo é igual a $1,0 \text{ V/nm}$, o excesso de *spin* do sistema é de $-0,58 \mu_B$.

Considerando agora o estado de *spin* do sistema contendo duas cadeias monoatômicas, contendo cada uma, cinco átomos de carbono (figura 3.14 (b)), observamos também mudanças interessantes no valor do excesso de *spin* do sistema em função da intensidade do campo elétrico externo aplicado. Quando a intensidade do campo é nula, o sistema possui um excesso de *spin* de $4,0 \mu_B$. Aumentando a intensidade do campo para $1,0 \text{ V/nm}$ e depois para $2,0 \text{ V/nm}$, o excesso de *spin* deste sistema, para esses dois valores de intensidade, passa a ser igual a $0,0 \mu_B$. Para a intensidade do campo elétrico externo de $3,0 \text{ V/nm}$, o excesso de *spin* do sistema é aumentado para $3,87 \mu_B$. Um aumento

subsequente no valor da intensidade deste campo para 4,0 V/nm e depois para 5,0 V/nm, ocasiona novamente em uma diminuição do excesso de *spin* deste sistema para 2,27 e 2,02 μ_B , respectivamente.

No caso do sistema com as moléculas de ovaleno ligadas por três cadeias monoatômicas (figura 3.14 (c)), o aumento da intensidade do campo elétrico externo de 0,0 V/nm até 3,0 V/nm, ocasiona em uma diminuição do valor do excesso de *spin* deste sistema de 2,0 μ_B para -2,00 μ_B (ver figura 3.15). Um subsequente aumento na intensidade do campo aplicado sobre o sistema para 4,0 V/nm, ocasiona no aumento no excesso de *spin* do sistema para 2,0 μ_B . Este valor é diminuído para 1,42 μ_B , quando o campo é aumentado para 5,0 V/nm.

Quando consideramos os três sistemas, um fato interessante observado é que, sob a influência de um campo elétrico externo com intensidade de 2,0 V/nm, o excesso de *spin* destes três sistemas são iguais a 0,0 μ_B , ou seja, os *spins* encontram-se totalmente emparelhados. Ainda, o efeito do campo elétrico com intensidade de 3,0 V/nm é diferente para os três sistemas. Para o sistema contendo apenas uma cadeia monoatômica, o *spin* total permanece zero sob a influência do campo elétrico externo com intensidade de 3,0 V/nm, para o sistema contendo duas cadeias, o valor do excesso de *spin* é aumentado para 3,87 μ_B e no caso do sistema contendo três cadeias, o excesso de *spin* do sistema possui o mínimo valor encontrado em nossos cálculos que foi de -2,0 μ_B .

As PDOS e valores do *gap* em função da intensidade do campo elétrico externo aplicado, para os sistemas com uma, duas e três cadeias monoatômicas, contendo cada uma delas, seis átomos de carbono, são mostrados na figura 3.16 e na figura 3.17, respectivamente.

Como discutido na seção 3.1.1, de modo geral, sistemas tipo grafeno ligados por uma única cadeia linear monoatômica com um número par de átomos de carbono, preferem, em sua configuração de mais baixa energia, um estado singuleto ou triploto. Já sistemas ligados por cadeias monoatômicas com um número ímpar de átomos de carbono, preferem um estado dublet. Os estados fundamentais dos sistemas estudados com uma, duas e três cadeias lineares monoatômicas, contendo seis átomos de carbono cada uma, quando a intensidade do campo elétrico externo é nula, são todos singletos. Como consequên-

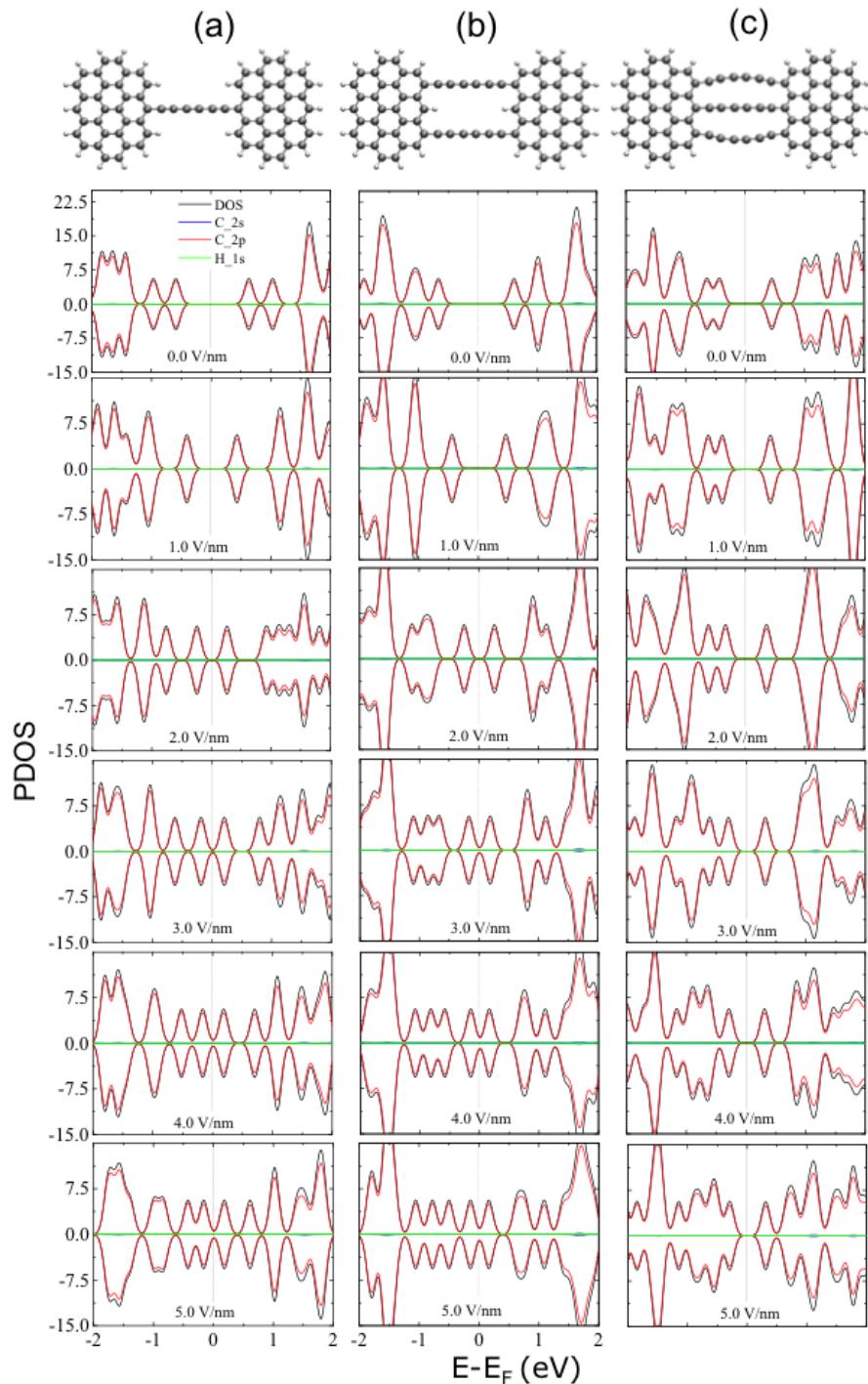


Figura 3.16: Efeito do campo elétrico sobre a densidade de estados eletrônicos para duas moléculas de ovaleno ligados por (a) uma, (b) duas e (c) três cadeias carbônicas monoatômicas.

cia, quando a intensidade do campo elétrico é nula, a densidade de estados eletrônicos dos *spins* para cima e dos *spins* para baixo dos sistemas representados na figura 3.16,

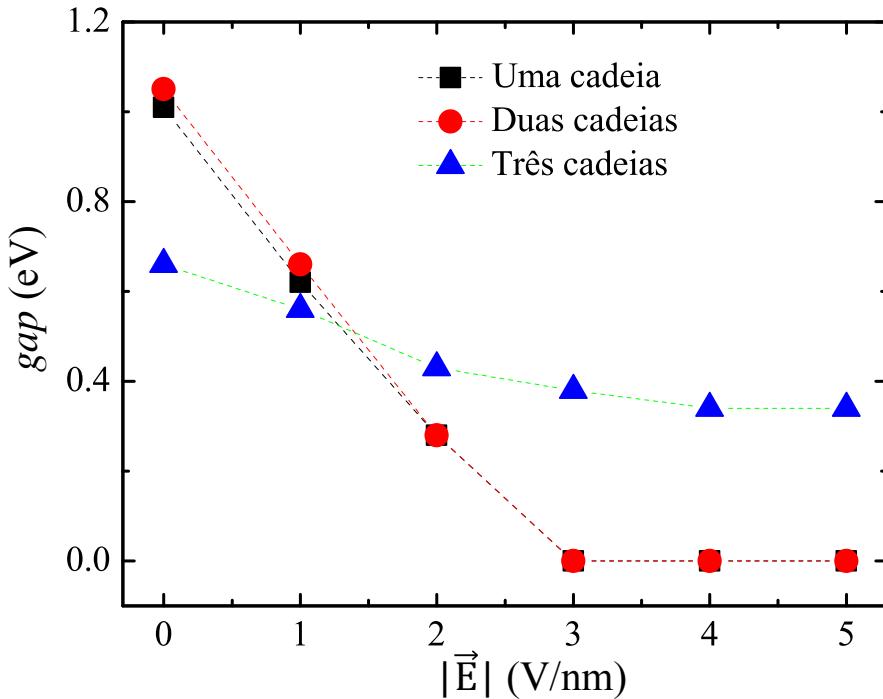


Figura 3.17: Gráfico do *gap* de energia em função da intensidade do campo elétrico paralelo às cadeias dos sistemas contendo uma, duas e três cadeias carbônicas monoatômicas.

são totalmente simétricas, resultando assim, em sistemas com valores de *gaps* de energia um pouco maior em relação aos valores dos *gaps* para sistemas contendo cadeias monoatômicas com um número ímpar de átomos de carbono (figura 3.14).

Observamos que o efeito do aumento da intensidade do campo elétrico externo sobre as propriedades eletrônicas dos sistemas representados na figura 3.16, é essencialmente fazer com que o valor do *gap* de energia diminua (figura 3.17), sem haver nenhuma mudança na multiplicidade de *spin* do estado fundamental desses sistemas. Para o sistema formado por duas moléculas de ovaleno ligadas por apenas uma cadeia monoatômica contendo seis átomos de carbono (figura 3.16 (a)), o valor do *gap* de energia é de 1,01 eV, quando a intensidade do campo é nula, porém, para uma intensidade de 1,0 V/nm, o valor do *gap* é reduzido para 0,62 eV. Aumentando a intensidade do campo elétrico externo para 2,0 V/nm, o valor do *gap* de energia para este sistema reduz mais ainda para 0,28 eV. Para intensidade igual ou maior que 3,0 V/nm, o valor do *gap* deste sistema se reduz para zero. Como pode ser visto na figura 3.16 (b) e na figura 3.17, um comportamento similar é observado para o sistema contendo duas cadeias monoatômica.

Para o caso do sistema contendo três cadeias monoatômicas (sistema representado na figura 3.16 (c)), embora reduza o valor do *gap* com o aumento da intensidade do campo elétrico externo, observamos que, para os valores de intensidade na faixa de 0,0–5,0 V/nm, o valor do *gap* de energia atinge um valor mínimo diferente de zero (figura 3.17). Quando a intensidade do campo elétrico externo aplicado a este sistema é zero, o valor do *gap* de energia é de 0,66 eV, quando a intensidade é elevada para 1,0 V/nm, o valor do *gap* é reduzido para 0,56 eV, aumentando mais ainda a intensidade para 2,0 V/nm, o valor do *gap* se reduz para 0,43 eV, e atinge um valor mínimo de 0,34 eV, quando a intensidade do campo elétrico externo é de 4,0 V/nm e de 5,0 V/nm.

Embora haja, em alguns casos, uma abertura ou diminuição do valor do *gap* de energia para os sistemas com cadeias monoatômicas contendo um número ímpar de átomos de carbono, observamos que, de modo geral, a intensidade do campo elétrico externo aplicado a esses sistemas, pode controlar a multiplicidade de *spin* do mesmo. Em termos de aplicações tecnológicas, o controle do *spin* total desses tipos de sistemas é de grande interesse para a spintrônica [87]. Esta área da física, utiliza o *spin* do elétron como elemento ativo no controle de um dispositivo eletrônicos.

Já para os sistemas contendo uma quantidade par de átomos de carbono nas cadeias monoatômicas (figura 3.16), a intensidade de um campo elétrico externo, pode ser utilizada para controlar o valor do *gap* de energia desses sistemas. Isto pode conferir a estes materiais aplicações em diversas áreas do conhecimento, por exemplo, como sensores, no transporte de cargas eletrônicas, como nanofios e etc.

Em trabalhos experimentais para a medição da condutância de uma única molécula, uma das preocupações dos cientistas é a junção entre a molécula e o eletrodo [88]. No trabalho de Yasuda e outros [89] foi mostrado, utilizando duas moléculas com grupo tiol ($R-S-H$), que a condutância da molécula no sistema eletrodo–molécula–eletrodo é aumentada, quando o elemento de contato entre a molécula e o eletrodo é um átomo de enxofre ou selênio. Na figura 3.18 mostra de forma esquemática o sistema utilizado no trabalho de Yasuda.

Um outro trabalho também que utiliza contatos do tipo molécula–S–Au, para cálculos de condutância, é encontrado na referência [90].

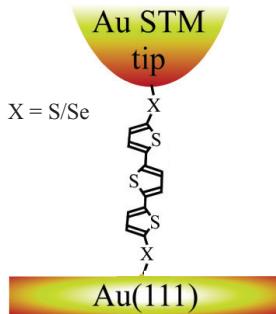


Figura 3.18: Contato entre uma molécula e um eletrodo de Au, estudado no trabalho experimental da referência [89].

Baseado no trabalho de Yasuda e no trabalho da referência [90], estudamos também o efeito do campo elétrico sobre os sistemas considerados nas figuras 3.14 (a) e 3.16 (a), porém, com o átomo de H da extremidade esquerda e da extremidade direita da molécula de ovaleno (\emptyset) substituído por S ($S-\emptyset-C_n-\emptyset-S$) ou por S–Au ($Au-S-\emptyset-C_n-\emptyset-S-Au$). Os resultados obtidos para a influência do campo elétrico nas propriedades eletrônicas dos sistemas $S-\emptyset-C_n-\emptyset-S$ e $Au-S-\emptyset-C_n-\emptyset-S-Au$ são mostrados nas figuras 3.19 e 3.20, respectivamente, e na tabela 3.10.

Como pode ser visto na figuras 3.19 e na tabela 3.10, a presença de átomos de S na borda direita e na borda esquerda dos sistemas $S-\emptyset-C_n-\emptyset-S$, com $n = 5$ e 6 , torna simétrica a densidade de $spin(\uparrow)$ com a densidade de $spin(\downarrow)$ e, além disso, reduz o *gap* de energia desses sistemas, quando comparados aos valores de *gap* dos correspondentes sistemas sem a presença dos átomos de S (figura 3.14 (a) e figura 3.16 (a)). O sistema $\emptyset-C_5-\emptyset$, em um campo elétrico com intensidade nula, possui um *gap* de energia de $E_g = 0,61$ eV e sendo, em seu estado fundamental, triploto. Já com a presença dos átomos de S, o sistema $\emptyset-C_5-\emptyset$, representado agora como $S-\emptyset-C_5-\emptyset-S$, possui um $E_g = 0,47$ eV, e com excesso de *spin*, em seu estado de mais baixa energia, igual a $0,0 \mu_B$ (singleto). Para o sistema $\emptyset-C_6-\emptyset$, a presença dos átomos de S, sistema representado agora como $S-\emptyset-C_6-\emptyset-S$, embora mantenha o excesso de *spin* do sistema igual a zero, reduz o valor do *gap* de energia de $1,01$ eV (sem a presença de S) para zero (com a presença de S no sistema).

Quando a intensidade do campo elétrico externo sobre os sistemas $S-\emptyset-C_n-\emptyset-S$ é aumentada para valores acima de $1,0$ V/nm, observamos que o sistema $S-\emptyset-C_5-\emptyset-S$ se

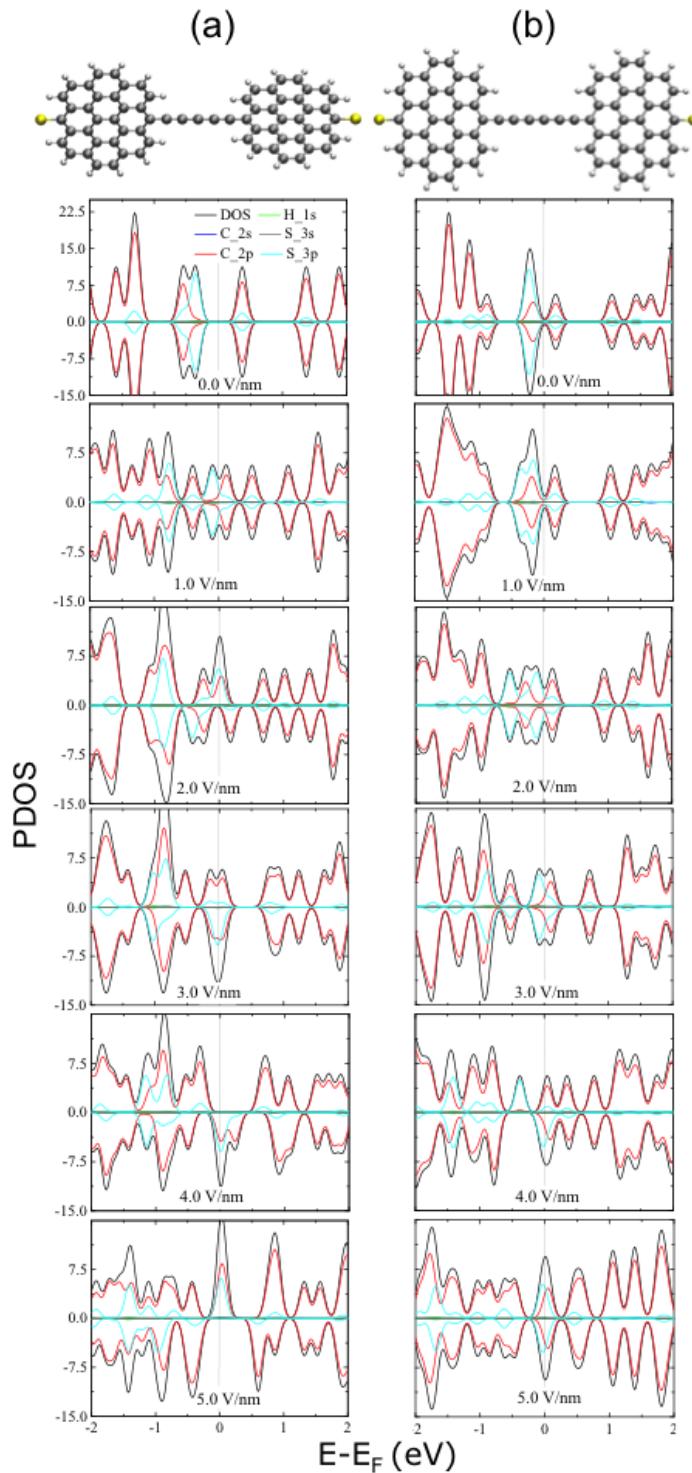


Figura 3.19: Efeito do campo elétrico sobre a densidade de estados eletrônicos para o sistema $S-\emptyset-C_n-\emptyset-S$, com (a) $n = 5$ e (b) $n = 6$. Na imagem do topo, os átomos de S estão representados em amarelo e os átomos de C, em cinza.

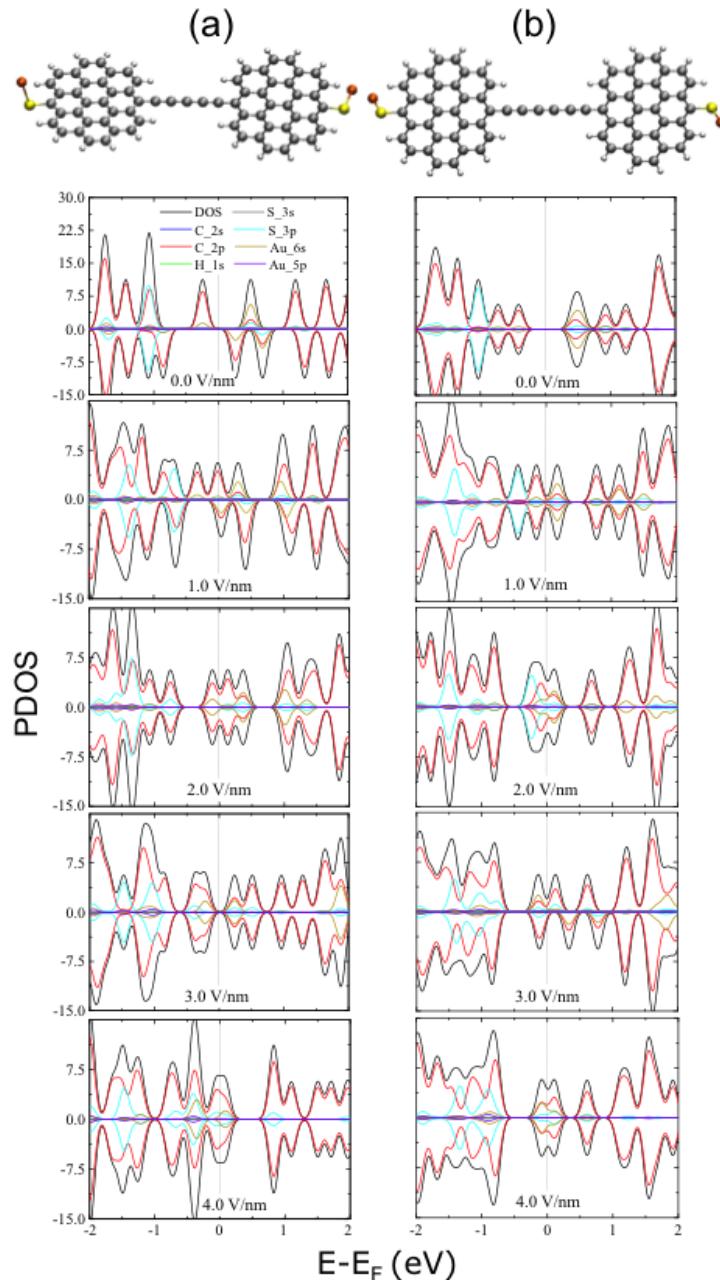


Figura 3.20: Efeito do campo elétrico sobre a densidade de estados eletrônicos para o sistema Au–S–Ø–C_n–Ø–S–Au, com (a) $n = 5$ e (b) $n = 6$. Na imagem do topo, os átomos de S estão representados em amarelo, os de Au, em laranja e os de C, em cinza.

torna metálico e o sistema S–Ø–C₆–Ø–S, aumenta o seu caráter metálico, com bandas de energia cruzando a linha de Fermi (figura 3.14 (a) e (b)). Como pode ser visto na figura 3.14, os orbitais que mais contribuem para este processo de tornar estes sistemas metálicos, são os orbitais 2p dos átomos de C e 3p dos átomos de S. Mesmo com o

Tabela 3.10: Valores dos *gap* e excesso de *spin* (S_{excess}) para os sistemas S–Ø–C_n–Ø–S e Au–S–Ø–C_n–Ø–S–Au.

n	$ \vec{E} $ (V/nm)	S–Ø–C _n –Ø–S		Au–S–Ø–C _n –Ø–S–Au	
		gap (eV)	$S_{excess} (\mu_B)$	gap (eV)	$S_{excess} (\mu_B)$
5	0,0	0,47	0,00	0,24	2,00
	1,0	0,00	0,00	0,00	1,48
	2,0	0,00	-3×10^{-3}	0,00	0,00
	3,0	0,00	0,50	0,20	0,00
	4,0	0,00	2,00	0,00	-0,20
	5,0	0,00	-2,00	—	—
6	0,0	0,00	0,00	0,59	0,00
	1,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	3,0	0,00	0,00	0,00	0,01
	4,0	0,00	0,37	0,00	0,00
	5,0	0,00	1×10^{-3}	—	—

aumento da intensidade do campo elétrico externo aplicado, com exceção de poucos casos, os sistemas permanecem com excesso de *spin* iguais a zero (tabela 3.10). Embora não tenha feito cálculos de condutância, este processo de tornar os sistemas Ø–C_n–Ø mais metálicos devido a presença de átomos de S sob a influência de um campo elétrico, pode estar relacionado ao aumento da condutância de algumas moléculas, devido a presença de átomos de S na junção molécula–eletrodo (figura 3.18) [89].

Considerando agora os sistemas Au–S–Ø–C_n–Ø–S–Au, com $n = 5$ e 6, como pode ser visto na figura 3.20, ao inserir a ligação Au–S na extremidade esquerda e direita dos sistemas Ø–C_n–Ø há uma diminuição do valor do *gap* de energia desses sistemas em relação aos correspondentes sistemas na ausência da ligação Au–S, porém mantém a multiplicidade de *spin* original do sistema. Notamos ainda que a aplicação de um campo elétrico externo com intensidade acima de 1,0 V/nm, faz com que esses sistemas se tornem metálicos. Neste caso, observamos que além dos orbitais 2p dos átomos de C e 3p dos átomos de S, os orbitais 3s dos átomos de Au, também contribuem bastante para as bandas de valência e bandas de condução.

3.2 Parte 2: Cadeias Helicoidais de Selênio Confinadas em Nanotubos de Carbono

3.2.1 Formação de Dupla Hélice de Selênio Confinada em Nanotubos de Carbono de Paredes Dupla

Neste trabalho teórico e experimental, contribuímos com cálculos teóricos para o entendimento da formação de dupla hélice de selênio, ligados covalentemente, dentro de uma estreita cavidade de um nanotubo de carbono de paredes dupla (Se@DWCNT). Calculamos as propriedades estruturais e eletrônicas do sistema Se@DWCNT utilizando o programa computacional SIESTA, com a aproximação LDA, para o termo de troca e correlação, com uma base DZP e utilizando pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins. Este trabalho foi feito em colaboração com um grupo experimental do Centro de Pesquisa de Materiais Exóticos da Universidade de Shinshu, no Japão, e com o grupo de pesquisa do Professor David Tomanék, da Universidade do Estado de Michigan, nos Estados Unidos. Serão reportados aqui, apenas os resultados dos cálculos teóricos.

Na figura 3.21 é mostrado algumas imagens experimentais da observação da dupla hélice de selênio dentro da cavidade estreita de um nanotudo de carbono de parede dupla e o nosso modelo teórico do sistema Se@DWCNT.

Os resultados encontrados para as propriedades estruturais de uma única hélice e de dupla hélice isoladas, bem como, para a fase *bulk* do selênio são apresentados na tabela 3.11. Observamos ligeiras mudanças nas propriedades estruturais das hélices em relação ao selênio na fase *bulk*. Por exemplo, no bulk, a distância Se–Se é de $d_{Se-Se} = 2,32 \text{ \AA}$, enquanto que, para uma única hélice e para dupla hélice essa distância é de $d_{Se-Se} = 2,37$ e $d_{Se-Se} = 2,44 \text{ \AA}$, respectivamente. Além disso, a periodicidade na direção axial das hélices possui um valor um pouco menor ($c = 5,10 \text{ \AA}$ para uma única hélice e $c = 5,02 \text{ \AA}$ para dupla hélice) do que o respectivo valor para o *bulk* do selênio, que é de $c = 5,20 \text{ \AA}$.

Um cálculo atômico preciso para investigar a estrutura de equilíbrio e a interação das

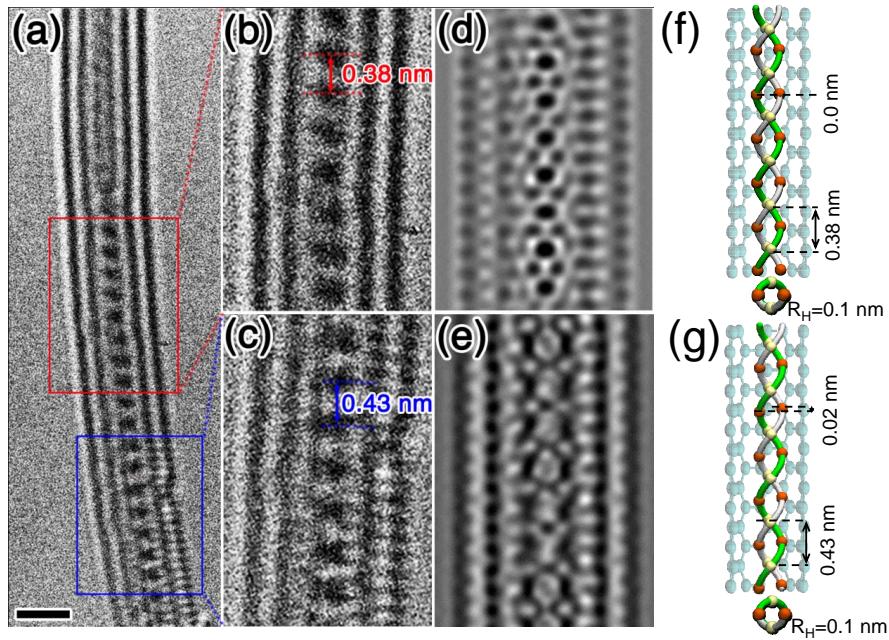


Figura 3.21: (a)–(e) imagens experimentais de dupla hélice de Se confinada na cavidade estreita de um nanotubo de carbono de parede dupla e, (f)–(g) modelos teóricos do confinamento de dupla hélice em um nanotudo de carbono de parede única.

Tabela 3.11: Valores calculados para as distância selênio-selênio (d_{Se-Se}), e para as dimensões da célula unitária do *bulk* e de uma hélice única e de dupla hélice de selênio isoladas.

sistema	d_{Se-Se} (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
<i>bulk</i>	2,32	3,94	3,94	5,20
hélice única	2,37	10,00	10,00	5,10
dupla hélice	2,44	10,00	10,00	5,02

hélices de Se encapsuladas em um DWNCT não é tão prático, isto requer a utilização de uma célula unitária extremamente grande, contendo da ordem de centenas de átomos. Para lidar com este problema, utilizamos uma aproximação mais prática, a qual leva em consideração todas as partes essenciais do sistema. A suposição básica é que a estrutura atômica do nanotubo desempenha apenas um papel secundário e que o nanotubo pode ser considerado como uma estrutura rígida de simetria cilíndrica. Determinamos a interação do Se com os átomos de C do nanotubo, aproximando as paredes do nanotubo por uma monocamada de grafeno, interagindo com uma cadeia linear de Se. A figura 3.22 mostra a imagem do sistema utilizado.

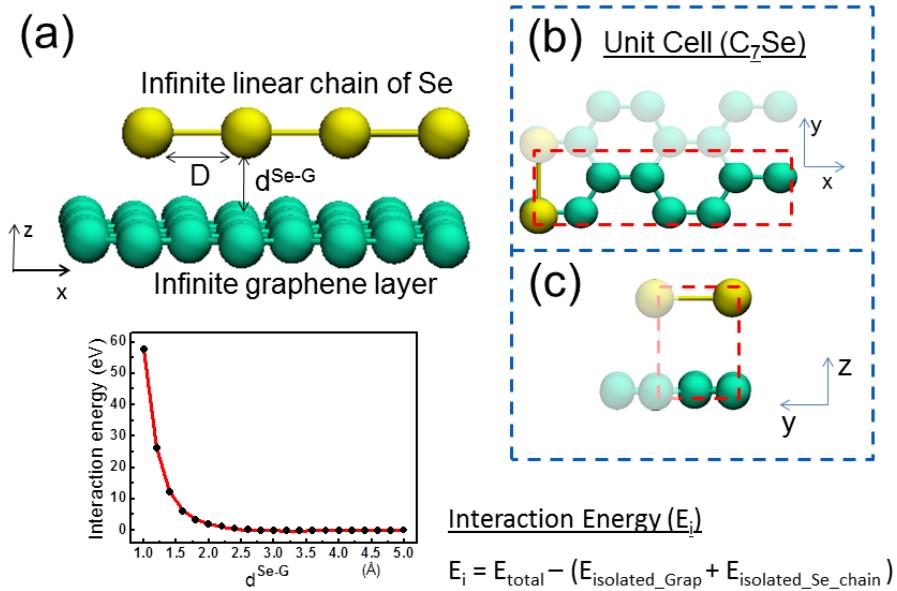


Figura 3.22: (a) Obtenção de um potencial cilíndrico através de uma folha infinita de grafeno e uma cadeia linear de Se, (b) e (c) célula unitária utilizada.

Adotando esta suposição, encontramos um potencial de interação (em Å) entre o Se e os átomos de carbono dado por:

$$E_{\text{Se-G}}^{\text{Fit}}(d^{\text{Se-G}}) = \begin{cases} 1,20(d^{\text{Se-G}} - 3,2)^2, & \text{se } d^{\text{Se-G}} < 3,2 \\ 0, & \text{se } d^{\text{Se-G}} \geq 3,2 \end{cases}, \quad (3.1)$$

Nesta aproximação, encontramos que o potencial possui um mínimo de energia em uma distância de $d^{\text{Se-G}} = 3,2$ Å, correspondendo uma energia de interação de 0,2 eV/átomo. Para uma separação Se–C menor que 3,2 Å, este potencial é repulsivo. Utilizamos este potencial com simetria cilíndrica para estimar o efeito do DWCNT sobre a geometria de equilíbrio da estrutura formada por átomos de Se encapsulados.

Baseado em nossa aproximação, encontramos que a estrutura de uma única hélice confinadas em nanotubos com diâmetro acima de 8,2 Å, se assemelha à estrutura de uma única hélice isolada. Ainda, observamos que à medida que o raio do nanotubo diminui, devido a compressão radial sobre os átomos de Se, a periodicidade axial da hélice aumenta. Por exemplo, quando o diâmetro do modelo de nanotubo reduz de 10,0 Å para 6,0 Å, a periodicidade axial da hélice aumenta de 5,1 Å para 7,0 Å. Encontramos ainda que uma única hélice de Se se transforma em uma cadeia linear atômica com um

custo energético de 0,52 eV/átomo e que, para dupla hélice, uma redução em seu diâmetro de 1 Å corresponde a um aumento acima de 5,0 Å na periodicidade axial da dupla hélice.

Para melhor entender as propriedades eletrônicas do sistema contendo Se e nanotubos de carbono, calculamos a estrutura eletrônica de uma cadeia única e de dupla cadeias de Se, de um nanotubo de carbono (5,5) e de uma única hélice de selênio confinada dentro deste nanotubo. Os resultados para a estrutura de banda e para a densidade de estados eletrônicos desses sistemas são mostrados na figura 3.23.

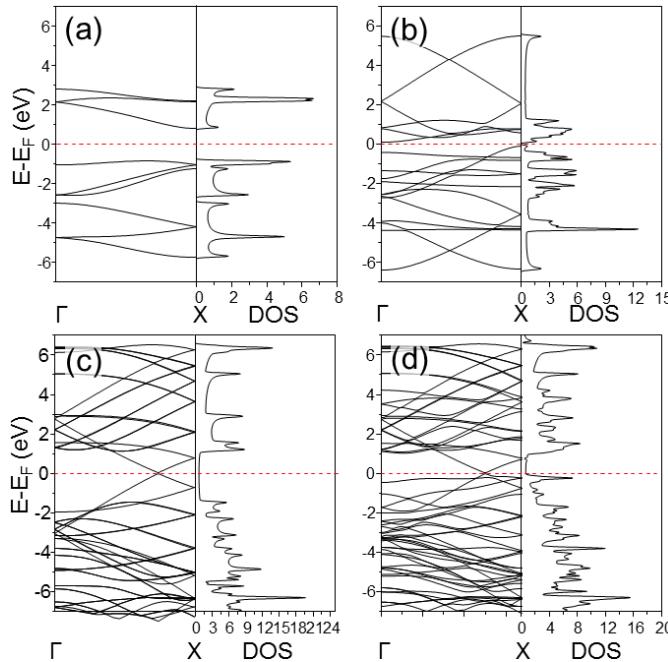


Figura 3.23: DOS de: (a) uma hélice de Se isolada; (b) dupla hélice de Se isolada; (c) nanotubo de carbono (5,5) isolado e; (d) dupla hélice de Se confinada em um nanotubo de carbono (5,5).

Pela estrutura eletrônica mostrada na figura 3.23 (a), observamos que uma única hélice possui um *bandgap* de 1,6 eV. Desde que, cálculos via DFT, subestima valores de *gap*, acreditamos que uma única hélice seja semicondutora com um *bandgap* ainda maior. Quando consideramos dupla hélice de Se isolada, representado pela figura 3.23 (b), o valor do *bandgap* calculado é de 0,1 eV. Para o sistema Se encapsulado em um nanotubo de carbono, encontramos que este sistema é metálico.

3.3 Parte 3: Processos Reativos Envolvendo Precursors de Sistemas Tipo h-XN ($X = B, Al, Ga, In$)

3.3.1 O Papel do Silano em Reações Envolvendo Trimetilalumínio e Amônia para o Crescimento de AlN: Um estudo Via Cálculos de Primeiros Princípios

Através de cálculos teóricos, investigamos algumas possíveis rotas de reações envolvendo silano (SiH_4), trimetilalumínio ($Al(CH_3)_3$ ou TMA) e amônia (NH_3) para o crescimento de nitreto de alumínio (AlN) dopado com silício. Nessas reações, o SiH_4 atua como dopante precursor e o crescimento pode se dar através do método de deposição química de organometálicos na fase vapor (MOCVD) de nitreto de alumínio dopado com silício. Neste sentido, investigamos algumas possíveis combinações que podem ocorrer entre os precursores TMA, silano e amônia, tomando como foco principal a determinação da barreira de energia associada a cada reação. As geometrias de equilíbrio foram obtidas aqui, através do código VASP, utilizando o método de ondas planas e com um “*cutoff*” de 800 eV, com as amostras no ponto Γ da zona de Brillouin. Utilizamos o método NEB para os cálculos das barreiras de energias.

Na figura 3.24 são mostradas as estruturas de equilíbrio otimizadas das espécies químicas envolvidas nas reações consideradas nesta etapa do trabalho. Além das estruturas otimizadas, é mostrado também nesta figura o tamanho calculado das principais ligações químicas de cada precursor. Considerando o precursor $(CH_3)_3Al:NH_3$, encontramos um comprimento de ligação $Al-N$ e $Al-C$ de 2,12 e 1,99 Å, respectivamente. Esses valores estão em pleno acordo com os valores teóricos de 2,103 e 1,988 Å para as respectivas ligações $Al-N$ e $Al-C$ calculadas para o mesmo precursor por Anna et al [91] e com os valores experimentais de 2,004 e 1,966 Å reportados na referência [92]. Para o precursor $(CH_3)_2AlNH_2$, o valor calculado para o comprimento das ligações $Al-N$ e $Al-C$ foram de 1,79 e 1,97 Å, respectivamente, e estão em pleno acordo com os valores teóricos reportados na referência [93]. Considerando todos os precursores representados na figura 3.24, o tamanho calculado para as ligações $Al-C$, $Al-N$, $Al-Si$ e $Si-N$ estão dentro das faixas

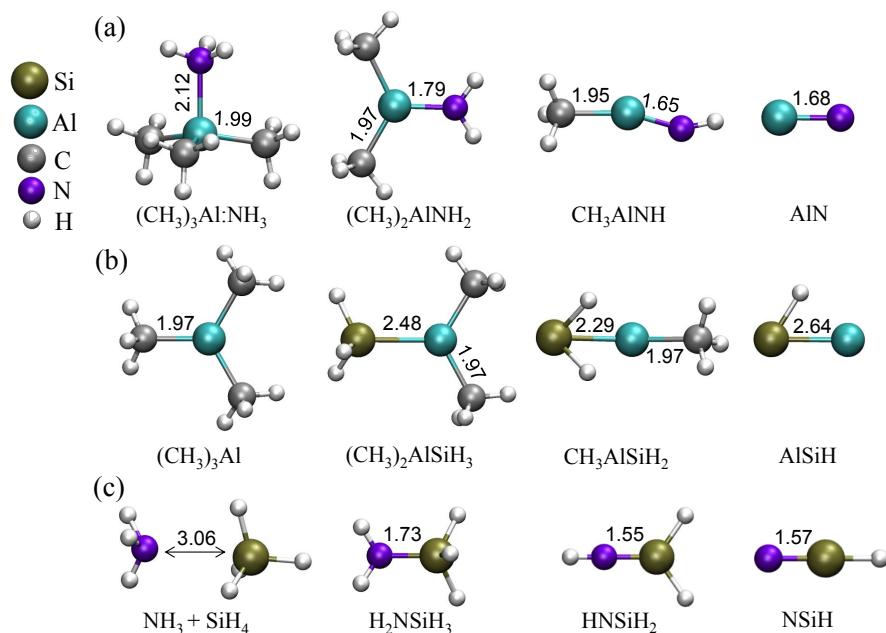


Figura 3.24: Estruturas otimizadas das espécies das reações consideradas neste trabalho. O comprimento das ligações é dado em Ångström.

1,95–1,97, 2,12–1,65, 2,64–2,29 e 1,73–1,55 Å, respectivamente.

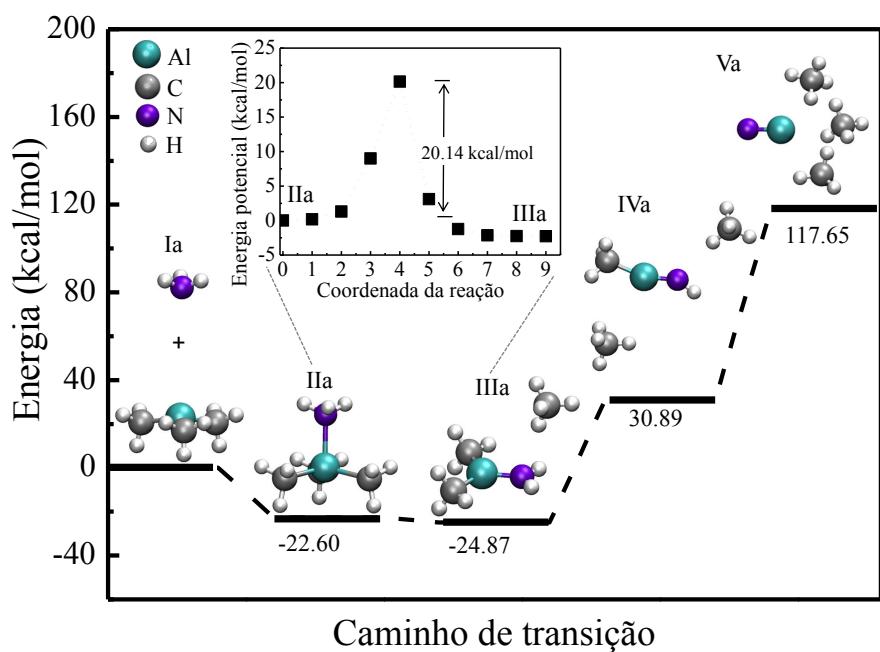


Figura 3.25: Rota de decomposição do aduto $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$. As reações (1)–(4) são indicadas como: Ia → IIa (sem barreira de energia), IIa → IIIa (barreira de 20,14 kcal/mol), IIIa → IVa (barreira de 57,28 kcal/mol) e IVa → Va (barreira de 87,95 kcal/mol), respectivamente.

Considerando as possíveis reações envolvendo o TMA e amônia, propomos uma sequência de reações através da eliminação de CH₄, como segue:

- (1) (CH₃)₃Al + NH₃ → (CH₃)₃Al:NH₃
- (2) (CH₃)₃Al:NH₃ → (CH₃)₂AlNH₂ + CH₄
- (3) (CH₃)₂AlNH₂ + CH₄ → CH₃AlNH + 2 CH₄
- (4) CH₃AlNH + 2 CH₄ → AlN + 3 CH₄

As estruturas de equilíbrio, bem como as correspondentes espécies em cada etapa das reações (1)–(4) estão representadas na figura 3.25. A reação (1)(reação de Ia → IIa na figura 3.25) é uma reação exotérmica e ocorre de forma espontânea, sem nenhuma barreira de energia. O ganho energético resultante da formação do aduto (CH₃)₃Al:NH₃ é de 22,60 kcal/mol. Obtivemos o mesmo valor que é reportado na ref [94] para o ganho de energia na formação deste aduto.

A reação subsequente, ou seja, a reação (2)(reação de IIa → IIIa na figura 3.25) ocorre sob uma barreira de energia de 24,80 kcal/mol e com o ganho energético de 2,27 kcal/mol. Nesta reação, a formação da espécie (CH₃)₂AlNH₂ ocorre com a formação de uma ligação Al–N e com a eliminação de CH₄. Esta eliminação é resultante da transferência de H intramolecular do fragmento NH₃ para um grupo metil no aduto (CH₃)₃Al:NH₃. As reações (3) e (4) também ocorrem sob a eliminação de CH₄ e as barreiras de energia associadas a essas reações calculadas foram de 57,28 e 87,95 kcal/mol, respectivamente.

De forma análoga às reações (1)–(4), propomos uma sequência de reações envolvendo o TMA e SiH₄ com a formação da ligação Al–Si e a eliminação de metano:

- (5) (CH₃)₃Al + SiH₄ → (CH₃)₂AlSiH₃ + CH₄
- (6) (CH₃)₂AlSiH₃ + CH₄ → CH₃AlSiH₂ + 2 CH₄
- (7) CH₃AlSiH₂ + 2 CH₄ → AlSiH + 3 CH₄

Na figura 3.26 estão representadas as estruturas de equilíbrio e as correspondentes espécies em cada etapa das reações (5)–(7). As reações (5)–(7) ocorrem com as barreiras de energia de 24,80, 33,44 e 47,51 kcal/mol, respectivamente. Dentre essas reações, apenas a reação (1) é exotérmica.

Outra combinação entre os precursores que pode ocorrer no processo de crescimento

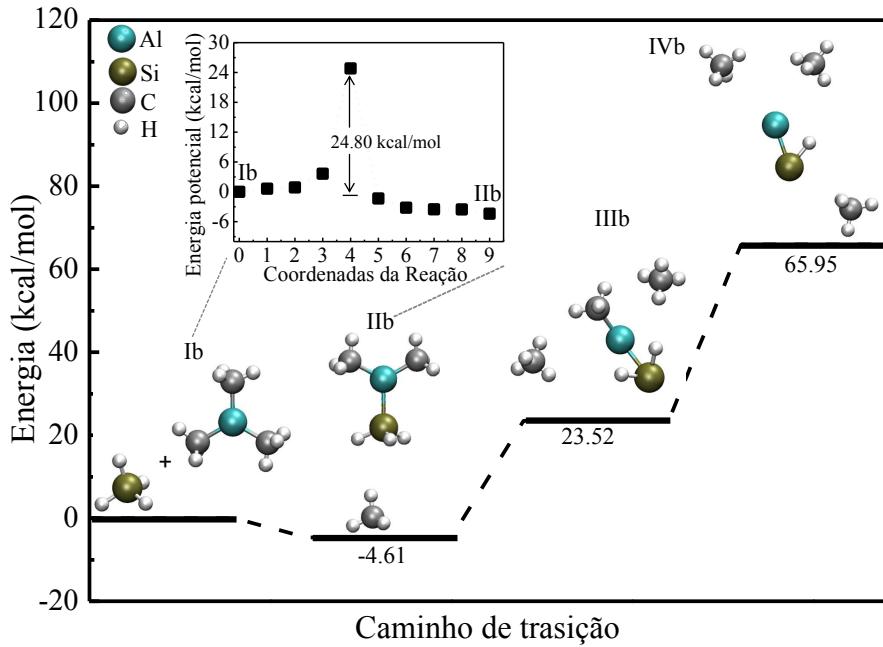
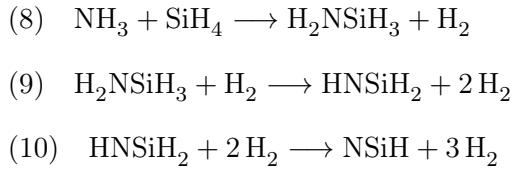


Figura 3.26: Sequência das reações que dão origem às espécies com ligação Al–Si. As reações (5)–(7) são indicadas como: Ib → IIb (barreira de 24,80 kcal/mol), IIb → IIIb (barreira de 33,44 kcal/mol), e IIIb → IVb (barreira de 47,51 kcal/mol), respectivamente.

de AlN dopado com silício, é a combinação entre a amônia e o silano. Neste caso, a partir dos precursores NH_3 e SiH_4 , propomos uma sequência de reações com a formação da ligação N–Si e sob a eliminação de H_2 :



As estruturas de equilíbrio, bem como as correspondentes espécies em cada etapa das reações (8)–(10) estão representadas na figura 3.27. As reações (8)–(10) ocorrem com barreiras de energia de 34,82, 75,19 e 72,87 kcal/mol, respectivamente. A viabilidade da reação (8) é consistente com os resultados teóricos no nível de teoria CCSD(T)/6-311++G**//MP2/6-31+G* para reações em fase gasosa entre NH_3 e o SiH_4 reportado na ref. [95], no qual chegam a conclusão que o caminho de mais baixa energia leva ao produto mais estável silylamina (H_2NSiH_3), através da eliminação de H_2 .

Os resultados dos cálculos realizados neste trabalho dos sistemas $(\text{CH}_3)_3\text{Al}/\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ sugere a viabilidade da formação das espécies $(\text{CH}_3)\text{AlSiH}_3$ e $\text{CH}_3\text{AlSiH}_2$ através de

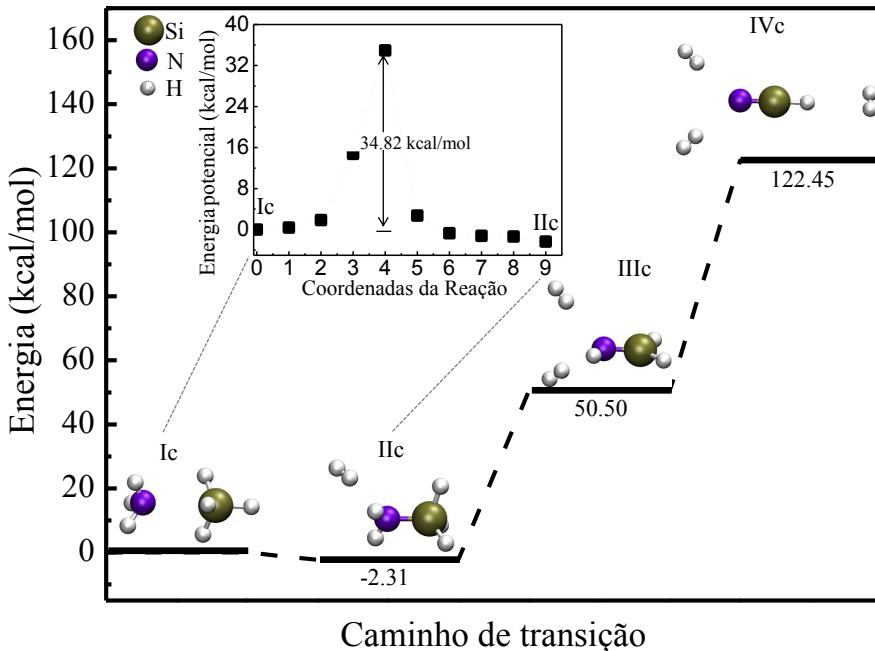


Figura 3.27: Sequência das reações que dão origem às espécies com ligação N–Si. As reações (8)–(10) são indicadas como: Ic → IIc (barreira de 34,82 kcal/mol), IIc → IIIc (barreira de 75,19 kcal/mol), e IIIc → IVc (barreira de 72,87 kcal/mol), respectivamente.

reações de eliminação de CH₄ (reações (5) e (6), respectivamente) e da espécie H₂NSiH₃ através da reação de eliminação de H₂ (reação (8)). A seleção das três últimas reações é devido o fato delas ocorrerem superando uma barreira de energia menor que 40 kcal/mol. Sob as condições do MOCVD de altas temperaturas [96], valores de barreiras de energia menor do que 40 kcal/mol são considerados relativamente baixos [97, 98]. Além da baixa barreira de energia, formação das espécies (CH₃)AlSiH₃, CH₃AlSiH₂ e H₂NSiH₃ ocorrem em um processo exotérmico, com um ganho de energia de 22,60, 4,61 e 2,31 kcal/mol, respectivamente. Portanto, sob condições do MOCVD no crescimento do AlN dopado com Si, é possível que possa ocorrer outras reações envolvendo essas últimas espécies.

Em um processo MOCVD convencional de AlN, a amônia é introduzida na fase gasosa na proporção NH₃/TMA $\simeq 10^3$ e misturado com o trimetilalumínio [99]. Devido o grande ganho de energia na formação do aduto (CH₃)₃Al:NH₃ e com a baixa barreira de energia para a subsequente eliminação do CH₄, o precursor inicial (CH₃)₃Al é essencialmente convertido no aduto estável (CH₃)₂AlNH₂, que é considerado como espécie dominante na deposição de AlN. O silano é introduzido na mistura gasosa, podendo interagir com o

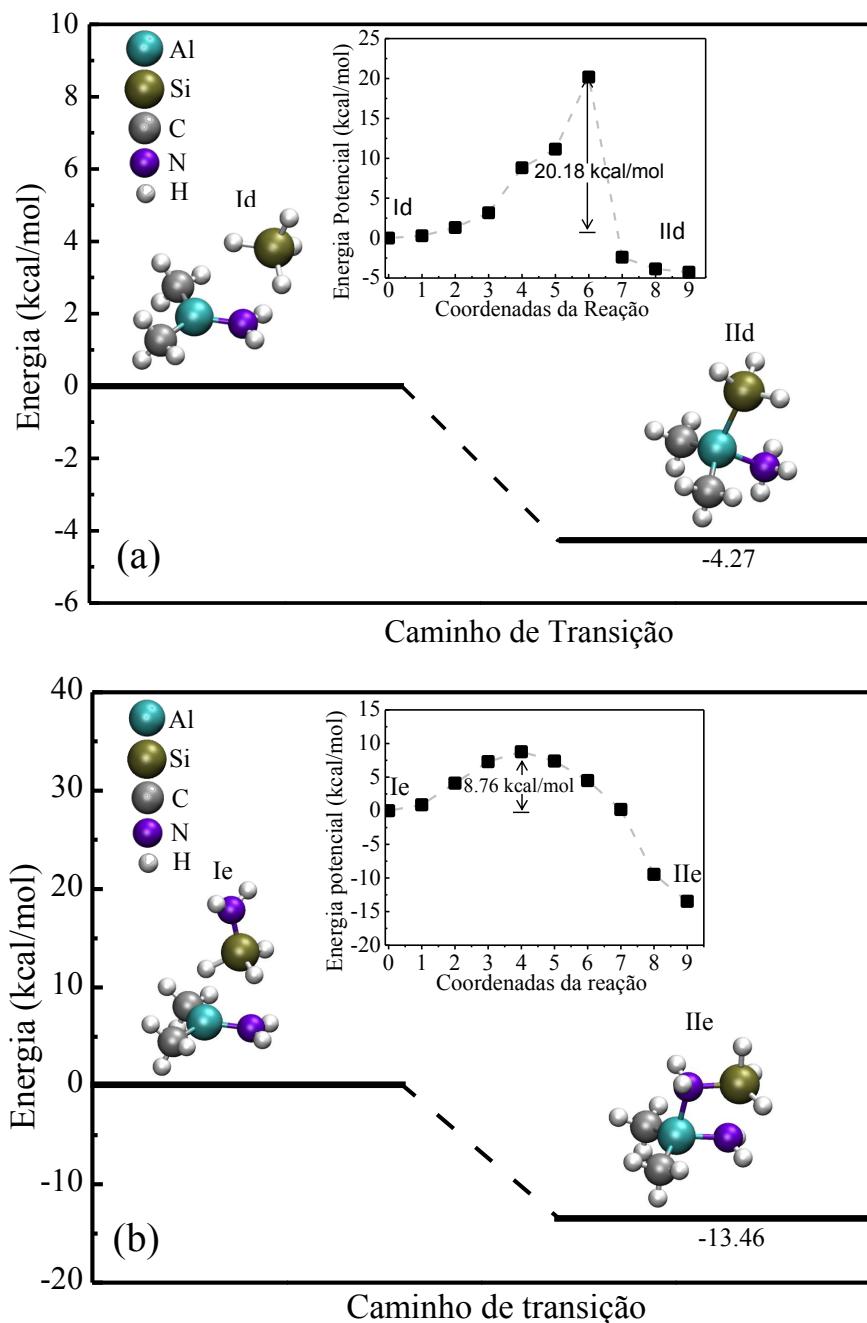


Figura 3.28: Reações entre algumas espécies intrínsecas das reações propostas neste trabalho. (a) A reação (11) é indicada como Id → IIId (barreira de 20,18 kcal/mol) e (b) a reação (12) é indicada como Ie → IIe (barreira de 8,76 kcal/mol), respectivamente.

$(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$. Uma outra interação que pode ocorrer é entre $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ e H_2NSiH_3 .

Portanto, consideramos também a reação abaixo:



As estruturas de equilíbrio, bem como as correspondentes espécies em cada etapa das reações (11) e (12) estão representadas na figura 3.28 (a) e (b), respectivamente. A barreira de energia correspondente à reação (11) e à reação (12) é de 20,18 e de 8,76 kcal/mol, respectivamente. Ambos os valores são considerados relativamente baixos quando considerados no regime do MOCVD. Ainda, nos dois casos, as reações ocorrem com ganho de energia. Na reação (11) o ganho de energia é de 4,27 kcal/mol e na reação (12), o ganho de energia é de 13,46 kcal/mol.

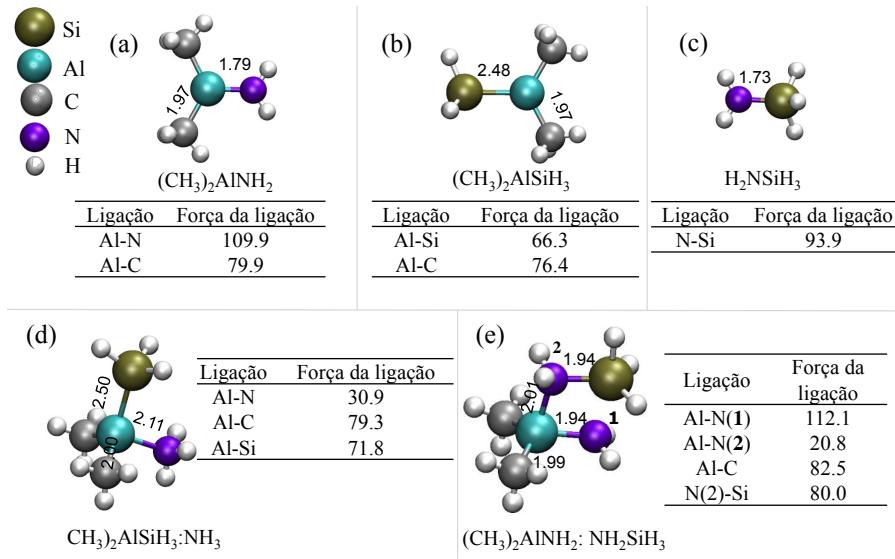


Figura 3.29: Comprimento das ligações (em Å) e energia de ligação (em kcal/mol) das espécies dopantes intrínsecas estáveis.

As energias de ligação, bem como os comprimentos das ligações das espécies envolvidas nas reações (11) e (12) estão dispostas na figura 3.29. Em todos os casos, o tamanho da ligação Al–C é em torno de 1,97 à 2,00 Å. Particularmente para o precursor $(\text{CH}_3)_2\text{AlSiH}_3$, o tamanho da ligação Al–Si calculada é de 2,48 Å. Este valor é comparável ao valor reportado em trabalhos experimentais para a distância Al–Si na espécie $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{AlNH}_2]_2$ [100]. Nos casos $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ e $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2:\text{NH}_2\text{SiH}_3$ (figura 3.29 (a) e (e)), a ligação mais forte é a ligação Al–N. A energia de ligação Al–N calculada para essas duas últimas espécies foi de 109,9 e 112,1 kcal/mol, respectivamente, que é menor do que o valor da energia reportada para o cristal AlN que é de 66,4 kcal/mol [101]. As energias de ligação encontradas para as ligações Al–Si e N–Si nas espécies $(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{AlSiH}_3$

e H_2NSiH_3 foram de 66,3 e 93,9 kcal/mol, respectivamente.

Os cálculos teóricos das barreiras de energias das reações (1)–(12), bem como o cálculo das energias de ligação das espécies mostradas na figura 3.29, podem nos dar uma ideia de algumas possíveis rotas de reações químicas que podem ocorrer durante o crescimento de AlN dopado com Si, através do MOCVD. Nos cálculos teóricos, observamos que a utilização dos precursores TMA, NH_3 e SiH_4 , para este crescimento, podem viabilizar a formação de espécies que contém as ligações Al–Si e N–Si, as quais, podem governar a incorporação de átomos de Si sobre a superfície de AlN, e também outros pontos de defeitos no cristal.

3.3.2 Propriedades Estruturais, Estabilidade, Reatividade e Caracterização Raman dos Compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ ($\text{X} = \text{B, Al, Ga, In}$) Através de Cálculos de Primeiros Princípios

Na sessão anterior, investigamos a implicação do silano (SiH_4) no crescimento do nitreto de alumínio (AlN). Nossos resultados teóricos mostraram a viabilidade da reação entre o SiH_4 e o trimetilaluminio ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}$), formando uma variedade de moléculas precursoras intrínsecas. Desta forma, podemos pensar na possibilidade de outras reações envolvendo o SiH_4 e o $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}$ que leve na formação de compostos metilsilylalumínio estáveis, do tipo $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Al}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ ($n = 0\text{--}3$). Uma generalização natural do conceito de moléculas metilsilylalumínio mistas é dada quando levamos em consideração a família de moléculas metilsilyl metálicas $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, com X representando um dos elementos B, Al, Ga ou In. Nesta família, apenas os membros $(\text{H}_3\text{C})\text{X}$ já foram sintetizados e são bem estudados, ou seja, apenas o trimetilboro ((H_3C)B ou TMB) [102, 103], trimetilaluminio ((H_3C)Al ou TMA) [103], trimetilgálio ((H_3C)Ga ou TMG) [104] e o trimetilíndio ((H_3C)In ou TMI) [105].

Nesta parte do trabalho, investigamos a estrutura de equilíbrio, a estabilidade, a reatividade e o espectro Raman da família $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, com X = B, Al, Ga ou In e $n = 0\text{--}3$. Todas as propriedades calculadas aqui, bem como a geometria de equilíbrio, foram obtidas por meio do programa computacional Gaussian, utilizamos a aproximação

de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2). A nível de comparação, também utilizamos a DFT, empregando a aproximação de Perdew e Wang (PW91). Utilizamos para X = In, a base aug-cc-pV5V, combinada com um potencial de caroço, para X = B, Al e Ga, a base aug-cc-pVDZ e para os átomos restantes, utilizamos a base 6-311G(d,p). Para os cálculos das barreiras de energias, utilizamos o método STQN, implementado no Gaussian.

3.3.2.1 Propriedades Estruturais, Energéticas e Estabilidade

Na figura 3.30 são mostrados os dezesseis compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ otimizados e os comprimentos das ligações químicas desses compostos. Observamos que de forma geral, os comprimentos das ligações X–CH₃ e X–SiH₃ (com X = B, Al, Ga ou In) não dependem do número relativo de grupos silyl ou metil ligados ao correspondente átomo central de cada composto. Por exemplo, no caso de Al–CH₃ para n = 0–2 e H₃C–Al com n = 1–3, o comprimento dessas ligações não mudam em função da quantidade de grupos metil ou silyl e possuem valores de 2,48 Å e 1,98 Å, respectivamente.

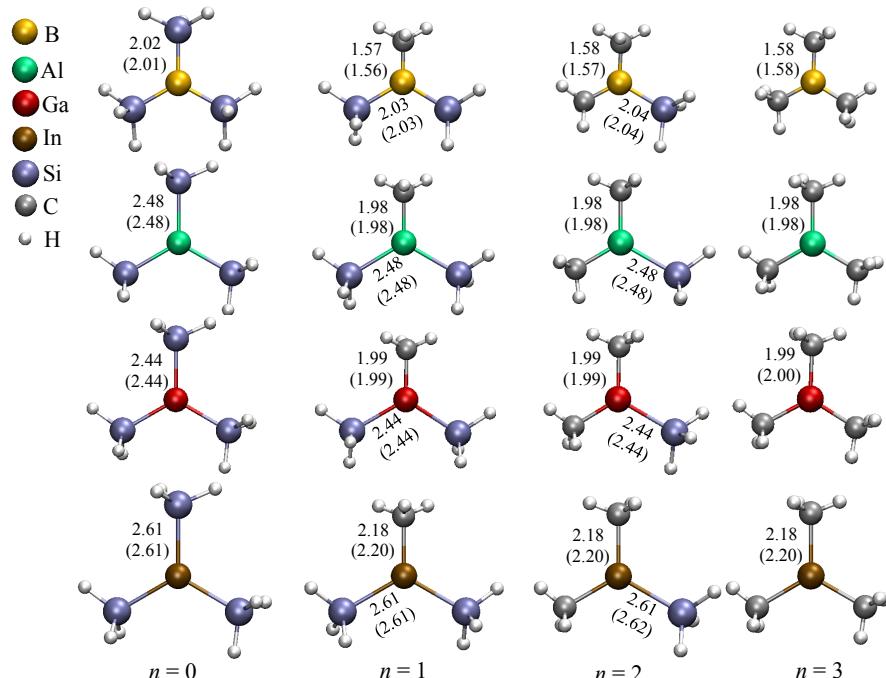


Figura 3.30: Estruturas otimizadas dos compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ com seus respectivos comprimentos das ligações nos níveis de teoria MP2 e PW91 (valores em parênteses).

Os comprimentos calculados das ligações dos compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ são simi-

lares aos comprimentos das ligações encontradas para outros tipos de moléculas contendo os átomos B, Al, Ga ou In. Por exemplo, o comprimento da ligação Si–B em todos os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{B}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ possui valor entre 2,01 Å e 2,04 Å, que é similar ao comprimento da correspondente ligação na molécula H_3SiBH_2 , que é de 2,03 Å [106]. No trabalho teórico e experimental de Gaertner e outros [107], o comprimento da ligação Al–Si e Ga–Si nas moléculas HAlSiH_3 e HGaSiH_3 são de 2,48 Å e 2,43 Å, respectivamente. Neste trabalho, obtivemos o comprimento para as correspondentes ligações Al–Si e Ga–Si nos compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Al}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ e $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Ga}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ de 2,48 Å e 2,44 Å, respectivamente. Para os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{In}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, o comprimento da ligação In–Si obtido neste trabalho foi de 2,61 Å. Este valor é bem similar ao valor do comprimento da correspondente ligação na molécula de tris-(trimetilsilyl)silylindium $[\text{InSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ [108]. Para as ligações B–C, Al–C, Ga–C e In–C dos compostos $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ encontramos os comprimento de 1,58, 1,98, 1,99 e 2,18 Å, que está em pleno acordo com os respectivos valores experimentais 1,578, 1,957, 1,967 e 2,093 Å, encontrados por outros [102, 104, 109, 110] para os correspondentes composto.

Tabela 3.12: Energia de coesão e energia livre de Gibbs de formação, em kcal/mol, calculados com o MP2 e PW91 (em parênteses) para os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$.

n	E_{coh}		$\Delta_f G^0$		E_{coh}		$\Delta_f G^0$		E_{coh}		$\Delta_f G^0$	
	B	Al	Al	In	Ga	In	Ga	In	Ga	In	Ga	In
0	236,4 (245,0)	-71,89 (-105,45)	221,0 (230,0)	-67,97 (-101,55)	220,3 (228,0)	-78,93 (-108,90)	217,8 (224,3)	-74,76 (-99,07)				
1	264,6 (275,4)	-115,34 (-158,13)	248,0 (258,7)	-106,33 (-148,27)	246,4 (255,7)	-113,62 (-149,84)	242,7 (250,7)	-104,76 (-136,02)				
2	293,6 (306,5)	-161,34 (-213,09)	275,3 (287,6)	-146,27 (-194,83)	272,7 (283,4)	-149,37 (-191,63)	267,7 (277,2)	-135,23 (-173,17)				
3	322,9 (337,8)	-206,52 (-268,42)	302,6 (316,5)	-187,69 (-242,40)	299,1 (311,2)	-187,06 (-216,85)	292,8 (303,6)	-167,25 (-208,95)				

A fim de verificar a estabilidade energética, calculamos para todos os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ a energia de coesão por átomo ($E_{coh/at}$). As energias obtidas são mostradas na tabela 3.12. Em todos os casos, as energias de coesão calculadas com o PW91 são maiores do que as calculadas com o MP2. Para a série $\text{X}(\text{SiH}_3)_3$ encontramos que o valor da energia de coesão decresce levemente do B para o In. Um comportamento similar foi observado também para todos compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ com $n = 1\text{--}3$.

Portanto, os nossos cálculos mostram que a estabilidade energética decresce, considerando uma mesma série, do B para o In. Uma tendência similar para a estabilidade energética foi observada na Ref. [111] para o adulto $(\text{H}_3\text{C})_3\text{M}:\text{NH}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), a qual decresce do Al para o In.

Da tabela 3.12, observamos ainda que quando o valor de n aumenta a estabilidade energética dos compostos também aumenta. Esta tendência mostra que os compostos com mais grupos metil e menos grupos silyl, ligados ao átomo central, são os mais estáveis. Por exemplo, no caso $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}$ ($n = 3$), a energia de coesão por átomo é cerca de 81,6 kcal/mol (MP2) ou cerca de 86,5 kcal/mol (PW91) mais alta do que o valor da energia de coesão por átomo para o composto $\text{Al}(\text{SiH}_3)_3$ ($n = 0$). Portanto, de acordo com esta análise, o trimetilboro $((\text{H}_3\text{C})_3\text{B})$ é o composto mais estável e o trisilylíndio $(\text{In}(\text{SiH}_3)_3)$ é o menos estável entre todos os dezesseis compostos da família $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$.

Na tabela 3.12 também é mostrado as energias livre de Gibbs de formação ($\Delta_f\text{G}^0$) [83] dos dezesseis compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ nas condições normais de temperatura e pressão (temperatura de 298,15 K e pressão de 1 bar). Encontramos que com o aumento do valor de n , o valor de $\Delta_f\text{G}^0$ se torna mais negativo, indicando que a formação dos compostos mais ricos em grupos metil deve ocorrer em um processo mais espontâneo do que o processo de formação dos compostos ricos em grupos silyl. Assim, o trimetilboron, além de ser o mais estável entre todos os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, exibindo a maior $E_{coh/at}$, é também o mais fácil para ser formado, ou seja, o que possui a menor $\Delta_f\text{G}^0$. Porém, encontramos, com os cálculos MP2, que o composto menos estável, entre todos a família $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, ou seja o que exibe a menor $E_{coh/at}$ ($\text{In}(\text{SiH}_3)_3$), não é o composto que exibi o maior valor de $\Delta_f\text{G}^0$ (o menos negativo). Este fato deve estar relacionado ao fato de ter utilizado um potencial de caroço efetivo (ECP) combinado com a base aug-cc-pV5Z-pp apenas no tratamento dos compostos com In. Porém, quando levamos em consideração os resultados obtivos com o PW91, notamos que o composto menos estável é também o que deve formar em um processo menos espontâneo, ou seja, é o que possui o valor de $\Delta_f\text{G}^0$ menos negativo.

Como complemento na descrição da estabilidade dos compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, consideramos a fragmentação por grupos silyl ou metil, através do cálculo da força de

Tabela 3.13: Valores da média das forças de ligação (BS(X)) em kcal/mol, calculados com o MP2 e PW91(em parênteses) para os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$.

Ligação	BS(B)	BS(Al)	BS(Ga)	BS(In)
X–Si ($n = 0$)	82,07 (80,11)	64,45 (62,09)	65,25 (63,80)	59,15 (57,84)
X–Si ($n = 1$)	82,02 (79,80)	65,60 (66,09)	66,25 (65,18)	59,74 (58,64)
X–C ($n = 1$)	100,73 (99,54)	78,43 (77,02)	75,27 (72,11)	64,70 (61,28)
X–Si ($n = 2$)	84,15 (81,99)	67,18 (67,93)	67,91 (67,18)	60,77 (59,77)
X–C ($n = 2$)	103,78 (101,86)	80,48 (79,15)	77,25 (73,94)	65,69 (62,10)
X–C ($n = 3$)	107,02 (104,84)	82,39 (81,14)	79,41 (76,02)	66,84 (63,05)

ligação de cada grupo com o átomo central em cada composto. Os valores obtidos para a média das forças de ligação (BS) entre cada grupo silyl ou metil e o átomo central em cada compostos, são mostrados na tabela 3.13. Definimos aqui a forças de ligação como sendo a diferença entre a energia total do composto $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ e a soma das energias dos fragmentos $(\text{H}_3\text{C})_i\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-i}$, com $i = 0-2$, e o correspondente grupo metil ou silyl removido durante a fragmentação. A fim de simplificar a notação, representamos as ligações do grupo metil e o átomo central, $(\text{H}_3\text{C})_i\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-i}$, e do grupo silyl e o átomo central, $(\text{H}_3\text{C})_i\text{X}-(\text{SiH}_3)_{3-i}$ dos compostos, como X–C e X–Si, respectivamente. Observamos que, na média, a BS(X) X–C é mais alta do que a BS(X) X–Si. Este resultado concorda tanto com os resultados encontrados para a $E_{coh/at}$, quanto para a $\Delta_f G^0$. Porém, quando levamos em consideração a BS(In) no composto In(SiH₃)₃ em comparação com o BS(Al) no composto Al(SiH₃)₃ ou com o BS(B) em B(SiH₃)₃, não observamos nenhuma tendência, em especial, com os resultados obtidos com o MP2. Como é de se esperar, o maior valor do BS(X) obtido, foi justamente para o composto mais estável da família $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, ou seja, o composto (H₃C)₃B, e o menor valor do BS(X) encontrado foi para o composto menos estável, que é o In(SiH₃)₃.

3.3.2.2 Reatividade dos Compostos

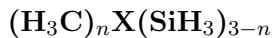
Para avaliar a reatividade dos compostos, calculamos o potencial químico eletrônico (μ), a dureza química (η) e o índice de eletrofilicidade (ω) para todos os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ com o método PW91 (Apêndice A.11). Na tabela 3.14 são mostrados os valores para esses índices de reatividade obtidos neste trabalho. Observamos que de modo geral, os índices μ , η e ω indicam que os compostos contendo Al e Ga apresentam um perfil de reatividade bem similar. As maiores diferenças no perfil de reatividade foi encontrada para os compostos contendo B.

Tabela 3.14: Índices de reatividade (em eV) calculados com o nível de teoria PW91 para todos os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$.

n	μ	η	ω									
	B			Al			Ga			In		
0	-5,48	2,90	5,19	-4,89	3,02	3,96	-4,87	2,98	3,98	-4,71	2,92	3,82
1	-4,82	3,19	3,64	-4,49	3,31	3,05	-4,48	3,25	3,08	-4,41	3,14	3,10
2	-4,40	4,16	2,32	-4,16	3,92	2,21	-4,17	3,83	2,26	-4,13	3,56	2,40
3	-4,20	5,93	1,50	-3,82	4,97	1,47	-3,85	4,78	1,55	-3,83	4,17	1,76

Da tabela 3.14 observamos ainda que, para um X fixo, à medida que n aumenta, o índice ω diminui. Isto indica que dentre os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, aqueles com mais grupos silyl e menos grupos metil são os mais reativos. Em nossos cálculos, encontramos que o composto $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ mais reativo é justamente o menos estável, ou seja, o $\text{B}(\text{SiH}_3)_3$ e o menos reativo, é o composto $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}$. Apesar do composto menos reativo não ser o mais estável, o seu índice de eletrofilicidade ($\omega = 1,47$ eV) difere de apenas 0,29 eV do valor encontrado para o $(\text{H}_3\text{C})_3\text{In}$ ($\omega = 1,76$ eV) (o mais estável de todos os compostos).

3.3.2.3 Possíveis Caminhos de Reações para a Obtenção dos Compostos



Para investigar uma possível rota de síntese para obter os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, propomos algumas reações de substituição de grupos metil por grupos silyl nas moléculas precursoras metalorgânicas $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$, quando elas interagem com o silano. Propomos, portanto, os seguintes passos de reações:

- (1) $(H_3C)_3X + SiH_4 \longrightarrow (H_3C)_2X(SiH_3) + CH_4$
- (2) $(H_3C)_2X(SiH_3) + SiH_4 \longrightarrow (H_3C)X(SiH_3)_2 + CH_4$
- (3) $(H_3C)X(SiH_3)_2 + SiH_4 \longrightarrow X(SiH_3)_3 + CH_4$

Na tabela 3.15 resumimos os resultados obtidos para a energia relativa entre os reagentes e produtos (E_{rel}) e as barreiras das reações (ΔE_a) obtidas via STQN no nível de teoria MP2. Considerando todos os passos sequenciais (1)–(3), apenas o caso dos compostos contendo B, o produto da reação é menos energeticamente favorável que o reagente. Por exemplo, no passo (1)(ou designado na tabela 3.15 como reação Ia → IIa) a E_{rel} calculada entre o reagente e o produto é de 5,25 kcal/mol, no passo (2)(ou IIIa → IVa), $E_{rel} = 4,61$ kcal/mol e no passo (3)(Va → VIa), $E_{rel} = 12,84$ kcal/mol. Por outro lado, em todos os outros casos, o produto é mais energeticamente favorável do que o reagente. Observamos ainda que para um n fixo, a E_{rel} aumenta de X = Al para X = In.

Tabela 3.15: Energias relativas (E_{rel}) entre o reagente e o produto e barreiras de energia (ΔE_a) (ambas em kcal/mol) para as reações I–VI calculadas com o nível de teoria MP2.

X	reação	E_{rel}	ΔE_a
B	Ia → IIa	5,25	78,83
	IIIa → IVa	4,61	20,10
	Va → VIa	12,84	21,19
Al	Ib → IIb	-1,34	75,88
	IIIb → IVb	-0,94	37,83
	Vb → VIb	-1,25	35,93
Ga	Ic → IIc	-5,58	40,95
	IIIc → IVc	-5,42	38,44
	Vc → VIc	-5,75	35,76
In	Id → IID	-12,89	68,63
	IIId → IVd	-12,42	68,24
	Vd → VID	-12,26	34,58

Considerando as barreiras de energia encontradas para todas reações I–VI, observamos que, de modo geral, as reações (1)(reação I → II) são as que possuem as maiores barreiras de energia, sendo a maior de todas elas obtida na reação Ia → IIa. De fato, na etapa (1) das reações, para formar a molécula $(H_3C)_2XSiH_3$, o SiH_4 deve interagir com o $(H_3C)_3X$ e sendo necessário quebrar uma ligação CH_3-X , que é a mais forte de

todas as ligações desses compostos. No caso das reações (2) e (3), as barreiras de energia encontradas estão na faixa de 20,10–78,83 kcal/mol. Nessas reações, a menor barreira foi obtida para o caso $X = B$ na reação IIIa \rightarrow IVa, com $\Delta E_a = 20,10$ kcal/mol e a maior barreira ocorre no caso de $X = In$, na reação IIId \rightarrow IVd, com $\Delta E_a = 68,24$ kcal/mol.

Em todas as reações estudadas nesta etapa do trabalho, a altura calculada para as barreiras de energia (20,10–78,83 kcal/mol) estão em acordo com as barreiras de energias calculadas para outros estudos similares [94, 112, 113]. Além disso, essas barreiras estão em linha com aquelas calculadas para o grupo dos hidretos de Al, Ga e In [114].

3.3.2.4 Espectro Raman dos Compostos $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$

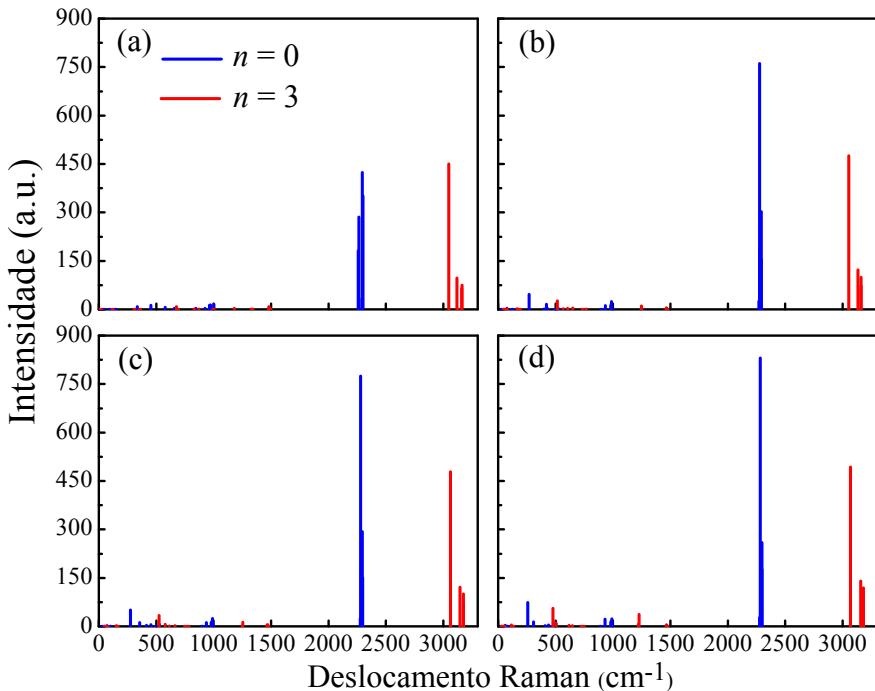


Figura 3.31: Espectro Raman para os compostos $X(SiH_3)_3$ (linha em azul) e $(H_3C)_3X$ (linha em vermelho), calculados com o MP2 para (a) $X = B$, (b) $X = Al$, (c) $X = Ga$ e (d) $X = In$.

As propriedades vibracionais de todos os compostos $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ foram investigadas através de cálculos do espectro Raman. Nas figuras 3.31–3.33 estão representados os espectros Raman calculados. Na figura 3.31 estão representados apenas os espectros dos compostos com $n = 0$ ou 3 , ou seja, aqueles que possuem apenas grupos silyl

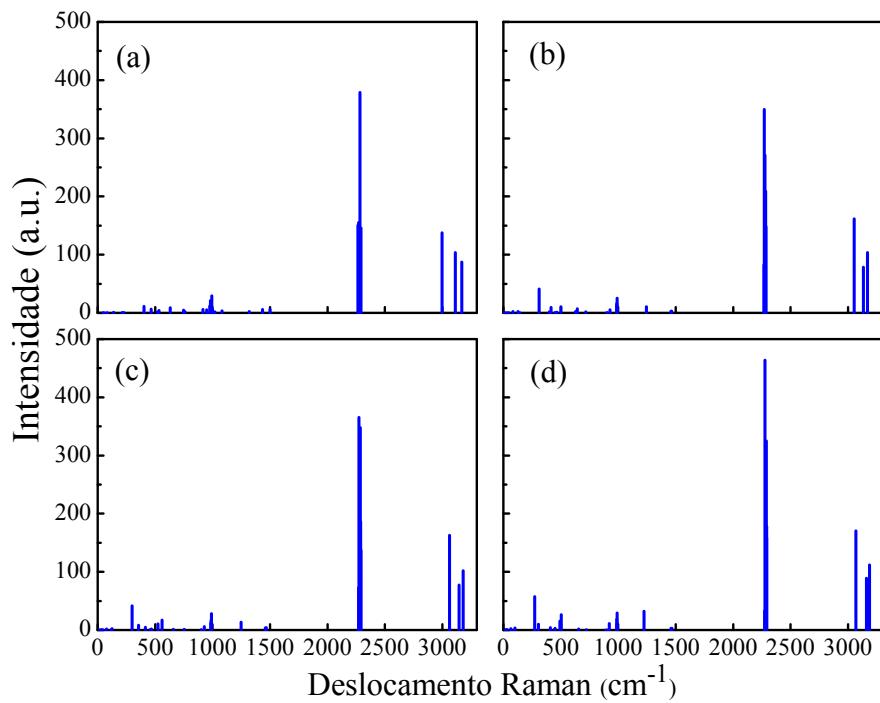


Figura 3.32: Espectro Raman para os compostos $(\text{H}_3\text{C})\text{X}(\text{SiH}_3)_2$, calculados com o MP2 para (a) $\text{X} = \text{B}$, (b) $\text{X} = \text{Al}$, (c) $\text{X} = \text{Ga}$ e (d) $\text{X} = \text{In}$.

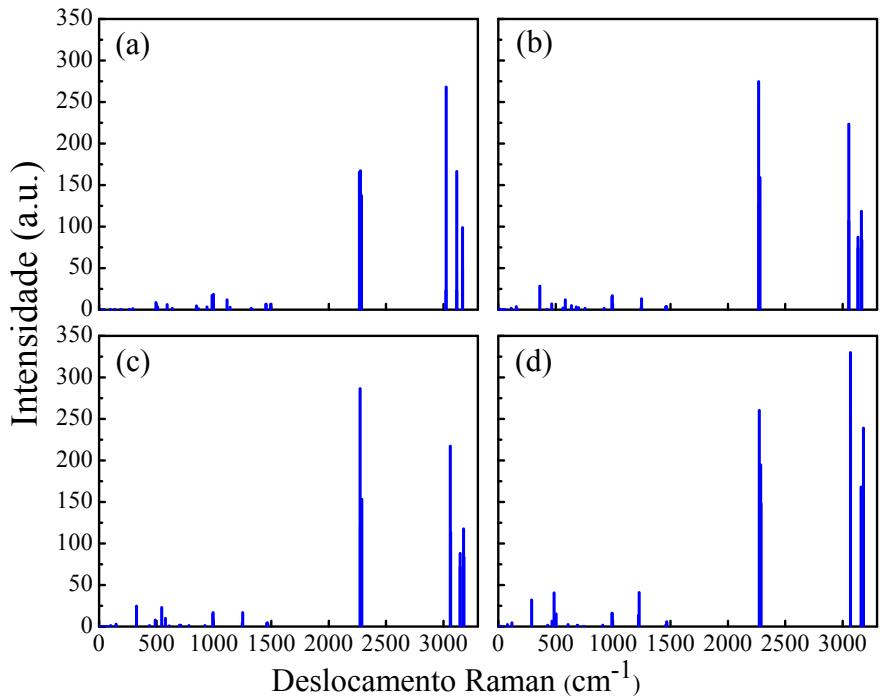


Figura 3.33: Espectro Raman para os compostos $(\text{H}_3\text{C})_2\text{X}(\text{SiH}_3)$, calculados com o MP2 para (a) $\text{X} = \text{B}$, (b) $\text{X} = \text{Al}$, (c) $\text{X} = \text{Ga}$ e (d) $\text{X} = \text{In}$.

($\text{X}(\text{SiH}_3)_3$) ou apenas grupo metil ($\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$), respectivamente. Para os compostos ricos em grupos silyl, ou seja, $\text{X}(\text{SiH}_3)_3$, os picos mais intensos aparecem na faixa espectral 2260–2300 cm^{-1} , e para os compostos ricos em grupos metil, isto é, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ cm^{-1} , os picos mais intensos aparecem na faixa espectral 3050–3180 cm^{-1} . Os modos vibracionais responsáveis por esses picos correspondem ao estiramento simétrico Si–H, no caso dos compostos $\text{X}(\text{SiH}_3)_3$, e ao estiramento simétrico C–H, no caso dos compostos $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$. Estes últimos resultados teóricos encontrados para os compostos $\text{X}(\text{SiH}_3)_3$ e $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$, estão em pleno acordo com os dados experimentais disponíveis para o modo de estiramento Si–H na molécula HCSiH_3 (2139,1 cm^{-1}) [115] e para o modo de estiramento C–H para o TMB (2958 e 2875 cm^{-1}) [102], TMA (2919 e 2925 cm^{-1}) [116], TMG (2990 e 2916 cm^{-1}) [117] e TMI (2925 cm^{-1}) [105].

Considerando o modo de estiramento X–Si nos compostos $\text{X}(\text{SiH}_3)_3$, notamos uma atividade Raman muito baixa com frequências em 334, 271, 277 e em 359 cm^{-1} para $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ e In , respectivamente. De forma similar, encontramos que os modos de estiramento X–C para os compostos $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ também exibem uma atividade Raman muito baixa, porém em frequências mais altas: 675, 517, 525 e 478 cm^{-1} para $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ e In , respectivamente. O modo de estiramento X–C é experimentalmente observado para o TMB [102] em torno de 675 cm^{-1} , para o TMA em torno de 530 cm^{-1} [103], para TMG em torno de 570 cm^{-1} [117] e para o TMI em torno de 478 cm^{-1} [105, 118], ou seja, os nossos resultados para o modo de estiramento X–C está em pleno acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Considerando os compostos metilsilyl mistos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ com $n = 1$ e 2, os picos mais intensos observados no espectro Raman representados nas figuras 3.32 e 3.33 são ainda aqueles associados com os modos de estiramentos Si–H e C–H, como observados nos casos para $n = 0$ e 3. Esses modos aparecem praticamente nas mesmas frequências encontradas para os casos em que $n = 0$ e 3. Os modos de estiramento X–Si e X–C para esses compostos possuem uma baixa atividade Raman. Por exemplo, para os compostos com $n = 1$, ou seja, para os compostos $(\text{H}_3\text{C})\text{X}(\text{SiH}_3)_2$, os modos de estiramento X–Si aparecem nas frequências 403, 310, 300 e 273 cm^{-1} para $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ e In , respectivamente. Já os modos de estiramento X–C aparecem apenas para $\text{X} = \text{Al}$ em 642 cm^{-1} ,

$X = \text{Ga}$ em 561 cm^{-1} e $X = \text{In}$ em 493 cm^{-1} . Para os compostos com $n = 2$, ou seja, para os compostos $(\text{H}_3\text{C})_2\text{X}(\text{SiH}_3)$, os modos de estiramento $\text{X}-\text{Si}$ são deslocados para frequências maiores, quando comparados com $(\text{H}_3\text{C})\text{X}(\text{SiH}_3)_2$, aparecendo em 496 , 582 , 544 e 587 cm^{-1} . Neste compostos, novamente, o modo $\text{X}-\text{C}$ aparecem bem resolvidos apenas nos casos para $X = \text{Al}$ (360 cm^{-1}) , Ga (427 cm^{-1}) e In (289 cm^{-1}).

O espectro Raman dos compostos mistos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ com $n = 1$ e 2 , diferem de forma significativa dos casos extremos ($n = 0$ e 3). Este achado pode assegurar que cada composto da família $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ possa ser identificado pela aplicação da técnica da espectroscopia Raman. Os resultados teóricos não apenas justificam a simulação do espectro Raman, mas também pode motivar muitos pesquisadores a tentar experimentalmente sintetizar e/ou identificar os compostos $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$.

3.4 Parte 4: Hidrogenação e Fluoração em uma Molécula Orgânica Curvada

3.4.1 Hidrogenação e Fluoração em uma Molécula de Coranuleno

Nesta parte do trabalho investigamos o efeito da hidrogenação e da fluoração sobre as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de uma molécula de coranuleno através de cálculos de primeiros princípios. Foram investigadas o efeito da incorporação de átomos de hidrogênio e flúor em diferentes sítios da molécula, bem como a substituição de átomos de H por átomos de F nas bordas do coranuleno. No total, foram investigados 36 estruturas, otimizadas com o programa computacional Gaussian, empregando a DFT com a aproximação B3LYP para o termo de troca e correlação e com a base 6-311G(d,p). Na figura 3.34 é apresentado uma imagem esquemática do processo de hidrogenação e fluoração da molécula de coranuleno, utilizado neste trabalho.

O coranuleno é uma molécula que possui uma superfície curvada, a qual representa $1/3$ de um fulereno C_{60} e de fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$. Nesta molécula, os cinco átomos de carbono do anel mais interno e central, são designados como carbonos centrais (C hub ou C_h), os dez carbono mais externos são designados como carbono das bordas (C rim

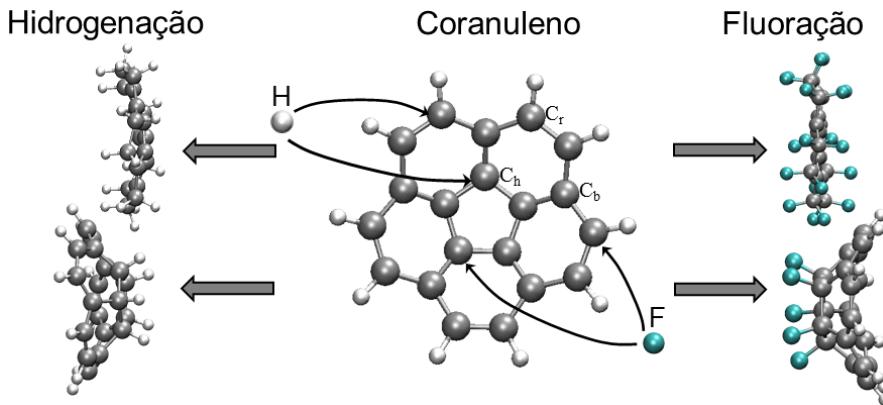


Figura 3.34: Figura esquemática da hidrogenação e fluoração da molécula do coranuleno

ou C_r), e os carbonos restantes, que ligam os C_h aos C_r , são designados como carbono da ponte (*C bridge* ou C_b) (ver figura 3.34). Esta molécula faz parte da famílica dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) [119] e pode ser vista como um protótipo de uma estrutura bidimensional curvada.

Este trabalho foi feito na seguinte sequência: Primeiro, foram analisados os efeitos da inserção gradativa (dopagem) de átomos de H ou F nos átomos (i) C_h e C_b do coranuleno, logo após; (ii) o efeito da substituição gradativa dos átomos de H das bordas do coranuleno puro por átomos de F e por fim; (iii) a análise da molécula de coranuleno totalmente hidrogenada e fluorada.

3.4.1.1 Hidrogenação e Fluoração dos Átomos C_h e C_b do Coranuleno

Considerando o processo de hidrogenação e fluoração nos átomos C_h e C_b do coranuleno, foram analisadas um total de 25 estruturas, sendo 12 delas hidrogenadas e 13, fluoradas. Para analisar as configurações mais energeticamente favoráveis, foram calculadas as energias de coesão por átomos ($E_{coh/at}$), em módulo, de todas as estruturas contendo átomos de H ou F ligados aos átomos C_h e/ou C_b do coranuleno. O gráfico da figura 3.35 mostra os valores das $E_{coh/at}$ calculados para as estruturas analisadas aqui.

Como é possível observar pelo gráfico da figura 3.35, todas as estruturas dopadas com H ou F possuem uma energia de coesão, em módulo, maior do que a energia de coesão para o coranuleno puro. Ainda, os valores da $E_{coh/at}$ obtidos para os sistemas dopados com H, pouco variam seus valores à medida que a concentração de H inseridos na molécula

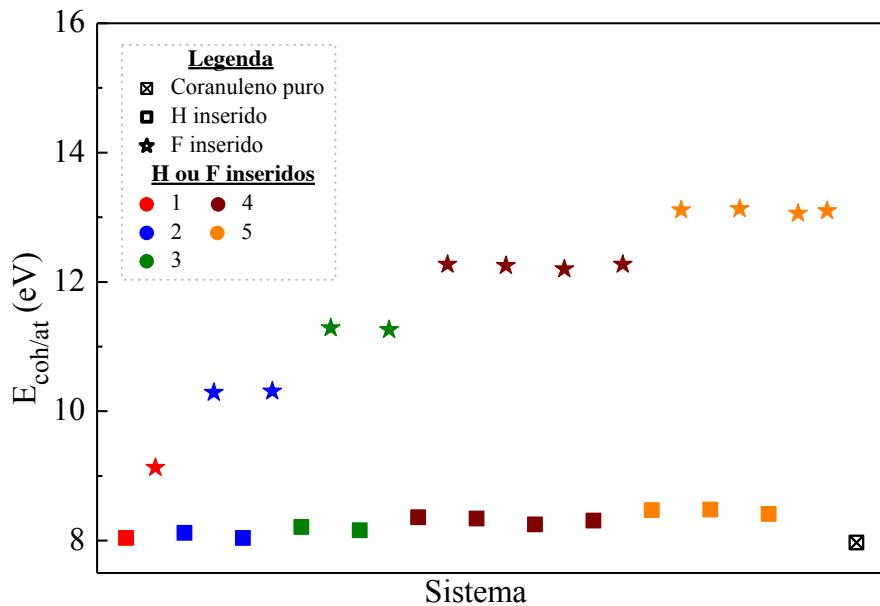


Figura 3.35: Energia de coesão por átomo do coranuleno com átomos de H ou F ligados aos átomos C_h e/ou C_b desta molécula. O asterisco corresponde à molécula do coranuleno puro, o quadrado, corresponde as estruturas dopadas com H e as estrelas, aquelas dopadas com F. As marcas com as mesmas cores, correspondem à mesma concentração de F ou H incorporados.

aumenta. O valor da dispersão para este caso, é de 0,4 eV. O valor da dispersão neste trabalho, é obtido a partir do afastamento máximo ou mínimo da grandeza calculada em relação ao valor médio desta grandeza, que neste caso, é a energia de coesão.

Para as estruturas dopadas com F é observado um aumento considerável no valor da $E_{coh/at}$ à medida que a concentração de átomos de flúor inseridos na molécula aumenta. Por exemplo, com a incorporação de apenas um átomo de F ($E_{coh/at} = 9,13$ eV), a $E_{coh/at}$ é aumentada de 1,16 eV em relação à molécula de coranuleno puro ($E_{coh/at} = 7,97$ eV). Com a incorporação de mais um átomo de F, ou seja, a molécula dopada com dois átomos de F, a $E_{coh/at}$ passa a ter um valor médio de 10,3 eV, isto é, um aumento de 1,17 eV em relação à estrutura dopada com apenas um átomo de F. A dispersão calculada na $E_{coh/at}$ para as moléculas dopadas com flúor é de 4,0 eV.

As estruturas com F inseridos nos átomos C_h e/ou C_b mais energeticamente favoráveis são mostradas na figura 3.36.

A estrutura mais energeticamente favorável dopada com dois átomos de F é composta por um átomo de F inserido no lado côncavo e outro átomo de F inserido no lado convexo

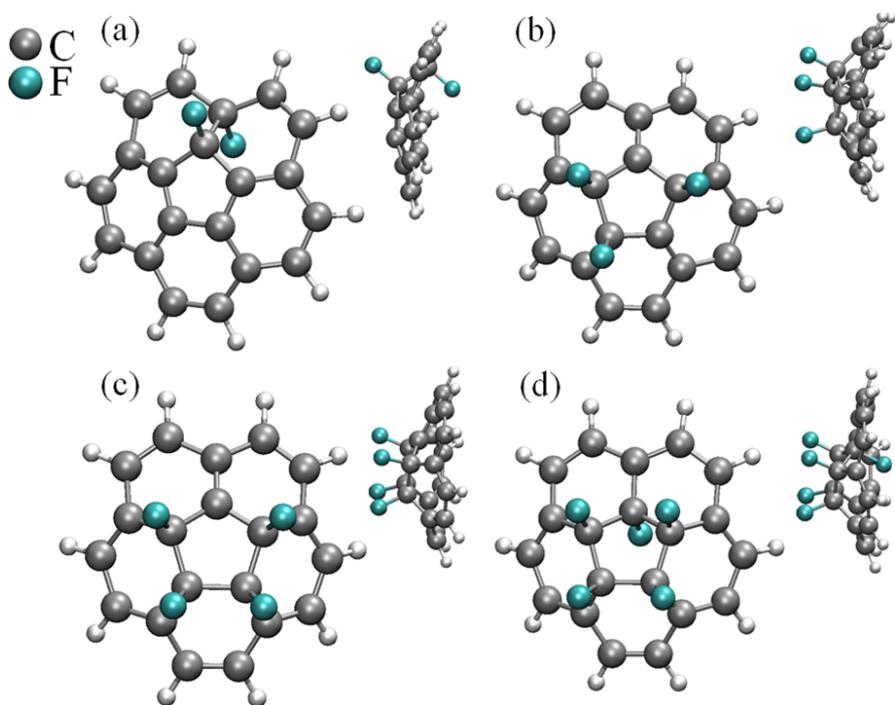


Figura 3.36: Estruturas mais energeticamente favoráveis de coranuleno dopadas com (a) dois, (b) três, (c) quatro e (d) cinco átomos de F incorporados nos átomos C_h e/ou C_b do coranuleno.

da molécula de coranuleno (figura 3.36 (a)). Já aquelas dopadas com três e quatro átomos de F, as estruturas mais energeticamente favoráveis são aquelas na qual todos os átomos de F estão inseridos no lado convexo do coranuleno (figura 3.36 (b) e (c)). Entre todas dopadas com F nos átomos C_h e/ou C_b do coranuleno, a que possue a maior estabilidade energética é aquela com cinco átomos de F incorporados no pentágono. Esta estrutura é composta por quatro átomos de F inseridos no lado convexo e um átomo de F inserido no lado côncavo da molécula de coranuleno (figura 3.36 (d)).

De modo geral, observamos que os átomos de F preferem ser incorporados no lado convexo da molécula de coranuleno. Por exemplo, observamos que quando inserido apenas um átomo de F no anel central e do lado côncavo da molécula, após a otimização de geometria, a molécula inverte a sua concavidade, de tal forma, que o átomo de F inserido fique disposto no lado convexo do coranuleno.

3.4.1.2 Substituições dos Átomos de H das Bordas do Coranuleno Puro por Átomos de F

Para a substituição gradual de átomos de H das bordas do coranuleno por átomos de F, foram considerados dez casos. Para comparar e avaliar a estabilidade energética, foi calculado a $E_{coh/at}$ de cada estrutura obtida pela substituição de átomos de H por átomos de F. A $E_{coh/at}$ calculada para cada estrutura obtida após a substituição de H por F é mostrada no gráfico da figura 3.37.

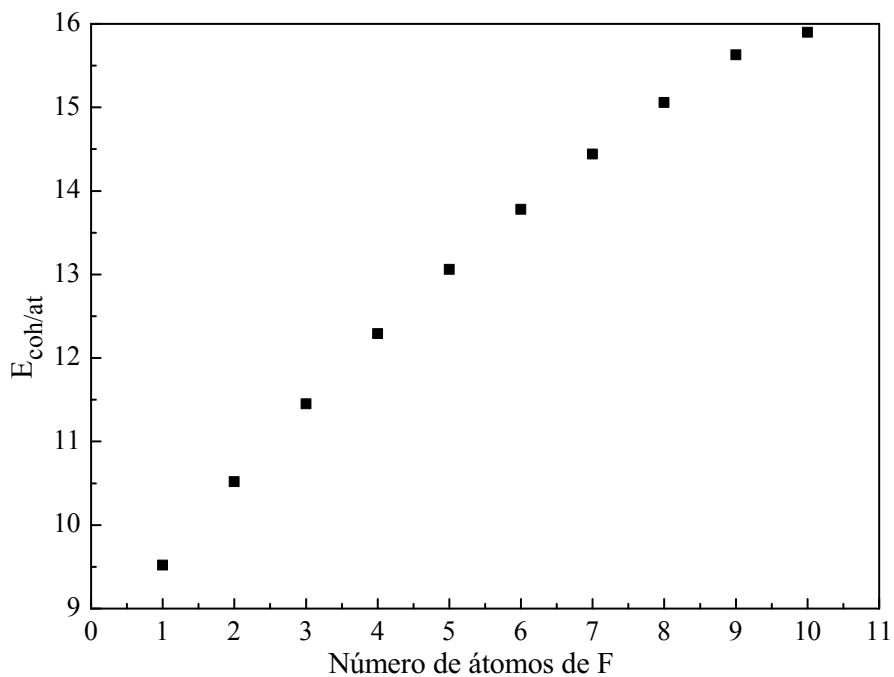


Figura 3.37: Energia de coesão por átomo em função do número de átomos de H das bordas do coranuleno substituídos por átomos de F.

Da figura 3.37 observamos que, com o aumento do número de F incorporados aos sítios de H, a $E_{coh/at}$ também aumenta. Esta tendência mostra que a estrutura com todos os átomos de H substituídos por átomos de F ($C_{20}F_{10}$) é mais energeticamente estável do que a molécula de coranuleno pura ($C_{20}H_{10}$). Esta tendência está em pleno acordo com resultados obtidos no estudo da fluoração de materiais baseados em carbono, na qual é reportado que grafeno fluorado (fluorografeno) é mais estável que o grafano [120, 121].

Em comparação com as energias das moléculas obtidas com átomos de F inseridos

nos átomos C_h e C_r do coranuleno (seção 3.4.1.1), as energias de coesão obtidas para as estruturas com F substituindo os átomos de H de um coranuleno mostram que essas últimas, ainda é mais energeticamente favorável do que as estruturas obtidas com a inserção de F no pentágono do coranuleno. Por exemplo, quando apenas um átomo de F é inserido em um C_h do coranuleno, o valor da energia de coesão é $E_{coh/at} = 9,13$ eV, porém, quando apenas um átomo de F substitui um átomo de H, o valor da energia calculada é $E_{coh/at} = 9,52$ eV. De forma semelhante, quando dois átomos de F são inseridos no pentágono da molécula, a média da energia de coesão das estruturas obtidas é $E_{coh/at} = 10,3$ eV, já para a estrutura com dois F substituindo dois átomos de H, o valor da energia de coesão calculada é $E_{coh/at} = 11,45$ eV.

3.4.1.3 Molécula de Coranuleno Totalmente Fluorada

Considerando agora a molécula de coranuleno totalmente fluorada, foram analisadas duas possibilidades: a molécula totalmente fluorada apenas nas bordas, através da substituição de cada átomo de H por dois de F, e além disso, a molécula totalmente fluorada nas bordas ($C_{20}F_{20}$), com átomos de F inseridos nos C_h e C_b do Coranuleno (molécula $C_{20}F_{30}$). Na figura 3.38 são mostrados as estruturas otimizadas dos coranulenos totalmente fluorados.

Em termos estruturais, observamos algumas mudanças significativas da molécula $C_{20}F_{20}$ em relação ao coranuleno puro. Por exemplo, os átomos de carbono da molécula $C_{20}F_{20}$ adquire uma configuração, após a relaxação estrutural, na qual esses átomos de carbono ficam, basicamente, no mesmo plano (figura 3.38(a)). Devido a ligação formada dos C_r com dois átomos de F, esses átomos de carbono adquirem uma hibridização sp^3 . Desta forma, os átomos C_r adquirem uma configuração tetraédrica, mantendo assim, os átomos C_b no mesmo plano.

Na molécula $C_{20}F_{20}$, o ângulo interno formado pelos átomos C_r com os dois átomos de carbono mais próximos (C_b e C_r) é de 115° , já para a molécula do coranuleno puro, o ângulo formado pelos átomos de carbono equivalente é de 122° . O ângulo externo $C_r-C_b-C_r$, na molécula $C_{20}F_{20}$, é de $128,5^\circ$, enquanto que, para a molécula $C_{20}H_{10}$, este ângulo é de $129,8^\circ$.

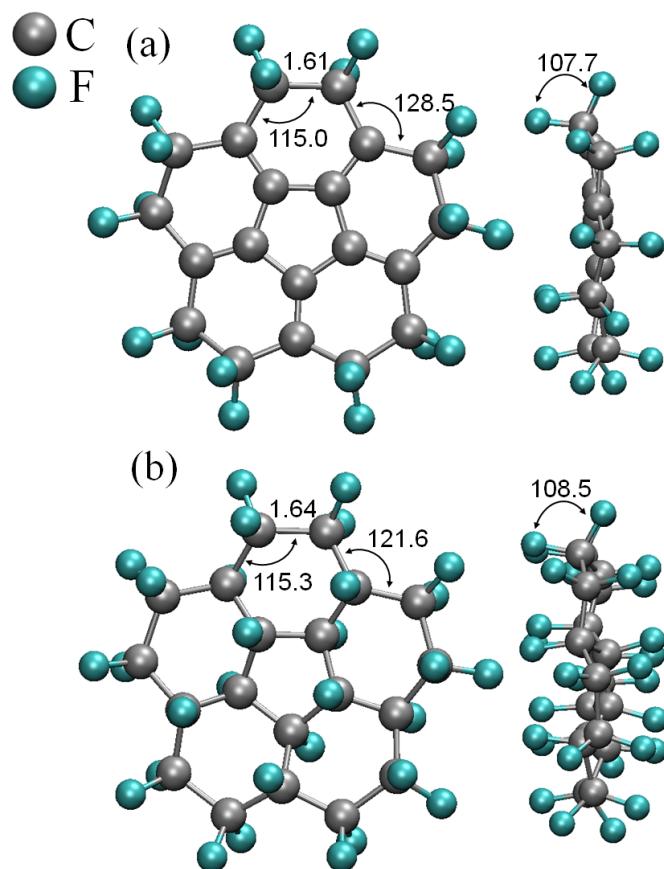


Figura 3.38: (a) molécula $C_{20}F_{20}$ obtida pela substituição de cada átomo de H das bordas do coranuleno por dois átomos de F, (b) molécula $C_{20}F_{30}$ obtida pela fluoração total do coranuleno.

Além da planaridade dos átomos de carbono e a diferença nos ângulos interno e externo do $C_{20}F_{20}$ em relação ao $C_{20}H_{10}$, observamos algumas mudanças nos comprimentos das ligações C–C entre essas moléculas. Por exemplo, a distância C_r-C_r na molécula $C_{20}F_{20}$ é de 1,61 Å, enquanto que, no coranuleno puro, a distância entre estes átomos de C é de 1,39 Å. O valor das distâncias C_r-C_b e C_b-C_h , na molécula $C_{20}F_{20}$, é de 1,52 Å e 1,33 Å, enquanto que, o correspondente valor dessas ligações para a molécula de coranuleno puro é de 1,45 Å e 1,38 Å, respectivamente.

Em relação à estrutura otimizada das moléculas $C_{20}F_{20}$ e $C_{20}F_{30}$, observamos algumas diferenças entre as suas propriedades estruturais. Na molécula $C_{20}F_{30}$, o ângulo interno $C_b-C_r-C_r$ e o ângulo externo $C_r-C_b-C_r$ possuem os respectivos valores $115,3^\circ$ e $121,6^\circ$, que são diferentes do valor mencionado anteriormente para a molécula $C_{20}F_{20}$ ($115,0$ e $128,5$, respectivamente). Notamos uma diferença também do valor do ângulo formado

entre os dois átomos de F e o carbono Cr ($\text{F}-\text{Cr}-\text{F}$) entre as duas moléculas: No $\text{C}_{20}\text{F}_{20}$, este valor é de $107,7,8^\circ$ e na molécula, $\text{C}_{20}\text{F}_{30}$, este valor é de $108,5^\circ$. A energia de coesão calculada para a molécula $\text{C}_{20}\text{F}_{20}$ é de $E_{\text{coh}/\text{at}} = 20,77 \text{ eV}$, enquanto que, para a molécula $\text{C}_{20}\text{F}_{30}$, a energia de coesão calculada é de $E_{\text{coh}/\text{at}} = 23,50 \text{ eV}$.

3.4.1.4 Propriedades Eletrônicas do Coranuleno Hidrogenado e Fluorado

Para cada coranuleno hidrogenado ou fluorado, calculamos o *gap* HOMO-LUMO de energia (E_g) e o momento de dipolo elétrico (μ) e comparamos esses valores com os valores obtidos para o coranuleno puro ($E_g = 3,08 \text{ eV}$ e $\mu = 2,03 \text{ D}$). Na tabela 3.16 é mostrado os valores obtidos do *gap* HOMO-LUMO e do momento de dipolo elétrico, juntamente com os valores da dispersão, para todas as moléculas hidrogenadas e fluoradas.

Tabela 3.16: Valor do *gap* HOMO-LUMO (E_g) e momento de dipolo (μ) calculados para todas as moléculas obtidas a partir da hidrogenação e fluoração estudadas neste trabalho. O número de F/H incorporados ou substituídos na molécula de coranuleno é representado por n .

n	H (incorporado)		F (incorporado)		F (substituído)	
	E_g (eV)	μ (D)	E_g (eV)	μ (D)	E_g (eV)	μ (D)
1	0,53	1,55	0,71	0,39	2,95	2,41
2	$0,72 \pm 0,18$	$1,49 \pm 0,02$	$1,74 \pm 0,69$	$3,67 \pm 1,81$	2,83	3,24
3	$0,60 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,28$	$0,27 \pm 0,14$	$4,87 \pm 1,46$	2,83	4,16
4	$1,36 \pm 0,28$	$0,90 \pm 0,22$	$1,54 \pm 0,06$	$5,26 \pm 1,99$	2,85	4,69
5	$0,39 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,36$	$0,46 \pm 0,06$	$5,21 \pm 2,80$	2,88	4,90
6					2,78	4,58
7					2,74	3,91
8					2,72	2,88
9					2,75	1,77
10					2,79	1,36
20	0,38	1,43			3,46	0,69

Como pode ser visto da tabela 3.16, com excessão da molécula com 20 átomos de F inseridos no coranuleno, todas as outras moléculas hidrogenadas e fluoradas possuem um *gap* de energia menor do que o valor obtido para o coranuleno puro. É possível observar ainda que, entre todas estruturas hidrogenadas e fluoradas, as moléculas com átomos de F substituídos possuem os maiores valores de E_g .

As estruturas otimizadas com um número par de átomos de F ou H incorporados são todas singletos, enquanto que, aquelas com um número ímpar de átomos de F ou

H incorporados, são todas dubleto. Por conta disto, as moléculas com um número par de átomos de H ou F possuem *gap* de energia maior do que aquelas moléculas com um número ímpar de átomos de H ou F incorporados.

Embora, em alguns trabalhos, o valor do *gap* de energia tenha sido considerado como uma medida da estabilidade cinética de distintos materiais dopados [122], neste trabalho não observamos nenhuma relação direta entre o valor do *gap* e a estabilidade energética das moléculas. Por exemplo, a molécula mais estável, contendo três átomos de F incorporados, não é a que possui o maior valor de E_g . Para as moléculas com três átomos de F incorporados, a estrutura com maior valor da energia de coesão ($E_{coh/at} = 11,29$ eV), possui um *gap* HOMO-LUMO de 0,13 eV, enquanto que, a com menor energia de coesão ($E_{coh/at} = 11,26$ eV), possui valor de *gap* HOMO-LUMO de $E_g = 0,41$ eV.

Considerando as moléculas com H incorporado, observamos que o $C_{20}H_{20}$ é a molécula que possui o menor *gap* HOMO-LUMO ($E_g = 0,38$ eV). Por outro lado, para as moléculas com átomos de F incorporados, o $C_{20}F_{20}$ é a molécula que possui o maior valor de *gap* ($E_g = 3,46$ eV). Esta molécula, além de possuir um *gap* maior do que o coranuleno puro ($E_g = 3,08$ eV), em relação às moléculas mostradas na tabela 3.16, ela é a que apresenta o maior valor de energia de coesão ($E_{coh/at} = 20,77$ eV).

O valor do momento de dipolo elétrico das moléculas hidrogenadas e fluoradas dependem da posição e da concentração de H ou F inseridos/substituídos no coranuleno. Por exemplo, para a molécula com cinco átomos de F inseridos no lado convexo do coranuleno, o momento de dipolo encontrado foi $\mu = 7,34$ D, enquanto que, para a molécula com três átomos de F inseridos no lado convexo e dois átomos de F inserido no lado côncavo do coranuleno, o momento de dipolo encontrado é de $\mu = 2,41$ D.

3.5 Parte 5: Sistemas bidimensionais de h-AlN

3.5.1 Empilhamento de Algumas Camadas de h-AlN sobre Grafeno

Nesta parte do trabalho, investigamos o impacto, do empilhamento de algumas camadas de nitreto de alumínio hexagonal (h-AlN), sobre uma, duas e três camadas de grafeno como substrato. Calculamos, propriedades estruturais, energética e eletrônicas de algu-

mas folhas de h-AlN sobre grafeno utilizando o programa computacional SIESTA, com a aproximação GGA-PBE para o termo de troca e correlação utilizando a base DZP. Neste trabalho, consideramos ainda, a interação de van der Waals, entre as camadas dos h-AlNs e grafenos. Como um estudo complementar, investigamos as propriedades mencionadas de uma camada de h-AlN entre duas folhas de grafeno.

3.5.1.1 Propriedades monocamadas de h-AlN e grafeno isolados

Como as folhas de h-AlN e grafeno representam as componentes das sequências de empilhamentos consideradas neste estudo, na primeira etapa deste trabalho calculamos suas propriedades estruturais e eletrônicas e comparamos com alguns resultados reportados na literatura [24, 123, 124]. Na tabela 3.17 são mostrados os parâmetros estruturais, a energia de coesão e o *gap* de energia calculados para a folha de h-AlN e de grafeno isoladas.

Tabela 3.17: Parâmetro de rede (a), comprimento da ligação Al–N ($L_{\text{Al-N}}$), comprimento da ligação C–C ($L_{\text{C-C}}$) e *gap* de energia (E_g) para uma folha isolada de h-AlN e de grafeno (G).

sistema	a (Å)	$L_{\text{Al-N/C-C}}$ (Å)	$E_{\text{coh/at}}$ (eV)	E_g (eV)
h-AlN	3,17	1,83	5,05	2,88
	3,13 ^(a)	1,81 ^(a)	5,36 ^(a)	2,90 ^(a)
G	2,49	1,44	7,92	0,00
	2,46 ^(b)	1,42 ^(c)		

^(a)Ref. [24], ^(b)Ref. [123] e ^(c)Ref. [124].

Da tabela 3.17, vemos que as propriedades estruturais e eletrônicas da folha isolada de h-AlN e de grafeno estão em pleno acordo com os resultados reportados na literatura. Por exemplo, o parâmetro de rede calculado para o h-AlN, $a = 3,17$ Å, e para o grafeno, $a_G = 3,17$ Å, estão em razoável acordo com os valores reportados na literatura de $a_{\text{h-AlN}} = 3,13$ Å para o h-AlN [24] e $a_G = 3,17$ Å para o grafeno [123]. Os valores obtidos para o comprimento das ligações Al–N e C–C difere de apenas 0,02 Å dos valores encontrados nas referências [24, 124]. Em relação ao *bandgap* calculado neste trabalho, o valor encontrado para o h-AlN difere de 0,02 eV do valor encontrado na referência [24]. Encontramos, como

é bem conhecido na literatura, um *bandgap* nulo para o grafeno.

A estrutura de equilíbrio, bem como, a densidade parcial de estados (PDOS), a estrutura de bandas e a dispersão de fôons, de uma folha de h-AlN são mostradas na figura 3.39.

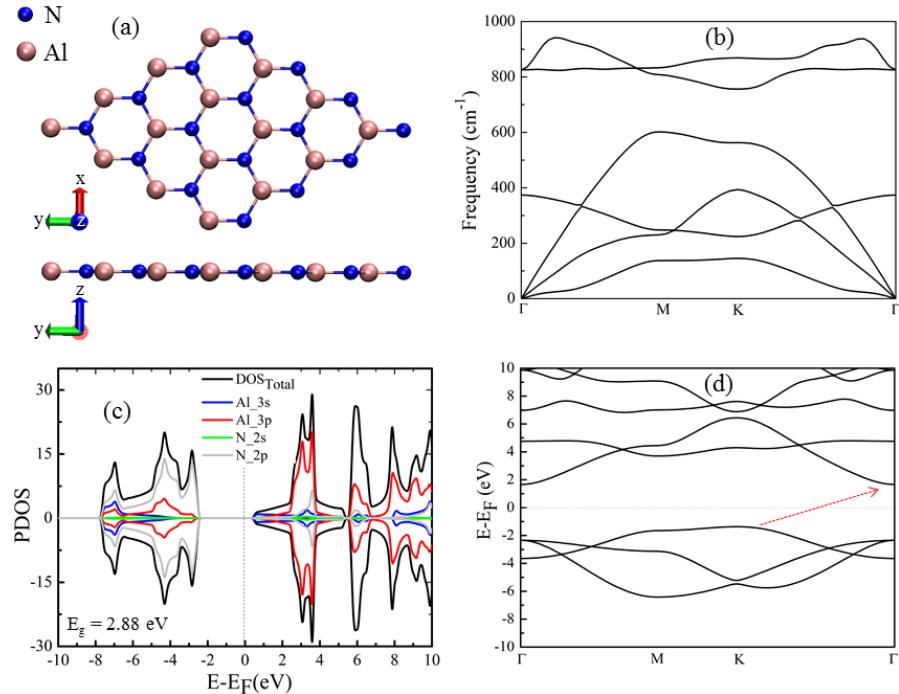


Figura 3.39: (a) supercélula $4 \times 4 \times 1$ otimizada, (b) PDOS, (c) estrutura de bandas e (d) dispersão de fôons de uma folha de h-AlN isolada.

Da figura 3.39 (a), observamos que a folha de h-AlN, diferentemente de sua forma cristalina que possui *buckling*, adquire uma configuração planar. Ainda, pelo cálculo da dispersão de fôons (figura 3.39 (d)), observamos que a folha plana de h-AlN é dinamicamente estável. Esta folha possui um *gap* indireto (do ponto K para o ponto Γ), cujo valor calculado aqui foi de aproximadamente 2,88 eV. Da PDOS calculada (figura 3.39 (c)) foi obtido que o topo da banda de valência está localizada sobre os orbitais $2p_z$ dos átomos de nitrogênio, enquanto que, o vale da banda de condução está localizado sobre o orbital $2s$ do átomo de nitrogênio.

Da tabela 3.17 encontramos que a proporção entre o parâmetro de rede da folha otimizada de h-AlN e de grafeno é de $a_{\text{h-AlN}}/a_G \approx 1,25$, que concorda plenamente com os resultados teóricos encontrados na referência [125]. A estabilidade dinâmica da folha de

h-AlN e a relação entre o seu parâmetro de rede e o parâmetro de rede para o grafeno, ou seja, $4 \times a_{\text{h-AlN}} \approx 5 \times a_G$, pode ser visto como uma indicação favorável para o crescimento de h-AlN sobre o grafeno, como substrato.

3.5.1.2 Comparação entre a Interação de Bicamadas de h-AlN e Bicamadas de h-BN e de Grafeno

Antes de analisar algumas folhas de h-AlN sobre grafeno, analisamos as diferentes possibilidades de empilhamento entre duas folhas de h-AlN e comparamos os resultados obtidos com aqueles referente às combinações de bicamadas de h-BN e de grafeno, que já são bem conhecidos na literatura. As diferentes possibilidades de empilhamento entre duas folhas de h-AlN são mostradas na figura 3.40.

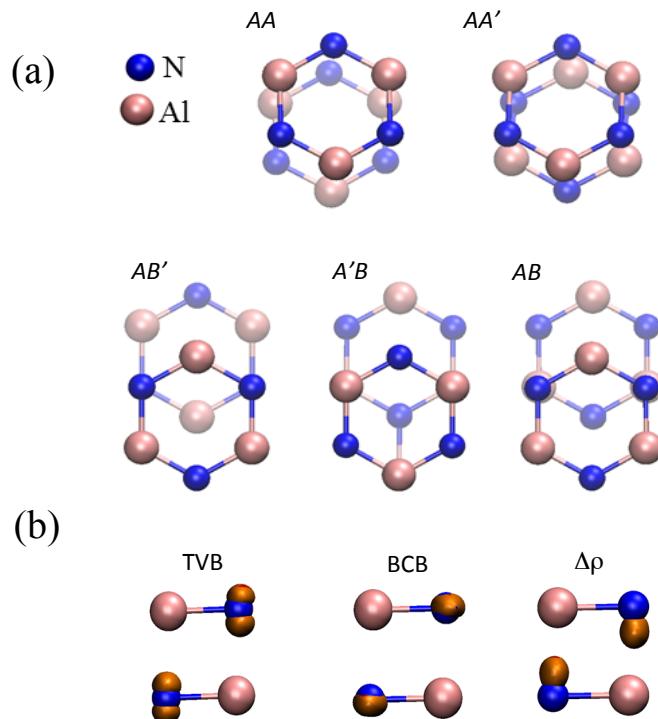


Figura 3.40: (a) Possibilidades de empilhamento de bicamadas de h-AlN, (b) Densidade de carga sobre TVB e sobre BCB e diferença de carga ($\nabla\rho$).

Como pode ser visto da figura 3.40 (a), consideramos a configuração de empilhamento AA aquela na qual, os átomos de Al (N) de uma folha estão sobre os átomos de Al (N)

da outra folha; na configuração AA', os átomos de Al (N) estão sobre os átomos de N (Al); na configuração AB', os átomos de N estão sobre os átomos de N e os átomos de Al de uma folha estão sobre o centro do hexágono da outra folha; na configuração A'B, os átomos de Al estão sobre os átomos de Al e com os átomos de N de uma folha sobre o centro do hexágono da outra folha; e a configuração de empilhamento AB, os átomos de N de uma folha estão sobre os átomos de Al da outra folha e com os Al da primeira folha sobre centro do hexágono da segunda folha. Esta nomenclatura para os possíveis configurações de empilhamento das folhas de h-AlN foi utilizada também na referência [126].

Para avaliar a interação entre as bicamadas, calculamos a energia de ligação (E_b) e a distância de equilíbrio (d_0) entre duas folhas de h-AlN, de h-BN e de grafeno. A energia de ligação entre as bicamadas é definida aqui como $E_b = |E_{\text{bicamada}} - 2E_{\text{monocamada}}|/M$, onde M representa o número total de átomos do sistema analisado. Os valores obtidos de E_b e d_0 para as bicamadas de h-AlN, h-BN e de grafeno são mostrados na tabela 3.18.

Tabela 3.18: Energia de ligação (E_b) e distância de equilíbrio (d_0) entre duas folhas de h-AlN empilhadas de diferente formas. É incluído aqui os correspondentes valores calculados para bicamadas de h-BN e de grafeno (G) nas configurações mais estáveis energeticamente.

bicamada	empilhamento	E_b (meV/at)	d_0 (Å)
h-AlN	AA	32,14	3,76
	AA'	292,03	2,18
	AB	124,73	2,63
	A'B	47,75	3,43
	AB'	40,63	3,55
h-BN	AA'	32,21	3,25 3,25 ^(a)
	AA	39,74	3,31
G	AB	50,63	3,09 3,33 ^(b)

^(a)Ref. [127], ^(b)Ref. [124].

Como pode ser visto da tabela 3.18, a ordem de empilhamento AA' para h-AlN, é a que possui a maior energia de ligação (292,03 meV/at) e a configuração AA é a que possui a menor E_b (32,14 meV/at). Este resultado indica que a ordem de empilhamento AA' é a mais energeticamente favorável, enquanto que a configuração AA é a menos favorável.

Como mostrado na figura 3.40 (b), no empilhamento AA' do h-AlN, os orbitais p_z do N, em uma camada, interage com os orbitais p_z do Al da outra camada, o que leva a uma localização de cargas entre esses dois átomos. Devido a este motivo, as folhas de h-AlN empilhadas na configuração AA' estão bastante ligadas e com uma distância de equilíbrio entre as camadas de $d_0 = 2,18 \text{ \AA}$. Para o h-BN, resultados experimentais apontam que a configuração de empilhamento AA' é a mais favorável [127], com uma distância entre camadas de $d_0 = 3,25 \text{ \AA}$. Para bicamadas de grafeno, a ordem de empilhamento mais energeticamente favorável é a AB, com $E_b = 50,63 \text{ meV/at}$ e $d_0 = 3,09 \text{ \AA}$.

3.5.1.3 Empilhamento de algumas camadas de h-AlN sobre grafeno

Considerando agora o empilhamento de algumas camadas de h-AlN sobre folhas de grafeno (h-AlN/grafeno), estudamos um total de seis diferentes configurações. Essas configurações para h-AlN/grafeno totalmente otimizadas são mostradas na figura 3.41.

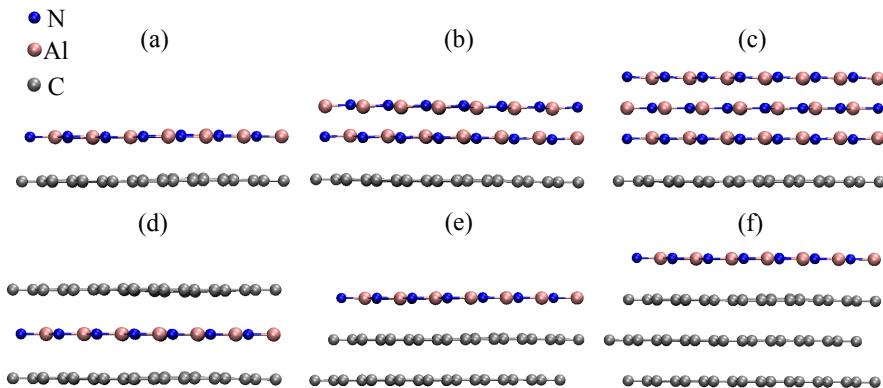


Figura 3.41: Configurações dos empilhamentos de algumas camadas de h-AlN e grafeno estudadas neste trabalho. Essas configurações são designadas como: (a) sistema I, (b) sistema II, (c) sistema III, (d) sistema IV, (e) sistema V e (f) sistema VI.

Como pode ser visto, da figura 3.41 (a)–(c), investigamos o efeito sobre as propriedades estudadas do número de camadas de h-AlN sobre grafeno, bem como, o efeito do número de camadas do substrato através dos empilhamentos mostrados na figura 3.41 (a), (e) e (f). Estudamos ainda, uma folha de h-AlN inserida entre duas camadas de h-AlN. A vista frontal e lateral do sistema empilhado mais simples, ou seja, do sistema I, é mostrada na figura 3.42.

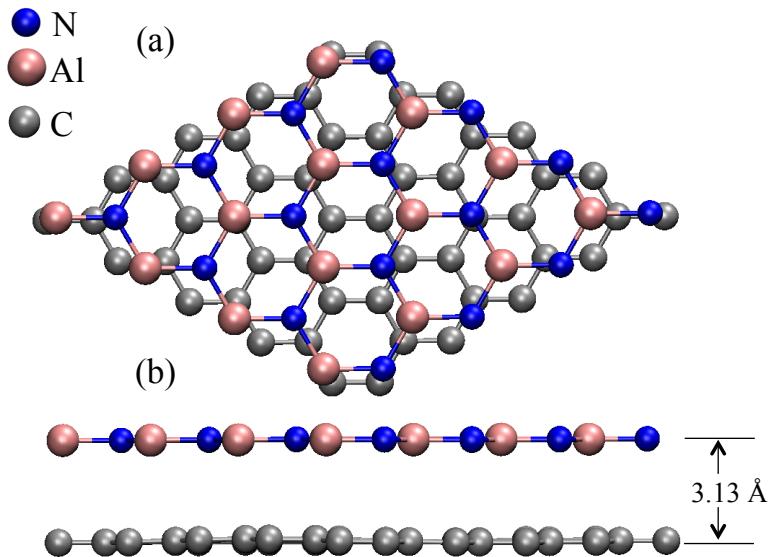


Figura 3.42: Configuração totalmente relaxada de uma folha de h-AlN sobre uma folha de grafeno. (a) vista frontal e (b) vista lateral do sistema.

Para este sistema, calculamos uma energia de ligação entre a camada de h-AlN e grafeno de $E_b = 70$ meV/at, a qual possui uma distância de equilíbrio entre camadas de $d_0 = 3,13$ Å. Como pode ser visto da tabela 3.18, a energia de ligação calculada para o sistema I é maior do que a energia calculada para bicamadas de grafeno empilhadas em sua configuração mais energeticamente estável AB, que é de $E_b = 50,63$ meV/at, porém, E_b para o sistema I é menor do que o valor calculado para h-AlN sobre h-AlN na configuração AA'.

Considerando todos os sistemas mostrados na figura 3.41, calculamos propriedades estruturais e momento de dipolo elétrico. Os valores obtidos para essas propriedades são mostrados na tabela 3.19.

Desta tabela, observamos que com o aumento do número de camadas de h-AlN sobre grafeno, o valor do parâmetro de rede da supercélula do sistema empilhado se aproxima do valor de $4 \times a_{\text{h-AlN}} = 12,68$ Å. Por exemplo, do sistema I ao sistema III, o parâmetro da supercélula aumenta de 12,52 para 12,67 Å. De forma geral, aqueles sistemas empilhados, contendo mais folhas de h-AlN do que folhas de grafeno, possuem um parâmetro de rede mais próximo do valor $4 \times a_{\text{h-AlN}}$. Embora o parâmetro de rede se aproxime mais do parâmetro da supercélula de h-AlN, não é identificada nenhuma evidência de *buckling*

Tabela 3.19: Comprimento de ligação (L), parâmetro de rede da supercélula (a), distância de equilíbrio entre camadas (d_0) e momento de dipolo elétrico na direção z (μ) de todas as configurações de h-AlN/grafeno consideradas neste trabalho.

sistema	ordem	$L_{\text{Al-N}}$ (Å)	$L_{\text{C-C}}$ (Å)	a (Å)	d_0 (Å)	μ (D)			
I	h-AlN	1,81	—	12,52	3,13	3,60			
	G	—	1,45						
II	h-AlN(1)	1,83	—	12,66	2,20 3,09	3,69			
	h-AlN(2)	—	1,46						
	G	—							
III	h-AlN(1)	—	—	12,67	2,21 2,20 3,10	4,07			
	h-AlN(2)	1,83							
	h-AlN(3)	—							
	G	—	1,47	—	—	—			
IV	h-AlN	1,80	—	12,49	3,15 3,15	0,00			
	G	—	1,44						
V	h-AlN	1,80	—	12,49	3,11 3,08	4,17			
	G(1)	—	1,44						
	G(2)	—							
VI	h-AlN	1,80	—	12,48	3,11 3,07 3,07	4,38			
	G(1)	—	1,44						
	G(2)	—							
	G(3)	—							

para essas configurações empilhadas. De forma contrária, aqueles sistemas empilhados, contendo mais folhas de grafeno do que folhas de h-AlN, possui um parâmetro de rede mais próximo do valor $5 \times a_G$. Por exemplo, o sistema V, que possui três folhas de grafeno e uma folha de h-AlN empilhadas, o parâmetro de rede difere de apenas 0,03 Å em relação ao valor $5 \times a_G$, que é de 12,45 Å. Em todos os casos, o valor do comprimento da ligação Al–N ficou na faixa de 1,80–1,83 Å e da ligação C–C, na faixa de 1,44–1,47 Å.

O valor encontrado para a distância de equilíbrio entre as folhas de grafeno e h-AlN, em todos os sistemas representados na figura 3.41, está na faixa de 3,09–3,15 Å. O sistema na qual a folha de h-AlN está mais próxima da folha de grafeno é o sistema contendo duas folhas de h-AlN sobre uma folha de grafeno, ou seja, sistema II, e o sistema em que a folha de h-AlN está mais afastada do grafeno, é o sistema IV. Por outro lado, a distância de equilíbrio entre camadas de grafeno, para os sistemas V e VI, é praticamente constante, tendo valor na faixa de 3,07–3,08 Å. Para os sistemas II e III, a distância de

equilíbrio, d_0 , entre as folhas de h-AlN encontradas foram na faixa de 2,20–2,21 Å, que é um valor considerado baixo para interação entre camadas.

Embora uma folha isolada de h-AlN possua um momento de dipolo elétrico (μ) total nulo, observamos que, quando colocada na vizinhança de folhas de grafeno, há o surgimento de uma componente de momento de dipolo elétrico na direção da folha de grafeno (ver tabela 3.19). Observamos ainda que, com o aumento do número de folhas de h-AlN sobre grafeno, o valor do momento de dipolo elétrico na direção z também aumenta. Isto pode ser visto, quando é considerado o valor encontrado dessa componente para o sistema I até o sistema III. Neste caso, observamos um aumento da componente do momento de dipolo de cerca de 13%. Observamos ainda, que o momento de dipolo elétrico também aumenta com o aumento do número de folhas de grafeno. Por exemplo, do sistema I, contendo apenas uma folha, para o sistema VI, contendo três folhas de grafeno, o valor de μ aumenta de cerca de 22%. Dos sistemas empilhados, apenas o sistema IV, possui um momento de dipolo elétrico nulo.

Para todos os sistemas empilhados, mostrados na figura 3.41, calculamos a energia de interação por camada, bem como, a energia de deformação. Para a energia de interação, foi considerado dois casos: energia de interação dos sistemas empilhados em relação às folhas isoladas (E_{int}^0), definida como $E_{\text{int}}^0 = E_{\text{sistema_empilhado}} - nE_{\text{h-AlN}^0} - mE_{\text{G}^0}$; e a energia de interação em relação às folhas na exata geometria dos sistemas empilhados (E_{int}^*), definida como $E_{\text{int}}^* = E_{\text{sistema_empilhado}} - nE_{\text{h-AlN}^*} - mE_{\text{G}^*}$. Nessas expressões, n e m indicam o número de camadas de h-AlN e de grafeno, e os índices 0 e *, indicam as folhas de h-AlN ou grafeno isoladas e na geometria do sistema empilhado, respectivamente. A energia de deformação é obtida pela subtração de E_{int}^0 por E_{int}^* . Os valores obtidos para essas energias estão dispostos na tabela 3.20

Da tabela 3.20, observamos que à medida que o número de camadas de h-AlN ou de grafeno aumenta, a energia de interação se torna mais negativa. Isto indica que à medida que o número de camadas de h-AlN ou de grafeno aumenta, essas camadas estarão mais ligadas. Em relação à energia de deformação, observamos que com o aumento do número de camadas de h-AlN, o valor de E_{def} também aumenta. Como esperado, o sistema contendo três folhas de h-AlN sobre uma folha de grafeno, ou seja, o sistema III, é o que

Tabela 3.20: E_{int}^0 , E_{int}^* e E_{def} (eV/camadas), para todos sistemas empilhados considerados neste trabalho.

sistema	E_{int}^0	E_{int}^*	E_{def}
I	-2,65	-2,82	0,17
II	-7,77	-8,36	0,59
III	-9,88	-11,37	1,49
IV	-3,74	-5,08	1,34
V	-3,59	-3,71	0,12
VI	-4,07	-4,18	0,11

possui a energia de interação mais negativa e a maior E_{def} .

Para os sistemas I–VI, calculamos ainda a densidade parcial de estados (PDOS), as cargas do topo da banda de valência (TVB) e as cargas do vale da banda de condução (BCB). Os resultados obtidos para a PDOS, TVB e BCB são mostrados na figura 3.43.

De modo geral, os estados eletrônicos que mais contribuem para a TVB são dados pelos orbitais p_z do nitrogênio, pertencente à folha de h-AlN, e os estados que mais contribuem para a BCB, são essencialmente dados pelos orbitais p_z dos átomos de carbono do grafeno. Um comportamento similar é encontrado para o empilhamento de h-BN sobre grafeno na referência [128].

Para analisar a influência do número de folhas de h-AlN e de grafeno sobre a distribuição de cargas dos sistemas empilhados, calculamos a diferença da densidade eletrônica ($\Delta\rho$). Esta quantidade é definida como $\Delta\rho = \rho_{\text{sistema_empilhado}} - (\rho_{\text{h-AlN}} + \rho_G)$, onde $\rho_{\text{sistema_empilhado}}$, $\rho_{\text{h-AlN}}$ e ρ_G representam a densidade total de cargas do sistema empilhado, da folha de h-AlN e da folha de grafeno, na mesma geometria do sistema empilhado, respectivamente. A medida da diferença da densidade eletrônica é uma maneira de avaliar a localização de cargas entre as folhas dos sistemas empilhados. A diferença da densidade eletrônica calculada para todos os sistemas empilhados é mostrado na figura 3.44

Para o sistema I, observamos que devido a presença do grafeno, há uma localização de densidade eletrônica sobre os átomos de N. Para o sistema II, devido a interação entre as duas folhas de h-AlN, que é mais forte do que a interação entre h-AlN e grafeno, é observado uma localização de cargas entre essas duas folhas. Como consequência,

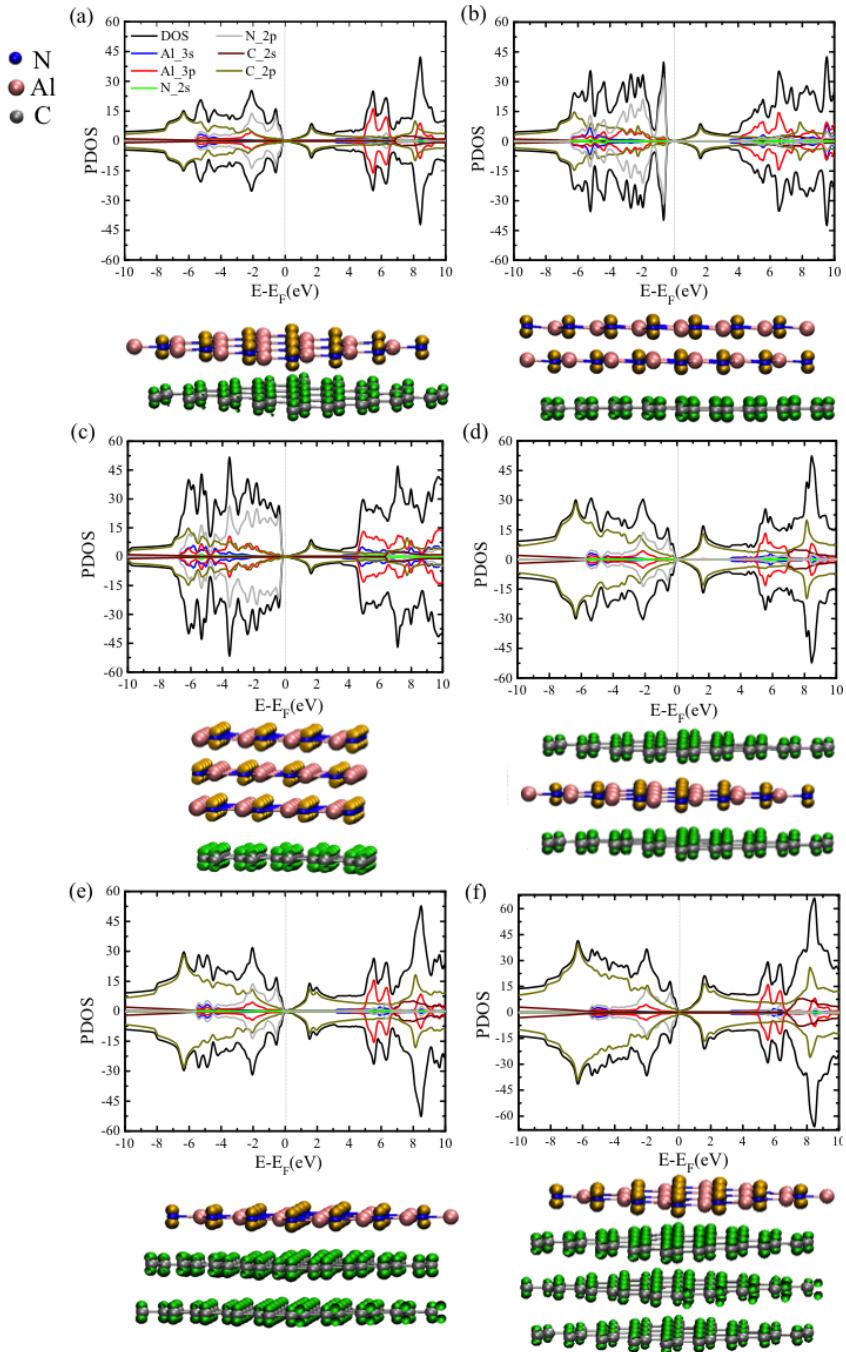


Figura 3.43: Densidade parcial de estados (painel superior) e cargas do TVB(em amarelo) e do BCB (em verde) para os sistemas empilhados (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV, (e) V e (f) VI.

observamos um momento de dipolo elétrico na direção z para este sistema de $\mu = 3,69$ D. Para o sistema III, a localização de cargas é observada entre as três folhas de h-AlN. Observa-se que neste caso, há uma redução da interação das folhas de h-AlN com o

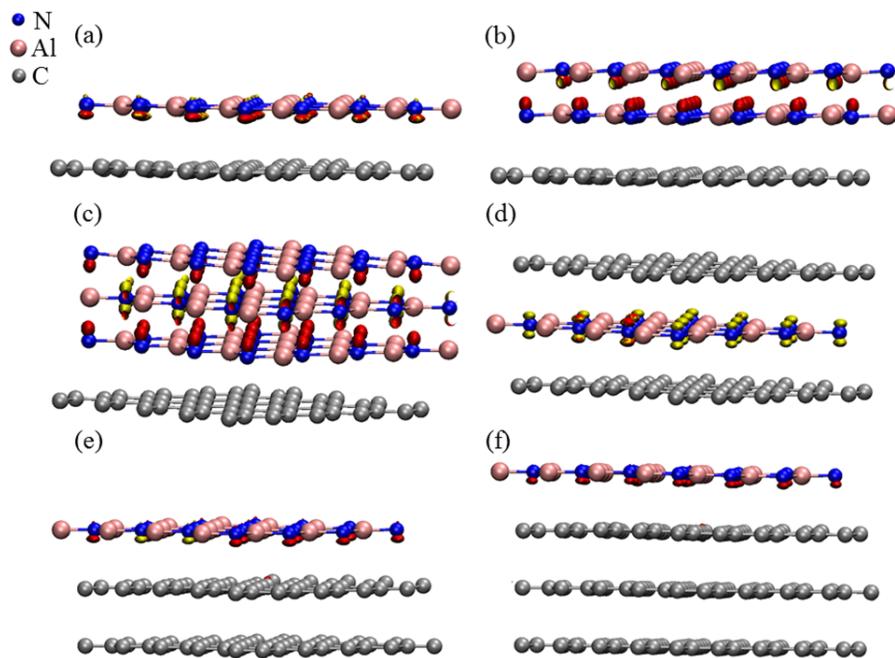


Figura 3.44: $\Delta\rho$ (“up” em amarelo e “down” em vermelho) dos sistemas (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV, (e) V e (f) VI.

grafeno, que é expressa pelo aumento da distância de equilíbrio entre grafeno e h-AlN para $d_0 = 3,10 \text{ \AA}$ (tabela 3.19) e um aumento na componente do momento de dipolo para $\mu = 4,07 \text{ D}$. Para o sistema IV, a localização de cargas fica simetricamente distribuída sobre a folha de h-AlN, o que acarreta em um momento de dipolo elétrico nulo. Para os sistemas V e VI, a localização de cargas ficam essencialmente sobre os átomos de N da folha de h-AlN.

Capítulo 4

Considerações Finais

Apresentamos neste trabalho um estudo, via cálculos de primeiros princípios, de diferentes tipos de materiais de baixa dimensionalidade. Consideramos sistemas formados por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) ligados por cadeias carbônicas unidimensionais (HAPs•••HAPs), cadeias helicoidais de selênio confinadas em nanotubos de carbono, sistemas 2D de h-AlN empilhados sobre folhas de grafeno e alguns processos reativos envolvendo precursores para a síntese de materiais tipo h-XN, com X = B, Al, Ga e In.

Em relação aos HAPs•••HAPs, calculamos propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de sistemas constituídos por duas moléculas de coroneno, ligadas por uma cadeia monoatômica de carbono de diferentes dimensões e nas conformações *anti* e *syn*. Nossos cálculos mostraram que tanto as propriedades estruturais e eletrônicas, quanto o estado de *spin* do estado fundamental desses sistemas dependem da dimensão e paridade das cadeias.

Investigamos ainda, em um sistema constituído por moléculas de coranuleno e coroneno ligadas por meio de uma cadeia carbônica contendo quatro átomos de carbono, o efeito da dopagem por átomos de nitrogênio sobre as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas desse sistema. Os nossos resultados mostraram que a conformação, distribuição de cargas e estado de *spin* são influenciados, de forma significativa, pela incorporação de átomos de N em relação à estrutura sem a incorporação de N. As pro-

propriedades calculadas desse sistema dependem do número e da posição em que os átomos de N são inseridos.

Dentro ainda da linha de estudos de materiais do tipo HAPs•••HAPs, calculamos o efeito de campos elétricos externos sobre as propriedades eletrônicas de sistemas constituídos por duas moléculas de ovaleno ligadas por uma, duas e três cadeias monoatômicas, contendo cada cadeia, cinco ou seis átomos de carbono. Nossos cálculos mostraram que quando as cadeias possuem, cada uma delas, cinco átomos de carbono, o campo elétrico externo pode ser utilizado para controlar o *spin* do sistema, enquanto que, quando as cadeias possuem, cada uma delas, seis átomos de carbono, o campo elétrico externo pode ser utilizado para controlar o *gap* de energia desses sistemas, o que pode conferir a esses materiais aplicações em diversas áreas do conhecimento.

Em um trabalho teórico e experimental, reportamos a formação e produção de dupla hélice de átomos de selênio, ligados covalentemente, dentro de uma estreita cavidade de um nanotubo de carbono de paredes dupla. Nossos cálculos teóricos mostraram, em concordância com os achados experimentais, que os átomos de selênio são comprimidos radialmente. Ainda, verificamos que a estrutura eletrônica da dupla hélice de selênio é muito diferente do sistema selênio cristalino. Isto pode indicar a possibilidade de se desenvolver um novo ramo para a química do Se.

Em relação aos processos reativos envolvendo precursores para a síntese de materiais tipo h-XN, investigamos o papel do silano em relações envolvendo o trimetilalumínio e amônia, através da proposta de alguns caminhos de reações químicas para o crescimento de AlN. Nossos cálculos mostram a formação direta das ligações Si–Al e N–Si, as quais, podem governar a incorporação de átomos de Si, bem como, pontos de defeitos na superfície do AlN sintetizado. Ainda dentro desta linha, propomos alguns precursores com fórmula $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, com $n = 0\text{--}3$ e X = B, Al, Ga ou In, para a síntese de materiais do tipo h-XN. Embora apenas as espécies $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ são sintetizáveis, nossos cálculos mostraram que as espécies restantes, $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, com $n = 0\text{--}2$, são estáveis. Ainda, através de cálculos dos índices de reatividade, μ , η e ω , verificamos que a reatividade dessas espécies diminuem à medida que o valor de n aumenta.

Para os sistemas 2D de h-AlN empilhados sobre folhas de grafeno, calculamos as

propriedades estruturais e eletrônicas do empilhamento de algumas camadas de h-AlN sobre folhas de grafeno. Observamos que quando uma camada monoatômica de h-AlN entra em contato com folhas de grafeno, é formado um significante momento de dipolo perpendicular a direção do plano atômico da folha, criando um dipolo de superfície. O valor deste momento de dipolo tende a crescer com o aumento do número de camadas empilhadas de grafeno ou h-AlN e pode ser responsável pela transição da fase planar para a fase wurtzita em regime de muitas camadas. Nossos cálculos mostram ainda que folhas de grafeno podem atuar como um substrato apropriado para a síntese de h-AlN planar.

Referências Bibliográficas

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
 - [2] K. S. Novoselov. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):837–849, 2011.
 - [3] Shintaro Sato. Graphene for Nanoelectronics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(4):040102, 2015.
 - [4] E. E. Fileti, G. M. Dalpian, and R. Rivelino. Liquid Separation by a Graphene Membrane. *Journal of Applied Physics*, 108(2010), 2010.
 - [5] Sumedh P. Surwade, Sergei N. Smirnov, Ivan V. Vlassiouk, Raymond R. Unocic, Gabriel M. Veith, Sheng Dai, and Shannon M. Mahurin. Water Desalination Using Nanoporous Single-layer Graphene. *Nature nanotechnology*, 10(5):459–64, 2015.
 - [6] David Cohen-Tanugi and Jeffrey C. Grossman. Water Desalination Across Nanoporous Graphene. *Nano Letters*, 12(7):3602–3608, 2012.
 - [7] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The Electronic Properties of Graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, January 2009.
 - [8] Jannik C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, Marta D. Rossell, M. F. Crommie, and a. Zettl. Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. *Nano Letters*, 8(11):3582–3586, 2008.
-

- [9] Albert Dato, Zonghoon Lee, Ki-Joon Jeon, Rolf Erni, Velimir Radmilovic, Thomas J. Richardson, and Michael Frenklach. Clean and Highly Ordered Graphene Synthesized in the Gas Phase. *Chemical Communications*, (40):6095, 2009.
- [10] Phaedon Avouris and Christos Dimitrakopoulos. Graphene: Synthesis and Applications. *Materials Today*, 15(3):86–97, 2012.
- [11] Qin Zhou and A. Zettl. Electrostatic Graphene Loudspeaker. *Applied Physics Letters*, 102(22):1–5, 2013.
- [12] Jong-hyun Ahn. Things You Could do with Graphene. *Nature Nanotechnology*, 9(10):737–737, 2014.
- [13] Kostas Kostarelos and Kostya S. Novoselov. Graphene Devices for Life. *Nature Nanotechnology*, 9(10):744–745, 2014.
- [14] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [15] Zhong Chen, Umesh Gandhi, Jinwoo Lee, and R H Wagoner. Journal of Materials Processing Technology Variation and consistency of Young ' s modulus in steel. *Journal of Materials Processing Tech.*, 227:227–243, 2016.
- [16] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005.
- [17] R. Rivelino, E. S. Santos, and M. de Montigny. Oscillations in a Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions. *International Journal of Theoretical Physics*, pages 85–91, 2014.
- [18] Shanshan Chen, Arden L. Moore, Weiwei Cai, Ji Won Suk, Jinho An, Columbia Mishra, Charles Amos, Carl W. Magnuson, Junyong Kang, Li Shi, and Rodney S. Ruoff. Raman Measurements of Thermal Transport in Suspended Monolayer

- Graphene of Variable Sizes in Vacuum and Gaseous Environments. *ACS Nano*, 5(1):321–328, 2011.
- [19] Robert Bogue. Graphene Sensors: a Review of Recent Developments. *Sensor Review*, 34(3):233–238, 2014.
- [20] R. M. Westervelt and R. M. Westervelt. Graphene Nanoelectronics. *Science*, 322(August 2007):2007–2008, 2008.
- [21] Xiong Zhang, Haitao Zhang, Chen Li, Kai Wang, Xianzhong Sun, and Yanwei Ma. Recent Advances in Porous Graphene Materials for Supercapacitor Applications. *RSC Adv.*, 4(86):45862–45884, 2014.
- [22] Sérgio Azevedo, J. R. Kaschny, Caio M. C. de Castilho, and F. De Brito Mota. A Theoretical Investigation of Defects in a Boron Nitride Monolayer. *Nanotechnology*, 18(49):495707, 2007.
- [23] Sérgio Azevedo, J R Kaschny, Caio M C de Castilho, and F De Brito Mota. A Theoretical Investigation of Defects in a Boron Nitride Monolayer. *Nanotechnology*, 18(49):495707, 2007.
- [24] E. F. Almeida, F. Brito Mota, C. M. C. Castilho, A. Kakanakova-Georgieva, and G. K. Gueorguiev. Defects in Hexagonal-AlN Sheets by First-principles Calculations. *The European Physical Journal B*, 85(1):1–9, 2012.
- [25] Caroline J. Rupp, Sudip Chakraborty, Rajeev Ahuja, and Rogério J. Baierle. The Effect of Impurities in Ultra-thin Hydrogenated Silicene and Germanene: a First Principles Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(34):22210–22216, 2015.
- [26] Sivacarendran Balendhran, Sumeet Walia, Hussein Nili, Sharath Sriram, and Madhu Bhaskaran. Elemental Analogues of Graphene: Silicene, Germanene, Stanene, and Phosphorene. *Small*, 11(6):640–652, 2015.
- [27] J. Ribeiro-Soares, R. M. Almeida, L. G. Cançado, M. S. Dresselhaus, and a. Jo-
rio. Group Theory for Structural Analysis and Lattice Vibrations in Phosphorene
Systems. *Phys. Rev. B*, 91(20):1–11, 2015.

- [28] Liang Fu and C. L. Kane. Topological Insulators with Inversion Symmetry. *Phys. Rev. B*, 76(4):045302, 2007.
- [29] Qihang Liu, Xiuwen Zhang, L. B. Abdalla, Adalberto Fazzio, and Alex Zunger. Switching a Normal Insulator into a Topological Insulator via Electric Field with Application to Phosphorene. *Nano Letters*, 15(2):1222–1228, 2015.
- [30] R. R. Q. Freitas, R. Rivelino, F. de Brito Mota, C. M. C. de Castilho, A. Kakanakova-Georgieva, and G. K. Gueorguiev. Topological Insulating Phases in Two-Dimensional Bismuth-Containing Single Layers Preserved by Hydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(41):23599–23606, 2015.
- [31] Y. Xia, Peidong Yang, Yugang Sun, Yiyi Wu, Brian Mayers, Byron Gates, Yadong Yin, Franklin Kim, and Haoquan Yan. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*, 15(5):353–389, 2003.
- [32] Sumio Iijima. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [33] Maricica Pacurari, Vince Castranova, and Val Vallyathan. Single- and Multi-Wall Carbon Nanotubes Versus Asbestos: Are the Carbon Nanotubes a New Health Risk to Humans? *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 73(5–6):378–395, 2010.
- [34] Morinobu Endo, Takuaya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones, and Milred S Dresselhaus. Applications of Carbon Nanotubes in the Twenty-first Century. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 362(1823):2223–2238, 2004.
- [35] Antônio Gomes de Souza Filho and Solange Binotto Fagan. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. *Química Nova*, 30(7):1695–1703, 2007.
- [36] V. R. Coluci, S. O. Dantas, A. Jorio, and D. S. Galvão. Mechanical Properties of

- Carbon Nanotube Networks by Molecular Mechanics and Impact Molecular Dynamics Calculations. *Phys. Rev. B*, 75(7):075417, 2007.
- [37] J Volder, M.Tawfick, S. Baughman, R. Hart. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*, 339(6119):535–539, 2013.
- [38] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, and M. S. Dresselhaus. Raman Spectroscopy of Graphene and Carbon Nanotubes. *Advances in Physics*, 60(3):413–550, 2011.
- [39] L. B. Da Silva, S. B. Fagan, and R. Mota. Ab Initio Study of Deformed Carbon Nanotube Sensors for Carbon Monoxide Molecules. *Nano Letters*, 4(1):65–67, 2004.
- [40] G. G. Silva, A. W. Musumeci, A. P. Gomes, J. W. Liu, E. R. Waclawik, G. A. George, R. L. Frost, and M. A. Pimenta. Characterization of Commercial Double-walled Carbon Nanotube Material: Composition, Structure, and Heat Capacity. *Journal of Materials Science*, 44(13):3498–3503, 2009.
- [41] Yang Wu, Mingyuan Huang, Feng Wang, X. M. Henry Huang, Sami Rosenblatt, Limin Huang, Hugen Yan, Stephen P. O'Brien, James Hone, and Tony F Heinz. Determination of the Young's Modulus of Structurally Defined Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 8(12):4158–4161, 2008.
- [42] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, and R. O. Ritchie. Direct Mechanical Measurement of the Tensile Strength and Elastic Modulus of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 334(1-2):173–178, 2002.
- [43] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules. *Applied Physics Letters*, 60(1992):2204–2206, 1992.
- [44] Hai-Chen Wu, Xueling Chang, Lei Liu, Feng Zhao, and Yuliang Zhao. Chemistry of Carbon Nanotubes in Biomedical Applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20:1036, 2010.

- [45] Zhidong Han and Alberto Fina. Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites: A Review. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 36(7):914–944, 2011.
- [46] Chuanhong Jin, Haiping Lan, Lianmao Peng, Kazu Suenaga, and Sumio Iijima. Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 102(20):1–4, 2009.
- [47] Xinluo Zhao, Yoshinori Ando, Yi Liu, Makoto Jinno, and Tomoko Suzuki. Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted Inside a Multiwalled Carbon Nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, 90(18):187401, 2003.
- [48] C. Fantini, E. Cruz, A. Jorio, M. Terrones, H. Terrones, G. Van Lier, J. C. Charlier, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, M. Endo, and M. A. Pimenta. Resonance Raman Study of Linear Carbon Chains Formed by the Heat Treatment of Double-wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B*, 73(19):4–7, 2006.
- [49] N. F. Andrade, A. L. Aguiar, Y. A. Kim, M. Endo, P. T. C. Freire, G. Brunetto, D. S. Galvão, M. S. Dresselhaus, and A. G. Souza Filho. Linear Carbon Chains under High-Pressure Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19):10669–10676, 2015.
- [50] R. Rivelino, Renato B. dos Santos, F. de Brito Mota, and G. K. Gueorguiev. Conformational Effects on Structure, Electron States, and Raman Scattering Properties of Linear Carbon Chains Terminated by Graphene-Like Pieces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39):16367–16372, October 2010.
- [51] Alberto Milani, Matteo Tommasini, Valeria Russo, Andrea Li Bassi, Andrea Lucotti, Franco Cataldo, and Carlo S Casari. Raman Spectroscopy as a Tool to Investigate the Structure and Electronic Properties of Carbon-atom wires. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:480–491, 2015.

- [52] Shujiang Yang and Miklos Kertesz. Bond Length Alternation and Energy Band gap of Polyyne. *The journal of physical chemistry. A*, 110(31):9771–4, 2006.
- [53] Renato B. dos Santos, R. Rivelino, F. De Brito Mota, and G. K. Gueorguiev. Effects of N Doping on the Electronic Properties of a Small Carbon Atomic Chain with Distinct sp^2 Terminations: A first-principles Study. *Phys. Rev. B*, 84(7):075417, August 2011.
- [54] R N Wang, X H Zheng, L L Song, and Z Zeng. First-principles Study on Electron Transport of Carbon Dumbbells C(60)-C(n)-C(60). *Journal of Chemical Physics*, 135(4):44703, 2011.
- [55] P. A. M. Dirac. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 123(792):714–733, 1929.
- [56] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, volume 1. Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [57] Max Born and Kun Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, 1954.
- [58] J. C. Slater. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, 81(3):385–390, 1951.
- [59] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*, volume 1. John Wiley e Sons Ltd, Londres, Inglaterra, 2001.
- [60] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34:1293–1322, Nov 1929.
- [61] N. H. Morgan and K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, volume 1. Ed. Livraria da Física, São Paulo., 2007.
- [62] Chr. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46:618–622, Oct 1934.
- [63] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Macmillan, New York, 1982.

- [64] Rodney J. Bartlett and Monika Musiał. Coupled-cluster Theory in Quantum Chemistry. *Reviews of Modern Physics*, 79(1):291–352, 2007.
- [65] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(5):B864, 1964.
- [66] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A), 1965.
- [67] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7):566–569, 1980.
- [68] J. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [69] John Perdew, J. Chevary, J. A. Chevary, John P. Perdew, S. Vosko, Koblar Jackson, D. J. Singh, S. H. Vosko, Mark Pederson, Mark R. Pederson, D. Singh, Koblar A. Jackson, Carlos Fiolhais, and Carlos Fiolhais. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. 46(11):6671, 1992.
- [70] Axel D. Becke. Density-functional Thermochemistry.III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648, 1993.
- [71] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785–789, 1988.
- [72] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the Colle-Salvetti Forrelation-energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785–789, 1988.
- [73] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1495–1499., 1979.

- [74] Daniel Sánchez-Portal, Emilio Artacho, and José M. Soler. Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. *Int. J. Quantum Chem.*, 65:453–461., 1997.
- [75] G. P. Kerker, K. M. Ho, and Marvin L. Cohen. Mo(001) surface: A self-consistent calculation of the electronic structure. *Phys. Rev. Lett.*, 40:1593–1596., 1978.
- [76] J. Junqueira, D. Sanchez-Portal, and E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 64:235111., 2001.
- [77] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [78] J. C. Slater. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.*, 36(1):57–64, 1930.
- [79] Thom H Dunning Jr. Gaussian Basis Sets for use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90(1989):1007, 1989.
- [80] W. J. Hehre. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 51(6):2657, 1969.
- [81] Javier Junquera, Oscar Paz, Daniel Sanchez-Portal, and Emilio Artacho. Numerical Atomic Orbitals for Linear Scaling. *Phys. Rev. B*, 64:235111, 2001.
- [82] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The SIESTA Method for Ab initio Order-N Materials Simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745–2779, 2002.
- [83] M. J. Frisch and *at al.* Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [84] Luca Ravagnan, Nicola Manini, Eugenio Cinquanta, Giovanni Onida, Davide Sangalli, Carlo Motta, Michele Devetta, Andrea Bordoni, Paolo Piseri, and Paolo

- Milani. Effect of Axial Torsion on sp Carbon Atomic Wires. *Phys. Rev. Lett.*, 102(24):3–6, 2009.
- [85] Hiroshi Tabata, Minoru Fujii, Shinji Hayashi, Tatsuya Doi, and Tomonari Wakabayashi. Raman and Surface-enhanced Raman Scattering of a Series of Size-separated Polyyynes. *Carbon*, 44(15):3168–3176, 2006.
- [86] Andrey Chuvalin, Jannik C Meyer, Gerardo Algara-Siller, and Ute Kaiser. From Graphene Constrictions to Single Carbon Chains. *New Journal of Physics*, 11(8):083019, 2009.
- [87] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics: A Spin-based Electronics Vision for the Future. *Science*, 294(5546):1488–1495, 2001.
- [88] Fang Chen, Joshua Hihath, Zhifeng Huang, Xiulan Li, and N.J. Tao. Measurement of Single-Molecule Conductance. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):535–564, 2007.
- [89] Satoshi Yasuda, Shoji Yoshida, Jiro Sasaki, Yoshitaka Okutsu, Tohru Nakamura, Atsushi Taninaka, Osamu Takeuchi, and Hidemi Shigekawa. Bond Fluctuation of S/Se Anchoring Observed in Single-molecule Conductance Measurements Using the Point Contact Method with Scanning Tunneling Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24):7746–7747, 2006.
- [90] Ronaldo J. C. Batista, Pablo Ordejón, Helio Chacham, and Emilio Artacho. Resistive and Rectifying Effects of Pulling Gold Atoms at Thiol-gold Nanocontacts. *Phys. Rev. B*, 75(4):2–5, 2007.
- [91] Anna S. Lisovenko, Keiji Morokuma, and Alexey Y. Timoshkin. Initial Gas Phase Reactions between Al(CH₃)₃ / AlH₃ and Ammonia: Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A*, 119(4):744–751, 2015.
- [92] Jens Müller, Uwe Ruschewitz, Oliver Indris, Holger Hartwig, and Wolfgang Stahl. Structure of Ammonia Trimethylalane (Me₃Al-NH₃): Microwave Spectroscopy,

- X-ray Powder Diffraction, and ab Initio Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 121(19):4647–4652, 1999.
- [93] Jens Müller. Aminodimethylalane (Me_2AlNH_2): Matrix Isolation and Ab initio Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 118(27):6370–6376, 1996.
- [94] R.R.Q. Freitas, G.K. Gueorguiev, F. de Brito Mota, C.M.C. de Castilho, S. Stafström, and A. Kakanakova-Georgieva. Reactivity of Adducts Relevant to the Deposition of Hexagonal BN from First-principles Calculations. *Chemical Physics Letters*, 583:119–124, September 2013.
- [95] Shao Wen Hu, Yi Wang, Xiang Yun Wang, Ti Wei Chu, and Xin Qi Liu. Gas-Phase Reactions between Silane and Ammonia: A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(43):9189–9196, 2003.
- [96] A. Kakanakova-Georgieva, R. R. Ciechonski, U. Forsberg, A. Lundskog, and E. Janzén. Hot-Wall MOCVD for Highly Efficient and Uniform Growth of AlN. *Crystal Growth & Design*, 9(2):880–884, February 2009.
- [97] Theodoros G. Mihopoulos, Vijay Gupta, and Klavs F. Jensen. A Reaction-transport Model for AlGaN MOVPE Growth. *Journal of Crystal Growth*, 195(1-4):733–739, 1998.
- [98] J. Randall Creighton and George T. Wang. Kinetics of Metal Organic-ammonia Adduct Decomposition: Implications for Group-III Nitride MOCVD. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(46):10554–10562, 2005.
- [99] A. Kakanakova-Georgieva, D. Nilsson, and E. Janzén. High-quality AlN Layers Grown by Hot-wall MOCVD at Reduced Temperatures. *J. Cryst. Growth*, 338(1):52–56, 2012.
- [100] J. F. Janik, E. N. Duesler, and Robert T. Paine. Reactions of Tris(trimethylsilyl)aluminum and Ammonia. Formation, Structure, and Thermal Decomposition of Bis[amidobis(trimethylsilyl)aluminum]. *Inorganic Chemistry*, 26(26):4341–4345, December 1987.

- [101] Stacia Keller and Steven P. DenBaars. Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Group III nitrides—A Discussion of Critical Issues. *Journal of Crystal Growth*, 248:479–486, 2003.
- [102] Carlos Manzanares, Victor M Blunt, and Jingping Peng. Vibrational Ab initio Calculations and Spectra of C–H Bonds of Trimethylboron. *The Journal of Chemical Physics*, 99(12):9412, 1993.
- [103] R. J. O'Brien and G. A. Ozin. A Gas-phase Raman Study of Trimethylaluminium and Trimethylboron Monomers, 1971.
- [104] Mustapha Fikri, Alexander Makeich, Georg Rollmann, Christof Schulz, and Peter Entel. Thermal Decomposition of Trimethylgallium Ga(CH₃)₃: A Shock-tube Study and First-principles Calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(28):6330–6337, July 2008.
- [105] Chinho Park, Woo-sik Jung, Zhisong Huang, and Timothy J Anderson. In Situ Raman Spectroscopic Studies of Trimethylindium Pyrolysis in an OMVPE Reactor, January 2001.
- [106] B. T. Luke, J. A. Pople, M. B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, J. Chandrasekhar, and Paul V. R. Schleyer. A Theoretical Survey of Singly Bonded Silicon Compounds. Comparison of the Structures and Bond Energies of Silyl and Methyl Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 108(2):260–269, January 1986.
- [107] Benjamin Gaertner, Hans Jörg Himmel, Victoria a Macrae, Anthony J Downs, and Tim M Greene. Matrix Reactivity of Al and Ga Atoms (M) in the Presence of Silane: Generation and Characterization of the η^2 -coordinated complex M·SiH₄, the Insertion Product HMSiH₃, and the MI Species MSiH₃ in a Solid Argon Matrix. *Chemistry - A European Journal*, 10(14):3430–3443, July 2004.
- [108] Martina Bühler and Gerald Linti. Synthese Und Struktur des Tetrameren tris(trimethylsilyl)silylindium(I) und Neuer Silylsubstituierter Indiumverbindun-

- gen. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632(15):2453–2460, November 2006.
- [109] P. Raghunath and M. C. Lin. Computational Study on the Mechanisms and Energetics of Trimethylindium Reactions with H₂O and H₂S. *The journal of physical chemistry. A*, 111(28):6481–8, July 2007.
- [110] Dorothée Berthomieu, Yannick Bacquet, Luca Pedocchi, and Annick Goursot. Trimethylaluminum Dimer Structure and Its Monomer Radical Cation: A Density Functional Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(40):7821–7827, October 1998.
- [111] A. Kakanakova-Georgieva, G. K. Gueorguiev, S. Stafström, L. Hultman, and E. Janzén. AlGaInN Metal-organic-chemical-vapor-deposition Gas-phase Chemistry in Hydrogen and Nitrogen Diluents: First-principles Calculations. *Chemical Physics Letters*, 431(4-6):346–351, November 2006.
- [112] Stuart A. Macgregor, Greg W. Neave, and Christopher Smith. Theoretical Studies on C-heteroatom Bond Formation via Reductive Elimination from Group 10 M(PH₃)₂(CH₃)(X) Species (X=CH₃, NH₂, OH, SH) and the Determination of Metal-X Bond Strengths Using Density Functional Theory. *Faraday Discussions*, 124(X):111, 2003.
- [113] Leonardo Baptista and Enio F. da Silveira. A Theoretical Study of Three Gas-phase Reactions Involving the Production or Loss of Methane Cations. *Physical chemistry chemical physics*, 16(39):21867–75, October 2014.
- [114] César A. López. Aluminium, gallium, indium and thallium. *Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)*, 105:98, 2009.
- [115] Peter R. Schreiner, Hans Peter Reisenauer, Kurt W. Sattelmeyer, and Wesley D. Allen. H-C-SiH₃: Direct Generation and Spectroscopic Identification of Ethylidene's Cousin. *Journal of the American Chemical Society*, 127(35):12156–7, September 2005.

- [116] George T. Wang and J. Randall Creighton. Complex Formation of Trimethylaluminum and Trimethylgallium with Ammonia: Evidence for a Hydrogen-bonded Adduct. *The journal of physical chemistry. A*, 110(3):1094–9, January 2006.
- [117] James O. Jensen. Vibrational Frequencies and Structural Determination of Trimethylgallium. *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, 673(1-3):173–179, March 2004.
- [118] A.P. Kurbakova, S.S. Bukalov, L.A. Leites, L.M. Golubinskaya, and V.I. Bragadze. Vibrational Spectra and Structure of Trimethylindium and Trimethylthallium. *Journal of Organometallic Chemistry*, 536-537(96):519–529, May 1997.
- [119] S. Denifl, B. Sonnweber, J. Mack, L.T. Scott, P. Scheier, K. Becker, and T.D. Märk. Appearance Energies of Singly, Doubly, and Triply Charged Coronene and Corannulene Ions Produced by Electron Impact. *International Journal of Mass Spectrometry*, 249-250:353–358, 2006.
- [120] Radek Zbořil, František Karlický, Athanasios B. Bourlinos, Theodore A. Steriotis, Athanasios K. Stubos, Vasilios Georgakilas, Klára Šafářová, Dalibor Jančík, Christos Trapalis, and Michal Otyepka. Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene. *Small*, 6(24):2885–2891, 2010.
- [121] O. Leenaerts, H. Peelaers, A. D. Hernández-Nieves, B. Partoens, and F. M. Peeters. First-principles Investigation of Graphene Fluoride and Graphane. *Phys. Rev. B*, 82(19):195436, 2010.
- [122] Pablo A. Denis. Theoretical Investigation of Nitrogen Disubstituted Corannulenes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 865(1-3):8–13, 2008.
- [123] K. Milowska M. Birowska and J.A. Majewski. Van Der Waals Density Functionals for Graphene Layers and Graphite. *Acta Physica Polonica a*, 120(5):845, 2011.
- [124] Gabriella Graziano, Jiří Klimeš, Felix Fernandez-Alonso, and Angelos Michaelides. Improved Description of Soft Layered Materials with Van der Waals Density Functional Theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(42):424216, 2012.

- [125] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci. Monolayer Honeycomb Structures of Group-IV Elements and III-V Binary Compounds: First-principles Calculations. *Phys. Rev. B*, 80(15):1–12, 2009.
- [126] C. Bacaksiz, H. Sahin, H. D. Ozaydin, S. Horzum, R. T. Senger, and F. M. Peeters. Hexagonal AlN: Dimensional-crossover-driven Band-gap Transition. *Phys. Rev. B*, 91(8):085430, 2015.
- [127] Jamie H. Warner, Mark H. Rümmeli, Alicja Bachmatiuk, and Bernd Büchner. Atomic Resolution Imaging and Topography of Boron Nitride Sheets Produced by Chemical Exfoliation. *ACS Nano*, 4(3):1299–1304, 2010.
- [128] Radhakrishnan Balu, Xiaoliang Zhong, Ravindra Pandey, and Shashi P. Karna. Effect of Electric Field on the Band Structure of Graphene/boron Nitride and Boron Nitride/boron Nitride Bilayers. *Applied Physics Letters*, 100(5):1–4, 2012.
- [129] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006., 1991.
- [130] John P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction Correction to Density-functional Approximations for Many-electron Systems. *Phys. Rev. B*, 23(10):5048–5079, 1981.
- [131] Pratim Kumar Chattaraj, Utpal Sarkar, and Debesh Ranjan Roy. Electrophilicity index. *Chemical reviews*, 106(6):2065–91, June 2006.

Apêndice A

Alguns Detalhes da Metodologia e dos Resultados

A.1 Definição do Operador de Coulomb e Operador de Troca no Método HF

O operador de Coulomb e o operador de troca são definidos como:

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(\mathbf{x}_2) \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (\text{A.1})$$

e,

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_i)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(\mathbf{x}_2) \right] \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (\text{A.2})$$

A.2 Termos da Energia do Estado Fundamental no Método HF

Os termos J_{ij} e K_{ij} da expressão 2.10 são dados por:

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (\text{A.3})$$

e,

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (\text{A.4})$$

A.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Teorema A.3.1. *O potencial externo $v(\vec{r})$ “sentido” pelos elétrons é, a menos uma constante, um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental.*

De acordo com este teorema, pode-se considerar um número qualquer de elétrons dentro de uma certa região, que se move sob a influência de um potencial externo $v(\vec{r})$ e com repulsão coulombiana entre si. Reescrevendo o operador hamiltoniano dado na expressão 2.3:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (\text{A.5})$$

onde, os termos \hat{T} e \hat{U} representam o operador energia cinética dos elétrons e a energia de interação elétron-elétron, respectivamente. O último termo da expressão, \hat{V} , contém o potencial externo, $v(\vec{r})$, sentido pelos elétrons devido a presença dos núcleos.

A energia total do sistema pode ser obtida por meio da expressão:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (\text{A.6})$$

Teorema A.3.2. *A energia do estado fundamental $E[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata.*

Este segundo teorema de Hohenberg e Kohn assegura que a verdadeira densidade do estado fundamental, ρ , é aquela que minimiza o funcional $E[\rho]$. A prova dos dois teoremas não será feita aqui, porém pode ser encontrada nas referências [56, 61, 63].

A.4 Teoria dos Pseudopotenciais

Admitindo que o potencial efetivo de Kohn-Sham seja esfericamente simétrico, pode-se então escrever $\psi(\vec{r})$ em coordenadas esféricas, separando a parte radial da parte esférica:

$$\psi(\vec{r}) = R(\mathbf{r})Y(\theta,\phi), \quad (\text{A.7})$$

onde $R(\mathbf{r})$ é a parte radial e $Y(\theta,\phi)$ são os harmônicos esféricos. A equação para a parte radial é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l(\rho, \mathbf{r}) \right] rR_{nl}(\mathbf{r}) = \epsilon_{nl}rR_{nl}(r), \quad (\text{A.8})$$

em que, V_{ps} é o potencial de um elétron. Este potencial é dado por:

$$V_{ps}(\rho, \mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho, \mathbf{r}] + V_{xc}[\rho, \mathbf{r}]. \quad (\text{A.9})$$

Na expressão acima, $-\frac{Z}{r}$, $V_H[\rho, \mathbf{r}]$ e $V_{xc}[\rho, \mathbf{r}]$ representam a interação eletrostática entre o elétron e o núcleo, o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação, respectivamente.

Invertendo a expressão A.8, obtém-se:

$$V_{ps}^l(\rho, \mathbf{r}) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(\rho, \mathbf{r})]. \quad (\text{A.10})$$

Na expressão acima, $V_{ps}^l(\rho, \mathbf{r})$ é chamado de pseudopotencial blindado. Este pseudopotencial contém o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação na configuração em que foi obtida.

Devido o fato que o pseudopotencial deve ser transversível, deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, uma vez que esses dependem do ambiente químico em que o pseudopotencial está. Isto é obtido subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação do potencial dado na expressão A.10, obtendo, portanto, o pseudopotencial iônico:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r). \quad (\text{A.11})$$

A.5 Proposta de Kerker para o Pseudopotencial

Nesta proposta, a pseudofunção de onda é extendida dentro do raio de corte com uma função analítica, que possui uma dependência com r^l , para r pequeno, e não apresenta nós. Neste procedimento, a pseudofunção é definida como:

$$R^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{all}(r), & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)], & \text{se } r < r_c \end{cases}, \quad (\text{A.12})$$

em que $p(r)$ é um polinômio de ordem n . Kerker escolheu a ordem deste polinômio como sendo 4, portanto:

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i \quad (\text{A.13})$$

O coeficiente c_1 é omitido para evitar singularidade na origem do pseudopotencial blindado, $V^{ps}(r)$.

Pela a equação A.10, o potencial blindado, levando em consideração a proposta de Kerker, pode ser escrito como:

$$V_{blin}^{ps}(r) = \begin{cases} V^{ALL}(r), & \text{se } r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{(l+1)}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2}, & \text{se } r < r_c \end{cases}, \quad (\text{A.14})$$

O método de Kerker pode ser generalizado com o aumento da ordem do polinômio $p(r)$. Uma tal generalização foi proposta por Troullier e Martins [129]. Nesta proposta, o polinômio $p(r)$ é escrito como:

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12}. \quad (\text{A.15})$$

Os sete coeficientes deste polinômio são determinados de acordo com as seguintes condições:

1. A norma é conservada para a região interior a r_c ;
2. Deve haver continuidade das quatro primeiras derivadas da pseudofunção de onda em r_c ;
3. O pseudopotencial blindado deve ter curvatura nula na origem.

A.6 Aproximação de Troca e Correlação: LDA e GGA

Na LDA, o termo de troca e correlação (E_{xc}) é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\vec{r} [\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))], \quad (\text{A.16})$$

De modo geral, essas energias são parametrizadas em função do raio de Wigner r_s .

Escrevendo a densidade eletrônica em termo de r_s , tem-se:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3} \quad (\text{A.17})$$

Por exemplo, na parametrização de Perdew e Zunger [130], oferece uma ε_{xc} , em Hartree, dada por:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (\text{A.18})$$

$$\varepsilon_x = \frac{-0,4582}{\frac{r_s}{a_0}} \quad (\text{A.19})$$

$$\varepsilon_c = -\frac{0,1423}{1 + 1,9529 \sqrt{\frac{r_s}{a_0}} + 0,3334 \frac{r_s}{a_0}}; r_s \geq 1 \quad (\text{A.20})$$

Para a GGA, uma das propostas mais utilizadas é a de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [68]. Nesta proposta, temos:

$$E_{xc}[\rho]^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x(\rho) F_{xc}(r_S, \zeta, S) d\vec{r}. \quad (\text{A.21})$$

O termo $\epsilon_x(\rho)$ é obtido para o gás de elétrons homogêneo do mesmo modo que na aproximação LDA e $F_{xc}(r_S, \zeta, S)$ é uma função que inclui o termo de correlação. O parâmetro r_s é o raio de Wigner- Seitz, ζ a polarização relativa de *spin* e S é um fator que depende do gradiente da densidade eletrônica e é dado por:

$$S = \frac{|\nabla\rho|^{\frac{1}{2}}}{2(3\pi^2)}\rho^{\frac{4}{3}}. \quad (\text{A.22})$$

A.7 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

Supondo que um sistema seja descrito pelo hamiltoniano H e considerando a equação de Schrödiger independente do tempo:

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (\text{A.23})$$

Supondo agora que existe um hamiltoniano $H^{(0)}$, que difere pouco de H , no qual a equação,

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (\text{A.24})$$

possa ser resolvida exatamente. A ideia deste método é escrever H como:

$$H = H^{(0)} + V \quad (\text{A.25})$$

de forma que os autovalores e autofunções de H , que são desconhecidos, possa ser obtidos a partir das autofunções e autovalores conhecidos de $H^{(0)}$. Em A.25, o termo $H^{(0)}$ é chamado de termo não-perturbado e V , de perturbação. Assim, pode-se ainda escrever:

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad (\text{A.26})$$

O parâmetro λ é introduzido na expressão acima para facilitar o ordenamento das correções na energia e na função de onda. Da expressão A.26, observa-se que tanto $E^{(0)}$,

quanto, $\psi^{(0)}$, dependem de λ , ou seja:

$$E_{(0)} = E_{(0)}(\lambda) \quad (\text{A.27})$$

e

$$\psi_{(0)} = \psi_{(0)}(\lambda), \quad (\text{A.28})$$

onde o subscrito 0 indica o estado fundamental do sistema estudado.

Expandindo $E_{(0)}$ e $\psi_{(0)}$ em torno de $\lambda = 0$ e substituindo a expansão encontrada na expressão A.23 com a utilização da expressão A.26, considerando que H e $H^{(0)}$ sejam hermitianos e que as autofunções não perturbadas sejam ortonormais, igualando os termos da mesma ordem em λ , expandindo $\psi_{(0)}^{(1)}$ na base $\{\psi_{(i)}^{(0)}\}$ e após algumas manipulações matemática, pode-se obter as correções para a energia e para a função de onda de diversas ordem. Por exemplo, a correção de segunda ordem na energia é dada por:

$$E_{(0)}^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{| \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle |^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (\text{A.29})$$

A.8 Cálculo da Energia de Coesão ($E_{\text{coh/at}}$)

As energias de coesão para alguns sistemas estudados neste trabalho, foram obtidas por meio da expressão abaixo:

$$E_{\text{coh/at}} = \left| \frac{E_{\text{total}} - \sum n E_{\text{átomos}}}{M} \right| \quad (\text{A.30})$$

onde, M na expressão acima, representa o número total de átomos pesado, n o número de átomo de uma determinada espécie química e $E_{\text{átomos}}$ é a energia da espécie química, isolada.

A energia de coesão por átomo, representa a energia necessária para separar todos os átomos de um determinado sistema ligado e levá-los a uma distância infinita uns dos outros.

A.9 Espectro no Infravermelho e Raman da Molécula de Coroneno

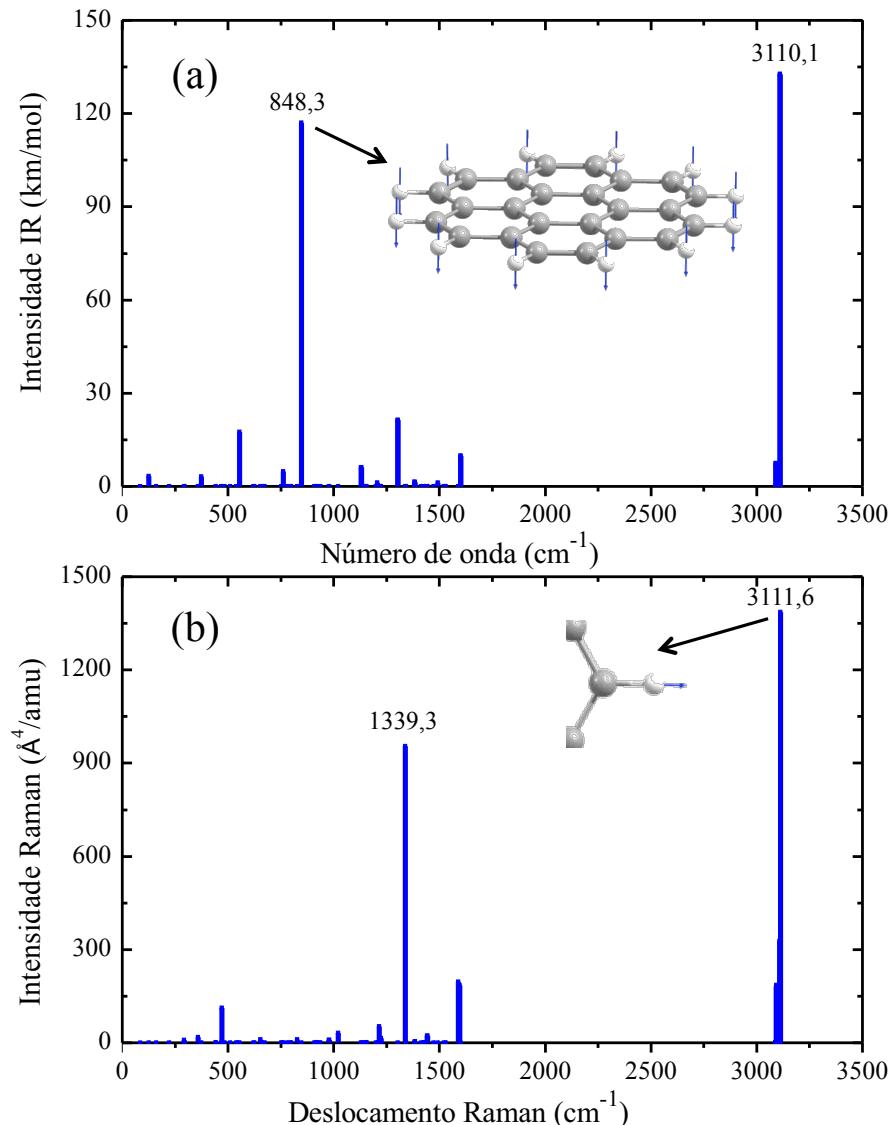


Figura A.1: (a) espectro no infravermelho e (b) espectro Raman de uma molécula isolada de coroneno.

A.10 Propriedades de Espalhamentos Raman

Quando um feixe de luz incide sobre uma molécula, o mesmo é espalhado através da molécula, em direções diferentes da direção de incidência. Quando a frequência da luz

espalhamento é diferente da frequência da luz incidente, este processo é denominado de espalhamento Raman.

A radiação eletromagnética está associada a um campo elétrico que oscila transversalmente. No caso da luz natural, que não é polarizada, todas as direções transversais para o campo elétrico são igualmente prováveis, porém, se o campo está confinado sobre um plano, ou seja, para a luz plano-polarizada, o campo elétrico oscilará apenas em uma direção.

De forma geral, as intensidades das componentes plano-polarizada da luz espalhada não são iguais. Supondo, que a luz espalhada se propaga ao longo do eixo x, a razão das componentes da intensidade na direção y (I_y) e na direção z (I_z) é chamada taxa de despolarização do espalhamento Raman (ρ). Se a luz incidente é a luz natural, a taxa de despolarização fica:

$$\rho_n = \frac{I_y}{I_z} \quad (\text{A.31})$$

onde, o índice n se refere a luz natural.

Caso a luz incidente seja polarizada, existirão dois casos muito importantes de serem analisados. O primeiro caso, é quando a luz incidente está polarizada de tal forma que o vetor campo elétrico seja perpendicular ao plano de espalhamento e no segundo caso, é quando a luz incidente está polarizada de tal forma que o vetor campo elétrico seja paralelo ao plano de espalhamento. Supondo que o plano de espalhamento seja o plano xy , a taxa de despolarização para este dois casos, são dadas por:

$$\rho_{p\perp} = \left(\frac{\alpha'_{yz}}{\alpha'_{zz}} \right) \quad (\text{A.32})$$

e

$$\rho_{p//} = \left(\frac{\alpha'_{yx}}{\alpha'_{zx}} \right) \quad (\text{A.33})$$

onde $\rho_{p\perp}$ e $\rho_{p//}$ refere-se à taxa de despolarização para o vetor campo elétrico perpendicular e paralelo ao plano de espalhamento, respectivamente, e α' é a derivada da

polarizabilidade.

Sendo $\bar{\alpha}'$ o valor médio de α' , que é dado por:

$$\bar{\alpha}' = \frac{1}{3}(\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}) \quad (\text{A.34})$$

e $\Delta\alpha'$ a anisotropia, que é dado por:

$$(\Delta\alpha')^2 = \frac{1}{2}[(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2] + 3[(\alpha'_{xy})^2 + (\alpha'_{xz})^2 + (\alpha'_{yz})^2] \quad (\text{A.35})$$

é possível escrever as taxas de despolarização, ρ_n e $\rho_{p\perp}$, em termos destas quantidades:

$$\rho_n = \frac{6(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2} \quad (\text{A.36})$$

e

$$\rho_{p\perp} = \frac{3(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 4(\Delta\alpha')^2}. \quad (\text{A.37})$$

Para o caso em que $\bar{\alpha}'$ se anula com $\Delta\alpha'$ diferente de zero, ρ_n e $\rho_{p\perp}$ terão valor máximo de $\frac{6}{7}$ e $\frac{3}{4}$, respectivamente. Para este caso, quando ρ_n é máxima, a linha Raman é descrita como despolarizada.

A.11 Índices de Reatividade Química

No contexto dos orbitais de Kohn-Sham, o potencial químico (μ) e a dureza química (η), são definidos como[131] são definidos como:

$$\mu = (\varepsilon_L + \varepsilon_H)/2; \quad (\text{A.38})$$

e

$$\eta = (\varepsilon_L - \varepsilon_H), \quad (\text{A.39})$$

onde ε_L e ε_H são as energias de Kohn-Sham para o LUMO e HOMO, respectivamente. O índice η , geralmente é interpretado como a resistência da espécie química em perturbações elétricas em sua configuração eletrônica. A eletrofilicidade ω é definida por Parr [131], como:

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (\text{A.40})$$

este índice mede a capacidade do sistema aceitar o máximo de eletrons em um reservatório de elétrons.

Apêndice B

Artigos Publicados e em Preparação

I - R. Rivelino, Renato B. dos Santos, and F. de Brito Mota, G. K. Gueorguiev. *Conformational Effects on Structure, Electron States, and Raman Scattering Properties of Linear Carbon Chains Terminated by Graphene-Like Pieces*, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 16367.

II - Renato B. dos Santos, R. Rivelino, F. de Brito Mota, and G. K. Gueorguiev, *Effects of N doping on the electronic properties of a small carbon atomic chain with distinct sp^2 terminations: A first-principles study*, Phys. Rev. B 84, 075417 (2011).

III - Renato B. dos Santos, R. Rivelino, F. de Brito Mota, and G. K. Gueorguiev, *Effect of electric field on the electronic properties of a small carbon atomic chain Terminated by graphene-like pieces*, Em preparação.

IV - Toshihiko Fujimori, Renato Batista dos Santos, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Katsumi Kaneko, and David Tománek, *Formation and Properties of Selenium Double-Helices inside Double-Wall Carbon Nanotubes: Experiment and Theory*, Acs Nano 7(6), 5607 (2013).

V - R B dos Santos, R Rivelino, F de Brito Mota, G K Gueorguiev and A Kakanakova-Georgieva, *Dopant species with Al-Si and N-Si bonding in the MOCVD of AlN implementing trimethylaluminum, ammonia and silane*, J. Phys. D: Appl. Phys. 48, 295104 (2015).

VI - Renato B. dos Santos, R. Rivelino, F. de Brito Mota, A. Kakanakova-Georgieva and G. K. Gueorguiev, *Feasibility of novel $(H_3C)_nX(SiH_3)_3 - n$ compounds ($X = B, Al, Ga, In$): structure, stability, reactivity, and Raman characterization from ab initio calculations*, Dalton Trans. 44, 3356 (2015).

VII - Renato B. dos Santos, Roberto Rivelino, Fernando de B. Mota, and Gueorgui K. Gueorguiev, *Exploring Hydrogenation and Fluorination in Curved 2D Carbon Systems: A Density Functional Theory Study on Corannulene*, J. Phys. Chem. A 116, 9080 (2012).

VIII - Renato B. dos Santos, F. de Brito Mota, R. Rivelino, A. Kakanakova-Georgieva, and G. K. Gueorguiev, *Few-layer h-AlN/graphene van der Waals stacking sequences: An ab-initio study of structural, interaction and electronic properties*, Em preparação.

Conformational Effects on Structure, Electron States, and Raman Scattering Properties of Linear Carbon Chains Terminated by Graphene-Like Pieces

R. Rivelino,* Renato B. dos Santos, and F. de Brito Mota

Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210-340 Salvador, Bahia, Brazil

G. K. Gueorguiev*

Department of Physics, Chemistry and Biology, IFM, Linköping University, SE-58183 Linköping, Sweden

Received: July 16, 2010; Revised Manuscript Received: August 19, 2010

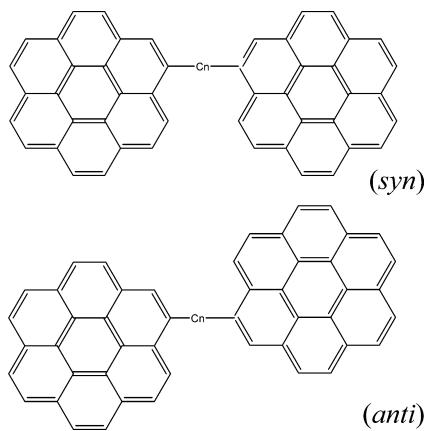
Carbon nanowires made of long linear atomic chains have attracted considerable interest due to their potential applications in nanoelectronics. We report a theoretical characterization of assemblies with good prospects for chemical synthesis made of two coronene molecules (graphene-like pieces) bridged by carbon linear chains with distinct sizes and parities. Our calculations are performed within all-electron density functional theory. We examine the effects of two conformations (syn and anti) of the terminal anchor pieces, representing energy minima for these systems, on the properties of the carbon chains. The calculated electronic states reveal that simplified chemical models such as those based on cumulenes or polyynes are not appropriate to describe the linear chains with sp^2 terminations. For these types of atomic chains, we find that the electronic ground state of the odd-numbered chains is spin polarized. Vibrational properties of all these chains are studied by calculating Raman scattering and infrared spectra. We show that syn and anti conformations of the graphene-like terminations lead to important effects in the vibrational features of the chains, detectable by the Raman light-scattering depolarization.

Introduction

Structures made of carbon atoms have been exploited to the utmost both theoretically and experimentally.^{1–4} Among these promising materials for the carbon-based nanoelectronics,⁵ fullerenes, nanotubes, and graphene have played a remarkable role.⁶ However, the ultimate limit for the top-to-down nanofabrication approach is the atomic scale. For this reason, linear carbon chains are also expected to work as important pieces for building nanodevices.⁷ In particular, studies of electron transport through carbon atomic wires in nanotube junctions have revealed nonlinear transport phenomena such as negative differential resistance.^{8,9} Also, long one-dimensional carbon chains have been observed inside multiwalled carbon nanotubes¹⁰ and have been studied theoretically.¹¹ At the present time, freestanding carbon atomic chains have been produced by electron irradiation of graphene nanoribbons.¹² Interestingly, field-emission electron microscopy of high resolution has been employed to directly imaging the atomic orbitals of the end atom in freestanding carbon atomic chains.^{13,14} Yet, probing the symmetry of the electronic states of a linear chain has been only possible from theoretical calculations.

Although sp^2 -terminated carbon chains have presented good structural stability, extending up to few nanometers, the features of their electronic structure (e.g., polyyne- or cumulene-type) are not yet experimentally well established.¹² Furthermore, accurate calculations of the electronic structure and vibrational properties of these one-dimensional chains connected between extended terminations are still awaiting a systematic characterization and understanding. In this sense, we propose a bottom-up scheme using molecular assemblies containing different sizes

of linear carbon chains. Our systems are also related to the chains formed in graphene nanoribbons,¹² and by consisting of well-defined structures their study allows further understanding of the properties of carbon chains. To mimic the two-dimensional contacts we employ two coronene molecules, which have successfully been employed to represent graphene clusters in other studies.^{15,16} Thus, our systems result in assemblies with good prospects for synthesizability consisting of the coronene–C_n–coronene type (sketch, illustrated below), which can be seen as a useful prototype of a graphene-based switch with carbon atomic chains bridging the junctions.¹⁷ Even though these structures are not synthesized yet, it is hoped that present findings will stimulate both synthesis attempts and further theoretical studies.



* To whom correspondence should be addressed. E-mail: (R.R.) rivelino@ufba.br, (G.K.G.) gekos@ifm.liu.se.

In this paper, we employ density functional theory (DFT) to investigate the structural, electronic, and vibrational properties of finite linear carbon strings stabilized by graphene-like terminations. We explore how the properties of the linear chains are influenced by their number of carbon atoms (analyzing the formation of even- and odd-numbered chains), and by the conformation of the graphene-like contacts. We obtain structures representing true energy minima for these systems and we show that the electronic ground state of the even chains gives total spin zero (a singlet), while for the odd chains the ground state is spin polarized (a triplet). In addition, we find that different conformations lead to important changes in the vibrational spectra of the linear chains, as demonstrated by Raman scattering spectroscopy. By considering the end effect, the different properties between the odd and even carbon chains are analyzed and explained.

Method and Calculations

Our calculations have been carried out with all-electron DFT in the generalized gradient approximation (GGA) using the BLYP scheme.^{18–20} Two types of conformations of the coronene–C_n–coronene structures (sketch) were considered and they were fully optimized at this level of calculation, combined with the 6-31G(d,p) Gaussian-type basis set, as a compromise between accuracy and capability to treat larger related systems in the future. After structural optimization of the molecules containing carbon chains (–C_n–) units with n = 3 to 6, frequency calculations within the harmonic approximation were carried out to obtain both infrared (IR) and Raman vibrational spectra.

The Raman light-scattering properties for the vibrational modes of the chains in these systems have been also computed within DFT. The differential cross section for the static Raman scattering, observed at right angles to the incident linearly polarized beam, is completely determined by the Raman activities²¹ A_{pL} = 45(̄̄')² + 7(Δ̄̄')² and A_{pLL} = 6(Δ̄̄')², where ̄̄' and Δ̄̄' are the derivatives of the mean dipole polarizability and its anisotropy.²² We have calculated these quantities, together with their depolarization ratios (or degrees of depolarization) for both plane polarized and natural light. These are given by ρ_p = 3(Δ̄̄')²/[45(̄̄')² + 4(Δ̄̄')²] and ρ_n = 6(Δ̄̄')²/[45(̄̄')² + 7(Δ̄̄')²], respectively. The maximum value of ρ is obtained for ̄̄' = 0; that is, ρ_p^{max} = 3/4 and ρ_n^{max} = 6/7. For completeness, the depolarization for circularly polarized light is defined as ρ_c = ρ_n(1 - ρ_n) with the maximum depolarization value being ρ_c^{max} = 6.

Results and Discussion

For all the optimized structures with distinct conformations (as displayed in Figure 1), the carbon chains exhibit significant bond length alternation (BLA) (see Figure 2), which depends on their size and parity. On the other hand, the BLA exhibits no dependence on the specific conformation (syn or anti) of the contacts, thus suggesting stability of the chains for both syn and anti conformations. Indeed, the calculated relative energies between syn and anti structures are not sizable. For the smallest chain (–C₃–) considered in our series, we find a bond length at the contact of 1.401 Å, whereas the two subsequent bond lengths are 1.286 Å. For the next odd chain (–C₅–), the C–C distance at the contact increases to 1.406 Å, while the second one is reduced to 1.266 Å, and the third one is 1.308 Å. In the even-numbered chains, we find that the first one (–C₄–) in our series exhibits bond length values of 1.420, 1.238, 1.355, 1.238, and 1.420 Å, respectively, from one end to the other (C1 to C6

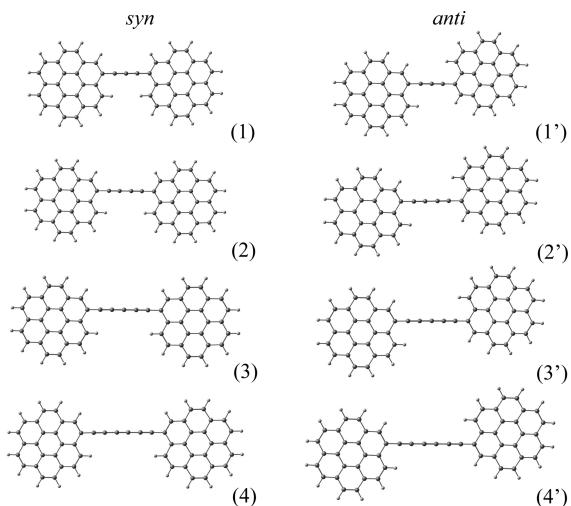


Figure 1. Optimized structures of the coronene–C_n–coronene species. Panels (1–4) correspond to the –C_n– chains in the syn conformations, while panels (1'–4') correspond to –C_n– chains in the anti conformations.

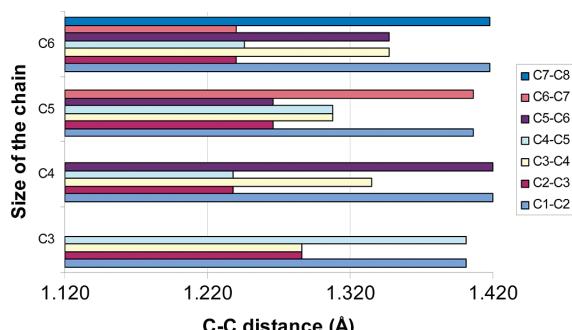


Figure 2. Bond length alternation (BLA) of all the C–C bonds along the linear chains. The bonds start from the left end with carbon atoms numbered from C1 to C8 (in the case of the largest chain).

in Figure 2). Similarly, the next even chain (–C₆–) shows values of 1.418, 1.240, 1.347, 1.246, 1.347, 1.240, and 1.418 Å, respectively, (C1 to C8 in Figure 2). For detailed list of bond length values see Table S1 in Supporting Information.

We note that these carbon chains exhibit unusual BLAs, differing from those expected for cumulenes (with double C–C bonds) or polyynes (with alternating single and triple C–C bonds). Because of the single bond type termination, one could expect the formation of even chain structures closely resembling a polyyne. However, by examining the structures of –C₄– and –C₆– we observe a BLA that varies significantly from one structure to the other. As shown in Figure 2, regarding the even chains our calculated pattern does not correspond exactly to alternating single and triple C–C bonds. It is interesting, however, to note that in the case of –C₃– we found a species of cumulene-type with single bond termination. On the other hand, in the case of –C₅– there is a kind of “frustration” in the pattern containing double C–C bonds (see Figure 3). Indeed, as noticed by Ravagnan et al.²³ cumulenes- or polyynes-based models seem to be oversimplified for describing the electronic structure of carbon chains with sp² terminations. Most importantly, our results show that the largest bond length occurs at the contacts with the graphene-like pieces; this is in agreement

Linear Carbon Chains Terminated by Graphene-Like Pieces

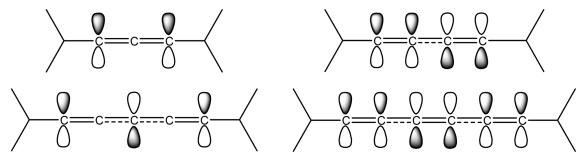


Figure 3. Diagram of the highest occupied orbitals of odd- and even-numbered carbon chains, $-C_3-$ through $-C_6-$, as suggested by the present DFT calculations (see Figures 4 and 5).

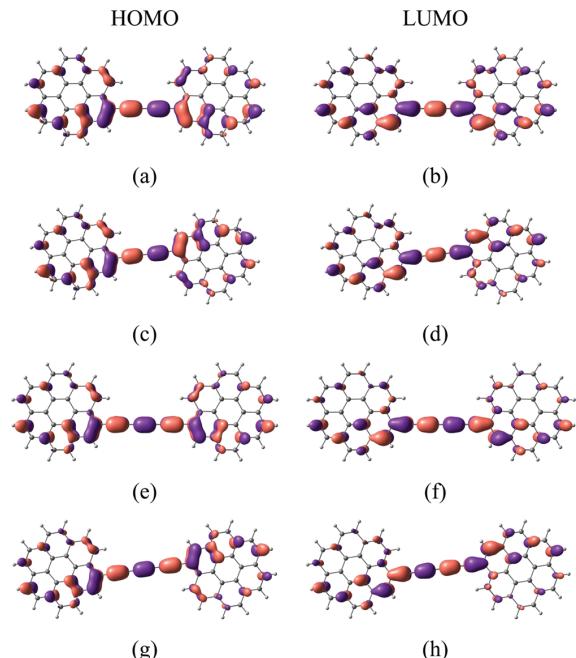


Figure 4. HOMOs and LUMOs (0.03 au) calculated for the even carbon chains. The pairs (a,b) and (c,d) correspond to $-C_4-$ in the syn and anti conformations, respectively. The pairs (e,f) and (g,h) correspond to $-C_6-$ in the syn and anti conformations, respectively.

with the experimental observation that a carbon chain tends to break at its ends, instead of in its middle.¹² Moreover, we note that the contact C–C distance suffers a small increase in going from $-C_3-$ through $-C_5-$, while it slightly decreases in going from $-C_4-$ through $-C_6-$.

Our structural analysis is in line with the calculated electronic structure of these species. By examining the frontier orbitals displayed in Figures 4 and 5, the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) of the even chains are concentrated on alternating C–C bonds, with less electron density at the contact bond (Figure 4). On the contrary, the singly occupied molecular orbitals (SOMOs) or (α -HOMO) of the odd chains are concentrated on alternating carbon atoms, containing some electron density at the contact bond (Figure 5). Thus, we note two tendencies for the charge redistribution at the ends of these chains containing two sp^2 terminations, as observed for small even- and odd-numbered carbon chains stabilized by hydrogen terminations:²⁴

(i) In the case of the even chains, the charge redistribution enlarges the bond length at the contact, which decreases with the increasing number of carbon atoms.

(ii) In the case of the odd chains, the charge redistribution diminishes the bond length at the contact, which increases with the increasing number of carbon atoms.

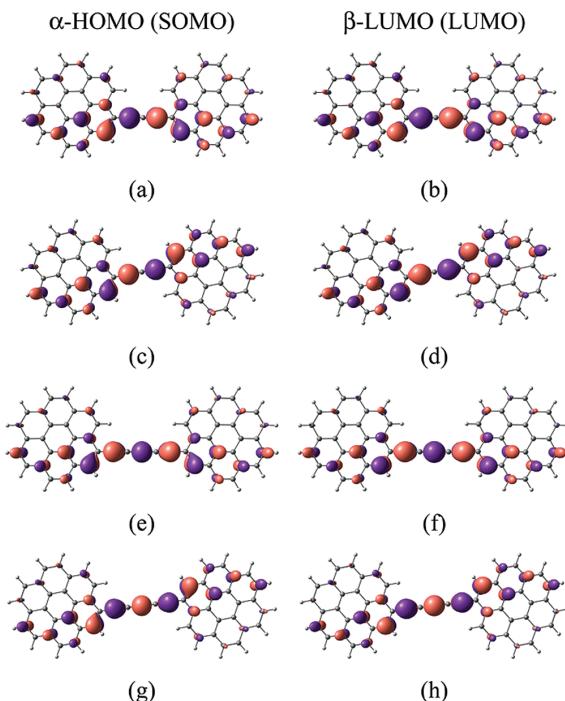


Figure 5. α -HOMOs (SOMOs) and β -LUMOs (0.03 au) calculated for the odd carbon chains. The pairs (a,b) and (c,d) correspond to $-C_3-$ in the syn and anti conformations, respectively. The pairs (e,f) and (g,h) correspond to $-C_5-$ in the syn and anti conformations, respectively.

Considering the differences in energy of the occupied frontier orbitals with respect to the lower unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of our systems, we obtain a clear evidence for decreasing HOMO–LUMO gaps with the increasing number of carbon atoms for the even chains. For example, we obtain values of 1.97 eV for $-C_4-$ and 1.83 eV for $-C_6-$. In the case of the odd chains this gap is strongly reduced, giving values of 0.58 eV for $-C_3-$ and 0.55 eV for $-C_5-$ (see MO diagrams in Supporting Information Figure S1). At this point it is important to mention that while the electronic ground state of the even chains is a singlet, the odd chains are stable only for higher spin multiplicity, that is, a triplet. As a consequence of this paramagnetism, localized electronic states can appear near the Fermi level of $-C_3-$ and $-C_5-$, corresponding to dangling bonds. Also, considering small CH_2 or CPh_2 terminated even carbon chains, Ravagnan et al.²³ have pointed out a magnetic instability due to the torsional strain. They obtained small electronic gaps for the spin polarized structures with torsional angle of approximately 79°. In our case, considering graphenelike sp^2 terminations, we note a similar effect for nonstaggered odd chains. The quasi-degeneracy of our calculated band gaps is also confirmed by the spatial similarity between the α -HOMO (SOMO) and the β -LUMO (LUMO) of the odd chains (Figures 5 and Supporting Information S1).

All the structures displayed in Figure 1 have been confirmed as true energy minima with no sizable difference in the relative energies between syn and anti conformations. Their calculated vibrational frequencies and corresponding IR spectra are given in Supporting Information. In general, the computed vibrational spectra of these species present several long-wavelength modes that strongly depend on the type of conformation (anti or syn) and on the size of the chain. Other low frequencies fall in the

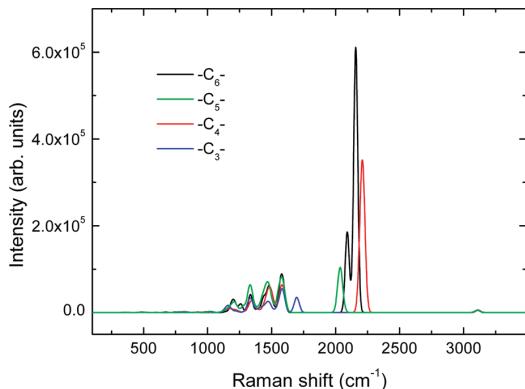


Figure 6. Calculated Raman spectra for different sizes and parities of the sp^2 -terminated carbon chains.

same range as the vibrations of the isolated coronene molecule (Supporting Information). Usually, the vibrational properties of carbon chains have been characterized extensively by Raman scattering experiments.^{25,26} Also, DFT calculations have recently been employed to identify cumulenic chains.²⁷ To facilitate comparisons to future experimental Raman studies of sp^2 -terminated chains, we report the calculated Raman scattering spectra (Figure 6) for the coronene- $-\text{C}_n-$ -coronene. Their most typical features appear in the $1100\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$ spectral range, where Raman active vibrational modes of the linear structures are predicted to be at 1696 cm^{-1} for $-\text{C}_3-$ and in the $1990\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$ range from $-\text{C}_4-$ through $-\text{C}_6-$. The calculated values for the latter modes are in good agreement with the experimental assignments in the $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ range for other types of short linear carbon chains²³ and also in $1800\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ range for linear carbon structures stabilized in a solid Ag nanoparticle assembly.²⁵ Interestingly, in the case of the even chains, we note that as the size increases, the strongest intensity shifts to lower frequencies (see Figure 6). This is in agreement with the behavior observed for hydrogen-terminated polyyne chain solutions.²⁶ In this sense, the even chains appear to resemble polyyne-type structures^{27,28} (see Figures 3 and 4).

It is noteworthy, however, that $-\text{C}_3-$ presents a relatively small Raman activity for the symmetric stretching ($\bar{\text{C}}-\text{C}-\bar{\text{C}}$) at 1696 cm^{-1} . This leads to a red shift of 340 cm^{-1} , comparing to the equivalent mode ($\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}-\text{C}-\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}$) in $-\text{C}_5-$ at 2036 cm^{-1} , which indicates that this small chain ($-\text{C}_3-$) is more strained between the two coronene molecules. Also, these odd chains are consistent with the cumulene-type model containing dangling bonds, as shown in Figure 3. In general, we observe that these spin-polarized chains exhibit small Raman activities, as compared to the closed shell chains (Figure 6). Regarding the $-\text{C}_4-$ unit we note a significant effect in the Raman-active vibrational mode calculated at 2206 cm^{-1} , which, for example, could influence the electron transport in this small even chain.²⁹ Depending on the conformation of the terminal contacts the symmetric longitudinal mode ($\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}$) of isomer (2) changes to an asymmetric transversal mode (parallel to the coronene plane) in isomer (2') (Figure 1). Interestingly, at the present level of calculation, these modes possess the same vibrational frequencies (see Figure S6 in Supporting Information).

A similar effect is also observed for the low-frequency modes with small or negligible Raman activities; for example, at 168 and 353 cm^{-1} , which are longitudinal in the anti conformation,

TABLE 1: Calculated Intensities (A) and Depolarization Ratios for Both Plane-Polarized (ρ_p) and Natural (ρ_n) Light for the Most Raman-Active Longitudinal^a Modes of the Linear Carbon Chains for syn (anti) Conformations

unit	mode (cm ⁻¹)	A (Å ⁴ /amu)	ρ_p	ρ_n
$-\text{C}_3-$	1696 (1697)	34962 (36738)	0.329 (0.330)	0.495 (0.497)
$-\text{C}_4-$	2206 (2206)	339503 (352219)	0.332 (0.333)	0.499 (0.499)
$-\text{C}_5-$	2036 (2035)	104043 (107598)	0.332 (0.333)	0.499 (0.499)
$-\text{C}_6-$	2091 (2091)	185727 (191455)	0.332 (0.332)	0.498 (0.499)
$-\text{C}_6-$	2157 (2158)	611032 (624339)	0.333 (0.333)	0.499 (0.500)

^a A transition for a transversal mode is observed in the case of $-\text{C}_3-$ (anti).

TABLE 2: Calculated Intensities and Depolarization Ratios for Some Selected Low-Frequency Transversal Modes (Parallel to the Coronene Plane) of the $-\text{C}_6-$ Unit in syn (anti) Conformations

mode (cm ⁻¹)	A (Å ⁴ /amu)	ρ_p	ρ_n
90 (93)	0.6 (0)	0.114 (0.642)	0.204 (0.782)
221 (221)	0.4 (43)	0.750 (0.320)	0.857 (0.484)
325 (325)	195 (0)	0.330 (0.746)	0.496 (0.855)
350 (350)	0.03 (182)	0.732 (0.341)	0.845 (0.508)
542 (548)	20 (0)	0.356 (0.748)	0.525 (0.856)
642 (641)	1.1 (0)	0.750 (0.392)	0.857 (0.564)
780 (781)	24 (82)	0.750 (0.493)	0.857 (0.661)
784 ^a	16	0.750	0.857
923 (922) ^b	217 (248)	0.750 (0.750)	0.857 (0.857)

^a A similar mode corresponding to this frequency is not found for the anti conformation. ^b This depolarized vibrational mode is perpendicular to the coronene plane.

exhibiting zero intensities, and transversal (parallel to the coronene plane) in the syn conformation, exhibiting 21 and 139 Å⁴/amu, respectively. This can be attributed to a torsional strain effect in the $-\text{C}_4-$ unit. In the case of $-\text{C}_6-$ these inversions in the vibrational modes are not observed, and in fact there are two Raman-active modes (Figure 6) consisting in longitudinal stretching, that is, ($\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}$) at 2091 cm^{-1} and ($\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}-\bar{\text{C}}$) at 2157 cm^{-1} in both isomers (3) and (3') (Figure 1).

As a complement of the Raman spectra, depolarization ratios are also calculated at the BLYP/6-31G(d,p) level of DFT. These are differential inelastic scattering properties that depend on each normal vibration mode of the analyzed system.²¹ Thus, we report only the degrees of depolarization of planar and natural incident light (ρ_p and ρ_n , respectively) for some selected vibrational modes of the carbon chain (Tables 1 and 2). In Table 1, we list the scattering properties related to the most Raman-active vibrational modes of the linear carbon chains. As expected, all these symmetric modes are less depolarized, producing invariably depolarization ratios of about 0.33 for polarized light and 0.50 for natural light, while their corresponding maximum values for the completely depolarized bands are 0.75 and 0.86, respectively. The similar depolarization degrees of these modes are in agreement with the largest cross-section for the inelastic scattered light transition. In fact, significant spectral differences in these chains are observed only in their intensities of Raman scattering, as shown in Table 1.

In Table 2 we list some typical longitudinal string modes (parallel to the coronene plane) giving small or vanishing Raman activities for the $-\text{C}_6-$ unit, depending on the conformation. For example, it is interesting to observe that for the vibrational mode at 325 cm^{-1} only the syn conformation gives a sizable Raman activity (i.e., $195\text{ \AA}^4/\text{amu}$). On

Linear Carbon Chains Terminated by Graphene-Like Pieces

the contrary, at 350 cm^{-1} only the anti conformation presents a sizable intensity of $184\text{ \AA}^4/\text{amu}$. Of course, these results are in line with the type of symmetry of the considered systems. Then, we clearly observe a second-order effect, due to the conformation of the terminal contacts, in the vibration modes of larger carbon chains. For these two cases, the degrees of depolarization, ρ_p and ρ_n , exhibit values of $0.33\text{--}0.34$ and 0.50 , respectively, only as the modes show some Raman activity. In the case of vanishing Raman-active modes, the degrees of depolarization of both modes (at 325 and 350 cm^{-1}) exhibit practically maximum values; that is, the bands are depolarized (see Table 2). Notwithstanding, there is a common Raman-active vibrational mode (perpendicular to the coronene planes) for both $-\text{C}_6-$ isomers syn (anti) at 923 (922) cm^{-1} with intensities of 217 (248) $\text{\AA}^4/\text{amu}$ for which the bands are also completely depolarized.

Conclusions

We have carried out a detailed DFT-based study of the structural, electronic, and vibrational properties of linear carbon chains formed between graphene-like contacts, where molecules of coronene are used to mimic the graphene pieces. The theoretical results presented here suggest that relatively large ($\sim 1\text{ nm}$) chains are stabilized by bonding to graphene-like terminations. Furthermore, these assemblies appear to have good prospects for chemical synthesis in a bottom-up nanofabrication of low-dimensional carbon-based devices, since coronene molecules are readily available from organic synthesis. Also there is a growing interest in experimental studies involving assembly of nanostructures containing linear carbon chains.

We have examined the impact of two conformations (syn and anti), which represent energy minima for these systems, on the properties of chains with distinct sizes and parities. It is found that the electronic states of these chains do not depend on the conformations. Also, the electronic ground state of odd-numbered chains is spin polarized, as is well-known for hydrogen-terminated odd chains, that is, HC_{2n+1}H . This leads to a specific electron distribution in the odd chains, exhibiting conductive states near the Fermi level. On the other hand, the even chains closely resemble polyyynes and exhibit semiconducting HOMO–LUMO gaps. As expected, for small even- and odd-numbered carbon chains, the electronic properties can often differ extensively depending on the parity.

Also a complete vibrational analysis for these systems has been performed and their IR and Raman spectra reported. We have noticed that in the case of the $-\text{C}_4-$ unit the type of conformation can dramatically influence the vibrational modes of its structural isomers. Such an effect is lessened in larger chains, for example, in $-\text{C}_6-$, for which we have observed a second order effect in the Raman scattering properties. These results provide new clues for the interpretation of Raman scattering experiments and may help to identify specific vibrational modes of carbon linear chains formed in graphene nanoribbons. Such theoretical predictions can guide future synthesis and deposition experiments of graphene-like molecules containing freestanding carbon chains.

Acknowledgment. This work was supported by the Institutional Grants for Younger Researchers Program (Project YR2009-7017: Developing a flexible theoretical approach for designing inherently nanostructured and cluster-assembled materials) from the Swedish Foundation for International

Cooperation in Higher Education (STINT), and by the Swedish Research Council (VR). R.R. and F.deB.M. acknowledge the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) of Brazil (Grant 550311/2007-6). Part of the computations was performed at CENAPAD, Campinas-SP, Brazil.

Supporting Information Available: Calculated MO diagrams for $-\text{C}_3-$ and $-\text{C}_6-$, IR and Raman spectra for the coronene molecule, IR spectra for the linear chains (syn and anti), as well as an illustration of the mode calculated at 2206 cm^{-1} for $-\text{C}_4-$. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) Qin, L.-C.; Zhao, X.; Hirahara, K.; Miyamoto, Y.; Ando, Y.; Iijima, S. *Nature* **2000**, *402*, 50.
- (2) Troiani, H. E.; Miki-Yoshida, M.; Camacho-Bragado, G. A.; Marques, M. A. L.; Rubio, A.; Ascencio, J. A.; Jose-Yacaman, M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 751.
- (3) Neto, A. H. C.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109.
- (4) Rao, C. N. R.; Sood, A. K.; Voggu, R.; Subrahmanyam, K. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 572.
- (5) Burghard, M.; Klauk, H.; Kern, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2586.
- (6) Benedek, G.; Milani, P.; Ralchenko, V. G. *Nanostructured Carbon for Advanced Applications*, *NATO Science Series*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2001.
- (7) Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; García-Suárez, V. M.; Lambert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15647.
- (8) Khoo, K. H.; Neaton, J. B.; Son, Y. W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2900.
- (9) Yuzvinsky, T. D.; Mickelson, W.; Aloni, S.; Begtrup, G. E.; Kis, A.; Zettl, A. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2718.
- (10) Zhao, X.; Ando, Y.; Liu, Y.; Jinno, M.; Suzuki, T. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 187401.
- (11) Fan, X.; Liu, L.; Lin, J. Y.; Shen, Z.; Kuo, J.-L. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3788.
- (12) Jin, C.; Lan, H.; Peng, L.; Suenaga, K.; Iijima, S. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 205501.
- (13) Mikhailovskij, I. M.; Sadanov, E. V.; Mazilova, T. I.; Ksenofontov, V. A.; Velicodnaja, O. A. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 165404.
- (14) Mazilova, T. I.; Mikhailovskij, I. M.; Ksenofontov, V. A.; Sadanov, E. V. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 774.
- (15) Radovic, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17166.
- (16) Psogogiannakis, G. M.; Froudakis, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15133.
- (17) Standley, B.; Bao, W.; Zhang, H.; Bruck, J.; Lau, C. N.; Bockrath, M. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3345.
- (18) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (19) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (20) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (21) Rivelino, R.; Malaspina, T.; Fileti, E. E. *Phys. Rev. A* **2009**, *79*, 013201, and references therein.
- (22) As usual, the Raman intensity associated with the plane-polarized light, A_p , has been split into two orthogonal parts, $A_{p\perp}$, which corresponds to the light polarized perpendicularly to the scattering plane, and A_{pl} , which corresponds to the light polarized in the plane of scattering.

- (23) Ravagnan, L.; Manini, N.; Cinquanta, E.; Onida, G.; Sangalli, D.; Motta, C.; Devetta, M.; Bordoni, A.; Piseri, P.; Milani, P. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 245502.
- (24) Horný, L.; Petracó, N. D. K.; Schaefer, H. F., III *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14716.
- (25) Casari, C. S.; Russo, V.; Bassi, A. L.; Bottani, C. E.; Cataldo, F.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Del Zoppo, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 013111.
- (26) Tabata, H.; Fujii, M.; Hayashi, S.; Doi, T.; Wakabayashi, T. *Carbon* **2006**, *44*, 3168.
- (27) Innocenti, F.; Milani, A.; Castiglioni, C. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 226.
- (28) Hobi, E., Jr.; Pontes, R. B.; Fazzio, A.; da Silva, A. J. R. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 201406(R).
- (29) Mishchenko, A.; Vonlanthen, D.; Meded, V.; Bürkle, M.; Li, C.; Pobelov, I. V.; Bagrets, A.; Viljas, J. K.; Pauly, F.; Evers, F.; Mayor, M.; Wandlowski, T. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 156.

JP1066154

Effects of N doping on the electronic properties of a small carbon atomic chain with distinct sp^2 terminations: A first-principles study

Renato B. dos Santos,^{1,*} R. Rivelino,^{1,†} F. de Brito Mota,¹ and G. K. Gueorguiev^{2,‡}

¹*Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210-340 Salvador, Bahia, Brazil*

²*Department of Physics, Chemistry and Biology, IFM, Linköping University, SE-58183 Linköping, Sweden*

(Received 10 May 2011; revised manuscript received 17 June 2011; published 5 August 2011)

Carbon nanostructures consisting of corannulene/coronene-like pieces connected by atomic chains and doped with nitrogen atoms have been addressed by carrying out first-principles calculations within the framework of the spin-polarized density functional theory. Our results show that the conformation, charge distributions, and spin states are significantly influenced by the nitrogen incorporation in comparison to these characteristics of similar pure carbon structures. Higher concentration of incorporated nitrogen leads to a smaller highest occupied molecular orbital–lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) gap and different conductive states near the Fermi level. In turn the different location of the N-incorporation sites allows switching on and off of the π -electron magnetism in these systems. We found that the rotational deformation of the terminations with respect to the carbon chain depends on the number and the location of the incorporated N atoms. The most stable N-doped structures exhibit a relative rotation of the terminations of approximately 90 degrees. These findings indicate that by controllable N doping one can tune the conducting channel of carbon chains connected to sp^2 terminations; thus obtaining low band-gap nano-units.

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075417

PACS number(s): 73.20.At, 73.20.Hb, 71.15.Nc

I. INTRODUCTION

The substitution of carbon by nitrogen in carbon-based nano-structured materials is perceived as a possibility of tuning their electronic and mechanical properties^{1–3} for future applications in electronic and photonic devices. Nitrogen is an appropriate dopant for carbon-based systems, since it has a similar atomic radius as carbon and possesses 1 additional valence electron. Hence, this *n*-type doping can also lead to significant changes in the band gap of the corresponding carbon-based materials. For example, in graphene the nitrogen-doped carbon system can increase the durability and activity of a Pt catalyst,^{4,5} while in fullerene-like thin solid films the N-doped system has been found to lead to high hardness combined with a high elasticity attributable to the cross-linking between curved basal planes.⁶

The substitution of C by N in a corannulene molecule or in a pentaindenocorannulene molecule gives an increment of the absorption energy of the carbon structures. Such increment is, however, strongly dependent on the incorporation site of the nitrogen atom.⁷ In corannulene the stability of an N-doped system also depends on the nitrogen incorporation site.⁸ Density-functional theory studies of N doping of graphenelike pieces have shown that N atoms can disrupt the delocalized double bond typical for the graphene sheets, improving the Pt-catalyst binding energy.⁹

Additionally by employing first-principles calculations of the electronic properties of N-doped graphene nanoribbons (GNRs), it was found that the incorporated nitrogen atoms prefer to distribute near the nanoribbon edges, thus exhibiting an impurity state below or above the Fermi level for the N-doped GNR. Again, electronic structure details depend on the nitrogen incorporation site.¹⁰

In the present work we investigate the structural and electronic impact of N incorporation in a carbon-atomic chain connecting 2 distinct terminations with sp^2 hybridizations. In principle these types of atomic chains could be experimentally

fabricated from N-doped GNR by using a controlled electron-beam irradiation.¹¹ Our model system consists here in a corannulene–C₄–coronene structure (where –C₄– represents a one-dimensional atomic chain containing four carbon atoms). We consider between 1 and 3 nitrogen atoms occupying different carbon sites in this reference structure. In a previous work¹² we addressed the “pure carbon” coronene–C_n–coronene structure (*n* = 3–6), and we found that its electronic properties depend on its parity. Structures with an even number of C atoms in the chain are singlet (the total spin is 0) and those with an odd number of C atoms in the chain are triplet^{12,13} (the total spin is 1).

The substitution of C by N in a structure like that is also expected to significantly change its magnetic properties,¹⁴ thus providing templates with controllable magnetic properties and possible optoelectronic applications.^{15–19} The model system containing a four carbon atom chain studied in this work has been chosen because such variants of the considered systems, with an even number of carbon atoms in the chain, possess the advantage of exhibiting larger band gaps, in comparison with similar systems containing an odd number of atoms in the chain.¹² To explore a higher structural diversity of nitrogen incorporation sites we have employed 1 coronene molecule and 1 corannulene molecule at the extremities of the chain, instead of symmetric systems consisting of 2 coronene molecules or 2 corannulene molecules.

II. METHODS AND CALCULATIONS

The calculations presented here were performed within density-functional theory (DFT) in the generalized gradient approximation (GGA),²⁰ using localized basis sets. All the model structures of the corannulene–C₄–coronene type and their N-doped products were optimized according to the procedures:

(1) At the first stage we employed the Gaussian 03 code²¹ to perform all-electron calculations within the hybrid

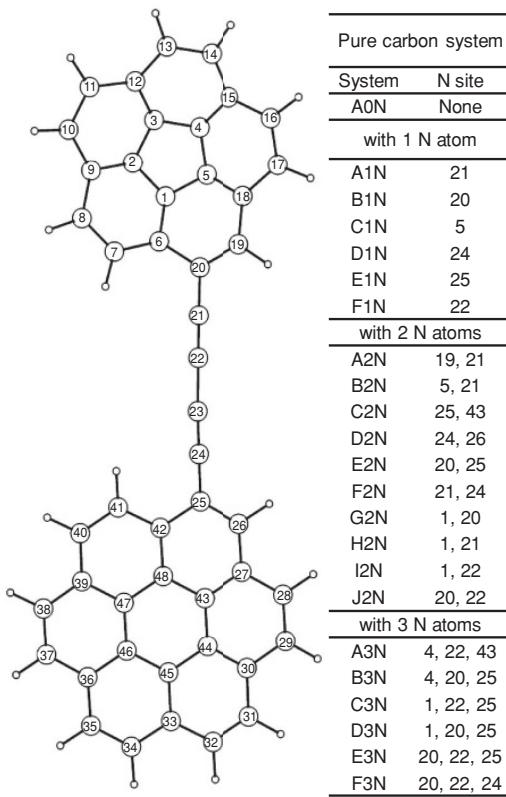


FIG. 1. Identification map introducing the labeling for all model systems. Table at the right-hand side contains the system's labels (left column) and the sites of incorporation of the N atoms (right column).

GGA B3LYP exchange-correlation functional,^{22,23} using the 6-31G(d,p) basis set. In the total 23 different structures were optimized; the first one being the pure carbon (corannulene-C₄-coronene) structure, and the remaining 22 structures resulting from substitution of selected C atom(s) by 1, 2, or 3 N atom(s) (see the nomenclature in Fig. 1). As we are dealing with large molecular systems, the Gaussian code is particularly a useful tool due especially to the fact that it provides very efficient analytic gradients for density-functional theory (DFT). This permits that the equilibrium geometry of all systems of interest are efficiently localized and additionally characterized as energy minimum structures using the harmonic frequency analysis.

(2) At the second stage all B3LYP/6-31G(d,p) optimized structures were used as input in the SIESTA program.²⁴ The advantage to switch to SIESTA for performing this task is attributable to its efficiency for treating the electronic structure of very large systems with good accuracy and also yielding a reliable interpretation of the spin-polarized electron density of states (DOS). In this case we employed the pure GGA scheme of Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE),²⁵ using norm-conserving pseudopotentials²⁶ as well as conjugate gradients algorithm for a second geometry-relaxation process. We

adopted a double ζ -pseudoatomic orbital basis set, which has been shown to be successful when addressing similar systems such as nanotubes,²⁷ nanochains,²⁸ and graphene.²⁸ After the reoptimization of all the 23 model systems, the DOS, charge density for the highest occupied molecular orbital (HOMO), and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), as well as the spin densities were calculated.

To obtain the total DOS, first we carried out spin-polarized calculations using the Gaussian 03 code,²¹ which locates a minimum structure for a fixed-spin multiplicity. The most stable structures found in this way were then submitted to the SIESTA's spin-polarized relaxation. In terms of the spin multiplicity, some of the obtained systems exhibit singlet states, while others appear in doublet or triplet states, depending on the number of dopant N atoms and their incorporation sites. The spin density is defined as the difference in the electron density of up and down electron spin densities.^{29,30}

Additionally the cohesive energy (E_{coh}) of each model system was calculated. It is defined as the energy required for breaking the system into the isolated atomic species.³¹ The cohesive energy per atom ($E_{coh/at}$) is given by

$$E_{coh/at} = -(E_{total} - n_c E_c - n_H E_H - n_N E_N)/M, \quad (1)$$

where E_{total} , E_c , E_H , and E_N are the total energies of an optimized system, an isolated carbon atom, an isolated hydrogen atom, and an isolated nitrogen atom, respectively. The coefficients n_c , n_H , and n_N represent the numbers of carbon, hydrogen, and nitrogen atoms, respectively. $M = n_c + n_N$ stays for the number of both carbon and nitrogen atoms.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 displays a scheme with the optimized undoped system. This prototypical system is quite useful as a reference (benchmark) to the structures doped with 1, 2, or 3 N atom(s). In the table provided at the right-hand side of the structure in Fig. 1 the positions of the nitrogen substitutions are listed in accordance to the pure carbon benchmark structure. Thus, each system is labeled by a symbol (left column of the table on Fig. 1). The structure bearing label A0N is the pure carbon prototype, while the structures labeled from A1N to F1N possess 1 N atom, A2N to J2N incorporate 2 N atoms, and A3N to F3N incorporate 3 N atoms. Our designation of each system (a string containing 2 letters and 1 number) uniquely identifies not only the number of N atoms incorporated but also the site(s) of the N substitutions.

In the following discussion we shall compare the electronic properties of the 22 N-doped optimized structures to the benchmark system (corannulene-C₄-coronene).

A. The benchmark system

As expected after geometry optimization the coronene part of the system conserves its planar shape, while the corannulene part maintains its usual curvature, in agreement with works by others.^{32,33} The carbon chain preserves its linear geometry but the corannulene molecule undergoes a significant rotation of about 10 degrees in relation to the coronene plane. Except for this rotational deformation, the structural properties obtained here agree with our previous results performed within all-

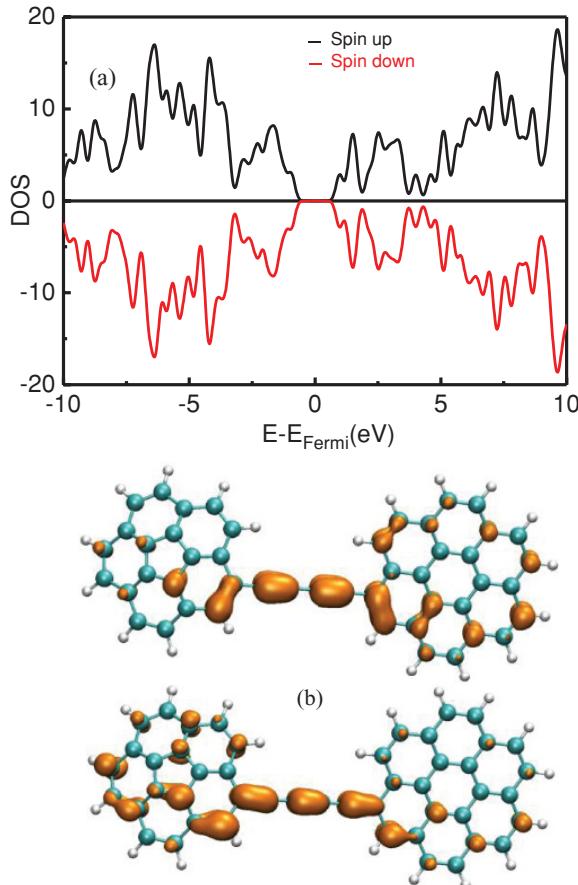


FIG. 2. (Color online) (a) Calculated spin-polarized DOS for the benchmark system A0N (a typical closed-shell system). (b) Iso-surface of the HOMO (top) and LUMO (bottom) spin densities for A0N.

electron DFT for the coronene–C_n–coronene structures ($n = 3$ –6),¹² for which the 2 coronene molecules remain in the same plane.

The bond lengths obtained in the chain part of the system, starting the sequence from the corannulene part toward the coronene part, are as follows: 1.418, 1.238, 1.355, 1.238, and 1.420 Å. While in our previous work¹² for a symmetric coronene–C₄–coronene system the sequence reads 1.420, 1.238, 1.355, 1.238, and 1.420 Å. The effect of curvature in one of the terminations (induced by the replacement of coronene for corannulene) brings a negligible change in the bond length closest to this termination. As a consequence the electronic structure of the carbon chain in both these systems is rather similar.

In Fig. 2(a) the plotting of the spin-polarized DOS of the corannulene–C₄–coronene system is shown. As expected for this structure, the up and down DOS are symmetric; i.e., there is no liquid spin in the benchmark structure because both terminations form closed-shell systems. The calculated value of the HOMO-LUMO gap is 1.92 eV, which is very similar to that (1.97 eV) obtained for the coronene–C₄–coronene

system.¹² By examining the charge density of the frontier molecular orbitals, displayed in Fig. 2(b), the HOMO density is concentrated on the alternating C–C bonds, with less electron density at the bond between the chain and either the corannulene or the coronene terminations [Fig. 2(b), top]. This result is also in agreement with our previous analysis of the frontier molecular orbitals in related systems.¹² Thus, the presence of curvature (which can be seen as a kind of geometric defect in graphenelike networks) in one of the terminations does not introduce noticeable changes in the electronic distribution of the pure carbon chain.

B. Systems incorporating 1 N atom

For the total, after taking into account the symmetries, we obtain six different systems incorporating 1 N atom; i.e., A1N to F1N, which exhaust several structural possibilities, and we consider the most noteworthy of them in the present discussion.

For the system incorporating 1 N atom, the relaxed structures exhibit distinct structural and electronic differences when compared to the benchmark system [see Fig. 2(b)]. The bond lengths near the N atom in the most cases change significantly with respect to the reference structure. In B1N the bond length 20–21 (see Fig. 1 for reading the labels) is 1.34 Å, while the equivalent bond length in the benchmark system (A0N) is 1.42 Å. In F1N the bond length 19–20 is 1.45 Å, while the equivalent bond length in A0N is 1.42 Å; i.e., a small increment of 0.03 Å attributable to the N atom incorporated at site 22. For the same system, the bond length 20–21 (next to the N substitution) is about 0.05 Å shorter in comparison to the equivalent bond length in the pure carbon system. These values illustrate that the N incorporation in such low dimensional systems changes not only the bond length close to the N site but affects the system as a whole.

It is noteworthy that the systems incorporating 1 N atom undergo a large rotational deformation when the N atom is inserted in the chain. The angle of the relative rotation of the coronene with respect to the corannulene terminations increases to approximately 90 degrees. The inclusion of 1 N atom in the pure carbon structure breaks the π -electron symmetry along the chain. Moreover, when the N atom is incorporated in the chain, the terminations suffer a large rotational deformation. This finding indicates that the lone-pair orientation in N atoms plays an important role for the electron distribution along the chain and for the geometry of the system as a whole. In contrast when the N atom is incorporated in either the coronene or corannulene terminations, the angle of relative rotation is less than 10 degrees (for comparison, the benchmark structure presents a small torsion of about 10 degrees).

In order to understand the conductivity channel in the linear chains, the spin-polarized DOS as well as the total spin densities were calculated for these 1N-doped systems. These are displayed in Fig. 3(a) for the structure A1N. The results obtained for the spin-polarized DOS indicate that the electronic ground states of all the systems incorporating 1 N atom are doublet states (see Table I). As mentioned before this feature is related to a localized electronic state that appears near the Fermi level, resulting from the fact that the N atom

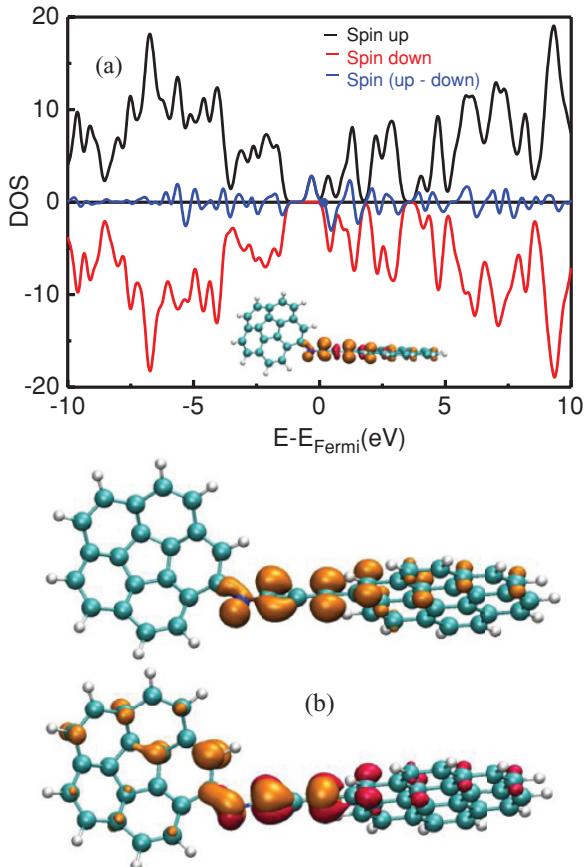


FIG. 3. (Color online) (a) Calculated spin-polarized DOS for A1N. The total spin density is displayed in the inset. (b) Iso-surface of the HOMO (top) and LUMO (bottom) spin densities. Yellow color corresponds to the up-spin density, and red color corresponds to the down-spin density.

possesses 1 additional valence electron more than the carbon atom. For this reason the calculated HOMO-LUMO gaps are much lower in the systems incorporating 1 N atom (varying between 0.33 and 0.69 eV) than in the pure carbon structure (1.92 eV). These findings for the electronic structure of the systems doped with 1 N agree with results obtained for similar systems by others.¹⁰

From Fig. 3(a) it is also evident that in A1N, the incorporated N atom induces an electronic state below the Fermi level. Thus, the HOMO-LUMO gap decreases from 1.92 eV in A0N to 0.66 eV in A1N (i.e., a reduction of 66%) and to 0.33 eV in C1N (i.e., a reduction of 83%). It is remarkable that the incorporation of 1 N in the pentagon ring of corannulene leads to the smallest energy gap in the whole 1N-doped series. The total spin density of A1N is shown in the inset of Fig. 3(a). As displayed, the largest spin density is concentrated near to the Fermi level. In Fig. 3(b) we plot the iso-surfaces of the HOMO and LUMO spin densities for A1N. Its charge distribution is significantly influenced by the N atom incorporated in the system (again, in comparison to A0N). This change strictly

TABLE I. Cohesive energy per atom (in eV) and the spin multiplicity of the electronic ground state of the systems A1N–F1N (1N-doped), A2N–J2N (2N-doped), and A3N–F3N (3N-doped).

Structure	$E_{coh}/atom$	State
A0N	8.86	Singlet
A1N	8.80	Doublet
B1N	8.77	Doublet
C1N	8.79	Doublet
D1N	8.80	Doublet
E1N	8.77	Doublet
F1N	8.79	Doublet
A2N	8.73	Triplet
B2N	8.73	Singlet
C2N	8.69	Singlet
D2N	8.73	Triplet
E2N	8.68	Triplet
F2N	8.74	Singlet
G2N	8.70	Singlet
H2N	8.72	Triplet
I2N	8.71	Triplet
J2N	8.71	Triplet
A3N	8.64	Doublet
B3N	8.62	Doublet
C3N	8.63	Doublet
D3N	8.61	Doublet
E3N	8.62	Doublet
F3N	8.67	Doublet

corresponds to the change in the bond lengths attributable to the same doping event. Hence, the bonding orbital between atoms 22 and 23 in A1N tends to participate in a π -bond, which slightly decreases the corresponding bond length. A similar behavior is observed for the other 1N-doped structures.

Considering the cohesive energy, the calculated $E_{coh/at}$ for the systems incorporating 1 N atom varies between 8.77 and 8.80 eV, as given in Table I. Structures A1N and D1N are the most stable, while B1N and E1N are the least stable in the 1N-doped series. Thus, an N atom incorporated at sites 21 or 24 leads to the most stable configurations, while an N atom located at the border between the chain and the terminations leads to less stable configurations. In fact carbon chains connected by an N atom (such as in B1N and E1N) to the terminations should possess weaker bonds at these connecting sites than the A0N structure.

Summarizing all the systems with 1 incorporated N atom and analyzing the frontier molecular orbital spin densities, we conclude that the HOMO states are mainly concentrated on the carbon atoms in the chain; e.g., in the bonds 20–21 and 22–23 [see Fig. 3(b)]. A similar behavior is observed even for the total spin density of these systems, as displayed in the inset in Fig. 3(a). However, the π -bond pattern along the chain is completely broken when a nitrogen atom is incorporated in the chain, leading to the previously described large rotational deformation at the terminations. Importantly, as a consequence of the N incorporation, the HOMO-LUMO gap decreases (being the value of this reduction dependent on the location of the N doping), changing significantly the conducting channel in the corannulene–C₄–coronene system.

C. Systems incorporating 2 N atoms

Ten different structures containing 2 N atoms were addressed (A2N to J2N). In comparison to the benchmark structure, 2 significant changes characterize these 2N-doped systems:

(1) Changes in the bond lengths; e.g., the bond length 20–21 in system B2N varies to 1.31 Å as compared to the equivalent bond in A0N (1.42 Å), a change of 0.11 Å. Generally, in the systems incorporating 2 N atoms the bond lengths change more significantly (when compared to the benchmark) than in systems incorporating 1 N atom.

(2) Large rotational deformation of the termination planes. For example, the structures A2N, D2N, E2N, H2N, and J2N exhibit the highest degree of such rotation (of about 90 degrees). The remaining conformations exhibit rotation of approximately 30 degrees, while the reference system presents deformation of only 10 degrees. Following the same pattern as the system incorporating 1 N atom, also the structures containing 2 N atoms in the chain exhibit the largest rotational deformations.

Considering the electronic properties of the 2N-doped systems, we found that their electronic ground state is either singlet or triplet (Table I). In fact we noticed a simple rule defining the multiplicity of the ground state of such systems:

(1) When both N atoms belong to the chain or to the same termination (either the corannulene or the coronene), it is a singlet.

(2) When 1 N atom belongs to the chain and the other one belongs to a termination, the electronic ground state is a triplet.

This means that the incorporation of only 1 of the N atoms in the atomic chain increases the spin multiplicity, which results in an open shell system. In contrast when both N atoms belong to the chain or to the terminations, the electron spins become paired. In Fig. 4 the HOMO densities of 2 representative structures (A2N and C2N) with these multiplicities are displayed. The A2N HOMO presents a large concentration of up-spin density near the Fermi level, while the C2N HOMO presents no liquid spin.

Figure 5(a) displays the spin-polarized DOS for A2N. Similarly to which was observed in Fig. 3, the N atoms at sites 19 and 21 create one localized electronic state below the Fermi level. As a result the HOMO-LUMO gap of A2N decreases

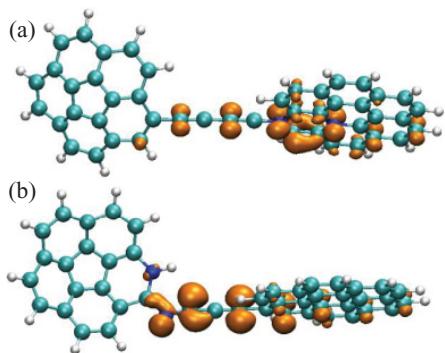


FIG. 4. (Color online) Calculated HOMO spin densities for (a) C2N (singlet) and (b) A2N (triplet).

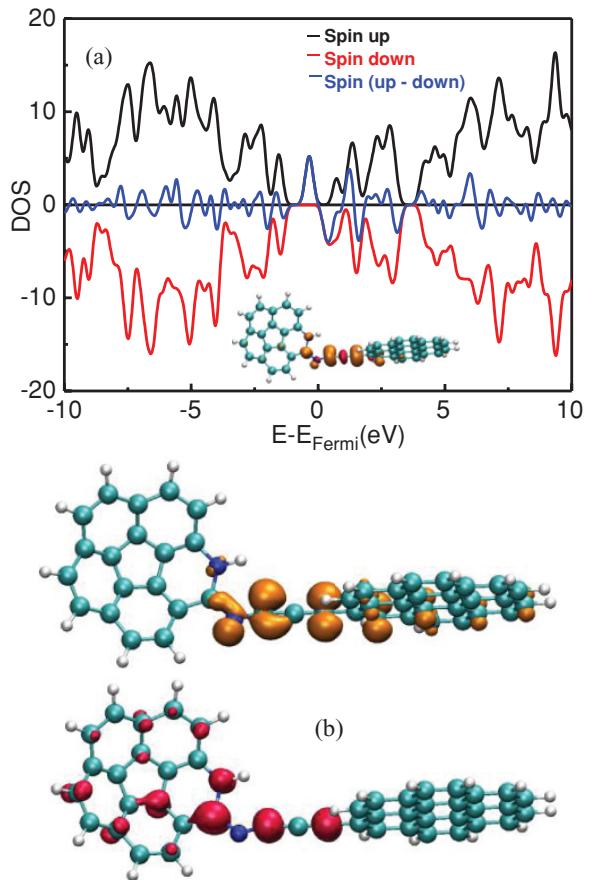


FIG. 5. (Color online) (a) Calculated spin-polarized DOS for A2N. The total spin density is displayed in the inset. (b) Iso-surfaces of the HOMO (top) and LUMO (bottom) spin densities. Yellow color corresponds to the up-spin density, and red color corresponds to the down-spin density.

to 0.60 eV in comparison to the A0N structure with energy gap of 1.92 eV. The inset in Fig. 5(a) shows that most of the total spin density of the system is concentrated in the vicinity to its Fermi level. Considering these 2N-doped structures, I2N presents the smallest HOMO-LUMO gap (0.24 eV). Here, a meaningful observation is that the incorporation of another N atom in the pentagon ring at site 1 and another N in the chain at sites 21 or 22 leads to a significant reduction of the HOMO-LUMO gap of these systems.

In Fig. 5(b) the iso-surfaces for the HOMO and LUMO spin densities for A2N are plotted. A considerable amount of the total spin density is concentrated at the atoms in the chain. At atoms 20, 21, 22, and 24, the down-spin density predominates while at atom 23, the down-spin density is more concentrated. The HOMO density is concentrated at the atoms in the chain and also at the bonds 20–21, and 22–23. This charge distribution leads to small changes of the bond lengths 20–21 and 22–23 in comparison to the equivalent bond lengths in the benchmark structure. For example, the bond 20–21

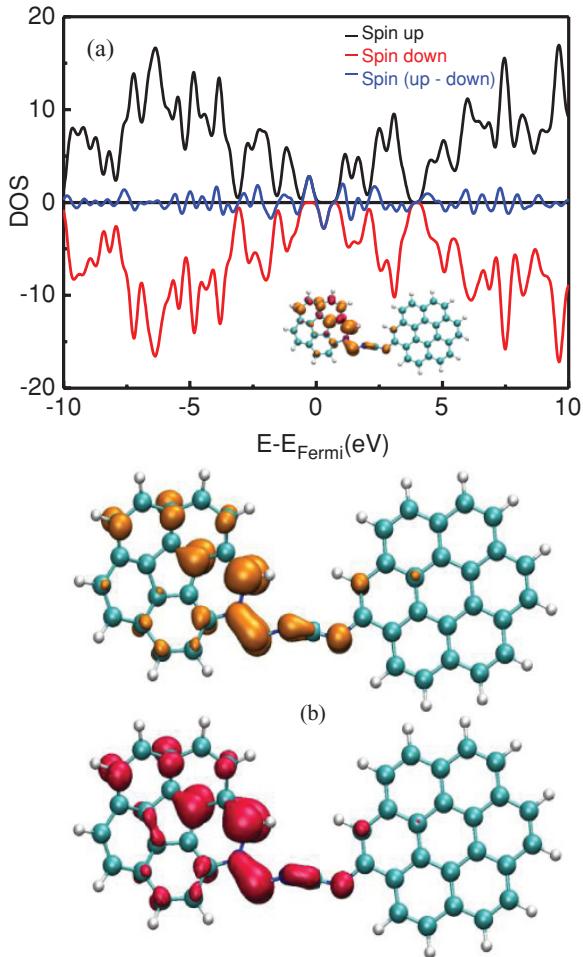


FIG. 6. (Color online) (a) Calculated spin-polarized DOS for F3N. The total spin density is displayed in the inset. (b) Iso-surface of the HOMO (top) and LUMO (bottom) spin densities. Yellow color corresponds to the up-spin density, and red color corresponds to the down-spin density.

decreases by 0.07 Å, while the bond 22–23 decreases by 0.05 Å in comparison to A0N.

Among the systems incorporating 2 N atoms, the most energetically stable is F2N ($E_{\text{coh/atom}} = 8.74$ eV) containing the 2 N atoms in the chain. The less energetically stable is E2N with $E_{\text{coh/atom}} = 8.68$ eV and with the 2 N atoms located at the border between the chain and the terminations. N incorporation at sites 21 and 24 implies higher stability than at sites 20 and 25. These results match very well our results for the 1N-doped systems, e.g., A1N ($E_{\text{coh/atom}} = 8.80$ eV) and B1N ($E_{\text{coh/atom}} = 8.77$ eV).

D. Systems incorporating 3 N atoms

We studied six different structures incorporating 3 N atoms (A3N to F3N). Significant structural changes are also observed in comparison with the systems poorer in nitrogen considered above. In the structure F3N the bond length 22–23 becomes

1.22 Å, while the corresponding bond length in the benchmark structure is 1.36 Å; i.e., in the structure F3N the contraction (in comparison to the benchmark) in this bond length is 0.14 Å. Another remarkable change in the bond length is noticed in 19–20 of structure A3N, which exhibits the value of 1.50 Å, while in the benchmark structure it is 1.42 Å (an increment of 0.08 Å).

The electronic-ground states of all these system incorporating 3 N atoms are doublet, since they carry an additional valence electron per incorporating site (see Table I). The N doping leads to more energy states below and above the Fermi level, and the HOMO-LUMO gaps decrease in relation to the benchmark structure A0N. For instance in F3N the HOMO-LUMO gap reads 0.58 eV (i.e., a reduction of ~70%), while in C3N this is only 0.22 eV (i.e., a reduction of ~89%), in comparison to the benchmark value of 1.92 eV. All these results present an obvious impact on the chain conductivity of systems incorporating 3 N atoms. Figure 6(a) shows the polarized DOS and the iso-surfaces of the total spin density of F3N. As seen, a large amount of the total spin density is concentrated near to the Fermi level, leading to a concentration of conductive states in this region.

Figure 6(b) displays the HOMO and LUMO spin densities of F3N. A large amount of the total spin density and HOMO density are concentrated in the corannulene molecule and in the atomic chain. Where the chain is connected to the corannulene termination appears spin-rich or spin-poor regions. This result agrees well with works by other groups on similar systems.^{34,35} We found that a π -bond is formed between atoms 20 and 21, which decreases the bond length 20–21 to 1.40 Å (1.42 Å in A0N). Bond 22–23 is also a π -bond type which explains its contraction by 0.14 Å, compared to A0N. However, the most important feature of the 3N-doped systems is the disruption of the delocalized π -bond, typical in the benchmark system.

In terms of stability the less energetically stable 3N-doped structure is the system D3N ($E_{\text{coh/at}} = 8.61$ eV), while the most stable is the system F3N ($E_{\text{coh/at}} = 8.67$ eV). Again, these results confirm that N incorporated in the chain leads to a more stable system than N incorporated in the graphenelike terminations. For a better comparison, our calculated values for the 3N-doping series are given in Table I.

E. Overall comparison among the N-doped systems

The electronic ground state of the N-doped carbon nanostructures considered here depends on the number and the location of the N atoms incorporated in the system. As displayed in Table I, structures containing 1 N atom are doublet, those containing 2 N atoms are singlet or triplet, depending on the location of the N incorporation sites, and the structures containing 3 N atoms are always doublet. Table I also lists the calculated $E_{\text{coh/at}}$ for all systems addressed. Generally, when the N concentration increases, the cohesive energy per atom decreases as found for similar systems.³⁶ This result means that the greater the number of N atoms incorporated in a given structure, the less energetically stable it becomes. Thus, the average cohesive energy per atom decreases by about 1% with the inclusion of 1 N atom, 1.7% with the inclusion of 2 N atoms, and 2.6% with the inclusion of 3 N atoms in the benchmark structure A0N.

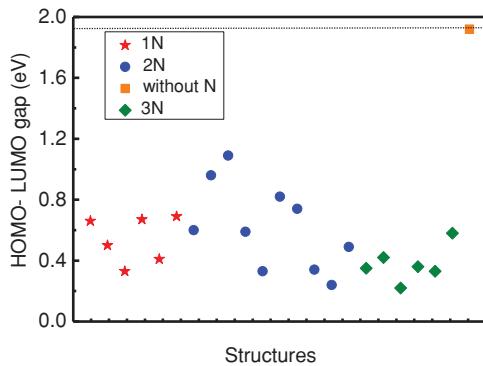


FIG. 7. (Color online) Calculated HOMO-LUMO gap for all the structures studied here. Red stars represent the 1N-doped systems, blue circles the 2N-doped systems, and green lozenges the 3N-doped systems. The gap of the benchmark system is given by an orange square.

Figure 7 illustrates the variation of the HOMO-LUMO gaps for all the 22 systems investigated as a function of the number of incorporated N atoms. As seen in Fig. 7, for systems containing 1 N atom the largest energy gaps correspond to an N atom incorporated in the chain (A1N, D1N, and F1N), and the smallest energy gaps correspond to N sites in the graphenelike terminations (B1N, C1N, and E1N). This reduction in the energy gap is also accompanied by significant structural changes, mainly in the atomic chain. In the cases of 2 N and 3 N atoms incorporated, the distance between the N atoms influences the energy gap value. This can be noticed when we compare directly the gap values for E2N and F2N with those for G2N, H2N, and I2N, and still with those for C3N, E3N, and F3N. The closer the N incorporation sites, the higher the HOMO-LUMO gap. Also, systems which are singlet states exhibit larger energy gaps (Fig. 7) compared to those that are doublet or triplet states.

It is interesting to notice that the effect of N doping in the dispersion of the calculated HOMO-LUMO gaps is higher for systems containing an even number of N atoms. For example, this dispersion in the energy gaps for structures containing 1 N atom is 0.36 eV, for those containing 2 N atoms the dispersion increases to 0.85 eV, and for 3 N atoms it is again 0.36 eV. These findings are worthy for further exploitation of these systems as possible conducting channels in molecular devices.

In fact an N atom incorporated in the low-dimensional carbon system considered in this work (corannulene–C₄–coronene) leads to a reduction of its HOMO-LUMO gap by more than 80%. If the number of incorporated N atoms increases, the HOMO-LUMO gap values generally decrease further or stay low. While the energy gap of the benchmark structure is 1.92 eV, the average energy gap of the systems containing 1 N atom is 0.54 eV, the average energy gap of the systems containing 2 N atoms is 0.62 eV, and the average energy gap of the systems containing 3 N atoms is 0.37 eV. Complementarily, these results indicate that systems containing an odd number of N atoms have smaller HOMO-

LUMO gap than systems containing an even number of N atoms.

IV. CONCLUSIONS

We have carried out a detailed spin-polarized DFT study of the structural and electronic properties of carbon-based nanostructures consisting in a small linear chain formed between 2 distinct *sp*² terminations doped with nitrogen in different concentrations. These terminations were chosen as 2 chemically synthesizable (i.e., experimentally viable) molecules, such as coronene and corannulene. We have examined the impact of the substitution of C atoms by N atoms at different concentrations and sites on the HOMO-LUMO gap of the systems. The results suggest that the possible conducting channel of these C-based nanostructures can be controllably tailored by doping the systems with N atoms. Most interesting, the conformation of some doped structures is controlled by the spin states of the system. Also, the rotational deformation of the termination graphenelike pieces depends on the number and the location of the N incorporation sites. The most stable N-doped conformations exhibit relative rotation of the terminations of approximately 90 degrees.

The N-doping effects in these systems correspond to a significant reduction of their HOMO-LUMO gaps and to a considerable change in both their charge distribution and structure. Thus, the energy gap can be tuned in a range between 0.2 and 1.1 eV. In all these cases of N incorporation, the HOMO-LUMO gap decreased more than 60% in comparison to the HOMO-LUMO gap of the pure carbon benchmark structure. For the systems containing 1 N atom, the electronic ground state is doublet. For the systems containing 2 N atoms, the electronic ground state is either a singlet or triplet, depending on the sites of N incorporation. For the systems containing 3 N atoms, the electronic ground state is a doublet.

These results emphasize that N-doped carbon atomic chains connected to graphenelike terminations are promising C-based nano-systems, permitting controllable changes of their electron-spin states and their conductive states near the Fermi level. These features are even more valuable when considered in the context of the feasibility of the experimental fabrication of such nano-systems from GNRs containing nitrogen, by employing, for example, controlled energetic-electron irradiations inside a transmission electron microscope.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT)—Project YR2009-7017: Developing a flexible theoretical approach for designing inherently nanostructured and cluster-assembled materials. G.K.G. gratefully acknowledges support by the Swedish Research Council (VR). R.R., R.B.S., and F.deB.M. acknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for the partial support.

- ^{*}renatobs@ufba.br
[†]rivelino@ufba.br
[‡]gekos@ifm.liu.se
- ¹Yuchen Ma, A. S. Foster, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **72**, 205416 (2005).
- ²J. Berashevich and T. Chakraborty, *Phys. Rev. B* **80**, 115430 (2009).
- ³S. F. Huang, K. Terakura, T. Ozaki, T. Ikeda, M. Boero, M. Oshima, J. Ozaki, and S. Miyata, *Phys. Rev. B* **80**, 235410 (2009).
- ⁴X. Lepró, E. Terrés, Y. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, M. Torres, and M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **463**, 124 (2008).
- ⁵Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, *J. Power Sources* **171**, 558 (2007).
- ⁶S. Stafström, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3941 (2000).
- ⁷P. A. Denis, *J. Phys. Chem. C* **112**, 2791 (2008).
- ⁸P. A. Denis, *J. Mol. Struc.* **865**, 8 (2008).
- ⁹M. N. Groves, A. S. W. Chan, C. Malardier-Jugroo, and M. Jugroot, *Chem. Phys. Lett.* **481**, 214 (2009).
- ¹⁰S. S. Yu, W. T. Zheng, Q. B. Wen, and Q. Jiang, *Carbon* **46**, 537 (2008).
- ¹¹C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 205501 (2009).
- ¹²R. Rivelino, R. B. Santos, F. B. Mota, and G. K. Gueorguiev, *J. Phys. Chem. C* **114**, 16367 (2010).
- ¹³X. Fan, L. Liu, J. Lin, Z. Shen, and J.-L. Kuo, *ACS Nano* **3**, 3788 (2009).
- ¹⁴I. Hagiri, N. Takahashi, and K. Takeda, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2290 (1994).
- ¹⁵M. H. Lai, J. H. Tsai, C. C. Chueh, C. F. Wang, and W. C. Chen, *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 2017 (2010).
- ¹⁶T. E. Murphy, D. Y. Chen, E. Cagin, and J. D. Phillips, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1277 (2005).
- ¹⁷W. Jaeger, J. Bohrisch, A. Laschewsky, *Progress in Polymer Science* **35**, 511 (2010).
- ¹⁸A. A. Mohamed, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 1918 (2010).
- ¹⁹C. Huang, G. Jiang, and R. Advincula, *Macromolecules* **41**, 4661 (2008).
- ²⁰J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- ²¹Gaussian 09, Revisions D.01, M. J. Frisch M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazayev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- ²²A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- ²³C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- ²⁴P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- ²⁵J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ²⁶N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- ²⁷R. Q. Wu, L. Liu, G. W. Peng, and Y. P. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 122510 (2005).
- ²⁸X. Zhang, Z. Mingwen, Y. Shishen, H. Tao, L. Weifeng, L. Xiaohang, X. Zexiao, W. Zhenhai, L. Xiangdong, and X. Yueyuan, *Nanotechnology* **19**, 305708 (2008).
- ²⁹M. Nolan and G. W. Watson, *Surface Science* **586**, 25 (2005).
- ³⁰M. Nolan, S. C. Parker, and, G. W. Watson, *Surface Science* **595**, 223 (2005).
- ³¹G. K. Gueorguiev, J. Neidhardt, S. Stafström, and L. Hultman, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 288 (2005).
- ³²S. Denifl, B. Sonnweber, J. Mack, L. T. Scott, P. Scheier, K. Becker, and T. D. Märk, *Int. J. Mass. Spectrom.* **249–250**, 353 (2006).
- ³³T. Kato and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.* **117**, 2324 (2002).
- ³⁴K. Fukui, Y. Morita, S. Nishida, T. Kobayashi, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, and K. Nakasuji, *Polyhedron* **24**, 2326 (2005).
- ³⁵Y. Morita, A. Ueda, S. Nishida, K. Fukui, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Nakasuji, *Angew. Chem.* **47**, 2035 (2008).
- ³⁶G. K. Gueorguiev, J. Neidhardt, S. Stafström, and L. Hultman, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 228 (2005).

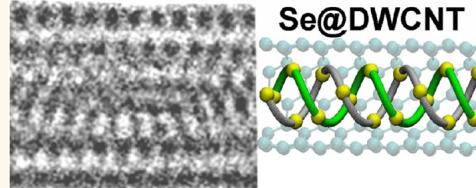
Formation and Properties of Selenium Double-Helices inside Double-Wall Carbon Nanotubes: Experiment and Theory

ARTICLE

Toshihiko Fujimori,[†] Renato Batista dos Santos,^{‡,§} Takuya Hayashi,[†] Morinobu Endo,[†] Katsumi Kaneko,[†] and David Tománek^{§,*}

[†]Research Center for Exotic Nanocarbons (JST), Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-city 380-8553, Japan, [‡]Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia 40.210-340, Brazil, [§]Physics and Astronomy Department, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824, United States, and [†]Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-city 380-8553, Japan

ABSTRACT We report the production of covalently bonded selenium double-helices within the narrow cavity inside double-wall carbon nanotubes. The double-helix structure, characterized by high-resolution transmission electron microscopy and X-ray diffraction, is completely different from the bulk atomic arrangement and may be considered a new structural phase of Se. Supporting *ab initio* calculations indicate that the observed encapsulated Se double-helices are radially compressed and have formed from free Se atoms or short chains contained inside carbon nanotubes. The calculated electronic structure of Se double-helices is very different from the bulk system, indicating the possibility to develop a new branch of Se chemistry.



KEYWORDS: selenium · double-wall carbon nanotube · double-helix · *ab initio* density functional calculation · density of states

A key objective of chemistry is to rearrange the bonding configuration of atoms in order to arrive at substances with vastly different properties. Elemental selenium, in its trigonal bulk structure depicted in Figure 1(a), is a semiconductor known for its photovoltaic properties and high photoconductivity.¹ On the other hand, it is well established that a pressure-induced structural phase transition from the trigonal to a monoclinic phase with a puckered structure^{2,3} changes Se from a semiconductor to a metal. The photoconductive properties of bulk Se, which are a consequence of its unique trigonal ($P\bar{3}_121$) bulk structure^{4,5} consisting of 3-fold helical chains, shown in Figure 1(a), have been exploited in applications ranging from solar cells, light-switching devices, and rectifiers to xerographic photoreceptors and photographic exposure meters.¹ It is likely that other structural arrangements, which could be achieved under different steric constraints, may give rise to yet unexplored properties.

The known properties of the trigonal bulk structure have inspired many experimental^{6–8} and theoretical⁹ studies of nanowires and nanotubes consisting of trigonal Se. The unusual behavior of Se includes its ability to change the valence configuration to form intriguing systems, such as Bi_2Se_3 nanoribbons that show topological insulator behavior,^{10–12} CdSe nanocrystals forming quantum dots,¹³ and cubane clusters.¹⁴ Since all these Se-based systems are nanometer-sized, we conclude that the ability to Se to change its valence electron configuration in nanostructures offers a rich potential to develop a new branch of Se chemistry in nanometer-sized cavities found inside nanotubes and related systems.

In this paper, we report the production of covalently bonded selenium double-helices within the narrow cavity inside double-wall carbon nanotubes (DWCNTs). The Se double-helix structure inside a DWCNT (Se@DWCNT), which we characterize by high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and X-ray diffraction

* Address correspondence to tomanek@pa.msu.edu.

Received for review April 19, 2013 and accepted May 18, 2013.

Published online May 19, 2013
10.1021/nn4019703

© 2013 American Chemical Society

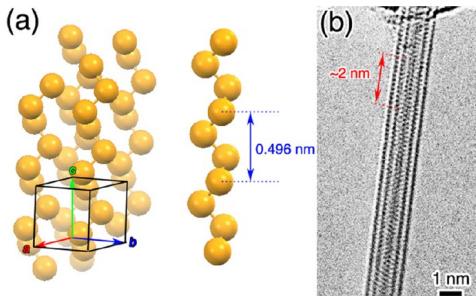


Figure 1. (a) Crystallographic structure of trigonal Se ($P3_121$) consisting of four Se chains in a unit cell (left) and the constituent single Se chain (right) with a pitch length of 0.496 nm.⁵ (b) HR-TEM image of Se@DWCNT, revealing the Se double-helix structure with a pitch length of ~ 2 nm.

(XRD), is completely different from the atomic arrangement in bulk Se and may be considered a new structural phase. Supporting *ab initio* calculations indicate that the observed encapsulated Se double-helices are radially compressed and have formed from free Se atoms or short chains in the narrow cavity inside the carbon nanotubes. The calculated electronic structure of Se double-helices is very different from the bulk system, suggesting a very different behavior of these constrained nanostructures.

Whereas Se in the bulk trigonal phase, depicted in Figure 1(a), contains covalently connected single-helices with a pitch length of 0.496 nm, the ~ 1.9 nm pitch length of the Se@DWCNT double-helix structure, shown in the HR-TEM image in Figure 1(b), is much longer. Essential for the formation of this structure is the extremely narrow confining space inside a quasi-1D carbon nanotube (CNT) with a typical diameter of ~ 1 nm. The nanocavity inside CNTs, in particular DWCNTs with a small internal diameter, is known to preserve unusual metastable structural arrangements not found in free space. Capillary filling of this nanocavity with metals has been reported soon after the synthesis of single-wall carbon nanotubes in the presence of a metal catalyst.^{15,16} Even though the atomic structure could not be resolved in the early studies, lattice fringes seen in HR-TEM images indicated crystallinity of enclosed Pb and Ni metals or their compounds.^{15,16} The “nanocapillary” force, which pulls in and stabilizes encapsulated atoms and molecules in the confining nanotube volume under ambient pressure, has the same effect as a high-pressure environment. Thus, encapsulation inside a nanotube may completely change the atomic structure of ionic crystals¹⁷ and metal nanowires^{18,19} and the ordering of water molecules^{20,21} and even convert hydrocarbons to diamond nanowires.²² Whereas iodine has been known to form helical chains inside CNTs,^{23,24} no such microscopic structural information has been provided in former reports^{25–29} of Se contained in the narrow space inside CNTs.

RESULTS AND DISCUSSION

Se@DWCNT samples used in our studies were produced by exposing open-ended DWCNTs to sublimed elemental Se, as described in the Experimental Section. Representative HR-TEM images of an empty and a Se-filled DWCNT are shown in Figure 2(a,b), respectively. Clearly visible in Figure 2(b) is the atomically resolved Se structure contained inside the inner CNT, characterized by a double-helix arrangement with a pitch length of ~ 2 nm. This structure is significantly different from the single-helix arrangement in bulk Se, shown in Figure 1(a), with the much smaller pitch length of 0.496 nm.

To better understand the double-helix arrangement, we subjected the TEM image in Figure 2(b) to a fast Fourier transformation (FFT), yielding the top panel of Figure 2(c). This figure was subsequently subjected to an inverse FFT treatment, yielding the lower panel of Figure 2(c). The image in the lower panel of Figure 2(c), representing the direct structure, shows a periodically repeating pattern of single and double lines inside the inner CNT, which we associate with Se chains. Figure 2(d) shows line intensity profiles within the image in the lower panel of Figure 2(c) in the direction normal to the tube axis, indicated by the horizontal red arrow. Noticeable differences between the intensity profiles taken at positions (i)–(iv), indicated in Figure 2(c), provide a quantitative characterization of the double-helix structure as well as pitch length and helix diameter.

During TEM observations, we occasionally noticed a structural transformation from a Se double-helix to a single-helix structure, as seen in Figure 3, apparently induced by the electron-beam irradiation during the observation. Figure 3(a) shows a Se double-helix inside the inner wall of a DWCNT at the initial stage of the TEM observation. Subsequently, the atomic arrangement within the Se double-helix changes in a manner that cannot be easily identified, as seen in Figure 3(b). Next, the upper part of the Se structure transforms to a single helix, shown in Figure 3(c), with the observed helical pitch length of 0.45–0.50 nm, which is close to the bulk Se value,⁵ 0.496 nm. Finally, the single helix detaches from the double-helix structure and disappears from the observed area, as evidenced in Figure 3(d). We believe that the structural change was not affected by the proximity to the DWNT end, but was induced by enhancing the electron-beam exposure in a restricted region of the image.

To confirm that the periodicity observed in the HR-TEM image is representative of the entire Se@DWCNT system, we used X-ray diffraction for a quantitative structural characterization. Figure 4(a) displays the XRD profiles of Se@DWCNTs measured at $T = 300\text{--}600$ K and compares them to empty DWCNTs. The XRD profile of Se@DWCNTs ($T = 300$ K) shows a broad Bragg peak at $2\theta = 2.45^\circ$, indicating a periodic structure with

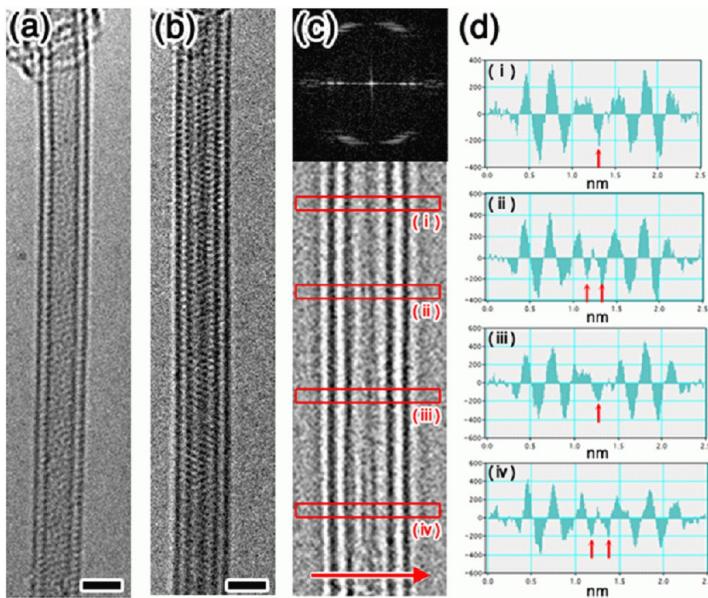


Figure 2. HR-TEM images of (a) an empty DWCNT and (b) Se@DWCNT. Scale bar, 1 nm. The fast Fourier transform (FFT) of image (b) is presented in the upper panel of (c). The lower panel of (c) contains the inverse FFT of the upper panel. (d) Line intensity profiles of the image in the lower panel of (c), shown along the direction of the red horizontal arrow at positions (i)–(iv). Red vertical arrows in (d) highlight the positions where single or double lines associated with Se presence occur in the lower panel of (c).

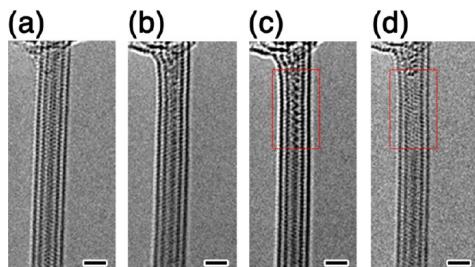


Figure 3. (a–d) Time series of HR-TEM images revealing the transformation of Se from a double-helix to a single-helix structure, induced by the 80 kV electron beam irradiation during observation. (a) Se double-helix contained inside a DWCNT; (b) transitional Se chain structure; (c) occurrence of a Se single-helix (red rectangle); (d) disappearance of the single-helix from the region of interest (red rectangle). Scale bar, 1 nm.

the period $d \approx 1.87$ nm, very close to our HR-TEM observations in Figure 1(b). This period is significantly larger than the 0.438 nm separation between adjacent Se chains in bulk Se and the ~ 0.2 nm separation between the Se strands in the double-helix structure in the HR-TEM image. Intriguingly, the axial pitch length d_{axis} of Se double-helices decreases significantly from 1.87 nm at $T = 300$ K to 1.76 nm at the higher temperature of $T = 450$ K, as seen in Figure 4(b). This thermal shrinkage is more pronounced in Se double-helices, but agrees with the trend of d_c along the c axis that has been reported for bulk Se and is shown near the bottom of Figure 4(b). Above $T = 450$ K, this trend

reverses for Se@DWCNTs and the axial pitch length d_{axis} starts increasing again with increasing temperature. Most important, we can observe the Bragg peak corresponding to the period of the double-helices even at significantly higher temperatures than the melting point, $T_{\text{mp}} = 490$ K, of bulk trigonal Se,¹ confirming an unusually high thermal stability of the Se double-helix phase inside the DWCNT cavity.

To find out whether free-standing single- and double-helices of Se are stable, we performed extensive structure optimization calculations for these systems and present the optimum structure of a Se single-helix in Figure 5(a) and of a double-helix in Figure 5(b). For the sake of comparison, we superposed in these figures the optimum Se helix structure with that of a (5,5) carbon nanotube, which we will consider later on. Additional information about the structure and simulated TEM images of these helices is provided in Figures S1–S4 in the Supporting Information. We found good agreement between the calculated and observed structures for not only uniform single- and double-helices but also double-helices connecting to a single-helix in Figure S5 and to a ladder structure in Figure S6 of the Supporting Information.

The equilibrium structure of Se helices encapsulated inside a CNT is likely to differ from free-standing Se helices. Precise atomistic calculations of the equilibrium structure and the interaction of encapsulated Se helices with the surrounding DWCNT are not practical, as they would require extremely large unit cells

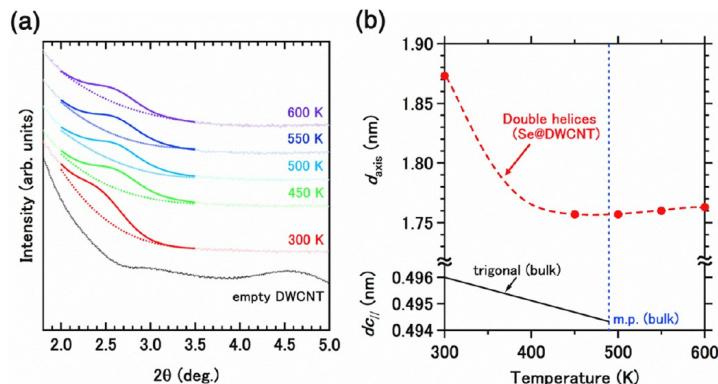


Figure 4. (a) XRD profiles of empty DWCNTs and Se@DWCNTs measured at $T = 300\text{--}600\text{ K}$. (b) Temperature dependence of the spatial period d_{axis} in the axial direction of Se double-helices in comparison to the analogous period $d_{c/\parallel}$ along the c axis of bulk Se.¹

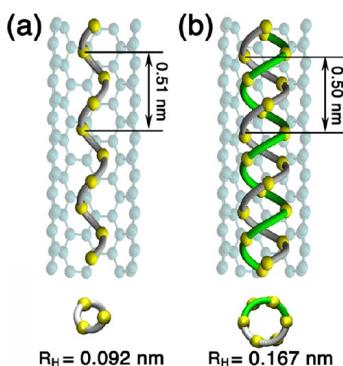


Figure 5. Optimized structure of a free-standing (a) single-helix and (b) double-helix structure of selenium. The faded structure of the (5,5) carbon nanotube is presented as a background for easy size comparison. The schematic connections between the Se atoms, depicting the helical structure, are shown as guides to the eye.

containing thousands of carbon atoms in the surrounding nanotube. We used a much more practical approach that addresses all essential parts of the system and provides an easy interpretation of the results. The basic assumption is that the atomic structure of the nanotube surrounding the Se helix plays only a secondary role and that the nanotube may be considered a rigid container with cylindrical symmetry. As discussed in more detail in Figure S7 of the Supporting Information, we determined the interaction of a Se helix with the surrounding DWCNT by approximating the nanotube wall by a graphene monolayer that interacts with a Se chain. We found that the total energy of the system as a function of the Se-graphene separation can be approximated well by a smooth interaction potential. The potential has a shallow minimum at 0.32 nm, corresponding to a binding energy of 0.2 eV per Se atom, and is repulsive at small Se-C separations. We used this potential with cylindrical symmetry to estimate the effect of the DWCNT on the equilibrium geometry and the vibrational spectrum of the enclosed selenium

structure. Vibrational spectra of Se helices in nanotubes of different diameter, modeled by a constraining potential, are presented in Figures S8 and S9 of the Supporting Information. We found that vibrations of confined helices resemble those of free Se helices in wide nanotubes with a diameter exceeding 0.84 nm, but change substantially inside narrower nanotubes.

Considering the structure of a Se single-helix with radius $R_H = 0.09\text{ nm}$ according to Figure 5(a), we should expect an optimum fit inside a nanotube with the diameter $2 \times (0.09 + 0.32)\text{ nm} = 0.82\text{ nm}$. This, as a matter of fact, is the inner diameter of the DWCNTs used in our experimental study. The structure of Se inside wider nanotubes should be very similar to free-standing Se helices shown in Figure 5. In narrower nanotubes, the main effect of the surrounding wall is to compress the Se helices radially, thereby increasing the helical pitch, as illustrated in Figure S4 of the Supporting Information. We found that as the diameter of the enclosing model nanotube was reduced from 1.0 to 0.6 nm, the pitch of the Se single-helix increased to 0.7 nm and the helix resembled a linear chain at an energy cost of 0.52 eV per Se atom. Since this deformation energy investment exceeds significantly the energy gain of 0.2 eV/Se atom due to the attractive Se-CNT interaction, we should not expect spontaneous encapsulation of Se helices in nanotubes with an inner diameter much below 0.8 nm. In the absence of any other constraints, we should observe only small deformation of Se structures with respect to the free helical geometries.

The Se double-helix structures reported in this study have a much smaller diameter than expected based on calculations. Since the radial compression of the double-helix inside DWNTs with an inner diameter of 0.8 nm requires more energy than the expected gain upon encapsulation, we conclude that the double-helices have not been created outside the DWCNTs. A much more likely scenario involves encapsulation of

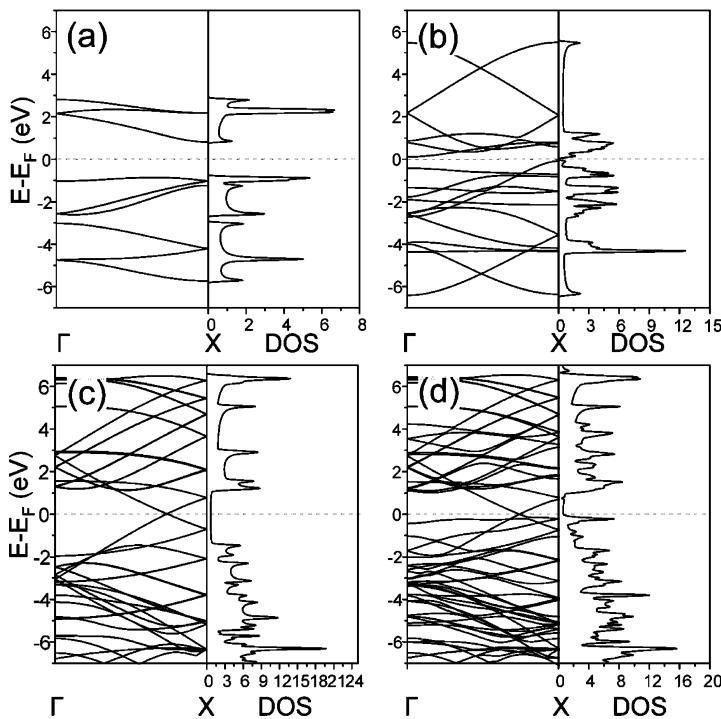


Figure 6. Electronic structure of a free-standing (a) single-helix and (b) double-helix of Se, (c) an isolated (5,5) carbon nanotube, and (d) a Se single-helix enclosed inside a (5,5) carbon nanotube. The left panels display the band structure and the right panels the density of states. Note the reduction of the fundamental band gap from 1.59 eV in the single-helix to 0.1 eV in the double-helix structure.

Se atoms or short chains in the narrow space inside DWCNTs, where they reconnect to a double-helix structure. The equilibrium shape of the Se double-helix is given by an energetic compromise between minimizing the Se-DWCNT repulsion and the radial compression energy of the double-helix. We found that such a radial compression causing a reduction of the double-helix radius to 0.1 nm increased the pitch length beyond 1.0 nm. At nonzero temperatures, where Se double-helices may uncoil at little energy cost, the pitch length estimated from calculations agrees with the observed value between 1 and 2 nm.

To better understand the electronic properties of systems containing Se and carbon nanotubes, we calculated the electronic structure of a Se single- and double-helix, a narrow (5,5) carbon nanotube, and a Se single-helix enclosed inside this nanotube. Our results for the band structure and electronic density of states (DOS) of these systems are shown in Figure 6. The electronic spectrum of a free-standing Se single-helix, shown in Figure 6(a), is dominated by van Hove singularities at the band edges and displays a fundamental band gap of 1.6 eV. Since the band gap is likely underestimated in DFT calculations, we expect the Se single-helix to be a semiconductor with an even larger band gap. The corresponding results for a free-standing Se double-helix with a much wider diameter, shown

in Figure 6(b), are significantly different. For one, the fundamental band gap decreased significantly to 0.1 eV. The van Hove singularities do not dominate the DOS as in a single-helix, since Se atoms hybridize not only with the two neighbors along the same helical strand but also with neighboring Se atoms in the second helical strand. Even a small hybridization with the surrounding nanotube will turn the Se@DWCNT system metallic. We find the calculated DOS in the valence band region of free-standing Se helices consistent with the observed X-ray photoelectron spectra (XPS) spectra presented in Figure S10 of the Supporting Information. The spectrum of a free-standing (5,5) nanotube in Figure 6(c) is shown mainly to better understand the new features in the spectrum introduced by the encapsulation of a Se helix, as seen in Figure 6(d). We chose the narrow (5,5) nanotube as a computationally manageable model system that describes the essentials, but does not necessarily reproduce all features of the complex systems observed in the experiment. Since the diameter of the (5,5) nanotube is smaller than that of the nanotubes in our experiment, we considered a single- and not a double-helix of Se inside this nanotube. The calculated DOS in Figure 6(d) resembles a superposition of the densities of states of the Se helix and the CNT, reflecting only a small Se–C hybridization, consistent with the predicted small

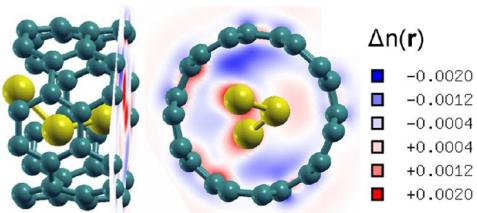


Figure 7. Electron density difference $\Delta n(r)$ for a Se single-helix structure enclosed in a (5,5) carbon nanotube, superposed with the atomic structure. $\Delta n(r)$ is defined as the difference between the total electron density of the system and the superposition of atomic charge densities and is given in $e/\text{\AA}^3$ units.

Se–C bonding. The presence of a selenium-derived van Hove singularity near the Fermi level suggests the possibility to strongly enhance conductivity of this system by doping. The small calculated C–Se interaction is responsible for nearly negligible C 1s core-level shifts in the XPS spectra of pristine DWCNTs and Se@DWCNTs, shown in Figure S11 of the Supporting Information.

To obtain a different view of the interaction between the Se helix and the surrounding carbon nanotube, we studied the charge redistribution in this system. Our results for the electron density difference $\Delta n(r)$ between the Se@CNT system and a superposition of neutral atoms, shown in Figure 7, indicate a small electron transfer from Se to the C atoms of the

surrounding nanotube. A very small net positive charge of 0.17 e on the Se atoms, obtained from a Mulliken population analysis with a single- ζ basis and discussed in Figure S12 of the Supporting Information, is consistent with the fact that C and Se share the identical Pauling electronegativity value of 2.55. The $\Delta n(r)$ contour plot in Figure 7 shows no regions of strong electron accumulation, providing additional support for our conclusion that the electronic interaction between the selenium and the carbon system is very small.

CONCLUSIONS

In conclusion, we report the production of a new crystalline phase of selenium within the narrow cavity inside DWCNTs by exposing open-ended nanotubes to Se vapor. The atomic arrangement, characterized by covalently bonded Se double-helices, is completely different from that in bulk Se. We characterized the structure by high-resolution transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and core-level spectroscopy. Supporting *ab initio* calculations indicate that the observed encapsulated Se double-helices are radially compressed and have formed from free Se atoms or short chains in the narrow cavity inside the carbon nanotubes. The calculated electronic structure of Se double-helices differs significantly from that of bulk Se, indicating unusual conductance behavior and the possibility to develop a new branch of Se chemistry.

METHODS

Experimental Methods. We used highly crystalline DWCNTs, purchased from TORAY Industries, Inc., with an inner tube diameter of ~ 0.8 nm. In order to remove the terminating end-caps and insert Se into the nanocavity, the DWCNTs were first oxidized at 723 K under dry air (100 mL min^{-1}) for 1 h. The oxidized DWCNTs and Se pellets (99.99%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) were sealed in a forked glass tube *in vacuo* ($<1 \text{ Pa}$) and subsequently kept at 973 K for 48 h. The as-prepared sample was then washed with carbon disulfide under ultrasonication for 5 min, and then the DWCNT dispersed in carbon disulfide solution was filtered for extracting the DWCNT sample. This process was repeated three times. The filtered sample was then heated at 423 K under vacuum ($<1 \text{ Pa}$) to remove excess Se attached to the outside of the DWCNTs. DWCNTs containing encapsulated Se (Se@DWCNTs) were then characterized by a double Cs-corrected (CEOS GmbH) HR-TEM (JEM-2100F, JEOL) operated at 80 kV. The samples were further characterized by X-ray diffraction with $\lambda = 0.08003 \text{ nm}$ at the synchrotron source SPring-8 and X-ray photoelectron spectroscopy using a monochromatized Al $\text{K}\alpha$ X-ray source under 10^{-6} Pa (AXIS-ULTRA DLD, Shimadzu).

Theoretical Methods. Our calculations of the equilibrium structure, stability, and electronic properties of Se chains inside CNTs have been performed using *ab initio* DFT as implemented in the SIESTA code.³⁰ We used the Ceperley–Alder³¹ exchange–correlation functional as parametrized by Perdew and Zunger,³² norm-conserving Troullier–Martins pseudopotentials,³³ and a double- ζ basis including polarization orbitals. We used periodic boundary conditions to represent arrays of aligned, but well-separated CNTs containing Se or arrays of separated Se chains on graphene. The Brillouin zone of the isolated 1D chain and

nanotube structures was sampled by 10 k-points and that of chains interacting with a graphene monolayer by a fine 10×10 k-point grid.³⁴ We used a mesh cutoff energy of 100 Ry to determine the self-consistent charge density, which provided us with a precision in total energy of $<1 \text{ meV/atom}$.

Conflict of Interest: The authors declare no competing financial interest.

Supporting Information Available: Details of structure optimization and simulated TEM images for uniform and nonuniform helical Se structures, vibration spectra, Mulliken charge population of Se structures in nanotubes, and XPS spectra of the valence and C 1s core level region of the Se@DWCNT system. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Acknowledgment. T.F., M.E., and K.K. acknowledge support by Exotic Nanocarbons, Japan Regional Innovation Strategy Program by the Excellence, JST. The synchrotron radiation experiments were performed at the BL02B2 of SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposal No. 2012B1064). K.K. and T.H. were supported by Grants-in-Aid for Scientific Research (A) (No. 24241038) and (C) (No. 22510112) of the Japan Society for the Promotion of Science, respectively. R.B.S.’s visit to MSU was funded by the Sociedade Brasileira de Física and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). This work was partially supported by the National Science Foundation Cooperative Agreement #ECC-0832785, titled “NSEC: Center for High-rate Nanomanufacturing”. Computational resources have been provided by the Michigan State University High Performance Computing Center. T.F. thanks Dr. K. Urata for fruitful discussions.

REFERENCES AND NOTES

- Stuke, J. Optical and Electrical Properties of Selenium. In *Selenium*; Zingaro, R. A.; Cooper, W. C., Eds.; Van Nostrand Reinhold Company: New York, 1974; pp 174–297.
- Hejny, C.; McMahon, M. I. Complex Crystal Structures of Te-II and Se-III at High Pressure. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 184109.
- Gregoryanz, E.; Struzhkin, V. V.; Hemley, R. J.; Eremets, M. I.; Mao, H.-K.; Timofeev, Y. A. Superconductivity in the Chalcogens up to Multimegabar Pressures. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 064504.
- Smorodina, T. P. X-ray Investigation of the Tellurium-Selenium System. *Sov. Phys. Solid State* **1960**, *2*, 807–809.
- Ohmasa, Y.; Yamamoto, I.; Yao, M.; Endo, H. Structure and Electronic Properties of Te-Se Mixtures under High Pressure. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, *64*, 4766–4789.
- Liu, P.; Ma, Y.; Cai, W.; Wang, Z.; Wang, J.; Qi, L.; Chen, D. Photoconductivity of Single-Crystalline Selenium Nanotubes. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 205704.
- Zhang, X. Y.; Xu, L. H.; Dai, J. Y.; Cai, Y.; Wang, N. Synthesis and Characterization of Single Crystalline Selenium Nanowire Arrays. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1729–1734.
- Li, X.; Li, Y.; Li, S.; Zhou, W.; Chu, H.; Chen, W.; Li, I. L.; Tang, Z. Single Crystalline Trigonal Selenium Nanotubes and Nanowires Synthesized by Sonochemical Process. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 911–916.
- Kahaly, M.; Ghosh, P.; Narasimhan, S.; Waghmare, U. Size Dependence of Structural, Electronic, Elastic, and Optical Properties of Selenium Nanowires: A First-Principles Study. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044718.
- Koski, K. J.; Cha, J. J.; Reed, B. W.; Wessells, C. D.; Kong, D.; Chi, Y. High-Density Chemical Intercalation of Zero-Valet Copper into Bi_2Se_3 Nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7584–7587.
- Peng, H.; Lai, K.; Kong, D.; Meister, S.; Chen, Y.; Zi, X.-L.; Zhang, S.-C.; Shen, Z.-X.; Cui, Y. Aharonov-Bohm Interference in Topological Insulator Nanoribbons. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 225–229.
- Zhang, H.; Liu, C.-X.; Zi, X.-L.; Dai, X.; Fang, Z.; Zahng, S.-C. Topological Insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a Single Dirac Cone on the Surface. *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 438–442.
- Ghosh, Y.; Mangum, B. D.; Casson, J. L.; Williams, D. J.; Htoon, H.; Hollingsworth, J. A. New Insights into the Complexities of Shell Growth and the Strong Influence of Particle Volume in Nonblinking “Giant” Core/Shell Nanocrystal Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9634–9643.
- Zheng, B.; Chen, X.-D.; Zheng, S.-L.; Holm, R. H. Selenium as a Structural Surrogate of Sulfur: Template-Assisted Assembly of Five Types of Tungsten-Iron-Sulfur/Selenium Clusters and the Structural Fate of Chalcogenide Reactants. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6479–6490.
- Ajayan, P. M.; Iijima, S. Capillarity-Induced Filling of Carbon Nanotubes. *Nature* **1993**, *361*, 333–334.
- Tsang, S. C.; Chen, Y. K.; Harris, P. J. F.; Green, M. L. H. A Simple Chemical Method of Opening and Filling Carbon Nanotubes. *Nature* **1994**, *372*, 159–162.
- Sloan, J.; Kirkland, A. I.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H. Integral Atomic Layer Architectures of 1D Crystals Inserted into Single Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Commun.* **2002**, *1319*–1332.
- Kitaura, R.; Imazu, N.; Kobayashi, K.; Shinohara, H. Fabrication of Metal Nanowires in Carbon Nanotubes via Versatile Nano-Template Reaction. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 693–699.
- Kitaura, R.; Nakanishi, R.; Saito, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K.; Shinohara, H. High-Yield Synthesis of Ultrathin Metal Nanowires in Carbon Nanotubes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8298–8302.
- Koga, K.; Gao, G. T.; Tanaka, H.; Zeng, X. C. Formation of Ordered Ice Nanotubes inside Carbon Nanotubes. *Nature* **2001**, *412*, 802–805.
- Maniwa, Y.; Kitaura, H.; Abe, M.; Ueda, A.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Kira, H.; Matsuda, K.; Kadokawa, H.; Okabe, Y. Ordered Water Inside Carbon Nanotubes: Formation of Pentagonal to Octagonal Ice-Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 534–538.
- Zhang, J.; Zhu, Z.; Feng, Y.; Ishiwata, H.; Miyata, Y.; Kitaura, R.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Fokina, N. A.; Schreiner, P. R.; et al. Evidence of Diamond Nanowires Formed inside Carbon Nanotubes from Diamantane Dicarboxylic Acid. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3717.
- Grigorian, L.; Williams, K. A.; Fang, S.; Sumanasekera, G. U.; Loper, A. L.; Dickey, E. C.; Pennycook, S. J.; Eklund, P. C. Reversible Intercalation of Charged Iodine Chains into Carbon Nanotube Ropes. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5560–5563.
- Guan, L.; Suenaga, K.; Shi, Z.; Gu, Z.; Iijima, S. Polymorphic Structures of Iodine and Their Phase Transition in Confined Nanospace. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1532–1535.
- Chernysheva, M. V.; Kiseleva, E. A.; Verbitskii, N. I.; Eliseev, A. A.; Lukashin, A. V.; Tretyakov, Y. D.; Savilov, S. V.; Kiselev, N. A.; Zhigalina, O. M.; Kumskov, A. S.; et al. The Electronic Properties of SWNTs Intercalated by Electron Acceptors. *Phys. E (Amsterdam, Neth.)* **2008**, *40*, 2283–2288.
- Chancalon, J.; Archaimbault, F.; Pineau, A.; Bonnamy, S. Filling of Carbon Nanotubes with Selenium by Vapor Phase Process. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 82–86.
- Chancalon, J.; Archaimbault, F.; Bonnamy, S.; Traverse, A.; Olivi, L.; Vlaic, G. Confinement of Selenium inside Carbon Nanotubes. Structural Characterization by X-Ray Diffraction and X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 99–108.
- Chancalon, J.; Archaimbault, F.; Pineau, A.; Bonnamy, S. Confinement of Selenium into Carbon Nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **2005**, *13*, 189–194.
- Sendova, M.; Datas, L.; Flahaut, E. Micro-Raman Scattering of Selenium-Filled Double-Walled Carbon Nanotubes: Temperature Study. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 094312.
- Artacho, E.; Anglada, E.; Dieguez, O.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Martin, R. M.; Ordejon, P.; Pruneda, J. M.; Sanchez-Portal, D.; et al. The SIESTA Method: Developments and Applicability. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2008**, *20*, 064208.
- Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566–569.
- Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079.
- Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.
- Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.

Dopant species with Al–Si and N–Si bonding in the MOCVD of AlN implementing trimethylaluminum, ammonia and silane

R B dos Santos^{1,2}, R Rivelino¹, F de Brito Mota¹, G K Gueorguiev² and A Kakanakova-Georgieva²

¹ Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210-340 Salvador, Bahia, Brazil

² Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, 581 83 Linköping, Sweden

E-mail: anelia@ifm.liu.se

Received 10 February 2015, revised 26 May 2015

Accepted for publication 1 June 2015

Published 29 June 2015



CrossMark

Abstract

We have investigated gas-phase reactions driven by silane (SiH_4), which is the dopant precursor in the metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) of aluminum nitride (AlN) doped by silicon, with prime focus on determination of the associated energy barriers. Our theoretical strategy is based on combining density-functional methods with minimum energy path calculations. The outcome of these calculations is suggestive for kinetically plausible and chemically stable reaction species with Al–Si bonding such as $(\text{CH}_3)_2\text{AlSiH}_3$ and N–Si bonding such as H_2NSiH_3 . Within this theoretical perspective, we propose a view of these reaction species as relevant for the actual MOCVD of Si-doped AlN, which is otherwise known to be contributed by the reaction species $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ with Al–N bonding. By reflecting on experimental evidence in the MOCVD of various doped semiconductor materials, it is anticipated that the availability of dopant species with Al–Si, and alternatively N–Si bonding near the hot deposition surface, can govern the incorporation of Si atoms, as well as other point defects, at the AlN surface.

Keywords: AlN, doping, MOCVD, *ab initio* calculations

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

Introduction

Aluminum nitride (AlN) is being established as the ultimate solid-state semiconductor material considering the proof-of-concept demonstration of AlN *p-n* diode emitting light in deep-ultraviolet at the wavelength of $\lambda \sim 210\text{ nm}$ at room temperature [1]. Ever increasing in efficiency, AlN-based deep-ultraviolet ($\lambda < 280\text{ nm}$) light-emitting diodes are pending implementation in portable units for water, surface, and air disinfection. The light emission in the range of $\lambda \sim 250\text{--}270\text{ nm}$ is known to be particularly damaging for the DNA of various microorganisms, and it is thus applied for the destruction of bacteria, viruses, fungi, etc.

Achievement of efficient *p*- and *n*-type doping of AlN (wide band gap of 6.015 eV at room temperature [2] and

large effective masses) is associated with formidable difficulties as dopants tend to create deep levels in the band gap. Doping difficulties are further augmented because of the complex combination of the intrinsic ionic and electronic defect disorder, which is due to the mixed character of the chemical bonds between the constituent elements [3]. Establishing control over the growth kinetics is of particular importance for the doping control [3–5], which can be reinforced by previous doping studies of AlN-related alloys grown by metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) [4, 5]. The MOCVD of *n*-type AlN doped by silicon involves metal alkyls such as trimethylaluminum, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, and hydrides such as ammonia, NH_3 , and silane, SiH_4 . As is well acknowledged, reactions between precursors taking place in the gas-phase and near the hot deposition

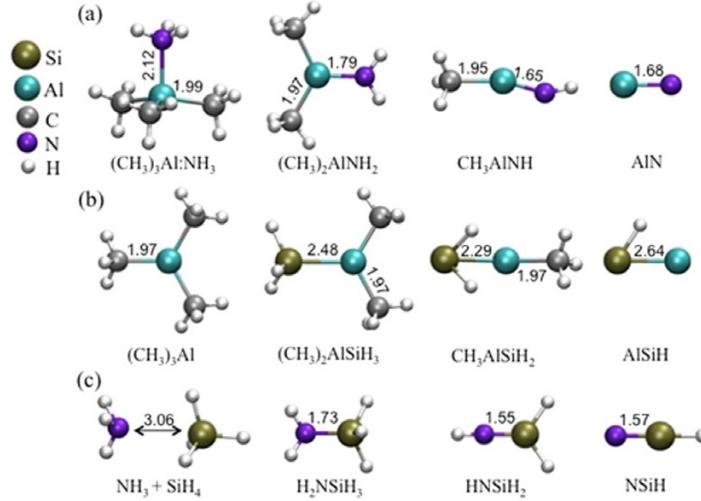


Figure 1. The equilibrium structures of reaction species considered in this work obtained by optimization procedures within DFT. Bond lengths are given in Angstroms.

surface can dominate the chemical and electrical properties of any material system [6].

The flow-rate of the dopant precursor SiH_4 controls the incorporation of Si atoms into AlN for otherwise identical process conditions. The process conditions that altogether determine the MOCVD of AlN relate to low process pressure, ~50 mbar, and high process temperature, $>1100^\circ\text{C}$ and up to 1500°C [7, 8]. The maximum achievable process temperature is limited by the specifics of any MOCVD reactor design and heating principle. As for the process pressure, as low as ~20 mbar was reported [9].

The MOCVD of AlN requires a low process pressure as it contributes to counteract the pressure-dependent formation of the $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ adduct in the gas-phase. The rapid ($\ll 1\text{s}$) irreversible formation of the $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ adduct—which proceeds at nearly the gas-kinetic collision rate, with no activation energy [10]—initiates formation of high-order oligomers $[(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2]_n$, $n \geq 3$, following the easy dimerization of the monomer species $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ [11, 12]. The high-order oligomers have been perceived as adduct-derived species of low vapor pressure with unlikely contribution to deposition under typical process conditions. The high-order oligomers have been considered to cause wall deposits and depletion of the gas-phase. The monomers $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ and dimers $[(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2]_2$ have been postulated to contribute to the deposition of AlN following chemisorption from the gas-phase [11]. Essentially, by theoretical and experimental evidences, the formation of the adduct-derived monomer species $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ in the gas-phase has been considered as the first possible mechanism of formation of direct Al–N bonding [11, 13].

Density functional theory (DFT) studies of gas-phase reactions between principal precursors have been instrumental in order to gain understanding of the gas phase chemistry underlying the MOCVD of modern-technology-relevant AlGaInN materials [10–12, 14–16] and with particular emphasis on AlN [11, 15, 16].

In this article, we investigate additional gas-phase reactions driven by SiH_4 , which is the dopant precursor in the MOCVD of *n*-type AlN doped by silicon. We present the essential outcome of a detailed study, which employs the approach of DFT-based modeling combined with saddle point finding methods with prime focus on determination of associated energy barriers. The fundamental prescription of locating transition states is the validation of the supposed saddle point. Hence, the outcome of our calculations identifies kinetically plausible gas-phase reactions, involving the dopant precursor SiH_4 , and the principal precursors $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ and NH_3 , which give rise to stable Al–Si and N–Si bonded dopant species. We further put emphasis on insight gained for a better understanding of basic processes underlying the MOCVD of AlN doped by silicon.

Computational details

Considering all reaction species proposed in the present work, which have previously been optimized within DFT, saddle points and minimum energy paths (MEPs) between reactants and products were obtained by employing the VASP package [17]. The Perdew–Wang 91 density functional was employed for the electronic structure calculations. This exchange-correlation functional is known to provide a reliable description of the gas-phase reactions relevant to the MOCVD chemistry of group III-nitrides [15]. In a more general context, the PW91 method is considered as appropriate when the chemistry of *n*-alkanes (such as methane, ethane, etc) is involved [18]. The Kohn–Sham equations were solved with the projector augmented wave (PAW) method, for which we have employed a plane-wave cutoff of 800 eV [17], sampling only the Γ -point in the Brillouin zone.

For the structural relaxations of the species involved in the reactions, their atomic constituents were allowed to relax until the forces decrease to values less than $0.01\text{ eV}\text{\AA}^{-1}$. The

energy convergence criterion in geometry optimizations was of 10^{-5} eV. In order to avoid spurious interactions with unit cell images a sufficiently large cubic (25 \AA) unit cell was employed in all calculations. The present choice of level of theory is also corroborated by studies of the Si–N–H type of systems at different levels reporting that no significant change in geometry parameters and relative energies occur when employing higher level theoretical methods [19].

In the reaction simulations a sequence of discrete images was produced, each one corresponding to a specific geometry of the atoms between initial and final state. In order to obtain a rigorous convergence to specific transition state associated to the MEP, the nudged elastic band (NEB) calculations were followed by applying the climbing-image NEB (CI-NEB) algorithm [20–23], so that each image reaches the exact saddle point. For the energy barrier calculations, the number of images (including the initial and final ones) was set to ten, which is considered to ensure a very accurate description of the energy barriers without being prohibitive from point of view of computational efficiency [24]. The NEB code within the VASP package has successfully been applied to a wide range of problems including studying gas-phase reactions in relation to group III-nitrides [24, 25].

Results and discussion

The optimized equilibrium structures of reaction species considered in this work are displayed in figure 1. Calculated values for Al–N and Al–C bond lengths for gas-phase adduct $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ and experimentally obtained values in the solid state by x-ray powder diffraction have been summarized in a recently published paper [16]. The bond lengths values reported in this paper are in very good agreement with the calculated values obtained in our work. Following the geometry optimization schemes, the focus further on is placed on discussing plausible reaction routes between precursors based on the MEPs obtained within the PW91/PAW approach.

As already pointed out, mixing of the principal precursors $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ and NH_3 in the gas stream gives rise to the formation of the adduct-derived monomer species $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ and also to further di-/tri-merization [11, 12]. The formation of the reaction species $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ is associated with the elimination of methane, CH_4 . It results from the intramolecular H transfer from the NH_3 fragment to one of the methyl groups in the $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ adduct [26]. Further unimolecular decomposition reactions with associated CH_4 elimination can be presented as follows:

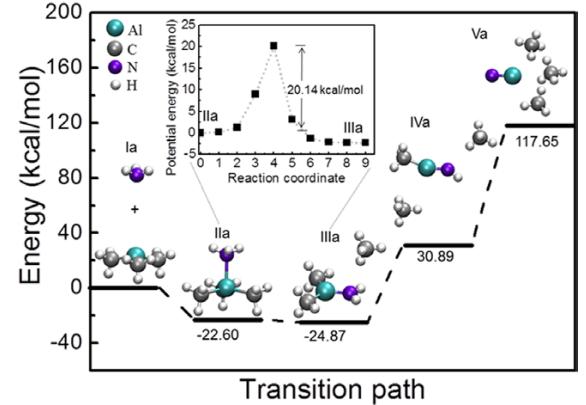
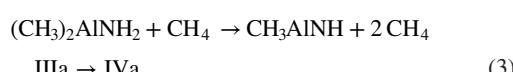
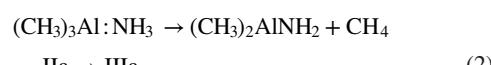
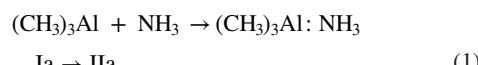
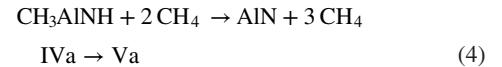


Figure 2. Decomposition route from the $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ adduct. Reactions (1)–(4) are indicated by $\text{Ia} \rightarrow \text{IIa}$ (no energy barrier), $\text{IIa} \rightarrow \text{IIIa}$ (barrier of $20.14\text{ kcal mol}^{-1}$), $\text{IIIa} \rightarrow \text{IVa}$ (barrier of $57.28\text{ kcal mol}^{-1}$), and $\text{IVa} \rightarrow \text{Va}$ (barrier of $87.95\text{ kcal mol}^{-1}$), respectively.



The equilibrium structure of the corresponding reaction species at each stage is displayed in figure 2.

As corroborated by a number of previous works on the gas-phase chemistry underlying the MOCVD of AlN, the formation of the $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ adduct is an exothermic and instantaneous reaction [10–12, 15]. The energy gain resulting from the adduct formation is $22.60\text{ kcal mol}^{-1}$ as obtained at the PW91/PAW level of theory in this work (figure 2). This value compares well with previously published reaction energies for the $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ system [12].

The inset in figure 2 corresponds to one step along the sequence of gas-phase reactions, i.e. the step $\text{IIa} \rightarrow \text{IIIa}$, and refers to the relevant transition state. The MEP between the two equilibrium structures is discretized as an ensemble of intermediate structures with different sets of coordinates for the atoms in the system. The energy barriers obtained from the CI-NEB calculations allow relative energies of the reaction species to be obtained with respect to the initial reactant system as plotted in figure 2. The gas-phase reactions (2)–(4) can occur over a calculated energy barrier of 20.14 , 57.28 , and $87.95\text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. An energy barrier value of less than $40\text{--}50\text{ kcal mol}^{-1}$ is considered as relatively low [11, 27], and in the accessible energy range under MOCVD conditions of high temperatures and general thermodynamic disequilibrium, which is indicative for the viability of the gas-phase reaction (2). Particularly, the reaction species $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ with Al–N bonding have been identified to dominate the actual AlN deposition [11].

Our calculations with relation to the CH_4 -eliminated species with Al–N bonding in the $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ system have been performed, and have to be looked upon, as reference calculations only. On the one hand, they give credibility to the obtained energy barrier values by comparing them to previously published reaction energies for the $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$

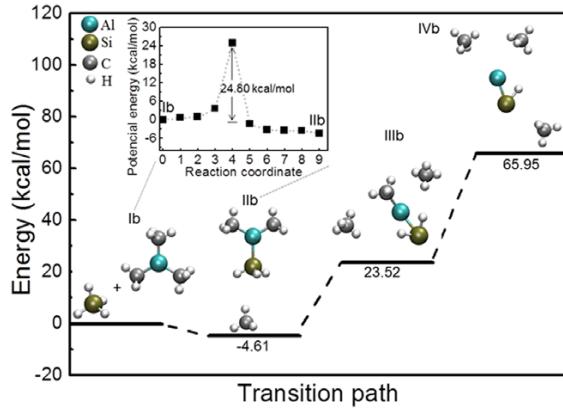
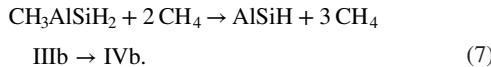
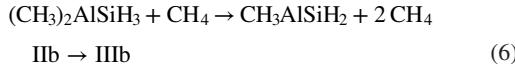
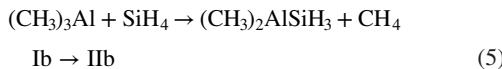


Figure 3. Sequence of gas-phase reactions giving rise to species with Al–Si bonding. Reactions (5)–(7) are indicated by I_b → II_b (barrier of 24.80 kcal mol⁻¹), II_b → III_b (barrier of 33.44 kcal mol⁻¹), and III_b → IV_b (barrier of 47.51 kcal mol⁻¹), respectively.

system [12]. On the other hand, they allow energy values for the (CH₃)₃Al/NH₃, (CH₃)₃Al/SiH₄, and NH₃/SiH₄ systems to be considered on the same level of calculations. We aim on revealing aspects of the gas-phase reactions in the (CH₃)₃Al/SiH₄ and NH₃/SiH₄ systems in analogy with the (CH₃)₃Al/NH₃ system. In particular, the kinetic viability of obtaining CH₄-eliminated species with Al–Si bonding in the (CH₃)₃Al/SiH₄ system has never been explored before:



The equilibrium structure of the corresponding reaction species at each stage is displayed in figure 3. The gas-phase reactions (5)–(7), can occur over a calculated energy barrier of 24.80, 33.44 and 47.51 kcal mol⁻¹, respectively. We note that a reported preparation of certain tris(trimethylsilyl)aluminium [28] supports the principal existence of the Al–Si bond [29].

Formation of H₂-eliminated species with N–Si bonding, initiated by gas-phase reactions of the principal precursor NH₃ and the dopant precursor SiH₄, can take place according to:

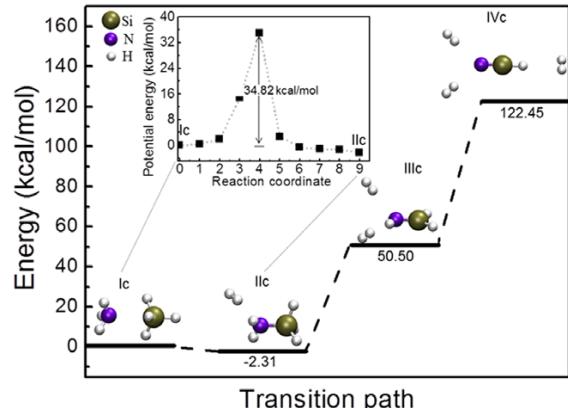
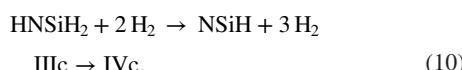
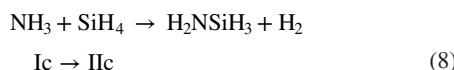


Figure 4. Sequence of gas-phase reactions giving rise to species with N–Si bonding. Reactions (8)–(10) are indicated by I_c → I_{lc} (barrier of 34.82 kcal mol⁻¹), I_{lc} → I_{lc} (barrier of 75.19 kcal mol⁻¹), and I_{lc} → I_{lc} (barrier of 72.87 kcal mol⁻¹), respectively.

The equilibrium structure of the corresponding reaction species at each stage is displayed in figure 4. The gas-phase reactions (8)–(10) can occur over a calculated energy barrier of 34.82, 75.19 and 72.87 kcal mol⁻¹, respectively. The viability of the gas-phase reaction (8) is consistent with the outcome of *ab initio* calculations at the CCSD(T)/6-311 ++ G***/MP2/6-31+G* level of gas-phase reactions between NH₃ and SiH₄, which have concluded that the lowest energy path leads directly to the most stable product silylamine H₂NSiH₃ through a dihydrogen-bonded transition state [19].

The outcome of our calculations in the (CH₃)₃Al/NH₃/SiH₄ system is suggestive for CH₄-eliminated reaction species with Al–Si bonding such as (CH₃)₂AlSiH₃, and CH₃AlSiH₂; and H₂-eliminated reaction species with N–Si bonding such as H₂NSiH₃. We propose a view of these reaction species as intrinsic dopant species to the gas-mixture of NH₃/(CH₃)₃Al and SiH₄, and in addition to the well-recognized reaction species (CH₃)₂AlNH₂ with Al–N bonding. The selection of the above reaction species is done by considering the gas-phase reactions which proceeds with an energy barrier value of less than ~40–50 kcal mol⁻¹. Therefore, such gas-phase reactions are not energy demanding under the MOCVD conditions of AlN and are kinetically easiest to occur. Any of the reaction species (CH₃)₂AlNH₂, (CH₃)₂AlSiH₃, and H₂NSiH₃ is stable. The formation of these reaction species is associated with an energy gain of 22.60, 4.61 and 2.31 kcal mol⁻¹, respectively (figures 2–4). The possibility exists that these stable reaction species are engaged in further chemical transformations as can be followed below.

In the conventional MOCVD process of AlN, ammonia is introduced into the gas-phase at the ratio of NH₃/(CH₃)₃Al ~ 10³ [7, 8] and often in a mixed jet with trimethylaluminum when the MOCVD reactor is of a horizontal-type [7]. In accordance with the large energy gain upon the formation of the (CH₃)₃Al:NH₃ adduct and the relatively small energy barrier for the subsequent CH₄ elimination (figure 2), the initial precursor (CH₃)₃Al is essentially converted to the very stable adduct-derived species (CH₃)₂AlNH₂. The intrinsic reaction species (CH₃)₂AlNH₂ with Al–N bonding is considered the

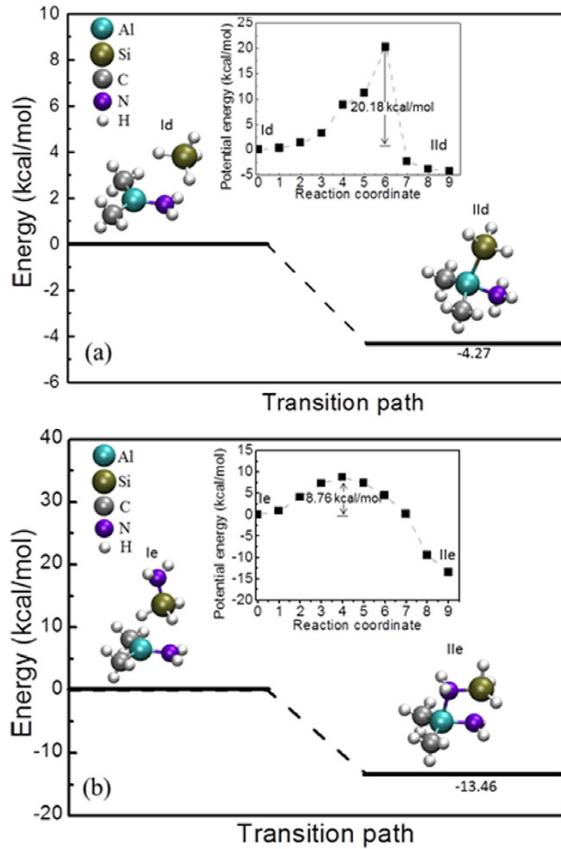
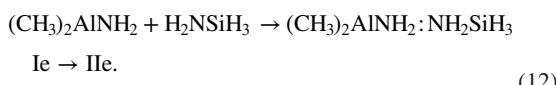
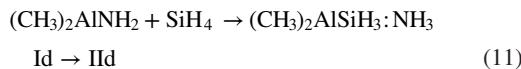


Figure 5. Gas-phase reactions between intrinsic reaction species as proposed in this work: (a) reaction (11) is indicated by $\text{Id} \rightarrow \text{IId}$ (barrier of $20.18 \text{ kcal mol}^{-1}$), and (b) reaction (12) is indicated by $\text{Ie} \rightarrow \text{IIe}$ (barrier of $8.76 \text{ kcal mol}^{-1}$), respectively.

actual reaction species dominating the AlN deposition. Silane is the Si-bearing dopant precursor introduced initially into the gas-mixture. The gas-phase interaction between $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ and SiH_4 is explored further and extended to the gas-phase interaction between $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ and H_2NSiH_3 , reactions (11) and (12) below:



The equilibrium structure of the corresponding reaction complexes is displayed in figures 5(a) and (b). The energy barrier corresponding to the reaction (11) and (12) is 20.18 and $8.76 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. Both reactions give rise to stable complexes expressed by the gain of energy, which particularly in the case of the reaction (12) is $13.46 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Different, and coupled together, reaction schemes may dominate in the gas-mixture of $\text{NH}_3/(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ and SiH_4 under various process temperature and pressure, and depending on the detailed development of the mixed jet of the precursors in

any specific MOCVD reactor design with characteristic precursor delivery features and residence time of precursors in hot zones. It is acknowledged that the gas-phase reactions take place in relation to the mass and heat transport phenomena in any reactor, particularly in relation to the establishment of the gaseous thermal boundary layer confined to the hot deposition surface [6, 30, 31]. This has previously led to the notion of a chemical boundary layer, confined also to the hot deposition surface, where chemical reactions mainly take place [30, 32]. The chemical boundary layer was attributed to the coupling between the strong temperature dependence of chemical rate constants and the typically steep temperature gradient in the hot deposition zone [32]. The width of the chemical boundary layer was shown to depend only on the parameters defining the temperature gradients in the hot deposition zone (i.e. the width of the thermal boundary layer) and diminished by a factor accounting for the activation energy (E_a) of the reaction, i.e. E_a/kT [30]. Therefore, each gas-phase reaction can be associated with its own chemical boundary layer width. Multiple gas-phase reactions give multiple chemical boundary layers coupled together and to the bulk gas-phase [30].

It is in this context that the gas-phase decomposition of SiH_4 into reactive silylene, SiH_2 , and H_2 , and its competitive contribution to the growth and Si doping of AlN, has to be considered. As estimated by various theoretical calculations, this decomposition reaction occurs over an energy barrier of $59.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ [33], alternatively, $57.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ [24], while the energy barrier for the corresponding recombination reaction is only of the order 1 kcal mol^{-1} [34]. Therefore, in the view of the notion of the chemical boundary layer above, gas-phase decomposition of SiH_4 can only be assumed in a very close vicinity to the hot deposition surface.

Alternatively to the dopant precursor SiH_4 initially introduced into the gas mixture of the principal precursors $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ and NH_3 , we indicate here various kinetically plausible and chemically stable dopant species with Al-Si and N-Si bonding which could form in the boundary layer and participate in doping. Particularly, the calculated equilibrium Al-Si bond length of 2.48 \AA in the intrinsic dopant species $(\text{CH}_3)_2\text{AlSiH}_3$ (figure 6), is comparable to the Al-Si distance of 2.47 \AA reported for an experimentally confirmed reaction product $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{AlNH}_2\text{H}_2$ [35]. The strength of the Al-Si bond in the dopant species $(\text{CH}_3)_2\text{AlSiH}_3$ ($66.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) is comparable, and the strength of the N-Si bond in the dopant species H_2NSiH_3 ($93.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) is predominantly larger, to the strength of the Al-N bond in the AlN crystal lattice, $66.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ [36] (the strength of various bonds in the considered dopant species is listed next to the respective equilibrium structures in figure 6). Therefore, the intrinsic dopant species found in this work are not likely to decompose to their main constituents unless surface catalyzed reactions take place and they can ultimately break down into Al-Si and N-Si bonds, which can incorporate at the deposition surface. We note that the average bond strength of the dopant species in this work was calculated as per their fragmentation, i.e. it represents the difference between the total energy of a compound and the sum of the energies of its fragments. An additional description of the stability of the species $(\text{CH}_3)_2\text{AlSiH}_3$ in

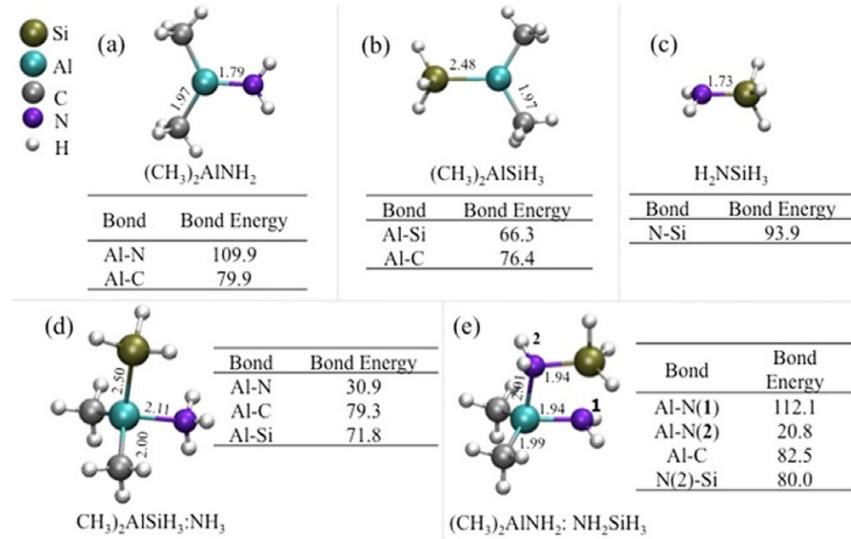


Figure 6. Bond lengths (in Angstrom) and bond strength (represented by the bond energy, in kcal mol^{-1}) of the stable intrinsic dopant species.

terms of its reactivity can be found in our recent study on the feasibility of novel $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds ($\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) [37].

The framework of gas-phase interactions between the principal and dopant precursors in the MOCVD of AlN can be placed into more general context. It is accepted as inherent to any vapor system that dopants/impurities can form complexes with the principal gas-phase constituents [38–40]. In the case of the MOCVD of As-doped HgCdTe alloy—implementing a principal precursor such as dimethylcadmium, $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$, and a dopant precursor such as arsine, AsH_3 —established characteristics of the doping process have been explained by the formation of an adduct $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}:\text{AsH}_3$ in the gas-phase, its subsequent adsorption and breaking into Cd–As bonds on the growing surface, by which mechanism the As atoms are preferentially located on the Te sites [41].

Also, the case of the MOCVD of Si-doped GaAs has been exhaustively studied. This process implements As-bearing precursors such as AsH_3 or tertiary-butyl-arsine, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{AsH}_2$, and dopant precursors such as SiH_4 or disilane, Si_2H_6 . Crucial differences in the Si incorporation into GaAs by implementing any of the available As-bearing and Si-bearing precursors have been linked to the various reactions of decomposition and interaction between the subsequent constituents in the gas-phase [31, 42, 43]. Essentially, it is considered that the Si incorporation into GaAs is dominated by the formation of the reaction species silylarsine, H_3SiAsH_2 , in the boundary layer. A recent experimental study has raised the assumption for the reaction species silylamine H_3SiNH_2 in the Si doping of AlGaN alloys [44].

In the MOCVD of Si-doped AlN implementing the precursors $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, NH_3 , and SiH_4 , the availability of dopant species with Al–Si, and alternatively, N–Si bonding near

the hot deposition surface—and the first-principles calculations performed here indicate plausible gas-phase reactions for their formation—can govern the incorporation of the Si atoms at the AlN surface, as well as other point defects. As previously speculated in the case of the MOCVD of Si-doped GaAs, the incorporation of metastable As–Si bonds at the surface—by which mechanism the Si atoms are preferentially located on the Ga sites—suppresses the formation of point defects like gallium vacancies [43]. This mechanism of Si donor incorporation has an important consequence for the achievement of highly conductive *n*-type GaAs epitaxial layers because the gallium vacancies act as acceptor-like compensating centers.

Finally, the explored sequence of gas-phase reactions (8)–(10) can also be seen in the context of understanding relevant routes in the MOCVD of silicon nitride, SiN_x , by using the precursors silane and ammonia.

Conclusion

The approach of DFT-based modeling combined with saddle point finding methods (NEB and CI-NEB) was implemented in order to investigate gas-phase reactions of typical precursors involved in the MOCVD of *n*-type AlN doped by silicon with prime focus on determination of associated energy barriers. This combined computational method permits identification of the lowest energy path from reactants and products. Thus, the outcome of the calculations is suggestive for gas-phase reactions, which involves the dopant precursor SiH_4 , and the principal precursors NH_3 and $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, and gives rise to stable species such as $(\text{CH}_3)_2\text{AlSiH}_3$ and H_2NSiH_3 with Al–Si and N–Si bonding, respectively. Within this theoretical perspective, we propose a view of these stable dopant

species as relevant for the actual deposition process, which is otherwise known to be contributed by the reaction species $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ with Al–N bonding. By reflecting on the experimental evidences in the MOCVD of various doped semiconductor materials, it is anticipated that the availability of dopant species with Al–Si, and alternatively, N–Si bonding near the hot deposition surface can govern the incorporation of Si atoms, as well as other point defects, at the AlN surface.

Acknowledgments

This work was supported by the Swedish Research Council (VR) (Swedish Research Links Project 348-2014-4249). GKG and AKG acknowledge support by the Linköping Linnaeus Initiative on Novel Functional Materials (VR). AKG acknowledges support by the Swedish Governmental Agency for Innovation Systems (VINNOVA) and the Swedish Research Council (VR). RR, RBS and F de BM acknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for partial support. RBS acknowledges support by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

References

- [1] Taniyasu Y, Kasu M and Makimoto T 2006 *Nature* **441** 325–8
- [2] Feneberg M, Leute R A R, Neuschl B and Thonke K 2010 *Phys. Rev. B* **82** 075208
- [3] Walsh A *et al* 2013 *Chem Mater.* **25** 2924–6
- [4] Kakanakova-Georgieva A, Nilsson D, Stattin M, Forsberg U, Haglund Å, Larsson A and Janzén E 2010 *Phys. Status Solidi RRL* **4** 311–3
- [5] Kakanakova-Georgieva A, Nilsson D, Trinh X T, Forsberg U, Son N T and Janzén E 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 132113
- [6] Kuech T F 1987 *Mater. Sci. Rep.* **2** 1–49
- [7] Kakanakova-Georgieva A, Nilsson D and Janzén E 2012 *J. Cryst. Growth* **338** 52–6
- [8] Brunner F, Protzmann H, Heuken M, Knauer A, Weyers M and Kneissl M 2008 *Phys. Status Solidi C* **5** 1799–801
- [9] Neuschl B, Thonke K, Feneberg M, Mita S, Xie J, Dalmau R, Collazo R and Sitar Z 2012 *Phys. Status Solidi B* **249** 511–5
- [10] Coltrin M E, Creighton J R and Mitchell C C 2006 *J. Cryst. Growth* **287** 566–71
- [11] Mihopoulos T G, Gupta V and Jensen K F 1998 *J. Cryst. Growth* **195** 733–9
- [12] Creighton J R and Wang G T 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 10554–62
- [13] Rossow U, Fuhrmann D, Greve M, Bläsing J, Krost A, Ecke G, Riedel N and Hangleiter A 2004 *J. Cryst. Growth* **272** 506–14
- [14] Shi J C, Zuo R and Meng S C 2013 *Sci. China Technol. Sci.* **56** 1644–50
- [15] Kakanakova-Georgieva A, Gueorguiev G K, Stafström S, Hultman L and Janzén E 2006 *Chem. Phys. Lett.* **431** 346–51
- [16] Lisovenko A S, Morokuma K and Timoshkin A Y 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 744–51
- [17] Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558–61
- [18] Wodrich M D, Corminboeuf C and Schleyer P V R 2006 *Org. Lett.* **8** 3631–4
- [19] Hu S-W, Wang Y, Wang X-Y, Chu T-W and Liu X-Q 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 9189–96
- [20] Spheppard D, Terrell R and Henkelman G 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 134106
- [21] Jónsson H, Mills G and Jacobsen K W 1998 *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* ed B J Berne *et al* (Singapore: World Scientific) chapter 16
- [22] Henkelman G and Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978–85
- [23] Henkelman G, Uberuaga B P and Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901–4
- [24] Wu X, Yang J, Hou J G and Zhu Q 2006 *J. Chem. Phys. A* **124** 054706
- [25] Freitas R R Q, Gueorguiev G K, Mota F B, de Castilho C M C, Stafström S and Kakanakova-Georgieva A 2013 *Chem. Phys. Lett.* **583** 119–24
- [26] Simka H, Willis B G, Lengyel I and Jensen K F 1997 *Prog. Cryst. Growth Charact.* **35** 117–49
- [27] Creighton J R, Wang G T, Breiland W G and Coltrin M E 2004 *J. Cryst. Growth* **261** 204–13
- [28] Rosch L 1977 *Angew. Chem.* **89** 497
- [29] Luke B T, Pople J A, Krogh-Jespersen M-B, Apeloig Y, Chandrasekhar J, Schleyer P V R 1986 *J. Am. Chem. Soc.* **108** 260–9
- [30] de Croon M H J M and Giling L J 1989 *Prog. Cryst. Growth Charact.* **19** 125–36
- [31] Kuech T F, Tischler M A, Potemski R, Cardone F and Scilla G 1989 *J. Cryst. Growth* **98** 174–89
- [32] de Croon M H J M and Giling L J 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 2867–76
- [33] Ho P, Coltrin M E, Binkley J S and Melius C F 1985 *J. Phys. Chem.* **89** 4647–54
- [34] Bell T N, Perkins K A and Perkins P G 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 116–8
- [35] Janik J F, Duesler E N and Paine R T 1987 *Inorg. Chem.* **26** 4341–5
- [36] Keller S and DenBaars S P 2003 *J. Cryst. Growth* **248** 479–86
- [37] dos Santos R B, Rivelino R, de Brito Mota F, Kakanakova-Georgieva A and Gueorguiev G K 2015 *Dalton Trans.* **44** 3356–66
- [38] Veintemillas-Verdaguer S 1996 *Prog. Cryst. Growth Charact.* **32** 75–109
- [39] Kakanakova-Georgieva A, Yakimova R, Gueorguiev G K, Linnarsson M K, Syväjärvi M and Janzén E 2002 *J. Cryst. Growth* **240** 501–7
- [40] Kakanakova-Georgieva A, Gueorguiev G K, Yakimova R and Janzén E 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5293–7
- [41] Taskar N R, Bhat L B, Parat K K and Ghandhi S K 1991 *J. Cryst. Growth* **110** 692–6
- [42] Kikkawa T, Tanaka H and Komono J 1992 *J. Electron. Mater.* **21** 305–15
- [43] Chichibu S, Iwai A, Nakahara Y, Matsumoto S, Higuchi H, Wei L and Tanigawa S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 3880–5
- [44] Chichibu S F, Miyake H, Ishikawa Y, Tashiro M, Ohtomo T, Furusawa K, Hazu K, Hiramatsu K and Uedono A 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 213506



Feasibility of novel $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds ($\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$): structure, stability, reactivity, and Raman characterization from *ab initio* calculations†

Renato B. dos Santos,^{*a,b} R. Rivelino,^{*a} F. de Brito Mota,^a A. Kakanakova-Georgieva^b and G. K. Gueorguiev^{*b}

We employ *ab initio* calculations to predict the equilibrium structure, stability, reactivity, and Raman scattering properties of sixteen different $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds ($\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) with $n = 0-3$. Among this methylsilyl/metal family, only the $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ members, *i.e.*, trimethylboron (TMB), trimethylaluminum (TMA), trimethylgallium (TMG), and trimethylindium (TMI), are currently well-studied. The remaining twelve compounds proposed here open up a two-dimensional array of new possibilities for precursors in various deposition processes, and evoke potential applications in the chemical synthesis of other compounds. We infer that within the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ family, the compounds with fewer silyl groups (and consequently with more methyl groups) are less reactive and more stable. This trend is verified from the calculated cohesive energy, Gibbs free energy of formation, bond strength, and global chemical indices. Furthermore, we propose sequential reaction routes for the synthesis of $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ by substitution of methyl by silyl groups, where the silicon source is the silane gas. The corresponding reaction barriers for these chemical transformations lie in the usual energy range typical for MOCVD processes. We also report the Raman spectra and light scattering properties of the newly proposed $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds, in comparison with available data of known members of this family. Thus, our computational experiment provides useful information for a systematic understanding of the stability/reactivity and for the identification of these compounds.

Received 5th November 2014,

Accepted 6th January 2015

DOI: 10.1039/c4dt03406f

www.rsc.org/dalton

Introduction

The gas-phase chemistry of metalorganic molecules, where the metal belongs to group 13 of the periodic table and, particularly, concerning the trimethylmetal compounds $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) – suitable as precursors for the synthesis of III–V semiconductors – has been extensively studied.^{1,2} Examples include trimethylaluminum (TMA), trimethylgallium (TMG), and trimethylindium (TMI). All of them are widely used as precursors, together with ammonia, in metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) processes of AlN, GaN, InN, and

their alloys.^{3–5} Some of these metalorganic precursors are also employed for synthesizing other materials, such as trimethylboron (TMB), which is used as a precursor for growing boron doped diamond (BDD)⁶ and also for carbon-doped MgB₂ films.⁷

Recently, we have addressed the implication of the silane gas in the MOCVD growth of AlN. Our preliminary results point out viable reactions of silane molecules with $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}$, yielding a variety of intrinsic precursor molecules. In this context, the possibility for other reactions of the silane gas with $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}$, leading to the formation of stable methylsilyl-aluminum compounds, of the type $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Al}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ ($n = 0-3$), certainly deserves to be exploited both due to possible implications in MOCVD processes⁸ and due to possible applications in general chemical syntheses.^{9–11}

A natural generalization of the concept of mixed methylsilyl-aluminum molecules envisages the family of metallic methylsilyl molecules $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, where the metal atom X belongs to the triels (B, Al, Ga, In). All these molecules are natural candidates for independent precursors in general

^aInstituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210-340 Salvador, Bahia, Brazil. E-mail: renatobs@ufba.br, rivelino@ufba.br

^bDepartment of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, 581 83 Linköping, Sweden. E-mail: gekos@ifm.liu.se

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details of the lowest frequencies, molecular dipole moments, optimized structures, frontier orbitals, Bader analysis, and reaction paths for all $(\text{CH}_3)_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds. See DOI: 10.1039/c4dt03406f

organic synthesis. Thus, the stability, structure, reaction routes, and spectral fingerprints (*e.g.*, Raman spectra) of $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ are useful for their identification.

Chemical compounds similar to $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ have been studied and their properties have been reported earlier in the context of the organometallic derivative chemistry.^{12,13} Complementary to our study, the $(H_3C)_3X$ compounds ($X = B$, Al, Ga, In) are standard, commercially available, precursors for the MOCVD growth of III-nitrides.² Similarly to the trimethylmetal precursors, their trisilyl analogues $X(SiH_3)_3$ are also known^{14–17} for $X = B$, Al, Ga, and In. Another similar compound is tris(trimethylsilyl)borate, $B(OSiCH_3)_3$, which can be seen as an analogue of $B(SiH_3)_3$ and has also been synthesized from the reaction of trimethylacetoxysilane ($C_5H_{12}O_2Si$) and powdered boric acid (H_3BO_3) of chemically pure grade at 110 °C.¹⁴ Tris(trimethylsilyl)borate has diversified applications, *e.g.*, as a catalyst for polymerization processes, as a half-product in chemical synthesis, and as boron-doped silicon dioxide in microelectronics technology.¹⁴

Tris(trimethylsilyl)aluminum, $Al[Si(CH_3)_3]$, an analogue of $Al(SiH_3)_3$, has also been long known, being synthesizable from a mixture of $Hg[Si(CH_3)_3]_2$ and aluminum powder.¹⁵ The reaction of tris(trimethylsilyl)aluminum with ammonia leads to a series of adducts with a pronounced tendency to elimination reactions which are of interest from the point of view of finding new and more efficient (more controllable reactions) precursors for the growth of solid solutions of AlN and even SiC.¹⁸ Other tris(trimethylsilyl)trialls have also been synthesized,^{15,16,19,20} although they are not widely used in chemical synthesis. Similarly, tris(trimethylsilyl)gallium, $Ga(SiMe_3)_3$, an analogue of $Ga(SiH_3)_3$, is synthesizable from the reactants $GaCl_3$, Li, and Me_3SiCl .¹⁶ Even the corresponding In-containing molecule, tris(trimethylsilyl)indium, $In(SiMe_3)_3$, a counterpart of $In(SiH_3)_3$, is obtainable using the reactants $InCl_3$, Me_3SiCl , and Li.¹⁷ This is a chemically metastable compound, which forms greenish-yellow crystals and decomposes at 0 °C.¹⁷

In this work, we employ the Møller-Plesset perturbation theory, at the second-order level of approximation (MP2),^{21,22} to address the stability, structure, reaction routes, and Raman fingerprints of sixteen different $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds ($X = B$, Al, Ga, In). For comparison, we also perform some calculations within the framework of the density functional theory (DFT), employing the Perdew and Wang (PW91)²³ approach, which is also useful for calculating chemical reactivity indices through the Kohn-Sham orbital eigenvalues.²⁴ As discussed above, among these compounds, only the pure methylmetal $(H_3C)_3X$ members are currently well-studied.^{25–29} The remaining twelve molecules proposed here open up a two-dimensional array of new possibilities for precursors in various deposition processes and the chemical synthesis of other compounds. For this reason, the present study is timely and of great interest for epitaxial growth of two-dimensional materials containing the triels B, Al, Ga, and In, as well as their mixed phases.

Methods and computational details

The Møller-Plesset perturbation theory at the second-order level of approximation (MP2)^{21,22} was utilized to optimize all the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ structures proposed in this study, together with harmonic vibrational frequency calculations, as implemented in the Gaussian09 program.³⁰ For the metal atoms $X = B$, Al, and Ga, the frozen-core MP2 option for defining inner-shells to be excluded from the correlation calculations was combined with the usual aug-cc-pVQZ basis set. In the case of $X = In$, the MP2 method was combined with an electron-core potential (ECP)³¹ for the core electrons and the aug-cc-pV5Z-pp basis set³² was utilized for the remaining electrons, as recommended in the literature.³³ For C, Si, and H atoms in each $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compound, the MP2 calculations were carried out with the 6-311G(d,p) basis set.

In order to address possible synthesis routes of the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds, we have considered the reaction paths for their formation, by substitution of the methyl by silyl groups, in the commercially available metalorganic precursor molecules $(H_3C)_3X$, when these interact with silane. The connecting first-order saddle points (transition states, TS) between two equilibrium geometries were obtained using the synchronous transit-guided quasi-Newton (STQN) method^{34,35} as implemented in the Gaussian09 program.³⁰ Thus, for the purposes of this work, TS and reaction barriers were calculated at the MP2 level of theory. Furthermore, to evaluate the stability of the resulting $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ products, cohesive energies ($E_{coh/at}$)³⁶ and Gibbs free energies of formation³⁷ ($\Delta_f G^0$) were also calculated. A fragmentation scheme has also been proposed to investigate the bond strength of these compounds.

For assessing and comparing the structural and energetic features of the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds, the exchange-correlation density-functional of Perdew and Wang,²³ PW91, was also employed in the calculations. We notice that both MP2 and PW91 are methods successfully applied to related systems.^{25,38} For each optimized structure, the frontier molecular orbitals, HOMO (the highest occupied molecular orbital), and LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) were evaluated at the PW91 level of DFT. In order to perceive an ionic or covalent character in these compounds, the Bader charge analysis³⁹ was also performed employing PW91 and MP2 methods.

The calculated HOMO and LUMO energies were further employed to analyse the reactivity of all $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds by computing the electronic chemical potential (μ) and chemical hardness (η), in the context of the Kohn-Sham molecular orbitals (KS-MO), according to the following definitions:²⁴

$$\mu = (\varepsilon_L + \varepsilon_H)/2 \quad (1)$$

and⁴⁰

$$\eta = (\varepsilon_L - \varepsilon_H) \quad (2)$$

where ϵ_H and ϵ_L are the KS-MO energies for the HOMO and LUMO, respectively. The index η is usually interpreted as the resistance of a chemical species to electric perturbations in its electronic configuration.⁴¹ Complementarily, the electrophilicity index (ω), as defined by Parr,⁴² was obtained from μ and η :

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (3)$$

ω is a measure of the capacity of an electrophile to accept the maximal number of electrons in a neighbouring reservoir of the electronic sea;^{24,41} i.e., it could be perceived as “electrophilic power”.⁴² These indices are widely accepted as a measure of the reactivity of a system embedded in a medium or in a gas phase.

Raman scattering properties were calculated at the MP2 level of theory to analyse important vibrational modes, characteristic of these compounds. In this description, the differential cross sections of depolarized Raman scattering observed at right angles to the incident beam are determined by the activities,⁴³ whereas depolarization ratios for both natural (ρ_n) and plane-polarized (ρ_p) light are, respectively, given by

$$\rho_n = \frac{6(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2} \quad (4)$$

$$\rho_p = \frac{3(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 4(\Delta\alpha')^2} \quad (5)$$

In eqn (4) and (5), $\bar{\alpha}'$ and $\Delta\alpha'$ are the derivatives of the average and anisotropic dipole polarizabilities. As is well known in Raman light-scattering theory, the largest values of the depolarization ratios arise for the most depolarized band, varying in the $0 < \rho_n < \frac{6}{7}$ and $0 < \rho_p < \frac{3}{4}$ ranges. These are useful properties to characterize possible fingerprints in the vibrational modes due to the molecular formation.

Results and discussion

A. Structure, stability, and reactivity of $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$

The optimized molecular structures of the sixteen $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds are displayed in Fig. 1. We observe that all calculated vibrational modes give real-frequency values (indicating that the novel compounds are also true energy minima). The lowest vibrational frequencies, as well as the dipole moments, of each compound are given in the ESI in Table S1.† In general, the calculated bond lengths ($X-CH_3$ and $X-SiH_3$, with $X = B, Al, Ga$, or In) do not depend on the relative numbers of silyl/methyl groups bonded to the corresponding metal centre. For example, in the cases of $Al-SiH_3$ ($n = 0-2$) and H_3C-Al ($n = 1-3$), the bond lengths are almost constant, i.e., 2.48 and 1.98 Å, respectively, as indicated in Fig. 1. Moreover, the calculated bond lengths of the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds are similar to the bond lengths found for other types of molecules containing the triels. For instance, the Si-B bond length in all $(H_3C)_nB(SiH_3)_{3-n}$ compounds is between 2.01 and 2.04 Å, exhibiting a similar value to the corresponding bond length in H_3SiBH_2 (2.03 Å).⁴⁴ Our calculated Si-B bond lengths

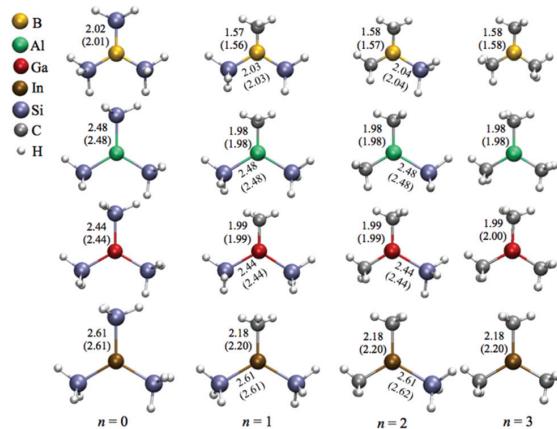


Fig. 1 Optimized structures including bond lengths (in Å) for the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds at both MP2 and PW91 (values in parentheses) levels of theory.

are also in line with other chemically different compounds containing Si-B bonds, such as $[(Me_3Si)_3Si]B-(NiPr_2)$ (Me = CH₃, iPr = (CH₃)₂CH, and Ph = C₆H₅),²⁰ with a bond length of 2.06 Å, or silylborazine $[(Me_3Si)Si](Me)_2B_3N_3(Me)_3$,⁴⁵ with a bond length of 2.10 Å. In a theoretical and experimental study by Gaetner *et al.*⁴⁶ the Al-Si and Ga-Si bond lengths in $HALiSiH_3$ and $HGaSiH_3$ molecules are 2.48 and 2.43 Å, respectively. For comparison, we found essentially values of 2.48 and 2.44 Å for the same type of Al-Si and Ga-Si bond lengths in $(H_3C)_nAl(SiH_3)_{3-n}$ and $(H_3C)_nGa(SiH_3)_{3-n}$, respectively. Regarding the $(H_3C)_nIn(SiH_3)_{3-n}$ compounds, we obtain In-Si bond lengths of 2.61 Å, which are quite similar to the corresponding value of 2.57 Å predicted for tris-(trimethylsilyl)silylindium $[In\{Si(SiMe_3)_3\}_2]$.⁴⁷ The B-C, Al-C, Ga-C, and In-C bond lengths (1.58, 1.98, 1.99, and 2.18 Å, respectively) calculated for the $(H_3C)_3X$ compounds are also in good agreement with the experimental values (1.578, 1.957, 1.967, and 2.093 Å, respectively) found for the corresponding compounds studied by others.^{5,25,26,48} Accordingly, the calculated X-C bond lengths are in agreement with, theoretically or experimentally, values determined for H_3CBH_2 , H_3CAIH_2 ,⁴⁴ $Aryl_2GaSi(SiMe_3)_3$,⁴⁹ $Al(Bu')_3$, and $Ga(Bu')_3$.⁵⁰

The cohesive energy per atom ($E_{coh/at}$) calculated for all sixteen $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds displayed in Fig. 1 is listed in Table 1. In all cases, values obtained with PW91 are larger than the values calculated with MP2. By considering an $X(SiH_3)_3$ series, we find that the cohesive energy values slightly decrease from B to In. The cohesive energies for $Al(SiH_3)_3$ and $Ga(SiH_3)_3$ are very close: 221.0 and 220.3 kcal mol⁻¹ (MP2) and 230.0 and 228.0 kcal mol⁻¹ (PW91), respectively. A similar behaviour is also observed for all the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ family ($n = 1-3$). In a previous study by Kakanakova-Georgieva *et al.*,³⁶ it was found that the decrease of stability in the $(H_3C)_3M : NH_3$ ($M = Al, Ga, In$) adducts follows the same order, i.e., from Al to In.

Table 1 Cohesive energy per atom ($E_{coh/at}$) and Gibbs free energies of formation ($\Delta_f G^0$), in kcal mol⁻¹, calculated with MP2 and PW91 (values in parentheses) for the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds

n	$E_{coh/at}$		$\Delta_f G^0$		$E_{coh/at}$		$\Delta_f G^0$	
	B		Al		Ga		In	
0	236.4 (245.0)	-71.89 (-105.45)	221.0 (230.0)	-67.97 (-101.55)	220.3 (228.0)	-78.93 (-108.90)	217.8 (224.3)	-74.76 (-99.07)
1	264.6 (275.4)	-115.34 (-158.13)	248.0 (258.7)	-106.33 (-148.27)	246.4 (255.7)	-113.62 (-149.84)	242.7 (250.7)	-104.76 (-136.02)
2	293.6 (306.5)	-161.34 (-213.09)	275.3 (287.6)	-146.27 (-194.83)	272.7 (283.4)	-149.37 (-191.63)	267.7 (277.2)	-135.23 (-173.17)
3	322.9 (337.8)	-206.52 (-268.42)	302.6 (316.5)	-187.69 (-242.40)	299.1 (311.2)	-187.06 (-216.85)	292.8 (303.6)	-167.25 (-208.95)

Other trend illustrated by the values reported in Table 1 is that when the value of n increases (*i.e.*, less silyl and more methyl groups are bonded to the central metal atom), the stability of the compound also increases. This indicates that the compounds with more methyl groups and fewer silyl groups are expected to be more stable. For example, in the case of $(H_3C)_3Al$ ($n = 3$), which is a well-known MOCVD precursor, its $E_{coh/at}$ is higher by 81.6 kcal mol⁻¹ (MP2) or by 86.5 kcal mol⁻¹ (PW91) than $E_{coh/at}$ for $Al(SiH_3)_3$ ($n = 0$). According to this analysis, TMB is the most stable and trisilylindium is the least stable compound. As we shall see in the following, this stability trend is related to the type of interaction and bond strength involved in each compound.

In Table 1, we also list the calculated Gibbs free energy of formation ($\Delta_f G^0$) for all sixteen $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds under their standard conditions³⁷ (1 bar and 298.15 K). As the value of n in $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ increases, the $\Delta_f G^0$ values become more negative, indicating that the formation of methyl-rich compounds may be a more spontaneous process. Thus, $(H_3C)_3B$ is not only the most stable (*i.e.*, exhibiting the highest $E_{coh/at}$), but also the easiest to be formed (*i.e.*, exhibiting the most negative value of $\Delta_f G^0$). Interestingly, in the $X(SiH_3)_3$ series, $Ga(SiH_3)_3$ seems to be the easiest to be formed, both with MP2 and PW91 methods. In contrast, $In(SiH_3)_3$ appears to be the least stable (exhibiting the lowest $E_{coh/at}$), although its $\Delta_f G^0 = -74.76$ kcal mol⁻¹ is lower than the $\Delta_f G^0 = -67.97$ kcal mol⁻¹ for $Al(SiH_3)_3$ or even a little lower than $\Delta_f G^0 = -71.89$ kcal mol⁻¹ for $B(SiH_3)_3$, as obtained with MP2. However, the expected trend in obtaining the favourable compounds comes up when we take into account the PW91 results for which $In(SiH_3)_3$ also exhibits the highest $\Delta_f G^0$. Nonetheless, this difference between the calculated Gibbs free energies of $In(SiH_3)_3$ with both methods may be an artifact, since the calculations carried out for the In-containing compounds took into account the ECP combined with the aug-cc-pV5Z-pp basis set. In contrast, considering the metal atoms calculated by including all electrons, described by the aug-cc-pVQZ basis set, as is the case for B, Al and Ga, we observe that the Ga-containing compounds may exhibit lower $\Delta_f G^0$ than the B- or Al-containing compounds, at both the levels of calculations considered here.

The free energy trend observed for the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compound may be related to the type of pair interaction in

each of them. To provide an additional description of the stability of these compounds, we have considered their fragmentation per silyl and methyl group. The calculated average bond strengths between each group and the central metal atom, BS(X), are reported in Table 2. This quantity is defined here as the difference between the total energy of a $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compound and the sum of the energies of all $(H_3C)_iX(SiH_3)_{2-i}$ fragments ($i = 0-2$) and the corresponding methyl or silyl group removed during the fragmentation. To simplify the notation, the $(H_3C)_n-X(SiH_3)_{3-n}$ and $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ bonds are represented as X-C (bond of the CH_3 group to the central atom X) or X-Si (bond of the SiH_3 group to the central atom X). In all cases, the bond strengths corresponding to the X-C bonds are higher than those associated with the X-Si bonds, as expected for these types of compounds. From this analysis, the average bond strength of the Ga-Si pair ($n = 0-2$) is higher than the corresponding value for the Al-Si pair by 0.7 kcal mol⁻¹, on average, in line with the calculated Gibbs free energies. However, considering BS(In) in $In(SiH_3)_3$, in comparison with BS(Al) in $Al(SiH_3)_3$, or even BS(B) in $B(SiH_3)_3$, there is no systematic trend (especially when the Gibbs free energies are calculated with MP2).

The X-C (X-Si) bond strengths exhibit small and moderate variations for different n (see Table 2). For example, the MP2 average bond strength of the B-C bond is 100.73 kcal mol⁻¹ for $n = 1$, 103.78 kcal mol⁻¹ for $n = 2$, and 107.02 kcal mol⁻¹ for $n = 3$. Even smaller variations are exhibited by the MP2

Table 2 Average bond strengths (BS(X)), in kcal mol⁻¹, calculated with MP2 and PW91 (values in parentheses) for the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds

Bond	BS(B)	BS(Al)	BS(Ga)	BS(In)
X-Si ($n = 0$)	82.07 (80.11)	64.45 (62.09)	65.25 (63.80)	59.15 (57.84)
X-Si ($n = 1$)	82.02 (79.80)	65.60 (66.09)	66.25 (65.18)	59.74 (58.64)
X-C ($n = 1$)	100.73 (99.54)	78.43 (77.02)	75.27 (72.11)	64.70 (61.28)
X-Si ($n = 2$)	84.15 (81.99)	67.18 (67.93)	67.91 (67.18)	60.77 (59.77)
X-C ($n = 2$)	103.78 (101.86)	80.48 (79.15)	77.25 (73.94)	65.69 (62.10)
X-C ($n = 3$)	107.02 (104.84)	82.39 (81.14)	79.41 (76.02)	66.84 (63.05)

average bond strengths of the B–Si bond: 82.07 kcal mol⁻¹ for $n = 0$, 82.02 kcal mol⁻¹ for $n = 1$, and 84.15 kcal mol⁻¹ for $n = 2$. A similar behaviour is observed for X = Al, Ga, and In by changing n ; the smallest variation of the average bond strengths was found in the case of the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{In}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds. In general, the BS(X) trend is very similar independently of the level of theory employed. Not surprisingly, TMB (the most stable compound obtained in this study) also exhibits the highest average bond strength, while $\text{In}(\text{SiH}_3)_3$ (the least stable compound obtained here) exhibits the lowest average bond strength.

To understand the reactivity of the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds, we analyse their frontier molecular orbitals HOMO and LUMO, in the context of the KS-MO, of all optimized structures. These orbitals are arranged in a two-dimensional array for all compounds in Table 3. Additionally, the electronic chemical potential (μ), chemical hardness (η), and electrophilicity (ω) were properly²⁴ calculated with the PW91 method (see Table 4). In general, a look at the μ , η and ω values for the Al-containing $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Al}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ and Ga-containing $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Ga}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds indicates a similar reactivity profile of these compounds. Furthermore, for the In-containing $(\text{H}_3\text{C})_n\text{In}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds, all reactivity indices yield quite similar values to the values of the Al- and Ga-containing compounds. Indeed, the greatest differences observed for the μ , η and ω values appear for the $\text{B}(\text{SiH}_3)_3$ compound.

By considering the optimized structures of the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds, it is expected that the metal atom X is in an sp^2 hybridization, giving rise to triangular systems (see Fig. 1). Nevertheless, spatial distortions do appear due to rotations and combinations of the methyl (silyl) groups attached to the metal atom. These structures are supposed to be totally symmetric for $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ and $\text{X}(\text{SiH}_3)_3$ (except the preferential orientations of the terminal hydrogen atoms in each functional group). In fact, this type of hybridization is expected to be more stable for $(\text{H}_3\text{C})_3\text{B}$ and less stable for $\text{B}(\text{SiH}_3)_3$.^{51,52} However, in the case of the $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ and $\text{X}(\text{SiH}_3)_3$ compounds, the HOMO is doubly degenerate, as displayed in Table S2 in the ESI.[†] The small distortions of the attached group to the central atom can almost break this degeneracy. In one of these degenerate HOMOs there is a preferential orientation of the electronic distribution along only one X–C or X–Si bond (as displayed in Table 3), whereas the other degenerate HOMO exhibits an electronic distribution along two X–C or two X–Si bond (see Table S2[†]). In the case of the intermediate $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds ($n = 1$ and 2), there is no degenerate HOMO, provided the spatial symmetry of these compounds is lowered with respect to the most symmetric one. In all these compounds, the LUMOs are delocalized involving the central atom and exhibit a typical π -electron density involving the central atom.

Despite similar spatial symmetry observed for the $\text{X}(\text{SiH}_3)_3$ compounds, most symmetric HOMO and LUMO do occur for $\text{B}(\text{SiH}_3)_3$. However, the latter compound exhibits the highest reactivity, with an electrophilicity index $\omega = 5.19$ eV, as reported in Table 4. As displayed in Fig. 2, the lower the stability of each compound, the higher its reactivity. Still considering the less stable $\text{X}(\text{SiH}_3)_3$ compounds, from X = Al, Ga, and In, we notice a small reduction in their electrophilicity; i.e., $\omega = 3.96$ eV for $\text{Al}(\text{SiH}_3)_3$, $\omega = 3.98$ eV for $\text{Ga}(\text{SiH}_3)_3$, and $\omega = 3.82$ eV for $\text{In}(\text{SiH}_3)_3$. Correspondingly, only a small reduction is observed in their cohesive energies (Fig. 2a). In contrast, fixing the central atom in $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ and increasing n , we observe a stronger reduction in ω (see Fig. 2b) as well as an increase in the stability. For example, this reactivity index is 3.64 eV in $(\text{H}_3\text{C})\text{B}(\text{SiH}_3)_2$, 2.32 eV in $(\text{H}_3\text{C})_2\text{B}(\text{SiH}_3)$, and 1.50 eV in $(\text{H}_3\text{C})_3\text{B}$, indicating that TMB is one of the less reactive (and the most stable) compounds in this family. The purpose of Fig. 2 is to illustrate together the reactivity and stability trends for all compounds. In summary, we notice that while E_{coh}/at linearly increases with the value of n for each of the different metals X, the corresponding electrophilicity linearly decreases with n , except in the case of X = B, in which case for $n = 0$ and $n = 1$, ω sharply deviates from the linearity.

Complementing the study of the global reactivity indices, the charge transfers between the central metal atom and the silyl or methyl groups were also calculated employing the Bader method.³⁹ Table S3 in ESI[†] displays the Bader analysis for all $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds. In general, the calculated Bader charges indicate that the metal centre (X) loses electrons, with the exception of X = B for $n = 0$ and $n = 1$, in which case the central B atom gains electrons. This may be related to the electronegativity difference between B and Si, leading to a higher reactivity of the compounds $\text{B}(\text{SiH}_3)_3$ and $(\text{H}_3\text{C})\text{B}(\text{SiH}_3)_2$ (see Fig. 2b). As can be seen in Table 4, the electrophilicity of these two compounds differs significantly from the electrophilicity of the remaining $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds.

B. Reaction paths for obtaining the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds

In order to address possible synthesis routes for obtaining the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds, we consider the reactions of substitution of methyl by silyl groups in the metalorganic precursor molecules $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$, when they interact with silane. We propose the following reaction steps:

- (1) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X} + \text{SiH}_4 \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_2\text{X}(\text{SiH}_3) + \text{CH}_4$
- (2) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{X}(\text{SiH}_3) + \text{SiH}_4 \rightarrow (\text{H}_3\text{C})\text{X}(\text{SiH}_3)_2 + \text{CH}_4$
- (3) $(\text{H}_3\text{C})\text{X}(\text{SiH}_3)_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{X}(\text{SiH}_3)_3 + \text{CH}_4$

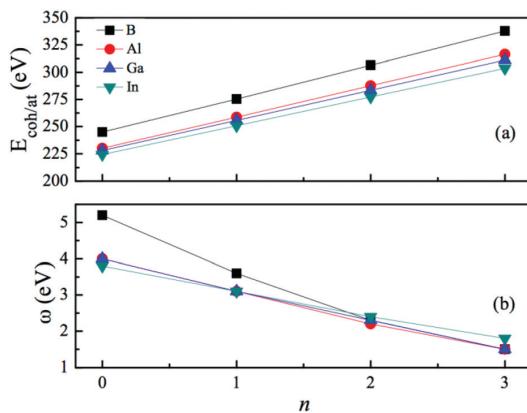
We notice that, considering all the sequential steps (1)–(3), only in the case of the B-containing compounds the products are less energetically favourable than the reactants (see Fig. S2–S5 in ESI[†]). For example, in step (1) the calculated relative energy between reactants and products is 5.25 kcal mol⁻¹, in step (2) this difference is 4.61 kcal mol⁻¹, and in step (3) this difference increases to 12.84 kcal mol⁻¹. Conversely, in all other cases (X = Al–In) the products are more energetically favourable than the reactants. In Fig. 3, the sequential steps (1)–(3) are illustrated for the case of $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Al}(\text{SiH}_3)_{3-n}$, obtained via STQN at the MP2 level of theory. More interestingly, the absolute values of the relative energy between reactants and products increase when going from X = Al to X = In (Fig. S3–S5[†]). The calculated barriers for these reactions are

Table 3 HOMO and LUMO (together with their corresponding energies in eV) calculated with PW91 for all $(\text{CH}_3)_n\text{X}(\text{SiH}_3)_3-n$ compounds

	$n = 0$		$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$		
	X	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
B		$\varepsilon_H = -6.94$	$\varepsilon_L = -4.04$	$\varepsilon_H = -3.22$	$\varepsilon_L = -2.32$	$\varepsilon_H = -2.32$	$\varepsilon_L = -2.20$	$\varepsilon_H = -1.71$	$\varepsilon_L = -1.23$
Al		$\varepsilon_H = -6.42$	$\varepsilon_L = -4.04$	$\varepsilon_H = -3.15$	$\varepsilon_L = -2.84$	$\varepsilon_H = -2.84$	$\varepsilon_L = -2.25$	$\varepsilon_H = -2.24$	$\varepsilon_L = -1.74$
Ga		$\varepsilon_H = -6.40$	$\varepsilon_L = -3.38$	$\varepsilon_H = -2.85$	$\varepsilon_L = -2.85$	$\varepsilon_H = -2.85$	$\varepsilon_L = -2.25$	$\varepsilon_H = -2.35$	$\varepsilon_L = -1.75$
In		$\varepsilon_H = -6.36$	$\varepsilon_L = -3.38$	$\varepsilon_H = -5.98$	$\varepsilon_L = -2.84$	$\varepsilon_H = -2.84$	$\varepsilon_L = -2.25$	$\varepsilon_H = -5.92$	$\varepsilon_L = -5.92$

Table 4 Reactivity indices (in eV) calculated at the PW91 levels of theory for all the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds

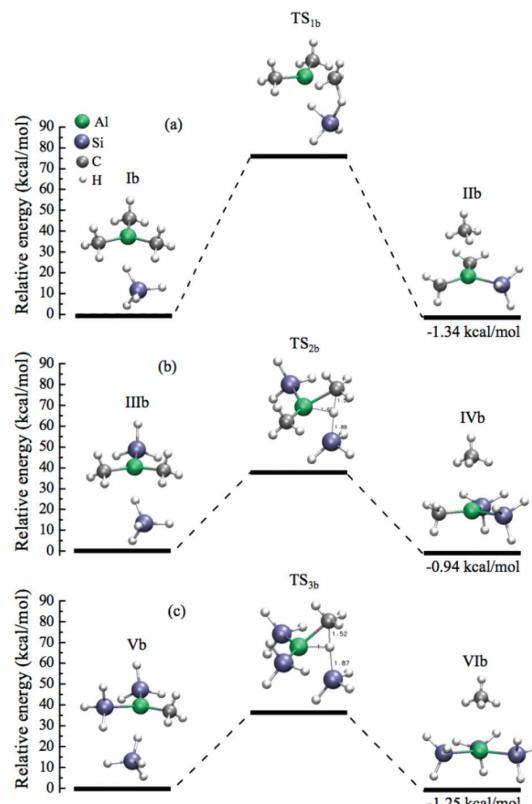
n	μ B	η	ω	μ Al	η	ω	μ Ga	η	ω	μ In	η	ω
0	-5.48	2.90	5.19	-4.89	3.02	3.96	-4.87	2.98	3.98	-4.71	2.92	3.82
1	-4.82	3.19	3.64	-4.49	3.31	3.05	-4.48	3.25	3.08	-4.41	3.14	3.10
2	-4.40	4.16	2.32	-4.16	3.92	2.21	-4.17	3.83	2.26	-4.13	3.56	2.40
3	-4.20	5.93	1.50	-3.82	4.97	1.47	-3.85	4.78	1.55	-3.83	4.17	1.76

**Fig. 2** (a) Cohesive energy per atom and (b) electrophilicity index as a function of n for all $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds calculated at the PW91 level of DFT.

listed in Table 5, together with the barriers corresponding to the analogous reactions involving $\text{X} = \text{B}$, Ga , and In .

In general, reaction (1) ($\text{I} \rightarrow \text{II}$, as described in Table 5) for all metal atoms ($\text{X} = \text{B}$, Al , Ga , and In) yields higher energy barriers; the highest one was calculated in the case of B ($78.83 \text{ kcal mol}^{-1}$) and the lowest one was calculated in the case of Ga ($40.95 \text{ kcal mol}^{-1}$). These results are in agreement with our predictions for stability/reactivity as obtained from our calculated $\Delta_f G^0$, $E_{\text{coh}/\text{at}}$, and chemical indices. The SiH_4 molecule reacts with these molecules to form the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)$ compounds by necessarily breaking a $\text{CH}_3\text{-X}$ bond which is the strongest bond (see Table 2) for all $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Al}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds (see Table 5). In the case of reactions (2) and (3) ($\text{III} \rightarrow \text{IV}$ and $\text{V} \rightarrow \text{VI}$, as described in Table 5), they exhibit a lower energy barrier ($20.10\text{--}68.24 \text{ kcal mol}^{-1}$). For these types of reactions, the lowest energy barrier occurs for $\text{X} = \text{B}$ ($20.10 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the reaction $\text{IIIa} \rightarrow \text{IVa}$, as given in Table 5) and the highest energy barrier occurs for $\text{X} = \text{In}$ ($68.24 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the reaction $\text{IIIid} \rightarrow \text{IVd}$, as given in Table 5).

In the specific case of reaction (3) for $\text{X} = \text{B}$ (described as $\text{Va} \rightarrow \text{VIa}$ in Table 5 and displayed in Fig. S2(c)[†]), an intermediate adduct, $(\text{H}_3\text{C})\text{B}(\text{SiH}_3)_3\text{H}$ ($\nu_{\min} = 91.1 \text{ cm}^{-1}$), is formed due to the higher reactivity of the $(\text{H}_3\text{C})\text{B}(\text{SiH}_3)_2$ compound in the presence of silane. The $(\text{H}_3\text{C})\text{B}(\text{SiH}_3)_2$ compound interacts with silane to form one additional bonding B-SiH_3 , while an

**Fig. 3** Steps and barriers for the sequential reactions for obtaining the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Al}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds calculated with MP2/STQN: (a) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al} + \text{SiH}_4 \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_2\text{Al}(\text{SiH}_3) + \text{CH}_4$; (b) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Al}(\text{SiH}_3) + \text{SiH}_4 \rightarrow (\text{H}_3\text{C})\text{Al}(\text{SiH}_3)_2 + \text{CH}_4$; (c) $(\text{H}_3\text{C})\text{Al}(\text{SiH}_3)_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Al}(\text{SiH}_3)_3 + \text{CH}_4$.

H atom is detached from SiH_4 and temporarily occupies a site between the two silyl groups (see reactants and the adduct formation in Fig. S2(c)[†]). This adduct gives rise to a first-order TS ($\nu_i = 807.9i \text{ cm}^{-1}$), leading to the formation of the reaction products $\text{B}(\text{SiH}_3)_3 + \text{CH}_4$ by overcoming an energy barrier of $21.19 \text{ kcal mol}^{-1}$.

In all reactions studied in this work (involving the triels), the calculated heights of the energy barriers ($20.10\text{--}78.83 \text{ kcal mol}^{-1}$) are in agreement with the energy barriers calculated in other similar studies.^{53–55} Moreover, these barriers are in line with those calculated for the kinetics of the group 13 trihy-

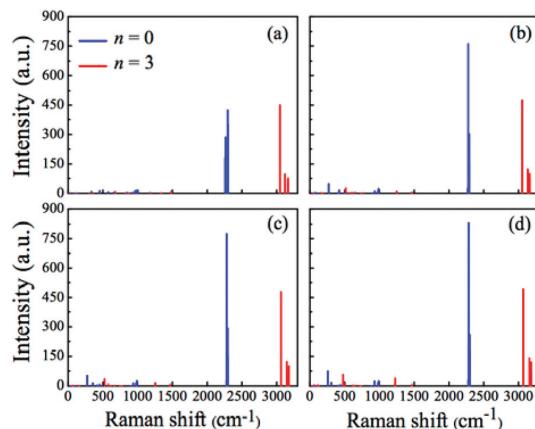
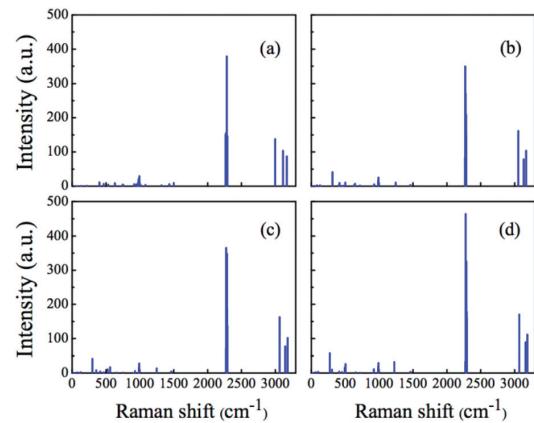
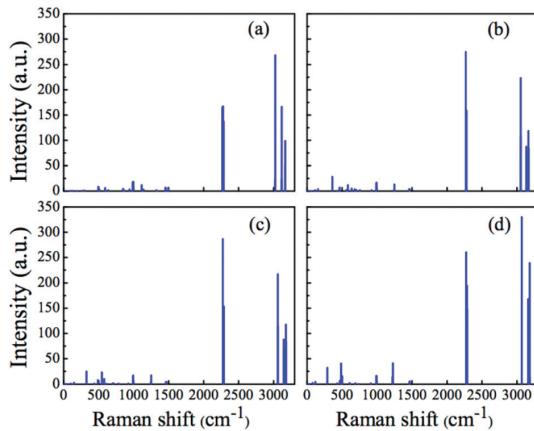
Table 5 Energy barriers (ΔE_a) (in kcal mol⁻¹) for reactions I–VI calculated at the MP2 level of theory

X	Reaction	ΔE_a
B	Ia → IIa	78.83
	IIIa → IVa	20.10
	Va → VIa	21.19
Al	Ib → IIb	75.88
	IIIb → IVb	37.83
	Vb → VIb	35.93
Ga	Ic → IIc	40.95
	IIIc → IVc	38.44
	Vc → VIc	35.76
In	Id → IId	68.63
	IIId → IVd	68.24
	Vd → VIId	34.58

drides.⁵⁶ This finding may indicate the feasibility of the chemical synthesis for these compounds, under typical MOCVD conditions of high temperatures and general thermodynamic disequilibrium. Moreover, the mechanisms of all these reactions appear to proceed in a similar manner, except in the last step of $B(SiH_3)_3$ formation, for which an adduct precedes the transition state formation.

C. Raman spectra and scattering properties of $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$

For the identification of the structural features of these compounds, it is useful to analyse their vibrational properties, since experimental infrared and Raman spectroscopies may be very suitable for this purpose.^{26,57,58} Hence, we have calculated the Raman spectra and depolarized light-scattering properties of all $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds at the MP2 level of theory. The calculated Raman spectra are displayed in Fig. 4–6. In Fig. 4, we display Raman spectra for two borderline cases: (i)

**Fig. 4** Raman spectra for the $(H_3C)_nX(SiH_3)_{3-n}$ compounds $X(SiH_3)_3$ (blue line) and $(H_3C)_3X$ (red line), calculated at the MP2 level. (a) $X = B$, (b) $X = Al$, (c) $X = Ga$, and (d) $X = In$.**Fig. 5** Raman spectra for the $(H_3C)X(SiH_3)_2$ compounds, calculated at the MP2 level. (a) $X = B$, (b) $X = Al$, (c) $X = Ga$, and (d) $X = In$.**Fig. 6** Raman spectra for the $(H_3C)_2X(SiH_3)$ compounds, calculated at the MP2 level. (a) $X = B$, (b) $X = Al$, (c) $X = Ga$, and (d) $X = In$.

pure silyl-containing entities ($n = 0$) or $X(SiH_3)_3$ and (ii) pure methyl-containing molecules ($n = 3$) or $(H_3C)_3X$. The most typical features of $X(SiH_3)_3$ appear in the 2260–2300 cm⁻¹ spectral range, while the spectra of $(H_3C)_3X$ exhibit their most prominent peaks in the 3050–3180 cm⁻¹ spectral range. The vibrational modes responsible for these peaks correspond to the symmetric Si–H stretching in $X(SiH_3)_3$ and to the symmetric C–H stretching in $(H_3C)_3X$. Our results are in agreement with the experimental data available for the Si–H stretching modes in the HCSiH₃ molecule (2139.1 cm⁻¹)⁵⁹ and the C–H stretching modes in TMB (2958 and 2875 cm⁻¹),²⁶ TMA (2919 and 2925 cm⁻¹),²⁷ TMG (2990 and 2916 cm⁻¹),²⁸ and TMI (2925 cm⁻¹).²⁹ It is worth emphasizing that the Raman intensities of the Si–H stretching in the $X(SiH_3)_3$ compounds are much more pronounced and localized than the intensities of the C–H stretching in the $(H_3C)_3X$ compounds. Also, a small blue-shift is noticed in these peaks when going from $X = B$ –In.

Table 6 The most depolarized vibrational modes (frequencies in cm^{-1}), Raman intensities (in $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$), and depolarization ratios (related to the plane-polarized and natural incident light) calculated at the MP2 level of theory

<i>n</i>	<i>v</i>	<i>A_n</i>	<i>ρ_p</i>	<i>ρ_n</i>												
B																
Al																
Ga																
In																
0	2298 ^a	121.6	0.75	0.86	2279 ^a	193.2	0.75	0.86	2285 ^a	184.7	0.75	0.86	2287 ^a	205.9	0.75	0.86
1	2286 ^a	95.2	0.73	0.85	2287 ^a	147.9	0.47	0.64	2293 ^a	137.0	0.58	0.73	2293 ^a	158.1	0.74	0.85
	3168 ^b	87.0	0.75	0.86	3135 ^b	78.7	0.75	0.86	3145 ^b	77.1	0.75	0.86	3159 ^b	89.0	0.75	0.86
2	2285 ^c	137.1	0.27	0.43	2270 ^a	126.9	0.75	0.86	2278 ^a	121.9	0.75	0.86	2289 ^a	147.9	0.75	0.86
	3167 ^b	98.6	0.75	0.86	3167 ^b	73.6	0.75	0.86	3144 ^b	88.2	0.75	0.86	3160 ^b	167.9	0.75	0.86
3	3119 ^b	96.8	0.75	0.86	3134 ^b	122.2	0.75	0.86	3146 ^b	121.2	0.75	0.86	3159 ^b	139.8	0.75	0.86

^a Si–H asymmetric stretching. ^b C–H asymmetric stretching. ^c Si–H symmetric stretching.

Table 7 The least depolarized vibrational modes (frequencies in cm^{-1}), Raman intensities (in $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$), and depolarization ratios (related to the plane-polarized and natural incident light) calculated at the MP2 level of theory

<i>n</i>	<i>v</i>	<i>A_n</i>	<i>ρ_p</i>	<i>ρ_n</i>												
B																
Al																
Ga																
In																
0	2295 ^a	423.5	0.07	0.13	2276 ^a	761.3	0.01	0.02	2281 ^a	775.1	0.01	0.02	2282 ^a	830.8	0.00	0.01
1	2284 ^a	379.0	0.09	0.17	2270 ^a	349.8	0.10	0.18	2275 ^a	365.2	0.09	0.16	2277 ^a	463.7	0.06	0.11
	2996 ^b	137.5	0.06	0.12	3053 ^b	161.7	0.01	0.02	3062 ^b	162.6	0.01	0.02	3070 ^b	170.2	0.01	0.03
2	2277 ^a	167.1	0.17	0.30	2267 ^a	274.8	0.04	0.07	2274 ^a	286.4	0.03	0.05	2273 ^a	260.4	0.08	0.14
	3023 ^b	268.0	0.02	0.04	3053 ^b	106.6	0.00	0.01	3062 ^b	114.1	0.00	0.01	3069 ^b	330.0	0.00	0.00
3	3047 ^b	450.0	0.00	0.00	3054 ^b	475.3	0.00	0.00	3063 ^b	478.6	0.00	0.00	3069 ^b	493.0	0.00	0.00

^a Si–H symmetric stretching. ^b C–H symmetric stretching.

Regarding the X–Si stretching modes in the $X(\text{SiH}_3)_3$ compounds, we notice very small Raman activities with frequencies at 334, 271, 277, and 259 cm^{-1} for $X = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$, and In , respectively. Similarly, the X–C stretching modes in $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ exhibit small Raman activities, although at higher frequencies: 675, 517, 525, and 478 cm^{-1} for $X = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$, and In , respectively. For comparison, the X–C stretching is experimentally observed for TMB²⁶ at around 675 cm^{-1} , for TMA⁶⁰ at around 530 cm^{-1} , for TMG²⁸ at around 570 cm^{-1} , and for TMI^{29,58} at around 478 cm^{-1} , which are in good agreement with our theoretical results obtained with the MP2 method.

Considering now the mixed methylsilyl compounds $[(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}]$, with $n = 1$ and $n = 2$, we still note the typical features (symmetric Si–H and C–H stretching) in the Raman spectra, as observed for the compounds with $n = 0$ and $n = 3$. Essentially, these stretching modes are in the same frequency range (see Fig. 5 and 6). Furthermore, in the mixed compounds, both X–Si and X–C modes do appear with very low Raman activities. In the case of $(\text{H}_3\text{C})\text{X}(\text{SiH}_3)_2$ (see Fig. 5), the X–Si stretching modes appear at 403, 310, 300, and 273 cm^{-1} for $X = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$, and In , respectively. Yet, the X–C stretching mode appears only for $X = \text{Al}$ (642 cm^{-1}), $X = \text{Ga}$ (561 cm^{-1}), and $X = \text{In}$ (493 cm^{-1}), whereas it is strongly coupled in the case of $X = \text{B}$. For the $(\text{H}_3\text{C})_2\text{X}(\text{SiH}_3)$ compound (see Fig. 6), the X–Si stretching modes are shifted to higher frequencies (as compared to $(\text{H}_3\text{C})\text{X}(\text{SiH}_3)_2$), appearing at 496, 582, 544, and 587 cm^{-1} for $X = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$, and In , respectively. Again, in this compound the B–C stretching mode is not

clearly resolved in its vibrational spectrum, whereas the other X–C stretching modes appear at 360, 427, and 289 cm^{-1} for $X = \text{Al}, \text{Ga}$, and In , respectively.

As a complementary study to the Raman shift, it is worth analysing the Raman light scattering properties of the most intense vibrational modes. Tables 6 and 7 report the calculated values of Raman intensities and depolarization ratios for the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds with MP2. In Table 6, for each active vibrational mode (v), we provide the corresponding intensity (A_n) and degrees of depolarization of plane-polarized and natural light (ρ_n and ρ_p). As can be seen in Table 6, the symmetric stretching modes exhibit large intensities and are the most depolarized, when compared to the maximum depolarization ratio value. Among this class of vibrational modes, the lowest depolarization ratio is found for the symmetric Si–H stretching in $(\text{H}_3\text{C})_2\text{B}(\text{SiH}_3)$, *i.e.*, $\rho_n = 0.27$ ($\rho_p = 0.43$); for the asymmetric Si–H stretching in $(\text{H}_3\text{C})\text{Al}(\text{SiH}_3)_2$, *i.e.*, $\rho_n = 0.47$ ($\rho_p = 0.64$); and for the asymmetric Si–H in $(\text{H}_3\text{C})\text{Ga}(\text{SiH}_3)_2$, *i.e.*, $\rho_n = 0.58$ ($\rho_p = 0.73$). In Table 7, we show that all the symmetric stretching modes exhibit (in general) larger intensities than the asymmetric modes, although they are the least depolarized modes when compared to the minimum depolarization ratio value.

The Raman spectra of the mixed $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds ($n = 1, 2$) differ sufficiently from the extreme cases ($n = 0, 3$). This ensures that every single compound may be successfully identified by applying Raman spectroscopic techniques. Our theoretical results not only justify the simulation of the

Raman spectra provided here, but encourage experimental attempts for the synthesis and identification of the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds.

Conclusions

We have employed high-level *ab initio* calculations, at the MP2 levels of theory, to predict the equilibrium structure, stability, reactivity, and Raman scattering properties of novel $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds ($\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). For a methodological comparison, we have also employed DFT calculations within the PW91 approach and additionally addressed the chemical reactivity indices of the systems. Most of these compounds may serve as templates for building/synthesizing new materials. Currently, only the pure $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ members of the triels, namely TMB, TMA, TMG, and TMI, are well-known and commercially available, while the remaining twelve $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds ($n = 0-2$) are a novelty. By increasing n (*i.e.*, fewer silyl groups and more methyl groups) for all metal elements, the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ molecules become less reactive and more stable. Thus, it may be more demanding to synthesize the silyl saturated $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ counterparts. On the other hand, being more reactive, the silyl saturated $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ may be of more interest as highly reactive intrinsic/intermediate precursors, playing a role in certain deposition processes.

We have proposed sequential reaction routes for the synthesis of all the $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds, by the substitution of methyl by silyl groups, where the Si source is the silane gas. Our calculations performed at the MP2/STQN level demonstrate that, except in the case of the B-containing compounds, all other products are energetically more favourable than the reactants. The corresponding reaction barriers for these chemical transformations remain in the energy range typical for MOCVD processes involving the corresponding precursors. We have also calculated the Raman spectra and depolarization ratios of all $(\text{H}_3\text{C})_n\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n}$ compounds, thus providing useful data for their identification.

Acknowledgements

This work was supported by the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT) (project YR2009-7017) and the Swedish Research Council (VR) (Swedish Research Links project 348-2014-4249). G.K.G. and A.K.-G. gratefully acknowledge support by the Linköping Linnaeus Initiative on Novel Functionalized Materials (VR). G.K.G. gratefully acknowledges support by the Swedish Foundation for Strategic Research (SSF) Synergy grant #RMA11-0029 on Functional Carbides and Advanced Surface Engineering (FUNCASE). A.K.-G. gratefully acknowledges support by the Swedish Governmental Agency for Innovation Systems (VINNOVA) and the Swedish Research Council (VR). R.R., R.B.S., and F.deB.M. acknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Funda-

ção de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) for partial support. R.B.S. acknowledges support by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Notes and references

- 1 A. Y. Timoshkin and H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 13816–13836.
- 2 I. N. Przhevalskii, S. Y. Karpov and Y. N. Makarov, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 1998, **3**, 30.
- 3 A. Kakanakova-Georgieva, R. R. Ciechonski, U. Forsberg, A. Lundskog and E. Janzén, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 880–884.
- 4 I. M. Watson, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 2120–2141.
- 5 M. Fikri, A. Makeich, G. Rollmann, C. Schulz and P. Entel, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 6330–6337.
- 6 P.-N. Volpe, J.-C. Arnault, N. Tranchant, G. Chicot, J. Pernot, F. Jomard and P. Bergonzo, *Diamond Relat. Mater.*, 2012, **22**, 136–141.
- 7 W. Dai, V. Ferrando, a V. Pogrebnyakov, R. H. T. Wilke, K. Chen, X. Weng, J. Redwing, C. W. Bark, C.-B. Eom, Y. Zhu, P. M. Voyles, D. Rickel, J. B. Betts, C. H. Mielke, a Gurevich, D. C. Larbalestier, Q. Li and X. X. Xi, *Supercond. Sci. Technol.*, 2011, **24**, 125014.
- 8 D. Nilsson, E. Janzén and A. Kakanakova-Georgieva, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**, 082106.
- 9 J. Liu and H. Ma, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 9098–9110.
- 10 B. L. Korbad and S.-H. Lee, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8985–8988.
- 11 B. Gong and G. N. Parsons, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 15672.
- 12 C. A. López, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, 2009, **105**, 98.
- 13 R. A. Kresinski, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, 2006, **102**, 88.
- 14 M. G. Voronkov, S. V. Basenko, R. G. Mirskov and S. N. Adamovich, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2006, **79**, 1721–1722.
- 15 L. Rösch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1977, **16**, 480–480.
- 16 L. Rösch and H. Neumann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1980, **19**, 55–56.
- 17 A. John Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, and Thallium*, Springer Science & Business Media, 1993, vol. 04.
- 18 J. F. Janik, E. N. Duesler and R. T. Paine, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4341–4345.
- 19 M. Fan, E. Duesler, H. Nöth and R. Paine, *Main Group Chem.*, 2011, **10**, 37–50.
- 20 M. Fan, R. T. Paine, E. N. Duesler and H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, **632**, 2443–2446.
- 21 M. J. Frisch, M. Head-Gordon and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 275–280.
- 22 M. J. Frisch, M. Head-Gordon and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 281–289.
- 23 J. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1996, **54**, 16533–16539.

Dalton Transactions	Paper
24 P. K. Chattaraj, U. Sarkar and D. R. Roy, <i>Chem. Rev.</i> , 2006, 106 , 2065–2091.	
25 P. Raghunath and M. C. Lin, <i>J. Phys. Chem. A</i> , 2007, 111 , 6481–6488.	
26 C. Manzanares, V. M. Blunt and J. Peng, <i>J. Chem. Phys.</i> , 1993, 99 , 9412.	
27 G. T. Wang and J. R. Creighton, <i>J. Phys. Chem. A</i> , 2006, 110 , 1094–1099.	
28 J. O. Jensen, <i>J. Mol. Struct. (THEOCHEM)</i> , 2004, 673 , 173–179.	
29 C. Park, W. Jung, Z. Huang and T. J. Anderson, <i>J. Mater. Chem.</i> , 2002, 12 , 356–360.	
30 M. J. Frisch and <i>et al.</i> , <i>Gaussian 09, Revision A.02</i> , 2009.	
31 B. Metz, H. Stoll and M. Dolg, <i>J. Chem. Phys.</i> , 2000, 113 , 2563.	
32 K. A. Peterson, <i>J. Chem. Phys.</i> , 2003, 119 , 11099.	
33 C. Estarellas, X. Lucas, A. Frontera, D. Quiñonero and P. M. Deyà, <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 2010, 489 , 254–258.	
34 C. Peng and H. Bernhard Schlegel, <i>Isr. J. Chem.</i> , 1993, 33 , 449–454.	
35 C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel and M. J. Frisch, <i>J. Comput. Chem.</i> , 1996, 17 , 49–56.	
36 A. Kakanakova-Georgieva, G. K. Gueorguiev, S. Stafström, L. Hultman and E. Janzén, <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 2006, 431 , 346–351.	
37 J. W. Ochterski, <i>Thermochemistry in Gaussian</i> , Gaussian, Inc., 2000, http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm .	
38 H. Zhang, G. Zhang, J.-Y. Liu, M. Sun, B. Liu and Z. Li, <i>J. Comput. Chem.</i> , 2009, 30 , 236–242.	
39 W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman, <i>J. Phys.: Condens. Matter</i> , 2009, 21 , 084204.	
40 R. G. Parr and R. G. Pearson, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1983, 105 , 7512–7516.	
41 G. Makov, <i>J. Phys. Chem.</i> , 1995, 99 , 9337–9339.	
42 R. G. Parr, L. V. Szentpály and S. Liu, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1999, 121 , 1922–1924.	
43 H. Szymanski, <i>Raman spectroscopy: theory and practice</i> , Plenum Press, New York, 1967.	
44 B. T. Luke, J. A. Pople, M. B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, J. Chandrasekhar and P. V. R. Schleyer, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1986, 108 , 260–269.	
45 D. Srivastava, E. N. Duesler and R. T. Paine, <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 1998, 1998 , 855–859.	
46 B. Gaertner, H.-J. Himmel, V. A. Macrae, A. J. Downs and T. M. Greene, <i>Chem. – Eur. J.</i> , 2004, 10 , 3430–3443.	
47 M. Bühler and G. Linti, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 2006, 632 , 2453–2460.	
48 D. Berthomieu, Y. Baequet, L. Pedocchi and A. Goursot, <i>J. Phys. Chem. A</i> , 1998, 102 , 7821–7827.	
49 N. L. Pickett, O. Just, X. Li, D. G. Vanderveer and W. S. Rees, <i>J. Organomet. Chem.</i> , 1999, 582 , 119–125.	
50 A. Keys, P. T. Brain, C. A. Morrison, R. L. Callender, B. a. Smart, D. A. Wann, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin and A. R. Barron, <i>Dalton Trans.</i> , 2008, 404.	
51 A. Hansson, F. de Brito Mota and R. Rivelino, <i>Phys. Rev. B: Condens. Matter</i> , 2012, 86 , 195416.	
52 Y. Ding and Y. Wang, <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2013, 117 , 18266–18278.	
53 S. A. Macgregor, G. W. Neave and C. Smith, <i>Faraday Discuss.</i> , 2003, 124 , 111.	
54 R. R. Q. Freitas, G. K. Gueorguiev, F. de Brito Mota, C. M. C. de Castilho, S. Stafström and A. Kakanakova-Georgieva, <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 2013, 583 , 119–124.	
55 L. Baptista and E. F. da Silveira, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2014, 16 , 21867–21875.	
56 B. Vest, K. Klinkhammer, C. Thierfelder, M. Lein and P. Schwerdtfeger, <i>Inorg. Chem.</i> , 2009, 48 , 7953–7961.	
57 G. A. Atiya, A. S. Grady, D. K. Russell and T. A. Claxton, <i>Spectrochim. Acta A: Mol. Spectrosc.</i> , 1991, 47 , 467–476.	
58 A. P. Kurbakova, S. S. Bukalov, L. A. Leites, L. M. Golubinskaya and V. I. Bregadze, <i>J. Organomet. Chem.</i> , 1997, 536–537 , 519–529.	
59 P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, K. W. Sattelmeyer and W. D. Allen, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2005, 127 , 12156–12157.	
60 R. J. O'Brien and G. A. Ozin, <i>J. Chem. Soc. A</i> , 1971, 1136.	

Exploring Hydrogenation and Fluorination in Curved 2D Carbon Systems: A Density Functional Theory Study on Corannulene

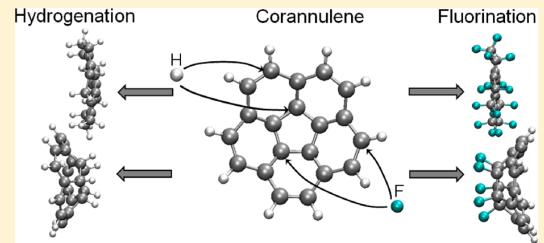
Renato B. dos Santos,^{*,†} Roberto Rivelino,^{*,†} Fernando de B. Mota,^{*,†} and Gueorgui K. Gueorguiev^{*,‡}

[†]Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210-340 Salvador, Bahia, Brazil

[‡]Department of Physics, Chemistry, and Biology, IFM, Linköping University, SE-58183 Linköping, Sweden

Supporting Information

ABSTRACT: Corannulene has been a useful prototype for studying C-based nanostructures as well as surface chemistry and reactivity of sp^2 -hybridized carbon-based materials. We have investigated fluorination and hydrogenation of corannulene carrying out density functional theory calculations. In general, the fluorination is energetically more favorable than hydrogenation of corannulene. The substitution of the peripheral H atoms in the corannulene molecule by F atoms leads to a larger cohesive energy gain than when F (or H) atoms are bonded to the hub carbon and bridge carbon sites of this molecule. As expected for doped C-based nanostructures, the hydrogenation or fluorination significantly changes the HOMO–LUMO gap of the system. We have obtained HOMO–LUMO gap variations of 0.13–3.46 eV for F-doped and 0.38–1.52 eV for H-doped systems. These variations strongly depend on the concentration and position of the incorporated F/H atoms, instead of the structural stability of the doped systems. Considering these calculations, we avoid practical difficulties associated with the addition/substitution reactions of larger curved two-dimensional (2D) carbon nanostructures, and we obtain a comprehensive and systematic understanding of a variety of F/H 2D doped systems.



1. INTRODUCTION

Fluorination is one of the most effective chemical approaches for both modifying and controlling the properties of conventional C-based materials^{1–4} as well as for functionalizing nanostructured C-based systems such as nanotubes^{1,5} and graphene.^{6–8} Studies on the fluorination of graphene have demonstrated that a fluorographene-like system is thermodynamically stable.⁹ Also, such systems can exhibit a larger band gap¹⁰ and higher mechanical strength, as compared to pure graphene, as well as to charged surfaces.¹¹ The reason for the efficiency of fluorine as modifying agent is due to its high chemical reactivity and to its extreme electronegativity (in fact, F is the most electronegative chemical element).

In an experimental study of multiwalled carbon nanotubes, Takuya et al.⁵ have demonstrated that the fluorination can be used to suppress the optical properties of the outer carbon nanotubes without interfering with the properties of the inner tubes. Also, considering the fluorination process in a nanotube, by performing systematic structural characterizations on heavily fluorinated multiwalled carbon nanotubes, Terrones et al.¹² have revealed that the fluorination process is reversible to some extent, i.e., the F atoms can detach from the carbon network during a heat-treatment process, and this happens without inflicting damage to the carbon network.

Recently, fluorine was also successfully applied as a dopant and a structure modifier in C-based thin films thus achieving a rich variety of structures: fullerene-like, polymeric, and amorphous systems.^{13,14} By addressing the effect of the

concentration of F incorporated in fullerene-like (FL) carbon fluorides (CF_x), it was found that F concentrations above ~10 at. % induce amorphization of the CF_x film. However, at lower F concentration, of about ~3–8 at. %, the CF_x films are expected to exhibit more ordered and a moderately cross- and interlocked FL structure. Importantly, in the context of dopants for C-based thin films, F is the strongest performing structure modifier in comparison to N,^{15,16} S,¹⁷ and P.^{18,19}

A pure and relaxed corannulene molecule (actually, a model system belonging to the class of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) family²⁰) possesses a curved-surface geometry representing 1/3 of the cage of a C_{60} fullerene.²¹ The corannulene molecule is a widely used model system and a precursor-like species due to its synthesizability^{22,23} and its importance as a prototypic building block in organic synthesis,^{23,24} as well as for nanounits with expected applications in nanodevices.^{25–27}

In contrast to the variety of C-based nanostructured compounds and materials mentioned above, which have been studied both experimentally and theoretically in the context of fluorination, the corannulene molecule (as well as its derivatives) has not been systematically explored as a molecular system capable of yielding structural, energetic, and electronic information for curved 2D C-based materials. This is the aim of

Received: May 22, 2012

Revised: August 6, 2012

Published: August 15, 2012

the present study. We have addressed the stability and the electronic properties of F-doped (fluorinated) corannulene molecules in comparison to the hydrogenated ones. In fact, the hydrogenation was employed here as an additional test of our computational approach and comparison with the fluorinated corannulene species since there are a variety of studies by other groups on hydrogenation of coranullene.^{28–30}

2. COMPUTATIONAL DETAILS

The calculations for all the systems considered in the present study were carried out by using the Gaussian03 code.³¹ We have performed all-electron calculations within density functional theory (DFT), employing the B3LYP^{32,33} exchange-correlation functional with the 6-311G(d,p) basis set. This level of theory has been demonstrated to be successful for addressing the structural and electronic properties of similar systems; e.g., in the case of the hydrogenation of corannulene.^{28,30}

In total, 36 model systems, containing different F/H concentrations and bonding sites, were fully optimized at the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory (see more details in the Supporting Information). In our systematic study, the model system labeled with number one is the pure corannulene molecule (i.e., the benchmark system) while the remaining 35 model systems, result from the substitution of H atoms by different concentrations of F on the edge and/or by doping with F/H atoms the central pentagon of the corannulene molecule. The bowl-shaped corannulene molecule possesses three categories of C atoms, according to their position/bonding: the outermost 10 C bonded to a H atom are labeled as rim C atoms (C_r), the innermost five C atoms on the five-membered ring as hub C atoms (C_h), while the remaining five C atoms, connecting the rim and hub ones are labeled as bridge C atoms (C_b).^{34,35}

The calculations were performed in the following sequence. (i) Incorporation of F/H atoms to corannulene's hub C atoms at different sites, also distinguishing between approaching the molecule at its convex or, alternatively, at its concave side, and with different concentrations. (ii) Substitution of an H atom by an F atom at corannulene's rim C atoms. First, we substitute one H by one F atom, then two H atoms by two F atoms, and so on, until all the H atoms at the corannulene edge are substituted by F atoms. (iii) Substitution of an H atom by two F atoms, in order to analyze the effects of the hybridization change of the C atoms at the edge of the corannulene molecule. Also, we have investigated the fully fluorinated system.

To evaluate the structural stability of the model systems investigated here, the cohesive energy per atom ($E_{coh/at}$) is calculated. This is defined as the energy required for breaking the system into the isolated atomic species,^{26,36,37} which is given by

$$E_{coh/at} = -(E_{total} - n_C E_C - n_H E_H - n_F E_F)/M \quad (1)$$

where E_{total} , E_C , E_H , and E_F are the total energies of an optimized system, an isolated C atom, an isolated H atom, and an isolated F atom, respectively. The coefficients n_C , n_H , and n_F represent the numbers of carbon, hydrogen, and fluorine atoms belonging to the given model system, respectively. $M = n_C + n_F$ stays for the number of both carbon and fluorine atoms (considered as heavy atoms in comparison to the H atoms). Additionally, the bond energy per added atoms ($E_{bond/at}$), given by

$$E_{bond/at} = -(E_{total} - E_{corannulene} - nE_X)/n \quad (2)$$

was examined in the case of the addition of F/H atoms on the corannulene molecule. In eq 2, $E_{corannulene}$ is the total energy of the isolated molecule, E_X corresponds to the energy of the dopant species, and n is the number of added atoms.

As a reliable criterion for ensuring that the model systems of interest are optimized and represent true energy minima on the potential energy surfaces, their vibrational frequencies were calculated in the harmonic approximation. We report data only for those model systems in which real-valued vibrational frequencies have been obtained.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Herein, we report the results for the optimized corannulene molecule and the corresponding systems resulting from it by doping/atomic substitution. Figure 1 displays an identification

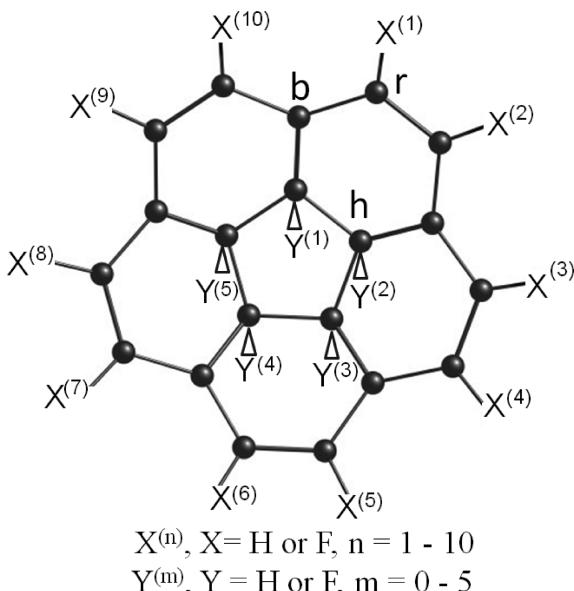


Figure 1. Identification map introducing the labeling scheme adopted for all the systems studied herein. The indexes "n" and "m" correspond to the number of F and H atoms, while the labels "Y" and "X" correspond to the atomic species and can refer to either the F or H atom. The conformation of the map corresponds to a pure optimized corannulene molecule.

map introducing a general labeling for all systems considered. The indexes "n" and "m" represent the number of F and H atoms, while the labels "Y" and "X" can refer to either the F or H atom. The map topology corresponds to a pure corannulene molecule.

3.1. Fluorination versus Hydrogenation at Corannulene's Hub C Atoms. In total, regarding fluorination and hydrogenation at corannulene's C_h , 25 model systems were optimized being 12 of them hydrogenated and 13 fluorinated. Their stabilities were evaluated by calculating their cohesive energies per atom, beside the frequency analyses. Figure 2 displays the variation of $E_{coh/at}$ with the system (different systems are distinguished by their different number of dopant F and H atoms) for all the hydrogenated and fluorinated model systems at corannulene's C_h . Considering the position or concentration of the H atoms incorporated in the corannulene molecule, $E_{coh/at}$ does not change significantly, being its

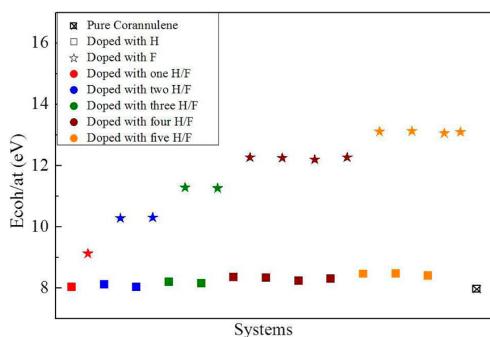


Figure 2. Variation of the cohesive energy per atom ($E_{\text{coh}/\text{at}}$); a corannulene molecule subjected to hydrogenation and fluorination at its C_h sites. The asterisk corresponds to model systems with F atoms bonded to C_h sites, while the square represents the model systems with H atoms bonded to the C_h sites. The same color marks the system with the same concentration of incorporated F/H at the hub sites.

dispersion for this set of hydrogenated molecules smaller than 0.4 eV.

In contrast, $E_{\text{coh}/\text{at}}$ considerably increases with the increment of the concentration of F atoms at corannulene's C_h . The energy dispersion corresponding to corannulene's C_h fluorination is ~ 4.0 eV. The most stable structures among the molecules obtained by fluorination of corannulene's C_h exhibit peculiar conformations (see Figure 3). Our model systems with the highest cohesive energy per atom are those with five F atoms incorporated (13.13 eV), displayed in Figure 3d. The five F atoms are incorporated at the C_h and distributed as follows: one of the F atoms is incorporated at the concave side, and the four remaining F atoms are bonded at the convex side of the

corannulene molecule. Also, the calculated bond energy per functional group indicates that this structure is the most strongly bound system, giving $E_{\text{bond}/\text{at}} = 32.93$ eV, whereas the most stable structure containing an even number of F atoms (Figure 3c) reads $E_{\text{bond}/\text{at}} = 32.90$ eV and a corresponding $E_{\text{coh}/\text{at}} = 12.27$ eV.

To summarize these results, both the hydrogenation and the fluorination at corannulene's pentagon (i.e., C_h) yield a stabilizing effect on the molecule (cohesive energies varying from 7.97 eV, for the pure corannulene, to an average value of 8.27 eV, when hydrogenation takes place, and to an average value of 11.82 eV, when the corannulene molecule is treated by fluorination). These results clearly indicate that the fluorination compared to hydrogenation at the corannulene's pentagon is by far the most efficient stabilization mechanism when applied to the same topological region (C_h) of the corannulene molecule. These findings can be also confirmed by analyzing the calculated bond energies per added atoms on the corannulene molecule (see values tabulated in the Supporting Information).

3.2. Fluorination at the Bridge C Atoms versus Fluorination at the Hub C Atoms. When the fluorination of the C_b atoms of the corannulene molecule is considered along with the fluorination of corannulene's pentagon (C_h), i.e., when an F atom is being bonded to a C_b position, while another F atom is already attached to a C_h position, the cohesive energies are further increased by an additional value of 0.02 eV, as compared to the case of fluorination at two C_h sites (see Figure 4). In terms of bond energy, this corresponds to a stability of 0.21 eV for the structure displayed in Figure 4b. However, when we consider two F atoms attached onto the same C–C bond in hub C atoms, the most stable structure is the one with both F atoms attached on the convex side of corannulene (see Figure 3a). This situation is also schematically displayed in Figure S27, Supporting Information.

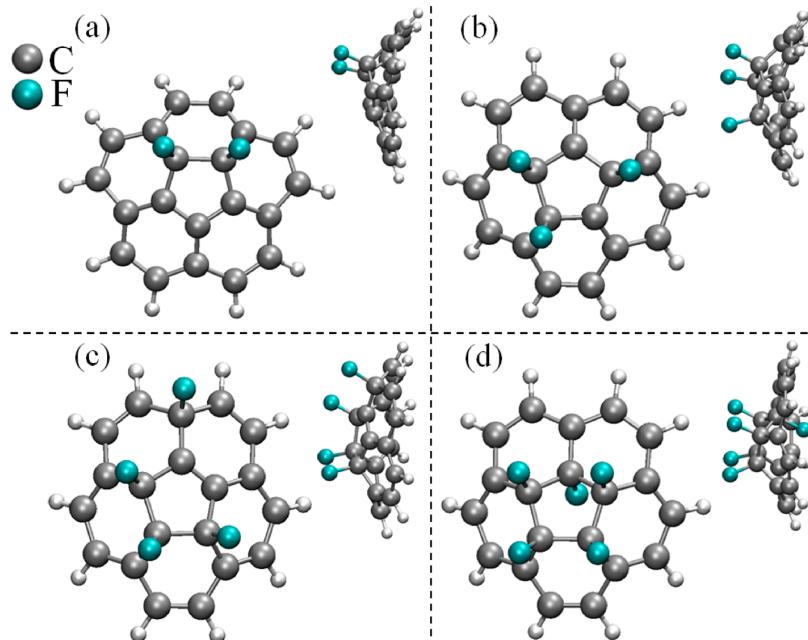


Figure 3. Most stable molecular structure containing two (a), three (b), four (c), and five (d) F atoms incorporated on corannulene's pentagon. The side view of these structures is displayed in the upper right corner of each panel (a)–(d).

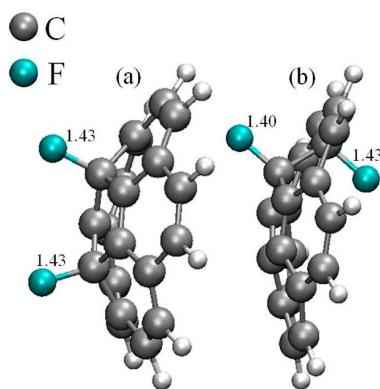


Figure 4. Optimized structures of a corannulene molecule fluorinated by two F atoms: at two C_h sites (a), and at a C_h and a C_b site (b). The latter configuration is energetically more favorable than the structure displayed in panel a. See also Figure S7 in the Supporting Information.

Except in few cases, it is a general observation, from the results regarding fluorination and hydrogenation at C_h , C_b , and even at the C_r sites (to be discussed in more detail below) of the corannulene molecule, that there is an energetic advantage of both doping processes when they take place on the convex side of the corannulene molecule as opposed to its concave side. When the relaxation procedure starts for a corannulene molecule with one F atom incorporated at its concave side, there happens an inversion of its curvature orientation, after which the F atom persists on the convex side of the optimized system. Our results are in excellent agreement with results on the molecular electrostatic potential of similar systems obtained in other studies.^{30,38} These report that the molecular electrostatic potential at the pentagon in the corannulene molecule always exhibit lower negative minima on the convex side than on the concave side.

Considering now some geometric features of these model systems, the average value of the C–F bond lengths obtained for F atoms bonded at a C_b site and at a C_h site is 1.41 Å. Correspondingly, the dispersion of the C–F bond lengths in these cases is only 0.09 Å, with the longest bond length (obtained at a C_b site) being 1.48 Å, while the shortest (obtained at a C_h site) reads 1.39 Å. Note that these C–F bond lengths are similar to those calculated in other theoretical works⁸ for similar systems and are also consistent with the corresponding experimental values.

The effects of fluorination at the rim C atoms (C_r) will be discussed in the context of the substitution of H by F atoms.

3.3. Substitution of Corannulene's Peripheral H Atoms by F Atoms. Now, we consider the gradual substitution of corannulene's peripheral H atoms by F atoms. In total, 10 model systems were considered. Figure 5 illustrates the cohesive energy of these model systems as a function of the number of F atoms incorporated. The clear trend obtained in this case is the increment of $E_{coh/at}$ with the number of F atoms incorporated. This behavior indicates that the molecule with all H atoms substituted by F atoms ($C_{20}F_{10}$) is expected to be even more stable than the corannulene molecule ($C_{20}H_{10}$) itself. This prediction is, in general, in agreement with results obtained in studies focused on fluorination of C-based compounds,^{39,9} which report that the fluorographene system is more stable than graphane. Fluorographene is a derivative of

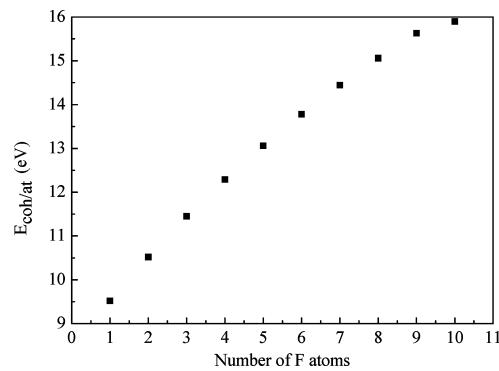


Figure 5. Variation of the cohesive energy per atom ($E_{coh/at}$) as a function of the number of corannulene's peripheral H atom substituted by F atoms.

graphene, a two-dimensional carbon sheet of sp^3 hybridized atoms, where each carbon atom is bound to one F atom.⁴⁰ Similarly, graphane is a two-dimensional carbon sheet where each carbon atom is bound to one H atom.^{41,8}

The energetic advantage of fluorinated C-based nanostructures and molecules is usually explained by the much higher desorption energy for F_2 as compared to H_2 for a variety of C-based systems. When the first atom in the sequence of 10 H atoms belonging to corannulene's rim C atoms is substituted by an F atom, the cohesive energy increases by 1.55 eV, in comparison to the case of pure corannulene. By replacing the second H atom by an F atom, the stability further increases by another amount of 1.0 eV, and so on. Finally, when the last of the corannulene's H atoms is substituted by an F atom, the cohesive energy increment reads only 0.27 eV. This value still exhibits a considerable gain in structural stability if considered in the context of thermal energies at room temperature (~ 0.05 eV) or reaction barriers in organic chemistry synthesis (usually, widely varying between 0.1–1 eV).

The energetic behavior observed for these fluorinated model systems can be extrapolated for larger PAHs and suggests that the cohesive energy curves (i.e., $E_{coh/at}$ as a function of the number of incorporated F atoms) may reach a plateau before all H atoms being substituted by F atoms. This result means that further fluorination after some point would produce only a small energy gain in the system. However, such larger corannulene analogues, in contrast to the corannulene molecule, may not be entirely susceptible to full fluorination. In the case of corannulene, the fully fluorinated molecule is obtained as a stable structure at the present level of calculation. The optimized $C_{20}F_{30}$ structure, exhibiting a cohesive energy of 23.50 eV, is displayed in Figures 6b and S28, Supporting Information. However, in this case, the F atoms bonded to C_b and C_h sites prefer to be alternated in both sides of corannulene. The substitution of all H atoms in corannulene by two F atoms will be discussed further.

It is remarkable that the substitution of the peripheral H atoms of the corannulene molecule by F atoms ensures larger cohesive energy gain than when F (or H) atoms are bonded to the C_h and C_b sites of the corannulene molecule. For example, the bonding of an F atom to corannulene's pentagon (at a C_h site) is associated with a $E_{coh/at}$ gain of 1.16 eV, while the substitution of a peripheral H atom by an F atom brings a gain

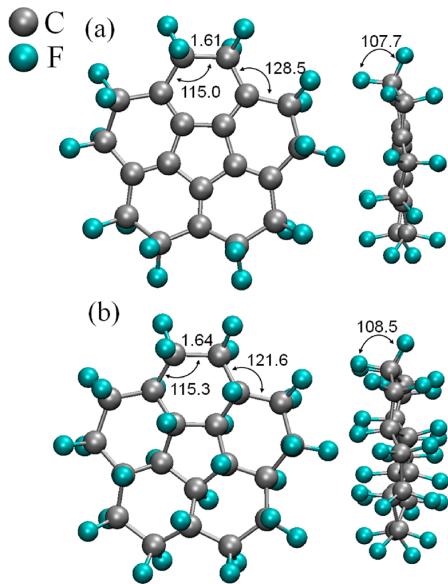


Figure 6. $C_{20}F_{20}$ molecule (a), obtained by substitution of each of the peripheral H atoms of the corannulene molecule by two F atoms, and the fully fluorinated system $C_{20}F_{30}$ (b). The distances are given in angstroms and the angles in degrees.

in $E_{coh/at}$ of 2.41 eV (or 1.25 eV more than the reaction of such a single F atom with corannulene's pentagon).

3.4. Fluorination at Corannulene's Rim C Atoms. The effect of the complete substitution of all H atoms belonging to the corannulene molecule by two F atoms (i.e., bonding two F atoms at each C_r site) is now considered. Figure 6a illustrates the optimized structure of such a corannulene derivative $C_{20}F_{20}$. Also, we have considered this effect in the $C_{20}F_{30}$ molecule (Figures 6b and S28, Supporting Information). Important structural changes observed in the optimized $C_{20}F_{20}$ in comparison to a pure corannulene molecule are summarized in the following:

- The C atoms of the entire $C_{20}F_{20}$ lay now almost in the same plane (not the case of the naturally curved corannulene molecule). This phenomenon is due to the change in the hybridization of the C_r atoms from sp^2 hybridization to sp^3 hybridization. Additionally, the rim

carbon atoms C_r tend to acquire tetrahedral coordination thus keeping the bridge carbon atoms C_b in the same plane.

- In the $C_{20}F_{20}$ structure, the average internal angle formed from the C_r atom to the two nearest-neighbor C atoms (which are C_b and C_r sites) is 115° (see Figure 6a), while in pure corannulene, the equivalent angle at 122° is slightly larger. The average external angle $C_r-C_b-C_r$ is 128.5° , while in $C_{20}H_{10}$ it is 129.8° . The average angle involving the two incorporated F atoms, i.e., $F-C_r-F$, is 107.7° in $C_{20}F_{20}$ and 108.4° in $C_{20}F_{30}$. We notice that this may be an interesting feature inherent to the fluorination at the edges of larger polycyclic aromatic hydrocarbons.
- The bond length among the neighboring C_r atoms in $C_{20}F_{20}$ is about 19% longer in comparison to the case of $C_{20}H_{10}$ (in $C_{20}F_{20}$, the average bond length is 1.61 \AA in contrast to the value of 1.39 \AA in $C_{20}H_{10}$). In order to provide a context for comparison of the bond lengths in our relaxed $C_{20}F_{20}$ system, we also provide here results obtained by others for both the experimental C–C bond lengths in graphite fluoride (1.53 \AA)⁴² and the theoretically calculated bond lengths in carbon monofluoride (1.55 \AA).⁴³

The cohesive energy is 20.77 eV for $C_{20}F_{20}$ (and 23.50 eV for $C_{20}F_{30}$), thus confirming that the larger the number of F atoms incorporated in a corannulene molecule, the higher the $E_{coh/at}$. Not surprisingly, this result suggests that $C_{20}F_{20}$ is even more stable than $C_{20}F_{10}$, which in its turn is more stable than the bare corannulene molecule itself. In this direction, we expect that the model systems $C_{20}F_{10}$, $C_{20}F_{20}$, and $C_{20}F_{30}$ should be synthesizable at chemically favorable conditions.

3.5. Electronic Properties and Charge Distribution of Fluorinated and Hydrogenated Corannulene. We shall discuss here the calculated electronic properties of the different fluorinated and hydrogenated corannulene molecules. Table 1 lists the $E_{coh/at}$ gains, the HOMO–LUMO gaps, and the dipole moments together with the dispersions of all these quantities for all the model systems taken into account in this work. The spin multiplicity for all these species is listed in Tables S2–S26 of the Supporting Information. The energy gain $\Delta E_{coh/at}$ is defined here as $\Delta E_{coh/at} = E_{coh/at}$ (fluorinated/hydrogenated system) – $E_{coh/at}$ (isolated corannulene). The dispersion value provided for each quantity equals the average value of this quantity minus the largest (or smallest) value of the same

Table 1. Gains in Cohesive Energy Per Atom ($\Delta E_{coh/at}$), HOMO–LUMO Gaps (E_g), and Dipole Moments (μ) Calculated for the Fluorinated and Hydrogenated Corannulene Molecules; Labels Are in Accordance to Those Introduced in Figure 1

concentration	H (incorporated)			F (incorporated)			F (substituted)		
	$\Delta E_{coh/at}$ (eV)	E_g (eV)	μ (D)	$\Delta E_{coh/at}$ (eV)	E_g (eV)	μ (D)	$\Delta E_{coh/at}$ (eV)	E_g (eV)	μ (D)
1	0.07	0.53	1.55	1.16	0.71	0.39	1.55	2.95	2.41
2	0.11 ± 0.04	0.72 ± 0.18	1.49 ± 0.02	2.33 ± 0.01	1.74 ± 0.69	3.67 ± 1.81	2.55	2.83	3.24
3	0.22 ± 0.03	0.60 ± 0.02	0.85 ± 0.28	3.31 ± 0.02	0.27 ± 0.14	4.87 ± 1.46	3.48	2.83	4.16
4	0.35 ± 0.07	1.36 ± 0.28	0.90 ± 0.22	4.28 ± 0.05	1.54 ± 0.06	5.26 ± 1.99	4.32	2.85	4.69
5	0.48 ± 0.04	0.39 ± 0.01	0.58 ± 0.36	5.13 ± 0.04	0.46 ± 0.06	5.21 ± 2.80	5.09	2.88	4.90
6							5.81	2.78	4.58
7							6.47	2.74	3.91
8							7.09	2.72	2.88
9							7.66	2.75	1.77
10							7.93	2.79	1.36
20	1.73	0.38					12.80	3.46	0.69

quantity. For those quantities for which only one value is calculated (or a single geometric conformation is optimized), the dispersion is zero.

As expected for doped C-based nanostructures, we have obtained that the hydrogenation or fluorination significantly changes the HOMO–LUMO gap of the corannulene molecule (see Table 1). As a reference, the calculated HOMO–LUMO gap for the pristine corannulene molecule is 3.08 eV, which agrees very well with theoretical results by others obtained at the same level of theory.⁴⁴ Indeed, the energy gap has been considered as a measure of kinetic stability of distinct doped systems.⁴⁴ However, for these F/H-doped systems, a simple relationship between HOMO–LUMO gaps and cohesive energies is not observed. With the exception of the $C_{20}F_{20}$ for which we obtain a HOMO–LUMO gap of 3.46 eV (i.e., $C_{20}F_{20}$ possesses a gap that is 12.3% larger than that of an isolated corannulene molecule), most of the other fluorinated and hydrogenated model systems exhibit smaller HOMO–LUMO gaps than that of bare corannulene (see Table 1).

The optimized systems with an odd number of F atoms incorporated are doublet, while the ones with an even number of F atoms incorporated are singlet. As a consequence, the systems with an odd number of F atoms possess smaller HOMO–LUMO gaps than those systems with an even number of F atoms (see Table 1). Considering the monofluorinated system, we point out that its cohesive energy of 9.13 eV is associated with the HOMO–LUMO gap of 0.71 eV. For the trifluorinated systems, the most stable structure, with cohesive energy of 11.29 eV, exhibits a HOMO–LUMO gap of 0.13 eV, while the less stable system, with cohesive energy of 11.26 eV, exhibits a gap of 0.41 eV. In the case of the most stable penta-fluorinated system, with a cohesive energy of 13.11 eV, the HOMO–LUMO gap is 0.45 eV.

Considering now the spin-singlet fluorinated systems, the less stable difluorinated structure, with a cohesive energy of 10.29 eV, exhibits a gap of 1.05 eV; whereas the most stable structure, with a cohesive energy of 10.31 eV, exhibits a very large gap of 2.42 eV. This relationship is not, however, kept valid for the tetra-fluorinated structures. For example, the most stable structure ($E_{coh/at} = 12.27$ eV) has a gap of 1.53 eV, the structure with $E_{coh/at} = 12.25$ eV has a gap of 1.48 eV, and the less stable structure ($E_{coh/at} = 12.20$ eV) has a gap of 1.56 eV. Thus, these results are not directly in line with the general observation that a large HOMO–LUMO gap is often associated with high kinetic stability.

It is also worth mentioning that, when 20 H atoms are incorporated at corannulene's periphery, the calculated HOMO–LUMO gap is 0.38 eV, which is a very significant decrease in comparison to the pure corannulene (HOMO–LUMO gap = 3.08 eV). In contrast, when all H atoms of a corannulene molecule are substituted by 20 F atoms, the calculated HOMO–LUMO gap is 3.46 eV, a value which is higher than the HOMO–LUMO gap of the pure corannulene molecule.

Before discussing the charge distribution in these model systems, we have analyzed their electric dipole moments. As seen from the values listed in Table 1, the dipole moment of a doped system strongly depends of the positions and the concentration of F/H bonded or substituted in the corannulene molecule. For example, in the case of five F atoms bonded to the convex side of the corannulene molecule, the dipole moment reads $\mu = 7.34$ D, while the dipole moment decreases to $\mu = 2.41$ D, when three F of these five F atoms are bonded at

the convex side of the corannulene molecule, and the remaining two F atoms are bonded at its concave side. For comparison, the dipole moment of a bare corannulene molecule is 2.03 D. As noticed for these systems, there is no systematic behavior for the dipole moment as a function of the number of dopant atoms.

In the Supporting Information, the frontier molecular orbitals of all the model systems studied here are plotted in Figures S39–S90. As can be seen from the HOMO plots, when two or more F atoms are bonded to corannulene's pentagon, the charge distribution is more localized in the region of the C_r and C_b (in contrast to the pure corannulene molecule, where the largest charge distribution belongs to the region of the C_h). When the degree of fluorination of the corannulene molecule increases, more and more pronounced concentration of charge on the edge carbon atoms (mostly at the C_r 's but also at the C_b 's) is obtained.

Using the Bader charge analysis method,⁴⁵ we have evaluated the charge transfer (CT) between the corannulene molecule and the F atoms. These results are presented in Table 2. Not

Table 2. Average Charge Transfer (CT) for the Fluorinated Corannulene Molecule Obtained by using Bader's Analysis; in All Cases the Resulting CT Occurs from the C Atoms to the F Atoms

model system	average charge transfer (e)
1 F atom incorporated	+0.60
1 F atom substituted	+0.76
2 F atom incorporated	+0.70
2 F atom substituted	+0.77
10 F atoms substituted	+0.77
20 F atoms substituted	+0.82

surprisingly, in all cases, there is a charge transfer from the carbon atoms to the F atoms. In general, the higher the number of F atoms incorporated into the corannulene molecule, the higher the CT to each one of the F atoms. We have also noticed that the CT in the structures with H atoms substituted by F atoms is higher than the CT in the structures with F atoms incorporated. For example, in a system in which an H atom is substituted by an F atom, the charge transfer is +0.76e (the plus sign meaning that the F atom gains charge from the carbon atoms), while in the case of one F atom incorporated in corannulene's pentagon, the charge transfer reads +0.60e.

CONCLUSIONS

We have carried out a systematic DFT study of the structural and electronic properties of H-doped (hydrogenated) and F-doped (fluorinated) corannulene molecule, which is a prototype of a curved 2D carbon structure. We have examined the impact of the incorporation of F/H atoms at different concentrations and sites in corannulene and also the substitution of each peripheral H atom of the corannulene molecule by one or two F atoms. Our results demonstrate that the fluorinated corannulene systems are considerably more stable than their hydrogenated analogues. Both the $C_{20}F_{10}$ (in which all peripheral H atoms are substituted by F atoms) and the $C_{20}F_{20}$ (in which all peripheral H atoms are substituted by two F atoms) are more stable than the bare corannulene molecule. In fact, the $C_{20}F_{20}$ ($E_{coh/at} = 20.77$ eV) is even more stable than $C_{20}F_{10}$ ($E_{coh/at} = 15.90$ eV), which in turn is more stable than the bare corannulene molecule itself ($E_{coh/at} = 7.97$ eV).

eV), thus suggesting that both $C_{20}F_{20}$ and $C_{20}F_{10}$ may be synthesizable at favorable chemical conditions.

However, the gain in cohesive energy corresponding to the substitution of two peripheral H atoms in a corannulene molecule by two F atoms ($\Delta E_{coh/at} = 2.55$ eV) is larger than the gain in cohesive energy ($\Delta E_{coh/at} = 1.73$ eV) when a whole sequence of 10 additional H atoms are bonded to the corannulene molecule giving $C_{20}H_{20}$. In a topological context, the F atoms bonded to the C_s sites of the corannulene molecule bring a larger gain in cohesive energy than those F atoms bonded to the C_h sites. Furthermore, the cohesive energies of the systems considered in this work do not exhibit a simple relationship with their HOMO–LUMO gaps, as expected for related doped systems. Indeed, the variation of the HOMO–LUMO gap strongly depends on the concentration and the position of the incorporated F atoms.

The stability of the fluorinated corannulene systems and their tunable properties, obtained by controlling the degree of fluorination, which we have systematized and discussed in this article, is of interest for potential applications of larger curved 2D carbon nanostructures. Also, the prototypical role of the small PAHs in organic synthesis and as possible building blocks for nanotemplates applicable for building nanodevices is expected to encourage experiments focused on corannulene fluorination, as well as separation, and purification of fluorinated corannulene molecules. In the context of fluorination, this study may support attempts for experimental works on the electronic and charge transfer properties of C-based nanostructures.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Optimized structures, spin multiplicities, bond and cohesive energies, and frontiers molecular orbitals. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: renatobs@ufba.br (R.B.d.S.); rivelino@ufba.br (R.R.); fbmota@ufba.br (F.d.B.M.); gekos@ifm.liu.se (G.K.G.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT), Project YR2009-7017: Developing a flexible theoretical approach for designing inherently nanostructured and cluster-assembled materials. G.K.G. gratefully acknowledges support by the Swedish Research Council (VR) as well as support by the Linköping Linnaeus Initiative on Novel Functionalized Materials (VR). R.R., R.B.d.S., and F.d.B.M. acknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for partial support.

REFERENCES

- (1) Touhara, H.; Okino, F. *Carbon* **2000**, *38*, 241–267.
- (2) Cheng, S.-H.; Zou, K.; Okino, F.; Gutierrez, H. R.; Gupta, A.; Shen, N.; Eklund, P. C.; Sofo, J. O.; Zhu, J. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 205435.
- (3) Touhara, H.; Inahara, J.; Mizuno, T.; Yokoyama, Y.; Okanao, S.; Yanagiuchi, K.; Mukopadhyay, I.; Kawasaki, S.; Okino, F.; Shirai, H.; Xu, W. H.; Kyotani, T.; Tomita, A. *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 181–188.
- (4) Lee, Y.-S. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 392–403.
- (5) Hayashi, T.; Shimamoto, D.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Okino, F.; Touhara, H. *ACS Nano* **2008**, *2*, 485–488.
- (6) Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 344205.
- (7) Nair, R. R.; Ren, W.; Jalil, R.; Riaz, I.; Kravets, V. G.; Britnell, L.; Blake, P. *Small* **2010**, *6*, 2877–2884.
- (8) Medeiros, P. V. C.; Mascarenhas, A. J. S.; Mota, F. B.; Castilho, C. M. C. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 485701.
- (9) Zboril, R.; Karlicky, F.; Bourlinos, A. B.; Steriotis, T. A.; Stubos, A. K. *Small* **2010**, *6*, 2885–2891.
- (10) Samarakoon, D. K.; Chen, Z.; Nicolas, C.; Wang, X. Q. *Small* **2011**, *7*, 965–969.
- (11) Sahin, H.; Topsakal, M.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 115432.
- (12) Hayashi, T.; Terrones, M.; Scheu, C.; Kim, Y. A.; Ruile, M.; Nakajima, T.; Endo, M. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 491–496.
- (13) Schmidt, S.; Greczynski, G.; Goyenola, C.; Gueorguiev, G. K.; Czigány, Z.; Jensen, J.; Ivanov, I. G.; Hultman, L. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *25*, 646–653.
- (14) Gueorguiev, G. K.; Goyenola, C.; Schmidt, S.; Hultman, L. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *516*, 62–67.
- (15) Gueorguiev, G. K.; Neidhardt, J.; Stafström, S.; Hultman, L. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *410*, 228–234.
- (16) Broitman, E.; Gueorguiev, G. K.; Furlan, A.; Son, N. T.; Gellman, A. J.; Stafström, S.; Hultman, L. *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 1106–1110.
- (17) Goyenola, C.; Gueorguiev, G. K.; Stafström, S.; Hultman, L. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *506*, 86–91.
- (18) Furlan, A.; Gueorguiev, G. K.; Czigány, Z.; Höglberg, H.; Braun, S.; Stafström, S.; Hultman, L. *Phys. Status Solidi RRL* **2008**, *2*, 191–193.
- (19) Furlan, A.; Gueorguiev, G. K.; Höglberg, H.; Stafström, S.; Hultman, L. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1028–1032.
- (20) Tielens, A. G. G. M. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2008**, *46*, 289–337.
- (21) Denift, S.; Sonnweber, B.; Mack, J.; Scott, L. T.; Scheier, P.; Becker, K.; Märk, T. D. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *249*–250, 353–358.
- (22) Barth, W. E.; Lawton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1730–1745.
- (23) Seiders, T. J.; Elliott, E. L.; Grube, G. H.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804–7813.
- (24) Steinberg, B. D.; Jackson, E. A.; Filatov, A. S.; Wakamiya, A.; Petrukina, M. A.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10537–10545.
- (25) Rivelino, R.; Santos, R. B.; Mota, F. B.; Gueorguiev, G. K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16367–16372.
- (26) Santos, R. B.; Rivelino, R.; Mota, F. B.; Gueorguiev, G. K. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 075417.
- (27) Bauert, T.; Merz, L.; Bandera, D.; Parschau, M.; Siegel, J. S.; Ernst, K.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3460–3461.
- (28) Galué, H. A.; Rice, C. A.; Steill, J. D.; Oomens, J. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 054310.
- (29) Galué, H. A.; Oomens, J. *Astrophys. J.* **2012**, *746*, 83.
- (30) Frash, M. V.; Hopkinson, A. C.; Bohme, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6687–6695.
- (31) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 03*, revision D.01; Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2004.
- (32) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (33) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (34) Dobrowolski, M. A.; Ciesielski, A.; Cyranski, M. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20557–20563.
- (35) Josa, D.; Otero, J. R.; Lago, E. M. C. *Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21139–21145.
- (36) Gueorguiev, G. K.; Neidhardt, J.; Stafström, S.; Hultman, L. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 288–295.

- (37) Gueorguiev, G. K.; Pacheco, J. M.; Stafström, S.; Hultman, L. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1192–1196.
- (38) Carrazana-Gracia, J. A.; Rodrigues-Otero, J.; Cabeiro-Lago, E. M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2774–2782.
- (39) Leenaerts, O.; Peelaers, H.; Hernández-Nieves, A. D.; Partoens, B.; Peeters, F. M. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 195436.
- (40) Markevich, A.; Jones, R.; Briddon, P. R. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 115439.
- (41) Sofo, J. O.; Chaudhari, A. S.; Barber, G. D. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 153401.
- (42) Touhara, H.; Kadono, K.; Fujii, Y.; Watanabe, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 7–20.
- (43) Artyukhov, V. I.; Chernozatonskii, L. A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5389–5396.
- (44) Denis, P. A. *J. Mol. Struct.* **2008**, *865*, 8–13.
- (45) Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 084204.