

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE  
DERIVADOS DE ADAMANTANO**

Antonio Marcos Silva Santos

Brasília-DF, Brasil

Outubro - 2021

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE  
DERIVADOS DE ADAMANTANO**

Antonio Marcos Silva Santos

Tese de Doutorado apresentada ao  
Instituto de Física da Universidade  
de Brasília como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do título  
de Doutor em Física.

Orientador: Dr. David Lima Azevedo

Brasília-DF, Brasil

Outubro - 2021

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

SS586p Silva Santos, Antonio Marcos  
Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Derivados de  
Adamantano / Antonio Marcos Silva Santos; orientador  
David Lima Azevedo. -- Brasília, 2021.  
102 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Física) -- Universidade de  
Brasília, 2021.

1. Propriedades ópticas . 2. Propriedades eletrônicas. 3.  
Adamantano. I. Lima Azevedo, David, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese intitulada Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Derivados de Adamantano, de autoria de Antonio Marcos Silva Santos, aprovado pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. David Lima Azevedo - Orientador  
Instituto de Física/UNB

Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira  
UNB/UFBA

Prof. Dr. Nilton Ferreira Frasão  
UFCG

Prof. Dr. Ricardo Gargano  
Instituto de Física/UNB

*Porque vivemos por fé e não pelo que vemos (2 Coríntios 5:7)*

À minha mãe, Neuza Rosa Santos (*in memoriam*),  
Ao meu irmão Odeto Silva Santos (*in memoriam*),  
As minhas irmãs, Maria Silva Santos Barbosa e  
Marizete Silva Santos,  
À minha esposa Sandra Maria Oliveira Santos.

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a DEUS por estar sempre ao meu lado, me mantendo firme e forte, mesmo nos momentos mais difíceis da minha vida, me concedendo essa vitória.

À minha mãe, Neuza Rosa Santos (*in memorian*) pelo amor, carinho e orações, minha gratidão eterna.

As minhas irmãs, Marizete Silva Santos e Maria Silva Santos Barbosa, agradeço por serem a minha base de sustentação, pelo amor incondicional, dedicação e muitos ensinamentos que fizeram de mim o que sou hoje.

Aos meus irmãos, Vivaldo Silva Santos, Iracildo Silva Santos e Odeto Silva Santos (*in memorian*) agradecimento especial, pela torcida, apoio, incentivo e por sempre estarem ao meu lado.

À minha esposa Sandra Maria Oliveira Santos, pela paciência, compreensão e amor durante a caminhada.

À minha tia Lindaura Rosa Santos, pela torcida, orações e carinho dedicado.

À toda minha família, agradeço pelo apoio, incentivo e orações.

À minha amiga Tamires Lima Pereira, agradeço pela contribuição, apoio e companhia.

Ao amigo Arthur Silva Aguiar pela amizade e torcida.

Ao meu orientador Prof. Dr. David Lima Azevedo, pelas orientações, amizade, ensinamentos e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Edvan Moreira, pela colaboração neste trabalho.

Aos colegas do grupo, Wilson Miranda e Leonardo Barbosa, pelas contribuições neste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Obrigado!

Antonio Marcos Silva Santos

# Lista de Abreviaturas

**AD** – Adamantano Dopado

**Ada** – Adamantano Puro

**ADD** – Adamantano Dopado com Ligação Dupla

**ADS** – Adamantano Dopado com Ligação Simples

**ADT** – Adamantano Dopado no Terciário

**CCDC** – Cambridge Crystallographic Data Centre

**DFT** – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*)

**DNP** – Base Numérica Duplamente Polarizada

**EA** – Afinidade Eletrônica

**GGA** – Aproximação do Gradiente Generalizada

**HF** – Hartree Fock

**HOMO** – Orbital Molecular mais Alto Ocupado (do Inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*)

**IE** – Energia de Ionização

**LDA** – Aproximação da Densidade Local

**LUMO** – Orbital Molecular mais Baixo Desocupado (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

**MBB** – Blocos de Construção Molecular (do inglês, *Molecular Building Blocks*)

**O** – Oxigênio

**PBE** – Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof

**PWC** – Funcional de Perdew-Wang

**S** – Enxofre

**TD-DFT** – Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês, *Time Dependent Density Functional Theory*)



**TNP** – Base Numérica Triplamente Polarizada

**UV** – Ultravioleta

**UV-Vis** – Ultravioleta Visível

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Diamantóides . . . . .	2
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>5</b>
2.1 Hartree – Fock . . . . .	5
2.1.1 Aproximação Born – Oppenheimer . . . . .	7
2.1.2 Determinante de Slater . . . . .	8
2.1.3 Equações de Hartree – Fock . . . . .	11
2.2 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	13
2.2.1 Equações de Kohn-Sham . . . . .	16
2.2.2 Funcionais de Troca e Correlação . . . . .	18
2.3 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo . . . . .	21
<b>3 Resultados e Discussões</b>	<b>23</b>
3.1 Metodologia . . . . .	23
3.2 Propriedades Eletrônicas . . . . .	25
3.3 Propriedades Ópticas . . . . .	47
<b>4 Considerações Finais e Perspectivas</b>	<b>55</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>58</b>

A Artigo 1	68
B Tabelas	76

## Lista de Figuras

1.1	Estrutura das moléculas de diamantóides (Figura extraída da referência [10]).	2
2.1	Sistema de coordenadas molecular. . . . .	6
3.1	Representação das estruturas de adamantano (a) adamantano puro, (b) adamantano dopado nos carbonos secundários com ligação dupla e (c) adamantano dopado nos carbonos terciários. . . . .	24
3.2	Energia de ligação de ADS (barras pretas), ADD (barras vermelhas) e adamantano puro - Ada (barra azul). . . . .	26
3.3	<i>Gap</i> de energia de adamantano puro e estruturas dopadas com enxofre e/ou oxigênio com uma ligação dupla e simples. Adamantano puro (triângulo azul), 76 estruturas com diferentes energias com ligações simples (quadrados pretos) e duplas (bolas vermelhas) em carbonos secundários e 126 estruturas com ligação simples em carbonos terciários (círculos verdes).	29
3.4	<i>Gap</i> de energia de Adamantano puro (triângulo azul) e 31 estruturas que melhor representam o comportamento do <i>gap</i> de energia de ligação dupla (bolas vermelhas) e de ligação simples (quadrados pretos) com suas respectivas magnitudes. . . . .	36
3.5	<i>Gap</i> de energia de adamantano puro e dopado com enxofre e/ou oxigênio calculados com <i>Materials Studio</i> e Gaussian. ADD- <i>Materials Studio</i> (bolas vermelhas), ADD- <i>Gaussian 09</i> (triângulos azuis), ADS- <i>Materials Studio</i> (quadrados pretos), ADS- <i>Gaussian 09</i> (triângulos laranjas), Ada- <i>Materials Studio</i> (balão cinza) e Ada- <i>Gaussian 09</i> (triângulo verde). . . . .	37
3.6	Estrutura do adamantano puro a) HOMO Ada b) LUMO Ada. . . . .	39
3.7	Estruturas ADD-134 e ADS-134, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples. . . . .	40

3.8	Estruturas ADD-486 e ADS-486, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples. . . . .	41
3.9	Estruturas ADD-498 e ADS-498, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples. . . . .	42
3.10	Estruturas ADD-549 e ADS-549, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples. . . . .	43
3.11	Estruturas ADD-630 e ADS-630, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples. . . . .	44
3.12	Estruturas ADD-675 e ADS-675, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples. . . . .	45
3.13	Estruturas ADD-687 e ADS-687, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples. . . . .	46
3.14	Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-486 (linha azul) e ADS-486 (linha vermelha). . . . .	48
3.15	Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-675 (linha azul) e ADS-675 (linha vermelha). . . . .	49
3.16	Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-630 (linha azul) e ADS-630 (linha vermelha). . . . .	49
3.17	Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-687 (linha azul) e ADS-687 (linha vermelha). . . . .	50
3.18	Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-549 (linha azul) e ADS-549 (linha vermelha). . . . .	50
3.19	Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-134 (linha azul) e ADS-134 (linha vermelha). . . . .	51
3.20	Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-498 (linha azul) e ADS-498 (linha vermelha). . . . .	52
3.21	Resumo da absorção óptica dos derivados de adamantano na região visível.	53

## Lista de Tabelas

- 3.1 Valores experimentais e teóricos do adamantano, com respectivos erros percentuais, dos comprimentos das ligações C-C e C-H (Å) e *gap* de energia (em eV). Valores do *gap* experimental 6,49 eV [44] e 6,55 eV [91]. . . . . 28
- 3.2 Comparação dos gaps de energia dados em eV, de adamantanos dopados com enxofre. O valor de 100% é atribuído ao menor gap de cada grupo de moléculas definido pela mesma quantidade de enxofres. . . . . 30
- 3.3 Comparação dos gaps de energia dados em eV, de adamantanos dopados com oxigênio. O valor de 100% é atribuído ao menor gap de cada grupo de moléculas definido pela mesma quantidade de oxigênios. . . . . 31
- 3.4 Comparação dos gaps de energia dados em eV, de adamantanos dopados com enxofre e oxigênio. O valor de 100% é atribuído ao menor gap de cada grupo de moléculas definido pela mesma quantidade de enxofres e oxigênios. 32
- 3.5 Moléculas de adamantano dopado (AD), organizadas em ordem crescente dos gaps de energia de ADD e seu correspondente ADS e quantidade de enxofre e/ou oxigênio presente em cada molécula. Adamantano dopado com 6CH<sub>2</sub> e o adamantano puro (Ada). . . . . 33
- B.1 Estruturas de Adamantano dopado com ligação dupla nos carbonos secundários, com suas energias HOMO, LUMO e *gap* de energia dados em eV e quantidade de enxofre e/ou oxigênio presente em cada molécula. . . . . 76
- B.2 Estruturas de Adamantano dopado com ligação simples nos carbonos secundários, com suas energias HOMO, LUMO e *gap* de energia dados em eV e quantidade de enxofre e/ou oxigênio presente em cada molécula. . . . 79
- B.3 Estruturas de Adamantano dopado com ligação simples nos carbonos terciários, com suas energias HOMO, LUMO e *gap* de energia dados em eV e quantidade de enxofre e/ou oxigênio presente em cada molécula. . . . . 82

# Resumo

Um elemento encontrado em abundância na natureza, que é a base para os materiais orgânicos, essencial para a vida, é o carbono, também presente na formação de hidrocarbonetos, que devido sua propriedade de alotropia, dá origem a vários materiais, o fulereno, o grafeno, a grafite, o diamante, dentre outros. Diante da diversidade de hidrocarbonetos, um com características semelhantes ao diamante e que tem atraído o interesse de vários pesquisadores, são os diamantóides, que tem como o primeiro da série, o adamantano, que pode ter suas propriedades químicas e físicas alteradas mediante processos de dopagem. Dentro dessa perspectiva, o presente trabalho, visa um estudo teórico das propriedades eletrônicas e ópticas do adamantano, dopado com enxofre e oxigênio, com o objetivo de descrever e adequar essas propriedades para uma maior diversidade de aplicações tecnológicas, uma vez que o adamantano puro tem características de isolante e absorção óptica na faixa ultravioleta. A dopagem proposta deu origem a 126 estruturas distintas dopadas nos carbonos terciários e 1460 estruturas diferentes, dopadas nos carbonos secundários, sendo 730 com ligação dupla e 730 com ligação simples. Devido ao número elevado de moléculas, foi selecionado um grupo de 61 moléculas com ligação simples ou dupla, que melhor representam o comportamento de *gap* dessa classe de adamantanos. Os cálculos foram realizados com o programa *Materials Studio* utilizando a Aproximação da Densidade Local, com o funcional PWC, e base DNP e TNP com pseudopotencial DSPP para obtenção mais rápida dos resultados; a base TNP apresentou melhores resultados das propriedades eletrônicas e óptica do adamantano e seus derivados. Foi observado que as moléculas dopadas com átomos de enxofre (ligações duplas) reduziram o *gap* de energia significativamente se comparado ao adamantano puro, o mesmo foi notado no espectro de absorção, onde as estruturas dopadas com enxofre tiveram seu espectro mais deslocado para a região do visível, porém o mesmo não foi observado nas estruturas com ligação simples. Diante dos resultados, é possível dizer que a ordem de ligação interfere significativamente na redução do *gap* de energia dos adamantanos dopados com enxofre e/ou oxigênio, bem como, interfere também no seu espectro de absorção, fato esse que torna relevante para possíveis aplicações em eletrônica e óptica.

**Palavras-chave:** propriedades eletrônicas, propriedades ópticas, adamantano.

# Abstract

An element found in abundance in nature, which is the basis for organic materials, essential for life, is the carbon, also present in the formation of hydrocarbons, which due to its allotropy property, gives rise to various materials, the fullerene, the graphene, graphite, diamond, among others. Given the diversity of hydrocarbons, one with characteristics similar to diamonds and which has attracted the interest of several researchers, are the diamondoids, whose first in the series is adamantane, which can have its chemical and physical properties altered through doping processes. Within this perspective, the present work aims at a theoretical study of the electronic and optical properties of adamantane, doped with sulfur and oxygen, in order to describe and adapt these properties for a greater diversity of technological applications, since pure adamantane has characteristics of insulating and optical absorption in the ultraviolet range. The proposed doping gave rise to 126 distinct structures doped on tertiary carbons and 1460 different structures, doped on secondary carbons, 730 with double bond and 730 with single bond. Due to the high number of molecules, a group of 61 molecules with single or double bonds was selected, which best represent the gap behavior of this class of adamantanes. The calculations were performed with the Materials Studio program using the Local Density Approximation, with the PWC functional, and DNP and TNP basis with DSPP pseudopotential to obtain faster results; the TNP base showed better results for the electronic and optical properties of adamantane and its derivatives. It was observed that molecules doped with sulfur atoms (double bonds) significantly reduced the energy gap compared to pure adamantane, the same was noticed in the absorption spectrum, where structures doped with sulfur had their spectrum more shifted to the region of visible, but the same was not observed in structures with single bond. In view of the results, it is possible to say that the binding order significantly interferes in the reduction of the energy gap of adamantanes doped with sulfur and/or oxygen, as well as interferes in their absorption spectrum, a fact that makes it relevant for possible applications in electronics and optics.

**Keywords:** electronic properties, optical properties, adamantane.



# 1 Introdução

Na natureza existem várias possibilidades dos elementos se formarem, ainda que compostos dos mesmos elementos químicos a estrutura de determinados objetos podem mudar significativamente, a depender de como os átomos se organizam e os tipos de ligações que se formam, podendo variar suas propriedades substancialmente, a exemplo das propriedades eletrônicas, ópticas, mecânicas entre outras.

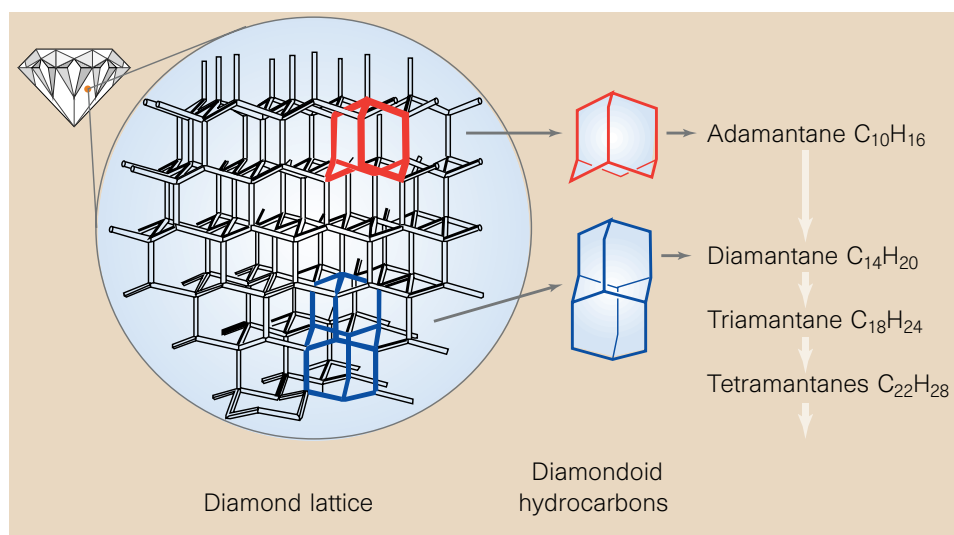
Um elemento encontrado em abundância na natureza, que é a base para os materiais orgânicos e essencial para a vida, é o carbono [1], que pode se ligar a quase todos os elementos da tabela periódica, podendo fazer até quatro ligações e dá origem a diversas cadeias carbônicas, sendo chamado de carbono primário quando ligado a um carbono, secundário ligado a dois carbonos, terciário ligado a três carbonos e quaternário ligado a quatro carbonos. Devido a sua propriedade de alotropia, pode ser encontrado de várias formas, sendo os mais conhecidos, o fulereno, o grafeno, a grafite, o diamante, dentre outros.

Outra forma onde se encontra o carbono é na formação de hidrocarbonetos, que são arranjos de carbono e hidrogênio, que dão origem a moléculas apolares e homogêneas, comumente encontrados em petróleo e gás natural [2,3]. Um hidrocarboneto com características semelhantes ao diamante e que tem atraído o interesse de vários pesquisadores, são os diamantóides.

Apesar dos diamantóides serem encontrados de forma espontânea na natureza e terem propriedades interessantes, podem ser melhorados e adequados para uma maior diversidade de aplicações tecnológicas, fazendo uso de processos de dopagem, a fim de sintonizar as propriedades eletrônicas e ópticas dessa classe de moléculas. Antes, será apresentado um pouco da história dos diamantóides, bem como sua descoberta e propriedades estudadas por diversos pesquisadores.

## 1.1 Diamantóides

Os diamantóides, representados na figura 1, são encontrados naturalmente em petróleo, são hidrocarbonetos saturados e policíclicos, sua estrutura é do tipo gaiola, semelhante ao diamante [4], são estáveis e rígidos [5,6], com estabilidade térmica [7] e interessantes propriedades eletrônicas [8,9]. Descobertos e isolados do petróleo por Landa e Machacek em 1933 [10–12], só foram sintetizados em 1941, pelo químico Vladimir Prelog [13,14], que em 1975 foi laureado com o Prêmio Nobel de Química por sua contribuição no estudo da estereoquímica das moléculas orgânicas [15].



**Figura 1.1: Estrutura das moléculas de diamantóides (Figura extraída da referência [10]).**

Os diamantóides são classificados de acordo com o seu tamanho e quantidades de gaiolas que formam a sua estrutura, foram divididos em dois grupos, são chamados de diamantóides menores aqueles com diâmetro entre 1 e 2 nm e diamantóides maiores com diâmetro acima de 2 nm [16–18]. A fórmula geral dos diamantóides é dada por  $C_{4n+6}H_{4n+12}$ , onde  $n$  é um inteiro que quantifica o número de gaiolas da molécula [19]. Com  $n$  variando de 1 a 3, temos os diamantóides menores, o adamantano, formado por apenas uma gaiola, sendo o menor de todos dessa classe de moléculas, com fórmula molecular  $C_{10}H_{16}$ , o diamantano ( $C_{14}H_{20}$ ) contendo duas gaiolas em sua formação e o triamantano ( $C_{18}H_{24}$ ) com três gaiolas, fecha o grupo dos diamantóides menores, a partir de  $n$  igual

a quatro, são os diamantóides maiores e que possuem vários isômeros, a exemplo do tetramantano que possui três isômeros com a fórmula molecular  $C_{22}H_{28}$  [12].

Devido ao seu tamanho nanométrico, os diamantóides são interessantes para a nanotecnologia [7] e em bioaplicações [20–22], no tratamento de doenças como a influenza do tipo A [23], mal de Parkinson [24] e Alzheimer [6], os diamantóides têm sido usados também em sensores químicos [25] e biomarcadores [26]. Por possuir diferentes tamanhos e formas, além da sua estabilidade e dureza, são fortes candidatos à formação de *Molecular Building Blocks* (MBBs) [27–29]. Outra aplicação importante dessa classe de moléculas é seu uso em dispositivos emissores de elétrons [30] devido a sua afinidade eletrônica negativa [31].

Apesar dos diamantóides puros terem suas propriedades semelhantes ao diamante, com alta dureza e baixa condutividade, podem ser melhorados com processos de dopagem e funcionalização, fazendo com que sejam mais adequadas para uma maior variedade de aplicações, como seu uso em semicondutores e outros dispositivos eletrônicos [32]. Diante de tantas possibilidades de aplicações, experimentais [33–35] e teóricas [36–38] tem se dedicado na investigação e melhoria das propriedades físicas e químicas dos diamantóides. Um estudo experimental sobre a solubilidade dos diamantóides desenvolvido por *Chan et al* [39], mostraram que os diamantóides menores puros são mais solúveis em solventes não polares, já os diamantóides funcionalizados com hidroxila têm uma tendência de serem solúveis em solventes polares.

Outro estudo teórico que merece destaque foi realizado por Sarap e coautores [40] que investigaram a energia de ionização (IE) e a afinidade eletrônica (EA) de diamantóides menores, puros e funcionalizados com os radicais  $-NH_2$ ,  $-SH$  e  $-NH_2$  &  $SH$ . Em seu estudo foi visto que a IE estava de acordo com o valor experimental de 9,23 eV encontrado na literatura [41], e que a IE dos diamantóides menores é inversamente proporcional ao seu tamanho assim como a funcionalização dessas moléculas diminuem a sua IE. Da mesma forma aconteceu com EA, que quanto maior for a molécula menor será sua EA. Eles também comprovaram a afinidade eletrônica negativa do adamantano de -3,562 eV.

Teunissen *et al* [42] fizeram um estudo, utilizando *design* de inversão molecular, sobre diamantóides menores dopados com uma grande variedade de radicais, en-

tre outros, enxofre e/ou oxigênio com apenas ligações simples entre carbono-enxofre e carbono-oxigênio, a fim de avaliar as mudanças ocorridas no *gap* LUMO-HOMO e mostraram uma variação dessa energia de 2,42 eV a 10,63 eV, para derivados de adamantano.

Um estudo experimental e teórico dos diamantóides funcionalizados com o grupo tiol realizado por Landt e colaboradores [43], evidenciou que a luminescência UV natural do adamantano [44] desaparece com essa funcionalização. Também mostraram uma redução 9,86% do *gap* óptico do adamantano, que passou de 6,49 eV para 5,85 eV.

Diante de tantas possibilidades de modificar as propriedades de uma molécula, neste trabalho será feito um estudo teórico de adamantano dopado com enxofre e/ou oxigênio, com ligações simples e dupla. A escolha desses átomos é devido ao fato deles serem divalentes, permitindo a ligação com o átomo de carbono, uma vez que podem ser retirados dois átomos de hidrogênio do adamantano, possibilitando uma maior diversidade de estruturas.

O objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades eletrônicas e ópticas dessas estruturas e adequar essas propriedades para uma maior diversidade de aplicações tecnológicas, uma vez que o adamantano puro tem características de isolante e absorção óptica na faixa ultravioleta. Para o desenvolvimento desse trabalho, foi utilizado o programa *Materials Studio* com a Aproximação da Densidade Local e a Aproximação do Gradiente Generalizado.

Na sequência, essa tese está distribuída da seguinte maneira: No capítulo 2, será apresentada a fundamentação teórica que embasa esse trabalho, fazendo uma breve abordagem sobre as aproximações de Hartre-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade, também será feita uma apresentação da aproximação Pseudopotencial. No capítulo 3, serão apresentadas as propriedades eletrônicas e ópticas obtidas do adamantano e seus derivados, bem como, a metodologia empregada para obtenção dos resultados, em seguida, serão apresentados os resultados e discussões destas propriedades. Enquanto que as considerações finais e perspectivas, serão abordadas no capítulo 4 dessa tese.

## 2 Fundamentação Teórica

Para estudar as propriedades de sistemas moleculares com muitos corpos, é preciso lançar mão de algumas aproximações que tornem as soluções mais simples. Duas teorias que merecem destaque são: A Teoria de Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade. O método de Hartree-Fock (HF), foi um dos primeiros métodos aproximativos da Química Quântica, que tem como base a função de onda eletrônica, podendo ser escrita como um determinante de Slater, levando em consideração o princípio de anti-simetria diante a troca de coordenadas de dois elétrons. Já a Teoria do Funcional da Densidade, se baseia na densidade eletrônica do sistema, que se destacou por poder estudar sistemas maiores com um menor custo computacional, sem comprometer a qualidade dos resultados. Neste capítulo, será feita uma breve abordagem sobre essas teorias, que se destacaram no estudo de propriedades ópticas e eletrônicas, que são as bases dos métodos empregados neste trabalho.

### 2.1 Hartree – Fock

Hartree-Fock [45] foi um dos primeiros métodos aproximativos para a solução da equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo,

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

onde  $\hat{H}$  é um operador Hamiltoniano para um sistema molecular e  $E$  a energia total do sistema.

Para um sistema molecular constituído de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons em função das suas coordenadas nucleares  $\vec{R}_A$  e eletrônicas  $\vec{r}_i$  (Figura 2.1), o Hamiltoniano (em unidades atômicas) é dado pela seguinte equação [46]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}}, \quad (2.2)$$

onde  $M_A$  é a razão entre as massas do núcleo  $A$  e o elétron;  $Z_A$  e  $Z_B$  são os números atômicos dos núcleos  $A$  e  $B$ ;  $\vec{R}_{AB}$  é a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ ;  $\vec{r}_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ;  $\vec{r}_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ . O primeiro e o segundo termo do operador Hamiltoniano são os operadores energia cinética eletrônica e nuclear, respectivamente; o terceiro termo representa a atração Coulombiana entre elétrons e núcleos; o quarto termo representa a repulsão entre elétrons e o quinto termo representa a repulsão entre os núcleos.

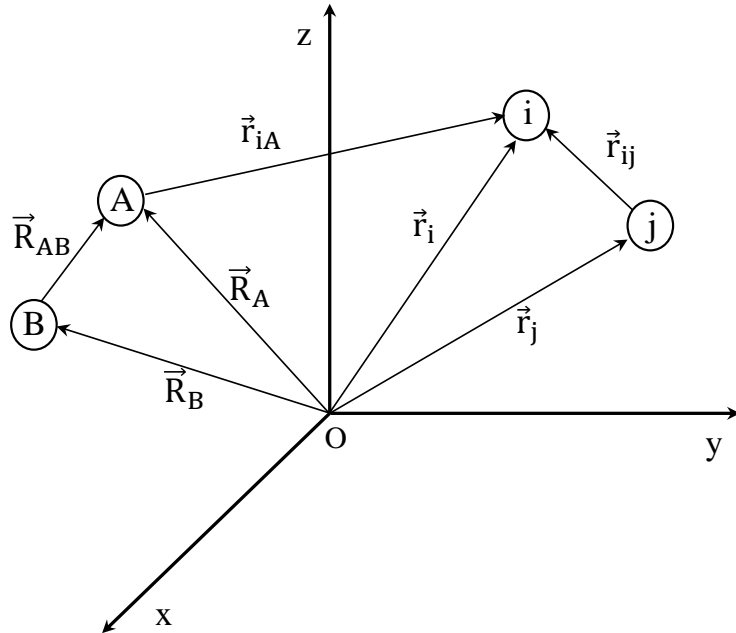


Figura 2.1: Sistema de coordenadas molecular.

Resolver a equação 2.1, com o hamiltoniano 2.2, mesmo para sistemas moleculares mais simples, não é uma tarefa simples e aproximações se fazem necessárias para tornar possível a sua resolução. Para contornar essa dificuldade, recorreremos à aproximação de Born-Oppenheimer que será apresentado a seguir.

### 2.1.1 Aproximação Born – Oppenheimer

A ideia da aproximação de Born-oppenheimer está diretamente ligada à diferença da velocidade em que os elétrons e os núcleos se movimentam. Por ter uma massa muito menor que os núcleos, os elétrons podem se mover mais rapidamente, e com isso se ajustam quase que imediatamente a cada nova configuração do núcleo, ou seja, para os elétrons, o núcleo é como se estivesse praticamente parado. Com isso, é possível separar a parte eletrônica da parte nuclear [47]. Com base nessas considerações, o segundo termo do Hamiltoniano, referente à energia cinética do núcleo, pode ser desprezado, pois é muito pequeno em comparação aos demais termos da equação, já o último termo, que se refere à repulsão nuclear, pode ser considerado constante. Sendo assim, podemos reescrever a equação 2.2 como:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

Esse é o chamado Hamiltoniano eletrônico, e a equação de Schrödinger eletrônica fica:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}, \quad (2.4)$$

e a função de onda eletrônica fica:

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}), \quad (2.5)$$

e a energia eletrônica é

$$E_{el} = E_{el}(\{\vec{R}_A\}), \quad (2.6)$$

que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das posições nucleares.

Para escrever a energia total, é preciso acrescentar o termo de repulsão nuclear constante,

$$E_{total} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}}. \quad (2.7)$$

Essa energia total é responsável pelo potencial sentido pelos núcleos, e o Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
H_{nuclear} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} \right\rangle \\
&+ \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \\
&= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{el.}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \\
&= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{total}(\{\vec{R}_A\}). \tag{2.8}
\end{aligned}$$

A equação de Schrödinger nuclear fica:

$$\hat{H}_{nuclear} \Psi_{nuclear} = E_{nuclear} \Psi_{nuclear}. \tag{2.9}$$

Com essa solução é possível descrever as vibrações, rotações e translações de uma molécula. A energia total  $E$ , na aproximação de Born-Oppenheimer, inclui a energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer, onde separa a parte eletrônica da parte nuclear do sistema, simplificando a solução da equação de Schrödinger.

### 2.1.2 Determinante de Slater

Apesar do Hamiltoniano eletrônico depender exclusivamente das coordenadas espaciais, é preciso também, levar em consideração a parte de spin dos elétrons, para que possa descrever completamente o estado dos elétrons, para isso é necessário introduzir as funções  $\alpha$  e  $\beta$  com dependência de uma coordenada  $\omega$ , que correspondem ao *spin up* e o *spin down* respectivamente, de forma que



$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (2.10)$$

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0,$$

ou seja,  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  devem ser ortonormais. Dessa forma, o elétron é descrito por quatro coordenadas, sendo três coordenadas espaciais ( $\vec{r}$ ) e uma coordenada de spin ( $\omega$ ) que são representadas por ( $\vec{x}$ ).

Para formalizar a função de onda, onde possa descrever um sistema de muitos elétrons, é preciso ainda levar em consideração, o princípio de anti-simetria diante uma troca das coordenadas ( $\vec{x}$ ) de dois desses elétrons [47]. como mostrado a seguir:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_n) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_n). \quad (2.11)$$

Com isso é respeitado o princípio de exclusão de Pauli, que diz que dois elétrons em um átomo não podem ter todos os números quânticos iguais.

Para que haja uma dependência da função de onda com o spin do elétron, é necessária a multiplicação da função de onda espacial pela função de spin  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , dando origem ao spin orbital,  $\chi(\vec{x})$ :

$$\chi(\vec{x}) = \Psi(\vec{r})\alpha(\omega) \quad \text{ou} \quad \chi(\vec{x}) = \Psi(\vec{r})\beta(\omega). \quad (2.12)$$

Avaliando o Hamiltoniano eletrônico na equação 2.3 para generalizar a função de onda para  $N$  elétrons, pode-se reescrever da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2, \quad (2.13)$$

onde

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.14)$$

com

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}} \quad (2.15)$$

e

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.16)$$

Desconsiderando o termo  $\hat{O}_2$ , em que envolvem coordenadas de dois elétrons, o problema se limitaria a resolver  $N$  equações de um único elétron:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad (2.17)$$

em que  $\hat{h}(i)$  é um operador de um elétron que envolve os termos relativos ao elétron  $i$  nos dois somatórios da equação 2.3. Para cada elétron, haveria uma equação de autovalores do tipo:

$$\hat{h}(i)\chi_j(\vec{x}_i) = \epsilon_j\chi_j(\vec{x}_i) \quad (2.18)$$

e a equação de Schrödinger para o sistema molecular seria dada por:

$$\hat{H}\Psi^{\text{PH}} = \sum_i h(i)\Psi^{\text{PH}} = \sum_i \epsilon_i\Psi^{\text{PH}}. \quad (2.19)$$

Sendo esta última uma equação separável, é permitido escrever  $\Psi^{\text{PH}}$  como

$$\Psi^{\text{PH}} = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)\dots\chi_k(\vec{x}_N). \quad (2.20)$$

Esta equação descrita desta forma é conhecida como produto de Hartree.

Com todas as considerações já bem definidas, e todos os elétrons sendo descrito pelo spin orbital  $\chi$  é possível escrever a função de onda eletrônica em forma de um determinante:

$$\Psi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_{2K}(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_{2K}(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_{2K}) & \chi_2(\vec{x}_{2K}) & \dots & \chi_{2K}(\vec{x}_{2K}) \end{vmatrix}. \quad (2.21)$$

Esta maneira de representar a função de onda, onde é respeitado o princípio de anti-simetria, é conhecida como Determinante de Slater.

Utilizando o princípio variacional, Hartree, Fock e Slater [48], propuseram uma solução aproximada em que os spins-orbitais são considerados como parâmetros variacionais no processo de minimização da energia, e que será apresentada na próxima seção.

### 2.1.3 Equações de Hartree – Fock

A aproximação de Hartree-Fock (HF) se baseia no princípio variacional em que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater para sistemas com  $N$  elétrons

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle, \quad (2.22)$$

onde os  $\chi$  são os spin-orbitais moleculares e a energia do estado fundamental é dado por:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.23)$$

onde,

$$h_{ii} = \langle \chi_i(1) | \hat{h} | \chi_i(1) \rangle = \int \chi_i^*(1) \hat{h} \chi_i(1) d\vec{x}_1, \quad (2.24)$$

sendo,

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.25)$$

e os termos de Coulomb e de troca, respectivamente  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$ , são dados como:

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.26)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2, \quad (2.27)$$

onde,  $\vec{x}_1$  representa as coordenadas espaciais ( $\vec{x}_1$ ) e de spin ( $\omega$ ) do elétron 1 e  $r_{12}$  é a distância entre os elétrons 1 e 2. Portanto a energia eletrônica é um funcional dos spin-orbitais moleculares  $\chi_\alpha$  e a energia no estado fundamental fica

$$E_0 = E_0[\{\chi_\alpha\}]. \quad (2.28)$$

Minimizando a energia  $E_0[\{\chi_a\}]$  da equação 2.28 com relação aos spins-orbitais, são encontradas as equações de HF. Porém, é preciso levar em consideração a condição de ortogonalidade, ou seja

$$\int d\vec{x}_1 \chi_a^*(1)\chi_b(1) = \langle a|b\rangle = \delta_{ab}, \quad (2.29)$$

os vínculos tem a forma:

$$\langle \chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab}, \quad (2.30)$$

aplicando o método de multiplicadores de Lagrange na equação dos spins-orbitais temos:

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}|\chi_b\rangle, \quad (2.31)$$

onde  $\epsilon_{ba}$  são os multiplicadores de Lagrange, e  $f$  é o operador de Fock.

Para escrever a equação de HF na forma canônica, é necessário aplicar uma transformação unitária da forma,

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}, \quad (2.32)$$

satisfazendo a seguinte relação:

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}, \quad (2.33)$$

realizada sobre os spins-orbitais  $\chi_a$ . Com isso, a matriz que representa os multiplicadores de Lagrange torna-se diagonal,

$$\epsilon' = \mathbf{U}^\dagger \epsilon \mathbf{U}, \quad (2.34)$$

onde  $\epsilon$  é uma matriz Hermitiana. Este novo conjunto de spins-orbitais que diagonalizam a matriz  $\epsilon$  são chamados de spins-orbitais canônicos, e a equação de HF é escrita na forma

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle. \quad (2.35)$$

Esta é a equação de HF que é resolvida iterativamente até alcançar a autoconsistência.

Além da Teoria de Hartree-Fock, que tem como variável principal a função de onda, que foi apresentado, será discutido na próxima seção a Teoria do Funcional da Densidade, que tem como base a densidade eletrônica do sistema.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Foi em 1925 que o físico austríaco Erwin Schrödinger propôs uma equação que veio a ser o marco da mecânica quântica, e passou a ser conhecida como, equação de Schrödinger, em sua homenagem. A partir dessa equação, já era possível descrever todos os estados de um sistema, sendo ele um átomo, uma molécula ou mesmo um sólido, mas resolvê-la não é tão simples.

Em sistemas muito pequenos, ainda é possível chegar a um resultado exato porém, de acordo o sistema vai aumentando a solução exata torna-se praticamente impossível. Devido essa dificuldade, faz-se necessário o uso de aproximações para se chegar a uma solução com precisão aceitável [49].

Na busca de maior precisão na solução da equação de Schrödinger eletrônica, surgiram muitos métodos aproximativos como, os métodos *ab initio* (o método de Hartree-Fock, a teoria de Moller Plesset, a teoria de *Coupled Cluster*, entre outros) e os métodos semi-empíricos (AM1, PM6, RM1, entre outros). Esses métodos aproximativos, citados até o momento, eram baseados na função de onda e com isso, tinham limitações para sistemas maiores, dando espaço ao surgimento de uma nova teoria em que se baseava não mais em função de onda, para a solução da equação de Schrödinger, mas sim na densidade eletrônica do sistema. Essa teoria ficou conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT – do inglês, *Density functional Theory*) [50].

Foi em 1964 que Pierre Hohenberg e Walter Kohn [51] lançaram a teoria, onde a Mecânica Quântica era baseada na densidade eletrônica ( $\vec{\rho}$ ) e não mais em termos da função de onda. Em 1965 Walter Kohn e Lu Sham [52] publicaram um artigo onde apresentavam as equações para encontrar a densidade eletrônica ( $\vec{\rho}$ ) de um sistema real. Por suas contribuições no desenvolvimento da DFT, Walter Kohn [53] foi laureado com prêmio Nobel de Química em 1998. Esta honraria foi também concedida a John A. Pople [54] por sua contribuição, ao implementar esta teoria, no desenvolvimento de métodos computacionais em Química Quântica. Foram muitos os que contribuíram para o desenvolvimento da DFT, como: Thomas-Fermi [55], Dirac [56], Slater [57–59], Levy [60], Lieb [61] entre outros.

Quando essa teoria surgiu era válida para os estados não-degenerados, mas passou a ser usada no desenvolvimento de equações auto consistentes, incluindo também efeitos de troca e correlação, que depois vieram a ser generalizados por Levy (1979) e Lieb (1983) para sistemas contendo estados degenerados.

Com a DFT é possível descrever sistemas atômicos [62–64], moleculares [65–67] e sólidos [68–70]. Por se tratar de uma teoria em que se baseia na densidade eletrônica do sistema, o seu custo computacional é menor e com uma precisão aceitável, fazendo com que seja amplamente aceito para o estudo de grandes sistemas [50].

Para validar o uso da densidade eletrônica ( $\vec{\rho}$ ) na DFT, Hohenberg e Kohn fundamentaram sua teoria com dois postulados:

(i) O potencial externo  $v(\vec{r})$  é um funcional da densidade eletrônica ( $\vec{\rho}$ ) do estado fundamental do sistema, a menos de uma constante. Portanto, o Hamiltoniano pode ser obtido da densidade eletrônica e todas as propriedades que dele derivam.

A demonstração do primeiro teorema é feita considerando as seguintes situações; dois potenciais externos diferentes,  $v(\vec{r})$  e  $v'(\vec{r})$  que conduza a mesma densidade ( $\vec{\rho}$ ) do estado fundamental, conseqüentemente dois Hamiltonianos diferentes  $H$  e  $H'$  associados a duas funções de onda independentes  $\Psi$  e  $\Psi'$ . Assim temos,

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle &= E'_o \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \\ E'_o &< \langle \Psi | \hat{H} - \hat{V}_{ext} + \hat{V}'_{ext} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Considerando a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle &= \int \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) v_{ext}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3\vec{r} d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N \\ &= \int n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

a equação 2.36 fica,

$$E'_o < E - \int n(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (2.38)$$

Fazendo uso da mesma relação, temos que,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= E_o < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ E_o &< \langle \Psi' | \hat{H}' - \hat{V}_{ext} + \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \\ E_o &< E'_o + \int n(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] d^3\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Somando as equações 2.38 e 2.39 temos,

$$\begin{aligned} E'_o + E_o &< E_o - \int n(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] d^3\vec{r} + E'_o + \int n(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] d^3\vec{r} \\ E'_o + E_o &< E_o + E'_o. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Com esta demonstração podemos mostrar que não é possível que, potenciais diferentes por mais de uma constante, fornecerem uma mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , e a suposição feita inicialmente para a demonstração é enganosa, pois cada potencial externo está ligado de forma única à densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

(ii) A energia do estado fundamental  $E_o[\rho_o(\vec{r})]$  é encontrada a partir da densidade do estado de mínima energia  $\rho_o(\vec{r})$ , ou seja, toda e qualquer densidade diferente de  $\rho_o(\vec{r})$ , levará a uma energia maior que a energia do estado fundamental. A energia sob um potencial externo  $v(\vec{r})$  e densidade  $\rho(\vec{r})$ , pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho], \quad (2.41)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal da densidade, independente do potencial externo  $v(\vec{r})$ . Se ao invés de usar a função densidade exata  $\rho_o$ , usar outra função aproximada  $\rho$  que contemple a energia cinética e a energia de repulsão, temos a seguinte expressão,

$$\tilde{E}[\tilde{\rho}] = \int v(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} + F[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_o. \quad (2.42)$$

Com os teoremas propostos por Hohenberg e Kohn, abriu-se o caminho para estudar problemas com muitos corpos, pois agora, só era preciso saber a densidade eletrônica do sistema e com isso encontrar todas as suas propriedades a partir dessa densidade, inclusive a energia do estado fundamental, que seria a minimização da energia total em função da densidade [51].

Embora estivesse bem formulada esta teoria, havia uma questão a ser resolvida, era preciso determinar  $F[\rho]$ . Foi então que Kohn e Sham resolveram essa questão, utilizando uma forma de aproximação para que pudesse chegar a um resultado aceitável.

## 2.2.1 Equações de Kohn-Sham

A ideia de Kohn e Sham era criar uma equação em que descrevesse um sistema fictício de partículas não interagentes, onde a densidade eletrônica gerada fosse igual a densidade eletrônica de um sistema real interagente, para isso eles precisaram lançar mão de um potencial externo efetivo  $v_{eff}(\vec{r})$  dado por:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.43)$$

Sendo que  $v_{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação definido pela seguinte derivada funcional:

$$v_{eff}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})}, \quad (2.44)$$

e a equação de Kohn-Sham caracterizada pelo Hamiltoniano ( $H^{KS}$ ) ficaria,

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.45)$$

onde as funções  $\Psi_i^{KS}$  são as autofunções da equação de Kohn-Sham.

Já a energia total do sistema, de acordo Kohn e Sham, é dada pela seguinte equação:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (2.46)$$

onde  $T_s[\rho]$  representa a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes e  $E_{xc}[\rho]$  são as interações eletrônicas e a correção da energia cinética no termo de troca e correlação.

Substituindo  $v(\vec{r})$  na equação acima, temos:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{eff}(\vec{r})d\vec{r} - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \\ & - \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (2.47)$$



Sabendo que o somatório dos autovalores  $\varepsilon_i$  da equação 2.45 é dado como:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \varepsilon_i &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \left[ v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \psi_i \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \left[ v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}) | \psi_i \rangle \\
&= T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{eff}(\vec{r}) d\vec{r}. \tag{2.48}
\end{aligned}$$

Temos que a energia total do sistema, na aproximação de Kohn e Sham, é dada como:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho], \tag{2.49}$$

onde o primeiro termo depois da igualdade, é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r}')$ , que é definida como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \tag{2.50}$$

o segundo termo é a repulsão elétron-elétron de Coulomb, no terceiro termo  $v_{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação e o quarto termo é a energia de troca e correlação.

A ideia das equações de Kohn-Sham é muito apropriada para que se possa encontrar a densidade eletrônica de um sistema em estudo, e a partir daí poder encontrar várias propriedades do sistema. Porém, a precisão dos resultados depende diretamente do potencial de troca e correlação  $v_{xc}(\vec{r})$  utilizado.

Para uma maior precisão nos resultados é preciso lançar mão de algumas aproximações, a fim de encontrar o funcional mais adequado para cada sistema. Algumas dessas aproximações e funcionais serão abordados a seguir.

## 2.2.2 Funcionais de Troca e Correlação

Apesar da eficiência do método de Kohn-Sham, era preciso encontrar um funcional que descrevesse com a maior precisão possível os termos de troca e correlação (a energia residual do sistema real, a energia de troca, a energia de correlação coulombiana, e a correção de auto-interação). Dentre as aproximações existentes, merecem destaque a Aproximação da Densidade Local e a Aproximação do Gradiente Generalizado.

### Aproximação da Densidade Local

Foram Kohn e Sham, em 1965, que propuseram uma aproximação, a fim de resolver o funcional de troca e correlação. Essa aproximação, conhecida como Aproximação da Densidade Local (LDA - do inglês, *Local Density Approximation*), que mesmo simples, se mostrou bastante eficiente para os casos em que o sistema se comporta como homogêneo, baseada no gás homogêneo de elétrons, onde os núcleos atômicos são considerados como uma carga positiva contínua e constante.

Para encontrar a energia de troca e correlação, é necessário integrar o volume total do sistema homogêneo com densidade  $\rho(\vec{r})$ , como visto na seguinte equação:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})), \quad (2.51)$$

em que,  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca e correlação por partícula, que pode ser dividida em duas partes, uma de troca ( $\varepsilon_x$ ) e outra de correlação ( $\varepsilon_c$ ).

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})). \quad (2.52)$$

Como dito anteriormente, a LDA é bastante eficiente para sistemas com comportamento homogêneo, porém é falha em sistemas não homogêneos, com isso, é preciso lançar mão de outro método para esses sistemas, como a Aproximação do Gradiente Generalizado.

## Aproximação do Gradiente Generalizado

Para tratar sistemas não homogêneos, uma maneira adequada é utilizar a aproximação do gradiente generalizada (GGA – do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) que foi proposta por, Perdew, Bueke e Ernزهof em 1996, [71] que leva em consideração não apenas a densidade de carga local, mas também o gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(\vec{r})$ , sendo assim, a  $E_{xc}$  é representada da seguinte maneira,

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (2.53)$$

Diferentes parametrizações para a energia de troca-correlação leva a diferentes funcionais, que melhoram a descrição das propriedades do sistema, tais como; energia atômica, energia de ligação, comprimentos de ligação, ângulos de ligação entre outras [72].

Um funcional comumente utilizado na GGA é o PBE [71, 73] desenvolvido por Perdew, Bueke e Ernزهof, onde a energia  $E_{xc}$  é dada pela soma das energias de troca e de correlação,

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.54)$$

No funcional PBE a energia de troca é descrita da seguinte forma:

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\rho) f_x^{PBE}(S) d^3\vec{r}, \quad (2.55)$$

onde  $\varepsilon_x(\rho)$  é dado por:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.56)$$

e  $f_x^{PBE}(S)$  é representado da seguinte forma:

$$f_x^{PBE}(S) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.57)$$

onde as constantes  $\kappa$  e  $\mu$  são 0,804 e 0,21951 respectivamente e  $s$  é a densidade do gradiente reduzida, representada pela seguinte expressão:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}}. \quad (2.58)$$

No funcional PBE a energia de correlação é dada pela seguinte expressão:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f_c^{PBE}(r_s, \varsigma) d^3\vec{r}, \quad (2.59)$$

onde  $f_c^{PBE}$  é representado da seguinte maneira:

$$f_c^{PBE}(r_s, \varsigma) = \varepsilon_c^h(r_s, \varsigma) + H^{PBE}(r_s, \varsigma, \tau). \quad (2.60)$$

Sendo que o termo  $H^{PBE}(r_s, \varsigma, \tau)$  é dado pela seguinte expressão:

$$H^{PBE}(r_s, \varsigma, \tau) = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} \tau^2 \left[ \frac{1 + A\tau^2}{1 + A\tau^2 + A^2\tau^4} \right] \right\}. \quad (2.61)$$

E o parâmetro  $A$  é escrito como:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp\{\varepsilon_c^{\text{hom}}/\gamma\phi^3\} - 1]^{-1}. \quad (2.62)$$

## Pseudopotencial

São muitos os métodos empregados para se estudar as estruturas eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares, e a depender do tamanho do sistema demanda-se um custo computacional elevado. Diante disso são necessários métodos que possam ter eficiência e baixo custo computacional.

Considerando que a estrutura atômica é constituída como se fossem camadas, onde os elétrons das camadas mais internas são fortemente ligados ao núcleo, enquanto que os elétrons da camada mais externa, camada de valência, têm ligações mais fracas, os elétrons de valência participam mais efetivamente das ligações químicas e são responsáveis pela maioria das propriedades eletrônicas de um sistema molecular.

Diante desse cenário, Hans Hellmann em 1934, foi o pioneiro em apresentar uma aproximação chamada de pseudopotencial [74], que consiste em substituir a parte central do átomo, formada pelo núcleo e os elétrons mais internos, por um potencial efetivo ou pseudopotencial, com isso os elétrons de valência são os únicos a serem tratados explicitamente no cálculo, diminuindo assim de forma significativa, o custo computacional empregado sem comprometer a qualidade dos resultados [75], uma vez que os elétrons do caroço, elétrons mais internos, tem pouca contribuição nas ligações químicas.

Pseudopotenciais comumente utilizados são os de norma conservada, que requer algumas condições:

- os autovalores de energia de valência reais devem ser iguais aos autovalores de energia do pseudopotencial;

- as funções de onda reais e as pseudo funções devem ser iguais a partir de um raio de corte  $r > r_c$ ;

- a derivada logarítmica da função real e da pseudo função, bem como suas derivadas em relação à energia devem coincidir para  $r > r_c$ ;

a carga no interior da esfera  $r_c$ , deve ser igual tanto para a função real quanto para a pseudo função,

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l^{exata}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r}. \quad (2.63)$$

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A teoria do funcional da densidade trata-se de uma evolução das teorias, já existentes, no estudo das propriedades eletrônicas de sistemas maiores, nas áreas de química e física, porém, com limitações no estudo de muitas das propriedades necessárias para um melhor entendimento dos fenômenos que nos cercam. Seguindo o fluxo natural de evolução e com a necessidade de melhorar a eficiência da DFT, surgiu a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT - do inglês, *Time Dependent Density Functional Theory*). Nessa teoria é possível ir além do que a DFT já fazia, que estava condicionada a sistemas em estado fundamental ou estático. Com a TD-DFT é possível investigar sistemas moleculares com dependência temporal e estado excitado, a exemplo da energia de excitação e espectros de absorção.

A TD-DFT foi apresentada em 1984 por Runge e Gross [76], sendo semelhante aos teoremas de Kohn-Hohenberg e Kohn-Sham, com o acréscimo de uma formulação de resposta linear, a densidade do elétron muda sempre que o potencial externo muda, para calcular espectros de excitação [77]. Esse novo teorema tem como base a equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t), \quad (2.64)$$

sendo  $\hat{H}(\vec{r}, t)$  o Hamiltoniano, que pode ser escrito da seguinte forma,

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{W}(\vec{r}) + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}, t), \quad (2.65)$$

onde,  $\hat{T}(\vec{r})$  é o operador energia cinética dos elétrons (em unidades atômicas),

$$\hat{T}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.66)$$

$\hat{W}(\vec{r})$  é a energia de interação elétron-elétron (em unidades atômicas),

$$\hat{W}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.67)$$

e  $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$  é o potencial externo dependente do tempo,

$$\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i, t). \quad (2.68)$$

A partir de um estado inicial fixado, Runge e Gross conseguiram provar em seu teorema, a relação unívoca entre o potencial externo dependente do tempo  $V_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$  e a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r}, t)$ . Ou seja, a partir do mesmo estado inicial, dois potenciais externos diferentes não podem gerar a mesma densidade de carga. Com isso, conhecendo a densidade de carga dependente do tempo, é possível encontrar o potencial externo dependente do tempo, que leva a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo e conseqüentemente as propriedades do sistema.

## 3 Resultados e Discussões

### 3.1 Metodologia

Para dar início a esse trabalho, a estrutura de adamantano foi retirada do banco de dados de estruturas cristalográficas CCDC (do inglês, *Cambridge Crystallographic Data Centre*) [78], a partir daí a estrutura de adamantano foi reconstruída no programa *Materials Studio*, a fim de fazer substituições em sua estrutura para estudar a influência dos átomos de enxofre e/ou oxigênio nas propriedades eletrônicas e ópticas dessa molécula.

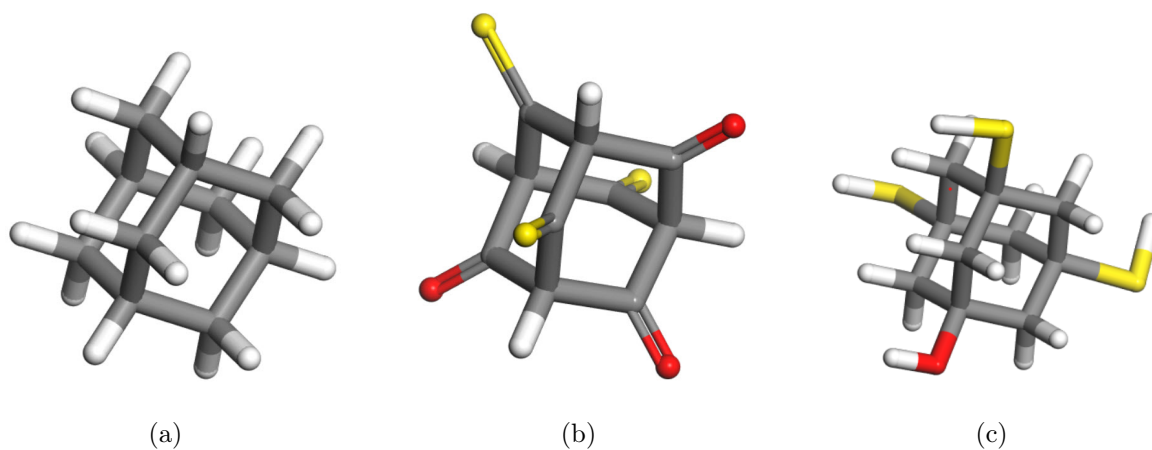
Sendo o adamantano formado por seis carbonos secundários e quatro terciários, as modificações começaram adicionando o radical  $\text{CH}_2$  com ligação dupla aos carbonos secundários da molécula, onde em seguida seriam substituídos por átomos de enxofre e/ou oxigênio. Primeiramente foi substituído um  $\text{CH}_2$  por um átomo de enxofre, depois foram feitas duas substituições e assim foi feito até que todos os  $\text{CH}_2$  tivessem sido substituídos por átomos de enxofre e de forma que essas substituições alcançassem todas as combinações possíveis da molécula de adamantano. Depois das mudanças feitas com o enxofre, foram feitas substituições usando o átomo de oxigênio, seguindo os mesmos passos usados com o enxofre, onde todas as combinações da molécula foram contempladas. Após as substituições feitas com os átomos de enxofre e oxigênio separadamente, foram feitas substituições com os dois tipos de átomo simultaneamente, seguindo os mesmos critérios de substituições do adamantano. Com essas substituições feitas, foi possível construir 730 configurações diferentes do adamantano com ligações duplas.

A dopagem do adamantano utilizando os átomos de enxofre e oxigênio, também foi feita com ligação simples, que respeitaram os mesmos critérios adotados na dopagem com os átomos com ligação dupla, ou seja, o radical  $\text{CH}_2$  adicionado à molécula de ada-

mantano foi sendo substituído gradativamente por átomos de enxofre e/ou oxigênio até todas as configurações possíveis terem sido alcançadas. Com isso, foram construídas 730 moléculas com configurações diferentes com ligação simples.

Outra dopagem no adamantano, com enxofre e/ou oxigênio, foi feita nos carbonos terciários da molécula, que também foi sendo modificada até atingir todas as configurações possíveis, conseguindo 126 diferentes estruturas.

Para a construção das moléculas, foi utilizado o programa *MarvinSketch* desenvolvido pela ChemAxon [79] via *Script*, para evitar algum erro na estrutura ou duplicidade das mesmas. As 730 estruturas de adamantano dopado com ligação dupla (ADD) e as 730 estruturas de adamantano dopado com ligação simples (ADS) foram enumeradas de 1 a 730, para garantir uma comparação real entre os dois tipos de estruturas, onde só é diferenciada uma da outra pelo tipo de ligação, simples ou dupla. Já os adamantanos dopados no terciário (ADT), com ligação simples, foram enumerados de 1 a 126, para melhor referenciar cada estrutura analisada. Na figura 3.1, é mostrada a representação do adamantano puro e dopado com os átomos de enxofre e/ou oxigênio, tanto nos carbonos secundários quanto nos carbonos terciários.



**Figura 3.1:** Representação das estruturas de adamantano (a) adamantano puro, (b) adamantano dopado nos carbonos secundários com ligação dupla e (c) adamantano dopado nos carbonos terciários.

A dopagem feita no adamantano com enxofre e/ou oxigênio, nos carbonos secundários e terciários da molécula, consiste em analisar as propriedades eletrônicas e



ópticas dessa classe de moléculas e o quanto os átomos de enxofre e/ou oxigênio podem interferir e contribuir na melhoria dessas propriedades. As estruturas definidas e enumeradas, foram pré otimizadas com o software *Materials Studio*, para a obtenção da conformação de menor energia. A partir daí, foram feitos cálculos para obtenção dos *gaps* de energia e absorção óptica.

Para calcular as propriedades eletrônicas e ópticas, foi utilizada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a DFT Dependente do Tempo (TD-DFT), que fornece com maior precisão os resultados para esses sistemas, lançando mão da Aproximação da Densidade Local (LDA) [52, 80], com o funcional de Perdew-Wang (PWC) [81] e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [82], com o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [71], com base duplamente polarizada (DNP) e triplamente polarizada (TNP) [83].

Os pacotes computacionais utilizados para a obtenção dos resultados foram o Forcite para cálculos de Mecânica Molecular na obtenção de menor energia do sistema e o DMol<sup>3</sup> [84, 85] que forneceu os resultados das propriedades eletrônicas e ópticas, ambos implementados no *Materials Studio* [86].

Neste trabalho, também foi utilizado o pacote computacional *Gaussian 09* [87], para calcular as propriedades eletrônicas e ópticas dos adamantanos, tanto para as estruturas com ligações duplas quanto as com ligações simples, fazendo uso do funcional B3PW91 [81] e a base SDD. Foi empregado o pseudopotencial DSPP [88], pois o seu uso simplifica os cálculos das propriedades eletrônicas, diminuindo o custo computacional de forma significativa sem comprometer a qualidade dos resultados.

## 3.2 Propriedades Eletrônicas

Uma maneira de verificar a estabilidade de uma estrutura molecular é analisar a sua energia de ligação, que sendo mais negativa tem maior estabilidade, ou seja, os átomos estão mais fortemente ligados e seria necessária muita energia para quebrar essa ligação.

Considerando que não seria possível apresentar o resultado de todas as estru-

turas neste trabalho, devido à quantidade significativa de moléculas utilizadas, 730 com ligações duplas, 730 com ligações simples e o adamantano puro, foram selecionadas sete moléculas de cada grupo, ADD, ADS e o adamantano puro, que melhor representam essa classe de moléculas e mostradas suas energias de ligação na Figura 3.2.

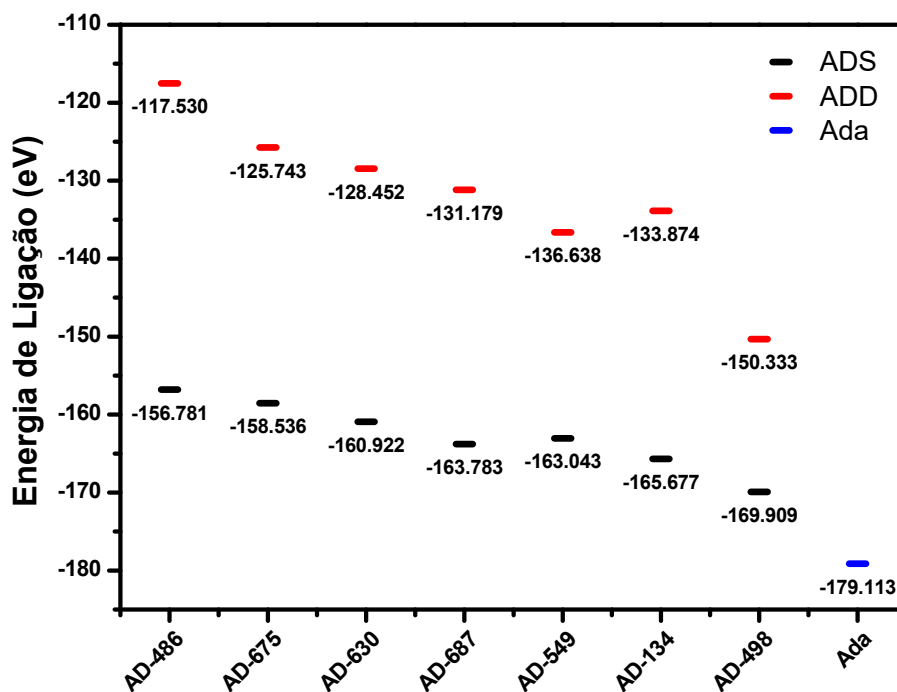


Figura 3.2: Energia de ligação de ADS (barras pretas), ADD (barras vermelhas) e adamantano puro - Ada (barra azul).

Nos adamantanos mostrados, AD-486 ( $O_1S_5$ ), AD-675 ( $S_5$ ), AD-630 ( $O_1S_4$ ), AD-687 ( $O_2S_3$ ), AD-549 ( $S_4$ ), AD-134 ( $O_3S_2$ ) e AD-498 ( $O_1S_2$ ), foram observadas energias de ligação altas para todas as estruturas. Onde as energias de ligação dos ADDs variaram de -156.781 eV a -169.909 eV, e para os ADS a energia de ligação variou de -117.530 eV a -150.333 eV, enquanto a energia de ligação para o adamantano puro ficou com -179.113 eV, o que sugere a estabilidade desse grupo de moléculas.

Para fazer um estudo das propriedades eletrônicas de um sistema molecular, é importante analisar seus orbitais moleculares, o orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO) e o orbital molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO), pois é neles que acontecem muitas das reações químicas envolvidas no sistema, e é observada

a maior parte das transições eletrônicas [89].

O pesquisador Kenichi Fukui e colaboradores [90] identificaram que os orbitais moleculares desempenham um papel relevante no entendimento das reações químicas. Estudando a reatividade de compostos aromáticos, perceberam que analisando a densidade eletrônica em cada átomo dos orbitais de fronteira (ao invés de interpretar apenas as energias ou análise populacional), que o HOMO é de grande importância para a reatividade desses compostos.

A energia existente entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO é a energia necessária para promover um elétron do orbital HOMO para o orbital LUMO, ou seja, é a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, essa diferença de energia é denominada *gap* de energia, sendo responsável pela condutividade elétrica em um determinado material.

Em isolantes, o *gap* é muito grande e os elétrons não conseguem saltar da banda de valência para a banda de condução. Nos semicondutores, o *gap* não é suficientemente grande, e alguns elétrons podem passar para a banda de condução através da ativação térmica ou sob a ação de um campo elétrico. Já para os condutores, não existe este *gap* e os elétrons podem transitar livremente entre as bandas de valência e condução [90].

Para o adamantano puro, os resultados obtidos do comprimento ligação dos C-C e C-H bem como o *gap* de energia, utilizando os funcionais PWC e PBE, ambos com as bases DNP e TNP, foram comparados com os valores experimentais encontrados na literatura e organizados na Tabela 3.1.

O funcional PWC com uma base TNP foi o que obteve o melhor resultado do *gap* de energia em comparação com os dados experimentais, com uma energia de 6.57 eV, o cálculo superestimou o valor experimental de 1,2% / 0.3%, comparado com os valores de 6.49 / 6.55 [44,91] encontrados na literatura. Já os comprimentos de ligação C-C com 1.52 Å e C-H com 1.105 Å, tiveram erros de 1.3% e 1.1% respectivamente, em comparação com o experimental [92].

Com base nos resultados obtidos com o adamantano puro com o valor de *gap* próximo ao experimental encontrado na literatura, foram feitos cálculos nos adamantanos dopados com enxofre e/ou oxigênio nos carbonos secundários com ligação dupla e ligação simples e também nos carbonos terciários, com o mesmo funcional e função de base.

**Tabela 3.1:** Valores experimentais e teóricos do adamantano, com respectivos erros percentuais, dos comprimentos das ligações C-C e C-H (Å) e *gap* de energia (em eV). Valores do *gap* experimental 6,49 eV [44] e 6,55 eV [91].

Adamantano	Ligação	Erro	Ligação	Erro	<i>Gap</i>	<i>Gap</i>	
	C-C (Å)	(%)	C-H (Å)	(%)		Erro (%)	
Experimental	1.54		1.093		6,49 6,55		
PWC-DNP	1.52	1,3	1,105	1,1	7,08	9,1	8,1
PWC-TNP	1,52	1,3	1,105	1,1	6,57	1,2	0,3
PBE-DNP	1,54	0	1,103	0,9	7,34	13,1	12,1
PBE-TNP	1,54	0	1,103	0,9	6,83	5,2	4,3

Na Figura 3.3 é mostrado um gráfico com o adamantano puro, 76 estruturas ADS, 76 estruturas ADD e 126 estruturas ADT com *gaps* distintos que melhor representam o comportamento do adamantano funcionalizado.

No gráfico abaixo temos os valores de *gaps* das moléculas de ADS (quadrados pretos), de ADD (bolas vermelhas), de ADT (círculos verdes) e a molécula de adamantano puro (triângulo azul). Utilizamos a molécula de adamantano puro nos resultados como referência para a análise dos dados, sendo o *gap* de energia acima de 6.5 eV. Podemos observar, que o comportamento dos valores de *gap* tem um crescimento linear para as moléculas, exceto os ADS que tem valores de *gap* de energia oscilando em torno de 4.0 eV para a maioria das estruturas. Para os ADTs, é observado um comportamento do *gap* de energia com um crescimento a partir de pouco mais de 4.0 eV até um *gap* maior que o adamantano puro, nesse grupo foi visto um comportamento variado de 2.57 eV entre o menor e maior *gap* de energia, com *gap* elevado e variação de 4.14 eV a 6.71 eV, sendo assim tornou esse grupo de adamantano pouco interessante para esse estudo. Já os ADDs (bolas vermelhas) tem os menores *gaps* dessa classe de moléculas, com a menor energia em torno de 1.5 eV e variando gradativamente, chegando a quase 3.5 eV, fazendo desse grupo o mais interessante para o estudo das propriedades eletrônicas e ópticas do adamantano. Sendo assim, essa classe de moléculas permite uma otimização do *gap* de energia, ou seja,

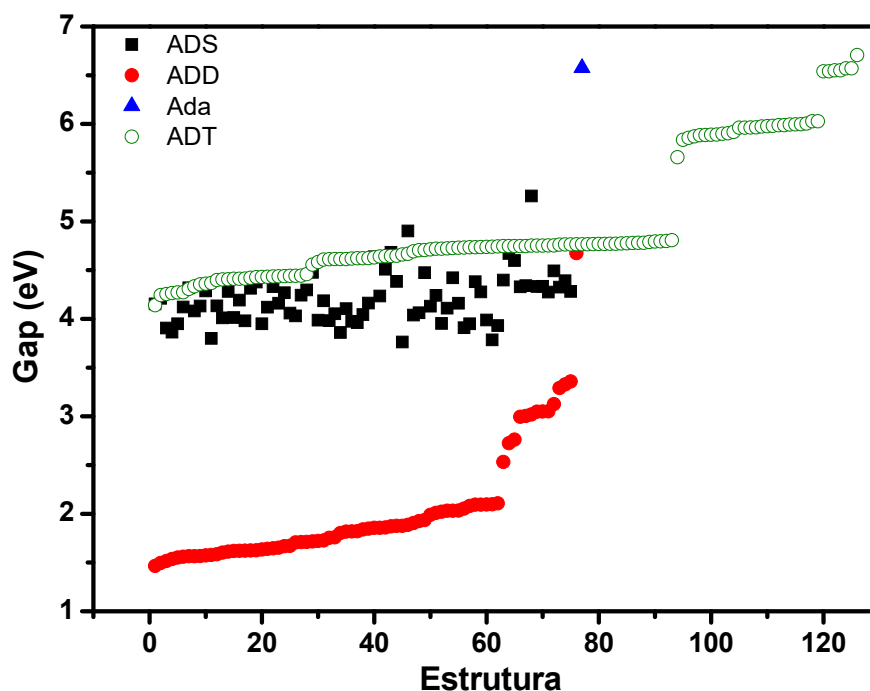


Figura 3.3: *Gap* de energia de adamantano puro e estruturas dopadas com enxofre e/ou oxigênio com uma ligação dupla e simples. Adamantano puro (triângulo azul), 76 estruturas com diferentes energias com ligações simples (quadrados pretos) e duplas (bolinhas vermelhas) em carbonos secundários e 126 estruturas com ligação simples em carbonos terciários (círculos verdes).

podendo realizar ajustes com a inserção de átomos de enxofre e/ou oxigênio com o intuito de propiciar a escolha de determinados *gaps* para aplicações desejadas. Os valores de *gap* de energia de cada molécula do gráfico, bem como suas energias de HOMO, LUMO e quantidade de enxofres e/ou oxigênios presentes em cada estrutura, podem ser consultados no apêndice B.

Das 76 moléculas com ligação dupla, que melhor representam os resultados desse trabalho, foram identificadas e selecionadas aquelas que continham quantidades iguais de enxofre e/ou oxigênio, diferenciadas apenas pelas posições em que estavam esses átomos, em seguida separadas em tabelas, para mostrar a influência do enxofre e do oxigênio nas propriedades eletrônicas do adamantano. Nas tabelas a seguir, são mostradas

as estruturas de adamantano dopado, com suas respectivas energias de *gap*, bem como uma comparação entre os *gaps*, em porcentagem, com a quantidade de enxofre e/ou oxigênio presente em cada molécula, para mostrar como a quantidade e a posição em que são colocados esses átomos modificam significativamente o *gap* do adamantano. O valor de 100% é atribuído ao menor *gap* de cada grupo identificado pela quantidade de átomos de enxofre e/ou oxigênio presentes na molécula.

**Tabela 3.2:** Comparação dos *gaps* de energia dados em eV, de adamantanos dopados com enxofre. O valor de 100% é atribuído ao menor *gap* de cada grupo de moléculas definido pela mesma quantidade de enxofres.

Molécula	<i>Gap</i> (eV)	%	Nº de Enxofres
ADD-21	1,803	100,00	2S
ADD-181	2,098	116,36	2S
ADD-511	1,466	100,00	3S
ADD-547	1,721	117,39	3S
ADD-79	1,877	128,04	3S
ADD-561	1,515	100,00	4S
ADD-549	1,633	107,79	4S

Na Tabela 3.2, a molécula ADD-21 com dois enxofres, mostrou um *gap* 1.80 eV enquanto que o ADD-181 tem um *gap* de 2.10 eV, embora as duas moléculas tenham a mesma quantidades de átomos, se mostraram com diferença significativa do *gap* entre elas. O mesmo se deu ao comparar os adamantanos dopados com três enxofres, o ADD-511 com uma energia de *gap* 1.47 eV teve seu *gap* menor que o ADD-547 com *gap* de 1.72 eV e ADD-79 com 1.88 eV. Quando é comparado o resultado dos adamantanos ADD-561 e o ADD-549, ambos dopados com quatro enxofres, é visto novamente uma diferença significativa entres os seus *gaps*, com 1.52 eV e 1.63 eV respectivamente. Isso sugere que a posição em que os átomos de enxofre são colocados interferem diretamente nos resultados dos *gaps* encontrados, bem como a quantidades de átomos de cada adamantano estudado.

Foi analisada também, a dopagem feita apenas com os oxigênios e na Tabela 3.3 é mostrado a diferença dos *gaps* de energia entre as moléculas que contenham a mesma

**Tabela 3.3:** Comparação dos gaps de energia dados em eV, de adamantanos dopados com oxigênio. O valor de 100% é atribuído ao menor gap de cada grupo de moléculas definido pela mesma quantidade de oxigênios.

Molécula	<i>Gap</i> (eV)	%	Nº de Oxigênios
ADD-122	2,761	100,00	1O
ADD-04	3,291	119,19	1O
ADD-83	2,995	100,00	2O
ADD-253	3,004	100,30	2O
ADD-91	3,358	112,12	2O
ADD-256	2,532	100,00	3O
ADD-280	3,048	120,38	3O
ADD-94	3,049	120,42	3O
ADD-334	3,051	120,49	3O
ADD-328	3,328	131,44	3O
ADD-337	2,725	100,00	4O
ADD-95	3,126	114,72	4O

quantidade de oxigênio em suas estruturas. O ADD-122 com apenas um oxigênio, teve seu *gap* menor, com 2.76 eV, quando comparado com o ADD-04, que também tem apenas um oxigênio e atingiu um *gap* de 3.29 eV. Apesar das moléculas ADD-83 e ADD-253 terem aproximadamente a mesma energia de *gap* de 3,00 eV e ambas com dois oxigênios em sua estrutura, tiveram um *gap* significativamente menor que o ADD-91, com 3.36 eV, que também contem dois oxigênios. Comparando as moléculas com três oxigênios, é visto que a molécula ADD-256 tem *gap* de 2.53 eV, enquanto as moléculas ADD-280, ADD-94 e ADD-334 tiveram praticamente o mesmo *gap* de 3.05 eV, já o *gap* do ADD-328 ficou com 3.33 eV. Para as estruturas com quatro oxigênios, também foi observado diferenças significativas entre as energias do *gap*, apesar de terem a mesma quantidade de átomos em sua estrutura, o ADD-337 ficou com *gap* de 2.72 eV enquanto que o ADD-95 ficou com *gap* de 3.13 eV.

**Tabela 3.4:** Comparação dos gaps de energia dados em eV, de adamantanos dopados com enxofre e oxigênio. O valor de 100% é atribuído ao menor gap de cada grupo de moléculas definido pela mesma quantidade de enxofres e oxigênios.

Molécula	<i>Gap</i> (eV)	%	Nº de Enxofres/Oxigênios
ADD-639	1,496	100,00	4S-2O
ADD-405	1,618	108,16	4S-2O
ADD-485	1,622	108,42	4S-2O
ADD-378	1,621	100,00	3S-3O
ADD-396	1,624	100,19	3S-3O
ADD-474	1,726	106,48	3S-3O
ADD-401	1,717	100,00	2S-4O
ADD-635	1,856	108,10	2S-4O

Da mesma forma que foi observado nas moléculas que foram dopadas apenas com enxofre ou com oxigênio, os adamantanos dopados com enxofre e oxigênio simultaneamente, também mostraram diferenças relevantes nos seus *gaps*, quando continham a mesma quantidade de átomos, diferenciando apenas nas posições onde foram inseridos os enxofres e oxigênios, como visto na Tabela 3.4. Nos adamantanos com quatro enxofres e dois oxigênios o ADD-639 com *gap* de 1.50 eV, foi o menor *gap* encontrado entre as moléculas com a presença do enxofre e oxigênio simultaneamente, com essa mesma quantidade de átomos teve o ADD-405 e o ADD-485, ambos com *gap* de 1.62 eV. Os adamantanos com a mesma quantidade de enxofres e oxigênios, três de cada, também mostraram diferença no *gap*, variando apenas as posições entre eles, o ADD-378 mostrou um *gap* de 1.62 eV, assim como o ADD-396 com o mesmo *gap* de 1.62 eV, porém menor que o ADD-474 que teve um *gap* de 1.73 eV. Com dois enxofres e quatro oxigênios, os adamantanos continuam variando os seus *gaps*, mudando apenas as posições dos átomos, com *gap* de 1.72 eV o ADD-401 teve um *gap* menor que o ADD-635, que ficou com 1.86 eV.

Sendo assim, pode-se observar que a quantidade de átomos de enxofre e/ou



oxigênio interfere diretamente na energia de *gap* do adamantano dopado, bem como a posição em que esses átomos são colocados, ainda que seja a mesma quantidade inserida na molécula, o *gap* varia substancialmente. As maiores variações, em porcentagem, vistas entre esses grupos de adamantanos foram entre o ADD-511 e o ADD-79, com 28%, ambas contendo três enxofres. Para as moléculas com apenas oxigênio, três em cada, a maior diferença observada foi de 31% entre o ADD-256 e o ADD-328. Já para as moléculas com enxofre e oxigênio, simultaneamente, a maior diferença foi de 8%, entre o ADD-639 e o ADD-485, onde cada uma contém quatro enxofres e dois oxigênios.

Na Tabela 3.5 são mostradas 30 estruturas com ligação dupla e 30 estruturas com ligação simples que melhor representam essa classe de adamantanos, juntamente com a quantidade de enxofre e/ou oxigênio de cada molécula. Também é apresentado o adamantano dopado apenas com CH<sub>2</sub> e o adamantano puro.

**Tabela 3.5: Moléculas de adamantano dopado (AD), organizadas em ordem crescente dos gaps de energia de ADD e seu correspondente ADS e quantidade de enxofre e/ou oxigênio presente em cada molécula. Adamantano dopado com 6CH<sub>2</sub> e o adamantano puro (Ada).**

Molécula	<i>Gap</i> (eV)	%	Nº de Enxofres/Oxigênios
AD-551	1,47	4,15	3S
AD-675	1,55	3,95	5S
AD-628	1,60	4,01	3S-1O
AD-297	1,61	4,28	3S-2O
AD-549	1,63	3,95	4S
AD-387	1,67	4,06	3S-2O
AD-547	1,72	3,99	3S
AD-712	1,76	4,05	3S-1O
AD-21	1,80	3,86	2S
AD-53	1,82	4,11	2S-2O

Continua na próxima página

Continuação da tabela

Molécula	<i>Gap</i> (eV)	%	Nº de Enxofres/Oxigênios
AD-516	1,82	3,96	2S-1O
AD-79	1,88	3,76	3S
AD-498	1,88	3,76	3S
AD-545	1.99	4.13	2S-2O
AD-277	2.01	4.24	1S-2O
AD-87	2.05	3.91	1S-2O
AD-172	2.11	3.93	1S-1O
AD-256	2.53	4.40	3O
AD-337	2.73	4.67	4O
AD-122	2.76	4.60	1O
AD-83	3.00	4.33	2O
AD-253	3.00	4.34	2O
AD-365	3.02	5.26	6O
AD-280	3.05	4.33	3O
AD-94	3.05	4.33	3O
AD-334	3.05	4.27	3O
AD-95	3.13	4.49	4O
AD-04	3.29	4.33	1O
AD-328	3.33	4.39	3O
AD-91	3.36	4.28	2O
AD-01	4.67	4.67	6CH <sub>2</sub>
Ada	6.57	6.57	Puro

O adamantano dopado com seis radicais CH<sub>2</sub> em seus carbonos secundários mostrou uma redução significativa no seu *gap* de energia, embora ainda tenha mostrado um *gap* muito elevado de 4.67 eV. Já os adamantanos onde foram sendo substituídos os CH<sub>2</sub> por enxofre e/ou oxigênio mostraram uma maior diminuição no seu *gap* de energia, tanto nas estruturas com ligação simples quanto aquelas com ligação dupla.

As estruturas com ligação dupla em que foram adicionados apenas os oxigênios, a que melhor mostrou uma redução no *gap* de energia foi a que tinha 3 oxigênios, com um *gap* de 2.53 eV, enquanto que os adamantanos que continham enxofre e oxigênio simultaneamente, o melhor resultado observado na diminuição do *gap* foi o que tinha em sua dopagem 3 enxofres e 1 oxigênio, atingindo um *gap* de energia de 1.60 eV. De todas as estruturas dopadas, o melhor resultado observado em relação ao *gap* de energia foi aquela com apenas 3 enxofres com um *gap* de 1.47 eV. Em relação aos adamantanos dopados com enxofre e/ou oxigênio com ligação simples, embora tenha diminuído o *gap* de energia, não mostrou a mesma eficiência, pois o *gap* de energia para a maioria das estruturas variou de 4.00 eV a 4.50 eV, uma energia muito acima da encontrada nos adamantanos dopados com ligação dupla.

Para uma melhor análise do comportamento do *gap* de energia, foi feito um gráfico utilizando os dados da tabela anterior que melhor representam a variação do *gap*, como visto na Figura 3.4. Para as estruturas com ligações duplas (representadas pelas bolas vermelhas) foi observado que, em média as moléculas com um maior número de átomos de enxofre foram as que tiveram um menor *gap*, variando de 1.47 eV a 1.93 eV (estruturas de 1 a 13), as moléculas com maior número de oxigênio, mas ainda contendo ao menos um átomo de enxofre, tiveram uma energia um pouco maior, com *gap* entre 1.99 eV e 2.11 eV (estruturas de 14 a 17). Já aquelas sem nenhum enxofre, mesmo tendo um maior número de oxigênio, tiveram um *gap* maior, entre 2.53 eV e 3.36 eV (estruturas de 18 a 30), embora tenha diminuído o *gap* de forma significativa se comparadas com a estrutura dopada com 6CH<sub>2</sub> (estrutura 31), com um *gap* de 4.67 eV e o adamantano puro com *gap* de 6.57 eV. Em relação as estruturas com ligação simples, pode ser visto pelo gráfico, que o seus *gaps* apesar de estarem oscilando entre 4.00 eV a 4.50 eV para a maioria das estruturas, é visto que o adamantano com a maior dopagem de oxigênio, no caso, com seis oxigênios, foi o único que atingiu um *gap* de 5.26 eV, muito acima da média da maioria dos ADS, o que sugere que com ligação simples, o oxigênio isoladamente não contribui de forma significativa para a diminuição do *gap* do adamantano.

Além dos cálculos feitos com o programa *Materials Studio*, foi também utilizado o programa *Gaussian 09*, fazendo uso do funcional B3PW91 e a base SDD, para calcular o *gap* de energia dos adamantanos com ligação simples e ligação dupla, bem como o adamantano puro. Os resultados obtidos foram compilados em um mesmo gráfico

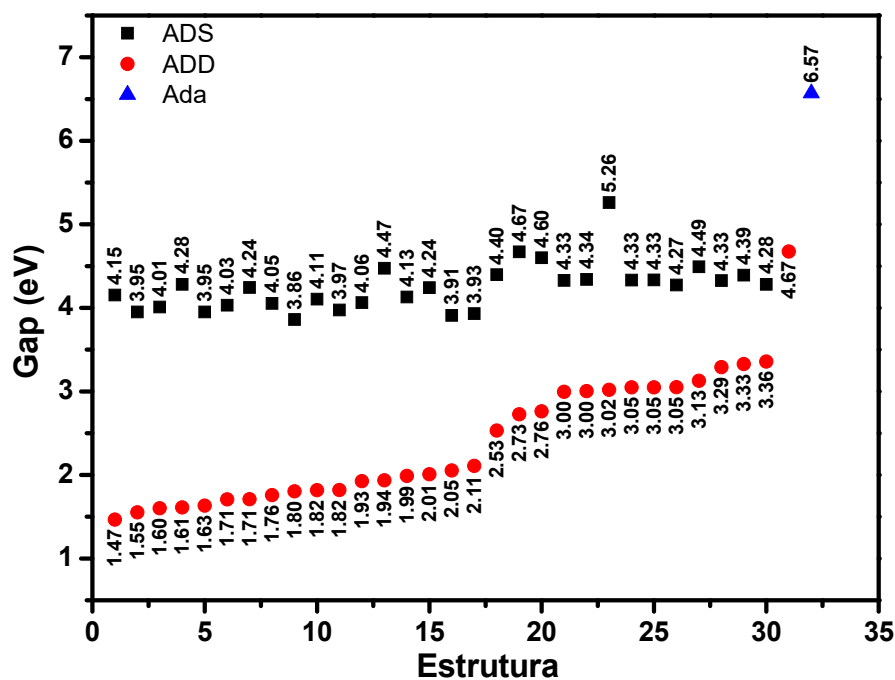


Figura 3.4: *Gap* de energia de Adamantano puro (triângulo azul) e 31 estruturas que melhor representam o comportamento do *gap* de energia de ligação dupla (bolinhas vermelhas) e de ligação simples (quadrados pretos) com suas respectivas magnitudes.

e comparados para observar qual dos dois programas se mostrou mais eficiente para essa classe de adamantano.

Na Figura 3.5 é mostrado um gráfico com os *gaps* de 30 estruturas de adamantano, com ligação dupla, calculados com o programa *Materials Studio* (bolinhas vermelhas) e com o programa *Gaussian 09* (triângulos azuis), também são mostradas 30 moléculas, com ligação simples, calculadas com o *Materials Studio* (quadrados pretos) e com o *Gaussian 09* (triângulos laranjas). O adamantano puro é identificado por um balão cinza para o cálculo feito com o *Materials Studio* e por um triângulo verde calculado com o *Gaussian 09*, para servir de referência ao analisar qual programa obteve o melhor resultado.

Na Figura 3.5 pode-se ver que as tendências encontradas nos dois programas são semelhantes, tanto para ligação dupla quanto simples, embora os resultados encontrados com o *Gaussian 09* superestimem as energias de *gap* dos ADDs em cerca de 1,5 eV

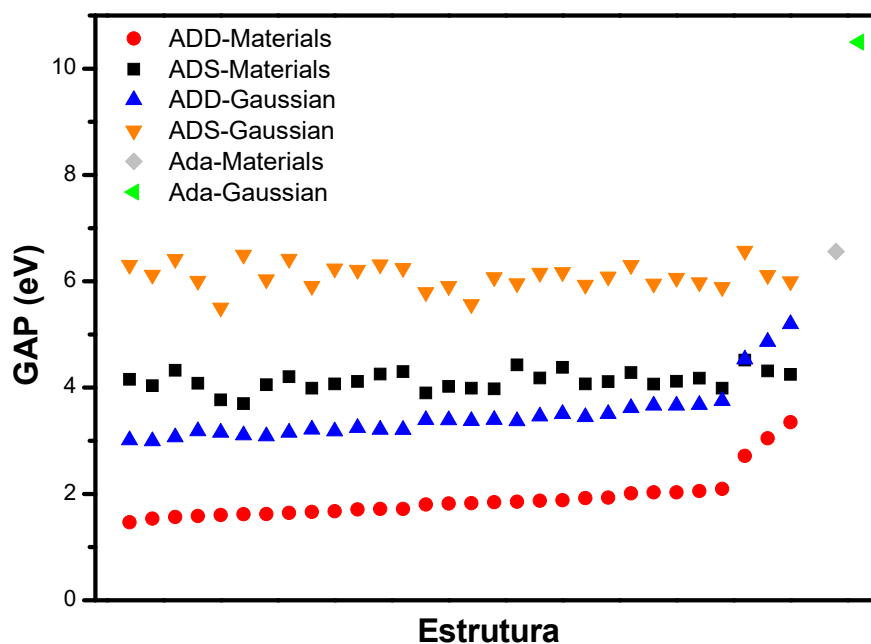


Figura 3.5: *Gap* de energia de adamantano puro e dopado com enxofre e/ou oxigênio calculados com *Materials Studio* e *Gaussian*. ADD-*Materials Studio* (bolhas vermelhas), ADD-*Gaussian 09* (triângulos azuis), ADS-*Materials Studio* (quadrados pretos), ADS-*Gaussian 09* (triângulos laranjas), Ada-*Materials Studio* (balão cinza) e Ada-*Gaussian 09* (triângulo verde).

para a maioria das estruturas com ligação dupla em comparação com os cálculos feitos com o *Materials Studio* e 2,0 eV para as estruturas com ligação simples. Já o adamantano puro saltou de 6,6 para 10,5 eV, uma variação de mais de 50% para a maioria dos adamantanos estudados. Ou seja, os dois programas confirmam a mesma tendência nas energias de *gap*, mas o *Materials Studio* foi o que mostrou o melhor resultado se comparado com o valor experimental do adamantano puro encontrado na literatura, com uma energia de 6.5 eV.

Portanto, a dopagem feita no adamantano com enxofre e/ou oxigênio com ligações duplas, interferem significativamente nas propriedades da molécula, provocando uma diminuição na energia de *gap* de maneira bastante variada, a depender da quantidade e do átomo (enxofre/oxigênio) usado na dopagem do adamantano. O oxigênio apesar de

contribuir para a diminuição do *gap* é menos eficiente que o enxofre. Porém, a dopagem feita no adamantano com enxofre e/ou oxigênio com ligações simples, mostraram um comportamento mais linear na diminuição da energia de *gap*.

Sendo os orbitais moleculares uma combinação linear dos orbitais atômicos, podem ser representados por uma expressão matemática onde os coeficientes indicam a probabilidade de encontrar os elétrons em uma determinada região. Sendo que uma função de onda  $\Psi(x)$  fornece as informações de um elétron, então a função total da molécula é dada pelo produto de todas as funções de onda dos elétrons em uma determinada molécula dada pela equação abaixo,

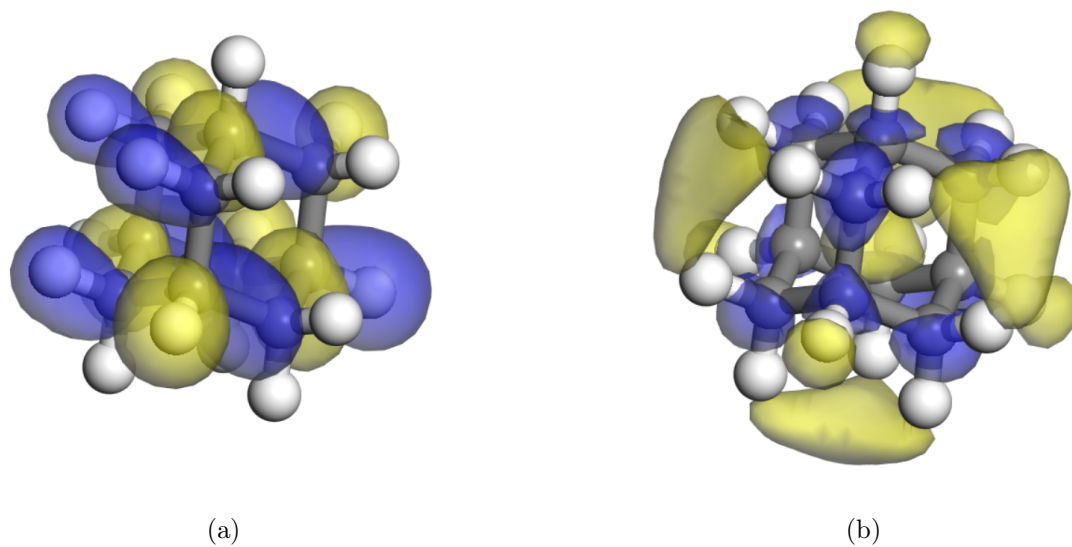
$$\Psi_{total} = \Psi(1)\Psi(2)\Psi(3) \dots \Psi(ne), \quad (3.1)$$

onde  $\Psi$  é dado por,

$$\Psi = \sum_{i=1}^N C_i \chi_i, \quad (3.2)$$

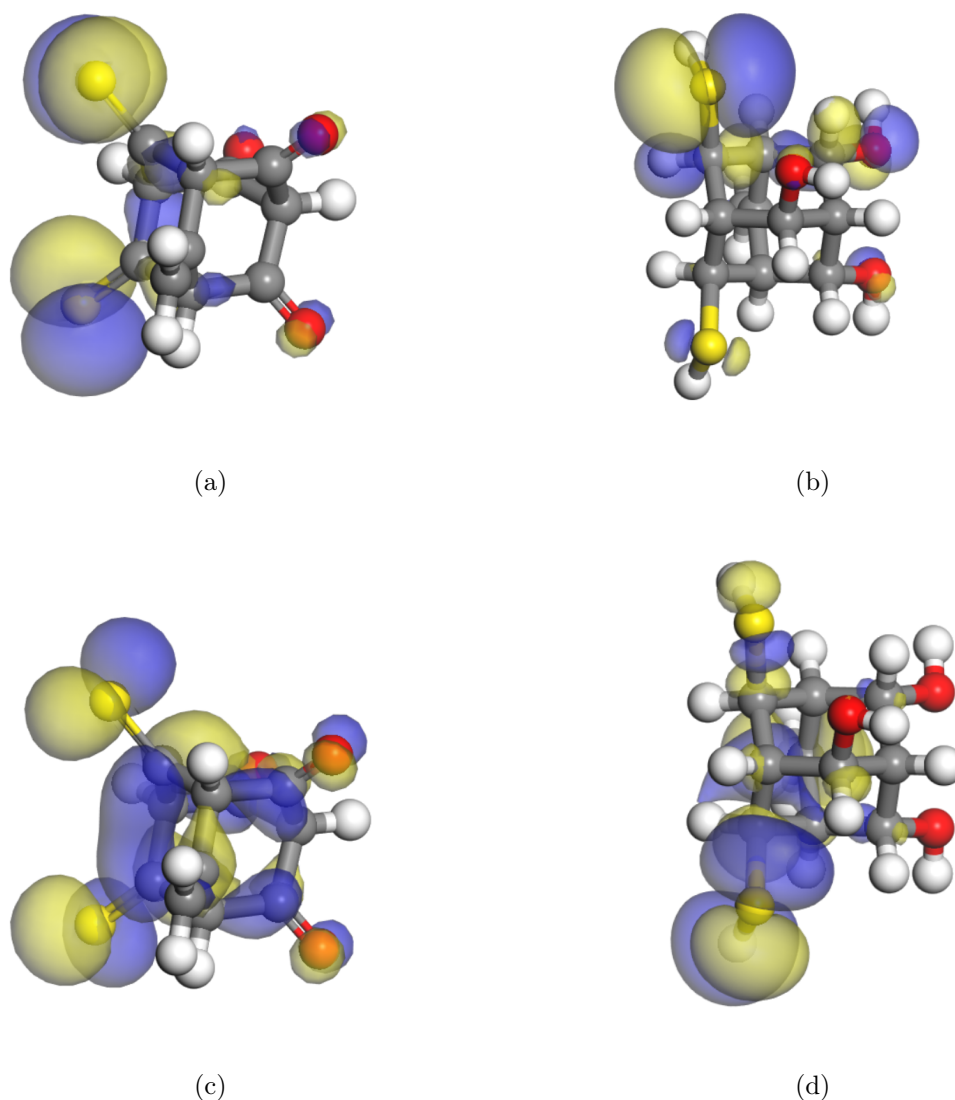
e  $i$  é cada um dos átomos que formam a molécula e  $C_i$  a contribuição de cada orbital atômico. Calculando a probabilidade da função de onda  $\Psi$ , tem-se a contribuição de cada  $C_i$  no sistema. Com isso pode-se ter interferências construtivas (orbitais ligantes) e interferências destrutivas (orbitais anti-ligantes).

Uma maneira de analisar como a dopagem influencia nas propriedades do adamantano é avaliando os seus orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Nas figuras a seguir, pode-se ver a diferença entre os orbitais de fronteira das moléculas dopadas com oxigênio e/ou enxofre usando ligações duplas ou ligações simples, bem como os orbitais HOMO e LUMO do adamantano puro.



**Figura 3.6:** Estrutura do adamantano puro a) HOMO Ada b) LUMO Ada.

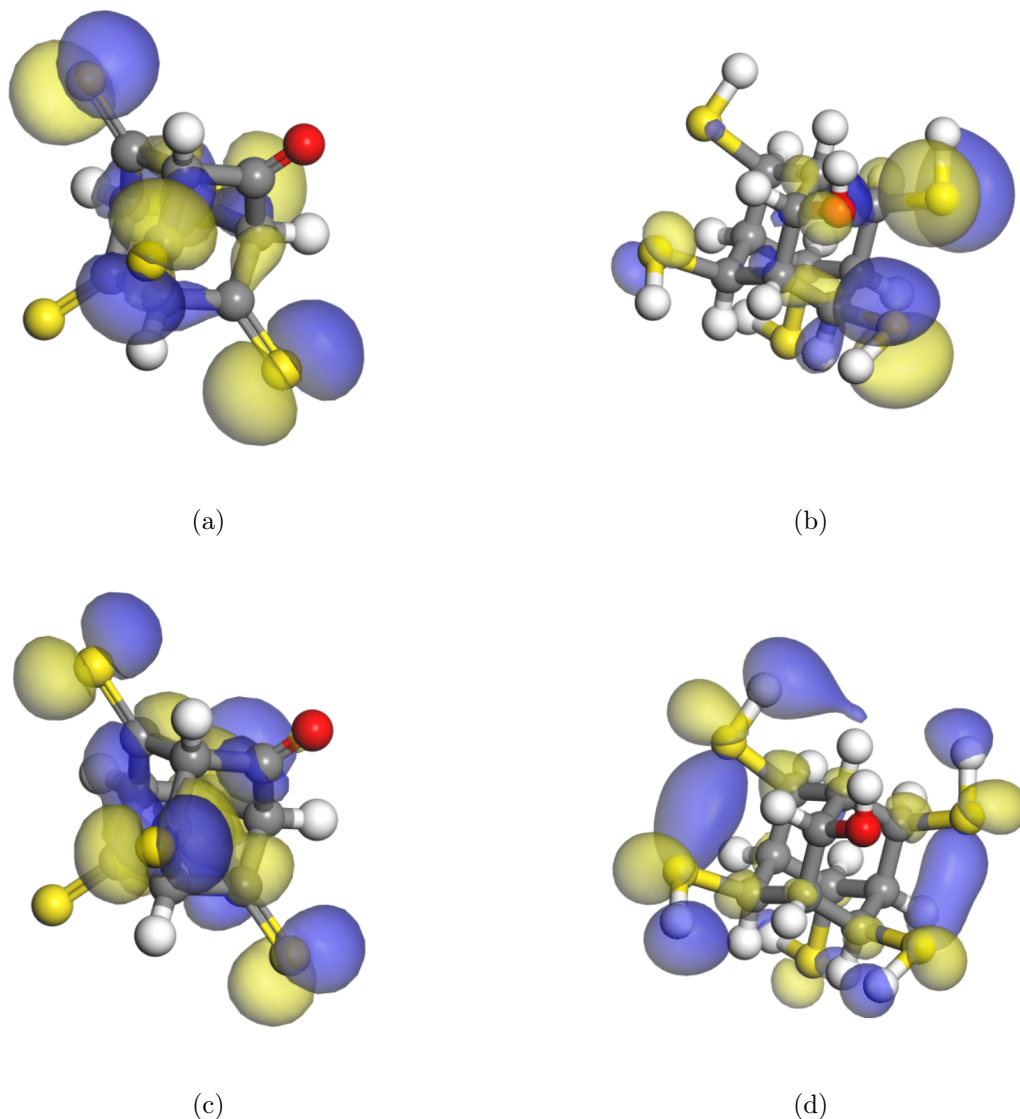
Na Figura 3.6 pode ser visto que o HOMO está distribuído por todos os carbonos da molécula de adamantano puro, tanto os carbonos secundários quanto os terciários, e para o LUMO é observado uma distribuição em quase toda a molécula.



**Figura 3.7:** Estruturas ADD-134 e ADS-134, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples.

Na dopagem do adamantano com dois enxofres e três oxigênios, Figura 3.7, é observado que a concentração no HOMO é maior nos dois enxofres, enquanto que no oxigênio é praticamente inexistente, para a molécula com ligação dupla. Porém o HOMO no adamantano com ligação simples, o comportamento é um pouco diferente, a concentração maior é em apenas um dos enxofres. Já para o LUMO com ligação dupla, a concentração é maior nos dois enxofres e nos carbonos mais próximos a eles, e uma concentração pequena nos oxigênios. Com ligação simples, a maior concentração do HOMO, está presente em um dos enxofres enquanto nos oxigênios não é observado nenhuma concentração de carga.

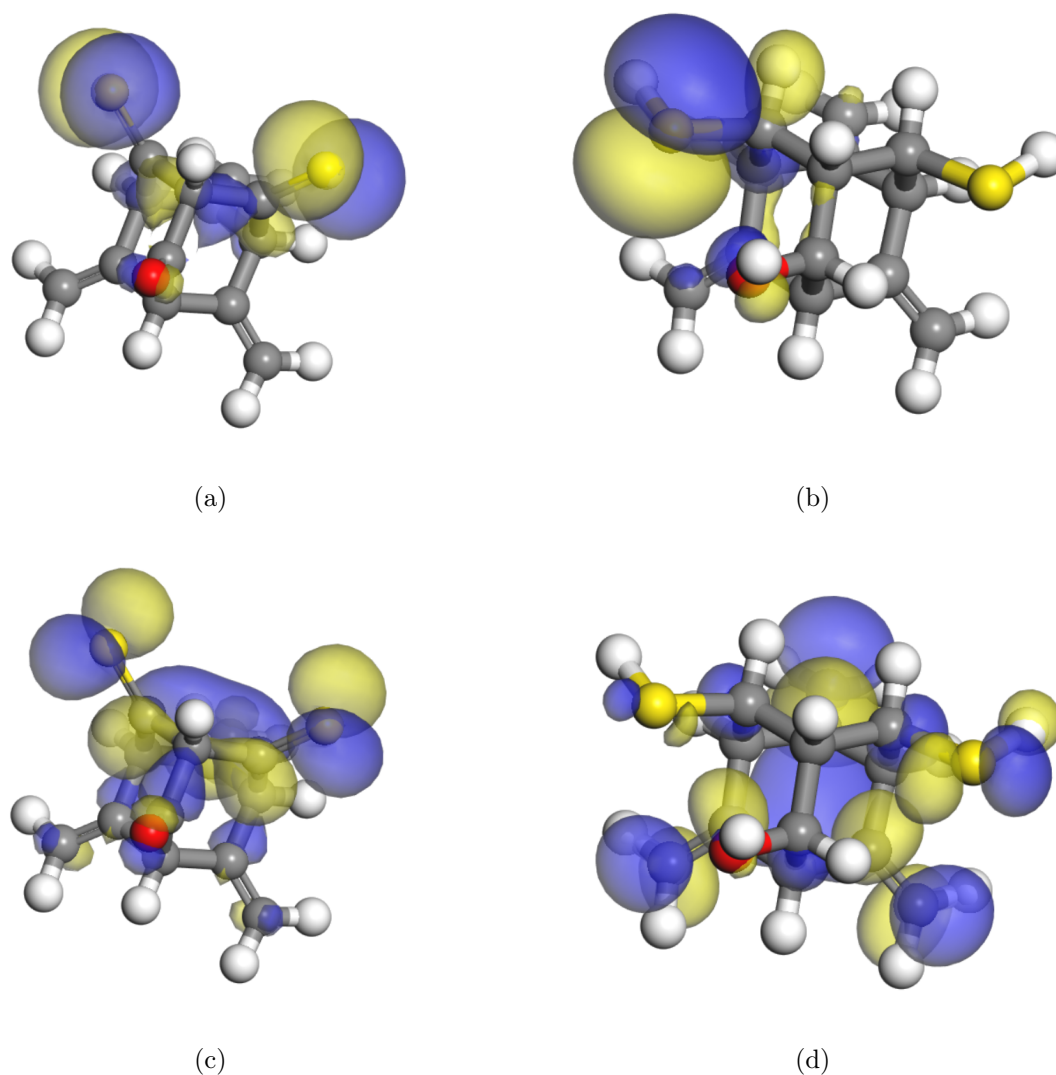




**Figura 3.8:** Estruturas ADD-486 e ADS-486, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples.

Na Figura 3.8, é mostrado o adamantano com cinco enxofres e um oxigênio, podendo ser constatado que para o HOMO, com ligação dupla, a concentração é maior em quase todos os enxofres, a menos do enxofre que fica do lado oposto ao oxigênio, que também não mostrou nenhuma concentração de carga, porém, com ligação simples, a concentração do HOMO se dá na maior parte em apenas dois dos enxofres. Considerando a carga dos orbitais LUMO, pode ser visto mais nos mesmos enxofres da molécula com ligação dupla, também sem a presença de carga no oxigênio e no enxofre oposto. Já no adamantano com ligação simples, é visto que o LUMO é mais distribuído por todos os

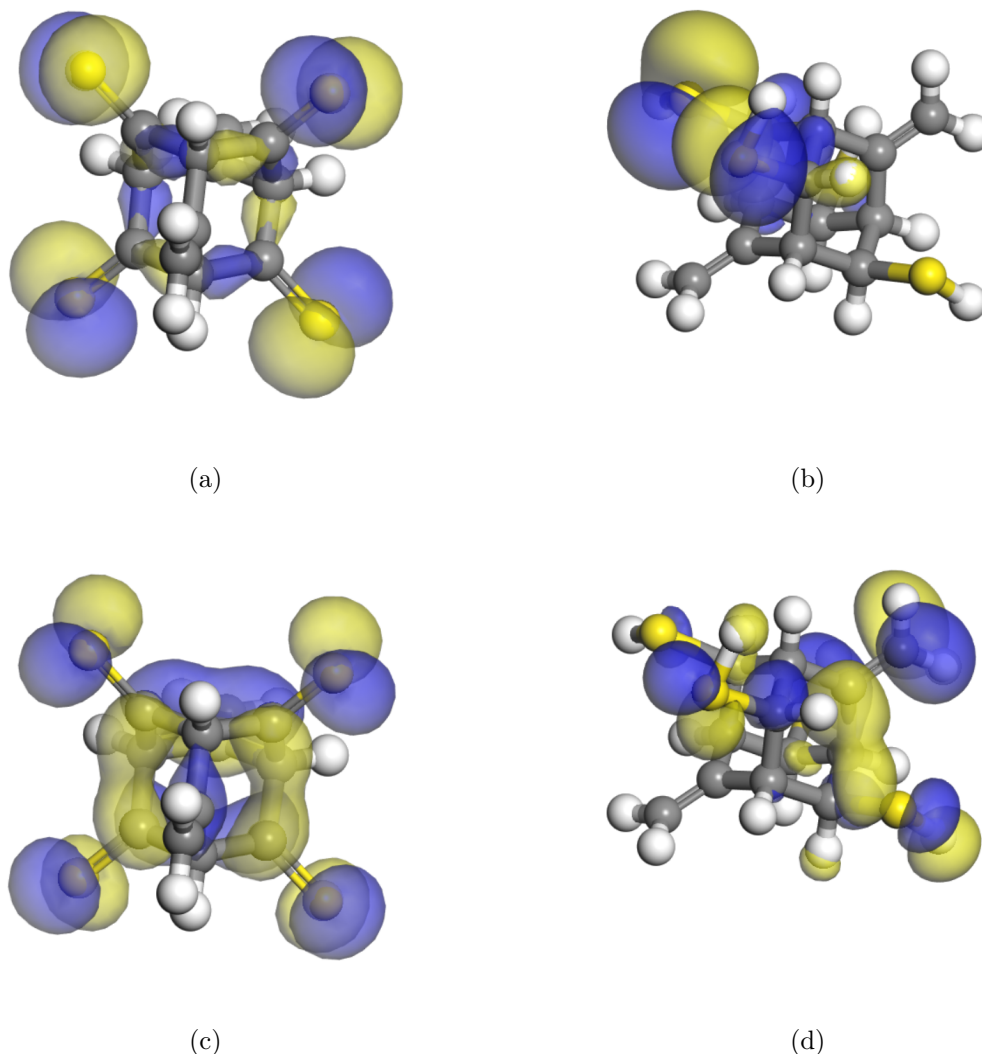
enxofres.



**Figura 3.9:** Estruturas ADD-498 e ADS-498, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples.

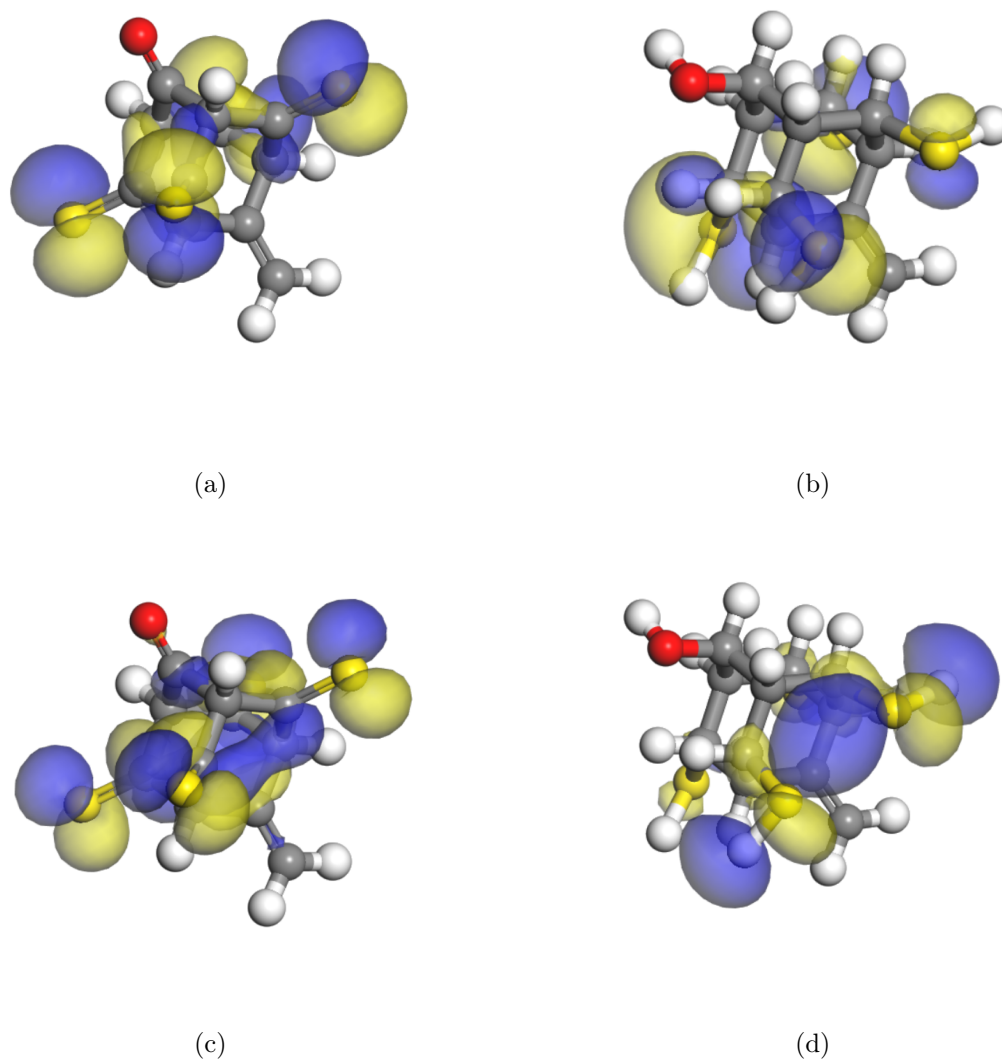
Na Figura 3.9, dopada com dois enxofres e um oxigênio, pode-se ver que para o adamantano com ligação dupla, o HOMO está localizado em sua maior parte nos enxofres da molécula, enquanto que para o adamantano com ligação simples, a concentração do HOMO se dá majoritariamente em apenas um dos enxofres. Para o LUMO, na molécula com ligação dupla, a concentração é maior nos enxofres e nos carbonos ligados a eles, enquanto que, com ligação simples, o HOMO se dá em parte dos carbonos e uma pequena quantidade em um dos enxofres. E assim como nas moléculas anteriores, não é observado

concentração de carga nos oxigênios, nem para o HOMO e nem para o LUMO.



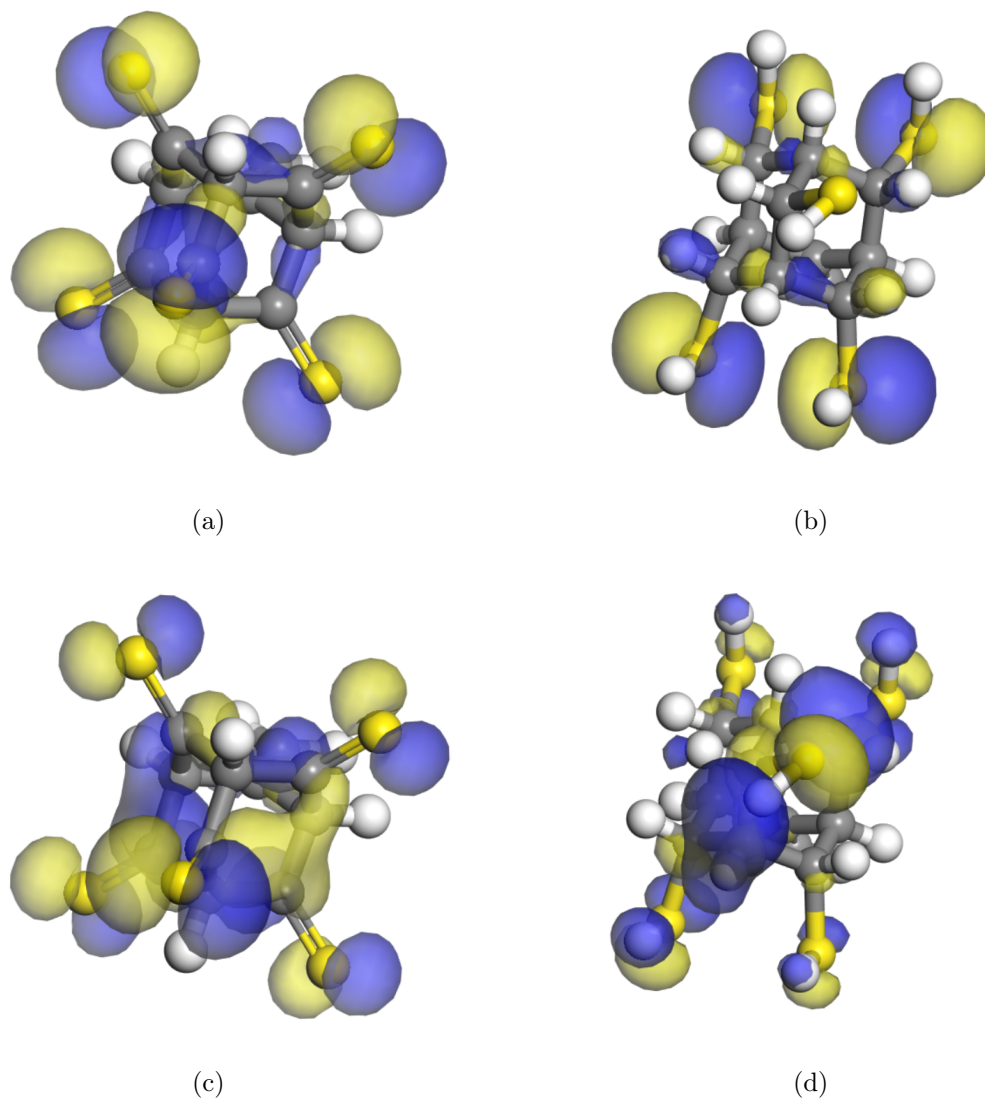
**Figura 3.10: Estruturas ADD-549 e ADS-549, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples.**

No adamantano dopado com quatro enxofres, Figura 3.10, é visto que o HOMO está distribuído em quase toda a molécula com ligação dupla, embora a concentração maior se dá nos quatro enxofres da estrutura, porém, o mesmo não acontece quando a ligação é simples, a concentração do HOMO se dá em apenas uma parte da molécula, sendo maior em alguns dos enxofres. Para o LUMO do adamantano com ligação dupla, é distribuído por quase toda a molécula, a menos de alguns enxofres, e com ligação simples, é vista a distribuição de carga em parte dos carbonos e parte dos enxofres.



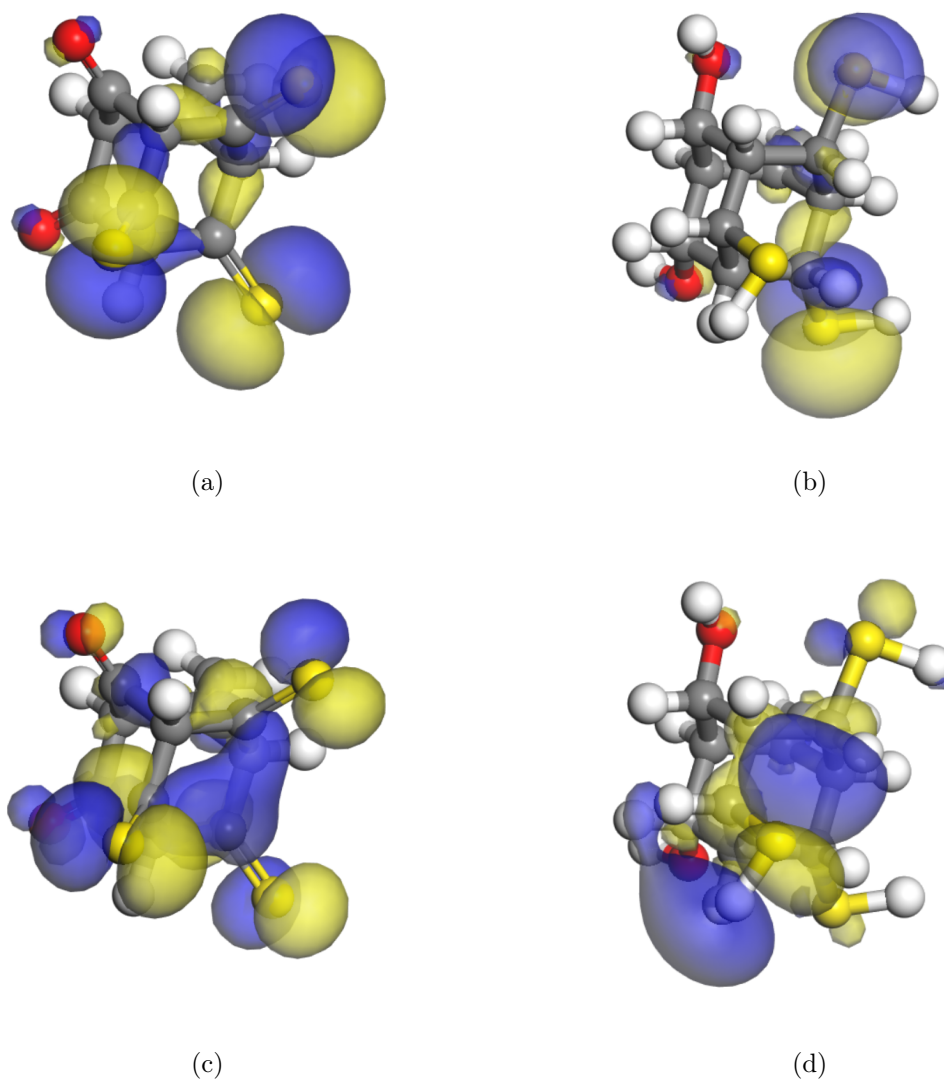
**Figura 3.11:** Estruturas ADD-630 e ADS-630, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples.

Na Figura 3.11 são mostrados os orbitais de fronteira do adamantano, dopado com quatro enxofres e um oxigênio, e visto que o HOMO tanto na molécula com dupla ligação quanto com ligação simples, está mais localizado nos enxofres, enquanto que nos oxigênios não é mostrado nenhuma concentração de carga desses orbitais. Já para o LUMO, a distribuição de carga está mais localizada nos enxofres para a estrutura com ligação dupla, enquanto que com ligação simples, apenas parte dos enxofres tem essa concentração de carga, e da mesma forma que no HOMO, não a carga nos oxigênios.



**Figura 3.12:** Estruturas ADD-675 e ADS-675, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples.

Na Figura 3.12 são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do adamantano com cinco enxofres em sua estrutura, tanto com ligação dupla quanto com ligação simples, e pode-se perceber que em ambos os orbitais como em ambas as moléculas, a concentração da carga está sobre os enxofres da molécula, embora para o LUMO alguns enxofres tem uma concentração menor.



**Figura 3.13:** Estruturas ADD-687 e ADS-687, a) HOMO ligação dupla, b) HOMO ligação simples, c) LUMO ligação dupla e d) LUMO ligação simples.

Na Figura 3.13 é visto o adamantano com três enxofres e dois oxigênios, onde o HOMO da molécula com ligação dupla concentra-se em todos os enxofres, enquanto que, para a molécula com ligação simples, a concentração do HOMO se dá em apenas dois dos três enxofres. Da mesma forma acontece para o LUMO, onde é visto em todos os enxofres com ligação dupla e em apenas dois enxofres com ligação simples. Em relação ao oxigênio, a situação se repete da mesma forma como nas demais moléculas citadas anteriormente, onde a concentração de carga é mínima ou mesmo nula, tanto para o HOMO quanto para o LUMO.

Portanto, para todos os adamantanos apresentados, foi visto que a concentração de carga tanto do HOMO quanto do LUMO, para as moléculas que continham ligação dupla, se deram majoritariamente nos enxofres, enquanto que nas estruturas com ligação simples, o HOMO e o LUMO só foram observados em uma parte dos enxofres, e que não foi observado nenhuma ou quase nenhuma carga eletrônica nos oxigênios presentes.

Tendo apresentado os resultados das propriedades eletrônicas dos adamantanos dopados, será mostrado na seção seguinte os melhores resultados para as propriedades ópticas dos adamantanos dopados com enxofre e/ou oxigênio, onde será comparado com os dados do adamantano puro e verificar a eficiência dessa dopagem.

### 3.3 Propriedades Ópticas

Uma análise feita sobre as propriedades ópticas do adamantano permite observar o quanto a dopagem desta molécula com átomos de enxofre e/ou oxigênio podem interferir no seu espectro de absorção. Os resultados apresentados foram calculados utilizando o programa *Materials Studio* com o uso do funcional PWC e base TNP, a fim de mostrar a tendência do espectro de absorção dessa classe de moléculas. Os adamantanos contemplados para serem apresentados, foram os que melhor representaram esse grupo de moléculas, com maior variação no seu espectro de absorção. As moléculas AD-486 ( $O_1S_5$ ), AD-675 ( $S_5$ ), AD-630 ( $O_1S_4$ ), AD-687 ( $O_2S_3$ ), AD-549 ( $S_4$ ), AD-134 ( $O_3S_2$ ) e AD-498 ( $O_1S_2$ ) tanto com ligação dupla quanto com ligação simples foram comparadas com o adamantano puro e apresentadas em gráficos como vistos a seguir.

O espectro de absorção do adamantano pode ser visto nas Figuras 3.14 à 3.20, onde o adamantano puro serve de referência para todas as moléculas apresentadas. No Ada pode ser visto um único pico de absorção na região ultravioleta, em torno dos 145 nm.

No ADD-486, contendo um oxigênio e cinco enxofres, Figura 3.14, pode ser visto um espectro de absorção que varia de 370 nm a 600 nm, com uma pequena absorção próximo dos 700 nm, dois picos de absorção se destacam na região do visível, sendo um pico em torno dos 400 nm e outro na faixa dos 530 nm. Já o ADS-486 apesar do

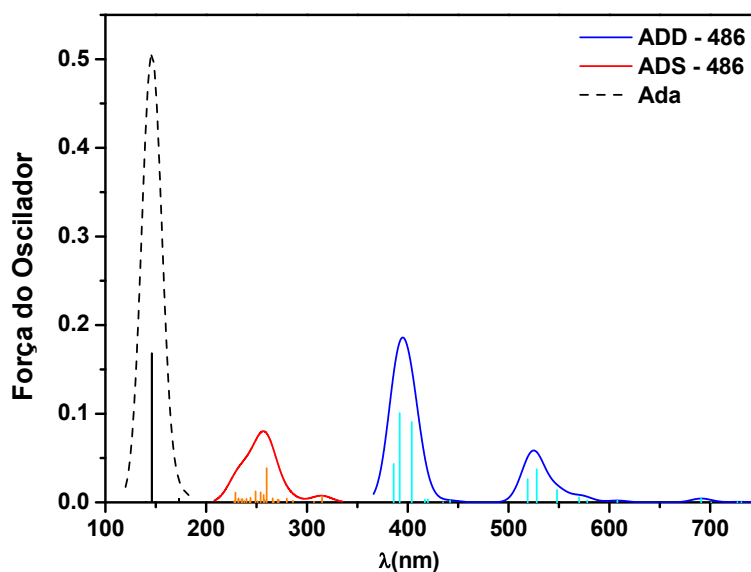


Figura 3.14: Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-486 (linha azul) e ADS-486 (linha vermelha).

deslocamento em direção ao visível, ainda tem uma absorção no ultravioleta, variando em torno 200 nm a 330 nm.

Com uma intensidade menor, porém abrangendo uma faixa maior no visível com variação entre 350 nm e pouco mais de 600 nm, o ADD-675, contendo cinco enxofres, Figura 3.15, tem seu maior pico de absorção em torno dos 430 nm. Enquanto que para o ADS-675, a absorção é vista entre 220 nm e 320 nm aproximadamente.

Na Figura 3.16, é mostrado ADD-630, com um oxigênio e quatro enxofres, e pode ser visto o seu espectro de absorção na região do UV-Vis, com picos de absorção variando de 300 nm até 650 nm, enquanto que a ADS-630 absorve na região do ultravioleta, variando de 200 nm a 300 nm.

Na molécula ADD-687 que possui dois oxigênios e quatro enxofres, Figura 3.17, tem seu espectro de absorção deslocado para a região que varia de 300 nm a 550 nm, enquanto que o ADS-687 continua com absorção na região UV, variando de 200 nm a 300 nm, embora esteja mais deslocada para a direita se comparado com o adamantano puro.



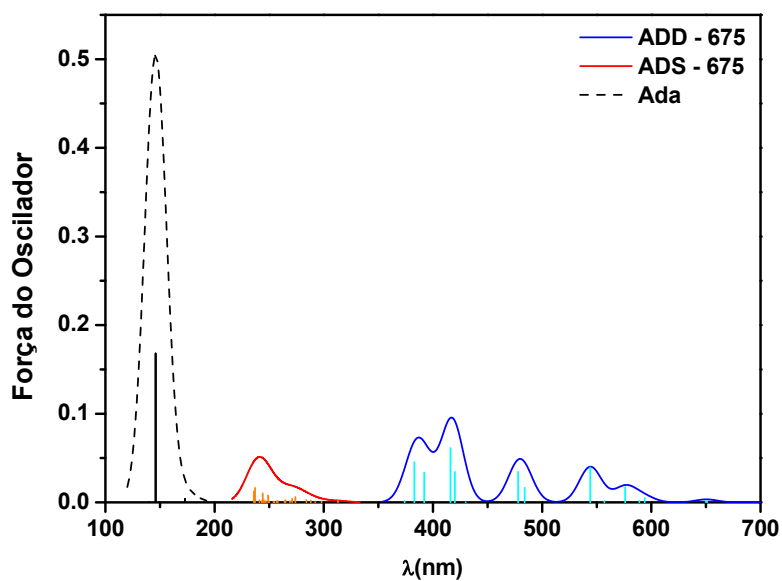


Figura 3.15: Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-675 (linha azul) e ADS-675 (linha vermelha).

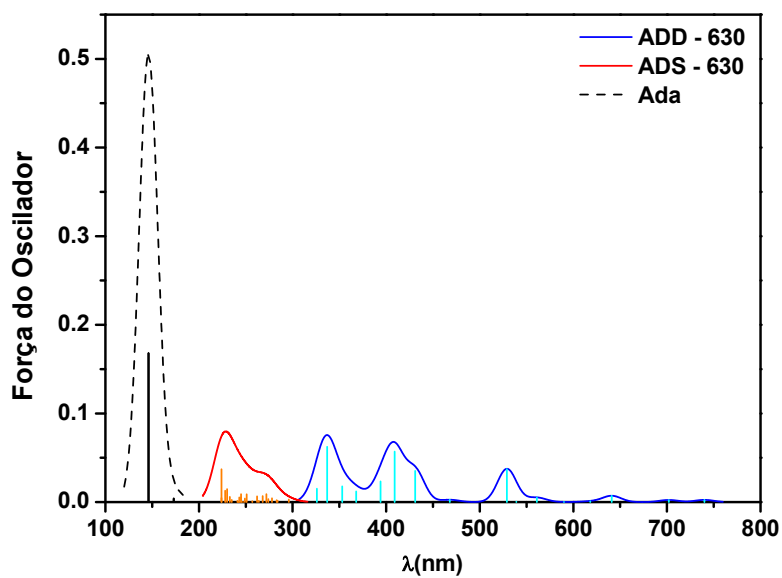


Figura 3.16: Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-630 (linha azul) e ADS-630 (linha vermelha).

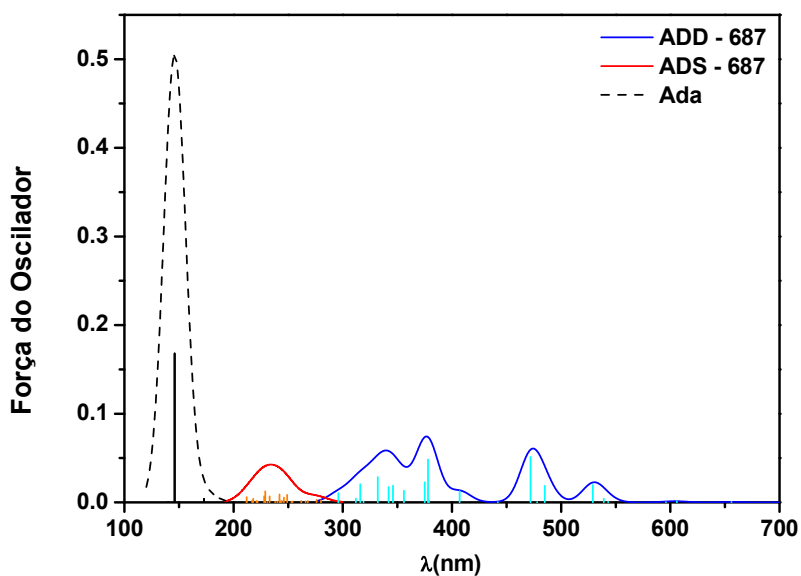


Figura 3.17: Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-687 (linha azul) e ADS-687 (linha vermelha).

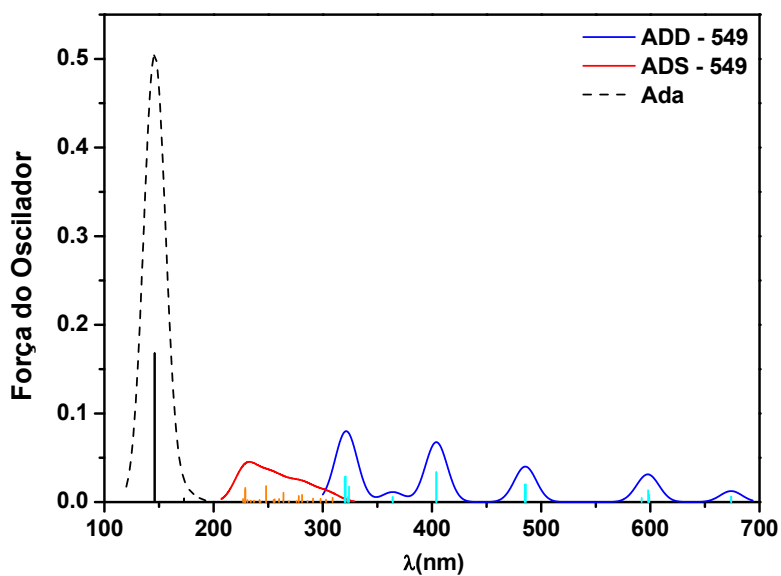
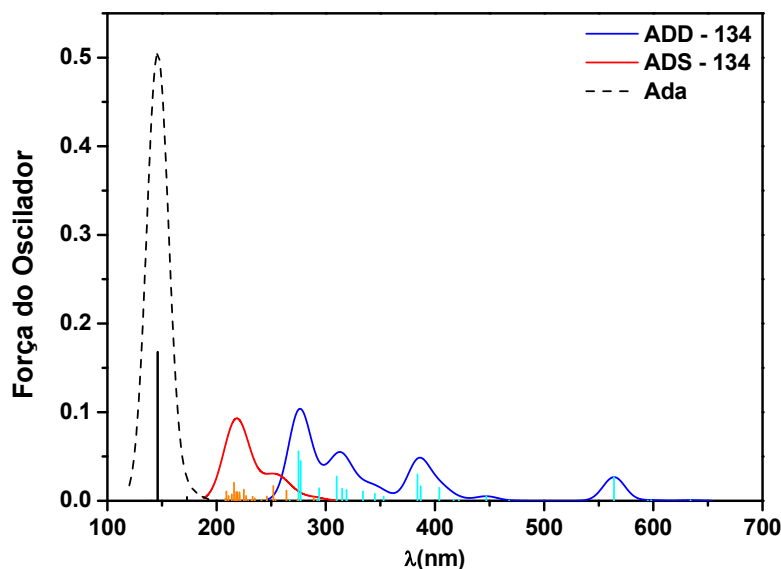


Figura 3.18: Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-549 (linha azul) e ADS-549 (linha vermelha).

Já o ADD-549, dopado com quatro enxofres, Figura 3.18, a faixa de absorção está variando de 300 nm até próximo dos 700 nm, porém são vistos picos mais afastados entre eles, ou seja, tem sua absorção em pontos mais específicos do espectro de absorção na região UV-Vis, enquanto que o ADS-549 tem mostrado a absorção entre 200 nm e 320 nm, um deslocamento para a direita do espectro, mas ainda distante do visível.



**Figura 3.19:** Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-134 (linha azul) e ADS-134 (linha vermelha).

Observando a molécula ADD-134, com três oxigênios e dois enxofres, figura 3.19, a maior parte da absorção é vista na região ultravioleta entre 250 nm e 400 nm, mas é visto também uma pequena absorção na faixa do visível, pouco acima dos 400 nm e em torno dos 570 nm. Já no ADS-134 sua absorção ficou na faixa entre 200 nm e 300 nm.

Na ADD-498, com apenas um oxigênio e dois enxofres, figura 3.20, pode ser visto o espectro de absorção na região que varia de 250 nm até 520 nm, e uma pequena absorção próximo dos 600 nm, ou seja, absorve tanto na região ultravioleta quanto no visível, enquanto que o ADS-498 só absorve na região ultravioleta, variando entre 180 nm e 320 nm.

Como mostrado anteriormente, embora o adamantano puro tenha um pico de absorção mais intenso, ele é bem definido em um único ponto do espectro de absorção,

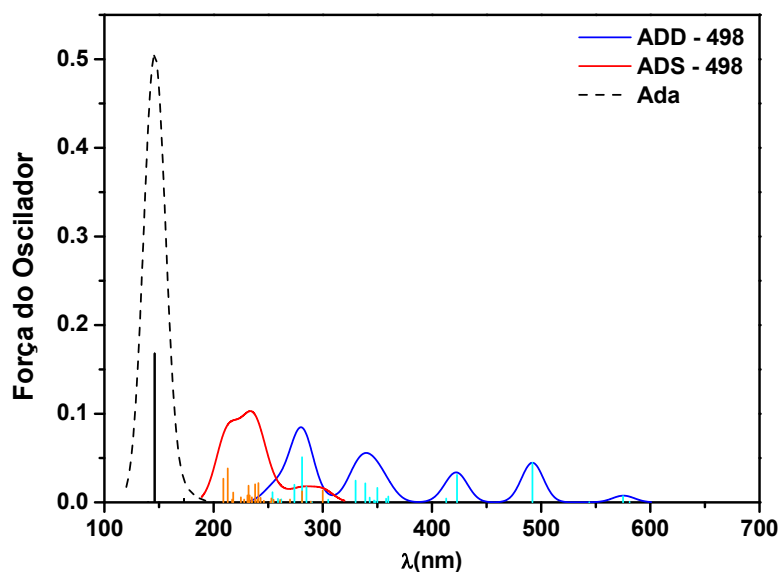


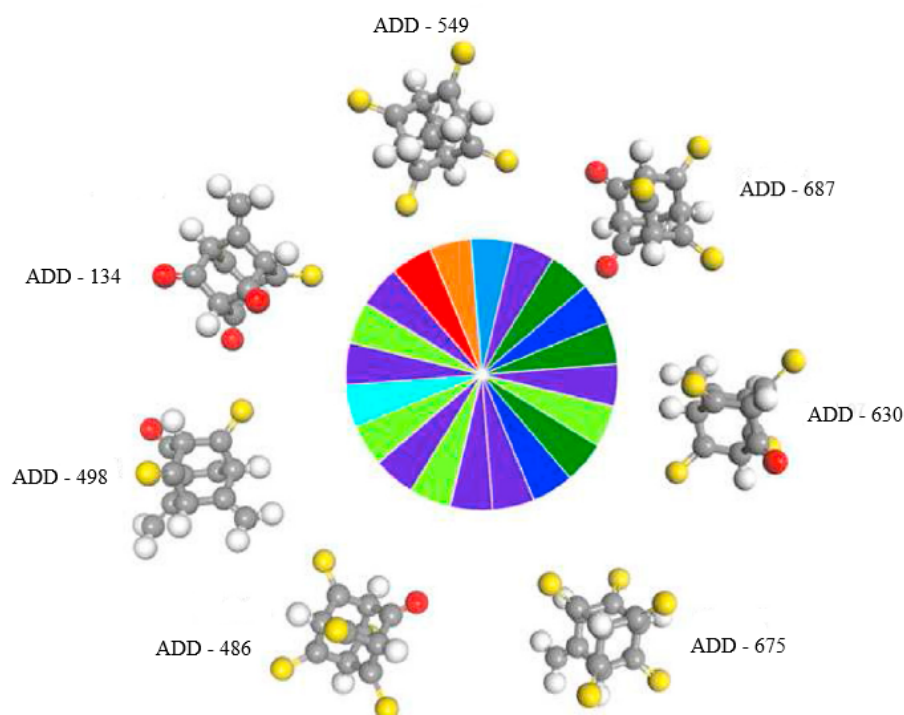
Figura 3.20: Espectro de absorção dos adamantanos: Ada (linha tracejada), ADD-498 (linha azul) e ADS-498 (linha vermelha).

em torno dos 145 nm. Já para os adamantanos dopados foi visto que apesar de ter uma intensidade menor tiveram picos de absorção em várias faixas do espectro de absorção, abrangendo áreas que vão do ultravioleta até quase todas as faixas do visível.

Os ADS apesar de sofrer um deslocamento do seu espectro de absorção para direita, não é suficiente para sair da região do ultravioleta, ficando em uma região entre 200 nm e 300 nm aproximadamente, independente da dopagem feita, com oxigênio e/ou enxofre e independente da quantidade de cada um deles. Quando se observa os ADDs é visto um comportamento diferente, o deslocamento do espectro de absorção em direção ao visível abrange uma faixa mais longa do UV-Vis, em torno dos 250 nm a 700 nm, e tem uma absorção em quase todas as faixas do visível (violeta, azul, azul esverdeado, verde, verde amarelado, amarelo, laranja, vermelho).

Nesse grupo de ADDs, foi visto que as moléculas contendo maior número de átomos de enxofre na sua composição, ADD-486, ADD-675, ADD-630 e ADD-549, foram as que obtiveram maior deslocamento para a região do visível do seu espectro de absorção. Pelos gráficos de absorção analisados, pode ser visto também, que a presença do oxigênio não contribuiu de forma significativa, na absorção dos ADDs, na região do

visível. Comparando o ADD-486 ( $O_1S_5$ ) com o ADD-675 ( $S_5$ ) e o ADD-630 ( $O_1S_4$ ) com o ADD-549 ( $S_4$ ) onde a diferença entre eles é apenas de um oxigênio, pode ser visto que o espectro de absorção das moléculas onde tem oxigênio existe uma menor quantidade de picos de absorção no visível, sendo confirmado também ao comparar as moléculas ADD-687 ( $O_2S_3$ ), ADD-134 ( $O_3S_2$ ) e ADD-498 ( $O_1S_2$ ), onde a menor absorção no visível foi observada na molécula que continha maior número de oxigênios. Um resumo da absorção óptica dos derivados de adamantano na região visível pode ser visto na figura 3.21.



**Figura 3.21:** Resumo da absorção óptica dos derivados de adamantano na região visível.

Portanto, a presença do enxofre nos ADDs demonstrou melhor eficiência para absorção no visível e considerando que abrangeu quase toda essa região, torna esse, favorável para um melhor controle no ajuste das propriedades de absorção na região do visível, com possíveis aplicações como corantes. Em especial a estrutura ADD-549, contendo quatro átomos de enxofre, mostrou uma absorção na faixa das três cores primárias (vermelho, verde e azul), o que faz dela candidata em desenvolver pontos quânticos para aplicações em telas de diversos dispositivos eletrônicos. Já os ADS sendo mais absorvidos no ultravioleta, principalmente nas regiões UVA e UVB, seriam candidatos promissores

para possível aplicação como filtro solar.

## 4 Considerações Finais e Perspectivas

Nesse trabalho foi apresentado uma análise das propriedades ópticas e eletrônicas do adamantano, uma vez que o adamantano puro possui caráter isolante (*gap* 6.49 eV), a fim de modificar essas propriedades com a dopagem feita com átomos de enxofre e/ou oxigênio, com ligações duplas e com ligações simples. A dopagem foi feita tanto nos carbonos secundários quanto nos carbonos terciários, abrangendo todas as possibilidades de dopagem nos carbonos dessa molécula. Os cálculos foram feitos embasados na Teoria do Funcional da Densidade, utilizando o programa Materials, fazendo uso das aproximações LDA/PWC e a aproximação GGA/PBE, ambos com base DNP e TNP, e o programa Gaussian 09 com o funcional B3PW91 e base SDD. Para a simplificação dos cálculos sem comprometer a qualidade dos resultados, foi utilizado o pseudopotencial DSPP.

Com base nesses resultados, foi visto que essas novas estruturas são estáveis com energia de ligação elevada em que o programa Materials, com aproximação LDA/PWC e base TNP, mostrou melhor acordo para os cálculos das propriedades eletrônicas do adamantano, quando comparado com os dados experimentais encontrados na literatura. Também foi observado que os adamantanos dopados nos carbonos terciários tiveram diminuição no *gap* para a maioria das moléculas, embora tenha mostrado um *gap* ainda elevado, chegando inclusive a ter moléculas com *gaps* maiores que o *gap* do adamantano puro.

Os adamantanos dopados, com ligação simples, tiveram uma diminuição no *gap* de energia que variou em torno de 4.0 eV, sendo que a maioria das estruturas que tiveram *gaps* acima de 4.0 eV, foram aquelas dopadas apenas com oxigênio, independente da quantidade de átomos de oxigênio. Enquanto que as estruturas que foram dopadas apenas com enxofre tiveram na maioria dos casos *gaps* menores que 4.0 eV, e os dopados com enxofre e oxigênio simultaneamente, tiveram *gaps* em torno dos 4.0 eV para a maioria das moléculas.

Os resultados observados para os adamantanos dopados com enxofre e/ou oxigênio e com ligação dupla nos carbonos secundários mostraram eficácia na redução do *gap* do adamantano. Sendo, os menores *gaps* aqueles que continham ao menos um átomo de enxofre e com *gaps* menores que 2.5 eV. Já, aqueles com uma quantidade maior de enxofre mostrou maior eficiência na diminuição do *gap*, sendo que o menor *gap* com 1.5 eV, continha apenas enxofre na sua estrutura. Porém, as moléculas dopadas apenas com oxigênio tiveram *gaps* entre 2.5 eV e 3.4 eV, sendo que, o maior *gap* visto ainda é menor que o *gap* com ligação simples quanto nos carbonos terciários.

Outro resultado interessante foi à absorção óptica do adamantano, que se mostrou bastante eficiente na região do visível após a dopagem com enxofre e/ou oxigênio. O adamantano puro tem sua absorção óptica na região ultravioleta, com aproximadamente 145 nm, porém, com a dopagem feita, seu espectro de absorção sofreu um deslocamento em direção ao visível para todas as estruturas analisadas, porém, os adamantanos dopados com ligação simples, tiveram um deslocamento menor, ficando ainda na região ultravioleta, mas com a maioria das estruturas nas regiões UVA e UVB. Já os adamantanos com dopagem feita com ligação dupla, teve seu deslocamento em direção do visível, com picos de absorção tanto na região ultravioleta quanto na região do visível, alcançando quase todas as faixas (violeta, azul, azul esverdeado, verde, verde amarelado, amarelo, laranja, vermelho).

Diante dos resultados, é possível dizer que a ordem de ligação interfere significativamente na redução do *gap* de energia dos adamantanos dopados com enxofre e/ou oxigênio, bem como, interfere também no seu espectro de absorção, sendo que apesar do oxigênio melhorar as características do adamantano na diminuição do *gap* de energia e também no deslocamento da absorção óptica, em direção ao visível, se mostrou menos eficiente em comparação com a dopagem feita com o enxofre, que quando presente no adamantano com ou sem a presença do oxigênio obteve melhores resultados. Essa eficiência do enxofre foi vista tanto com a dopagem feita com ligação simples quanto com ligação dupla, embora a dopagem com ligação dupla tenha tido melhores resultados.

O presente estudo sugere que as novas moléculas, obtidas a partir do adamantano funcionalizado com enxofre e/ou oxigênio, são promissoras candidatas em aplicações de componentes eletrônicos e como protetores solares ou corantes.



Para trabalhos futuros, sugerimos um estudo dos espectros infravermelho e Ramam e as propriedades termodinâmicas de adamantanos funcionalizados com enxofre e/ou oxigênio, também como sugestão, um estudo com essa mesma dopagem nos diamantanos e triamantanos, para ver se a tendência vista no adamantano se estende para toda essa classe de moléculas. Outra sugestão é avaliar a possibilidade da construção de filmes de adamantanos com essa mesma funcionalização. Além disso, devido a estrutura tipo gaiola dos adamantanos, permite a funcionalização dessa classe de moléculas em aplicações biológicas como nano carregadores, por exemplo.

## Referências Bibliográficas

- [1] P. Henrique Rampelotto, “A Química da Vida Como Nós Não Conhecemos,” *Química Nova*, **35**, 619-1627, 2012.
- [2] L. Xiangbo, L. Xianyang, Z. Shixin, L. Huaqing, C. Qilin, W. Jing, L. Jianbo e H. Junping, “Hydrocarbon origin and reservoir forming model of the Lower Yanchang Formation, Ordos Basin,” *Petroleum Exploration and Development*, **39**, 184–193, 2012.
- [3] Z. Wen-zheng, Y. Hua e L. Shan-peng, “Hydrocarbon Accumulation Significance of Chang 9 1 1 High-quality Lacustrine Source Rocks of Yanchang Formation, Ordos Basin,” *Petroleum Exploration and Development*, **35**, 557–562, 2008.
- [4] S. L. Richardson, T. Baruah, M. J. Mehl e M. R. Pederson, “Theoretical confirmation of the experimental Raman spectra of the lower-order diamondoid molecule: cyclohexamantane ( $C_{26}H_{30}$ ),” *Chemical Physics Letters*, **403**, 83–88, 2005.
- [5] S. Li, S. Hu, J. Cao, M. Wu e D. Zhang, “Diamondoid Characterization in Condensate by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometry: The Junggar Basin of Northwest China,” *International Journal of Molecular Sciences*, **13**, 11399-11410, 2012.
- [6] Y. Zhou, A. D. Brittain, D. Kong, M. Xiao, Y. Meng e L. Sun, “Derivatization of Diamondoids for Functional Applications,” *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 6947–6961, 2015.
- [7] J. Krajčovič, A. Kovalenko, P. Heinrichová, M. Vala e M. Weiter, “Adamantyl Side Groups Boosting the Efficiency and Thermal Stability of Organic Solid-state Fluorescent Dyes,” *Journal of Luminescence*, **175**, 94-99, 2016.
- [8] M. A. Gunawan, J.-C. Hierso, D. Poinso, A. A. Fokin, N. A. Fokina, B. A. Tkachenko e P. R. Schreiner, “Diamondoids: functionalization and subsequent applica-

- tions of perfectly defined molecular cage hydrocarbons,” *New Journal of Chemistry*, **38**, 28-41, 2014.
- [9] J. Oomens, N. Polfer, O. Pirali, Y. Ueno, R. Maboudian, P. W. May, J. Filik, J. E. Dahl, S. Liu e R. M. Carlson, “Infrared spectroscopic investigation of higher diamondoids,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, **238**, 158–167, 2006.
- [10] M. Schoell e R. M. K. Carlson, “Diamondoids and oil are not forever,” *Nature*, **399**, 15-16, 1999.
- [11] S. Landa e V. Macháček, “Sur L’adamantane, Nouvel Hydrocarbure Extrait Du Naphte,” *Collection Czechoslovak Chemical Communications*, **5**, 1-5, 1933.
- [12] J. Filik, J. N. Harvey, N. L. Allan, P. W. May, J. E. Dahl, S. Liu e R. M. Carlson, “Raman spectroscopy of diamondoids,” *Spectrochimica Acta Part A*, **64**, 681–692, 2006.
- [13] V. Prelog e R. Seiwerth, “Über die Synthese des Adamantans,” *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **74**, 644-1648, 1941.
- [14] V. Prelog e R. Seiwerth, “Über eine neue, ergiebigere Darstellung des Adamantans,” *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **74**, 1769–1772, 1941.
- [15] C. M. Rezende, “Vladimir Prelog e a Esterioquímica das Moléculas Orgânicas - Um Centenário de Nascimento,” *Química Nova*, **30**, 1046-1053, 2007.
- [16] G. A. Mansoori, “Diamondoid Molecules,” *Advances in Chemical Physics*, **136**, 207-258, 2007.
- [17] S. B. Legoas, R. P. B. d. Santos, K. S. Troche, V. R. Coluci e D. S. Galvão, “Ordered phases of encapsulated diamondoids into carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, **22**, 315708 (8pp), 2011.
- [18] G. A. Mansoori, T. F. George, G. P. Zhang e L. Assoufid, “Structure and Opto-Electronic Behavior of Diamondoids, with Applications as MEMS and at the Nanoscale Level,” em *Progress in Nanotechnology Research*, New York, A. T. Larimar, 2010, pp. 1-19.

- [19] A. Ghosh, S. F. Sciamanna, J. E. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson e D. A. Schiraldi, “Effect of Nanoscale Diamondoids on the Thermomechanical and Morphological Behaviors of Polypropylene and Polycarbonate,” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **45**, 1077–1089, 2007.
- [20] F. Yang, Y. Lin, M. Baldini, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson e W. L. Mao, “Effects of Molecular Geometry on the Properties of Compressed Diamondoid Crystals,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**, 4641-4647, 2016.
- [21] B. Adhikari e M. Fyta, “Towards Double-functionalized Small Diamondoids: Selective Electronic Band-gap Tuning,” *Nanotechnology*, **26**, 035701 (9pp), 2015.
- [22] A. Natterer, B. Adhikari e M. Fyta, “Complexes of Carbene-functionalized Diamondoids and Metal Atoms: Electronic Properties,” *Journal of Organometallic Chemistry*, **815-816**, 8-15, 2016.
- [23] J. R. Schnell e J. J. Chou, “Structure and Mechanism of the M2 Proton Channel of Influenza A Virus,” *Nature Publishing Group*, **451**, 591-596, 2008.
- [24] W. J. Geldenhuys, S. F. Malan, J. R. Bloomquist, A. P. Marchand e C. J. V. d. Schyf, “Pharmacology and Structure-Activity Relationships of Bioactive Polycyclic-CageCompounds: A Focus on Pentacycloundecane Derivatives,” *Medicinal Research Reviews*, **25**, 21-48, 2005.
- [25] S. Basu, W. Kang, J. Davidson, B. Choi, A. Bonds e D. Cliffler, “Electrochemical Sensing Using Nanodiamond Microprobe,” *Diamond & Related Materials*, **15**, 269-274, 2006.
- [26] Z. Wang, S. A. Stout e M. Fingas, “Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification,” *Environmental Forensics*, **7**, 105–146, 2006.
- [27] J. C. Garcia, J. F. Justo, W. V. M. Machado e L. V. C. Assali, “Functionalized Adamantane: Building Blocks For Nanostructure Self-assembly,” *Physical Review B*, **80**, 125421(6), 2009.
- [28] G. C. McIntosh, M. Yoon, S. Berber e D. Tománek, “Diamond Fragments as Building Blocks of Functional Nanostructures,” *Physical Review B*, **70**, 045401(8), 2004.

- [29] T. Sasagawa e Z.-x. Shen, “A Route to Tunable Direct Band-gap Diamond Devices: Electronic Structures of Nanodiamond Crystals,” *Journal of Applied Physics*, **104**, 073704(4), 2008.
- [30] N. Drummond, A. Williamson, R. Needs e G. Galli, “Electron Emission from Diamondoids: A Diffusion Quantum Monte Carlo Study,” *Physical Review Letters*, **95**, 096801(4), 2005.
- [31] W. L. Yang, J. D. Fabbri, T. M. Willey, J. R. I. Lee, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, W. Meevasana, N. Mannella, K. Tanaka, X. J. Zhou, T. v. Buuren, M. A. Kelly, Z. Hussain, N. A. Melosh e Z.-X. Shen, “Monochromatic Electron Photoemission from Diamondoid Monolayers,” *Science*, **316**, 1460-1462, 2007.
- [32] S. Kongsuk, N. Shinsuphan e V. Amornkitbumrung, “Effect of the Alkali Metal (Li, Na, K) Substitution on the Geometric, Electronic and Optical Properties of the Smallest Diamondoid: First Principles Calculations,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **27**, 476-482, 2019.
- [33] G. Zhu, M. Wang, Y. Zhang e Z. Zhang, “Higher Ethanediamondoids in Petroleum,” *Energy Fuels*, **32**, 4996-5000, 2018.
- [34] H. Schwertfeger, C. Würtele, M. Serafin, H. Hausmann, R. M. K. Carlson, J. E. P. Dahl e P. R. Schreiner, “Monoprotection of Diols as a Key Step for the Selective Synthesis of Unequally Disubstituted Diamondoids (Nanodiamonds),” *Journal of Organic Chemistry*, **73**, 7789–7792, 2008.
- [35] A. P. Voronin, T. V. Volkova, A. B. Ilyukhin, T. P. Trofimova e G. L. Perlovich, “Structural and Energetic Aspects of Adamantane and Memantine Derivatives of Sulfonamide Molecular Crystals: Experimental and Theoretical Characterisation,” *CrystEngComm*, **20**, 3476-3489, 2018.
- [36] W. Miranda, S. Coutinho, M. Tavares, E. Moreira e D. Azevedo, “Ab initio Vibrational and Thermodynamic Properties of Adamantane, Sila-adamantane (Si<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), and C<sub>9</sub>Si<sub>1</sub>H<sub>16</sub> Isomers,” *Journal of Molecular Structure*, **1122**, 299-308, 2016.

- [37] Y.-T. Wang, Y.-J. Zhao, J.-H. Liao e X.-B. Yang, “Theoretical Investigations on Diamondoids ( $C_n H_m$ ,  $n = 10-41$ ): Nomenclature, Structural Stabilities, and Gap Distributions,” *The Journal of Chemical Physics*, **148**, 014306(6), 2018.
- [38] T. Xiong, R. Włodarczyk, L. Gallandi, T. Körzdörfer e P. Saalfrank, “Vibrationally Resolved Photoelectron Spectra of Lower Diamondoids: A Time-dependent Approach,” *The Journal of Chemical Physics*, **148**, 044310(9), 2018.
- [39] Y. C. Chan, K. K. H. Choy, A. H. C. Chan, K. M. Ng, S. Liu, S. F. Sciamanna, J. E. Dahl e R. M. K. Carlson, “Solubility of Diamantane, Trimantane, Tetramantane, and Their Derivatives in Organic Solvents,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, **53**, 1767–1771, 2008.
- [40] C. S. Sarap, B. Adhikari, S. Meng, F. Uhlig e M. Fyta, “Optical Properties of Single- and Double-Functionalized Small Diamondoids,” *The Journal of Physical Chemistry*, **122**, 3583-3593, 2018.
- [41] K. Lenzke, L. Landt, M. Hoener, H. Thomas, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, T. Möller e C. Bostedt, “Experimental determination of the ionization potentials of the first five members of the nanodiamond series,” *The Journal of Chemical Physics*, **127**, 084320(4), 2007.
- [42] J. L. Teunissen, F. D. Proft e F. D. Vleeschouwer, “Tuning the HOMO-LUMO Energy Gap of Small Diamondoids Using Inverse Molecular Design,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, **13**, 1351-1365, 2017.
- [43] L. Landt, M. Staiger, D. Wolter, K. Klünder, P. Zimmermann, T. M. Willey, T. v. Buuren, D. Brehmer, P. R. Schreiner, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, T. Möller e C. Bostedt, “The influence of a single thiol group on the electronic and optical properties of the smallest diamondoid adamantane,” *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 024710(7), 2010.
- [44] L. Landt, W. Kielich, D. Wolter, M. Staiger, A. Ehresmann, T. Möller e C. Bostedt, “Intrinsic photoluminescence of adamantane in the ultraviolet spectral region,” *Physical Review B*, **80**, 205323(4), 2009.

- [45] C. C. J. Roothaan, “New Developments in Molecular Orbital Theory,” *Reviews of Modern Physics*, **23**, 69-89, 1951.
- [46] A. Szabo e N. S. Ostlund, “Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory,” 1989.
- [47] M. Born e R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, **84**, 457, 1927.
- [48] I. N. Levine, “Quantum Chemistry, Prentice Hall International,” 1991.
- [49] M. A. L. Marques e S. Botti, *Gazeta de Física*, **29**, 10-15, 2006.
- [50] N. H. Morgon e R. Custodio, *Química Nova*, **18**, 44-55, 1995.
- [51] P. Hohenberg e W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review*, **136**, 864-871, 1964.
- [52] W. Kohn e L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, **140**, 1133-1138, 1965.
- [53] W. Kohn, “Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter—wave Functions and Density Functionals,” *Reviews of Modern Physics*, **71**, 1253–1266, 1999.
- [54] J. A. Pople, “Nobel Lecture: Quantum Chemical Models,” *Reviews of Modern Physics*, **71**, 1267–1274, 1999.
- [55] L. H. Thomas, “The Calculation of Atomic Fields,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23**, 542-548, 1927.
- [56] P. A. Dirac, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **26**, 376 – 385, 1930.
- [57] J. C. Slater, “Wave Functions in a Periodic Potential,” *Physical Review*, **51**, 846-851, 1937.
- [58] J. C. Slater, “A Simplification of the Hartree-Fock Method,” *Physical Review*, **81**, 385-390, 1951.
- [59] J. C. Slater, “Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field,” *Advances in Quantum Chemistry*, **6**, 1-92, 1972.

- [60] M. Levy, “Universal Variational Functionals of Electron Densities, First-Order Density Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the v-representability Problem,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **76**, 6062-6065, 1979.
- [61] E. H. Lieb, “Density Functionals for Coulomb Systems,” *International Journal of Quantum Chemistry*, **24**, 243-277, 1983.
- [62] J. Harris e R. O. Jones, “Density Functional Theory of 3dtransition Element Atoms,” *The Journal of Chemical Physics*, **68**, 3316-3317, 1978.
- [63] J. P. Perdew, E. R. McMullen e A. Zunger, “Density-Functional Theory of the Correlation Energy in Atoms and Ions: A Simple Analytic Model,” *Physical Review A*, **23**, 2785–2789, 1981.
- [64] H. Zeng, J. Zhao, J. Wei, D. Xu e J.-P. Leburton, “Controllable Tuning of the Electronic Transport in Pre-Designed Graphene Nanoribbon,” *Current Applied Physics*, **12**, 1611-1614, 2012.
- [65] O. Gunnarsson, J. Harris e R. O. Jones, “Density Functional Theory and Molecular Bonding. I. Firstrow Diatomic Molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, **67**, 3970–3979, 1977.
- [66] M. P. Guse, “An Atoms in Molecules Approach to Density Functional Theory,” *The Journal of Chemical Physics*, **75**, 828–833, 1981.
- [67] E. Tasal e M. Kulamar, “Ab initio Hartree-Fock and Density Functional Theory Investigations on the Conformational Stability, Molecular Structure and Vibrational Spectra of 5-chloro-3-(2-(4-methylpiperazin-1-yl)-2-oxoethyl)benzo[d]thiazol-2(3H)-one drug molecule,” *Spectrochimica Acta Part A*, **95**, 282–299, 2012.
- [68] R. LeSar e R. G. Gordon, “Densityfunctional Theory for the Solid Alkali Cyanides,” *The Journal of Chemical Physics*, **77**, 3682–3692, 1982.
- [69] R. LeSar e R. G. Gordon, “Densityfunctional Theory for Solid Nitrogen and Carbon Dioxide at High Pressure,” *The Journal of Chemical Physics*, **78**, 4991–4996, 1983.



- [70] V. V. Zubkov e P. V. Komarov, “Simulating the Ultrathin Layer Structure of Dichloromethane on a Solid Substrate by Means of Density Functional Theory and Molecular Dynamics,” *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **86**, 1109–1115, 2012.
- [71] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Physical Review Letters*, **77**, 3865–3868, 1996.
- [72] J. P. Perdew e A. Zunger, “Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems,” *Physical Review B*, **23**, 5048–5079, 1981.
- [73] K. Burke, J. P. Perdew e M. Ernzerhof, “Why Semilocal Functionals Work: Accuracy of the On-Top Pair Density and Importance of System Averaging,” *The Journal of Chemical Physics*, **109**, 3760–3771, 1998.
- [74] P. Schwerdtfeger, “The Pseudopotential Approximation in Electronic,” *ChemPhys-Chem*, **12**, 3143–3155, 2011.
- [75] W. Kutzelnigg, “The Relativistic Many Body Problem in Molecular Theory,” *Physica Scripta*, **36**, 416–431, 1987.
- [76] E. Runge e E. K. U. Gross, “Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems,” *Physical Review Letters*, **52**, 997–1000, 1984.
- [77] M. E. Casida, “Time-dependent Density-Functional Theory for Molecules and Molecular Solids,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **914**, 3–18, 2009.
- [78] C. E. Nordman e D. L. Schmitkons, “Phase Transition and Crystal Structures of Adamantane,” *Acta Crystallographica*, **18**, 764–767, 1965.
- [79] Developed by ChemAxon, <http://www.chemaxon.com/products/marvin/marvinsketch/>, 380 MarvinSketch (version 19.21.0, Drawing and Markush Enumerator) (2019).
- [80] R. O. Jones e O. Gunnarsson, “The Density Functional Formalism, its Applications and Prospects,” *Reviews of Modern Physics*, **61**, 689–746, 1989.
- [81] J. P. Perdew e Y. Wang, “Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy,” *Physical Review B*, **45**, 13244–13249, 1992.

- [82] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke e M. Scheffler, “Pseudopotential Study of Binding Properties of Solids Within Generalized Gradient Approximations: The Role of Core-valence Exchange Correlation,” *Physical Review B*, **57**, 2134-2145, 1998.
- [83] B. Delley, “Ground-State Enthalpies: Evaluation of Electronic Structure Approaches with Emphasis on the Density Functional Method,” *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 13632-13639, 2006.
- [84] B. Delley, “From Molecules to Solids with the DMol 3 Approach,” *Journal of Chemical Physics*, **113**, 7756-7764, 2000.
- [85] B. Delley, “An Allelectron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, **92**, 508–517, 1990.
- [86] Dassault Systèmes BIOVIA, BIOVIA Workbook, Release 2017; BIOVIA Pipeline Pilot, Release 2017, San Diego: Dassault Systèmes, [2017].
- [87] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M.; Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., 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., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., Gaussian Inc., Wallingford C. T., (2009).
- [88] B. Delley, “Hardness Conserving Semilocal Pseudopotentials,” *Physical Review B*, **66**, 155125-1(9), 2002.

- [89] L. Kronik, T. Stein, S. Refaely-Abramson e R. Baer, "Excitation Gaps of Finite-Sized Systems from Optimally Tuned Range-Separated Hybrid Functionals," *Journal of Chemical Theory and Computation*, **8**, 1515-1531, 2012.
- [90] K. Fukui, T. Yonezawa e H. Shingu, "A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons," *The Journal of Chemical Physics*, **20**, 722-725, 1952.
- [91] M. Vörös e A. Gali, "Optical Absorption of Diamond Nanocrystals From ab initio Density-functional Calculations," *Physical Review B*, **80**, 161411(4), 2009.
- [92] L. Bisticic, G. Baranovic e K. Mlinaric-Majerski, "A Vibrational Assignment of Adamantane and Some of its Isotopomers. Empirical Versus Scaled Semiempirical Force Field," *Spectrochimica Acta Part A*, **51**, 1643-1664, 1995.

## A Artigo 1

# Bond order effects on the optoelectronic properties of oxygen/sulfur functionalized adamantanes

A.M.S. Santos

E. Moreira

A. Meiyazhagan

D.L. Azevedo



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Graphics and Modelling

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/JMGM](http://www.elsevier.com/locate/JMGM)

## Bond order effects on the optoelectronic properties of oxygen/sulfur functionalized adamantanes

A.M.S. Santos<sup>a</sup>, E. Moreira<sup>b,\*</sup>, A. Meiyazhagan<sup>c</sup>, D.L. Azevedo<sup>a</sup><sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade de Brasília - UnB, Brasília, DF, Brazil<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual do Maranhão - UEMA, São Luís, MA, Brazil<sup>c</sup> Department of Materials Science & NanoEngineering, Rice University, Houston, TX, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 23 November 2020

Received in revised form

13 February 2021

Accepted 13 February 2021

Available online 22 February 2021

#### Keywords:

Functionalized adamantanes

DFT formalism

Optoelectronic properties

Quantum dot

Electronic devices

### ABSTRACT

The objective of this work, is to study adamantanes and to tune their bandgap, since pure adamantane is considered as an insulator due to its high bandgap energy. For this, we doped adamantane with oxygen and sulfur atoms, thus obtaining 730 different structures with double bonds and 730 different structures with single bonds, for a total of 1460 structures, and compared their properties. Among all, 31 molecules were selected that best represented the reduced bandgap behavior. The calculations with greater precision in its results were made using the Local Density Approximation (LDA), in the Density-Functional Theory (DFT) formalism, with PWC functional and TNP basis set. The electronic and optical properties were analyzed, by calculating the energy gap and absorption spectrum. Importantly, we observed that molecules doped with sulfur atoms (double bonds) had their energy gap reduced significantly compared to molecules doped with sulfur and/or oxygen atom with single bonds and pristine adamantane. It was found that in the absorption spectrum, the sulfur-doped structures had their spectrum shifted to the visible region, a fact that becomes relevant for potential dyes and optoelectronic applications. From the seven selected functionalized adamantanes (ADD-04, ADD-05, ADD-07, ADD-19, ADD-20, ADD-41, and ADD-48), any of these could be used as a dye. However, the ADD-20 molecule in particular, which presented optical absorption near (RGB) primary colors, could indicate a potential quantum dot material for application in developing screens of various electronic devices.

© 2021 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Diamondoids are molecules commonly found in natural gas and crude oil pipelines. They were discovered and isolated from petroleum in Czechoslovakia, 1933, by Landa and Machacek [1–3] and synthesized for the first time in 1941 by Vlado Prelog and Rativoj Seiwerth [4,5]. In general, these are stable and rigid carbon nanostructures [6,7], with thermal stability [8] and interesting electronic properties [9,10]. These diamondoids saturated and polycyclic hydrocarbons, with cage-like structure, are similar to diamond [11]. Diamondoids with diameters between 0.5 and 2 nm are called smaller diamondoids, while those with diameters greater than 2 nm are called higher diamondoids [12–14]. The molecular formula that classifies lower diamondoids is given by  $C_{4n+6}H_{4n+12}$ , where  $n$  represents the number of cages that form a molecule [7,15]. Thus, for  $n = 1$ , we have adamantane, for  $n = 2$  diamantane and for  $n = 3$  triamantane.

These molecules are of great importance in bioapplications [16–18] nanotechnology [8], in treatment of type A influenza virus [19], Parkinson's [20] and Alzheimer's disease [7], they can also be used in chemical sensors [21], biomarkers [22] and in Molecular Building Blocks (MBBs) [23]. Furthermore, they can be used as an electron-emitting devices [24], due to their negative electronic affinity [25].

Pure diamondoids have diamond-like properties, with high hardness and low conductivity, however, the physical and chemical properties of diamondoids can be improved by adopting doping or functionalization processes, which alters the overall property of these materials for several promising applications related to semiconductors and other electronic device applications [26]. There are several experimental [27–31] and theoretical studies [32–34], involving diamondoids due to their wide range of applications. For example, Chan et al. [35] carried out an experimental study on the solubility of small diamondoids in organic solvents, realizing that pure diamondoids have a greater tendency for solubility in non-polar solvents, while those functionalized with hydroxyl displayed a better solubility in polar solvents.

\* Corresponding author.

E-mail address: [edvan.moreira@fisica.uema.br](mailto:edvan.moreira@fisica.uema.br) (E. Moreira).<https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2021.107869>

1093-3263/© 2021 Elsevier Inc. All rights reserved.

Since its early isolation from petroleum source, there are several methods frequently reported to derive functionalized diamondoids synthetically. These materials were commonly functionalized using several sources such as halogens, hydroxyls, amines, phosphines, etc. to derive diamondoids with interesting properties. Besides, the chemical functionalization is reported to significantly affect the electronic properties [9]. One such attempt was carried out by Landt et al. [36] where he functionalized diamondoids with the thiol groups and compared results with theoretical calculations. They demonstrated that the UV luminescence found in adamantane [37] disappears due to functionalization of the thiol group. They also showed that the optical bandgap of adamantane shifted from 6.49 to 5.85 eV due to functionalization, a decrease of 0.64 eV.

Several other studies discussed the presence of negative electronic affinity of diamondoids [25,38]. Based on this, Sarap et al. [39] carried out a theoretical study on the ionization energy (IE) and the electronic affinity (EA) of smaller, pure and functionalized diamondoids with different performances such as  $-NH_2$ ,  $-SH$  and  $-NH_2$  &  $SH$ , and concluded that the Diamondoid's IE agrees with the values already determined experimentally [38]. They also observed that IE is inversely proportional to the size of the molecule, and that the functionalized diamondoids with these radicals also decrease their IE. Further studies revealed that the EA decrease was in accordance with the increase in the size of the molecule. The calculated EA of  $-3.562$  eV for adamantane, proved the negative EA of these molecules.

Recently, Teunissen et al. [40] studied the bandgap behavior for different adamantane structures doped with various radicals, such as sulfur and/or oxygen with only single bonds between carbon-sulfur and carbon-oxygen, and observed the changes in their properties such as the LUMO-HOMO bandgap.

In this work, we discussed theoretical results of adamantane doped with sulfur and/or oxygen atom, in addition to the effect of single and double bonds and their corresponding electronic and optical properties. Besides that, we observed the influence of the bond order on their properties, and calculated the bandgap and the absorption spectrum of these molecules.

## 2. Methodology

To carry out this study, the adamantane's molecular structure was taken from the Cambridge Crystallographic Data Center database, which was already synthesized and characterized via X-ray diffraction. This structure was then modified by adding the double-bonded  $CH_2$  radical to the cage's six secondary carbon atoms. Following, these radicals were replaced by sulfur and/or oxygen atoms in different molecule positions, as represented in Fig. 1, until all possible alternatives a formed.

To avoid duplication of structures or errors in construction, the program MarvinSketch developed by ChemAxon [41] was used, via script to ensure that there were no identical isomers. We built total 730 different structures derived from double-bonded adamantane (ADD) on secondary carbon using different doping conditions. Consequently, the double bonds with sulfur and/or oxygen atoms were exchanged for single bonds, giving rise to 730 different structures of doped adamantane with a single bond (ADS). In addition to doping on secondary carbons, we doped, with single bond, adamantane in the four tertiary carbons, with sulfur and/or oxygen, resulting in 126 different structures of doped adamantane in the tertiary (ADT), and analyzed the electronic and optical properties of this class of molecules.

We used the Density Functional Theory (DFT) and Time-Dependent DFT (TD-DFT) to obtain the electronic and optical properties in higher precision. For these systems, we used the Local Density Approach (LDA) [42], with Perdew-Wang (PWC) [43] and

Perdew-Burck-Ernzerhof (PBE) functionals [44], with Double Polarized Numerical bases (DNP) and Triple Polarized (TNP) [45]. Also, in our calculations we used the DSPP pseudopotential, because it significantly reduces the computational cost without compromising the resulting outcomes. The global cutoff of 3.7 Å was used for pure adamantane and 4.0 Å for molecules that contained sulfur and/or oxygen. To obtain the initial, first order geometry, we have used the forcite module which is based on Molecular Mechanics force field for a complete relaxation. Starting from this final geometry, we performed again a fully quantum mechanics optimization based on DFT using DMol3 [46] module, in which we obtained the electronic and optical properties. Both modules are implemented in the Materials Studio software [47].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Electronic properties

To analyze the stability of the structures proposed in this study, we investigated the binding energy of ADS and observed that their energies are higher compared to that of pure adamantane (Ada), and all other structures presented in Fig. 2. The binding energy is the necessary energy to dissociate the molecule into atoms at infinite separation or energy to split the bond concerned. Both ADD, ADS and as well pure adamantane, proved to be quite stable, with binding energies ranging from  $-156.781$  to  $-169.909$  eV for ADS structures, and  $-117.530$  to  $-150.333$  eV for ADD, and,  $-179.113$  eV for pure adamantane (Ada). Thus, the results demonstrate an order of stability for the proposed structures.

On the analysis of the electronic properties of a molecular system, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) play a role, since several chemical reactions occur involving the boundary orbitals, where most of the electronic phenomena occur. Analyzing the energy gap, which can be estimated as the energy difference between the HOMO and LUMO boundary orbitals, it is possible to identify whether a given material has the characteristics of a conductor, semiconductor or an insulator [48].

We used PWC functional with a TNP basis set and found a C-C bond length of 1.52 Å, with an error of  $-1.3\%$ , and for the C-H connection the value found was 1.105 Å, an error of 1.1%. For the energy gap of pristine adamantane (Ada), we found a value of 6.57 eV, and the experimental values reported in the literature were 6.49 [37] and 6.55 eV [49]. This illustrates that there is an overestimate of experimental value by about 1.2 and 0.3%, respectively, as shown in Table 1.

Similarly, we observed a decrease in the bandgap to 4.67 eV when the adamantane molecules were doped with  $CH_2$  radicals on secondary carbons. However, this is considered as the modest decrease when compared to the double-bonded adamantane structures with presence of sulfur and/or oxygen atoms. We observed two different scenarios when  $CH_2$  was replaced with oxygen and sulfur atoms. In the first case, when  $CH_2$  was substituted with oxygens atoms; the structure doped with three oxygens showed the best efficiency with a bandgap of 2.53 eV. On the other hand, simultaneous doping of sulfur and oxygen atoms displayed better results when doped with 4 sulfurs and 2 oxygens, which reduces the bandgap to 1.50 eV. However, the best result was achieved when  $CH_2$  groups in adamantane were replaced with 3 sulfur atoms and displayed a bandgap of 1.47 eV.

Though, the same behavior was not observed for adamantanes doped with sulfur and/or oxygen with single bonds, regardless of the number of atoms used in doping, and the bandgap was found in the range from 4.00 to 4.50 eV for most structures studied. The doped adamantanes in the tertiary, on the other hand, did not

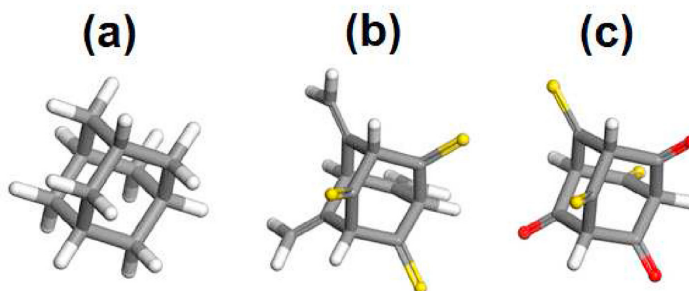


Fig. 1. Representation of (a) pure (b) sulfur and (c) sulfur and oxygen functionalized adamantane structures.

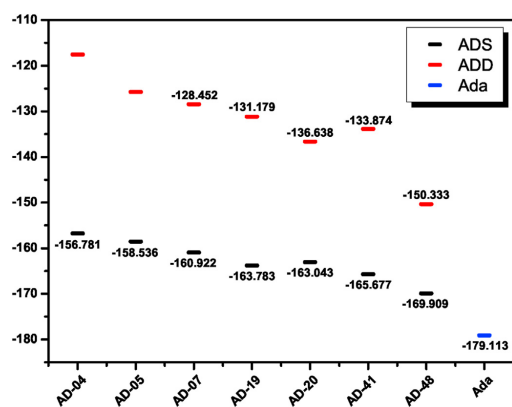


Fig. 2. Binding energy of ADS (black bars), ADD (red bars), and pure adamantane - Ada (blue bar). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

present a greater diversity in the bandgap behavior, having a gap variation from 4.14 to 6.71 eV, behaving mostly as insulators. To show the bandgap variation of functionalized adamantane, we constructed a graph with pure adamantane, 76 ADD structures, 76 ADS structures and 126 ADT structures that had more distinct gaps, as shown in Fig. 3. Fig. 4, shows pure adamantane (Ada), 31 ADD, and 31 ADS structures, with their respective bandgaps that best represents the variable behavior of this group of molecules, to show the possibility to tune the ADS bandgap, in accordance with doping variation.

Fig. 5 shows the LUMO-HOMO energy gap (DFT-KS), and the TD bandgap (DFT-TD) of seven selected ADS, as well as the experimental LUMO-HUMO bandgaps (Ada-exp1 and Ada-exp2) of pure

adamantane (Ada-KS), showing that the difference in value (eV) is small, though we could see that the KS (DFT-Kohn-Sham) bandgaps are lowered relative to TD bandgaps, demonstrating that the calculation level chosen for analysis of electronic properties of this type of molecules is within an acceptable range.

In Fig. 6, the densities of the HOMO orbitals of ADD and ADS structures are shown, where it is seen that for most molecules, there is a greater concentration of charge on sulfur of ADD, while for ADS, the highest concentration is seen only in some sulfurs. However, as noted, there is no significant concentration of charge on oxygen.

### 3.2. Optical absorption

We further carried out optical absorption studies to understand the optical properties of adamantane and to understand the effect of doping of the molecule with sulfur and/or oxygen atoms and how it interferes with the absorption spectrum. The results presented were calculated using the Materials Studio program with a PWC functional and TNP basis set, implemented in the Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) [51] excitations with Adiabatic Local Density Approximation (ALDA) kernel exchange-correlation terms in singlet state taking into account only 24 first lowest states energy, and the parametrization of Vasiliev et al. [52], to obtain the absorption spectrum trend of this class of molecules, following the same scheme described in a previous study [53]. The ALDA approximation implemented in DMol3 [51] presents an excellent agreement with experimental results for optical properties of several categories of molecular systems: atomic multiplets  $Ti_4^+$ , aromatic organic molecules (Benzene and some derivatives), and the nitroprusside ion  $(Fe(CN)_5NO)^{-2}$ . For this reason, we are confident of the quality results obtained with this approximation for the adamantane and its derivatives. The ADS absorption spectrum results with the most diverse behaviors are presented in Figs. 7 and 8. The AD - 04  $\cdot (O_1S_5)$ , AD - 05  $\cdot (S_5)$ , AD - 07  $\cdot (O_1S_4)$ , AD - 19  $\cdot (O_2S_3)$ , AD - 20  $\cdot (S_4)$ , AD - 41  $\cdot (O_3S_2)$ , and AD - 48  $\cdot (O_1S_2)$ , with pure adamantane (Ada) were used as a

Table 1

Experimental [50] (Exp.) and theoretical values of adamantane (Ada), with respective percentage errors, of C-C and C-H bond lengths (Å) and the energy gap (in eV).

Ada	C-C bond	Error	C-H bond	Error	Gap-present	Gap-error
Exp.	1.54	-	1.093	-	-	6.49 [37]
PWC-DNP	1.52	-1.3%	1.105	1.1%	7.08	9.1%
PWC-TNP	1.52	-1.3%	1.105	1.1%	6.57	1.2%
PBE-DNP	1.54	0.0%	1.103	0.9%	7.34	13.1%
PBE-TNP	1.54	0.0%	1.103	0.9%	6.83	5.2%

A.M.S. Santos, E. Moreira, A. Meiyazhagan et al.

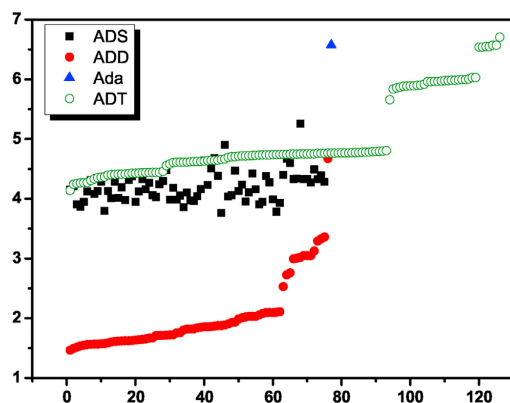


Fig. 3. Bandgaps of pure adamantane and sulfur and/or oxygen doped structures with a double and single bond. Pure adamantane (blue triangle), 76 structures with different energies with a single (black squares) and double (red balls) bonds on secondary carbons, and 126 structures with single bond on tertiary carbons (green circles). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

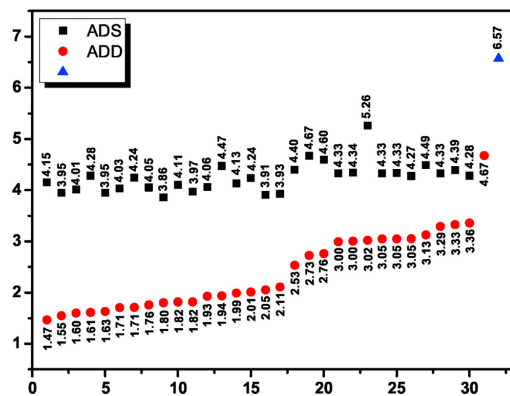


Fig. 4. Pure Adamantane bandgap (blue triangle) and 31 structures that best represent the behavior of double-bonded (red balls) and single bonded (black squares) bandgaps with their respective magnitudes. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

reference for all of them. The Ada molecule shows a greater absorption in the ultraviolet region around 145 nm, while the ADS displays a shift in its absorption to the right, staying in the range between 200 and 300 nm for most structures. The ADD molecules, on the other hand, indicate a more varied behavior in the UV-Vis range and, in addition, an absorption in almost all visible ranges (violet, blue, greenish-blue, green, yellowish-green, yellow, orange, red). We can see that ADD contains more sulfur atoms, while ADD - 04 · (O<sub>1</sub>S<sub>5</sub>), ADD - 05 · (S<sub>5</sub>), ADD - 07 · (O<sub>1</sub>S<sub>4</sub>), and ADD - 20 · (S<sub>4</sub>), were the ones that caused a greater variety of absorption in the visible spectrum, with absorption peaks above the 600 nm range. We also observed that oxygen did not contribute significantly to the absorption of the visible spectrum. When comparing ADD - 04 · (O<sub>1</sub>S<sub>5</sub>) to

Journal of Molecular Graphics and Modelling 105 (2021) 107869

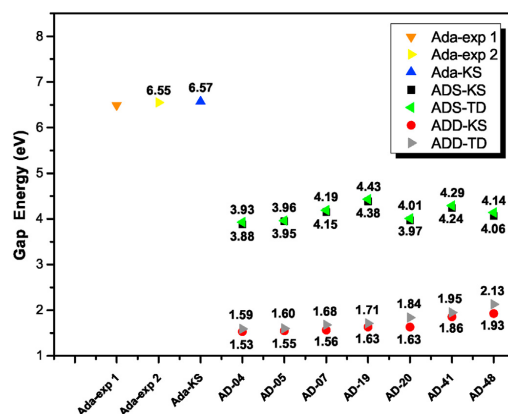


Fig. 5. Experimental value of the adamantane bandgap (Ada-exp1) [36] (orange triangle), experimental value of the adamantane bandgap (Ada-exp2) [49] (yellow triangle), adamantane (Ada-KS) (blue triangle), 7 structures selected with LUMO - HOMO (ADS-KS) gaps with single (black squares) and double-bond ADD-KS (red balls) and 7 structures selected with TD bandgaps with single bond-ADS-TD (green triangles) and double bond-ADD-TD (gray triangles), all values are in eV. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

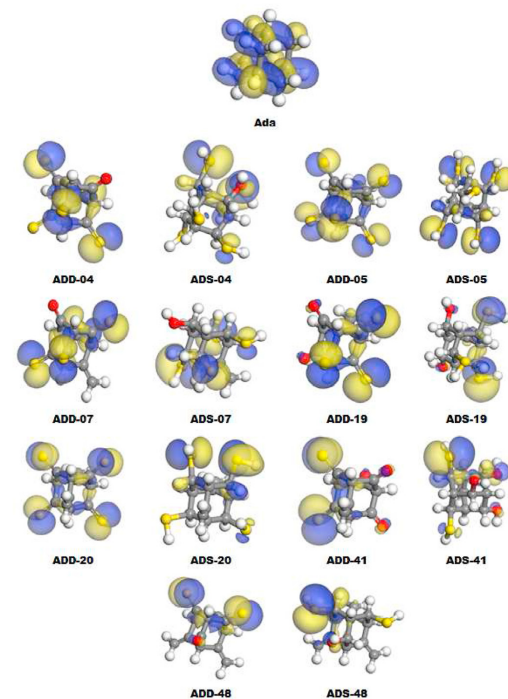


Fig. 6. Electronic density of the HOMO orbitals of Ada, ADD and ADS.



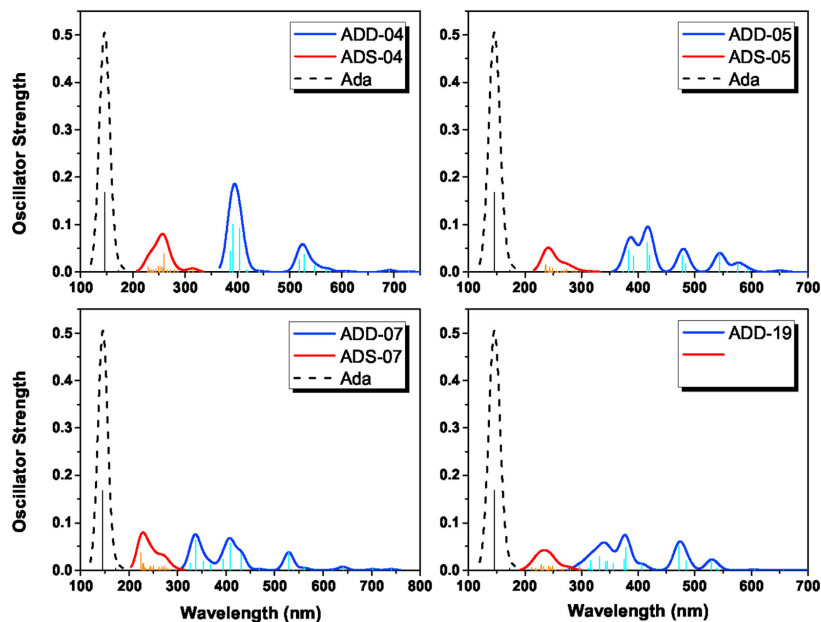


Fig. 7. Absorption spectrum of Ada (dashed black), ADS (red lines) and ADD (blue lines) for the 04, 05, 07 and 19 molecules. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

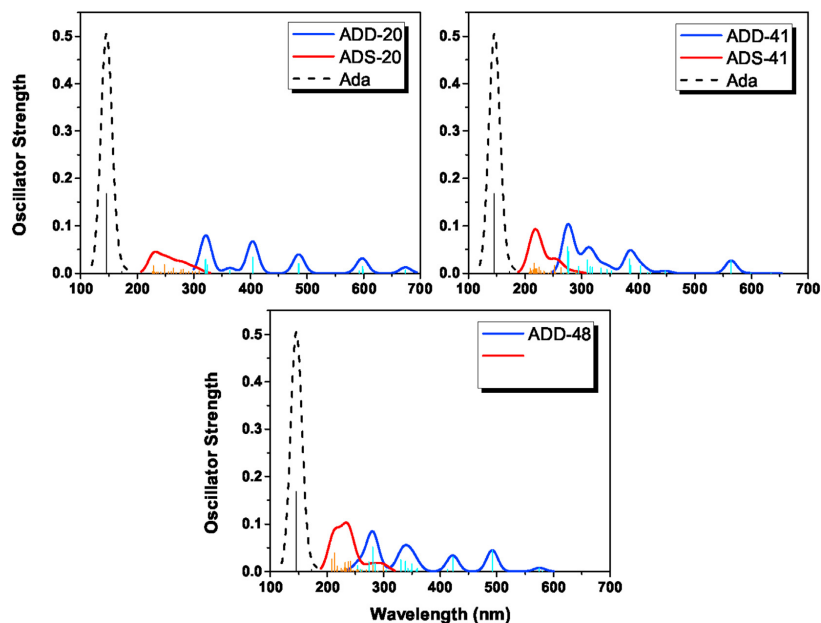


Fig. 8. Absorption spectrum of Ada (dashed black), ADS (red lines) and ADD (blue lines) for the 20, 41 and 48 molecules. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

ADD – 05 · (S<sub>5</sub>) and ADD – 07 · (O<sub>1</sub>S<sub>4</sub>) to ADD – 20 · (S<sub>4</sub>), which differ only by the presence of one oxygen, we observed that molecules which contain the oxygen have fewer absorption peaks in the visible region. Also comparing ADD – 19 · (O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), ADD – 41 · (O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>), and ADD – 48 · (O<sub>1</sub>S<sub>2</sub>), the one with the least absorption in the visible region is precisely the molecule with the highest number of oxygens. Therefore, sulfur allows a better adjustment control of the absorption properties in the visible spectrum, while the ADS containing only oxygen did not show such absorption efficiency in this region.

Fig. 9, summarizes the optical absorption of the derived diamondoid in visible region.

Overall, the ADD – 20 · (S<sub>4</sub>) structure displayed almost three primary absorption colors (RGB), a potential quantum dot for application in LED screens such as smartphones, computers, or TVs having nanometer size. It can be observed as the following complementary colors: green-yellow, orange, green-blue, and green. However, these molecules could be used as a potential dye.

#### 4. Conclusion

The results achieved in this study with several first-principles methods presented good accuracy revealing semiconductor characteristics of these adamantane derivatives. These functionalizations shifted the molecular absorption spectrum to the visible region. The purpose of this study is to provide a better understanding of doping effects on the electronic and optical properties of adamantane since that pure adamantane (Ada) behaves as an insulator (bandgap 6.49 eV). However, the sulfur-doped adamantanes displayed significant reduction in the gap energy to around 1.47 eV (becoming semiconductor). Consequently, the absorption spectrum was also shifted to the visible region, with absorption peaks in almost all ranges of the visible spectrum, reaching bands above 600 nm, while for pure adamantane, there is a more excellent absorption in the ultraviolet region around 145 nm. It is also observed that the oxygen was inefficient in reducing the bandgap and in shifting the absorption to the visible range. Any of

these seven doped adamantanes (ADD-04, ADD-05, ADD-07, ADD-19, ADD-20, ADD-41, and ADD-48) could be potentially used as a dye. However, the ADD-20, in special, presented absorption in the range of the three primary colors (RGB), which indicates a possibility to develop quantum dots for applications for various devices screen. In addition, Infrared and Raman spectra, and Enthalpy of formation of these functionalized adamantanes can be further investigated, although these molecules have not yet been synthesized.

#### Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

The authors thank the Brazilian Research Agencies for financial support: Maranhão Research Foundation – FAPEMA (Universal-01108/19), FAPEMAT (PRONEX CNPq/FAPEMAT 850109/2009), FAP-DF (Edital 04/2017), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) and CNPq (Edital 12/2017-PQ).

#### References

- [1] M. Schoell, R.M.K. Carlson, Diamondoids and oil are not forever, *Nature* 399 (6731) (1999) 15–16, <https://doi.org/10.1038/19847>.
- [2] S. Landa, V. Macháček, Sur l'adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphte, *Collect. Czech Chem. Commun.* 5 (1933) 1–5, <https://doi.org/10.1135/cccc19330001>.
- [3] J. Filik, J.N. Harvey, N.L. Allan, P.W. May, J.E.P. Dahl, S. Liu, R.M.K. Carlson, Raman spectroscopy of diamondoids, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 64 (3) (2006) 681–692, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.070>.
- [4] V. Prelog, R. Seiwerth, Über die synthese des adamantans, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 74 (10) (1941) 1644–1648, <https://doi.org/10.1002/cber.19410741004>.
- [5] V. Prelog, R. Seiwerth, Über eine neue, ergiebiger darstellung des adamantans, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 74 (11) (1941) 1769–1772, <https://doi.org/10.1002/cber.19410741109>.
- [6] S. Li, S. Hu, J. Cao, M. Wu, D. Zhang, Diamondoid characterization in condensate by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry: the junggar basin of northwest China, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (9) (2012) 11399–11410, <https://doi.org/10.3390/ijms130911399>.
- [7] Y. Zhou, A.D. Brittain, D. Kong, M. Xiao, Y. Meng, L. Sun, Derivatization of diamondoids for functional applications, *J. Mat. Chem. C* 3 (27) (2015) 6947–6961, <https://doi.org/10.1039/C5TC01377A>.
- [8] J. Krajčović, A. Kovalenko, P. Heinrichová, M. Vala, M. Weiter, Adamantyl side groups boosting the efficiency and thermal stability of organic solid-state fluorescent dyes, *J. Lumin.* 175 (2016) 94–99, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.019>.
- [9] M.A. Gunawan, J.-C. Hierso, D. Poinso, A.A. Fokin, N.A. Fokina, B.A. Tkachenko, P.R. Schreiner, Diamondoids: functionalization and subsequent applications of perfectly defined molecular cage hydrocarbons, *New J. Chem.* 38 (1) (2014) 28–41, <https://doi.org/10.1039/c3nj00535f>.
- [10] J. Oomens, N. Polfer, O. Pirali, Y. Ueno, R. Maboudian, P.W. May, J. Filik, J.E. Dahl, S. Liu, R.M.K. Carlson, Infrared spectroscopic investigation of higher diamondoids, *J. Mol. Spectrosc.* 238 (2) (2006) 158–167, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.05.001>.
- [11] S.L. Richardson, T. Baruah, M.J. Mehl, M.R. Pederson, Theoretical confirmation of the experimental Raman spectra of the lower-order diamondoid molecule: cyclohexamantane (C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>), *Chem. Phys. Lett.* 403 (1–3) (2005) 83–88, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.12.049>.
- [12] G.A. Mansoori, Diamondoid molecules, *Adv. Chem. Phys.* 136 (2007) 207–258, <https://doi.org/10.1002/SERIES2007>.
- [13] S.B. Ligoas, R.P.B.D. Santos, K.S. Troche, V.R. Coluci, D.S. Galvão, Ordered phases of encapsulated diamondoids into carbon nanotubes, *Nanotech* 22 (31) (2011) 315708, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/31/315708>, [spp](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/31/315708).
- [14] G.A. Mansoori, T.F. George, G.P. Zhang, L. Assoufid, Structure and Opto-Electronic Behavior of Diamondoids, with Applications as MEMS and at the Nanoscale Level, Nova Science Publishers, 2010.

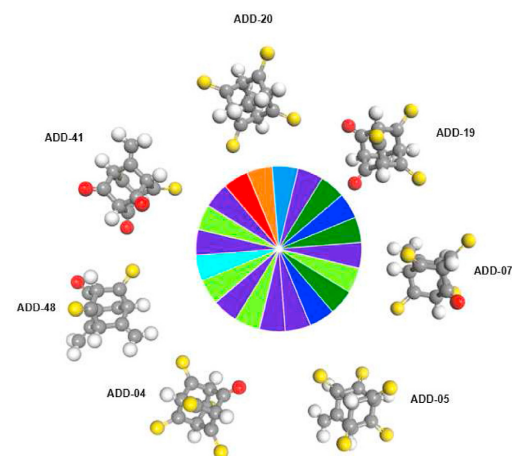


Fig. 9. Some selected functionalized adamantanes with oxygen/sulfur atom and their respective optical absorption in the visible region. The ADD – 20 · (S<sub>4</sub>), at the top, presented four absorption wavelengths near RGB colors. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

- [15] A. Ghosh, S.F. Sciamanna, J.E. Dahl, S. Liu, R.M.K. Carlson, D.A. Schiraldi, Effect of nanoscale diamondoids on the thermomechanical and morphological behaviors of polypropylene and polycarbonate, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 45 (9) (2007) 1077, <https://doi.org/10.1002/polb.21161>. –089.
- [16] F. Yang, Y. Lin, M. Baldini, J.E.P. Dahl, R.M.K. Carlson, W.L. Mao, Effects of molecular geometry on the properties of compressed diamondoid crystals, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (22) (2016) 4641–4647, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02161>.
- [17] B. Adhikari, M. Fyta, Towards double-functionalized small diamondoids: selective electronic band-gap tuning, *Nanotech* 26 (3) (2015), 035701, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/3/035701>, 9pp.
- [18] A. Natterer, B. Adhikari, M. Fyta, Complexes of carbene-functionalized diamondoids and metal atoms: electronic properties, *J. Organomet. Chem.* 815–816 (2016) 8–15, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.04.024>.
- [19] J.R. Schnell, J.J. Chou, Structure and mechanism of the m2 proton channel of influenza a virus, *Nature* 451 (7178) (2008) 591–596, <https://doi.org/10.1038/nature06531>.
- [20] W.J. Geldenhuys, S.F. Malan, J.R. Bloomquist, A.P. Marchand, C.J.V. der Schyf, Pharmacology and structure-activity relationships of bioactive polycyclic cage compounds: a focus on pentacycloundecane derivatives, *Med. Res. Rev.* 25 (1) (2005) 21–48, <https://doi.org/10.1002/med.20013>.
- [21] S. Basu, W.P. Kang, J.L. Davidson, B.K. Choi, A.B. Bonds, D.E. Cliffler, Electrochemical sensing using nanodiamond microprobe, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2) (2006) 269–274, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.065>.
- [22] Z. Wang, S.A. Stout, M. Fingas, Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification, *Environ. Forensics* 7 (2) (2006) 105–146, <https://doi.org/10.1080/15275920600667104>.
- [23] J.C. Garcia, J.F. Justo, W.V.M. Machado, L.V.C. Assali, Functionalized adamantane: Building blocks for nanostructure self-assembly, *Phys. Rev. B* 80 (6) (2009) 125421, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.125421>.
- [24] N.D. Drummond, A.J. Williamson, R.J. Needs, G. Galli, Electron emission from diamondoids: a diffusion quantum Monte Carlo study, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), 096801, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.096801>.
- [25] W.L. Yang, J.D. Fabbri, T.M. Willey, J.R. Lee, J.E. Dahl, R.M.K. Carlson, P.R. Schreiner, A.A. Fokin, B.A. Tkachenko, N.A. Fokina, W. Meevasana, N. Mannella, K. Tanaka, X.J. Zhou, T. van Buuren, M.A. Kelly, Z. Hussain, N.A. Melosh, Z.-X. Shen, Monochromatic electron photoemission from diamondoid monolayers, *Science* 316 (5830) (2007) 1460–1462, <https://doi.org/10.1126/science.1141811>.
- [26] S. Krongskuk, N. Shinsuphan, V. Amornkitbumrung, Effect of the alkali metal (ii, na, k) substitution on the geometric, electronic and optical properties of the smallest diamondoid: first principles calculations, *Chin. J. Chem. Eng.* 27 (2) (2019) 476–482, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.05.020>.
- [27] G. Zhu, M. Wang, Y. Zhang, Z. Zhang, Higher ethanodiamondoids in petroleum, *Energy Fuels* 32 (4) (2018) 4996–5000, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00471>.
- [28] H. Schwerfeger, C. Würtele, M. Serafin, H. Hausmann, R.M.K. Carlson, J.E.P. Dahl, P.R. Schreiner, Monoprotection of diols as a key step for the selective synthesis of unequally disubstituted diamondoids (nanodiamonds), *J. Org. Chem.* 73 (19) (2008) 7789–7792, <https://doi.org/10.1021/jo801321s>.
- [29] A.P. Voronin, T.V. Volkova, A.B. Ilyukhin, T.P. Trofimova, G.L. Perlovich, Structural and energetic aspects of adamantane and memantine derivatives of sulfonamide molecular crystals: experimental and theoretical characterisation, *CrystEngComm* 20 (25) (2018) 3476–3489, <https://doi.org/10.1039/c8ce00426a>.
- [30] L.H. Al-Wahaibi, S. Sujay, G.G. Muthu, A.A. ElEmam, N.S. Venkataraman, F.A.M. Al-Omary, H.A. Ghabbour, J. Percino, S. Thamocharan, Theoretical investigations of two adamantane derivatives: a combined x-ray, dft, qtaim analysis and molecular docking, *J. Mol. Struct.* 1159 (2018) 233–245, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.01.064>.
- [31] A.K.S. Pereira, C.M. Manzano, D.H. Nakahata, J.C.T. Clavijo, D.H. Pereira, W.R. Lustrí, P.P. Corbi, Synthesis, crystal structures, dft studies, antibacterial assays and interaction assessments with biomolecules of new platinum(ii) complexes with adamantane derivatives, *New J. Chem.* 44 (27) (2020) 11546–11556, <https://doi.org/10.1039/d0nj02009e>.
- [32] W.D.S.A. Miranda, S.S. Coutinho, M.S. Tavares, E. Moreira, D.L. Azevedo, Ab initio vibrational and thermodynamic properties of adamantane, silaadamantane (si<sub>10</sub>h<sub>16</sub>), and c<sub>5</sub>si<sub>11</sub>h<sub>16</sub> isomers, *J. Mol. Struct.* 1122 (2016) 299–308, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.103>.
- [33] Y.-T. Wang, Y.-J. Zhao, J.-H. Liao, X.-B. Yang, Theoretical investigations on diamondoids (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, n = 10–41): nomenclature, structural stabilities, and gap distributions, *J. Chem. Phys.* 148 (1) (2018), 014306, <https://doi.org/10.1063/1.5004437>, 6.
- [34] T. Xiong, R. Włodarczyk, L. Gallandi, T. Körzdörfer, P. Saalfrank, Vibrationally resolved photoelectron spectra of lower diamondoids: a time-dependent approach, *J. Chem. Phys.* 148 (4) (2018), 044310, <https://doi.org/10.1063/1.5012131>, 9.
- [35] Y.C. Chan, K.K.H. Choy, A.H.C. Chan, K.M. Ng, S. Liu, S.F. Sciamanna, J.E. Dahl, R.M.K. Carlson, Solubility of diamantane, trimantane, tetramantane, and their derivatives in organic solvents, *J. Chem. Eng. Data* 53 (8) (2008) 1767–1771, <https://doi.org/10.1021/je800277a>.
- [36] L. Landt, M. Staiger, D. Wolter, K. Klünder, P. Zimmermann, T.M. Willey, T. van Buuren, D. Brehmer, P.R. Schreiner, B.A. Tkachenko, A.A. Fokin, T. Möller, C. Bostedt, The influence of a single thiol group on the electronic and optical properties of the smallest diamondoid adamantane, *J. Chem. Phys.* 132 (2) (2010), 024710, <https://doi.org/10.1063/1.3280388>, 7.
- [37] L. Landt, W. Kielich, D. Wolter, M. Staiger, A. Ehresmann, T. Möller, C. Bostedt, Intrinsic photoluminescence of adamantane in the ultraviolet spectral region, *Phys. Rev. B* 80 (4) (2009) 205323, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205323>.
- [38] K. Lenze, L. Landt, M. Hoener, J.E.D.H. Thomas, S.G. Liu, R.M.K. Carlson, T. Möller, C. Bostedt, Experimental determination of the ionization potentials of the first five members of the nanodiamond series, *J. Chem. Phys.* 127 (8) (2007), 084320, <https://doi.org/10.1063/1.2773725>, 4.
- [39] C.S. Sarap, B. Adhikari, S. Meng, F. Uhlig, M. Fyta, Optical properties of single- and double-functionalized small diamondoids, *J. Phys. Chem.* 122 (14) (2018) 3583–3593, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b12519>.
- [40] J.L. Teunissen, F.D. Proft, F.D. Vleeschouwer, Tuning the homo-lumo energy gap of small diamondoids using inverse molecular design, *J. Chem. Theor. Comput.* 13 (3) (2017) 1351–1365, <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b01074>.
- [41] Developed by ChemAxon, Drawing and Markush Enumerator, 2019, MarvinSketch (version 19.21.0, <http://www.chemaxon.com/products/marvin/marvinsketch/>).
- [42] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) A1133–A1138, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [43] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (23) (1992) 13244–13249, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [44] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [45] B. Delley, Ground-state enthalpies: evaluation of electronic structure approaches with emphasis on the density functional method, *J. Phys. Chem. A* 110 (50) (2006) 13632–13639, <https://doi.org/10.1021/jp0653611>.
- [46] B. Delley, From molecules to solids with the dmol3 approach, *J. Chem. Phys.* 113 (18) (2000) 7756–7764, <https://doi.org/10.1063/1.1316015>.
- [47] BIOVIA, BIOVIA Materials Studio, 2017, <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/>.
- [48] L. Kronik, T. Stein, S. Refaely-Abramson, R. Baer, Excitation gaps of finite-sized systems from optimally tuned range-separated hybrid functionals, *J. Chem. Theor. Comput.* 8 (5) (2012) 1515–1531, <https://doi.org/10.1021/ct2009363>.
- [49] M. Vörös, A. Gali, Optical absorption of diamond nanocrystals from ab initio density-functional calculations, *Phys. Rev. B* 80 (16) (2009) 161411, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.161411>, 4.
- [50] L. Bistrčić, G. Baranović, K. Mlinarić-Majerski, A vibrational assignment of adamantane and some of its isotopomers. empirical versus scaled semi-empirical force field, *Spectrochim. Acta, Part A* 51 (10) (1995) 1643–1664, [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01416-R](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01416-R).
- [51] B. Delley, Time dependent density functional theory with dmol3, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (38) (2010) 384208, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/38/384208>.
- [52] I. Vasiliev, S. Ögüt, J.R. Chelikowsky, First-principles density-functional calculations for optical spectra of clusters and nanocrystals, *Phys. Rev. B* 65 (11) (2002) 115416, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.115416>.
- [53] L. Barbosa, E. Moreira, A. Lopes, A. Fonseca, D. Azevedo, Cubane and cubanoid: structural, optoelectronic and thermodynamic properties from dft and td-dft method, *J. Mol. Graph. Model.* 103 (2021) 107820, <https://doi.org/10.1016/j.jmkgm.2020.107820>.

## B Tabelas

Tabela B.1: Estruturas de Adamantano dopado com ligação dupla nos carbonos secundários, com suas energias HOMO, LUMO e *gap* de energia dados em eV e quantidade de enxofre e/ou oxigênio presente em cada molécula.

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADD-511	-1,06E+06	-5,418	-3,952	1,466	3	0
ADD-639	-1,33E+06	-6,18	-4,684	1,496	4	2
ADD-561	-1,28E+06	-5,641	-4,126	1,515	4	0
ADD-486	-1,53E+06	-6,12	-4,584	1,536	5	1
ADD-675	-1,51E+06	-5,843	-4,292	1,551	5	0
ADD-484	-1,31E+06	-5,898	-4,338	1,56	4	1
ADD-630	-1,31E+06	-5,945	-4,381	1,564	4	1
ADD-564	-1,31E+06	-5,898	-4,333	1,565	4	1
ADD-468	-1,31E+06	-5,898	-4,332	1,566	4	1
ADD-512	-1,08E+06	-5,665	-4,092	1,573	3	1
ADD-729	-1,73E+06	-6,067	-4,489	1,578	6	0
ADD-220	-8,57E+05	-5,501	-3,916	1,585	2	1
ADD-628	-1,08E+06	-5,732	-4,13	1,602	3	1
ADD-297	-1,10E+06	-5,98	-4,369	1,611	3	2
ADD-405	-1,33E+06	-6,191	-4,573	1,618	4	2
ADD-378	-1,13E+06	-6,283	-4,662	1,621	3	3
ADD-485	-1,33E+06	-6,193	-4,571	1,622	4	2
ADD-396	-1,13E+06	-6,283	-4,659	1,624	3	3
ADD-687	-1,10E+06	-5,948	-4,322	1,626	3	2
ADD-549	-1,28E+06	-5,71	-4,077	1,633	4	0
ADD-471	-1,10E+06	-5,996	-4,355	1,641	3	2
ADD-403	-1,10E+06	-5,996	-4,35	1,646	3	2

*Continua na próxima página*

Tabela B.1 – *Continuação da tabela*

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADD-589	-8,79E+05	-5,763	-4,11	1,653	2	2
ADD-627	-1,10E+06	-6,008	-4,34	1,668	3	2
ADD-387	-1,10E+06	-6,008	-4,337	1,671	3	2
ADD-398	-9,02E+05	-6,059	-4,352	1,707	2	3
ADD-583	-8,79E+05	-5,77	-4,06	1,71	2	2
ADD-394	-9,02E+05	-6,059	-4,348	1,711	2	3
ADD-401	-9,24E+05	-6,383	-4,666	1,717	2	4
ADD-547	-1,06E+06	-5,525	-3,804	1,721	3	0
ADD-474	-1,13E+06	-6,31	-4,584	1,726	3	3
ADD-306	-1,08E+06	-5,773	-4,019	1,754	3	1
ADD-712	-1,08E+06	-5,772	-4,013	1,759	3	1
ADD-21	-8,34E+05	-5,34	-3,537	1,803	2	0
ADD-53	-8,79E+05	-5,859	-4,041	1,818	2	2
ADD-65	-6,55E+05	-5,626	-3,807	1,819	1	2
ADD-516	-8,57E+05	-5,571	-3,75	1,821	2	1
ADD-209	-8,79E+05	-5,876	-4,037	1,839	2	2
ADD-107	-8,79E+05	-5,825	-3,977	1,848	2	2
ADD-635	-9,24E+05	-6,453	-4,597	1,856	2	4
ADD-134	-9,02E+05	-6,143	-4,286	1,857	2	3
ADD-293	-7,00E+05	-6,184	-4,324	1,86	1	4
ADD-288	-9,02E+05	-6,146	-4,275	1,871	2	3
ADD-42	-6,77E+05	-5,91	-4,034	1,876	1	3
ADD-79	-1,06E+06	-5,604	-3,727	1,877	3	0
ADD-392	-7,22E+05	-6,538	-4,651	1,887	1	5
ADD-580	-6,77E+05	-5,898	-3,993	1,905	1	3
ADD-498	-8,57E+05	-5,611	-3,685	1,926	2	1
ADD-131	-7,00E+05	-6,22	-4,285	1,935	1	4
ADD-545	-8,79E+05	-5,881	-3,892	1,989	2	2
ADD-277	-6,55E+05	-5,645	-3,636	2,009	1	2

*Continua na próxima página*

Tabela B.1 – *Continuação da tabela*

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADD-90	-8,57E+05	-5,639	-3,617	2,022	2	1
ADD-12	-6,32E+05	-5,416	-3,385	2,031	1	1
ADD-442	-6,77E+05	-5,927	-3,895	2,032	1	3
ADD-104	-6,77E+05	-5,929	-3,896	2,033	1	3
ADD-87	-6,55E+05	-5,674	-3,62	2,054	1	2
ADD-43	-6,55E+05	-5,67	-3,59	2,08	1	2
ADD-258	-6,77E+05	-5,973	-3,879	2,094	1	3
ADD-418	-6,77E+05	-5,973	-3,879	2,094	1	3
ADD-55	-6,10E+05	-5,217	-3,122	2,095	1	0
ADD-181	-8,34E+05	-5,42	-3,322	2,098	2	0
ADD-172	-6,32E+05	-5,451	-3,343	2,108	1	1
ADD-256	-4,53E+05	-5,928	-3,396	2,532	0	3
ADD-337	-4,75E+05	-6,359	-3,634	2,725	0	4
ADD-122	-4,97E+05	-6,753	-3,992	2,761	0	5
ADD-83	-4,30E+05	-5,803	-2,808	2,995	0	2
ADD-253	-4,30E+05	-5,807	-2,803	3,004	0	2
ADD-365	-5,20E+05	-7,342	-4,323	3,019	0	6
ADD-280	-4,53E+05	-6,156	-3,108	3,048	0	3
ADD-94	-4,53E+05	-6,157	-3,108	3,049	0	3
ADD-334	-4,53E+05	-6,157	-3,106	3,051	0	3
ADD-95	-4,75E+05	-6,54	-3,414	3,126	0	4
ADD-4	-4,08E+05	-5,583	-2,292	3,291	0	1
ADD-328	-4,53E+05	-6,383	-3,055	3,328	0	3
ADD-91	-4,30E+05	-5,866	-2,508	3,358	0	2
ADD-1	-3,85E+05	-6,066	-1,391	4,675	0	0
Ada	-2,43E+05	-6,536	0,039	6,575	0	0

Tabela B.2: Estruturas de Adamantano dopado com ligação simples nos carbonos secundários, com suas energias HOMO, LUMO e *gap* de energia dados em eV e quantidade de enxofre e/ou oxigênio presente em cada molécula.

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADS-365	-5,24E+05	-5,847	-0,586	5,261	0	6
ADS-392	-7,27E+05	-5,856	-0,954	4,902	1	5
ADS-1	-3,85E+05	-6,068	-1,381	4,687	0	0
ADS-288	-9,05E+05	-5,906	-1,224	4,682	2	3
ADS-337	-4,78E+05	-5,989	-1,318	4,671	0	4
ADS-635	-9,29E+05	-5,734	-1,097	4,637	2	4
ADS-122	-5,01E+05	-5,834	-1,235	4,599	0	5
ADS-293	-7,03E+05	-5,822	-1,313	4,509	1	4
ADS-95	-4,78E+05	-5,885	-1,393	4,492	0	4
ADS-401	-9,29E+05	-5,579	-1,102	4,477	2	4
ADS-131	-7,03E+05	-5,917	-1,444	4,473	1	4
ADS-442	-6,80E+05	-5,636	-1,214	4,422	1	3
ADS-256	-4,55E+05	-6,035	-1,637	4,398	0	3
ADS-328	-4,55E+05	-5,853	-1,462	4,391	0	3
ADS-42	-6,80E+05	-5,837	-1,452	4,385	1	3
ADS-258	-6,80E+05	-5,96	-1,579	4,381	1	3
ADS-687	-1,11E+06	-5,88	-1,503	4,377	3	2
ADS-253	-4,32E+05	-5,775	-1,434	4,341	0	2
ADS-94	-4,55E+05	-6,047	-1,713	4,334	0	3
ADS-280	-4,55E+05	-5,92	-1,588	4,332	0	3
ADS-403	-1,11E+06	-5,665	-1,335	4,33	3	2
ADS-83	-4,32E+05	-5,9	-1,571	4,329	0	2
ADS-4	-4,08E+05	-5,912	-1,586	4,326	0	1
ADS-630	-1,31E+06	-5,505	-1,187	4,318	4	1
ADS-396	-1,13E+06	-5,566	-1,253	4,313	3	3

*Continua na próxima página*

Tabela B.2 – *Continuação da tabela*

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADS-394	-9,05E+05	-5,938	-1,642	4,296	2	3
ADS-512	-1,08E+06	-5,696	-1,409	4,287	3	1
ADS-297	-1,11E+06	-5,942	-1,66	4,282	3	2
ADS-91	-4,32E+05	-6,045	-1,763	4,282	0	2
ADS-418	-6,80E+05	-5,967	-1,69	4,277	1	3
ADS-334	-4,55E+05	-5,887	-1,613	4,274	0	3
ADS-627	-1,11E+06	-5,611	-1,343	4,268	3	2
ADS-583	-8,82E+05	-5,843	-1,6	4,243	2	2
ADS-277	-6,57E+05	-5,691	-1,45	4,241	1	2
ADS-134	-9,05E+05	-5,458	-1,224	4,234	2	3
ADS-639	-1,33E+06	-5,46	-1,25	4,21	4	2
ADS-378	-1,13E+06	-5,619	-1,427	4,192	3	3
ADS-474	-1,13E+06	-5,627	-1,441	4,186	3	3
ADS-107	-8,82E+05	-5,594	-1,433	4,161	2	2
ADS-104	-6,80E+05	-5,708	-1,548	4,16	1	3
ADS-589	-8,82E+05	-5,7	-1,54	4,16	2	2
ADS-511	-1,06E+06	-5,501	-1,347	4,154	3	0
ADS-220	-8,59E+05	-5,683	-1,55	4,133	2	1
ADS-468	-1,31E+06	-5,589	-1,457	4,132	4	1
ADS-545	-8,82E+05	-5,731	-1,601	4,13	2	2
ADS-484	-1,31E+06	-5,641	-1,52	4,121	4	1
ADS-471	-1,11E+06	-5,588	-1,468	4,12	3	2
ADS-12	-6,34E+05	-5,732	-1,623	4,109	1	1
ADS-53	-8,82E+05	-5,636	-1,531	4,105	2	2
ADS-564	-1,31E+06	-5,528	-1,447	4,081	4	1
ADS-498	-8,59E+05	-5,769	-1,707	4,062	2	1
ADS-387	-1,11E+06	-5,556	-1,497	4,059	3	2
ADS-712	-1,08E+06	-5,674	-1,621	4,053	3	1
ADS-209	-8,82E+05	-5,728	-1,684	4,044	2	2

*Continua na próxima página*



Tabela B.2 – *Continuação da tabela*

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADS-580	-6,80E+05	-5,794	-1,756	4,038	1	3
ADS-398	-9,05E+05	-5,197	-1,166	4,031	2	3
ADS-405	-1,33E+06	-5,548	-1,534	4,014	4	2
ADS-628	-1,08E+06	-5,769	-1,759	4,01	3	1
ADS-55	-6,10E+05	-5,608	-1,619	3,989	1	0
ADS-547	-1,06E+06	-5,551	-1,565	3,986	3	0
ADS-306	-1,08E+06	-5,711	-1,729	3,982	3	1
ADS-485	-1,33E+06	-5,237	-1,257	3,98	4	2
ADS-65	-6,57E+05	-5,672	-1,698	3,974	1	2
ADS-516	-8,59E+05	-5,68	-1,718	3,962	2	1
ADS-90	-8,59E+05	-5,688	-1,735	3,953	2	1
ADS-43	-6,57E+05	-5,747	-1,797	3,95	1	2
ADS-549	-1,29E+06	-5,479	-1,529	3,95	4	0
ADS-675	-1,51E+06	-5,433	-1,483	3,95	5	0
ADS-172	-6,34E+05	-5,591	-1,66	3,931	1	1
ADS-87	-6,57E+05	-5,603	-1,694	3,909	1	2
ADS-561	-1,29E+06	-5,42	-1,515	3,905	4	0
ADS-486	-1,54E+06	-5,515	-1,651	3,864	5	1
ADS-21	-8,36E+05	-5,55	-1,69	3,86	2	0
ADS-729	-1,74E+06	-5,407	-1,607	3,8	6	0
ADS-181	-8,36E+05	-5,604	-1,819	3,785	2	0
ADS-79	-1,06E+06	-5,465	-1,703	3,762	3	0

Tabela B.3: Estruturas de Adamantano dopado com ligação simples nos carbonos terciários, com suas energias HOMO, LUMO e *gap* de energia dados em eV e quantidade de enxofre e/ou oxigênio presente em cada molécula.

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADT-171	-4,31E+05	-6,17	-0,265	5,905	0	4
ADT-107	-6,33E+05	-5,741	-1,037	4,704	1	3
ADT-167	-6,33E+05	-5,726	-0,98	4,746	1	3
ADT-155	-6,33E+05	-5,697	-0,929	4,768	1	3
ADT-170	-6,33E+05	-5,744	-0,978	4,766	1	3
ADT-187	-4,08E+05	-6,168	-0,278	5,89	0	3
ADT-175	-4,08E+05	-6,05	-0,213	5,837	0	3
ADT-166	-8,35E+05	-5,629	-1,216	4,413	2	2
ADT-151	-8,35E+05	-5,662	-1,25	4,412	2	2
ADT-172	-4,08E+05	-5,964	-0,306	5,658	0	3
ADT-106	-8,35E+05	-5,642	-1,23	4,412	2	2
ADT-103	-8,35E+05	-5,773	-1,19	4,583	2	2
ADT-154	-8,35E+05	-5,638	-1,233	4,405	2	2
ADT-219	-6,10E+05	-5,665	-0,931	4,734	1	2
ADT-108	-6,10E+05	-5,628	-0,893	4,735	1	2
ADT-183	-6,10E+05	-5,62	-0,825	4,795	1	2
ADT-186	-6,10E+05	-5,624	-0,859	4,765	1	2
ADT-168	-6,10E+05	-5,664	-0,865	4,799	1	2
ADT-231	-6,10E+05	-5,614	-0,807	4,807	1	2
ADT-111	-6,10E+05	-5,616	-0,877	4,739	1	2
ADT-156	-6,10E+05	-5,67	-0,917	4,753	1	2
ADT-159	-6,10E+05	-5,611	-0,951	4,66	1	2
ADT-90	-1,04E+06	-5,661	-1,417	4,244	3	1
ADT-102	-1,04E+06	-5,663	-1,408	4,255	3	1
ADT-150	-1,04E+06	-5,682	-1,411	4,271	3	1

*Continua na próxima página*

Tabela B.3 – *Continuação da tabela*

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADT-87	-1,04E+06	-5,691	-1,384	4,307	3	1
ADT-188	-3,86E+05	-6,182	-0,154	6,028	0	2
ADT-92	-8,12E+05	-5,575	-1,136	4,439	2	1
ADT-152	-8,12E+05	-5,701	-1,077	4,624	2	1
ADT-176	-3,86E+05	-6,017	-0,131	5,886	0	2
ADT-215	-8,12E+05	-5,573	-1,115	4,458	2	1
ADT-104	-8,12E+05	-5,689	-1,067	4,622	2	1
ADT-110	-8,12E+05	-5,706	-1,092	4,614	2	1
ADT-236	-3,86E+05	-6,055	-0,183	5,872	0	2
ADT-230	-8,12E+05	-5,696	-1,082	4,614	2	1
ADT-119	-8,12E+05	-5,545	-1,139	4,406	2	1
ADT-95	-8,12E+05	-5,587	-1,155	4,432	2	1
ADT-190	-5,88E+05	-5,552	-0,771	4,781	1	1
ADT-220	-5,88E+05	-5,589	-0,81	4,779	1	1
ADT-238	-5,88E+05	-5,55	-0,761	4,789	1	1
ADT-232	-5,88E+05	-5,554	-0,807	4,747	1	1
ADT-86	-1,24E+06	-5,691	-1,551	4,14	4	0
ADT-112	-5,88E+05	-5,556	-0,833	4,723	1	1
ADT-43	-3,84E+05	-6,142	-0,169	5,973	0	3
ADT-163	-3,84E+05	-6,05	-0,192	5,858	0	3
ADT-118	-1,01E+06	-5,631	-1,271	4,36	3	0
ADT-214	-1,01E+06	-5,639	-1,271	4,368	3	0
ADT-94	-1,01E+06	-5,58	-1,315	4,265	3	0
ADT-120	-7,90E+05	-5,629	-0,962	4,667	2	0
ADT-222	-7,90E+05	-5,627	-0,982	4,645	2	0
ADT-216	-7,90E+05	-5,485	-1,044	4,441	2	0
ADT-96	-7,90E+05	-5,488	-1,053	4,435	2	0
ADT-255	-3,63E+05	-6,074	-0,097	5,977	0	1
ADT-153	-5,86E+05	-5,622	-0,916	4,706	1	2

*Continua na próxima página*

Tabela B.3 – *Continuação da tabela*

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADT-27	-5,86E+05	-5,667	-0,874	4,793	1	2
ADT-75	-5,86E+05	-5,63	-0,883	4,747	1	2
ADT-135	-5,86E+05	-5,669	-0,918	4,751	1	2
ADT-138	-5,86E+05	-5,623	-0,871	4,752	1	2
ADT-99	-5,86E+05	-5,618	-0,925	4,693	1	2
ADT-165	-5,86E+05	-5,674	-0,923	4,751	1	2
ADT-105	-5,86E+05	-5,616	-0,89	4,726	1	2
ADT-162	-5,86E+05	-5,608	-0,96	4,648	1	2
ADT-248	-5,65E+05	-5,483	-0,716	4,767	1	0
ADT-140	-3,61E+05	-6,078	-0,187	5,891	0	2
ADT-143	-3,61E+05	-6,16	-0,132	6,028	0	2
ADT-44	-3,61E+05	-6,147	-0,143	6,004	0	2
ADT-59	-3,61E+05	-6,01	-0,11	5,9	0	2
ADT-227	-3,61E+05	-6,041	-0,157	5,884	0	2
ADT-134	-7,88E+05	-5,565	-1,136	4,429	2	1
ADT-26	-7,88E+05	-5,699	-1,08	4,619	2	1
ADT-89	-7,88E+05	-5,572	-1,13	4,442	2	1
ADT-71	-7,88E+05	-5,697	-1,083	4,614	2	1
ADT-23	-7,88E+05	-5,699	-1,087	4,612	2	1
ADT-74	-7,88E+05	-5,697	-1,089	4,608	2	1
ADT-146	-7,88E+05	-5,548	-1,151	4,397	2	1
ADT-149	-7,88E+05	-5,676	-1,12	4,556	2	1
ADT-98	-7,88E+05	-5,537	-1,203	4,334	2	1
ADT-256	-3,41E+05	-6,743	-0,036	6,707	0	0
ADT-31	-5,63E+05	-5,549	-0,783	4,766	1	1
ADT-121	-5,63E+05	-5,59	-0,817	4,773	1	1
ADT-76	-5,63E+05	-5,589	-0,818	4,771	1	1
ADT-100	-5,63E+05	-5,549	-0,768	4,781	1	1
ADT-202	-5,63E+05	-5,544	-0,768	4,776	1	1

*Continua na próxima página*

Tabela B.3 – *Continuação da tabela*

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADT-229	-5,63E+05	-5,554	-0,814	4,74	1	1
ADT-40	-5,63E+05	-5,546	-0,81	4,736	1	1
ADT-109	-5,63E+05	-5,557	-0,838	4,719	1	1
ADT-148	-5,63E+05	-5,545	-0,832	4,713	1	1
ADT-22	-9,90E+05	-5,579	-1,306	4,273	3	0
ADT-82	-9,90E+05	-5,642	-1,288	4,354	3	0
ADT-78	-7,66E+05	-5,626	-0,982	4,644	2	0
ADT-72	-7,66E+05	-5,625	-0,994	4,631	2	0
ADT-213	-7,66E+05	-5,626	-0,985	4,641	2	0
ADT-198	-7,66E+05	-5,485	-1,042	4,443	2	0
ADT-114	-7,66E+05	-5,482	-1,054	4,428	2	0
ADT-63	-3,39E+05	-6,058	-0,078	5,98	0	1
ADT-228	-3,39E+05	-6,064	-0,068	5,996	0	1
ADT-32	-5,41E+05	-5,476	-0,715	4,761	1	0
ADT-221	-5,41E+05	-5,473	-0,71	4,763	1	0
ADT-131	-3,37E+05	-6,112	-0,125	5,987	0	2
ADT-161	-3,37E+05	-6,122	-0,125	5,997	0	2
ADT-41	-3,37E+05	-6,066	-0,148	5,918	0	2
ADT-208	-3,16E+05	-6,581	-0,01	6,571	0	0
ADT-67	-5,39E+05	-5,589	-0,826	4,763	1	1
ADT-130	-5,39E+05	-5,542	-0,772	4,77	1	1
ADT-97	-5,39E+05	-5,54	-0,771	4,769	1	1
ADT-25	-5,39E+05	-5,546	-0,817	4,729	1	1
ADT-145	-5,39E+05	-5,546	-0,815	4,731	1	1
ADT-10	-5,39E+05	-5,551	-0,832	4,719	1	1
ADT-12	-3,14E+05	-6,029	-0,068	5,961	0	1
ADT-15	-3,14E+05	-6,045	-0,052	5,993	0	1
ADT-177	-3,14E+05	-6,03	-0,068	5,962	0	1
ADT-225	-3,14E+05	-6,045	-0,058	5,987	0	1

*Continua na próxima página*

Tabela B.3 – *Continuação da tabela*

Estrutura	DFT Energia(kcal/mol)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Gap (eV)	S	O
ADT-6	-7,41E+05	-5,623	-1,001	4,622	2	0
ADT-81	-7,41E+05	-5,481	-1,044	4,437	2	0
ADT-18	-7,41E+05	-5,49	-1,068	4,422	2	0
ADT-50	-5,16E+05	-5,47	-0,723	4,747	1	0
ADT-209	-5,16E+05	-5,467	-0,714	4,753	1	0
ADT-16	-2,92E+05	-6,533	0,007	6,54	0	0
ADT-241	-2,92E+05	-6,533	0,007	6,54	0	0
ADT-9	-2,90E+05	-6,016	-0,052	5,964	0	1
ADT-33	-2,90E+05	-6,016	-0,05	5,966	0	1
ADT-65	-4,92E+05	-5,461	-0,715	4,746	1	0
ADT-2	-4,92E+05	-5,46	-0,716	4,744	1	0
ADT-4	-2,67E+05	-6,528	0,022	6,55	0	0
ADT-49	-2,67E+05	-6,528	0,022	6,55	0	0
ADT-1	-2,43E+05	-6,532	0,039	6,571	0	0