

Jonathan da Rocha Martins

Estudo de sistemas nanoestruturados com propriedades eletrônicas ajustáveis

Tese de Doutorado apresentado ao departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Hélio Chacham

Belo Horizonte, MG

2011

Resumo

Nesta tese mostraremos resultados de cálculos por primeiros princípios aplicados ao estudo de dois sistemas nanoestruturados com propriedades eletrônicas ajustáveis. Estudamos dois sistemas diferentes: o primeiro sistema consiste em camadas monoatômicas e nanotubos do tipo BCN, onde estudamos propriedades estruturais e efeitos de desordem nas propriedades eletrônicas tanto de nanotubos como nas camadas monoatômicas. Mostramos que para configurações iniciais aleatórias das posições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio, um processo de resfriamento simulado leva à segregação do carbono em ilhas e esse processo tem implicações na estrutura eletrônica do material; o segundo sistema consiste em cristais de nanopartículas de ouro, dopados com moléculas tipo hexafluorofosfato e tetrabutylamônio. A dopagem altera as propriedades do sistema, com alterações na estrutura eletrônica a partir de determinadas concentrações de dopantes. Mostramos que a energia de Fermi varia linearmente com a concentração de dopantes, até um certo limite. Um modelo analítico foi proposto para descrever os resultados.

Palavras-chave: Nitreto de Boro, Método de Monte Carlo, *Simulated Annealing*, Nanopartículas de Ouro.

Abstract

In this thesis we show the results of first-principle calculations for two nanostructured materials with adjustable electronic properties. We studied two different systems: in the first system, BCN layers and nanotubes, we consider the positional disorder of the B, C, and N atoms, using a combination of first principles and simulated annealing calculations. During the annealing process, we find that the atoms segregate into isolated, irregularly shaped graphene islands immersed in BN. We also find that the formation of the carbon islands strongly affects the electronic properties of the materials. For instance, in the case of layers and nanotubes with the same number of B and N atoms, we find that the band gap increases during the simulated annealing. We also find that the excess of B or N atoms results in large variations in the band gap; in the second system, a molecular-doped periodic assemblies of ligand-stabilized Au nanoparticles, we found that the most stable dopant positions are near the nanoparticle surfaces, away from the center of interstitial positions. The dopants provide a screening mechanism, reducing the nanoparticles charging energies. We also found a linear dependence of the Fermi level with dopant concentration, consistent with recent experiments, up to a critical concentration. For larger concentrations, a new regime is predicted. These features are well reproduced by a simple, analytical model for the material.

Keywords: Simulated Annealing, Monte Carlo method, boron nitride, Au nanoparticles.

Agradecimentos

Ao meu orientador, prof. Hélio Chacham, pela confiança em mim depositada ao longo destes anos, paciência, dedicação, orientação segura e competente deste trabalho.

Ao CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro.

À todos os funcionários do departamento de física da UFMG, pelo suporte e boas condições de trabalho e em especial à Marluce e à Ieda por sempre estarem disponíveis a ajudar. Não posso deixar de mencionar a Shirley, sempre eficiente e simpática nos seus serviços na biblioteca.

À todos os alunos e professores da UFMG, que me receberam com muita simpatia nesta instituição. Agradeço em especial aos alunos e professores do grupo de estrutura eletrônica, pelo incentivo, boas conversas, momentos de descontração e estudo.

Agradeço ao prof. Ronaldo Junio Campos Batista, pelas dicas sempre úteis, boas conversas e colaboração e também à profa. Viviane Costa Felicissimo pela colaboração em um de nossos trabalhos.

À todas as pessoas que colaboraram para minha formação, em especial ao prof José Pimentel de Lima, pelo exemplo de integridade e incentivo desde o início desta caminhada.

Aos meus amigos Maurisan, André e Irismar pela boa convivência e amizade de longos anos e claro à todos os integrantes do PEC, que sempre ajudaram a fazer do 302 um cantinho do Piauí em Minas!

À minha noiva, Luciana, pelo amor, companheirismo, compreensão pelos momentos de ausência e pelo apoio de sempre.

À minha família. Meus Pais, Manoel e Zilmar e meus irmãos, Aleksande e Isabel, pelo amor, formação moral, pelo carinho e apoio nos momentos não tão fáceis.

À Deus, para Sua honra e glória

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de Símbolos	xi
Trabalhos Publicados e Submetidos	xii
1 Introdução	1
2 Metodologia	4
2.1 Cálculos de primeiros princípios	4
2.1.1 A aproximação de Born-Oppenheimer	5
2.1.2 Teoria do funcional da densidade	8
2.1.3 Teoria do pseudopotencial	14
2.1.4 Combinação linear de orbitais atômicos-método LCAO	16
2.1.5 Condições periódicas de contorno	17
2.1.6 Implementação da metodologia de primeiros princípios	18
2.2 Método de Monte Carlo	20
2.2.1 O problema do caminho aleatório	22
2.2.2 Algoritmo de Metrópolis	24
2.2.3 Resfriamento simulado	28
2.2.4 Modelo de energia de ligação entre primeiros vizinhos	30
2.2.5 O método na prática	31
3 Nanotubos e camadas de B-C-N	34
3.1 Nanotubos de carbono e o grafeno	34
3.1.1 Propriedades estruturais	36
3.1.2 Propriedades eletrônicas	38

3.2	Nanotubos BN	39
3.3	Nanotubos e camadas de B-C-N	40
3.4	Metodologia e modelos utilizados	41
3.5	Resultados	47
3.5.1	Propriedades estruturais: segregação	47
3.5.2	Efeitos da segregação nas propriedades eletrônicas	49
3.5.3	Efeitos da estequiometria nas propriedades eletrônicas	52
3.6	Conclusões	55
4	Sistemas condensados de nanopartículas de Ouro: Propriedades estruturais e eletrônicas	57
4.1	Introdução	57
4.2	Metodologia	58
4.3	Resultados	60
4.3.1	Propriedades estruturais	60
4.3.2	Propriedades eletrônicas: poucos dopantes	62
4.3.3	Efeitos da dimensionalidade	64
4.3.4	Propriedades eletrônicas: alta concentração de dopantes	65
4.3.5	Um modelo para o material	67
4.4	Conclusões	70
5	Conclusões	71
5.1	Conclusões	71
A	Campos elétricos dependentes do tempo no SIESTA	73
B	Estimativa do erro na integração de Monte Carlo	78
	Referências bibliográficas	80

Lista de Figuras

2.1	Ciclo de autoconsistência para a solução da equação de Kohn-Sham	13
2.2	Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real	15
2.3	Condições periódicas de contorno aplicadas em sistemas onde a simetria cristalina foi quebrada.	18
2.4	Ilustração do método de Monte Carlo na prática	21
2.5	Passos na execução do algoritmo de Metrópolis.	27
2.6	Esquema de como funciona o algoritmo de resfriamento simulado	30
2.7	O resfriamento simulado foge dos mínimos locais	31
2.8	Comparação entre as energias de formação para estruturas em folhas de $B_xC_yN_z$ calculadas com o modelo de energia de ligação e com os cálculos de primeiros princípios	32
2.9	Supercélula de 96 átomos na qual escolhemos aleatoriamente um átomo e seus primeiros vizinhos	33
3.1	Nanotubos de carbono no artigo original de Iijima	35
3.2	Elementos geométricos importantes em um nanotubo	36
3.3	Tipo de borda de um nanotubo	37
3.4	Zona de Brillouin do grafeno	38
3.5	Imagem de HRTEM de um filme de B-C-N	41
3.6	Modelo de camada e de nanotubo	42
3.7	Estruturas iniciais em folhas de $B_xC_yN_z$ consideradas neste trabalho	44
3.8	Geometria das camadas e nanotubos para a amostra c . Nanotubo <i>armchair</i> . . .	45
3.9	Geometria das camadas e nanotubos para a amostra c . Nanotubo <i>zigzag</i>	46
3.10	Energias totais das estruturas iniciais depois de otimizadas	47
3.11	Diversos estágios do processo de resfriamento simulado para a amostra a	48
3.12	Evolução DOS para a amostra c	50
3.13	Estrutura de bandas B-C-N (4,4) para a amostra c em três estágios da simulação	51

3.14	Estrutura de bandas B-C-N (6,0) para a amostra <i>c</i> em três estágios da simulação	52
3.15	PDOS nos átomos B, C e N para a amostra <i>c</i> no estágio final	53
3.16	PDOS para a amostra <i>e</i>	54
3.17	PDOS para a amostra <i>f</i>	55
3.18	PDOS para a amostra <i>g</i>	56
4.1	Micrografia FE-SEM de filmes de nanopartículas de ouro	58
4.2	Cristal fcc de nanopartículas Au ₃₈ (SCH ₃) ₂₄ - 1 dopado	59
4.3	Estruturas das nanopartículas Au ₃₈ (SCH ₃) ₂₄ - 1 , Au ₃₈ (SCH ₃) ₂₄ - 2 e Au ₂₅ (SCH ₃) ₁₈	60
4.4	Energia relativa do sistema Au ₃₈ (SCH ₃) ₂₄ - 1 como função da distância	61
4.5	Variação de E_F e da carga na nanopartícula em função do número de dopantes .	63
4.6	Cristal 2D de nanopartículas de ouro	64
4.7	Aplicação do modelo desenvolvido para descrever as propriedades da nanopartícula Au ₃₈ (SCH ₃) ₂₄ - 1	65
4.8	Aplicação do modelo desenvolvido para descrever as propriedades da nanopartícula Au ₃₈ (SCH ₃) ₂₄ - 2	66
4.9	Aplicação do modelo desenvolvido para descrever as propriedades da nanopartícula Au ₂₅ (SCH ₃) ₁₈	67
4.10	Densidade de estados (DOS) do cristal fcc de Au ₃₈ (SCH ₃) ₂₄ - 1	68
A.1	Diagrama esquemático de uma dinâmica molecular utilizando forças calculadas via primeiros princípios.	74
A.2	Diagrama esquemático de uma dinâmica molecular utilizando forças calculadas via primeiros princípios com intensidade do campo elétrico variável em cada passo de dinâmica.	75
A.3	Reação de tautomerização da porfirina	76
A.4	Variação do <i>gap</i> da porfirina durante a interação com $\mathbf{E}(t)$	77

Lista de Tabelas

2.1	Influência da variação da energia para a mudança de estado em um dado sistema	26
3.1	O ângulo entre os vetores \mathbf{a} e \mathbf{C} definem o tipo de nanotubo	37
3.2	Características das amostras teóricas de B-C-N	43
4.1	Diferença de energia entre a posição \mathbf{B} mais estável próxima à superfície da nanopartícula e as posições \mathbf{A} e \mathbf{C}	62

Lista de Símbolos

$RAND$	-	Número aleatório
Δ	-	Variação de uma determinada grandeza
β	-	Definido como $\frac{1}{k_B T}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta
n_N	-	Número de átomos de nitrogênio
n_B	-	Número de átomos de boro
n_C	-	Número de átomos de carbono
E_F	-	Energia de Fermi
$\mathcal{D}_\alpha(\varepsilon)$	-	Densidade de estados projetada no sítio de átomo α
\mathcal{G}_α	-	Soma das populações de Mulliken nos sítios do tipo α
HRTEM	-	<i>High-resolution transmission electron microscopy</i>
FE-SEM	-	<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>

Trabalhos Publicados

1. V. C. Felicíssimo; J. da Rocha Martins; I. S. Boldt; H. Chacham. Molecular switches activated by electromagnetic pulses: First-principles calculations. *Phys. Rev. A*, **80**:063410, 2009.
2. J. da Rocha Martins; R. J. C. Batista; H. Chacham. Doped assemblies of Au nanoparticles: structural and electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, **132**:11929, 2010.
3. J. da Rocha Martins; H. Chacham. Disorder and Segregation in $B_xC_yN_z$ Graphene-Type Layers and Nanotubes: Tuning the Band Gap. *ACS Nano*, **5**:385, 2011.

Capítulo 1

Introdução

Nesta tese mostraremos alguns resultados para estudo de dois sistemas nanoestruturados com propriedades eletrônicas ajustáveis. Estudamos dois sistemas diferentes. O primeiro sistema consiste de camadas e nanotubos do tipo $B_xC_yN_z$, onde estudamos propriedades estruturais e efeitos de desordem nas propriedades eletrônicas tanto de nanotubos como em folhas de espessura monoatômica. Camadas e nanotubos B-C-N têm sido estudados recentemente devido as suas interessantes propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas. Este sistema tem faixa proibida e outras propriedades que são intermediárias entre o carbono puro e o BN. Resultados experimentais recentes mostram que propriedades ópticas e eletrônicas não dependem somente da estequiometria, mas também de aspectos estruturais. O segundo sistema consiste em cristais de nanopartículas de ouro, dopados com moléculas tipo hexafluorofosfato e tetrabutylamônio. A dopagem altera as propriedades do sistema, com alterações na estrutura eletrônica a partir de determinadas concentrações de dopantes. Um modelo analítico foi proposto para descrever os resultados. Este sistema de nanopartículas dopado apresenta propriedades bem singulares quando comparado às propriedades de materiais *bulk* tradicionais. Elas podem cristalizar-se em formas variadas e devido ao grandes espaços vazios entre nanopartículas vizinhas existe a viabilidade de dopagem controlável e reversível. Resultados recentes mostram que é possível construir barreiras Schottky controlável entre um filme de nanopartículas e uma superfície semicondutora [1].

Utilizamos métodos diversos para estudar os problemas descritos brevemente acima. Os métodos de simulação utilizados em física da matéria condensada dependem do sistema a ser estudado. Dentre as principais técnicas de simulação, destacam-se a dinâmica molecular e a simulação de Monte Carlo. A dinâmica molecular é uma técnica simples, baseando-se nas equações de movimento clássicas das leis de Newton. Na simulação de Monte Carlo, não há ordem temporal na simulação, gerando-se as configurações do sistema com base nos postula-

dos da mecânica estatística de equilíbrio, que associam a probabilidade da existência de um determinado estado ao fator de Boltzmann para aquela configuração.

Usualmente, em cálculos de dinâmica molecular ou de Monte Carlo, utilizamos modelos parametrizados para expressar a energia total do sistema em função das coordenadas atômicas. Por outro lado, fundamentados nos postulados da mecânica quântica, podemos obter as energias totais de um sistema sem o uso de nenhuma parametrização. Esses são os cálculos por primeiros princípios. Nesse ponto, inserimos a teoria do funcional da densidade, onde o objeto fundamental deixa de ser a função de onda total ψ e passa a ser a densidade eletrônica total, ρ . Assim, a integração da equação de Schrödinger de um sistema de N elétrons pode ser substituída pela minimização de um funcional da densidade eletrônica com três variáveis, ao invés das $3N$ variáveis se esta fosse escrita em termos da função de onda (sem considerar ainda o grau de liberdade de spin). A teoria foi proposta por Hohenberg e Kohn [2], que valeu o prêmio Nobel de Química a Walter Kohn em 1998. Um avanço importante na aplicação da teoria foi feita em 1965 por Kohn e Sham [3]. A teoria do funcional da densidade (DFT-*density functional theory*) se tornou o método mais eficiente para cálculos estruturais e de propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas moleculares e cristalinos.

O texto está organizado em capítulos, da seguinte forma: no primeiro capítulo temos esta introdução. No segundo capítulo desenvolvemos a metodologia utilizada no trabalho. Trataremos de cálculos via metodologia de primeiros princípios fazendo um estudo da teoria do funcional da densidade. Trataremos, de maneira breve, do método de Monte Carlo e do algoritmo de Metrópolis. No terceiro capítulo apresentaremos os resultados obtidos para o estudo das propriedades estruturais e discutiremos a influência da desordem na estrutura eletrônica para algumas amostras teóricas de $B_xC_yN_z$ (na forma de camadas monoatômicas e nanotubos) com variadas concentrações de boro, carbono e nitrogênio. Os resultados que estão discutidos neste capítulo estão publicados na forma de artigo na revista ACS Nano (Disorder and Segregation in $B_xC_yN_z$ Graphene-Type Layers and Nanotubes: Tuning the Band Gap. *ACS Nano*, **5**:385, 2011). No quarto capítulo aplicamos cálculos por primeiros princípios para estudar as mudanças nas propriedades de um sistema de nanopartículas de ouro devido a adição de moléculas dopantes aceitadoras e doadoras. Nós consideramos como doadoras de elétrons moléculas de tetrabutilamônio $(C_4H_9)_4N$ e como aceitadoras de elétrons moléculas de hexafluorofosfato (PF_6) . Nós obtivemos as propriedades estruturais e eletrônicas, e especificamente, a dependência do nível de Fermi E_F com a concentração de dopantes. Nós também apresentamos um modelo analítico que é capaz de reproduzir os resultados dos cálculos por primeiros princípios, tanto para a transferência de carga como para o nível de Fermi como função do número de moléculas dopantes. O modelo e seus resultados são consistentes com a estrutura eletrônica

do material obtida via cálculos por primeiros princípios. Os resultados que estão discutidos neste capítulo estão publicados na forma de artigo na revista JACS (Doped assemblies of Au nanoparticles: structural and electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, **132**:11929, 2010). No quinto e último capítulo discutimos as conclusões do trabalho.

Adicionalmente, implementamos uma modificação do código computacional SIESTA. O SIESTA trata por padrão campos elétricos estáticos. Propusemos uma modificação no código para analisar como um sistema comporta-se diante da interação com um campo elétrico externo que varia no tempo (um pulso de laser, por exemplo). Estudamos a reação de tautomerização do hidrogênio em porfirina induzida por pulsos eletromagnéticos. As ideias centrais da modificação no código SIESTA estão discutidas no apêndice A. Os resultados deste trabalho estão publicados na revista Physical Review A (Molecular switches activated by electromagnetic pulses: First-principles calculations. *Phys. Rev. A*, **80**:063410, 2009). Adicionamos, também, o apêndice B com detalhamentos do cálculo do erro no cálculo Monte Carlo.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Cálculos de primeiros princípios

Para determinarmos as propriedades de uma molécula ou sólido, a metodologia empregada depende do sistema a ser estudado. Nem sempre é conveniente empregar a mecânica quântica em alguns sistemas (como sistemas em meio aquoso, por exemplo), onde cálculos por primeiros princípios poderiam ter um alto custo computacional e nos quais uma aproximação clássica já fornece resultados úteis. De um ponto de vista mais fundamental, um sistema formado por átomos pode ser descrito pelo hamiltoniano H :

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|},$$

onde:

- $-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2$ é o operador energia cinética eletrônica;
- $-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2$ é o operador energia cinética dos núcleos;
- $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ é a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons;
- $\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$ é a interação entre os núcleos;
- $-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}$ é a interação de Coulomb atrativa entre os elétrons e os núcleos atômicos.

O hamiltoniano foi convenientemente escrito em unidades atômicas, onde valores unitários são definidos para a constante de Planck, a carga elementar, a massa do elétron, para o raio do átomo de hidrogênio e para energia entre dois elétrons separados por um raio do átomo de hidrogênio (os últimos com unidades chamadas de Bohr e Hartree respectivamente).

A solução explícita do hamiltoniano H é inviável analiticamente e uma série de aproximações são necessárias para que a solução deste hamiltoniano seja tratável para um determinado sistema de interesse. Uma aproximação muito útil e conveniente é a aproximação de Born-Oppenheimer, onde separamos a solução da parte nuclear da solução da parte eletrônica (útil em muitos casos). Trataremos da aproximação de Born-Oppenheimer na próxima seção.

2.1.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

Sabemos dos postulados da mecânica quântica que os estados de um dado sistema físico são descritos pela equação de Schrödinger:

$$\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_i, t)}{\partial t} = \widehat{H}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t) \Psi(\mathbf{r}_i, t). \quad (2.1)$$

onde o índice i abrange tanto coordenadas eletrônicas quanto nucleares. O operador \widehat{H} é a função hamiltoniana do sistema, com a substituição de \mathbf{r} e \mathbf{p} pelos respectivos operadores seguindo as regras de quantização. Se o operador \widehat{H} é independente do tempo t , podemos propor a separação de variáveis

$$\Psi(\mathbf{r}_i, t) = \psi(\mathbf{r}_i) \chi(t). \quad (2.2)$$

Fazendo essa substituição na equação de Schrödinger dependente do tempo, temos a separação entre a parte espacial e temporal, obtendo a equação de Schrödinger independente do tempo para os estados estacionários:

$$\widehat{H} \psi(\mathbf{r}_i) = E \psi(\mathbf{r}_i), \quad (2.3)$$

onde E representa os autovalores de energia do sistema e \widehat{H} é o hamiltoniano descrito no início da seção 2.1. Vamos, por comodidade, definir para o hamiltoniano a seguinte convenção:

- $\widehat{T} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2;$
- $\widehat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2;$
- $\widehat{U} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|};$

- $\hat{V}_N = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|};$
- $\hat{V} = - \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}.$

Com a notação definida acima, vamos escrever o nosso hamiltoniano da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N, \quad (2.4)$$

onde \hat{H}_e é dado por $\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}$ e o chamamos de hamiltoniano eletrônico. Uma propriedade desse hamiltoniano é que ele e o operador posição nuclear formam um CSCO (conjunto completo de observáveis comutantes) [4], ou seja, eles podem ser diagonalizados pelo mesmo conjunto de autovetores:

$$[\hat{H}_e, \mathbf{R}] = 0. \quad (2.5)$$

Dessa maneira, os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para um dado \mathbf{R} , isto é:

$$\hat{H}_e \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.6)$$

onde $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é o estado eletrônico e $\varepsilon(\mathbf{R})$ a respectiva energia. Como $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ forma uma base de autovetores, podemos expressar o estado geral $\psi(\mathbf{r})$ nessa base:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum \phi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.7)$$

Podemos, então, substituir o resultado acima na equação de Schrödinger do nosso sistema:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N) \sum \phi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum \phi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.8)$$

Chamaremos $E_m(\mathbf{R})$ a soma da energia eletrônica e a energia de repulsão nuclear. Sabemos como o operador energia eletrônica e o operador repulsão nuclear operam nos estados $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, pois eles formam um CSCO. Assim, a equação de Schrödinger pode ser escrita na forma:

$$(\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R}) - E) \sum \phi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0. \quad (2.9)$$

No operador \hat{T}_N , podemos usar a identidade $\nabla^2 AB = A \nabla^2 B + 2 \nabla A \nabla B + B \nabla^2 A$ (veja a referência [5]) e multiplicar a equação 2.9 pelo conjugado de $\varphi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e integrar em todo o espaço de coordenadas. Executando essas operações, obteremos a seguinte expressão:

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi(\mathbf{R}) + (E_m(\mathbf{R}) - E)\phi(\mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left(2 \int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \cdot \nabla_A + \int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right) \phi(\mathbf{R}).$$

Escrevendo essa equação de uma maneira mais conveniente, encontramos:

$$\left(-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_m(\mathbf{R}) \right) \phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R}) + \sum C(\mathbf{R}, \nabla) \phi(\mathbf{R}), \quad (2.10)$$

onde definimos

$$C = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left[\left(\int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right) \nabla_A + \frac{1}{2} \int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right] \phi(\mathbf{R}).$$

A equação 2.10 é bem sugestiva. Ela nos mostra que podemos obter uma equação para o movimento dos núcleos independente da equação de Schrödinger eletrônica, bastando que para isso os coeficientes C sejam zero. Dadas essas condições, definimos a aproximação de Born-Oppenheimer:

1. Todos os elementos C não diagonais e os termos adiabáticos diagonais são desprezíveis;
2. os autoestados do sistema podem ser escritos pelo produto $\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$.

As condições acima têm como consequência a separação da equação de Schrödinger 2.3 em uma parte eletrônica e uma nuclear totalmente independentes, com o movimento nuclear ocorrendo em um potencial efetivo que é a energia eletrônica

$$E_m(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}.$$

Os C' s são termos que acoplam estados eletrônicos e determinam a validade da aproximação Born-Oppenheimer. A aproximação é válida desde que não exista um acoplamento significativo entre os estados eletrônicos [6].

Na sua essência, a aproximação Born-Oppenheimer se baseia na ideia de que a massa do elétron é muito menor que a massa do núcleo, de forma que mudanças significativas nos estados

dos elétrons acontecem em escalas de tempo muito menores que as mudanças nos núcleos. A grande maioria dos estudos teóricos utilizam a aproximação Born-Oppenheimer, mas existem estudos considerando alguns contextos onde se pode avançar na aproximação [7, 8].

2.1.2 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade tem se tornado um dos mais populares e úteis métodos para se tratar teoricamente a matéria, como no cálculo de energias de ligação em química e em cálculos de estrutura de bandas em física do estado sólido. O grande sucesso da teoria deve-se em boa parte ao equilíbrio entre precisão e custo computacional, permitindo que cada vez mais sistemas extensos possam ser tratados com a teoria do funcional da densidade. Ao contrário dos métodos tradicionais de química quântica, a teoria do funcional da densidade não é uma outra maneira de se resolver a equação de Schrödinger, nem uma parametrização por resultados empíricos. A teoria do funcional da densidade é algo bem diferente, rigorosa do ponto de vista formal. Dado um sistema de partículas interagentes, mapeamos o problema, de maneira exata, em um problema de partículas não interagentes muito mais simples. Essa metodologia é empregada em muitos campos e para resolver diversas variedades de problemas.

O que é a teoria do funcional da densidade

Para obtermos uma ideia simples do que é a teoria do funcional da densidade, relembremos alguns conceitos de mecânica quântica. Em mecânica quântica, a informação possível de um dado sistema está contida na função de onda do sistema, ψ . Esta função de onda é calculada através da equação de Schrödinger, desconsiderando efeitos relativísticos. Para um sistema de muitos elétrons movendo-se em um potencial $v(\mathbf{r})$ a equação de Schrödinger tem a forma

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N),$$

onde N é o número de elétrons e $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ é a interação entre elétrons. Como já discutido anteriormente, os operadores interação entre elétrons e energia cinética têm a mesma forma para qualquer sistema não relativístico. Dessa maneira, uma molécula ou sólido difere apenas pelo potencial $v(\mathbf{r}_i)$.

Pelo método tradicional, via equação de Schrödinger, nosso método se resume à sequência

$$v(\mathbf{r}_i) \implies \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \implies \langle \psi | \dots | \psi \rangle,$$

ou seja, especificando-se o potencial, encontramos a função de onda via equação de Schrödinger e calculamos os observáveis com o valor médio dos operadores.

A teoria do funcional da densidade é uma alternativa versátil para resolver o mesmo problema. A teoria do funcional da densidade, DFT, baseada em dois postulados, promove a densidade $\rho(\mathbf{r})$ à variável chave, na qual o cálculo de todos os outros observáveis podem ser baseados e o estado fundamental é dado pela minimização de um funcional energia que depende da densidade eletrônica. O método da teoria do funcional da densidade se resume na sequência

$$\rho(\mathbf{r}) \implies \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \implies v(\mathbf{r}_i),$$

ou seja, o conhecimento da densidade $\rho(\mathbf{r})$ implica no conhecimento da função de onda e do potencial e dessa maneira de todos os outros observáveis.

Teoremas de Hohenberg e Kohn

A teoria do funcional da densidade está baseada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. Os dois teoremas nos dão as bases para as afirmações do parágrafo anterior e fundamentam o DFT. Os dois teoremas serão enunciados a seguir.

Teorema 1 (Primeiro teorema de Hohenberg e Kohn) *A energia potencial externa $v(\mathbf{r}_i)$ sentida pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Teorema 2 (Segundo teorema de Hohenberg e Kohn) *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental.*

Dos teoremas de Hohenberg e Kohn podemos retirar as seguintes afirmativas:

1. A função de onda do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental ρ_0 , $\psi_0 = \psi_0[\rho_0]$. Como consequência, o valor esperado no estado fundamental de qualquer observável, O , é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental:

$$O = O[\rho_0] = \langle \psi[\rho_0] | O | \psi[\rho_0] \rangle.$$

2. A energia do estado fundamental

$$E = E[\rho_0] = \langle \psi[\rho_0] | H_e | \psi[\rho_0] \rangle,$$

tem a propriedade do princípio variacional

$$E = E[\rho_0] \leq E = E[\rho'],$$

para $\rho_0 \neq \rho'$. Assim, o cálculo do valor esperado de um hamiltoniano com uma função tentativa ψ' , que não é a função de onda do estado fundamental, ψ_0 , nunca fornecerá uma energia menor que a energia do estado fundamental:

$$E = E[\psi_0] = \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi' | H_e | \psi' \rangle = E[\psi'].$$

3. A energia cinética e as energias de interação de Coulomb não relativísticas são representadas por operadores universais

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho],$$

onde T e U são funcionais universais, independentemente de $v(\mathbf{r})$. Por definição, T e U são os valores esperados dos operadores \hat{T} e \hat{U} . Por outro lado a energia potencial é o valor esperado

$$V[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}),$$

que não é universal, devido à dependência em $v(\mathbf{r})$. Conhecido $v(\mathbf{r})$, o funcional $V[\rho]$ é conhecido explicitamente.

As demonstrações dos teoremas de Hohenberg e Kohn podem ser encontradas em vários livros específicos sobre estrutura eletrônica de moléculas e sólidos e é relativamente simples [6].

Equações de Kohn-Sham

O teorema de Hohenberg-Kohn nos garante que podemos utilizar a densidade eletrônica como variável para determinar a energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons interagentes. Porém ele não nos fornece um esquema computacional útil. Isto é possível através do formalismo de Kohn-Sham. Vamos escrever o funcional energia em função da densidade

eletrônica, conforme garante o teorema de Hohenberg-Kohn:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + H_e[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.11)$$

A proposta de Kohn e Sham, em 1965 [3], foi em tratar o termo H_e de uma maneira diferente. O termo pode ser escrito na forma

$$H_e[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + U_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})],$$

onde $T = T_s - T_c$ e E_{xc} contém termos de T_c e $U - U_H$. O subscrito s é relativo a um sistema de elétrons não interagentes e o subscrito c é relativo a correlação eletrônica. O termo U_H é por definição a energia de Hartree e T_s é a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes com a mesma densidade do sistema real. Podemos, agora, escrever o funcional energia explicitamente:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \psi^* \frac{-\vec{\nabla}_i^2}{2} \psi d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

A densidade eletrônica do estado fundamental é obtida fazendo:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.13)$$

Para obtermos as equações que descrevem o estado fundamental do sistema, aplicamos o princípio variacional, minimizando a energia com o vínculo de número de partículas N constante. O problema é equivalente a encontrar o extremo de um funcional $L[\rho]$, definido por

$$L[\rho] = E[\rho] - \varepsilon \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right). \quad (2.14)$$

Fazendo $\frac{\delta L[\rho]}{\delta \rho} = 0$ na equação 2.14 obtemos

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

A equação 2.15 foi obtida de maneira exata e é análoga à equação de Schrödinger de uma

partícula, sujeita a um potencial efetivo, v^{KS} da forma

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.16)$$

Podemos tomar a equação 2.15 e multiplicá-la à esquerda por ψ^* e integrá-la em todo o espaço e obtemos

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Comparando 2.17 com o funcional energia 2.12 obtemos a energia total eletrônica:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{E_{xc}}{\rho} - \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] d^3\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

A equação de Kohn-Sham 2.15 deve ser resolvida de maneira autoconsistente. Parte-se de uma densidade inicial, obtém-se o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para obtenção dos autovetores e autovalores. Assim podemos obter uma nova densidade eletrônica e o processo continua até atingir a convergência. Isso é mostrado no diagrama esquemático da figura 2.1.

Para resolver a equação de Kohn-Sham precisamos conhecer o termo de troca e correlação E_{xc} . Aproximações são feitas nesse termo para que possamos resolver a equação de Kohn-Sham. Discutiremos isso na próxima seção.

Aproximações para o funcional troca-correlação E_{xc}

Para implementarmos de fato o formalismo de Kohn-Sham faz-se necessário utilizar uma aproximação para o potencial de troca-correlação. A primeira aproximação sugerida foi a LDA, *local density approximation*. Esta ignora os aspectos não locais de $E_{xc}[\rho]$ e assume que ele pode ser aproximado por

$$E_{xc} = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.19)$$

ou seja, o funcional é uma integral simples de alguma função ϵ_{xc} da densidade eletrônica ρ . Devemos, agora, determinar essa função. Partindo das ideias mais simples, devemos procurar um sistema onde este funcional pode ser exato. O sistema em questão é um gás homogêneo de elétrons livres. As energias cinética e de troca desse sistema são parametrizadas de maneira simples pois ρ é constante. A energia de correlação pode ser extraída de cálculos de Monte Carlo, combinados com valores limites conhecidos.

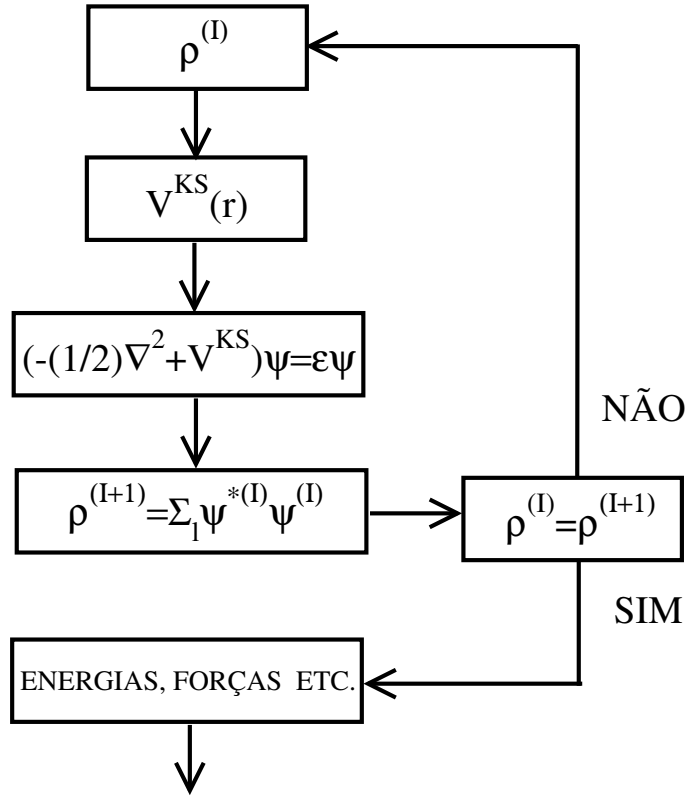


Fig. 2.1: Ciclo de autoconsistência para a solução da equação de Kohn-Sham.

A aproximação de densidade local foi introduzida por Kohn e Sham em 1965. Para átomos e moléculas, a energia de troca é subestimada em torno de 10% na aproximação LDA, e a energia de correlação é superestimada por um fator 2 ou 3 [6]. Uma vez que para muitos sistemas a troca é da ordem de dez vezes maior que a correlação, a energia de troca e de correlação é subestimada em torno de 7%. Uma falha conhecida do LDA é a predição de que a energia da estrutura não magnética do ferro é levemente menor que a energia de estados magnéticos. De maneira similar, potenciais de ionização não são bem descritos por LDA. Entretanto, comprimentos de ligação são bem descritos pela aproximação de densidade local.

Em sistemas reais a densidade não é homogênea. Um refinamento do método LDA normalmente utilizado no formalismo DFT é expressar o funcional E_{xc} em termos da densidade e do gradiente da densidade eletrônica. Essa aproximação é conhecida como expansão generalizada de gradientes (GGA, *generalized gradient approximation*), onde a energia de troca e correlação pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (2.20)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{xc} . As mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof [9], de Lee-Yang-Parr-Beck [10], de Perdew e Wang [11], de Perdew [12] e Beck [13].

Em cálculos incluindo spin a energia de troca e correlação é frequentemente separada em um termo de troca e outro de correlação. O termo de troca é obtido na aproximação de Hartree-Fock para um gás de elétrons livres, e uma aproximação bastante usada para a energia de correlação é baseada em cálculos Monte Carlo, como os feitos por Cerpeley e Alder [14].

As funções de onda dos elétrons próximos ao núcleo são muito localizadas. Devido às rápidas oscilações da função de onda em regiões próximas ao núcleo as soluções da equação de Kohn-Sham para sólidos cristalinos infinitos não são facilmente tratáveis. Como as propriedades físicas dos sólidos são dependentes mais dos elétrons de valência do que dos elétrons mais internos, podemos introduzir a chamada aproximação do pseudopotencial. Veremos a teoria do pseudopotencial na próxima seção.

2.1.3 Teoria do pseudopotencial

Na aproximação do pseudopotencial substituímos os elétrons mais internos e sua forte interação com o núcleo por um pseudopotencial suave, como mostramos na figura 2.2. Vamos agora justificar de maneira mais formal a aproximação do pseudopotencial. Sejam as funções de estados eletrônicos reais de caroço (próximos ao núcleo), $|\phi_c\rangle$, e de valência, $|\phi_v\rangle$. Vamos construir uma pseudofunção de onda $|\chi_v\rangle$ na forma

$$|\chi_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \chi_v \rangle. \quad (2.21)$$

Escrevemos a equação de Schrödinger para os autoestados dos elétrons de valência, que terá a forma

$$T|\phi_v\rangle + V(\mathbf{r})|\phi_v\rangle = \varepsilon|\phi_v\rangle, \quad (2.22)$$

e a equação de Schrödinger para a pseudofunção de onda, com o mesmo autovalor ε da equação 2.22:

$$T|\chi_v\rangle + V_{PS}(\mathbf{r})|\chi_v\rangle = \varepsilon|\chi_v\rangle, \quad (2.23)$$

onde $V_{\mathbf{r}}$ é um potencial, T a parte cinética do hamiltoniano e V_{PS} é o pseudopotencial. Tomando a equação 2.21 podemos obter $|\phi_v\rangle$, que terá a forma

$$|\phi_v\rangle = \left(1 - \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c|\right) |\chi_v\rangle. \quad (2.24)$$

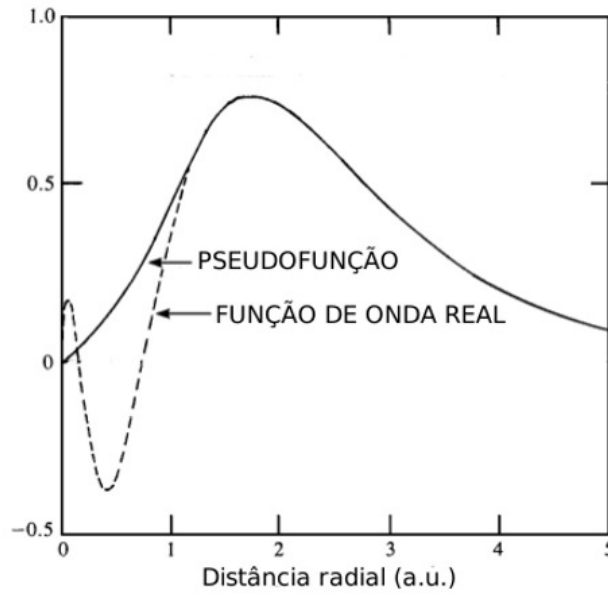


Fig. 2.2: Teoria do pseudopotencial. A função de onda real é substituída por uma pseudofunção de onda. A pseudofunção e a função de onda real são idênticas à grandes distâncias mas para pequenas distâncias a pseudofunção é suave, ao contrário da função de onda real.

Agora, usando o resultado 2.24 na equação 2.22 obtemos a expressão da qual teremos o pseudopotencial, que será

$$T|\chi_v\rangle + \left[V(\mathbf{r}) + (\varepsilon - T - V) \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c| \right] |\chi_v\rangle = \varepsilon|\chi_v\rangle. \quad (2.25)$$

Observando a equação 2.25 obtemos o pseudopotencial V_{PS}

$$V_{PS} = V(\mathbf{r}) + (\varepsilon - T - V(\mathbf{r})) \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|. \quad (2.26)$$

A equação de Schrödinger 2.25 fornece os mesmos autovalores que a equação 2.22 para os elétrons de valência e além disso considera os efeitos dos elétrons de *core* sem a necessidade de calcular explicitamente as funções de onda para os elétrons mais próximos ao núcleo. Isto é uma grande vantagem para cálculos de materiais *bulk* (ou com sistemas moleculares), pois construímos o pseudopotencial de simples átomos isolados e o utilizamos para construir pseudopotenciais para calcular propriedades *bulk*, sem considerar os elétrons de *core* para todos os átomos no sistema *bulk*.

A formulação da teoria do pseudopotencial apresentada até agora é chamada formulação de Phillips e Kleinman [15]. Nesta formulação de pseudopotencial, a possibilidade da pseudofunção de onda ter uma amplitude diferente da função de onda original é um problema. Isto pode levar

a distribuições de carga de valência incorretas, e assim implicar em mudanças nas propriedades das ligações químicas. É importante que fora da região de caroço a função de onda original e a pseudofunção de onda sejam as mesmas. A solução para isso é uma renormalização da pseudofunção de onda de forma que ela obedeça aos critérios necessários para que as propriedades das ligações químicas sejam reproduzidas de maneira coerente. Esta limitação é consequência do tipo de construção do pseudopotencial em geral.

Até aqui fizemos apenas uma discussão geral sobre a ideia de pseudopotencial. Textos mais detalhados sobre a teoria do pseudopotencial podem ser encontrados nas referências desta tese [16, 17, 18].

2.1.4 Combinação linear de orbitais atômicos-método LCAO

A grande maioria dos cálculos de estrutura eletrônica é baseada na teoria de orbitais moleculares em que os estados ψ são escritos em uma dada base. Encontrar uma base que represente bem um orbital molecular pode ser uma barreira pouco trivial. Para resolver esse problema, existem um método conhecido como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, *linear combination of atomic orbitals*). No método LCAO expandimos os autoestados que satisfazem a equação de Kohn-Sham em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizadas sobre os sítios atômicos. Assim, podemos escrever:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\phi_{\mu}\rangle, \quad (2.27)$$

onde $C_{i\mu}$ correspondem aos coeficientes da combinação linear que representarão os orbitais e $|\phi_{\mu}\rangle$ o μ -ésimo orbital atômico.

O objetivo é encontrar um conjunto de coeficientes $C_{i\mu}$ de forma que o funcional energia eletrônica encontre um mínimo, aplicado o teorema variacional. Utilizando a expansão 2.27 e aplicando o princípio variacional, obtemos

$$HC_i = \sum_{\mu}^n SC_{i\mu} \varepsilon_{i\mu}, \quad (2.28)$$

onde S é a matriz de sobreposição, dada por

$$S_{\mu\eta} = \int \phi_{\mu} \phi_{\eta} d\mathbf{v}. \quad (2.29)$$

Escrevendo na forma matricial:

$$[H - \varepsilon_i S]C_i = 0. \quad (2.30)$$

O problema tem solução quando o sistema tiver solução não trivial:

$$\det[H - \varepsilon S] = 0. \quad (2.31)$$

A equação secular 2.31 fornece os autovalores ε_i para um dado k . Dados os autovalores é possível encontrar os coeficientes C_i .

2.1.5 Condições periódicas de contorno

Em cálculos de estrutura eletrônica, física do estado sólido e mecânica estatística é muito comum impor condições de contorno periódicas ao sistema a ser estudado. Aplicar condições periódicas de contorno é uma maneira prática de atacar problemas, visto que isso facilita bastante a solução da maioria deles, tornando mais viável a implementação prática dos algoritmos e mesmo tornando mais viáveis as soluções analíticas. Esta metodologia é ideal para descrever sistemas com algum tipo de periodicidade, tais como cristais. Ao trabalharmos com condições periódicas de contorno em um sólido, o problema consiste em lidar com um número infinito de elétrons em um potencial periódico devido aos núcleos ou íons. Este problema é contornado aplicando o teorema de Bloch à função de onda eletrônica. O teorema estabelece que cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma função de Bloch, definida como

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

onde $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, sendo \mathbf{R} é um vetor de translação do sistema. O teorema de Bloch transforma o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônica no cálculo de um número finito de funções de onda em um conjunto infinito de pontos \mathbf{k} .

Podemos estudar sistemas aperiódicos através de supercélulas periódicas. Para potenciais quaseperiódicos, o teorema de Bloch não é mais válido. O teorema deve ser modificado, podendo ser aplicado à redes quaseperiódicas. Agora, $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ não é mais periódico, e é definido como um conjunto de vetores da rede recíproca. Desta maneira, o desenvolvimento de Fourier de $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ pode ficar restrito a poucos vetores da rede recíproca que dominam o espectro. Estas ideias foram recentemente testadas experimentalmente, comprovando a validade do teorema de Bloch modificado à quasicristais [19].

Condições periódicas de contorno também podem ser aplicadas a casos onde a simetria cristalina é quebrada, como numa superfície e em moléculas (Veja as figuras 2.3(a) e 2.3(b)).

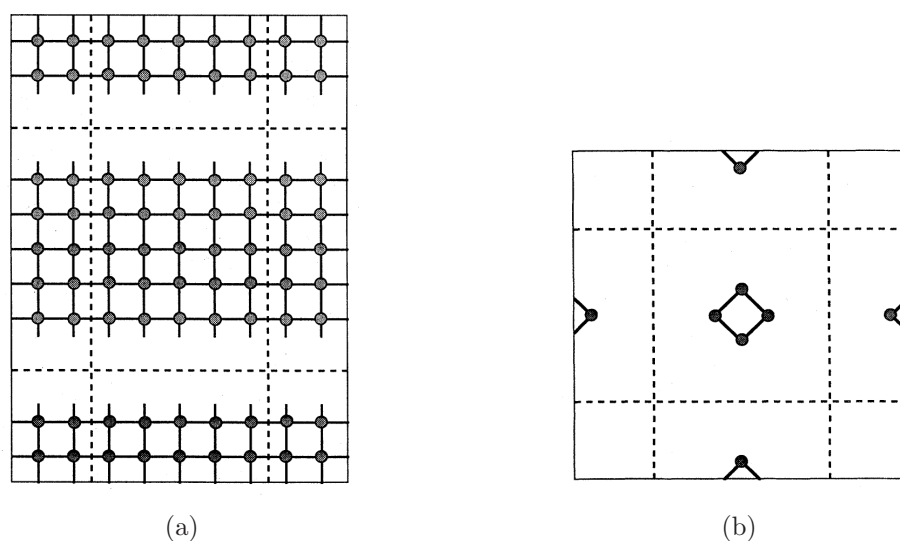


Fig. 2.3: Condições periódicas de contorno aplicadas a sistemas onde a simetria cristalina foi quebrada. Repetimos igualmente em todas as direções os átomos da supercélula, criando átomos "imagens" e ligando os extremos das células e tornando a mesma periódica. Em 2.3(a) temos uma superfície e em 2.3(b) uma molécula [20].

2.1.6 Implementação da metodologia de primeiros princípios

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [21] é um programa de computador que implementa um método para executar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de moléculas e sólidos. Todo o formalismo utilizado na solução é baseado na teoria do funcional da densidade, dentro da aproximação do pseudopotencial. O programa é implementado para resolver de maneira autoconsistente a equação de Kohn-Sham, definida previamente neste capítulo.

O SIESTA pode usar tanto os funcionais de troca e correlação LDA quanto o GGA, incluindo polarização de spin. Os estados eletrônicos de caroço são substituídos por pseudopotenciais de norma conservada [22] na forma Kleinman-Bylander [23], incluindo efeitos relativísticos. Não existem limitações no tamanho da base e os orbitais são tratados numericamente. As forças nos átomos e o tensor *stress* são obtidos do teorema de Hellmann-Feynman [24] e o SIESTA pode também ser usado para relaxação estrutural e simulações de dinâmica molecular de vários tipos.

As equações do DFT são resolvidas autoconsistentemente. Para um dado hamiltoniano, a equação de Schrödinger de uma partícula é resolvida produzindo a energia e a matriz densidade para o estado fundamental. Uma vez que a matriz densidade é obtida, o processo de autoconsistência continua com o cálculo de uma nova matriz hamiltoniana. Termos que en-

volvem integrais sobre dois átomos são calculados como função da distância entre os centros e armazenados em tabelas para uma interpolação posterior. Outros termos são calculados com a ajuda de um *grid* uniforme de pontos no espaço real. Destacamos que o uso de pseudopotenciais, o que elimina estados de caroço, é importante para fornecer funções suaves o bastante para uma integração factível.

As funções de onda no SIESTA são expandidas em uma base formada por pseudo-orbitais atômicos, que são autofunções do pseudo-hamiltoniano atômico $H' = T + V_{PS}$. Estas funções de base são do tipo atômico ou simplesmente uma função radial multiplicada por um harmônico esférico e são feitas finitas, tornando-se zero além de algum raio de corte. Um ponto importante é que a seleção da base pode ser feita utilizando o princípio variacional. Dessa maneira, a minimização da energia com respeito à quaisquer parâmetros da base define esta base por primeiros princípios. Para gerar uma base, três características são importantes: O tamanho da base (número de orbitais por sítio atômico), o seu alcance (raio de corte) e a sua forma radial [25].

Expandimos as funções de onda em uma base numérica. Nesta expansão, o número de orbitais por átomo é importante. O tamanho desta base define a alta ou baixa qualidade do cálculo. A base mínima (*single- ζ*) tem somente uma função radial por momento angular. Uma base melhor é obtida adicionando mais uma segunda função por momento angular e assim obtemos a base *double- ζ* . O segundo orbital pode ser, por exemplo, obtido a partir da expansão em gaussianas de um orbital atômico. Outra possibilidade é partir da diferença entre o orbital atômico original e uma função suave e diferenciável, dentro do mesmo espaço de Hilbert. Estas funções não têm alcance muito longo, sendo limitadas em um determinado ponto por um raio de corte r_c . O uso de funções de alcance limitado na base reduz o número de elementos de matriz do hamiltoniano que devem ser calculados e assim tomamos apenas os elementos do hamiltoniano mais relevantes para um dado problema.

Soluções do hamiltoniano

Temos que resolver a equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

onde substituímos o potencial $v(\mathbf{r})$ por uma contribuição local e outra não local. Aqui aplicamos pseudopotenciais para não considerar os estados de caroço. No SIESTA a parte não local é na forma proposta por Kleinman-Bylander [23]. A parte local em princípio é arbitrária. No SIESTA ela é otimizada para que seja suave e é feita igual ao potencial criado por uma

distribuição de carga positiva da forma

$$\rho^{local}(r) \propto \exp \left[- \left(\frac{\sinh(abr)}{\sinh(b)} \right)^2 \right], \quad (2.34)$$

onde a e b são escolhidos de forma a fornecer uma localização boa no espaço real e uma convergência otimizada no espaço recíproco. Em seguida, escolhemos uma base, que no SIESTA é o produto de uma função radial numérica e um harmônico esférico, limitada por um raio de confinamento. O passo seguinte é reescrever a densidade eletrônica como

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}), \quad (2.35)$$

onde $\rho_0(\mathbf{r}) = \sum \rho_i^N(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ é a soma das densidades eletrônicas de valência dos átomos neutros. Isso é importante para que o hamiltoniano tenha apenas termos de curto alcance. Uma vez obtido o hamiltoniano, obtemos as energias dos autoestados diagonalizando uma equação secular. Resolvida a equação secular, obtemos a energia total e podemos obter as forças sobre os átomos com o cálculo do gradiente da energia total.

Esta seção é uma breve descrição do SIESTA e uma descrição completa pode ser encontrada na literatura [21].

2.2 Método de Monte Carlo

O nome método de Monte Carlo está associado a jogos de roleta, muito comuns em cassinos. A cidade de Monte Carlo, Mônaco, é conhecida pelos seus cassinos onde o jogo é a grande atração. O nome Monte Carlo associado ao método é uma homenagem à Nicolas Metropolis. Tentativas aleatórias são o fundamento de jogos como as roletas, e o processo computacional que utiliza tentativas aleatórias para resolver problemas foi batizado "método de Monte Carlo". A utilização de números aleatórios é a essência do método e por isso a utilização do método de Monte Carlo é muito associada com a solução de problemas estocásticos. Contudo, problemas determinísticos podem ser resolvidos pelo método, como mostraremos nesta seção. O método de Monte Carlo foi desenvolvido por Von Neumann, Ulan e Metropolis no final da segunda guerra mundial para o estudo de difusão de nêutrons [26]. Apesar da necessidade de computadores para a implementação dos algoritmos Monte Carlo, a ideia do método é bem mais antiga que os computadores e inicialmente sua proposta era avaliar o resultado de integrais que não eram solúveis por outros meios.

Vamos utilizar a ideia do método de Monte Carlo para resolver um problema prático. Seja,



Fig. 2.4: Ilustração do método de Monte Carlo na prática. (a) Podemos marcar na areia de uma praia um quadrado com um círculo inscrito. Aleatoriamente, podemos tentar jogar "pedrinhas" ou algo similar dentro do círculo. Alguns objetos cairão dentro do círculo e outros não, cairão entre o círculo e o limite do quadrado. A razão entre as tentativas bem sucedidas e o total de tentativas pode nos fornecer informações sobre a área do círculo. Esse "joguinho" utiliza uma metodologia Monte Carlo.

por exemplo, um quarto de círculo numa porção do plano cartesiano, de raio unitário. Escolhemos aleatoriamente pontos (x,y) do plano. Os pontos x e y ($x > 0, y > 0$) tais que $x^2 + y^2 < 1$ estão dentro da fração de um círculo. Depois de um grande número de tentativas, a razão entre o número de pontos escolhidos aleatoriamente que estão dentro da fração do círculo e o número total de tentativas é a mesma razão entre a área do quarto de círculo e a área de um quadrado, definido tal que $0 < (x, y) < 1$. Definindo N como sendo o número total de tentativas e N' as tentativas que estão dentro da fração do círculo, obtemos:

$$\frac{N'}{N} = \frac{A}{4 * 1 * 1},$$

onde A é a área do círculo. Conhecido o número de tentativas, é possível obter o módulo da área do círculo, ou seja nós resolvemos a integral $\int_0^1 \sqrt{1-x^2} dx$ (Veja a figura 2.4).

Métodos de Monte Carlo são claramente apropriados para descrição de processos estocásticos, mas o método de Monte Carlo pode ser utilizado para solução de problemas determinísticos. Procuramos mapear o problema determinístico em um problema probabilístico, substituindo o problema determinístico por um problema estocástico equivalente, como foi feito no exemplo anterior para o cálculo da área.

Nas linhas anteriores, discutimos um método para resolvermos uma integral que pode nos

fornecer o valor de π . Por exemplo, em uma dimensão, desejamos resolver numericamente a integral

$$S = \int_0^1 f(x)dx.$$

Nós podemos discretizar o intervalo de integração e então a integral pode ser escrita aproximadamente como

$$S = \frac{1}{M} \sum f(x_n) + O(h^2).$$

Nós podemos chegar ao mesmo resultado obtendo x_n com $n = 1, 2, \dots, M$ de um gerador uniforme de números aleatórios, entre $[0, 1]$. Se M é grande, esperamos que x_n seja uma distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$ com flutuações proporcionais a $\frac{1}{\sqrt{M}}$, como mostrado no apêndice B. Logo, a integral pode ser aproximada pela média

$$S \simeq \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M f(x_n),$$

onde x_n é o conjunto dos M pontos do gerador uniforme de números aleatórios na região $[0, 1]$. Observe que os erros na solução da integral ficam restritos as flutuações na distribuição de x_n , independente do número de dimensões em questão. Em geral, com métodos numéricos para o cálculo de integrais dos mais variados (aproximação trapezoidal, regra de Simpson) obtemos um erro da ordem de $n^{-\alpha}$ em uma dimensão e um erro $n^{-\frac{\alpha}{d}}$ em d dimensões (α é o número de medidas). Assim, para valores grandes de d , métodos de Monte Carlo levam a erros menores com o mesmo valor de d .

Textos mais completos e com diversificadas aplicações e técnicas de Monte Carlo são encontrados nas referências [27, 28, 29, 30, 31, 32].

2.2.1 O problema do caminho aleatório

O problema do caminho aleatório (*random walk*) foi introduzido na mecânica estatística em um artigo de Metrópolis e colaboradores [33] sendo uma maneira eficiente de criar eventos aleatórios dada uma função distribuição. O método permite gerar os estados aleatórios se for especificada a função densidade de probabilidade $\rho(x)$, se o espaço tem alta dimensionalidade. Nós não precisamos calcular o valor de $\rho(x)$ para um dado x , sendo suficiente calcular as razões entre os valores de $\rho(x)$ nos pontos x_i e x_j . Podemos construir uma sequência de eventos de forma que a probabilidade de encontrar um novo evento é alguma função do evento anterior ou

que o novo evento não tenha nenhuma dependência de estados anteriores. No nosso trabalho não utilizaremos eventos que têm correlação com estados anteriores. As condições gerais para o caminho aleatório, para uma dada distribuição $\rho(x)$, podem ser resumidos como se segue:

1. Todo ponto x onde $\rho(x) \neq 0$ deve ser acessível;
2. é possível visitar o mesmo ponto qualquer quantidade de vezes;
3. a forma como o ponto x é visitado inúmeras vezes não é periódica.

Estas condições são equivalentes a assumir a hipótese ergódica para o problema. O tamanho do processo de caminho aleatório é importante para definir que as configurações mais relevantes foram exploradas para o problema em questão. O comprimento insuficiente do caminho aleatório é uma fonte muito comum de erros em simulações Monte Carlo.

A matriz estocástica

Seja $p(x_j|x_i)$ a probabilidade condicional de obtermos o estado j dado um estado i em um processo markoviano. O conjunto de todos os $p(x_j|x_i)$ para todas as combinações de i e j pode ser escrito na forma matricial:

$$P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ p_{n1} & \dots & \dots & p_{nn} \end{pmatrix},$$

onde definimos $p(x_j|x_i) \equiv p_{ij}$. Os termos p_{ij} são tais que $p_{ij} \geq 0$, pois eles representam probabilidades e P é normalizado, $\sum_j p_{ij} = 1$. Seja o seguinte vetor:

$$\rho^{(0)} = \{\rho_1^{(0)} \dots \rho_n^{(0)}\},$$

que descreve o estado inicial no qual $\rho_i^{(0)}$ é a probabilidade de encontrar o sistema em um determinado estado i . Cada passo na rede de Markov pode ser encontrado multiplicando este vetor pela matriz estocástica P :

$$\begin{aligned} \rho^{(1)} &= \rho^{(0)}P \\ \rho^{(2)} &= \rho^{(1)}P \\ \vdots & \quad \quad \quad \vdots \\ \rho^{(k)} &= \rho^{(0)}P^k \end{aligned}$$

Fazendo $k \rightarrow \infty$ e repetindo a multiplicação de $\rho^{(0)}$ com P , chegamos a um estado estacionário, dado por:

$$\rho = \rho P,$$

que implica em uma equação de autovalores. Assim, ρ é autovetor de P com autovalor 1.

Princípio do balanço detalhado

Em uma simulação de Monte Carlo, a princípio nós conhecemos a distribuição de probabilidade, mas vimos que a distribuição de probabilidade deve ser gerada de acordo com a matriz estocástica. A distribuição e os elementos da matriz estocástica estão relacionados. Vamos analisar a construção da matriz estocástica. Seja a equação:

$$\sum_i \rho_i p_{ij} = \rho_j.$$

Se nós impusermos a seguinte condição:

$$\rho_i p_{ij} = \rho_j p_{ji},$$

nós obteremos os resultados

$$\sum_i \rho_i p_{ij} = \sum_i \rho_j p_{ji} = \rho_j \sum_i p_{ji} = \rho_j. \quad (2.36)$$

Esta é a condição para que ρ seja autovetor de P com autovalor 1. Este é o chamado princípio do balanço detalhado e garante que $\rho = \rho P$. Esta é uma condição suficiente para construir a matriz estocástica com a distribuição assintótica desejada.

2.2.2 Algoritmo de Metrópolis

O método de Monte Carlo introduzido no início da seção 2.2 é interessante para a solução de problemas que envolvam integrais. Porém, quando o problema envolve cálculos de superfícies de energia o método proposto pode não ser útil, devido à divergências que aparecem no cálculo de energia para pequenas distâncias e em outras situações. A solução do problema foi proposta por Nicholas Metrópolis e colaboradores durante a segunda guerra mundial e posteriormente publicada em 1953 [33]. Metrópolis sugeriu um método geral para produzir variáveis aleatórias com uma dada distribuição de probabilidade. O algoritmo de Metrópolis pode ser

implementado de muitas maneiras. Vejamos uma das maneiras mais comuns para implementar o algoritmo de Metrópolis. Seja um conjunto de pontos no espaço de variáveis \mathbf{X} distribuídas com probabilidade $w(x)$. O algoritmo gera a sequência de pontos $X_0, X_1 \dots$ semelhante aos pontos gerados no problema do caminho aleatório. À medida que os pontos são visitados, nos aproximamos da distribuição desejada. A regra para gerar a sequência é a seguinte: Seja \mathbf{X}_n o ponto inicial da sequência. Para gerar o ponto \mathbf{X}_{n+1} usamos o ponto tentativa \mathbf{X}_t . Este novo ponto pode ser escolhido de maneira conveniente. Este ponto tentativa será aceito ou rejeitado de acordo com a razão

$$r = \frac{w(\mathbf{X}_t)}{w(\mathbf{X}_n)}. \quad (2.37)$$

Se r é maior que um, então o novo ponto é aceito e fazemos $\mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{X}_t$; quando r é menor que um, o novo ponto é aceito com probabilidade r . Este último passo pode ser obtido comparando-se r com um número aleatório η uniformemente distribuído no intervalo $[0, 1]$ e aceitando o novo ponto se $\eta < r$. Se o novo ponto é rejeitado, fazemos $\mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{X}_n$. Podemos gerar toda a sequência repetindo o procedimento. Qualquer ponto arbitrário pode ser usado como ponto inicial da sequência. A função distribuição é arbitrária do ponto de vista formal e apenas devemos obedecer o princípio do balanço detalhado, conforme discutimos anteriormente, para que a matriz estocástica tenha autovalor unitário. A proposta de Metrópolis foi utilizar o fator de Boltzmann como função distribuição. Assim, teremos

$$r = \frac{w(\mathbf{X}_t)}{w(\mathbf{X}_n)} = e^{-\beta(E_t - E_n)}. \quad (2.38)$$

Desta forma, a probabilidade para sair de um ponto n e obter o ponto $n + 1$ da sequência, $P(n \rightarrow n + 1)$, terá a forma

$$P(n \rightarrow n + 1) = \begin{cases} 1, & r > 1 \\ e^{-\beta(E_{n+1} - E_n)}, & r < 1. \end{cases} \quad (2.39)$$

A equação 2.39 nos garante que a tentativa é aceita se a energia do sistema decresce. Esse algoritmo é aplicado com muito êxito em mecânica estatística, onde a função peso do *ensemble* canônico pode ser uma função bem complicada das coordenadas do sistema. Podemos calcular os valores médios de grandezas físicas com o presente método. Um fato interessante é que a função distribuição $e^{-\beta(E_t - E_n)}$ elimina automaticamente os passos menos representativos, de contribuição desprezível. Seja A uma grandeza física da qual queremos uma estimativa de seu valor esperado. Dos postulados da mecânica estatística de equilíbrio, sabemos que o valor

$E_1 < E_0$	$E_1 > E_0$	
	$e^{-\beta\Delta E}$	$e^{-\beta\Delta E}$
A energia do estado 1 é menor que a energia do estado 0. Isto significa que o novo estado 1 é aceito como novo estado 0. A propriedade do novo estado será adicionada à soma envolvida na simulação.	A energia do estado 1 é maior que no estado 0, mas a diferença é pequena e o novo estado é aceito como o novo estado 0 com uma dada probabilidade r . Há um incremento na grandeza calculada devido ao novo estado.	A energia do estado 1 é maior que no estado 0, mas a diferença é grande para que o novo estado seja aceito como o novo estado 0, assim o estado 0 é mantido. A propriedade do estado antigo será adicionada no cálculo.

Tab. 2.1: Influência da variação da energia para a mudança de estado em um dado sistema. A probabilidade de um estado ser aceito ou rejeitado depende da diferença de energias entre os estados.

esperado de A é dado por

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{l=1}^M \frac{A(x_l)e^{-\beta E(x_l)}}{P_s(x_l)}}{\sum_{l=1}^M \frac{e^{-\beta E(x_l)}}{P_s(x_l)}}, \quad (2.40)$$

onde $P_s(x_l)$ é a probabilidade de uma amostra representativa da distribuição. Se a distribuição tem a forma do fator de Boltzmann, a média térmica da grandeza é dada por

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{l=1}^M A(x_l)}{M}. \quad (2.41)$$

Implementação do algoritmo

Como discutimos no início desta seção, o algoritmo de Metrópolis utiliza o fator de Boltzmann $e^{-\beta E}$ como função peso. Agora veremos como o algoritmo é implementado. Dado o sistema em consideração, definimos um estado inicial e calculamos sua energia. Alteramos levemente a configuração desse sistema e analisamos a influência dessa alteração na energia por meio do cálculo da variação de energia ΔE entre os dois estados. Em seguida o novo estado é aceito se ΔE é menor que zero ou será aceito com probabilidade $e^{-\beta\Delta E}$ no caso em que a variação de energia for positiva. Uma análise de como esta variação de energia influencia na probabilidade da mudança do estado é feita na tabela 2.1. No final da execução do algoritmo para um dado

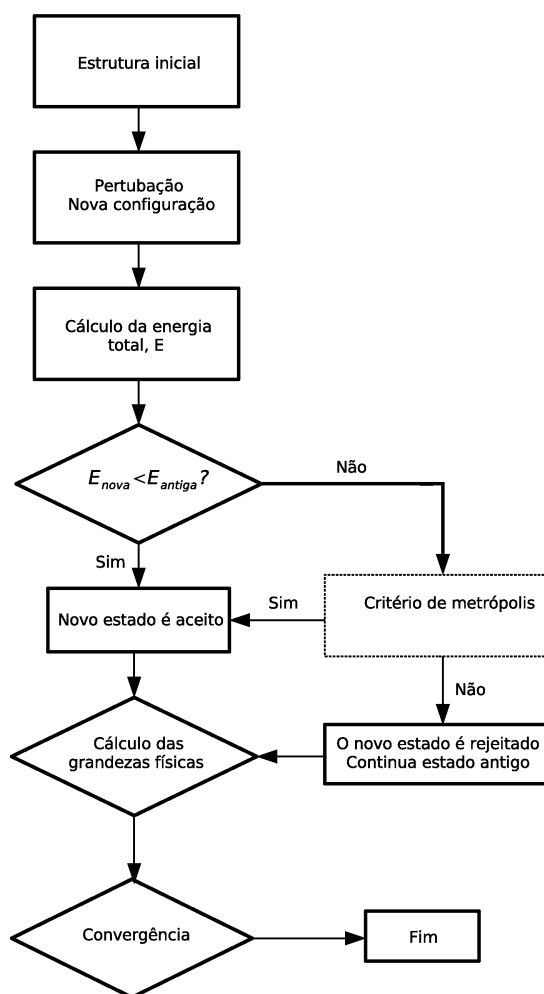


Fig. 2.5: Passos na execução do algoritmo de Metrópolis.

estado, calculamos o valor médio da grandeza física a qual estamos interessados. O processo continua até que a quantidade de passos seja suficiente para que tenhamos uma estabilidade no valor da nossa grandeza desejada.

As alterações no sistema devem ser feitas de maneira aleatória. Vamos escrever uma sequência de passos para descrever o nosso algoritmo:

1. Escolhemos um estado inicial para o nosso sistema;
2. uma perturbação muda levemente o estado inicial do sistema. O sistema passa para um novo estado, de energia diferente;
3. calculamos a energia do sistema;
4. nesse ponto, avaliamos a diferença de energia ΔE entre os estados inicial e o perturbado;

5. se a energia do sistema perturbado for menor que a energia do sistema inicial, o estado perturbado será aceito como novo estado do sistema. Se a energia do sistema perturbado for maior que a energia do sistema inicial, o novo estado será aceito com probabilidade $e^{-\beta\Delta E}$. No caso do novo estado ser rejeitado, o estado anterior continua sendo o estado do sistema;
6. calculam-se as médias das grandezas físicas em questão, no nosso caso a energia. Em cada passo, a parcela referente ao estado atual é adicionado à média.

Um diagrama representando os passos da execução do algoritmo de Metrópolis está mostrado na figura 2.5.

2.2.3 Resfriamento simulado

Um método para procurar o estado de menor energia de um sistema (estado mais estável) utilizando o algoritmo de Metrópolis foi proposto por Kirkpatrick e colaboradores [34]. O método se baseia em um tratamento usado em metalurgia, para alterar as propriedades mecânicas de materiais. Na indústria, a grande utilidade do método é tornar o material mais dúctil. O material é aquecido a uma temperatura elevada e depois lentamente resfriado. Durante o resfriamento, os átomos procuram seus estados mais estáveis, uma configuração de menor energia. Continuando o processo, chega-se a uma configuração de energia mínima, tendendo a um cristal perfeito. A qualidade do processo depende do tipo de material, da temperatura máxima e do tipo de método de resfriamento.

Implementação do algoritmo

A metodologia experimental de resfriamento serviu de base para um processo computacional de otimização. A implementação computacional inicia com uma simulação de Metrópolis Monte Carlo em uma alta temperatura. A uma dada temperatura, a simulação Metrópolis Monte Carlo é executada e um novo estado é encontrado. Em seguida, diminuímos a temperatura e novamente a simulação Metrópolis Monte Carlo é executada para a nova temperatura e o estado mais estável encontrado. A simulação continua, até que a diminuição da temperatura seja suficiente para que a probabilidade do sistema mudar de estado seja pequena e seja alcançada a convergência. Existem várias maneiras para se diminuir a temperatura na simulação, cada uma adequada a uma determinada situação. Na prática, o método de decrescimento linear é o mais utilizado. Um esquema de como funciona o resfriamento simulado é dado na figura 2.6. Vamos compreender o diagrama, descrevendo cada passo da simulação:

1. Escolhemos um estado inicial para o nosso sistema a uma dada temperatura T_0 ;
2. uma perturbação muda levemente o estado inicial do sistema. O sistema passa para um novo estado, de energia diferente;
3. calculamos a energia do sistema;
4. nesse ponto, avaliamos a diferença de energia ΔE entre os estados inicial e o perturbado;
5. se a energia do sistema perturbado for menor que a energia do sistema inicial, o estado perturbado será aceito como novo estado do sistema. Se a energia do sistema perturbado for maior que a energia do sistema inicial, o novo estado será aceito com probabilidade $e^{-\beta\Delta E}$. No caso do novo estado ser rejeitado, o estado anterior continua sendo o estado do sistema;
6. calculam-se as médias das grandezas físicas em questão, no nosso caso a energia. Em cada passo, a parcela referente ao estado atual é adicionado à média;
7. diminuimos a temperatura de acordo com algum método, o linear por exemplo, e reiniciamos o processo até novamente calcularmos a média. O processo continua, até que a convergência nos resultados é atingida, tanto na temperatura mínima que foi atingida e na estabilização das médias das grandezas em questão.

O papel da temperatura inicial é procurar escapar dos mínimos locais da energia, de forma que $k_B T$ segue comparável às barreiras de potencial a serem vencidas, como podemos ver graficamente na figura 2.7. Se observamos o diagrama 2.5, a parte interna do algoritmo de resfriamento simulado nada mais é que o algoritmo de Metrópolis, na qual inserimos um laço de diminuição da temperatura. A número de passos de simulação Monte Carlo necessário para que o mínimo da temperatura seja alcançado próximo à estabilização do sistema não é algo trivial de ser determinado previamente. Esta quantidade de passos tem um valor bem particular para cada sistema, assim como a temperatura inicial necessária para que as barreiras de potencial possam ser vencidas e bem como o método utilizado para variar a temperatura durante o processo de resfriamento.

Para construir o algoritmo Monte Carlo com resfriamento simulado precisamos saber como calcular a energia do sistema. No caso específico do sistema BCN tratado nesta tese, utilizamos um hamiltoniano parametrizado por cálculos de primeiros princípios.

Na próxima seção descreveremos como o método de Monte Carlo foi implementado. Precisamos, antes disso, falar do modelo fundamental para o cálculo das energias totais utilizado pelo nosso programa, o modelo de energia de ligação entre primeiros vizinhos.

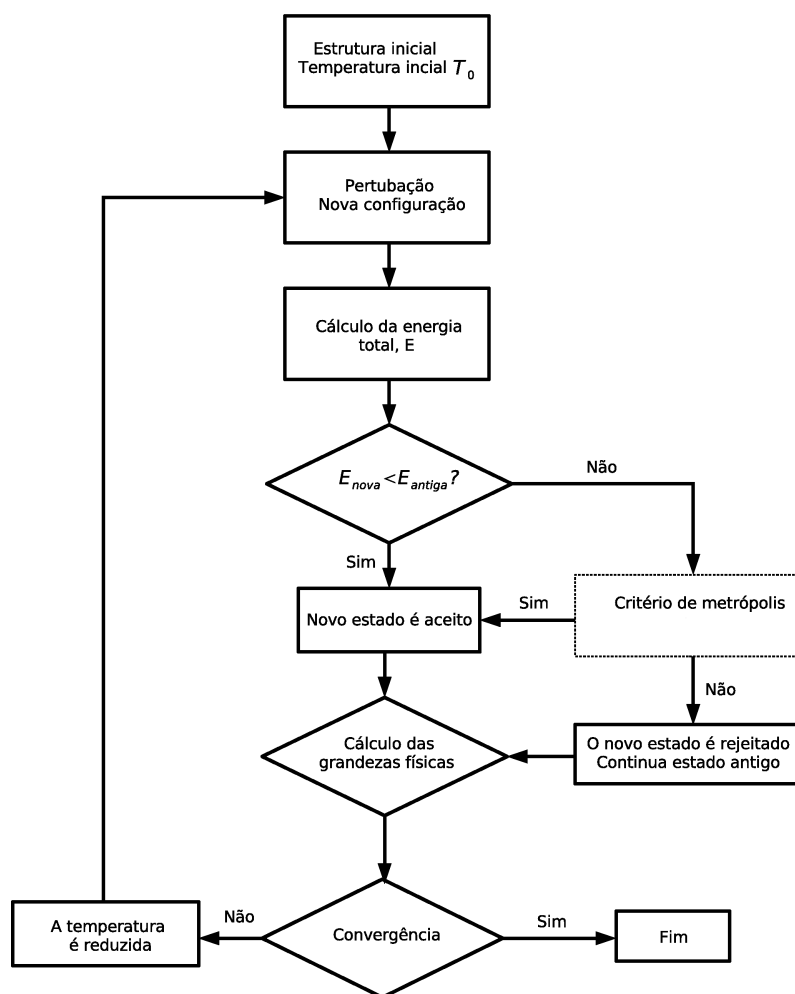


Fig. 2.6: Esquema de como funciona o algoritmo de resfriamento simulado.

2.2.4 Modelo de energia de ligação entre primeiros vizinhos

Em equilíbrio termodinâmico, determinados padrões de ligações entre átomos de carbono, boro e nitrogênio, podem ser favorecidos em folhas de $B_xC_yN_z$. Para analisar a formação destes padrões, utilizaremos nos cálculos de Monte Carlo o modelo de energia de ligação entre primeiros vizinhos, baseado na parametrização de resultados *ab initio*. Os parâmetros relevantes no modelo são as energias de ligação entre possíveis primeiros vizinhos ϵ_{CB} , ϵ_{CN} , ϵ_{BN} , ϵ_{CC} , ϵ_{BB} , ϵ_{NN} . Dessa maneira, podemos aproximar a energia total do modelo pela forma

$$E_{tot}^i = \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha\beta}^i \epsilon_{\alpha\beta}^i, \quad (2.42)$$

onde i é o índice da estrutura, $\alpha, \beta = C, B, N$ e $n_{\alpha\beta}^i$ é o número de ligações $\alpha\beta$ na estrutura. Os parâmetros $\epsilon_{\alpha\beta}$ são parametrizados para reproduzir da melhor forma possível cálculos por

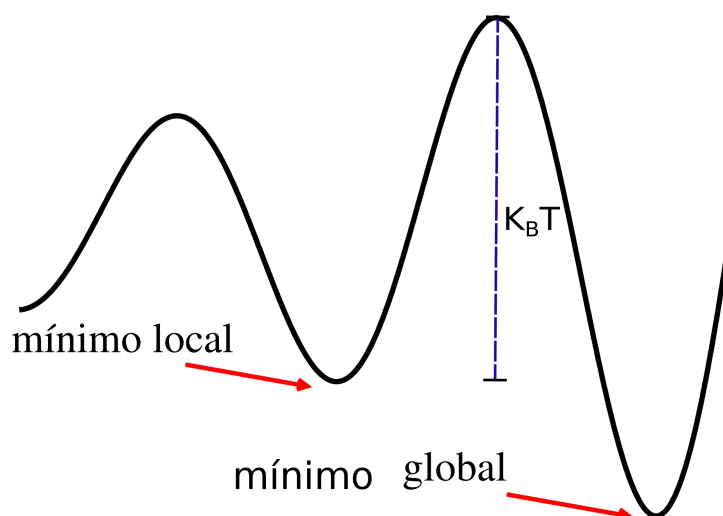


Fig. 2.7: O resfriamento simulado foge dos mínimos locais. Caso $k_B T$ seja maior que a barreira de potencial, o sistema procurará novos mínimos. O objetivo é encontrar o mínimo global.

primeiros princípios para dez estruturas $B_x C_y N_z$ de oito átomos selecionados. Embora efeitos de distorções nas ligações não estejam incluídos explicitamente, eles são considerados implicitamente, através das estruturas otimizadas usadas na parametrização [35]. Na figura 2.8 temos uma comparação de resultados para a energia de formação calculadas com o modelo e com cálculos *ab initio*, extraídas da referência [35]. Vê-se que o modelo dá bons resultados tanto para as dez estruturas para os quais foi parametrizado como para as outras dez estruturas adicionais.

2.2.5 O método na prática

Para utilizarmos o modelo de cálculos das energias totais de estruturas $B_x C_y N_z$ discutidos na subseção 2.2.4, desenvolvemos uma rotina computacional para cálculo da energia total do sistema. Partimos de folhas de grafite, com 96 átomos, onde substituímos alguns átomos de carbono por boro e nitrogênio, obtendo estruturas com concentrações variadas das espécies atômicas. Assim, escolhemos uma configuração aleatória para nossa supercélula inicial e escolhemos, aleatoriamente, uma pequena porção da supercélula, conforme a figura 2.9. Desta pequena célula, selecionamos determinados átomos e os permutamos com átomos primeiros vizinhos, de maneira aleatória. Se a energia da nova configuração for menor que a energia anterior, esta será a nova energia (esta energia é calculada utilizando o modelo de energia de ligação discutido na seção 2.2.4); caso contrário, o novo estado será aceito com probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann. A rotina continua o processo de minimização sorteando

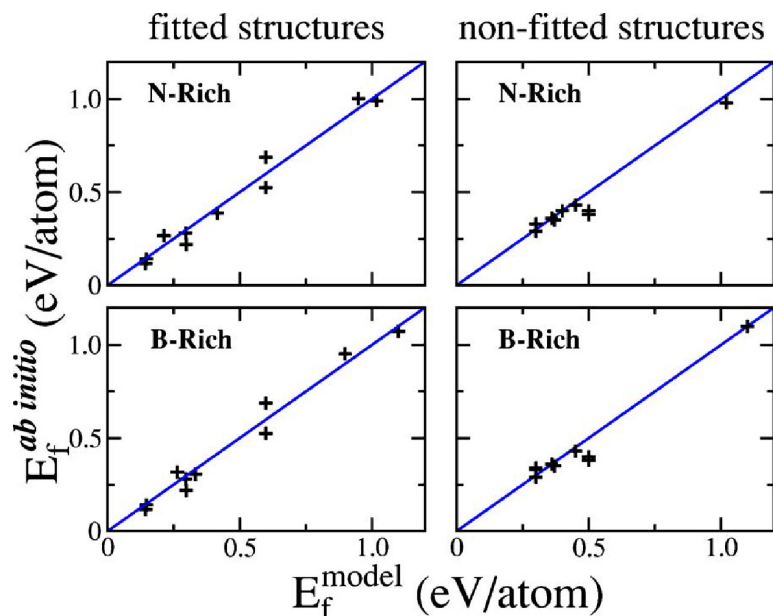


Fig. 2.8: Comparação entre as energias de formação para estruturas em folhas de $B_x C_y N_z$ calculadas com o modelo de energia de ligação e com os cálculos de primeiros princípios. À esquerda é mostrada a comparação para as dez estruturas de oito átomos para as quais a parametrização foi feita e à direita, a comparação para as dez estruturas adicionais. Resultados obtidos por Mazzoni e colaboradores em artigo citado na referência [35].

uma outra região da supercélula e o processo se repete até que o mínimo de energia total seja alcançado. A rotina computacional descrita acima, nos fornece a estrutura $B_x C_y N_z$ mais estável do ponto de vista energético, bem como a evolução de Monte Carlo da dinâmica do sistema e evolução da energia total. Este processo inicia a uma dada temperatura T , de forma que possamos superar os mínimos locais de energia que eventualmente podem aparecer no processo de otimização. Isso é feito via algoritmo de resfriamento simulado. No capítulo 3 mostraremos o uso desta metodologia para encontrar as configurações de menor energia para alguns sistemas específicos.

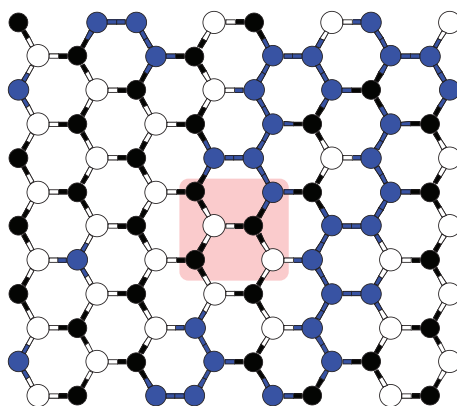


Fig. 2.9: Supercélula de 96 átomos na qual escolhemos aleatoriamente um átomo e seus primeiros vizinhos. Na região selecionada permutamos as posições de um átomo e seu vizinho, aleatoriamente, e calculamos a energia da célula. Se a energia do setor escolhido for menor que a energia local inicial, a mudança será aceita. Caso contrário, esta mudança é aceita com probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann.

Capítulo 3

Nanotubos e camadas de B-C-N

3.1 Nanotubos de carbono e o grafeno

A necessidade de materiais com propriedades e aplicações específicas estimulou a busca de novas variedades destes. Dentre estas tentativas estão aqueles baseados em carbono. No século XIX fibras de carbono foram propostas como filamento em um modelo de lâmpada por Thomas A. Edison. No entanto, foi após a segunda guerra mundial, na metade do século XX, que o desenvolvimento de materiais baseados em carbono teve um ritmo acelerado. Em 1985, foi descoberta uma família de moléculas esféricas de carbono, chamadas de fulerenos [36]. Esta descoberta abriu novos horizontes para o estudo de materiais baseados em carbono. Em 1991, o grupo de Iijima noticiou a descoberta do nanotubo de carbono, como sendo algo como folhas de carbono enroladas em forma de cilindro [37], como podemos ver na figura 3.1. Deste ponto em diante, o desenvolvimento foi rápido e dois anos depois, em 1993, Iijima, Bethune e outros chegaram ao nanotubo de parede simples. Em 2004, Geim e colaboradores, na universidade de Manchester sintetizaram o grafeno, que nada mais é que uma folha de grafite de espessura monoatômica, composta por átomos de carbono [38].

As propriedades peculiares dos nanotubos de carbono motivaram um intenso estudo destes nos últimos anos, sendo que muitas propostas de aplicações surgiram em diversas áreas, tais como:

- separação química e biológica;
- aplicações estruturais, devido suas propriedades mecânicas;
- sensores,
- e outros [39, 40, 41, 42, 43].

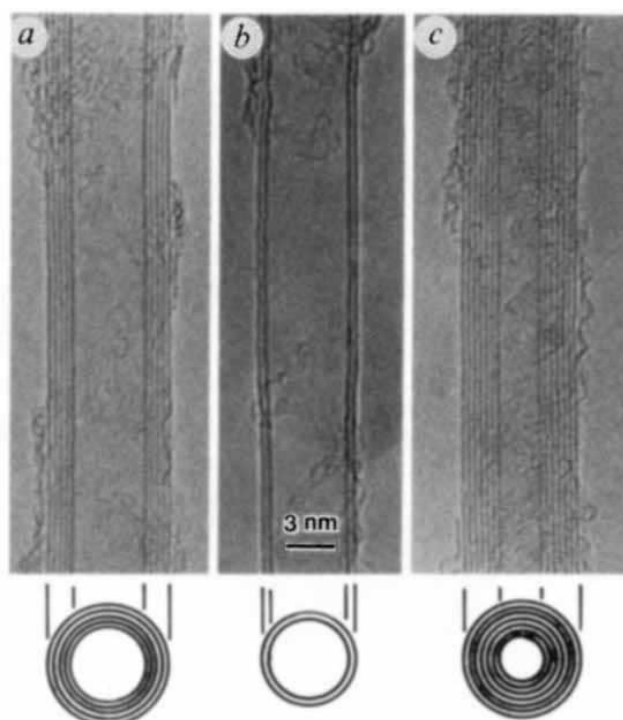


Fig. 3.1: Nanotubos de carbono. (a) Nanotubo com cinco camadas; (b) Nanotubo com duas camadas e (c) nanotubo com sete camadas [37].

Essas novas estruturas de carbono são bastante versáteis para se integrarem a diferentes áreas do conhecimento e são capazes de promover uma inter/multidisciplinaridade muito forte. Hoje, as pesquisas em nanotubos de carbono cruzam as fronteiras da física, da química, das ciências dos materiais, da biologia e desenvolvem-se rapidamente no campo da farmacologia.

Os nanotubos de carbono, quanto ao número de camadas, podem ser classificados de duas formas: nanotubos multicamadas (*multi-wall carbon nanotubes* - MWNTs) e de camada simples (*single-wall carbon nanotubes* - SWNTs). Um tipo especial de MWNT é o nanotubo de parede dupla (*double-wall carbon nanotubes* - DWNTs). Uma ou outra forma de nanotubo apresenta-se mais apropriada dependendo da aplicação desejada. O avanço das pesquisas em nanotubos de carbono foi claramente impulsionado pelo desenvolvimento dos processos de síntese, levando à produção de feixes de nanotubos do tipo SWNT com boa qualidade. Esses avanços permitiram comprovar as principais propriedades físicas dos nanotubos, previstas no início da década de 90. Diversos métodos de preparação de nanotubos de carbono vêm sendo desenvolvidos constantemente e as técnicas atuais permitem produzir nanotubos isolados sobre substratos, suspensos em pilares e dispostos em arquiteturas complexas.

Discutiremos brevemente as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono no restante deste capítulo.

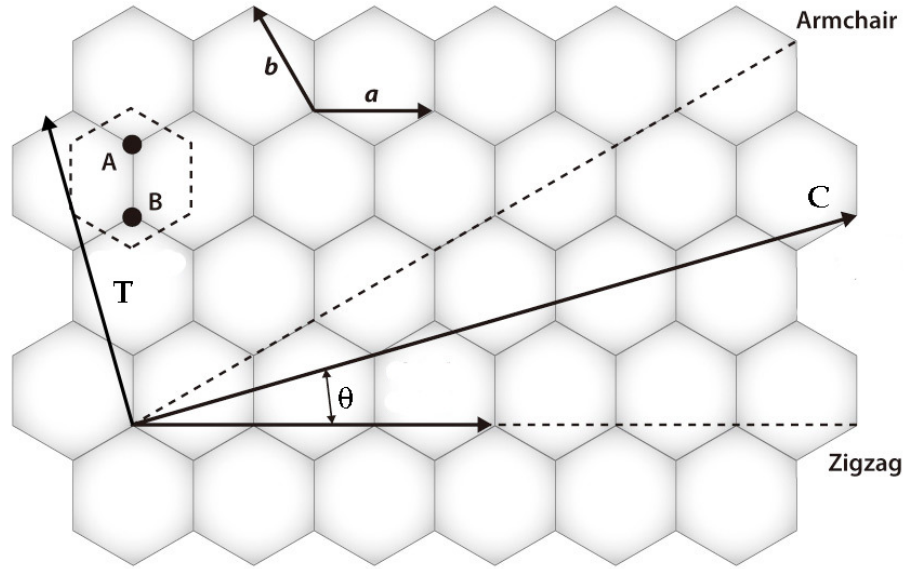


Fig. 3.2: Elementos geométricos importantes em um nanotubo. O vetor \mathbf{T} é chamado vetor de translação; o vetor \mathbf{C} é o vetor quiral e os vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} são os vetores que geram a rede hexagonal.

3.1.1 Propriedades estruturais

Apresentaremos aqui, de maneira geral, as propriedades estruturais dos nanotubos de carbono. Na próxima seção trataremos das propriedades eletrônicas. Um nanotubo de carbono de camada simples pode ser imaginado como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro, de forma que temos uma estrutura unidimensional com simetria axial. A forma como esta folha de grafeno é enrolada determina o tipo de borda do nanotubo. Na figura 3.2, temos uma folha de grafeno onde definimos alguns elementos básicos. O eixo do nanotubo é paralelo ao vetor \mathbf{T} , chamado vetor de translação. A direção de \mathbf{T} é a direção de crescimento da célula unitária do nanotubo. O vetor \mathbf{C} é associado à direção de enrolamento do nanotubo, ao equador do cilindro. Definimo-lo como vetor quiral. Os vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} são os vetores que geram a rede hexagonal. Observe que os vetores \mathbf{T} e \mathbf{C} são sempre ortogonais.

O vetor \mathbf{C} pode ser escrito na base dos vetores que geram a rede da seguinte forma:

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} \equiv (n, m). \quad (3.1)$$

O ângulo entre os vetores \mathbf{C} e \mathbf{a} define como serão as bordas do nanotubo. Dessa maneira, definimos três tipos específicos de bordas, de acordo com o ângulo entre os vetores \mathbf{C} e \mathbf{a} ,

Tipo	θ	\mathbf{C}
armchair	30°	(n,n)
zigzag	0°	$(n,0)$
misto	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n,m)

Tab. 3.1: O ângulo entre os vetores \mathbf{a} e \mathbf{C} definem o tipo de nanotubo. Para valores específicos de trinta graus e zero grau temos os nanotubos *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Para ângulos entre zero e trinta graus temos nanotubos mistos.

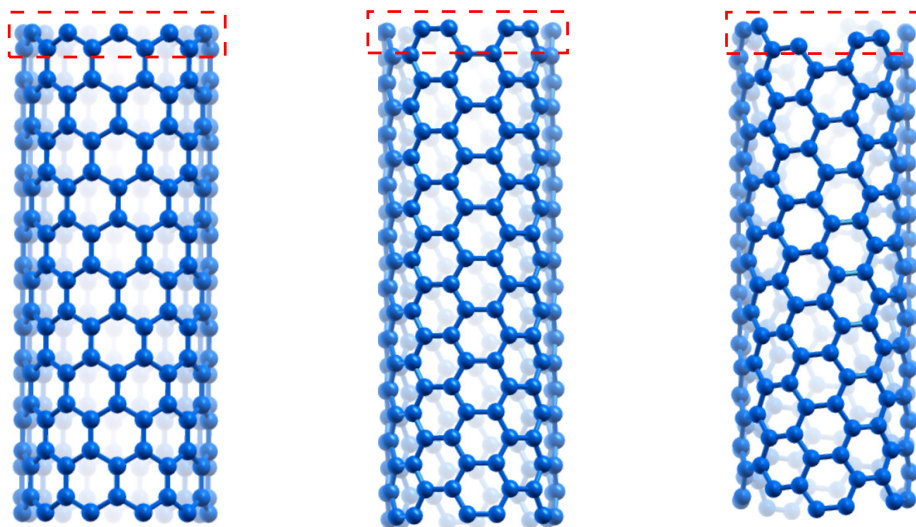


Fig. 3.3: Alguns exemplos de bordas para diferentes valores de θ . Em (a) nanotubo $(11,0)$, em (b) nanotubo $(6,6)$ e em (c) nanotubo $(7,5)$.

conforme a tabela 3.1.

Analisando a tabela 3.1, temos o nanotubo *zigzag*, obtido quando enrolamos a folha de grafeno de forma que o ângulo entre o vetor \mathbf{a} e o vetor \mathbf{C} é zero grau. Quando este ângulo vale trinta graus, a borda é da forma *armchair* (uma espécie de braço de uma poltrona). Qualquer valor entre zero e trinta graus nos fornece um nanotubo com estrutura mista. A representação geométrica de cada tipo de borda pode ser visualizada na figura 3.3.

Uma propriedade interessante dos nanotubos é que suas propriedades eletrônicas mudam conforme seu diâmetro e a forma como a folha de grafeno é enrolada (quiralidade). Esta é uma característica bem singular, visto que a mudança na composição química é a forma mais comum para alterar as propriedades eletrônicas de materiais, como nos processos de dopagem. Na próxima seção, discutiremos as propriedades eletrônicas dos nanotubos e as propriedades características para cada tipo de borda.

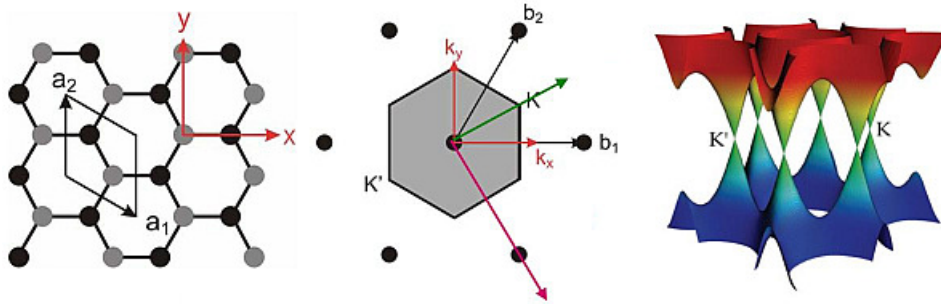


Fig. 3.4: Pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin do grafeno. Na subfigura da esquerda, a rede no espaço direto, gerada pelos vetores a_1 e a_2 . Na figura do meio, célula unitária no espaço recíproco, com vetores b_1 e b_2 . Na figura da direita, representação das bandas de energia. Observe que as bandas se encontra nos pontos de energia zero, nos pontos de alta simetria.

3.1.2 Propriedades eletrônicas

Existem diferentes métodos para se calcular as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. O método mais simples é determinar as propriedades dos nanotubos considerando-se as propriedades do grafeno. O grafeno possui uma faixa proibida de energia nula nos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin (veja o detalhe na figura 3.4), ou seja, a banda de valência toca a banda de condução nestes pontos. Já para os nanotubos, os estados eletrônicos permitidos comparados com o grafeno são restritos, pois ao longo da circunferência do nanotubo existe uma quantização dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons. Somente são permitidos comprimentos de onda com uma relação de número inteiro com o comprimento da circunferência do nanotubo.

Como os nanotubos são bastante longos, os vetores de onda ao longo do eixo são contínuos. Em geral, o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo é determinado pelos índices n e m . Devido às propriedades de simetria do grafeno, tem-se a seguinte classificação: se $n-m$ for múltiplo de 3, o nanotubo é semicondutor de faixa proibida quase nula e, se $n-m$ não for múltiplo de 3 o nanotubo é metálico. Considerando as propriedades do grafeno, podemos deduzir as propriedades dos nanotubos, considerando folhas de grafeno com vetores de onda k_x e k_y . Em um formalismo tight-binding com um orbital por sítio, a relação de dispersão para o grafeno, considerando apenas os elétrons π , é dada por [44, 45, 46]:

$$E(k_x, k_y) = \pm t \left\{ 1 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \right) \cos \left(\frac{k_y a}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{k_y a}{2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3.2)$$

onde t é o elemento da matriz de *hopping* entre primeiros vizinhos e a é a constante de rede.

Como já mencionado acima, quando enrolamos uma folha de grafeno, uma condição periódica de contorno é imposta ao longo da circunferência do tubo. Isto implica em uma quantização do vetor $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ ao longo da circunferência. Os valores de \mathbf{k} permitidos satisfazem

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = 2\pi q, \quad (3.3)$$

para q inteiro. Isto leva à condição [47]

$$(n - m) = 3q, \quad (3.4)$$

como discutimos acima.

A dedução usando resultados do grafeno não considera efeitos de curvatura ou reibridização. Este efeito pode ser investigado utilizando cálculos por primeiros princípios [48, 49, 50, 51, 52, 53]. Efeitos de reibridização podem abrir uma pequena faixa proibida ($\sim 0,02$ eV) para pequenos nanotubos metálicos diferentes de *armchair*. Entretanto, este efeito torna-se desprezível rapidamente com o crescimento do diâmetro do tubo.

3.2 Nanotubos BN

Similarmente aos nanotubos de carbono, temos os nanotubos compostos por boro e nitrogênio em uma estrutura hexagonal. Os átomos de boro e nitrogênio ficam distribuídos uniformemente da rede, cada tipo de átomo ocupando uma subrede. Diferentemente dos nanotubos de carbono, os nanotubos de BN têm propriedade eletrônicas que pouco dependem de aspectos estruturais, sendo preferencialmente isolante. Em um formalismo tight-binding para o BN, considerando apenas um orbital p_z por átomo e energias *onsite* $E_{A(B)}$ para os átomos A e B (boro ou nitrogênio) na célula unitária e com *overlap* t entre primeiros vizinhos, podemos escrever a relação de dispersão como [54]:

$$E(k) = \pm t \sqrt{\left(\frac{\Delta}{4t}\right)^2 + (\alpha(k))^2}, \quad (3.5)$$

onde

$$\alpha(k) = \pm t \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6)$$

e $\Delta = E_A - E_B$. Podemos observar que quando $\mathbf{k} = \mathbf{K}$, nos pontos de alta simetria na zona de Brillouin, a energia não vai a zero como no caso do grafeno, pois o termo Δ é diferente de zero. Observando que este termo não depende de fatores estruturais e sim das energias nos sítios,

podemos entender o porque de o nanotubo BN ser preferencialmente isolante, independente da forma enrolamento do nanotubo.

3.3 Nanotubos e camadas de B-C-N

Nanotubos e camadas de boro-carbono-nitrogênio (B-C-N) têm atraído grande interesse recentemente pelas suas interessantes propriedades ópticas e eletrônicas [55, 56, 57, 58, 59, 60]. Esses materiais, que foram sintetizados pela primeira vez na década de 90 [61, 62], têm faixa proibida e outras propriedades que são intermediárias entre o carbono puro e o BN [63, 64, 54]. Existem evidências experimentais disponíveis que mostram que a faixa proibida dos nanotubos B-C-N são determinadas não somente pela estequiometria, mas também por outras propriedades estruturais. Propriedades como a ordem ou desordem composicional e quiralidade também podem desempenhar um papel importante na determinação de propriedades opto-eletrônicas [59, 65, 66].

Vários modelos têm sido propostos para nanotubos e camadas de B-C-N e suas propriedades eletrônicas têm sido investigadas em muitos trabalhos recentes [35, 67, 68, 69, 70, 71, 72]. Um primeiro modelo por primeiros princípios para estes materiais foi proposto por Liu *et al.* [67]. Eles consideraram um modelo de célula unitária com 8 átomos para a camada de BC_2N e obtiveram uma estrutura de energia mínima, com cadeias de carbono e BN que maximizou o número de ligações C-C e B-N. Miyamoto *et al.* [68] consideraram estas estruturas BC_2N como base para nanotubos BC_2N e obtiveram interessantes propriedades associadas à quiralidade. Blase *et al.* [69, 70] consideraram estruturas BC_2N alternando faixas de carbono puro e BN. Eles mostraram que existe uma forte tendência para a segregação C/BN. Mazzoni *et al.* [35] consideraram possíveis estequiometrias B-C-N (além de BC_2N) em células unitárias de 8 átomos, e obtiveram uma estrutura $B_3C_2N_3$ com menor energia do que o BC_2N . Eles também descobriram que as faixas proibidas das estruturas investigadas são dependentes da estequiometria da estrutura específica.

Neste capítulo mostraremos os resultados da nossa investigação da influência da desordem posicional na estrutura eletrônica dos nanotubos e camadas de B-C-N, empregando uma combinação de cálculos *ab initio* e cálculos Monte Carlo com um hamiltoniano modelo. Em primeiro lugar, nós aplicamos um modelo de energia de ligação (veja a seção 2.2.4 do capítulo de metodologia), parametrizado de resultados obtidos via cálculos por primeiros princípios, em um processo de resfriamento simulado. Então, a estrutura eletrônica de algumas configurações selecionadas, resultantes do cálculo de otimização Monte Carlo com resfriamento simulado, é investigada a partir de cálculos por primeiros princípios. Durante o processo de resfriamento

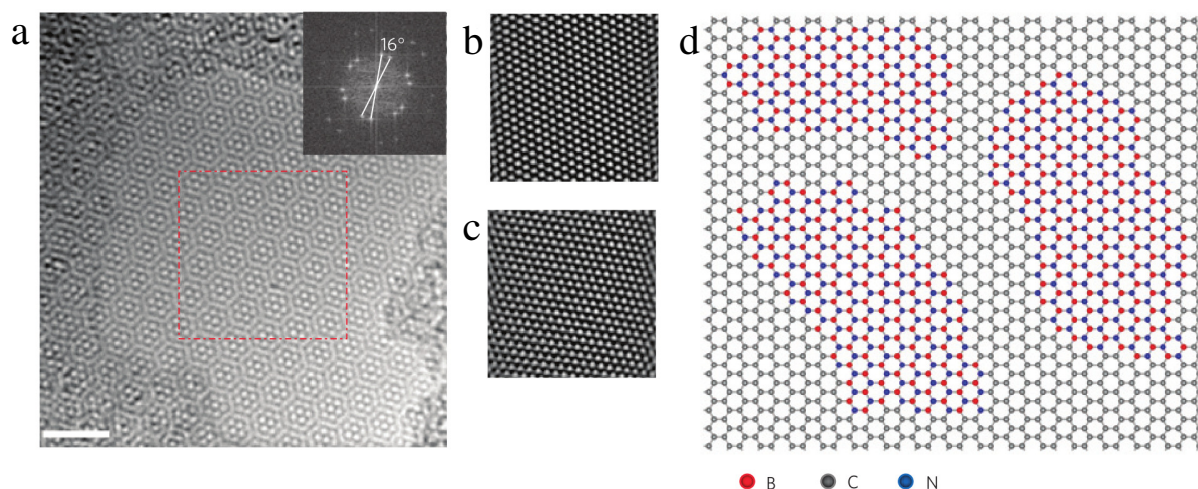


Fig. 3.5: (a) Imagem de HRTEM de um filme de B-C-N. (b) Folha individual reconstruída a partir do filme do item anterior. (c) Outra folha individual de B-C-N. (d) Modelo atômico para o B-C-N hexagonal [74].

simulado, descobrimos que os átomos de carbono são segregados em ilhas isoladas e que a densidade de estados eletrônica evolui de uma faixa proibida desprezível para uma faixa proibida finita próxima ao nível de Fermi. Nós também encontramos que a faixa proibida cresce durante o resfriamento simulado. Isso indica que, para uma dada estequiometria, as propriedades eletrônicas e ópticas de nanotubos e das camadas de B-C-N podem ser ajustadas pelo grau de desordem posicional. Experimentos recentes têm sintetizado camadas de B-C-N compostas de domínios distribuídos aleatoriamente de BN e carbono (veja a figura 3.5 que mostra a imagem obtida experimentalmente). Este novo material pode ser muito útil para o desenvolvimento de aplicações em eletrônica óptica [73, 74].

3.4 Metodologia e modelos utilizados

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizamos o modelo de energia de ligação entre primeiros vizinhos para chegar ao hamiltoniano modelo, necessário no programa Monte Carlo. Uma rotina computacional de Monte Carlo com resfriamento simulado (*simulated annealing*), já discutido na seção 2.2.4 desta tese, foi utilizada para encontrar as conformações de menor energia, originadas de estruturas iniciais aleatórias, e calcular suas energias totais [75]. Utilizando as estruturas estáveis obtidas do processo de resfriamento simulado, construímos nanotubos e partimos para a otimização de geometria e o estudo da estrutura eletrônica das amostras obtidas. Os cálculos foram baseados em cálculos por primeiros princípios já discutidos no

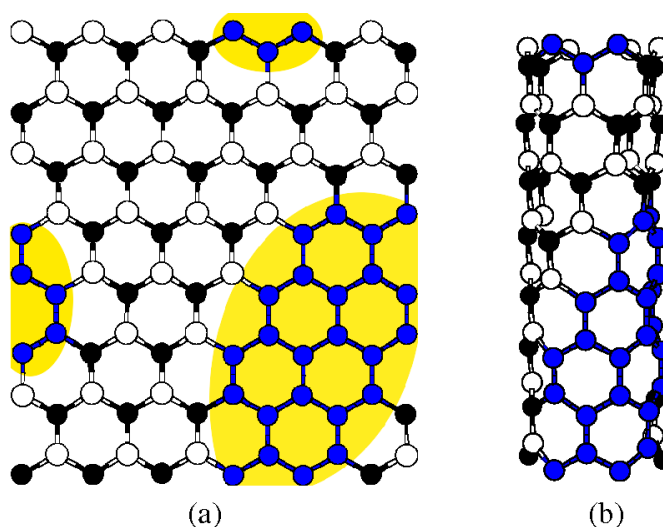


Fig. 3.6: (a) Modelo camada monoatômica B-C-N. Célula unitária com 96 átomos. Em destaque uma ilha de átomos de carbono. (b) Modelo de nanotubo *zigzag*. A folha é enrolada na direção apropriada para formar o tubo. Os átomos de carbono, boro e nitrogênio são representados em azul, branco e preto, respectivamente.

capítulo de metodologia desta tese, implementados no código SIESTA [76, 77, 21], com um conjunto bases *double-zeta* mais orbitais de polarização, dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o funcional energia de troca e correlação. Todas as geometrias foram otimizadas até que as forças remanescentes fossem menores que $0.04 \text{ eV}/\text{Å}$. Por fim, o tamanho da supercélula usada nos cálculos variou entre 14 Å e 17 Å .

Nos nanotubos de carbono, a estrutura eletrônica é fortemente dependente da quiralidade [45], enquanto em nanotubos de BN não existe essa forte dependência [78]. Como um modelo para nanotubos B-C-N, consideramos nanotubos *zigzag* (6,0) e *armchair* (4,4), ambos com uma célula unitária de 96 átomos. O diâmetro destes tubos está no limite inferior do diâmetro de nanotubos B-C-N já sintetizados [58]. Nós também consideramos camadas monoatômicas B-C-N com célula unitária de 96 átomos, o que nos fornece um modelo para nanotubos de grandes diâmetros, assim como para camadas monoatômicas B-C-N [75]. O modelo de camada monoatômica com 96 átomos é representado na figura 3.6(a) e o modelo de nanotubo é mostrado na figura 3.6(b). Podemos observar que o nanotubo é construído enrolando-se a camada na direção apropriada.

Em uma configuração inicial, selecionamos aleatoriamente o tipo de átomo B, C ou N (boro, carbono ou nitrogênio) para cada um dos 96 sítios da célula unitária, com igual probabilidade. Esta configuração corresponde a uma estequiometria intencional 1:1:1. Contudo, devido à natureza aleatória do processo, a estequiometria resultante é um tanto diferente da estequiometria

Tab. 3.2: Características das amostras teóricas de B-C-N: Número de átomos em cada amostra; Autovalores ε_H e ε_L do maior estado ocupado e do menor estado não ocupado, para folhas de BCN ao final do processo de resfriamento simulado.

Amostra	C	B	N	ε_L (eV)	ε_H (eV)
<i>a</i>	33	31	32	-3.06	-3.56
<i>b</i>	31	32	33	-3.60	-5.07
<i>c</i>	32	32	32	-3.70	-5.03
<i>d</i>	31	33	32	-4.96	-5.32
<i>e</i>	28	34	34	-3.57	-4.92
<i>f</i>	31	34	31	-5.31	-5.55
<i>g</i>	31	31	34	-3.24	-3.53

intencional. Para levar em conta essas flutuações locais de estequiometria (sendo este um evento que ocorre na natureza), selecionamos um conjunto pequeno de “amostras teóricas” resultantes do processo aleatório inicial que define a estequiometria. Estas amostras são mostradas na figura 3.7. Cada uma destas amostras têm sua estequiometria própria, como consequência das flutuações durante o processo. O número de átomos B, C, e N em cada um das sete amostras é mostrada na tabela 3.2.

Com o modelo de camadas monoatômicas de B-C-N definido, as células unitárias são utilizadas como entrada no código Monte Carlo e na saída teremos a estrutura com ordenamento de átomos BCN de mínima energia total. Com a conformação de menor energia e todas as estequiometrias intermediárias, tomamos algumas estruturas de interesse obtidas durante o processo de Monte Carlo e fizemos cálculos de primeiros princípios. As células unitárias são periodicamente repetidas ao longo do plano da camada, e suas geometrias são otimizadas com cálculos por primeiros princípios descritos anteriormente. Para construir o modelo de nanotubo de B-C-N, a célula unitária da camada é enrolada para formar uma célula unitária cilíndrica, que é periodicamente repetida ao longo do tubo. Sua geometria também foi otimizada via cálculos por primeiros princípios.

Devido à geometria da célula, podemos ter bordas tipo *zig-zag* ou *armchair*, de forma que podemos construir nanotubos *zig-zag* (6,0) ou nanotubos *armchair* (4,4). Na figura 3.8, nós mostramos as geometrias otimizadas das células unitárias das camadas B-C-N e os respectivos nanotubos *armchair* obtidos do enrolamento destas camadas. Estas camadas correspondem às amostras do item *c* da tabela 3.2, que têm 32 átomos de cada um dos tipos B, C e N. Na figura 3.9 mostramos as geometrias correspondentes para os nanotubos *zigzag*.

Na figura 3.8, mostramos a amostra *c* da tabela 3.2 em três situações distintas. Na figura superior esquerda, temos a primeira configuração aleatória dos átomos de B, C ou N, que é

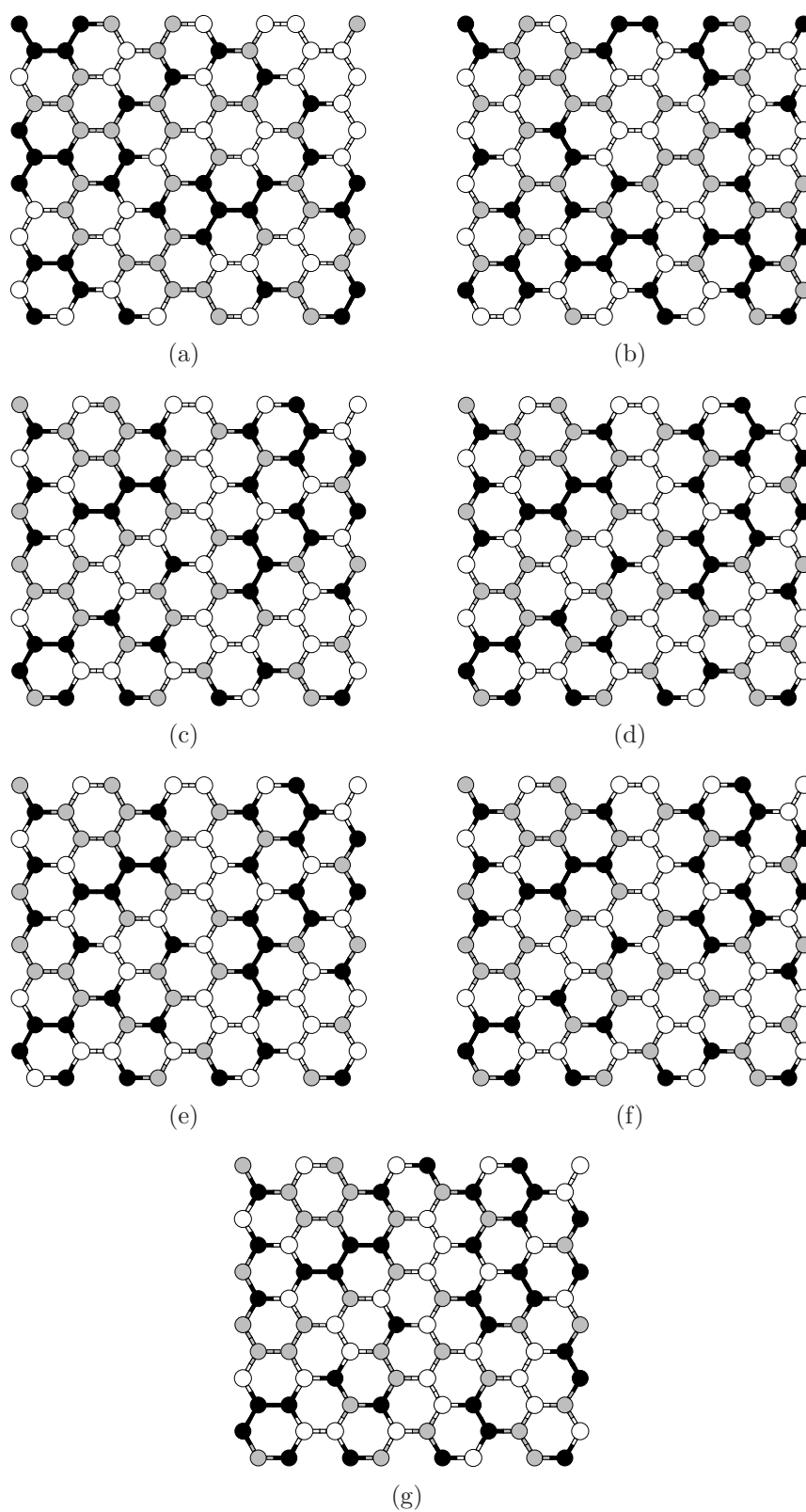


Fig. 3.7: Estruturas iniciais em folhas de $B_xC_yN_z$ consideradas neste trabalho. Os átomos de carbono, boro e nitrogênio são representados em cinza, branco e preto, respectivamente.

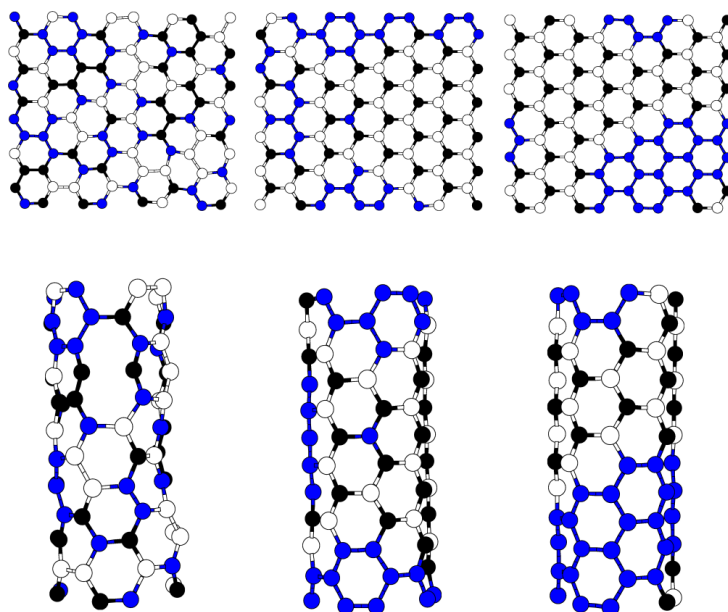


Fig. 3.8: Geometrias otimizadas das células unitárias das folhas de B-C-N (topo) e nanotubos *armchair* (baixo) correspondendo à amostra *c* da tabela 3.2. Esquerda: modelo de folha e nanotubo correspondente à configuração aleatória inicial dos átomos de B, C, e N. Centro e direita: modelos resultantes do resfriamento simulado, respectivamente depois de 18×10^6 e 38×10^6 passos de Monte Carlo tanto para as folhas como os respectivos nanotubos. Os átomos de carbono, boro e nitrogênio são representados em azul, branco e preto, respectivamente.

a estrutura inicial usada como entrada no processo de resfriamento simulado. Nas subfiguras superior do meio e direita da figura 3.8 temos dois padrões obtidos para a estrutura inicial, durante o processo de resfriamento simulado, que implicaram na mudança de configuração dos átomos B, C e N. Discutiremos o processo em detalhes.

Com o conjunto inicial de sete amostras, onde para cada um dos sítios da célula unitária foi escolhido o tipo de átomo carbono, boro ou nitrogênio aleatoriamente, com igual probabilidade. Nós otimizamos as sete amostras de camadas monoatômicas obtidas inicialmente através de um cálculo Monte Carlo com resfriamento simulado [34]. Durante este processo, para um dado passo de simulação, nós selecionamos aleatoriamente um átomo e seus primeiros vizinhos em uma dada célula. Dentro desta célula, trocamos a posição de dois átomos com probabilidade $P = \min[1, e^{(-\Delta E/k_B T_i)}]$, onde ΔE é a mudança na energia total depois da troca, e T_i é a temperatura de simulação em uma interação i .

A temperatura inicial da simulação foi de $T_0 = 11600$ K, de forma que uma completa desordem nos tipos de átomos de B, C e N estivesse presente no início da simulação. As posições atômicas são fixas, e não são graus de liberdade na simulação de Monte Carlo. O fato de que

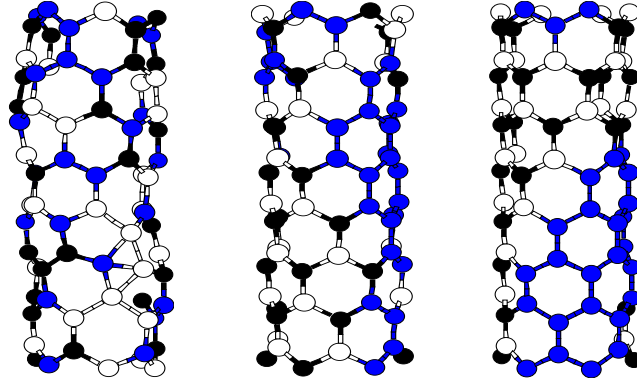


Fig. 3.9: Geometrias otimizadas das células unitárias de nanotubos B-C-N *zigzag* correspondentes à amostra *c* da tabela 3.2. Esquerda: configuração inicial aleatória dos átomos B, C e N. Figura do meio e direita: configurações depois de 18×10^6 e 38×10^6 passos de Monte Carlo.

T_0 é superior à temperatura de fusão do carbono, 3800 K, não é relevante na simulação. A temperatura diminui de forma linear em função do número de iterações de Monte Carlo, de tal forma que em uma dada iteração i , a temperatura vale $T_i = T_0(max - i)/max$, onde max é o número máximo de iterações.

O hamiltoniano utilizado no cálculo Monte Carlo com resfriamento simulado é originado do modelo de energia de ligação de Mazzoni *et al.* [35], já discutido na capítulo de metodologia desta tese. Neste modelo, a energia total é aproximada por

$$E_{model}^i = \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha\beta}^i \epsilon_{\alpha\beta}^i, \quad (3.7)$$

onde i é o índice de estrutura, $\alpha, \beta = C, B, N$, e $n_{\alpha\beta}^i$ é o número de ligações α, β na estrutura i . Os parâmetros relevantes do modelo, parametrizado a partir de cálculos por primeiros princípios [35], são todas as possíveis energias de ligação entre primeiros vizinhos: ϵ_{CB} , ϵ_{CN} , ϵ_{BN} , ϵ_{CC} , ϵ_{BB} , ϵ_{NN} . Em um estudo anterior [35], é mostrado que o modelo de energia de ligação permite uma previsão quantitativa, quando comparado a cálculos por primeiros princípios para pequenas células unitárias de estruturas $B_x C_y N_z$. Para as nossas amostras, calculamos a energia total utilizando o modelo de energia de ligação de Mazzoni *et al.* e comparamos com os resultados obtidos via cálculos por primeiros princípios, e obtivemos uma boa concordância entre os dois métodos, como pode ser visto na figura 3.10.

A estrutura eletrônica, a energia e a geometria das amostras selecionadas, obtidas no processo de resfriamento simulado foram investigadas utilizando cálculos por primeiros princípios. Os cálculos por primeiros princípios foram realizados utilizando a metodologia já descrita e os parâmetros de cálculo estão descritos na seção de metodologia no início deste capítulo. Encon-

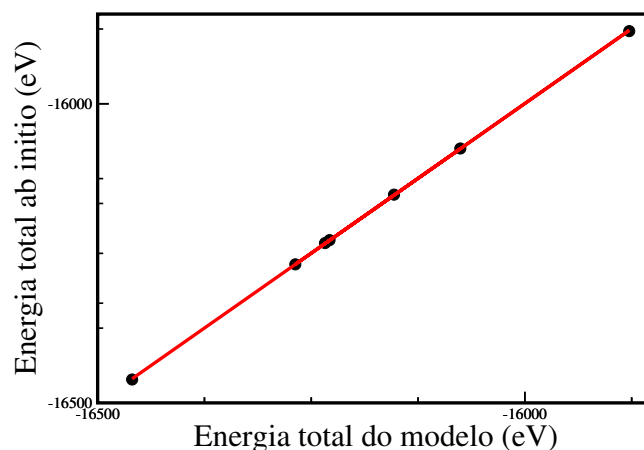


Fig. 3.10: Energias totais das estruturas da figura 3.7 depois de otimizadas, calculadas usando o modelo de energias entre primeiros vizinhos da seção 2.2.4 em função dos correspondentes resultados *ab initio*, com o pacote SIESTA usando uma base DZP. Observe que os valores absolutos da energia não são relevantes.

tramos uma concordância quantitativa entre os resultados do modelo de energia de ligação e cálculos por primeiros princípios. Considerando as sete amostras teóricas na Tabela I, o desvio RMS entre o modelo de energias e das energias totais dos cálculos por primeiros princípios é de 9,8 meV/Atom, sendo o maior dos desvios individualmente foi de 14 meV/atom (amostra g).

3.5 Resultados

3.5.1 Propriedades estruturais: segregação

O algoritmo Monte Carlo com resfriamento simulado tenta encontrar as conformações da célula unitária da camada monoatômica com átomos de carbono, boro e nitrogênio de menor energia. A Evolução do processo de resfriamento simulado foi qualitativamente semelhante para todas as amostras. Para todas as amostras estudadas, a configuração mais estável mostra ilhas de carbono segregado em BN (veja a ilha de átomos segregados em destaque na figura 3.6(a)). Na figura 3.11 mostramos diversas etapas do processo de resfriamento simulado da amostra *a*, a partir da configuração inicial aleatória de átomos B, C e N até uma configuração estável final depois de 4×10^7 passos de Monte Carlo. A figura 3.11 mostra que, nas fases iniciais do processo de resfriamento simulado (até cerca de 50.000 passos), a troca de átomos vizinhos resulta na redução de ligações do tipo B-B e N-N, levando a uma mistura de pequenas regiões de carbono e BN. Depois de alguns milhões de passos de Monte Carlo, essas pequenas regiões

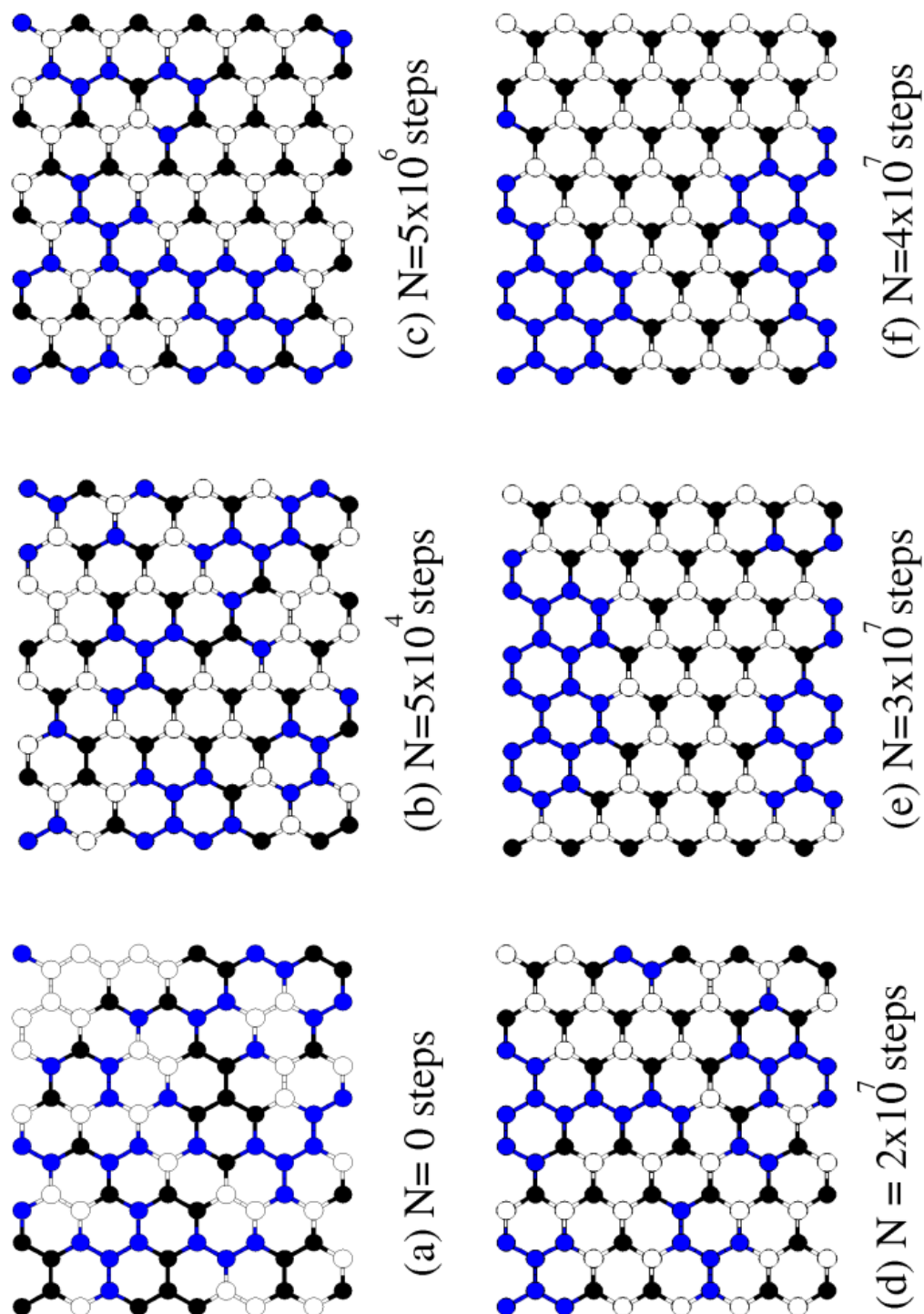


Fig. 3.11: Diversos estágios do processo de resfriamento simulado para a amostra *a*. Partindo de uma configuração inicial, com configuração aleatória dos átomos B, C e N até um estágio final, depois de 4×10^7 passos de simulação Monte Carlo.

começam a aglutinar-se, levando a uma separação progressiva dos B-C-N em regiões de grafeno e "grafeno BN". Todas as sete amostras iniciais apresentaram um comportamento semelhante ao longo do processo de resfriamento simulado, resultando em ilhas irregulares de grafeno. Em particular, para estruturas com o mesmo número de átomos de B e N, o número de ligações CN e CB na fronteira da ilha de carbono é igual [75]. Constatamos que em todos os casos, para diferentes configurações iniciais e estequiometrias, a formação da ilha simples ocorre quando chegamos à 80 por cento dos passos de simulação, a temperaturas da ordem de 2300 K.

Analisando os resultados, percebemos que o principal fenômeno que ocorre durante o processo de resfriamento simulado é a segregação do B-C-N em ilhas de carbono e ilhas de BN. A tendência à segregação é consistente com estudos anteriores [69], que mostram nanotubos consistindo de faixas alternadas de C e BN, sendo que estes nanotubos têm energia mais baixa que outros nanotubos cujos C e BN não estão em fases distintas.

3.5.2 Efeitos da segregação nas propriedades eletrônicas

Investigaremos as consequências desta segregação na estrutura eletrônica das camadas monoatômicas e nos nanotubos B-C-N. Para permitir a análise da estrutura eletrônica de cada amostra, calculamos a densidade de estados em termos de gaussianas, definida como

$$D(\varepsilon) = \sum_i e^{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2}{\Delta^2}}, \quad (3.8)$$

onde ε_i é o i -ésimo autovalor de Kohn-Sham. Utilizamos $\Delta = 0.40$ eV. O uso desta forma, em lugar da forma usual com somatórios de funções delta de Dirac, tem a finalidade da visualização de $D(\varepsilon)$ para uma amostra finita. Também consideramos a densidade de estados projetadas nos sítios de C, B e N. A densidade de estados projetada nos sítios tem a forma:

$$\mathcal{D}_\alpha(\varepsilon) = \sum_i \mathcal{G}_{\alpha i} e^{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2}{\Delta^2}}, \quad (3.9)$$

onde $\mathcal{G}_{\alpha i}$ é a soma das populações de Mulliken do auto estado i sobre todos os sítios do tipo α (C, B ou N) da amostra. A população de Mulliken [79] nos fornece um significado para a estimativa das cargas atômicas parciais.

Definida a densidade de estados, discutiremos o efeito da desordem na estrutura eletrônica das amostras. Nós utilizamos amostras obtidas em estágios específicos do processo de resfriamento simulado e executamos cálculos por primeiros princípios nas estruturas selecionadas, com uma completa otimização de geometria para estes estágios. Com os estágios escolhidos, temos uma configuração inicial aleatória dos átomos B, C e N; uma configuração final estável,

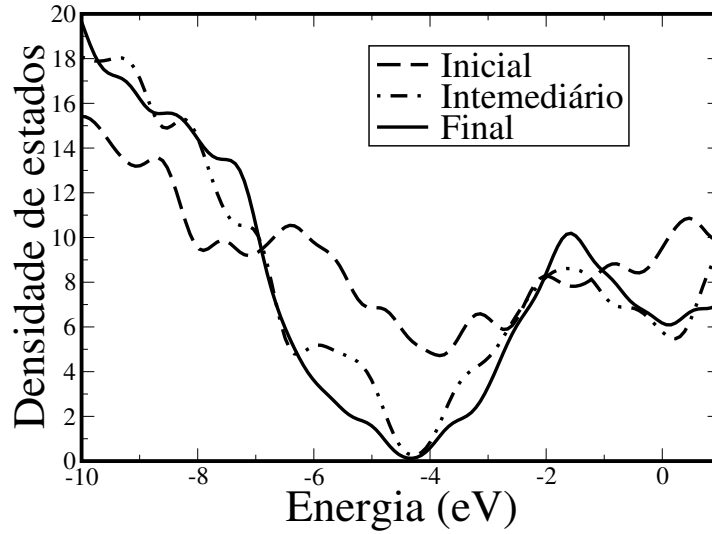


Fig. 3.12: Evolução da densidade de estados $D(E)$ de uma folha de B-C-N construída a partir da amostra c , cujos números de átomos B, C e N são os mesmos nos três estágios do processo de resfriamento simulado. A posição dos átomos B, C, e N na folha é mostrada na parte superior da figura 3.8 para os três estágios.

após o processo de resfriamento; um estágio intermediário, depois de 18×10^6 passos de Monte Carlo. A figura 3.12 mostra a evolução da densidade total de estados $D(E)$ (aproximado por gaussianas com desvio de 0.4 eV) de uma folha de B-C-N calculadas a partir da amostra c , que tem um igual número de átomos de B, C, e N. A posição dos átomos de B, C e N é mostrada na parte superior da figura 3.8 para os estágios inicial, intermediário e final. No estágio inicial, (distribuição dos átomos aleatória), a estrutura eletrônica não apresenta faixa proibida no nível de Fermi E_F , e $D(E)$ não tem nenhuma propriedade relevante. No estágio intermediário, (depois de 18×10^6 passos de Monte Carlo), uma forte depleção de $D(E)$ em uma região de 1 eV em torno do nível de Fermi E_F pode ser observada. No estágio final, (estrutura convergida) a densidade de estados $D(E)$ tem seu valor reduzido em torno de E_F e $D(E)$ tem características similares à densidade de estados $D(E)$ para o grafeno, em regiões próximas a E_F .

Na figura 3.13 nós mostramos a evolução da estrutura de bandas para o nanotubo B-C-N (4,4), construído a partir da amostra c , e mostrado na parte inferior da figura 3.8. As posições dos átomos de B, C, e N no nanotubo são mostradas na parte inferior da mesma figura 3.8 para os estágios inicial, intermediário e final. No estágio inicial, a estrutura eletrônica do nanotubo não apresenta faixa proibida em E_F , com o nível de Fermi sendo cortado por bandas. No estágio intermediário, uma faixa proibida da ordem de 1 eV aparece na estrutura de bandas. Um fato a ser mencionado é que a banda não ocupada de menor energia para o estado intermediário

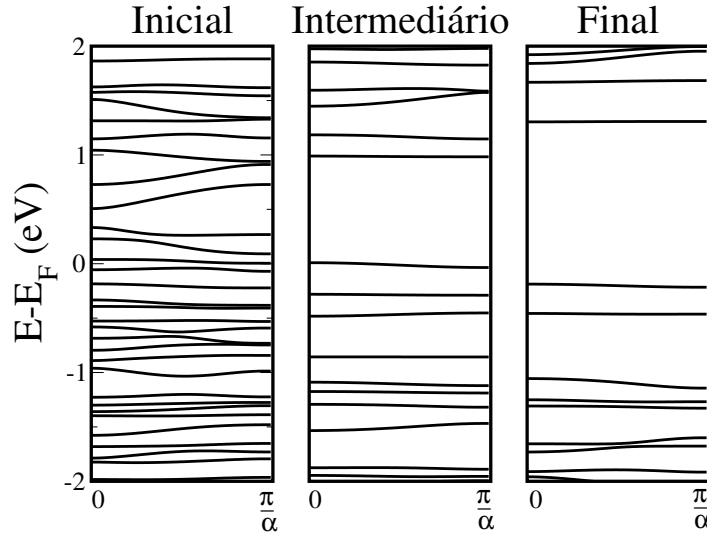


Fig. 3.13: Evolução da estrutura de bandas do nanotubo B-C-N (4,4) construído da amostra c em três estágios do processo de resfriamento simulado. As posições dos átomos B, C, e N no nanotubo são mostradas na parte inferior da figura 3.8 para os estágios inicial, intermediário e final.

corresponde ao estado eletrônico localizado próximo ao átomo de carbono isolado, que está em volta de três nitrogênios, que podem ser vistos na parte inferior do meio da figura 3.8. No estágio final, para a estrutura estável, uma faixa proibida da ordem de 1.6 eV aparece no sistema.

A evolução da estrutura eletrônica do nanotubo B-C-N (6,0) durante o resfriamento simulado está mostrada na figura 3.14. As geometrias correspondentes são mostradas na figura 3.9. No estágio inicial, a configuração dos átomos de B, C e N é aleatória, a estrutura eletrônica apresenta uma pequena faixa proibida de 0.21 eV. No estágio intermediário, a faixa proibida cresce para 0.63 eV. Desta maneira, temos uma fenomenologia similar (crescimento progressivo da faixa proibida) da evolução da estrutura de bandas para as camadas monoatômicas de B-C-N, dos nanotubos B-C-N *zigzag* e dos nanotubos B-C-N *armchair*.

Uma outra característica interessante da estrutura de bandas do nanotubo B-C-N no estágio final, visto na figura 3.13, é que as duas bandas de valência de mais alta energia e as duas bandas de condução de mais baixa energia (na vizinhança de E_F) praticamente não têm dispersão. Nossa interpretação para a origem destes estados na faixa proibida é que estes estados são estados confinados na ilha de carbono, que é imersa em BN. Estes estados, similarmente aos estados em nanotubos C/BN [70], decaem exponencialmente a partir da ilha de grafeno e como estas ilhas são relativamente distantes uma da outra, o elemento de matriz de *hopping* t entre as ilhas é pequeno, de forma que as bandas têm pequena dispersão.

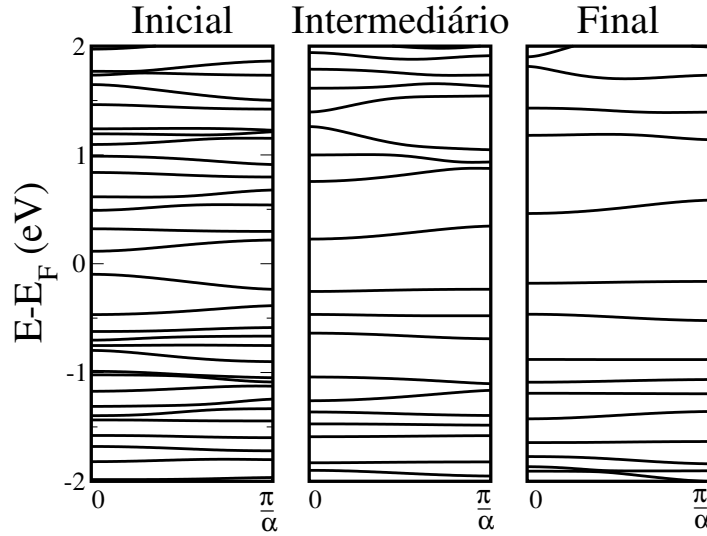


Fig. 3.14: Evolução da estrutura de bandas do nanotubo B-C-N (6,0) construído a partir da amostra c em três estágios do processo de resfriamento simulado. As posições dos átomos B, C, e N no nanotubo são mostradas na figura 3.9 para os estágios inicial, intermediário e final. Note que as condições de cálculo são as mesmas para os três estágios do Monte Carlo.

O confinamento de estados eletrônicos próximo ao nível de Fermi E_F nas ilhas de grafeno do nanotubo B-C-N no estágio final do processo de resfriamento simulado discutido no parágrafo anterior também ocorre nas camadas monoatômicas de B-C-N. Este fato pode ser visto na figura 3.15, que mostra a densidade parcial de estados (PDOS) projetada nos átomos B, C, e N da folha de B-C-N construída a partir da amostra c no estágio final do processo de resfriamento simulado. A densidade de estados projetada nos átomos de B e de N tem uma faixa entre 4 e 5 eV entre E_F . Isto é característica da estrutura eletrônica de uma folha de BN, que tem uma larga faixa proibida. A densidade de estados projetada nos átomos de C forma regiões de intensidade zero próximas ao nível de Fermi. Ela tem a forma "V", característica do grafeno. Desta maneira, os estados eletrônicos com energias entre -7 eV e -2 eV são essencialmente estados eletrônicos confinados nas ilhas de carbono.

3.5.3 Efeitos da estequiometria nas propriedades eletrônicas

Até o momento, mostramos resultados da estrutura eletrônica para a amostra c , que tem o mesmo número de átomos (32) B, C, e N. Qual o efeito das alterações na estequiometria na estrutura eletrônica? Para estudar este efeito, calculamos a densidade de estados $D(E)$ para as amostras e , f , e g , que têm estequiometria diferentes da amostra c , depois da convergência das configurações atômicas. Estas densidades de estados são mostradas nas figuras 3.16, 3.17 e 3.18.

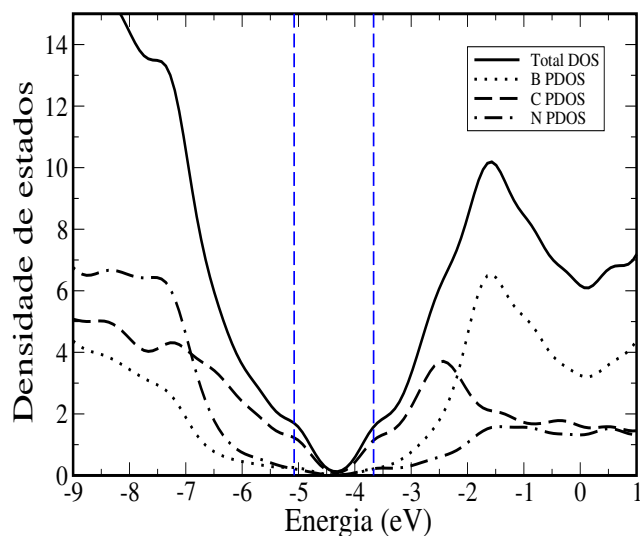


Fig. 3.15: Densidade parcial de estados projetada nos átomos de B, C, e N, de uma folha de B-C-N construída da amostra *c* no estágio final do processo de resfriamento simulado. As linhas pontilhadas verticais indicam os autovalores correspondentes ao topo da faixa de valência e ao fundo da banda de condução, respectivamente.

As figuras também mostram, em linhas pontilhadas verticais, o valor da energia correspondente aos autovalores do topo da faixa de valência e ao fundo da banda de condução. Os autovalores citados de todas as amostras para as configurações estáveis (depois do processo de resfriamento simulado) são mostradas na tabela 3.2.

A figura 3.16 mostra a densidade de estados para a amostra *e*, que tem o mesmo número de átomos do tipo B e N (34), mas uma menor quantidade de carbono, se comparada à amostra *c*. Uma comparação entre as figuras 3.16 (amostra *e*) e a figura 3.15 (amostra *c*) mostra uma estrutura eletrônica muito similar em ambos os casos, exceto que para a amostra *e* a densidade de estados projetada nos átomos de carbono tem uma influência menor na densidade total de estados. Isto sugere que pequenas variações na concentração de carbono podem levar à pequenas modificações nas propriedades eletrônicas.

A figura 3.17 mostra $D(E)$ para a amostra *f*, que tem mais átomos de B (34) do que átomos do tipo N (31). Comparando o resultado com aquele obtido para a estequiometria da amostra *c*, mostrada na figura 3.15, podemos observar algumas modificações: (i) o surgimento de um pico em $D(E)$ no nível de Fermi E_F , próximo ao valor de energia do topo da banda de valência da estequiometria da amostra *c*; (ii) o topo da faixa de valência e o fundo da banda de condução são próximos um do outro, e aparecem nas proximidades do novo pico em $D(E)$. Nossa interpretação é que o novo pico tem características de uma banda devido a uma impureza

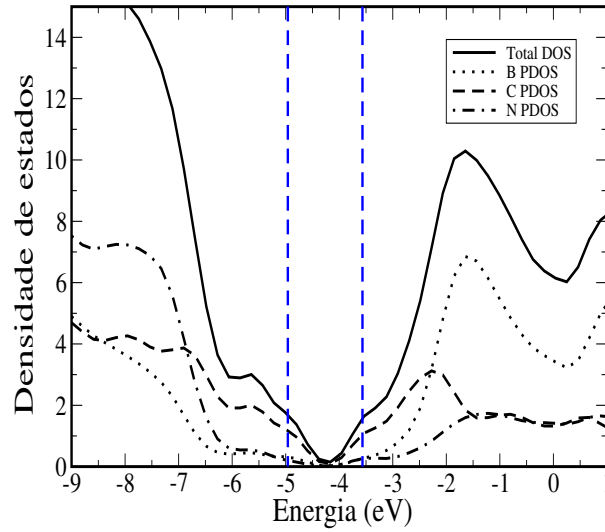


Fig. 3.16: Densidade de estados projetada nos átomos de B, C, e N, da folha de carbono construída a partir da amostra *e* depois do processo de resfriamento simulado. As linhas pontilhadas verticais indicam os autovalores correspondentes ao topo da faixa de valência e ao fundo da banda de condução, respectivamente.

aceitadora, que é consistente com o excesso de átomos B (tipo aceitador).

A figura 3.18 mostra $D(E)$ para a amostra *g*, que tem uma concentração maior de átomos de N (34) do que átomos de B (31). Comparando este resultado para $D(E)$ com aquele obtido para a estequiometria da amostra *c*, mostrada na figura 3.15, nós podemos observar as seguintes alterações: (i) similarmente ao caso da amostra *f*, existe um novo pico $D(E)$ no nível de Fermi E_F , mas agora ele está próximo ao valor de energia referente a parte inferior da banda de condução da amostra *c*; (ii) o topo da faixa de valência e o fundo da banda de condução são próximos um do outro, e estão no centro do novo pico em $D(E)$. Nossa interpretação para isto é que o novo pico tem características de uma banda devido a uma impureza doadora, consistente com o excesso de átomos N (tipo doador). Outra forma de observar a mudança significativa das propriedades de sistemas B-C-N com a dopagem é observar os valores de ε_L e ε_H na tabela 3.2. As grandes variações de energia para diferentes estequiometrias sugerem mudanças nas propriedades eletrônicas para diferentes estequiometrias.

O aparecimento das características bem definidas referentes as impurezas aceitadoras e doadoras em $D(E)$ para as amostras com excesso de átomos B ou N respectivamente, bem como a forma não característica para $D(E)$ próxima a E_F no estado inicial, de configuração aleatória, pode estar relacionado com a natureza da desordem no hamiltoniano de sistemas B-C-N.

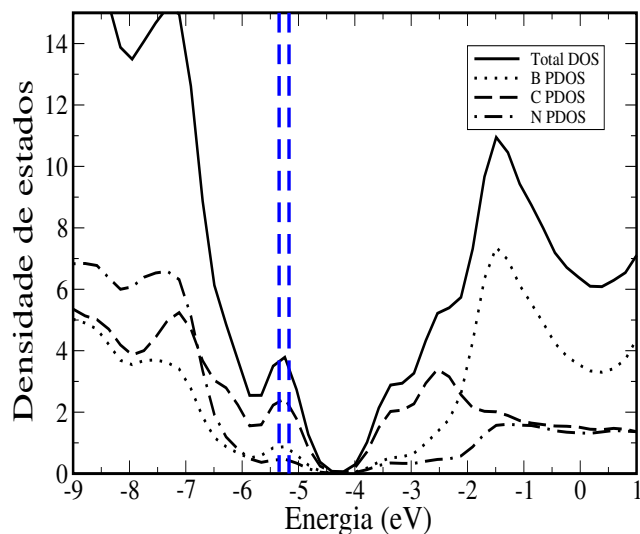


Fig. 3.17: Densidade parcial de estados projetada nos átomos tipo B, C, e N, de uma folha construída da amostra f , depois do processo de resfriamento simulado. As linhas pontilhadas verticais indicam os autovalores correspondentes ao topo da faixa de valência e ao fundo da banda de condução, respectivamente.

3.6 Conclusões

Neste capítulo mostramos os resultados da investigação das propriedades estruturais e das propriedades eletrônicas de camadas monoatômicas e nanotubos de B-C-N, considerando a desordem posicional dos átomos de B, C e N, com a combinação de cálculos por primeiros princípios e modelos empíricos. Durante o processo de resfriamento simulado, observamos que os átomos de carbono ficam segregados em ilhas isoladas imersas em BN. No caso de camadas monoatômicas e nanotubos com o mesmo número de átomos de B e N, observamos que a faixa proibida aumenta durante o processo de resfriamento simulado. Isto indica que, para uma dada estequiometria, as propriedades eletrônicas e ópticas de camadas e nanotubos de B-C-N podem ser controladas. Nós também observamos que pequenos desvios da estequiometria ideal 1:1:1 podem levar a grandes variações da faixa proibida.

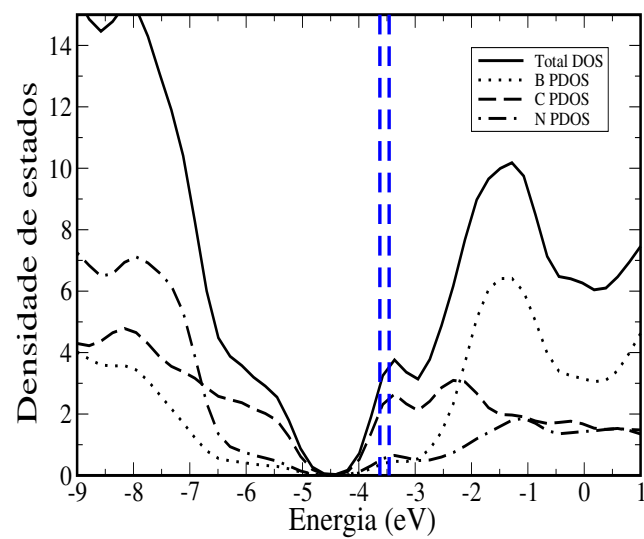


Fig. 3.18: Densidade parcial de estados projetada nos átomos tipo B, C, e N, de uma folha construída da amostra g , depois do processo de resfriamento simulado. As linhas pontilhadas verticais indicam os autovalores correspondentes ao topo da faixa de valência e ao fundo da banda de condução, respectivamente.

Capítulo 4

Sistemas condensados de nanopartículas de Ouro: Propriedades estruturais e eletrônicas

4.1 Introdução

Sistemas condensados de nanopartículas metálicas, cristais ou amorfos, podem apresentar propriedades peculiares que diferem de materiais *bulk* tradicionais [80, 1, 81, 82]. Estes sistemas podem cristalizar-se em uma grande variedade de estruturas [83, 84, 80, 85, 86, 87], algumas delas bem peculiares [80]. Recentemente, métodos de síntese de filmes de nanopartículas de ouro têm sido desenvolvidos, resultando em filmes de nanopartículas com áreas maiores de 1 cm^2 [88], como podemos ver nas imagens de FE-SEM da figura 4.1. Os grandes espaços vazios nestes sistemas, entre as nanopartículas, permitem que estes sejam permeados por dopantes moleculares de uma maneira controlável e reversível, dentro de células eletroquímicas [1, 89]. Esta última propriedade vem sendo utilizada para produzir barreiras Schottky, entre um filme de nanopartículas de ouro e uma superfície semicondutora [1]. Tal dispositivo quimicamente ajustável é um exemplo do potencial tecnológico desta nova classe de materiais nanoestruturados.

Neste capítulo apresentaremos cálculos por primeiros princípios para estudar as mudanças nas propriedades de um sistema de nanopartículas de ouro devido à adição de moléculas dopantes aceitadoras e doadoras. Nós consideramos como doadoras de elétrons as moléculas de tetrabutylamônio (C_4H_9)₄N e como aceitadoras de elétrons as moléculas de hexafluorofosfato (PF_6). Estas moléculas dopantes foram usadas em experimentos recentes com sistemas condensados de nanopartículas de ouro [1], bem como em experimentos anteriores com nanopartículas

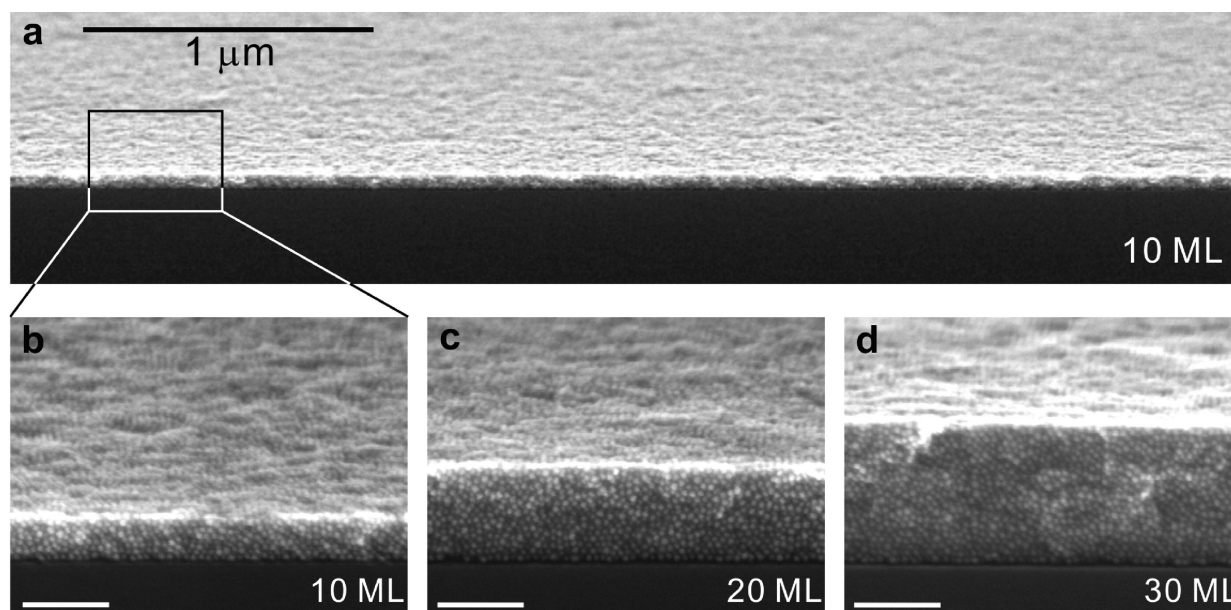


Fig. 4.1: Micrografia FE-SEM de filmes de nanopartículas de ouro. (a) Micrografia FE-SEM de alta resolução de um filme; (b) ampliação da área destacada; (c, d) seção transversal da micrografia FE-SEM para outros volumes de filmes de nanopartículas. Observe nas figuras as “folhas de nanopartículas” que formam o filme [88].

em solução [90]. Nós obtivemos as propriedades estruturais e eletrônicas e a dependência do nível de Fermi E_F (aqui, devido à nomenclatura usual da área, a energia de Fermi será usada como sinônimo de potencial eletroquímico μ_e) com a concentração de dopantes. Nós também apresentamos um modelo analítico que é capaz de reproduzir os resultados de cálculos por primeiros princípios, tanto para a transferência de carga como para o nível de Fermi como funções do número de moléculas dopantes. O modelo e seus resultados são consistentes com a estrutura eletrônica do material obtida em nossos cálculos por primeiros princípios.

4.2 Metodologia

A metodologia empregada para a obtenção dos resultados é baseada no formalismo de primeiros princípios já discutidos no capítulo de metodologia desta tese, implementada no código SIESTA [76, 77, 21, 3]. A metodologia utiliza um conjunto de bases *double-zeta* mais orbitais de polarização, dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) [9] para o funcional de troca e correlação. Todas as geometrias foram otimizadas até que as forças remanescentes fossem menores que $0.05 \text{ eV}/\text{Å}$. A metodologia empregada já foi testada satisfatoriamente em trabalhos anteriores [91, 92, 93] para sistemas envolvendo nanopartículas de

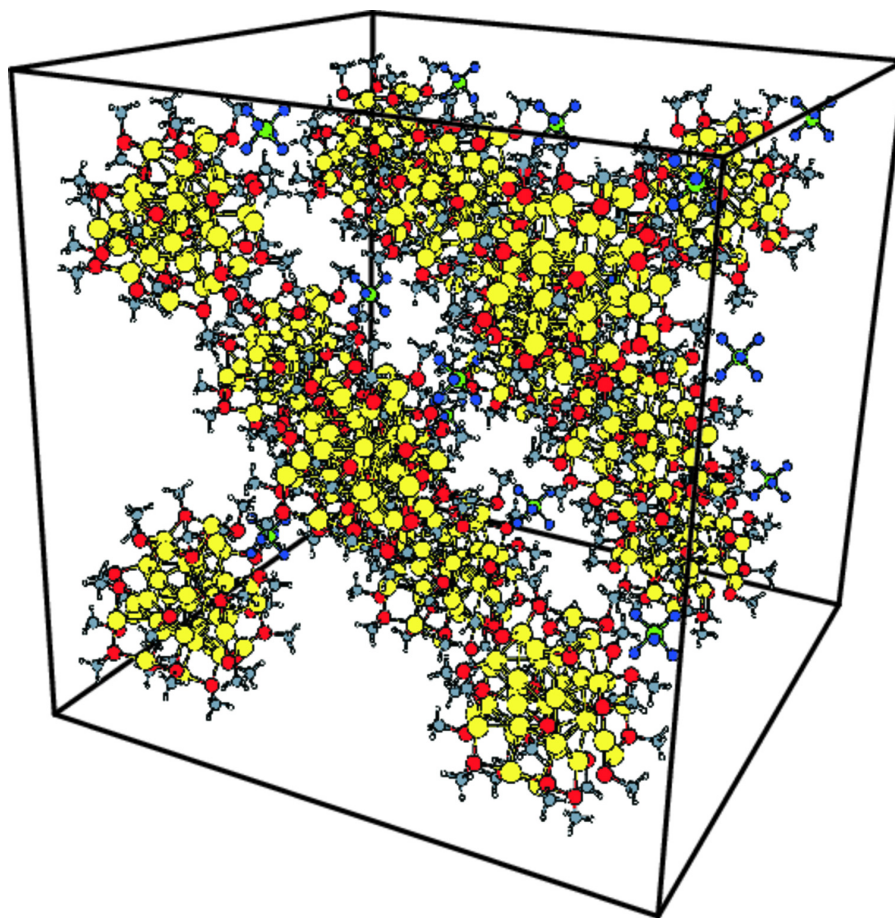


Fig. 4.2: Cristal fcc de nanopartículas $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ dopado com moléculas de hexafluorofosfato. Os átomos de ouro, enxofre, carbono, hidrogênio, fósforo e fluor são representados pelos círculos amarelo, vermelho, cinza, branco, verde e azul respectivamente.

ouro.

Como um modelo para um sistema cristalino de nanopartículas de ouro, nós consideramos nanopartículas de ouro cobertas com metiltiol em uma estrutura periódica fcc. A representação da célula convencional fcc pode ser vista na figura 4.2. Nossa escolha para o tipo de estrutura foi baseada em resultados experimentais recentes para a cristalização de nanopartículas de ouro em redes fcc [94].

Trabalhamos com três modelos distintos de nanopartículas cobertas com metiltiol: duas estruturas isoméricas de $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ [95, 96], e uma estrutura específica de $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ [97]. Definiremos a referência à estrutura amorfa de Au_{38} de Garzon *et al.* [96], mostrada na figura 4.3(a), como $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$, e a estrutura de menor energia de Pei *et al.* [95], mostrada na figura 4.3(c), será referenciada como $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-2}$. A estrutura $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ obtida por Akola *et al.* [97] está mostrada na figura 4.3(b).

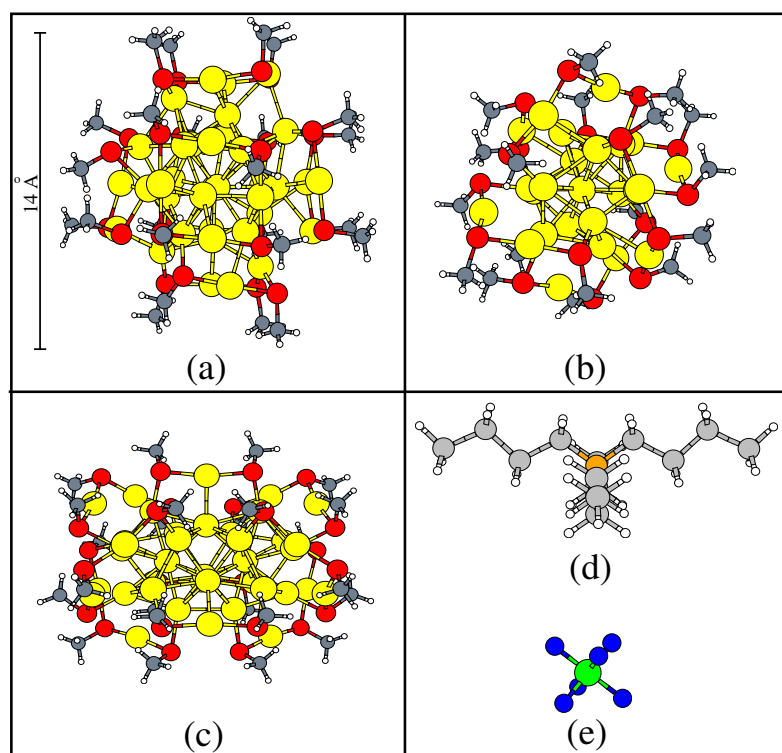


Fig. 4.3: Estruturas do (a) $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ de Garzon *et al.* [96], (b) $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ de Akola *et al.* [97], (c) $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-2}$ de Pei *et al.* [95], (d) tetrabutilamônio (molécula doadora) e (e) hexafluorofosfato (molécula aceitadora). Os átomos de ouro, enxofre, carbono, hidrogênio, fósforo, fluor e nitrogênio são representados pelos círculos amarelo, vermelho, cinza, branco, verde, azul e laranja respectivamente.

Nos três modelos de nanopartículas as ligações resultantes S-Au-S são praticamente lineares na superfície do aglomerado, consistentes com observações experimentais [98]. Motivados por resultados experimentais recentes [1], nós também consideramos que os cristais de nanopartículas podem ser dopados com moléculas de hexafluorofosfato (molécula aceitadora) ou com moléculas de tetrabutilamônio (molécula doadora). As representações destas moléculas estão mostradas na figura 4.3, nas subfiguras (d) e (e) respectivamente.

4.3 Resultados

4.3.1 Propriedades estruturais

Discutiremos, primeiro, os resultados obtidos para as propriedades estruturais dos sistemas condensados de nanopartículas de ouro dopadas. De maneira mais específica, nós mostraremos os resultados da comparação da estabilidade energética do sistema de nanopartículas de ouro

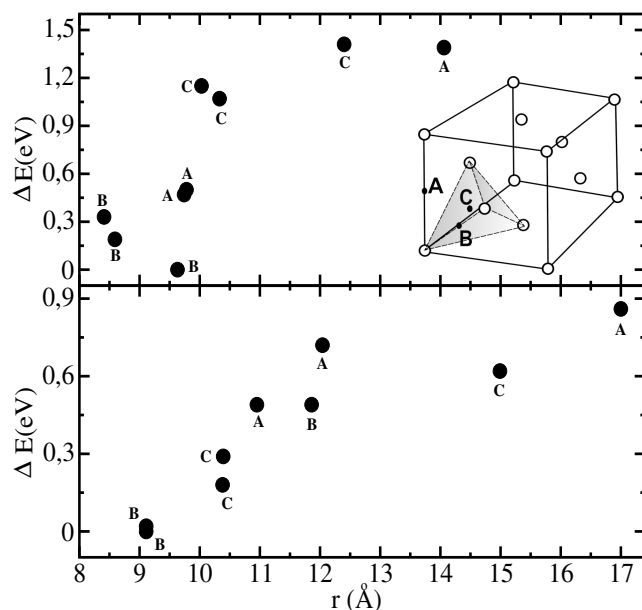


Fig. 4.4: Energia relativa dos sistemas condensados de $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ como função da distância r entre os centros geométricos das nanopartículas e o centro geométrico dos dopantes. Parte superior: molécula dopante PF_6 . Inferior: molécula dopante tetrabutilamônio. Cada ponto é rotulado A, B ou C e corresponde aos caminhos lineares do centro da nanopartícula aos sítios A, B e C do cristal 4.2(c). Inserção na figura superior: posições esquemáticas do aglomerado fcc. Pontos pretos: posições intersticiais. Círculos brancos: posições das nanopartículas.

com os dopantes moleculares em diferentes sítios da rede fcc. Os parâmetros de rede do cristal variaram entre 12 Å e 18 Å, dependendo do tipo de dopante e do sítio escolhido para a localização do dopante na rede fcc. O modelo de rede fcc com nanopartículas de Au é mostrado na inserção na parte superior da figura 4.4 e em uma maneira mais realística, com a representação das nanopartículas nos sítios da rede fcc na figura 4.2. Consideramos três tipos de sítios intersticiais de redes fcc, mostrados na figura 4.4. O sítio **A** é o sítio octaédrico, **B** é o sítio entre nanopartículas primeiras vizinhas e **C** é o sítio tetraédrico.

Como configuração geométrica inicial, foi considerado que o centro geométrico das moléculas dopantes pode ser colocado ao longo dos caminhos **OA**, **OB** e **OC**, onde a posição **O** é o centro da nanopartícula na parte inferior esquerda, na inserção da figura 4.4. Nós otimizamos estas estruturas, iniciando a partir de cada posição inicial, até que as forças se tornassem menores que $0.05 \text{ eV}/\text{Å}$. As energias totais resultantes para cada rede fcc de nanopartículas de $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ são mostradas na figura 4.4, para os dois tipos de dopantes, como função da distância entre a molécula dopante e o centro da nanopartícula. A parte superior e inferior da figura 4.4 mostram os resultados para os cristais de nanopartículas dopados com hexafluorofosfato e com

tetrabutylamônio, respectivamente.

Os resultados da parte superior da figura 4.4 indicam que as posições mais estáveis da molécula dopante de hexafluorofosfato são próximas à superfície da partícula, ao longo da direção **OB** entre as nanopartículas. Posições próximas aos sítios octaédricos (**A**) e tetraédricos (**C**), distantes da superfície da nanopartícula, são menos estáveis. A parte inferior da figura 4.4 mostra resultados similares para o cristal dopado com a molécula de tetrabutylamônio. Estes resultados indicam que para ambos os dopantes a posição mais estável é próxima à superfície da nanopartícula, preferivelmente ao longo do caminho entre as primeiras nanopartículas vizinhas. A grande diferença de energia entre as posições próximas à superfície das nanopartículas e aquelas nas posições intersticiais (da ordem de 1 eV) também sugere que a difusão dos dopantes deve seguir um caminho nas proximidades da superfície das nanopartículas. As diferenças de energia entre a posição mais estável na superfície e as posições **A** e **C** estão na tabela 4.1 para o caso do dopante hexafluorofosfato, onde podemos confirmar as significativas diferenças de energia do sistema quando os dopantes estão em posições próximas à superfície das nanopartículas e quando estão em posições mais internas à célula unitária.

Tab. 4.1: Diferença de energia entre a posição **B** mais estável próxima à superfície da nanopartícula e as posições **A** e **C**. O termo ΔE_{BA} refere-se à diferença de energia entre os pontos **B** e **A** e o termo ΔE_{BC} refere-se à diferença de energia entre os pontos **B** e **C**, de acordo com a legenda definida para a inserção da figura 4.4. A diferença de energia foi calculada para três pontos diferentes nos caminhos **OA** e **OB**.

	$\Delta E_{BA}(\text{eV})$	$\Delta E_{BC}(\text{eV})$
1	0,50	1,07
2	0,47	1,15
3	1,39	1,41

4.3.2 Propriedades eletrônicas: poucos dopantes

Agora, trataremos da análise da estrutura eletrônica dos sistemas condensados de nanopartículas dopados. Em experimentos com sistemas dentro de células eletroquímicas [1], uma das grandezas medidas é o nível de Fermi da nanopartícula estabelecido através de um nível de dopagem ajustável. Em nossos cálculos, a ocupação dos autovalores de Kohn-Sham é dada por uma distribuição de Fermi-Dirac a $T=174$ K, com um valor de E_F que resulta em uma célula unitária neutra (nanopartícula mais dopantes). Esta energia de Fermi E_F calculada é a grandeza que pode ser relacionada com os experimentos. Nossos cálculos são executados para uma célula periódica infinita. Desta forma, é necessário definir uma referência de ener-

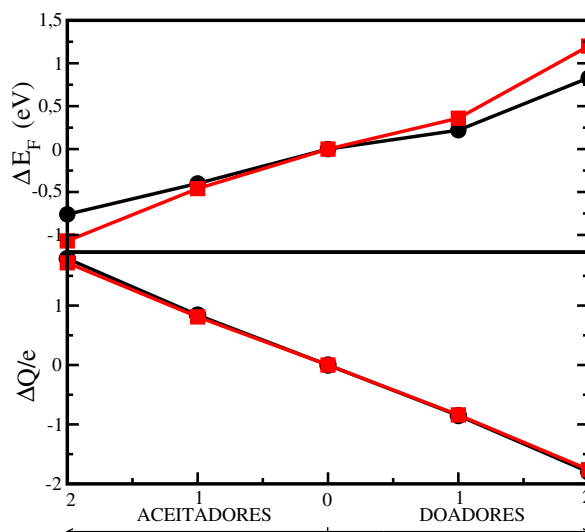


Fig. 4.5: Parte superior: variação de E_F dos sistemas condensados de $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ devido à dopagem com moléculas PF_6 (aceiradora) ou tetrabutilamônio (doadora). Parte inferior: excesso de carga em cada nanopartícula devido à dopagem. Eixo horizontal: número de moléculas aceitadoras/doadoras por partícula. Os círculos indicam os resultados para a rede fcc, e os quadrados para uma rede triangular em uma folha.

gia comum para os sistemas com diferentes números de dopantes. Podemos escolher entre duas opções, que levam a resultados consistentes para as mudanças na energia de Fermi com a dopagem, com uma incerteza de 0.16 eV. Uma das possibilidades é o autovalor 2s do átomo de hélio, colocado em uma posição dentro da célula unitária, de forma que não exista superposição entre os estados do átomo de hélio e os estados da nanopartícula ou das moléculas dopantes. Nossa segunda escolha para a energia de referência é a média do potencial de Kohn-Sham.

A mudança no nível de Fermi E_F do cristal fcc de nanopartículas $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ devido à dopagem é mostrada na parte superior da figura 4.5. A figura mostra que, até a dopagem de duas moléculas por célula unitária, as mudanças no nível de Fermi são aproximadamente lineares (tanto para a molécula aceitadora como para a molécula doadora), decrescendo com a molécula dopante aceitadora e aumentando com a molécula dopante doadora. Este comportamento é consistente com observações experimentais [1]. A variação do nível de Fermi E_F é devido à transferência de carga entre a nanopartícula e os dopantes. Esta transferência de carga foi calculada através da análise das populações de Mulliken, e é mostrada na parte inferior da figura 4.5, onde mostramos o excesso de carga na nanopartícula devido à dopagem. A figura mostra que, até a dopagem de duas moléculas por célula unitária, cada molécula doadora doa aproximadamente uma carga eletrônica ($-e$) para a nanopartícula. Podemos perceber, também, que no caso da moléculas aceitadoras como dopantes, cada molécula recebe uma carga eletrônica

por nanopartícula.

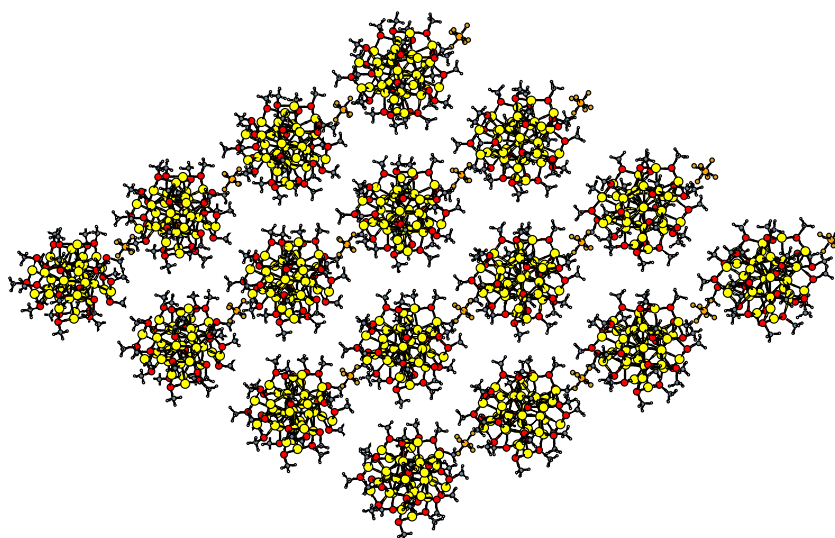


Fig. 4.6: Cristal 2D de nanopartículas utilizado para investigar efeitos de redução na dimensionalidade do sistema na estrutura eletrônica dos cristais fcc de nanopartículas de ouro.

4.3.3 Efeitos da dimensionalidade

Até agora mostramos resultados para um cristal de nanopartículas em uma estrutura fcc. Quais os efeitos devido ao maior ou menor empacotamento? Para estudar possíveis efeitos devido ao empacotamento, consideramos uma folha simples, formada por uma rede triangular de $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ para investigarmos possíveis efeitos devido ao empacotamento na estrutura fcc (estrutura anisotrópica). A representação do cristal de nanopartículas é mostrada na figura 4.6. Tais estruturas 2D com nanopartículas já foram obtidas experimentalmente e tiveram suas propriedades investigadas [99]. A mudança na energia de Fermi E_F para o sistema 2D dopado é mostrada na parte superior da figura 4.5, juntamente com os resultados para o cristal fcc. A comparação entre os resultados da variação da energia de Fermi para o cristal fcc e para o cristal 2D mostra que o principal efeito devido à redução de dimensionalidade é o aumento, por um fator da ordem de 1,4, da inclinação do gráfico E_F versus o número de moléculas dopantes. Uma possível explicação para este efeito é a existência de efeito menor de blindagem no sistema em 2D, quando comparado com o sistema fcc. Esta explicação é também consistente com o caso de nanopartículas isoladas, como discutiremos a seguir.

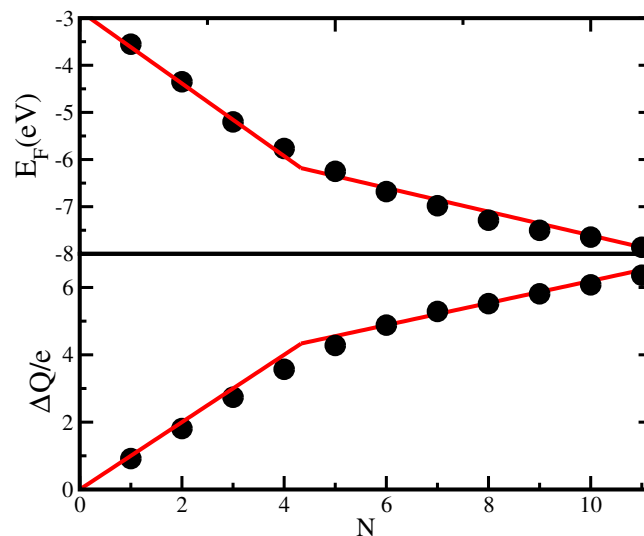


Fig. 4.7: Nível de Fermi (figura superior) e carga (figura inferior) de uma nanopartícula $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ com um número (N) de moléculas dopantes PF_6 no seu entorno. Linhas: Equações 4.6 (figura superior) e 4.3 (figura inferior).

4.3.4 Propriedades eletrônicas: alta concentração de dopantes

A troca de elétrons entre nanopartículas e dopantes, observado acima para baixas concentrações de dopantes, pode saturar-se no caso de altas concentrações. Para entender e identificar o regime de saturação, trabalhamos com um modelo molecular no qual uma nanopartícula isolada tem doze moléculas de hexafluorofosfato (PF_6) em sua volta. Este modelo molecular limita a superposição de estados entre dopantes na vizinhança das nanopartículas e exclui a necessidade de uma nível de energia de referência. O modelo também permite-nos identificar efeitos de blindagem dos dopantes, para distingui-los dos efeitos de blindagem *bulk*.

Os resultados de nossos cálculos por primeiros princípios para este modelo molecular estão mostrados na figura 4.7 para o $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$, na figura 4.8 para o $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-2}$ e na figura 4.9 para o $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$. A parte inferior da figura 4.7 sugere que a transferência de carga unitária das moléculas dopantes para a nanopartícula permanece até um valor crítico $N_C \approx 4$ moléculas de PF_6 por partícula para o $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$. Acima deste valor, somente carga fracional (em torno de $0.26 e$) é transferida para cada dopante adicional da nanopartícula. Um comportamento similar, também mostrado na figura 4.7, é obtido para o comportamento de E_F como função do número de moléculas dopantes N . A figura mostra que E_F varia linearmente com N até o mesmo valor crítico N_C , com uma inclinação menor para grandes

valores de N . Comportamentos similares foram obtidos para a carga transferida e para o nível de Fermi para o $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-2}$ e para o $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$, e os resultados são mostrados nas figuras 4.8 e 4.9. De um ponto de vista experimental, tal mudança no comportamento do

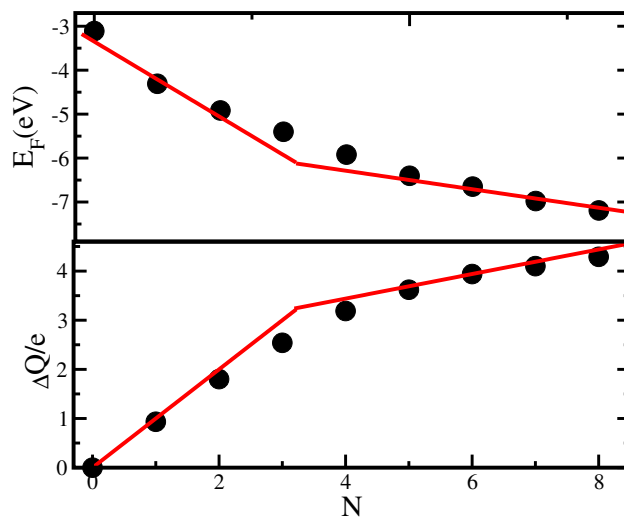


Fig. 4.8: Nível de Fermi (figura superior) e carga (figura inferior) de uma nanopartícula $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-2}$ com um número (N) de moléculas dopantes PF_6 no seu entorno. Linhas: Equações 4.6 (figura superior) e 4.3 (figura inferior).

processo de carga da nanopartícula pode ser identificado como uma redução da taxa de variação do potencial químico entre eventos de carga nas nanopartículas, no regime de grandes (positivos ou negativos) potenciais aplicados. Reduções deste tipo foram observadas em experimentos recentes com nanopartículas em solução [100, 101].

Por que a carga e o nível de Fermi da nanopartícula como função de N têm comportamento qualitativamente similar, como mostrado nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9 para os três tipos de nanopartículas de ouro consideradas? Para responder esta questão, analisamos a densidade de estado (DOS) do cristal de nanopartículas $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ dopado com uma molécula PF_6 (aceitadora) por nanopartícula, mostrada na figura 4.10(a). Duas características podem ser observadas nesta figura: primeiro, os estados ocupados da nanopartícula estão entre -12 eV e -3 eV; segundo, os estados ocupados da molécula aceitadora estão alguns elétrons-volts abaixo do nível de Fermi E_F . Adicionando mais moléculas ao sistema, a nanopartícula torna-se mais positivamente carregada, acarretando uma diminuição da energia dos estados ocupados relativos aos estados aceitadores. Eventualmente, para altas concentrações, estados ocupados mais altos dos dois subsistemas (nanopartículas e dopantes) podem tornar-se degenerados, iniciando um novo regime de dopagem para $N > N_C$. Na figura 4.10(b), mostramos a densidade de

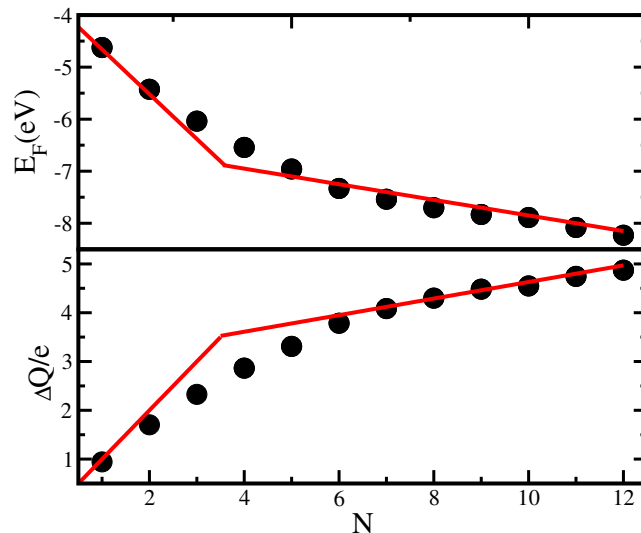


Fig. 4.9: Nível de Fermi (figura superior) e carga (figura inferior) de uma nanopartícula $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ com um número (N) de moléculas dopantes PF_6 no seu entorno. Linhas: Equações 4.6 (figura superior) e 4.3 (figura inferior).

estado (DOS) do cristal de nanopartículas $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ dopado com duas moléculas PF_6 (aceitadora) por nanopartícula, onde podemos observar a diminuição da energia entre estados ocupados e E_F , como discutimos acima.

4.3.5 Um modelo para o material

Diante dos resultados mostrados até este ponto, nós propusemos um modelo que contém a grande parte da descrição do comportamento da estrutura eletrônica descrita anteriormente, que reproduz quantitativamente os resultados mostrados nas figuras 4.7, 4.8, 4.9. Neste modelo, a energia total do aglomerado com N moléculas dopantes por nanopartícula é dada por

$$E = \varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \frac{1}{2} U_1 n_1^2 + \frac{1}{2} U_2 n_2^2, \quad (4.1)$$

onde n_1 e n_2 são os números de elétrons adicionais (ou de lacunas, no caso do sistema dopado com moléculas aceitadoras) na nanopartícula e nas moléculas dopantes, respectivamente. A neutralidade da carga é garantida pela condição $n_1 + n_2 = N$. Observe ainda que $n_1, n_2 > 0$. Os termos ε_1 e ε_2 são os potenciais químicos para a nanopartícula e para as moléculas dopantes, respectivamente. Os termos U_1 e U_2 representam os termos de repulsão elétron-elétron.

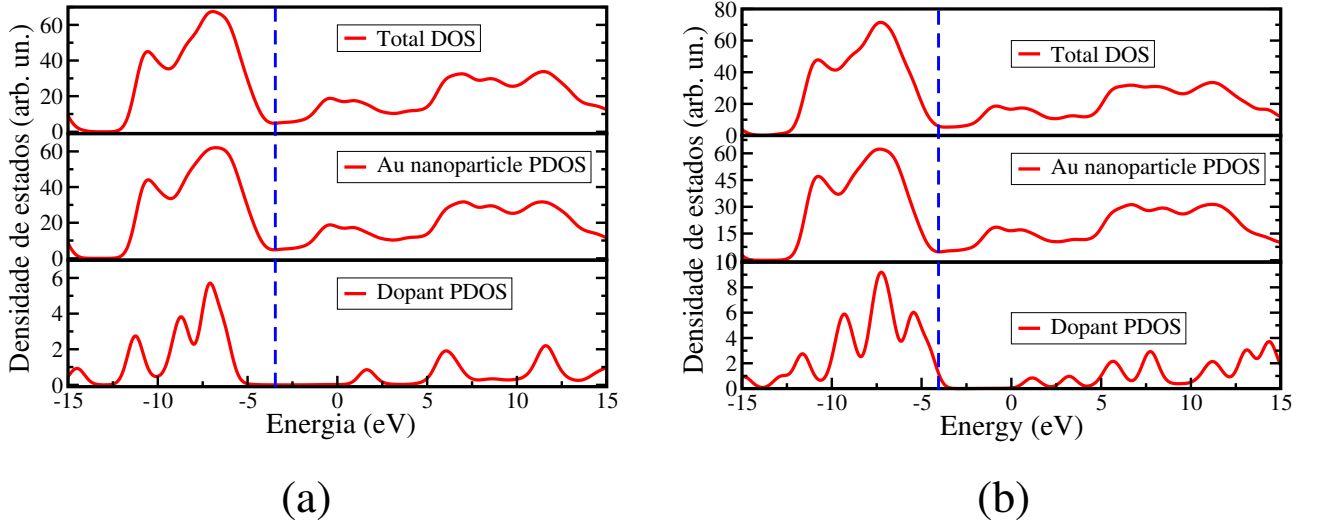


Fig. 4.10: (a) Figura superior: densidade de estados (DOS) do cristal fcc de $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ dopado com uma molécula de PF_6 por nanopartícula. Figura do meio: densidade de estados projetada na nanopartícula. Figura inferior: densidade de estados projetada na molécula dopante PF_6 . (b) Figura superior: densidade de estados (DOS) do cristal fcc de $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ dopado com duas moléculas de PF_6 por nanopartícula. Figura do meio: densidade de estados projetada na nanopartícula. Figura inferior: densidade de estados projetada nas moléculas dopantes PF_6 .

Podemos escrever a equação 4.1 acima em termos apenas de n_1 . Esta equação terá a forma

$$E = \varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 (N - n_1) + \frac{1}{2} U_1 n_1^2 + \frac{1}{2} U_2 (N - n_1)^2. \quad (4.2)$$

A minimização da equação 4.2 com respeito a n_1 , com restrições de valores não-negativos para n_1 e n_2 , resulta em

$$n_1 = \begin{cases} N, & |N| < |N_C|; \\ \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{U_1 + U_2} + \frac{U_2}{U_1 + U_2} N, & |N| > |N_C|, \end{cases} \quad (4.3)$$

onde $N_C = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/U_1$. Nós também podemos obter o nível de Fermi. Na equação 4.2, fazamos $E_f = \mu = dE/dN$:

$$\frac{dE}{dN} = \varepsilon_1 \frac{\partial n_1}{\partial N} + \varepsilon_2 \left(1 - \frac{\partial n_1}{\partial N}\right) + U_1 n_1 \frac{\partial n_1}{\partial N} + U_2 (N - n_1) \left(1 - \frac{\partial n_1}{\partial N}\right). \quad (4.4)$$

A derivada $\frac{\partial n_1}{\partial N}$ pode ser obtida da equação 4.3 e vale:

$$\frac{\partial n_1}{\partial N} = \begin{cases} 1, & |N| < |N_C|; \\ \frac{U_2}{U_1 + U_2}, & |N| > |N_C|. \end{cases} \quad (4.5)$$

Substituindo a equação 4.5 na equação 4.4 obteremos a expressão para o potencial químico para o sistema com N moléculas dopantes por nanopartícula:

$$E_F = \begin{cases} \varepsilon_1 + U_1 N, & |N| < |N_C|; \\ \varepsilon_2 + \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} (N - N_C) & |N| > |N_C|. \end{cases} \quad (4.6)$$

No caso do sistema dopado com moléculas aceitadoras, podemos reescrever nossas equações para os novos portadores. Considere que para o caso de elétrons temos $N = N_D$, onde N_D é o número de moléculas doadoras. Para o caso de lacunas, temos $N = -N_A$, onde N_A é o número de moléculas aceitadoras. Para o caso de moléculas aceitadoras como dopantes, temos ainda que $n_1 + n_2 = -N_A$.

As equações 4.3 e 4.6 são representadas no gráfico da figura 4.7 para $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ dopado com moléculas dopantes tipo PF_6 , com os parâmetros $\varepsilon_1 = -2,85$ eV, $\varepsilon_2 = -6,18$ eV, $U_1 = 0,770$ eV e $U_2 = 0,375$ eV. As mesmas equações são representadas graficamente na figura 4.8 para a nanopartícula $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-2}$ (Dopada também com PF_6) com os parâmetros $\varepsilon_1 = -3,35$ eV, $\varepsilon_2 = -6,15$ eV, $U_1 = 0,860$ eV e $U_2 = 0,290$ eV. Em ambos os casos, as equações 4.3 e 4.6 fornecem uma aceitação satisfatória com os resultados dos cálculos por primeiros princípios. Estas equações também estão representadas graficamente na figura 4.9 para o $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ com os parâmetros $\varepsilon_1 = -3,80$ eV, $\varepsilon_2 = -6,87$ eV, $U_1 = 0,860$ eV e $U_2 = 0,176$ eV (Dopada também com PF_6). Neste caso, as equações 4.3 e 4.6, que resultam do modelo clássico da equação 4.1, mostram desvios dos cálculos por primeiros princípios, sugerindo a existência de fortes efeitos quânticos, não incluídos no modelo, no caso de nanopartículas pequenas. Uma comparação entre 4.7 e 4.9 sugere que a transição do regime de baixa concentração para alta concentração torna-se menos suave, e mais consistente com o modelo da equação 4.1, quando o tamanho das nanopartículas aumenta.

Entre os parâmetros do modelo da equação 4.1, o parâmetro U_1 é aquele que pode ser comparado com o experimento. O parâmetro U_1 é a taxa de variação entre os eventos de carregamento das nanopartículas, no regime de pequenos valores de carga, e este pode ser obtido experimentalmente [1, 90, 100]. Nós observamos que o valor de U_1 é fortemente influenciado pela blindagem. Um primeiro mecanismo de blindagem é fornecido pelas moléculas dopantes. Para cada unidade de carga adicional na nanopartícula, um íon dopante é adicionado para garantir a neutralidade da carga. Para a nanopartícula $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ isto reduz U_1 do seu

valor de 2,0 eV (para a nanopartícula sem dopagem)[92] para o valor de

$$\frac{dE_F}{dN} = U_1 = 0,77 \text{ eV}, \quad (4.7)$$

para $N < N_c$, obtido no nosso modelo molecular. Este resultado foi obtido através da figura 4.7. Um segundo mecanismo de blindagem, o *bulk*, resulta do empacotamento das nanopartículas para formar o cristal. Este mecanismo reduz o valor de U_1 de 0,77 eV para 0,38 eV, sendo o último valor obtido da figura 4.5, fazendo

$$\frac{dE_F}{dN} = U_1^{\text{blindado}} = 0,38 \text{ eV}, \quad (4.8)$$

para $N < N_c$. Estes efeitos de blindagem resultam em uma constante dielétrica efetiva $\epsilon = U_1/U_1^{\text{blindado}}=5,3$. Este valor pode ser comparado com o resultado $\epsilon=6,9$ obtido em experimentos recentes [1] para sistemas de nanopartículas de ouro com diâmetros da ordem de 2,1 nm, praticamente o dobro do diâmetro da nanopartícula $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}\text{-1}$ (1,0 nm). Considerando que a capacitância de uma esfera metálica varia linearmente com seu diâmetro D , o produto U_1D deve permanecer aproximadamente constante. Nosso resultado calculado para este produto foi $U_1D=0,38 \text{ eV}\cdot\text{nm}$, valor este que é consistente com o valor experimental $U_1D=0,40 \text{ eV}\cdot\text{nm}$ [1].

4.4 Conclusões

Neste capítulo, mostramos os resultados obtidos para o estudo das propriedades estruturais e das propriedades eletrônicas de sistemas condensados periódicos de nanopartículas de ouro. Nós concluímos que a posição mais estável para os dopantes é uma posição próxima à superfície das nanopartículas, longe do centro das posições intersticiais da célula unitária. Os dopantes fornecem um mecanismo de blindagem efetiva, reduzindo a transferência de carga para a nanopartícula. Observamos uma dependência linear do nível de Fermi com a concentração de dopantes, consistente com resultados experimentais atuais, até um valor de concentração crítico. Para altas concentrações, a energia de Fermi varia em um novo regime. Um modelo analítico simples foi proposto para descrever satisfatoriamente os resultados obtidos via cálculos por primeiros princípios.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Conclusões

Nesta tese mostramos os resultados de dois sistemas nanoestruturados onde as propriedades eletrônicas podem ser controladas. No primeiro sistema, camadas monoatômicas e nanotubos de B-C-N, consideramos a desordem posicional dos átomos de B, C e N, com a combinação de cálculos por primeiros princípios e modelos empíricos. Utilizamos cálculos Monte Carlo com um algoritmo de resfriamento simulado para encontrar estruturas de menor energia. Durante o processo de resfriamento simulado, observamos que os átomos de carbono ficam segregados em ilhas isoladas imersas em BN. No caso de camadas monoatômicas e nanotubos com o mesmo número de átomos de B e N, observamos que a faixa proibida aumenta durante o processo de resfriamento simulado. Isto indica que, para uma dada estequiometria, as propriedades eletrônicas e ópticas de camadas e nanotubos de B-C-N podem ser controladas. Nós também observamos que pequenos desvios da estequiometria ideal 1:1:1 podem levar a grandes variações da faixa proibida e da função trabalho.

O segundo sistema investigado é formado por aglomerados de nanopartículas de ouro. Mostramos os resultados obtidos para o estudo das propriedades estruturais e das propriedades eletrônicas de sistemas condensados periódicos de nanopartículas de ouro. Nós concluimos que as posições mais estáveis para os dopantes são próximas à superfície das nanopartículas, longe do centro das posições intersticiais da célula unitária. Os dopantes fornecem um forte mecanismo de blindagem, reduzindo custo energético de transferência de carga para as nanopartículas. Observamos uma dependência linear do nível de Fermi com a concentração de dopantes, consistente com resultados experimentais atuais, até um valor de concentração crítico. Para altas concentrações, a energia de Fermi varia em um novo regime. Um modelo analítico simples foi proposto para descrever satisfatoriamente os resultados obtidos via cálculos por primeiros

princípios.

Adicionalmente ainda fizemos uma modificação no código SIESTA, propondo uma maneira de estudar a interação da de moléculas com pulsos de laser e observamos fenômenos interessantes, como a modificação do *gap* de energia durante a interação com o pulso. Alguns resultados obtidos com essa modificação no SIESTA estão discutidos no apêndice A

Apêndice A

Campos elétricos dependentes do tempo no SIESTA

A existência de campos elétricos externos pode influir nas propriedades dos materiais. Dessa forma, é interessante implementar simulações que considerem a existência de campos elétricos externos. Podemos incluir no hamiltoniano \mathbf{H} de primeiros princípios um termo devido ao campo elétrico. Assim, o novo hamiltoniano \mathbf{H}' será

$$H' = H + V_E, \quad (\text{A.1})$$

onde o termo V_E existe devido ao campo elétrico. Isso pode ser implementado em códigos que resolvem as equações de Kohn-Sham. No SIESTA existe esta implementação para campos elétricos estáticos. Dado o campo elétrico, uma rotina calcula o potencial devido a este campo elétrico e adiciona ao hamiltoniano original e procura as soluções do novo hamiltoniano.

Um tipo de problema interessante que pode ser atacado é como um material comporta-se diante da interação com um campo elétrico externo que varia no tempo (um pulso de laser, por exemplo). Podemos utilizar dinâmica molecular para estudar esse problema. O SIESTA trata com dinâmica molecular clássica, baseada em forças derivadas dos cálculos de primeiros princípios. Na dinâmica molecular, é usado um algoritmo de dinâmica, como por exemplo o algoritmo de Verlet [102, 103], onde em cada passo da dinâmica molecular as forças são baseadas nos cálculos de primeiros princípios. Como inserir a dependência temporal neste caso, já que os campos elétricos que podem ser tratados no SIESTA são apenas estáticos? Primeiro, vejamos um esquema de como funciona o cálculo independente do tempo na figura A.1. Podemos observar na figura A.1 que o cálculo de primeiros princípios é executado da maneira tradicional, como discutido no capítulo de metodologia desta tese. Dada uma densidade eletrônica inicial,

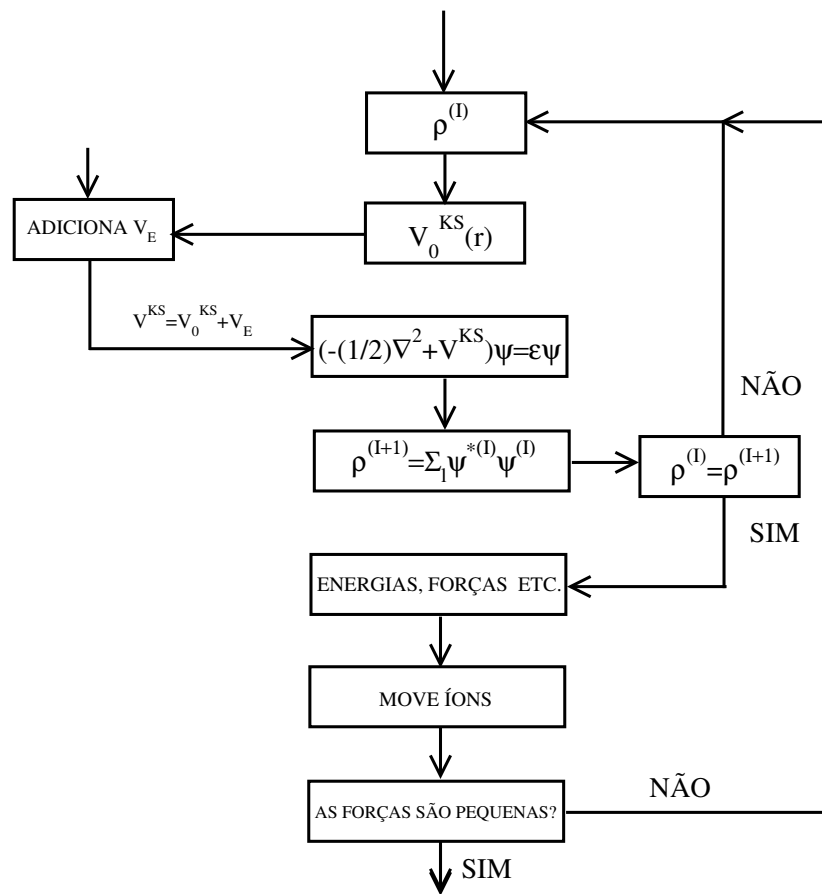


Fig. A.1: Diagrama esquemático de uma dinâmica molecular utilizando forças calculadas via primeiros princípios.

um potencial V_0^{KS} é calculado e a este é adicionado o potencial devido ao campo elétrico externo. Existe uma rotina externa que trata o campo elétrico e que calcula o potencial. O potencial devido ao campo elétrico é adicionado à V_0^{KS} no momento conveniente. Então, segue normalmente a solução das equações de Kohn-Sham e então as forças são calculadas através do cálculo do gradiente da energia. Este cálculo é executado dentro de um passo de dinâmica molecular, que é implementada no SIESTA. Esta força é usada então pelo algoritmo de dinâmica molecular, que utiliza equações clássicas de movimento para descrever a dinâmica dos átomos do sistema.

Uma possibilidade é variar o campo elétrico em cada passo da dinâmica, como sugere a figura A.2. Nossa proposta é que para cada instante t , temos um valor de $E(t)$ diferente. Uma nova rotina de campo elétrico externo foi escrita, sendo que este novo campo elétrico é

dependente do tempo. Assim, escrevemos o novo hamiltoniano

$$H'(t) = H + V_E(t), \quad (\text{A.2})$$

onde o termo $V_E(t)$ é devido a interação com o campo elétrico externo dependente do tempo. O passo de tempo deste campo elétrico é o mesmo da dinâmica molecular, ou seja, o campo é atualizado a cada passo da dinâmica molecular. Assim que um passo de dinâmica é realizado, o campo elétrico tem seu valor definido e então o SIESTA trata-o como um campo elétrico constante e executa os cálculos normalmente, como no procedimento original. No próximo passo da dinâmica, o valor instantâneo $E(t)$ é atualizado e os cálculos de primeiros princípios são novamente executados com o novo valor do campo elétrico e assim temos um campo elétrico variável atuando no sistema em consideração. O importante aqui é o cuidado no passo de tempo, para que o campo elétrico seja representado de maneira satisfatória.

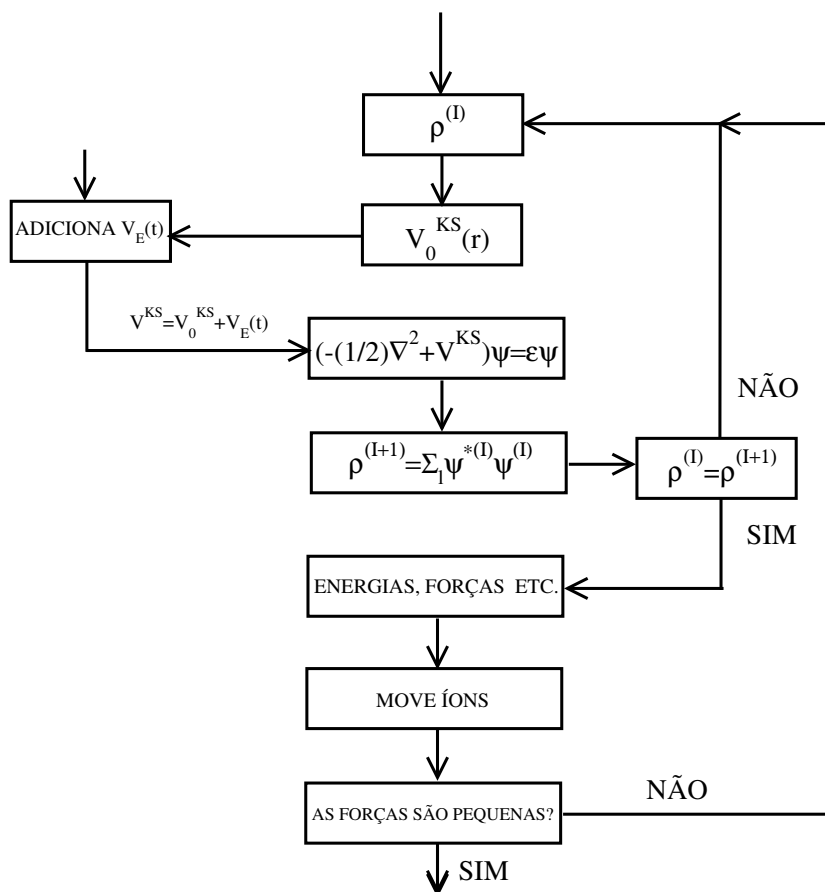


Fig. A.2: Diagrama esquemático de uma dinâmica molecular utilizando forças calculadas via primeiros princípios com intensidade do campo elétrico variável em cada passo de dinâmica.

Uma primeira aplicação desta metodologia implementada por nós em uma versão modificada

do SIESTA foi o estudo de uma reação de tautomerização do hidrogênio em porfirina induzida por pulsos eletromagnéticos. Na figura A.3(a) temos uma molécula de porfirina e em A.3(b) uma molécula de ftalocianina. Podemos, através da metodologia descrita neste apêndice, estudar o efeito de um pulso de laser em moléculas do tipo mostrados na figura A.3.

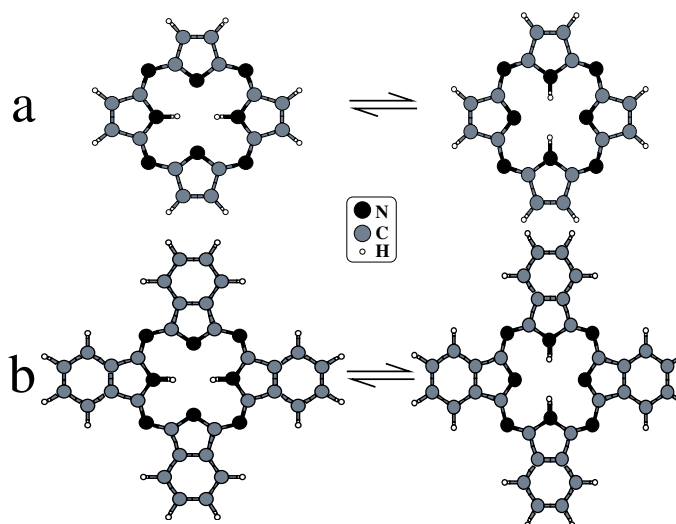


Fig. A.3: Reação de tautomerização (a) da porfirina e (b) uma outra possibilidade é a reação de tautomerização da ftalocianina induzida por pulsos de laser [104].

Podemos incidir um pulso de laser em uma molécula de porfirina, como a da figura A.3(a) e estudar o efeito do pulso nas propriedades da molécula. Considerando a molécula de porfirina da figura A.3(a), um pulso de laser modulado por uma função gaussiana induz a transferência do hidrogênio interno, como pode ser visto na sequência da figura A.3(a). Esta transferência do hidrogênio interno induzida pelo pulso de laser provoca mudanças nas propriedades da molécula de porfirina. Uma das propriedades que são alteradas devido a interação com o pulso de laser é o *gap* de energia para a molécula. Na figura A.4, na parte superior, podemos ver como o *gap* de energia da molécula varia com a intensidade do pulso de campo elétrico. Podemos observar que o *gap* vai a zero quando a intensidade do campo elétrico ultrapassa 2 V/\AA . A interação da molécula com o pulso de laser também permite que a mesma absorva energia. A dependência da energia total com o tempo é mostrada na parte inferior da figura A.4. A energia total oscila durante o intervalo de interação com o pulso, e torna-se constante depois da interação. Podemos perceber que depois da interação o sistema absorve uma certa quantidade de energia, para o exemplo da figura A.4 o acréscimo de energia foi de $2,65 \text{ eV}$.

Em resumo, podemos investigar através da metodologia descrita neste apêndice os efeitos da interação de um pulso de laser com moléculas como a porfirina. Os resultados sugerem alterações interessantes nas propriedades, como modificações no *gap* de energia devido à interação

com o pulso de laser. Estes estudos preliminares sugerem que sistemas desse tipo podem ser úteis em aplicações em eletrônica molecular. Os resultados desse estudo estão publicados e discutidos detalhadamente na literatura [104].

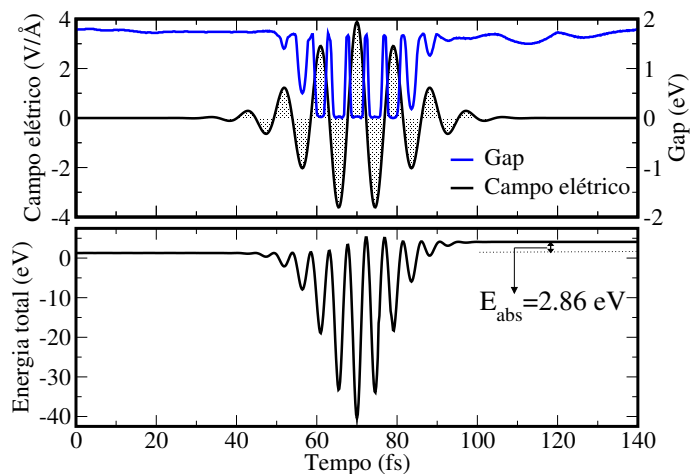


Fig. A.4: Parte superior: campo elétrico dependente do tempo para a dinâmica da molécula de porfirina bem como a dependência do *gap* durante a interação da molécula com o pulso. Parte inferior: dependência da energia total da molécula de porfirina com o tempo [104].

Apêndice B

Estimativa do erro na integração de Monte Carlo

Na seção 2.2 mencionamos que as flutuações no cálculo de integrais pelo método de Monte Carlo eram proporcionais a $\frac{1}{\sqrt{M}}$. Vamos provar este resultado. Seja x uma grandeza de interesse experimental. Considere m conjuntos de medidas cada um com n tentativas para um total de mn tentativas. O índice α denota uma medida em particular e i uma dada medida no experimento. Denominamos $x_{\alpha,i}$ a tentativa i da medida α . O valor desta medida é dado por

$$M_\alpha = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{\alpha,i}. \quad (\text{B.1})$$

A média \bar{M} do total de mn medidas é

$$\bar{M} = \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^m M_\alpha = \frac{1}{mn} \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha,i}. \quad (\text{B.2})$$

A diferença entre a medida α e a média das medidas é dada por

$$\epsilon_\alpha = M_\alpha - \bar{M}. \quad (\text{B.3})$$

Calculemos a variância das médias:

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^m \epsilon_\alpha^2. \quad (\text{B.4})$$

Agora vamos relacionar esta variância com a variância das medidas individuais. A discrepância $d_{\alpha,i}$ entre uma amostra individual e a média é

$$d_{\alpha,i} = x_{\alpha,i} - \bar{M}. \quad (\text{B.5})$$

Assim, a variância σ^2 das mn medidas individuais pode ser escrita como

$$\sigma^2 = \frac{1}{mn} \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i}^2. \quad (\text{B.6})$$

Com isso, nós escrevemos

$$\epsilon_{\alpha} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{\alpha,i} - \bar{M}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i}. \quad (\text{B.7})$$

Substituindo este resultado na equação B.4, obtemos

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^m \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i} \right) \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n d_{\alpha,j} \right). \quad (\text{B.8})$$

No limite de muitas medidas, esperamos apenas termos $i = j$ nos somatórios em i e j da equação acima. Assim, ficamos com

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{mn^2} \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i}^2. \quad (\text{B.9})$$

Substituindo na equação B.6, obtemos finalmente

$$\sigma_m^2 = \frac{\sigma^2}{n}, \quad (\text{B.10})$$

que é o resultado desejado, o que finaliza a demonstração.

Referências Bibliográficas

- [1] S. W. Boettcher; N. C. Strandwitz; M. Schierhorn; N. Lock; M. C. Lonergan; G. D. Stucky. Tunable electronic interfaces between bulk semiconductors and ligand-stabilized nanoparticle assemblies. *Nat Mater*, 6:592, 2007.
- [2] P. Hohenberg; W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [3] W. Kohn; L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [4] L. E. Ballentine. *Quantum Mechanics: A Modern Development*. World Scientific, 1998.
- [5] H. Weber; G. Arfken. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, 2003.
- [6] J. D. M. Vianna; A. Fazzio, S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos-Simulação Computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [7] C. P. Gonçalves; J. R. Mohallem. Ab initio isotope simulated dynamics in the adiabatic approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 320:118, 2000.
- [8] C. P. Gonçalves; J. R. Mohallem. Point group symmetries of the molecular orbitals of hd^+ beyond the born-oppenheimer approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 367:533, 2003.
- [9] J. P. Perdew; K. Burke; M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [10] C. Lee; W. Yang; R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [11] J. P. Perdew; W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33:8800, 1986.
- [12] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33:8822, 1986.

- [13] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098, 1988.
- [14] D. M. Ceperley ; B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [15] J. C. Phillips; L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287, 1959.
- [16] J. C. Phillips. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Phys. Rev.*, 112:685, 1958.
- [17] W. E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Comp. Phys. Rep.*, 9:115, 1989.
- [18] N. Troullier; J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993, 1991.
- [19] M. Torres; J. P. Adrados; J. L. Aragón; P. Cobo; S. Tehuacanero. Quasiperiodic bloch-like states in a surface-wave experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 90:114501, 2003.
- [20] M. C. Payne; M. P. Teter; D. C. Allan; T. A. Arias; J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045, 1992.
- [21] J. M. Soler; E. Artacho; D. G. Julian; A. García; J. Junquera; P. Ordejón; D. Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:2745, 2002.
- [22] D. R. Hamann; M. Schlüter; C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497, 1979.
- [23] L. Kleinman; D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425, 1982.
- [24] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56(4):340–343, 1939.
- [25] J. Junquera; O. Paz; D. Sánchez-Portal; E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 64:235111, 2001.
- [26] N. Metropolis; S. Ulam. The Monte Carlo Method. *J. Am. Stat. Ass.*, 44:335, 1949.

- [27] D. Frenkel; B. Smit. *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
- [28] M. H. Kalos; P. A. Whitlock. *Monte Carlo Methods*. Jhon Wiley and Sons, 1986.
- [29] W. H. Press; S. A. Teukolsky; W. T. Vetterling; B. P. Flannery. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 1992.
- [30] P. Clote; R. Backofen. *Computational Molecular Biology*. Jhon Wiley and Sons, 2000.
- [31] T. Pang. *An introduction to Computational Physics*. Cambridge University Press, 2006.
- [32] J. M. Hammersley; D. C. Handscomb. *Monte Carlo Methods*. London: Methuen, 1964.
- [33] N. Metropolis; A. W. Rosenbluth; M. N. Rosenbluth; A. H. Teller; E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys*, 21:1087, 1953.
- [34] S. Kirkpatrick; C. D. Gelatt; M. P. Vecchi. Optimization by simulated annealing. *Science*, 220:671, 1983.
- [35] M. S. C. Mazzoni; R. W. Nunes; S. Azevedo; H. Chacham. Electronic structure and energetics of $B_xC_yN_z$ layered structures. *Physical Review B*, 73:073108, 2006.
- [36] H. W. Kroto; J. R. Heath; S. C. O'Brien; R. F. Curl; R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162, 1985.
- [37] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56, 1991.
- [38] K. S. Novoselov; A. K. Geim; S. V. Morozov; D. Jiang; Y. Zhang; S. V. Dubonos; I. V. Grigorieva; A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306:666, 2004.
- [39] M. Zhang; S. Fang; A. A. Zakhidov; S. B. Lee; A. E. Aliev; C. D. Williams; K. R. Atkinson; R. H. Baughman. Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets. *Science*, 309:1215, 2005.
- [40] P. G. Collins; M. S. Arnold; P. Avouris. Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown. *Science*, 292:706, 2001.
- [41] A. Javey; J. Guo; D. B. Farmer; Q. Wang; E. Yenilmez; R. G. Gordon; M. Lundstrom; H. Dai. Self-aligned ballistic molecular transistors and electrically parallel nanotube arrays. *Nano Letters*, 4:1319, 2004.

- [42] K. Kordas; G. Toth; P. Moilanen; M. Kumpumaki; J. Vahakangas; A. Uusimaki; R. Vajtai; P. M. Ajayan. Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures. *Applied Physics Letters*, 90:123105, 2007.
- [43] A. A. Farajian; K. Esfarjani; Y. Kawazoe. Nonlinear coherent transport through doped nanotube junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 82:5084, 1999.
- [44] J. W. Mintmire; B. I. Dunlap; C. T. White. Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.*, 68:631, 1992.
- [45] N. Hamada; S. Sawada; A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1579, 1992.
- [46] R. Saito; M. Fujita; G. Dresselhaus; M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on *c*60. *Phys. Rev. B*, 46:1804, 1992.
- [47] R. Saito; G. Dresselhaus; M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [48] C. T. White; D. H. Robertson; J. W. Mintmire. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B*, 47:5485, 1993.
- [49] X. Blase; L. X. Benedict; E. L. Shirley; S. G. Louie. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1878, 1994.
- [50] H. Yorikawa; S. Muramatsu. Electronic properties of semiconducting graphitic microtubules. *Phys. Rev. B*, 50:12203, 1994.
- [51] P. Delaney; H. Joon Choi; J. Ihm; S. G. Louie; M. L. Cohen. Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 60:7899, 1999.
- [52] M. Ouyang; J.-L. Huang; C. L. Cheung; C. M. Lieber. Energy Gaps in "Metallic" Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 292:702, 2001.
- [53] L. Yang; J. Han. Electronic structure of deformed carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:154, 2000.
- [54] X. Blase; H. Chacham. *B-C-N Nanotubes and Related Structures*. Springer, 2009.
- [55] B. Wang; Y. Ma; Y. Wu; N. Li; Y. Huang; Y. Chen. Direct and large scale electric arc discharge synthesis of boron and nitrogen doped single-walled carbon nanotubes and their electronic properties. *Carbon*, 47:2112, 2009.

- [56] L. Liao; K. Liu; W. Wang; X. Bai; E. Wang; Y. Liu; J. Li; C. Liu. Multiwall boron carbonitride/carbon nanotube junction and its rectification behavior. *Journal of the American Chemical Society*, 129:9562, 2007.
- [57] L.-W. Yin; Y. Bando; D. Golberg; A. Gloter; M-S Li; X. Yuan; T. Sekiguchi. Porous bcn nanotubular fibers: Growth and spatially resolved cathodoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 127:16354, 2005.
- [58] W. L. Wang; X. Bai; K. H. Liu; Z. Xu; D. Golberg; Y. Bando; E. G. Wang. Direct synthesis of bcn single-walled nanotubes by bias-assisted hot filament chemical vapor deposition. *Journal of the American Chemical Society*, 128:6530, 2006.
- [59] S. Y. Kim; J. Park; H. C. Choi; J. P. Ahn; J. Q. Hou; H. S. Kang. X-ray photoelectron spectroscopy and first principles calculation of bcn nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129:1705, 2007.
- [60] L.-J. Li; M. Glerup; A. N. Khlobystov; J. G. Wiltshire; J.-L. Sauvajol. The effects of nitrogen and boron doping on the optical emission and diameters of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 44:2752, 2006.
- [61] O. Stephan; P. M. Ajayan; C. Colliex; Ph. Redlich; J. M. Lambert; P. Bernier; P. Lefin. Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen. *Science*, 266:1683, 1994.
- [62] Z. Weng-Sieh; K. Cherrey; N. G. Chopra; X. Blase; Y. Miyamoto; A. Rubio; M. L. Cohen; S. G. Louie; A. Zettl; R. Gronsky. Synthesis of $b_x c_y n_z$ nanotubules. *Phys. Rev. B*, 51:11229, 1995.
- [63] M. Terrones; N. Grobert; H. Terrones. Synthetic routes to nanoscale bxcynz architectures. *Carbon*, 40:1665, 2002.
- [64] X. D. Bai; E. G. Wang; J. Yu; H. Yang. Blue-violet photoluminescence from large-scale highly aligned boron carbonitride nanofibers. *Applied Physics Letters*, 77:67, 2000.
- [65] M. O. Watanabe; S. Itoh; T. Sasaki; K. Mizushima. Visible-light-emitting layered bc_2n semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 77:187, 1996.
- [66] Y. Chen; J. C. Barnard; R. E. Palmer; M. O. Watanabe; T. Sasaki. Indirect band gap of light-emitting bc_2n . *Phys. Rev. Lett.*, 83:2406, 1999.

- [67] A. Y. Liu; R. M. Wentzcovitch; M. L. Cohen. Atomic arrangement and electronic structure of bc_2n . *Phys. Rev. B*, 39:1760, 1989.
- [68] Y. Miyamoto; A. Rubio; M. L. Cohen; S. G. Louie. Chiral tubules of hexagonal bc_2n . *Phys. Rev. B*, 50:4976, 1994.
- [69] X. Blase; J.-C. Charlier; A. De Vita; R. Car. Structural and electronic properties of composite $b_xc_y n_z$ nanotubes and heterojunctions. *Appl. Phys. A*, 68:293, 1994.
- [70] X. Blase; J.-C. Charlier; A. De Vita; R. Car. Theory of composite $b_{[x]}c_{[y]}n_{[z]}$ nanotube heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 70:197, 1997.
- [71] H. Nozaki; S. Itoh. Structural stability of bc_2n . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57:41, 1996.
- [72] A. N. Enyashin; Y. N. Makurin; A. L. Ivanovskii. Quantum chemical study of the electronic structure of new nanotubular systems: $[\alpha]$ -graphyne-like carbon, boron-nitrogen and boron-carbon-nitrogen nanotubes. *Carbon*, 42:2081, 2004.
- [73] O. L. Krivanek; M. F. Chisholm; V. Nicolosi; T. J. Pennycook; G. J. Corbin; N. Dellby; M. F. Murfitt; C. S. Own; Z. S. Szilagy; M. P. Oxley; S. T. Pantelides; S. J. Pennycook. Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. *Nature*, 464:571, 2010.
- [74] L. Ci; L. Song; C. Jin; D. Jariwala; D. Wu; Y. Li; A. Srivastava; Z. F. Wang; K. Storr; L. Balicas; F. Liu; P. M. Ajayan. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nat Mater*, 9:430, 2010.
- [75] J. da Rocha Martins. Efeitos da desordem e segregação nas propriedades eletrônicas de camadas de $b_xc_y n_z$. Dissertação de mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- [76] D. Sánchez-Portal; P. Ordejón; E. Artacho; J. M. Soler. Density-Functional Method for Very Large Systems with LCAO Basis Sets. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65:543, 1997.
- [77] P. Ordejón; E. Artacho; J. M. Soler. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53:R10441, 1996.
- [78] X. Blase; A. Rubio; S. G. Louie; M. L. Cohen. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *EPL (Europhysics Letters)*, 28:335, 1994.

- [79] R. S. Mulliken. Electronic Population Analysis on LCAO. *J. Chem. Phys*, 23:1833, 1955.
- [80] A. M. Kalsin; M. Fialkowski; M. Paszewski; S. K. Smoukov; K. J. M. Bishop; B. A. Grzybowski. Electrostatic Self-Assembly of Binary Nanoparticle Crystals with a Diamond-Like Lattice. *Science*, 312:420, 2006.
- [81] M. V. Kovalenko; M. Scheele; D. V. Talapin. Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands. *Science*, 324:1417, 2009.
- [82] J. M. Wessels; H.-G. Nothofer; W. E. Ford; F. von Wrochem; F. Scholz; T. Vossmeier; A. Schroedter; H. Weller; A. Yasuda. Optical and electrical properties of three-dimensional interlinked gold nanoparticle assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, 126:3349, 2004.
- [83] F. X. Redl; K.-S. Cho; C. B. Murray; S. O'Brien. Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. *Nature*, 423:968, 2003.
- [84] E. V. Shevchenko; D. V. Talapin; N. A. Kotov; S. O'Brien; C. B. Murray. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature*, 439:55, 2006.
- [85] A. M. Kalsin; B. A. Grzybowski. Controlling the growth of ionic nanoparticle supercrystals. *Nano Letters*, 7:1018, 2007.
- [86] C. Wenlong; M. J. Campolongo; J. J. Cha; S. J. Tan; C. C. Umbach; D. A. Muller; D. Luo. Free-standing nanoparticle superlattice sheets controlled by dna. *Nat Mater*, 8:519, 2009.
- [87] S. Ahmed; K. M. Ryan. Close-packed gold-nanocrystal assemblies deposited with complete selectivity into lithographic trenches. *Advanced Materials*, 20:4745, 2008.
- [88] M.-H. Lin; H.-Y. Chen; S. Gwo. Layer-by-layer assembly of three-dimensional colloidal supercrystals with tunable plasmonic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2010.
- [89] S.W. Boettcher; S. A. Berg; M. Schierhorn; N. C. Strandwitz; M. C. Lonergan; G. D. Stucky. Ionic ligand mediated electrochemical charging of gold nanoparticle assemblies. *Nano Letters*, 8:3404, 2008.
- [90] J. J. Pietron; J. F. Hicks; R. W. Murray. Using electrons stored on quantized capacitors in electron transfer reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 121:5565, 1999.

- [91] R. J. C. Batista; M. S. C. Mazzoni; L. O. Ladeira; H. Chacham. First-principles investigation of au-covered carbon fullerenes. *Phys. Rev. B*, 72:085447, 2005.
- [92] R. J. C. Batista; M. S. C. Mazzoni; H. Chacham. First-principles investigation of electrochemical properties of gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 21:065705, 2010.
- [93] R. J. C. Batista; M. S. C. Mazzoni; I. L. Garzón; M. R. Beltrán; H. Chacham. Electron states in a lattice of au nanoparticles: The role of strain and functionalization. *Phys. Rev. Lett.*, 96:116802, 2006.
- [94] B. Abécassis; F. Testard; O. Spalla. Gold nanoparticle superlattice crystallization probed in situ. *Phys. Rev. Lett.*, 100:115504, 2008.
- [95] Y. Pei; Y. Gao; X. C. Zeng. Structural prediction of thiolate-protected au₃₈: A face-fused bi-icosahedral au core. *Journal of the American Chemical Society*, 130:7830, 2008.
- [96] P.; J. Junquera; D. Sánchez-Portal; E. Artacho; J. M. Soler I. L. Garzón; C. Rovira; K. Michaelian; M. R. Beltrán; P. Ordejón. Do thiols merely passivate gold nanoclusters? *Phys. Rev. Lett.*, 85:5250, 2000.
- [97] J. Akola; M. Walter; R. L. Whetten; H. Häkkinen; H. Grönbeck. On the structure of thiolate-protected au₂₅. *Journal of the American Chemical Society*, 130:3756, 2008.
- [98] P. D. Jadzinsky; G. Calero; C. J. Ackerson; D. A. Bushnell; R. D. Kornberg. Structure of a Thiol Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution. *Science*, 318:430, 2007.
- [99] A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 96:1533, 1996.
- [100] J. F. Hicks; D. T. Miles; R. W. Murray. Quantized double-layer charging of highly monodisperse metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124:13322, 2002.
- [101] J. F. Hicks; Allen C. T.; S. Chen; K. M. Sheran; R. Jasti; R. W. Murray; J. Debord; T. G. Schaaff; R. L. Whetten. The monolayer thickness dependence of quantized double-layer capacitances of monolayer-protected gold clusters. *Analytical Chemistry*, 71:3703, 1999.
- [102] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98, 1967.

-
- [103] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 165:201, 1968.
- [104] V. C. Felicíssimo; J. da Rocha Martins; I. S. Boldt; H. Chacham. Molecular switches activated by electromagnetic pulses: First-principles calculations. *Phys. Rev. A*, 80:063410, 2009.